

Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des gazoles et des distillats sous vide pour la recherche de descripteurs de réactivité

Julie Guillemant

▶ To cite this version:

Julie Guillemant. Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des gazoles et des distillats sous vide pour la recherche de descripteurs de réactivité. Chimie analytique. Université de Lyon, 2020. Français. NNT: 2020LYSE1175. tel-03594044

HAL Id: tel-03594044 https://theses.hal.science/tel-03594044

Submitted on 2 Mar 2022

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.



N° d'ordre NNT : 2020LYSE1175

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206 Ecole doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie analytique

Soutenue publiquement le 28/09/2020, par : Julie GUILLEMANT

Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des gazoles et des distillats sous vide pour la recherche de descripteurs de réactivité

Devant le jury composé de :

TOKARSKI, Caroline AUBRIET, Frédéric BOUVERESSE, Delphine CHIROT, Fabien GEANTET, Christophe DUPONCHEL, Ludovic JOLY, Jean-François BERLIOZ-BARBIER, Alexandra PEREIRA DE OLIVEIRA, Luis LACOUE-NEGRE, Marion Professeure des Universités Professeur des Universités Chargée de Recherches Maître de Conférences Directeur de Recherches CNRS Professeur des Universités Responsable de domaine Ingénieure de Recherche Ingénieur de Recherche Université de Bordeaux Université de Lorraine INRAE Université de Lyon Université de Lyon Université de Lille IFPEN IFPEN IFPEN Rapporteur Rapporteur Examinatrice Examinateur Président du jury Examinateur Directeur de thèse Examinatrice Invité Invité

Université Claude Bernard – LYON 1

Administrateur provisoire de l'Université	M. Frédéric FLEURY
Président du Conseil Académique	M. Hamda BEN HADID
Vice-Président du Conseil d'Administration	M. Didier REVEL
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. Philippe CHEVALLIER
Vice-Président de la Commission de Recherche	M. Jean-François MORNEX
Directeur Général des Services	M. Pierre ROLLAND

COMPOSANTES SANTE

Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directrice : Mme Anne-Marie SCHOTT
Faculté d'Odontologie	Doyenne : Mme Dominique SEUX
Faculté de Médecine et Maïeutique Lyon Sud - Charles Mérieux	Doyenne : Mme Carole BURILLON
Faculté de Médecine Lyon-Est	Doyen : M. Gilles RODE
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation (ISTR)	Directeur : M. Xavier PERROT
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques (ISBP)	Directrice : Mme Christine VINCIGUERRA

COMPOSANTES & DEPARTEMENTS DE SCIENCES & TECHNOLOGIE

Département Génie Electrique et des Procédés (GEP)	Directrice : Mme Rosaria FERRIGNO
Département Informatique	Directeur : M. Behzad SHARIAT
Département Mécanique	Directeur M. Marc BUFFAT
Ecole Supérieure de Chimie, Physique, Electronique (CPE Lyon)	Directeur : Gérard PIGNAULT
Institut de Science Financière et d'Assurances (ISFA)	Directeur : M. Nicolas LEBOISNE
Institut National du Professorat et de l'Education	Administrateur Provisoire : M. Pierre CHAREYRON
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. Christophe VITON
Observatoire de Lyon	Directrice : Mme Isabelle DANIEL
Polytechnique Lyon	Directeur : Emmanuel PERRIN
UFR Biosciences	Administratrice provisoire : Mme Kathrin GIESELER
UFR des Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives (STAPS)	Directeur : M. Yannick VANPOULLE
UFR Faculté des Sciences	Directeur : M. Bruno ANDRIOLETTI

Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des gazoles et des gazoles sous vide pour la recherche de descripteurs de réactivité

Les gazoles (GO) et distillats sous vide (DSV) sont des matrices particulièrement complexes contenant des composés azotés neutres et basiques ainsi que des composés soufrés qui sont des impuretés et doivent être éliminés au cours d'un procédé d'hydrotraitement. Une caractérisation avancée des composés contenus à la fois dans les GO et les DSV est alors nécessaire pour rechercher des descripteurs de réactivité en hydrotraitement. Dans ce but, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées telles que la spectrométrie de masse de résonance cyclotronique de l'ion à Transformée de Fourier (FT-ICR/MS), la chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle (GC×GC) couplée à différents détecteurs (HRMS, NCD et SCD) ou encore la spectrométrie de mobilité ionique couplée à la chromatographie liquide ultra-haute performance (UHPLC). Dans un premier temps, 23 gazoles issus de différents procédés industriels ont tout d'abord été analysés par FT-ICR/MS via trois modes d'ionisation différents (ESI(+), ESI(-) et APPI(+)). Ceci a permis de mettre en avant des différences de composition entre les échantillons issus de divers procédés et également de suivre l'évolution des espèces azotées et soufrées au cours de l'hydrotraitement. Les analyses FT-ICR/MS générant des tableaux de données particulièrement complexes, des approches chimiométriques (ACP et HCA) ont été utilisées afin d'explorer au mieux ces données et ont permis d'aboutir à un classement des individus et d'identifier les variables à l'origine des différences entre gazoles. En particulier, une fusion des données des trois modes a été réalisée pour évaluer simultanément l'impact des composés azotés et soufrés dans la description des individus par le biais de l'analyse PARAFAC. Ces échantillons ont ensuite été analysés par GC×GC-NCD, GC×GC-SCD et GC×GC/HRMS afin d'obtenir les teneurs de différentes familles azotées et soufrées et d'évaluer la pertinence de la FT-ICR/MS comme outil pseudo-quantitatif pour suivre l'évolution des espèces au cours de l'hydrotraitement. Des modèles de prédiction ont été développés à l'aide de la régression linéaire multiple (MLR) en s'appuyant sur les données de la FT-ICR/MS afin de déterminer les coefficients de réponse d'ionisation des composés azotés et soufrés dans les gazoles. Enfin, un travail similaire a été réalisé en analysant par FT-ICR/MS une base de 18 gazoles sous vide via les trois modes d'ionisation ainsi qu'en réalisant une exploitation chimiométrique de ces données. De plus, les fractions azotées issues de plusieurs charges DSV et d'effluents ont été analysées par UHPLC-IM-Qq-ToF afin d'apporter une information structurale sur la nature des isomères contenus dans ces échantillons et leur évolution au cours de l'hvdrotraitement.

Mots-clés : gazoles, distillats sous vide, spectrométrie de masse, analyses multi-variées, chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle, mobilité ionique, hydrotraitement

Chemometric exploration of molecular analysis data (FT-ICR/MS) of gas oils and vacuum gas oils for the research of reactivity descriptors

Gas oils (GO) and vacuum gas oils (VGO) are extremely complex matrices containing basic and neutral nitrogen compounds as well as sulfur compounds that are considered as impurities and should be removed during a hydrotreatment (HDT) process. An advanced characterization of these compounds in both GO and VGO samples is then necessary to look for hydrotreatment reactivity descriptors. In this case, several analytical techniques were used such as Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR/MS), comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) coupled to several detectors (HRMS, NCD and SCD) or again ion mobility spectrometry coupled to ultra high performance liquid chromatography (UHPLC). Thus, 23 gas oils from several industrial processes have been analyzed by FT-ICR/MS in three different ionization modes (ESI(+), ESI(-) and APPI(+)). This highlighted the differences in composition between the samples from different industrial origins as well as following the evolution of nitrogen and sulfur compounds during hydrotreatment. As the FT-ICR/MS analyses generate highly complex datasets, chemometric tools (ACP and HCA) have been used to explore these data. Chemometric tools have been applied on these datasets allowing to classify the samples and to identify the variables responsible for the differences between the gas oils. In particular, a low-level data fusion from the three ionization modes followed by PARAFAC analysis has been performed to evaluate simultaneously the impact of nitrogen and sulfur compounds over the differences between samples. These gas oils samples were then analyzed by GC×GC-NCD, GC×GC-SCD and GC×GC/HRMS in order to quantify the nitrogen and sulfur compounds and to evaluate the potential of FT-ICR/MS as a pseudo-quantitative tool to follow compounds during hydrotreatment by comparing both analytical methods. Predictive models have been developped using multiple linear regression (MLR) based on FT-ICR/MS data in order to obtain the ionization response coefficients of the nitrogen and sulfur compounds in gas oils. Finally, a similar work has been performed by analyzing a 18 vacuum gas oils database by FT-ICR/MS in the three ionization modes as well as performing a chemometric study of the generated FT-ICR MS datasets. The nitrogen fractions obtained from several VGO feeds or several effluents have been analyzed using UHPLC-IM-Qq-ToF in order to obtain a structural information about the isomers contained in these samples as well as their evolution throughout hydrotreatment.

Keywords: gas oils, vacuum gas oils, mass spectrometry, multivariate analyses, comprehensive two-dimensional gas chromatography, ion mobility, hydrotreatment

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de la Direction Physique et Analyse d'IFP Energies nouvelles (Solaize) en collaboration avec le laboratoire LASIRE (Lille).

Je tiens à remercier en premier lieu les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'évaluer ces travaux. Merci à Madame **Caroline Tokarski** et Monsieur **Frédéric Aubriet** d'avoir pris de leur temps et accepté de rapporter ces travaux. Merci également à Madame **Delphine Bouveresse**, Monsieur **Fabien Chirot** et Monsieur **Christophe Geantet** d'avoir bien voulu examiner ces travaux.

Je souhaiterais également remercier Madame Nathalie Schildknecht et Monsieur Jérémie Ponthus pour m'avoir accueillie au sein de leur Direction et Département respectifs et également Monsieur Charles-Philippe Lienemann. Je tiens à vous remercier tous les trois pour votre confiance et votre soutien tout au long de ces travaux, notamment au cours des derniers mois. Une pensée particulière pour Jérémie qui a toujours ressorti sa casquette massiste (jamais loin) dès que besoin.

Je souhaiterais adresser mes plus vifs remerciements à mes (nombreux) encadrants pour leur confiance et la grande liberté qu'ils m'ont laissée pour mener ces travaux. Je souhaite remercier tout d'abord Florian Albrieux pour m'avoir donné l'opportunité de commencer cette grande aventure et mener à bien « sa » thèse. Merci de m'avoir transmis ta passion pour la spectrométrie de masse, d'avoir toujours essayé de me pousser hors de ma zone de confort et surtout pour ta présence et ton implication depuis des horizons plus montagneux alors que rien ne t'y obligeait. Muito obrigada à Luis Pereira de Oliveira d'avoir été un modèle de rigueur et pour ton implication tout au long de cette thèse qui lui (nous) aura été très bénéfique. Merci d'avoir démêlé le vrai du faux parmi mes suppositions de débutante en génie des procédés/réactivité/catalyse etc etc... Je souhaite bien sûr remercier Alexandra Berlioz-Barbier auprès de qui j'ai beaucoup appris, tu as (presque) réussi à réconcilier avec la LC la fan d'infusion directe que je suis grâce à ta gentillesse, ton enthousiame et surtout ta passion très contagieuse. Merci d'avoir enduré mes crises existentielles massistes hebdomadaires avec le sourire. Je remercie Ludovic Duponchel pour sa pédagogie et son implication dans ses travaux. Merci pour ton apport et ton investissement plus que conséquent dans ces travaux et pour ces heures au téléphone qui m'ont permis de réaliser mon rêve de bébé-chercheuse (×3). Je voudrais remercier très sincèrement Marion Lacoue-Nègre pour avoir été à mes yeux bien plus qu'une encadrante, merci d'avoir non pas assisté mais vécu les montagnes russes avec moi, de m'avoir écoutée, guidée, rassurée et d'avoir toujours eu les mots justes avec une bienveillance immense. Enfin, je tiens à remercier Jean-François Joly d'avoir dirigé cette thèse, partagé son expérience avec moi et pour sa vision globale qui a permis de recentrer les débats et de prendre du recul lorsque nous avions la tête dans le guidon.

Je souhaiterais également remercier mes encadrants officieux à temps partiel : Fabien Chainet, Ludovic Chahen et Vincent Souchon. Merci pour votre intérêt dans ces travaux, votre contribution et votre disponibilité pour les fameux « je peux te poser une question j'en ai pour 2 minutes » qui duraient finalement 45 minutes. Merci à Ludovic de m'avoir assistée dans mes premiers pas de bébé-chef et à **Elodie Rebours** pour sa confiance et le travail effectué au cours de son stage de M2 partiellement présenté dans ce manuscrit. Un grand merci à **Vincent** pour son aide tout au long de cette thèse, ses idées brillantes et ses « oui mais » toujours pertinents pour améliorer significativement ces travaux. Je souhaiterais également remercier **Tiago Sozinho** pour avoir assuré avec brio un oral à ma place.

Cette thèse aurait été bien différente sans l'équipe de la spectrométrie de masse : Nadège Cellier, Lyes Assam et Yohann Mouillet. Malgré une entrée fracassante dans votre bureau la première semaine et les anciennes malédictions des thésards de la masse, il semblerait que je sois arrivée au bout du chemin. Merci pour l'assistance technique (FT, GC, pleins d'azote et les SOS urgents en confinement à 742 km d'IFPEN), l'assistance psychologique (surtout les matins difficiles, les jours de découragement et/ou toutes les 8 minutes au magnétique), l'assistance ravitaillement et bien sûr l'assistance sociale dans vos bureaux. Nadège, merci d'avoir tout vécu à 1000% avec moi et d'avoir été ma confidente/coach/grande soeur, je n'aurais pu imaginer meilleure complice dans cette aventure et meilleure amie pour plus longtemps encore. Je remercie plus largement l'ensemble du pôle d'analyse moléculaire pour leur accueil chaleureux. Merci à tous les techniciens de la GC (Aurélia Teston, Mélanie Paul, Frédéric Neyret-Martinez, Jérôme Capuano, Julien Labaume, Manu Ménard, Nicolas Alonso et Stéphane Clavel) et aux techniciens de la LC (Hanane De Freitas, Maëva Fieu, Naïma Talbi, Sophie Hénon, Romain Comte, Marc Fouillat et Sébastien Sivault) pour vos nombreux coups de main et votre soutien notamment au cours de la dernière année à grand renfort de nerfs, de napolitains et de blindtests. Merci particulièrement aux couz Maëva et Stéphane pour votre écoute attentive. Un immense merci également aux copains du pôle d'analyse élémentaire (vous noterez que je n'ai précisé mon pôle d'appartenance nulle part !) : Corinne Gajan, Leslie Joguet-Valentin, Floriane Lovery, Nathalie Texier, Fabien Bonnier, Thomas Coquet, Sébastien Selles, Yannis Toé et Romain Renaud. Merci de m'avoir recueillie parmi vous et pour les nombreux repas/soirées passés ensemble. Je pense également évidemment à mes RA² préférés, Christophe Roullet et Sylvain Carbonneaux. Merci à Christophe pour ton écoute et ton assistance dans mon carjacking officieux de tous les appareils coûtant plus de 300k€. Par extension, je remercie les membres du pôle 7 de R05 qui se réunissent exclusivement de 9h à 9h30 tous les matins pour démarrer les journées avec le sourire avec une pensée supplémentaire pour Man(o)u Soyer.

Au delà de la bulle thésards/ex-thésards IFPEN et notamment les thésards R05 que je remercie tous, je pense particulièrement à **Aleksandra, Coralie, Larissa, Leonor, Fabien** et **Rúben** pour votre amitié et votre soutien. Un grand merci à la meilleure des colocs, **Didi**, de m'avoir supportée, soutenue et plus encore au cours des deux dernières années, *sashay, you stay*. Merci à tous mes amis et ma famille pour leur soutien et d'avoir si bien fait semblant de vous intéresser à mes travaux. Merci en particulier à mes copines de Nantes **Elodie, Estelle, Manon** et **Ornella** et bien sûr à mes amies de toujours **Céline, Chloé** et **Claire**.

Je souhaiterais terminer ces longs remerciements par les deux personnes qui comptent le plus au monde pour moi : **Papa**, **Maman**, merci de m'avoir supportée pendant un confinement mouvementé ET la rédaction (double peine !), merci pour vos sacrifices qui m'ont menée jusqu'ici, votre patience et votre amour inconditionnel.

A mes parents,

Sommaire

Liste des abréviations	1
Liste des figures	
Liste des tableaux	15
Introduction générale	
Chapitre 1 – Etude bibliographique	24
1. Généralités sur le domaine pétrolier	
1.1. Composition chimique	
1.2. Le raffinage	
1.3. Modélisation cinétique des procédés de raffinage	33
1.4. Conclusion	
2. Caractérisation des produits pétroliers	
2.1. Détermination des propriétés globales	
2.2. Caracterisation des produits petroliers par familles	
2.3. Caracterisation au niveau moleculaire	
3 Utilisation de la spectromátrie de masse très haute résolution ann	
5. Othisation de la spectrometrie de masse des nadre resolution appri-	quee a la
5.1. Spectrometrie de masse tres naute resolution (F1-ICK/MS)	
3.2. 1 etroieomique	
3.4 Acquisition des spectres	
3.5. Retraitement des résultats	
3.6. Complémentarité de la FT-ICR/MS et des outils de caractérisation structurale	72
3.7. Corrélation des données FT-ICR/MS et de la GC×GC	76
3.8. Conclusion	
4. Outils chimiométriques et statistiques	79
4.1. Analyse en composantes principales (ACP)	79
4.2. Classement des échantillons	82
4.3. Analyse PARAFAC	86
4.4. Régression linéaire multiple	88
4.5. Conclusion	
5. Conclusion	
6. Références	
Chapitre 2 – Partie expérimentale	
1. Spectrométrie de masse très haute résolution : FT-ICR/MS	111
1.1. Analyse des gazoles	
1.2. Analyse des distillats sous vide	
2. Pré-fractionnement des échantillons : Flash-HPLC	116
3. Chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle (GC×GC)	117
3.1. GC×GC-NCD	117
3.2. GC×GC-SCD	

	118
4. Couplage UHPLC-IM-qQ-ToF	119
4.1. Analyse des fractions azotées basiques	121
4.2. Analyse des fractions azotées neutres	122
5. Outils chimiométriques	123
5.1. Exploration des données FT-ICR/MS	123
5.2. Corrélation des données FT-ICR/MS et GC×GC : modèles MLR	127
	. .
Chapitre 3 – Caractérisation moléculaire et exploitation chimiom	étrique
des données FT-ICR/MS des gazoles	135
1. Caractérisation moléculaire des composés azotés et soufrés par FT-ICR/MS	137
1.1. Optimisation des conditions d'analyse : plan d'expérience	137
1.2. Analyse des composés azotés basiques	142
1.3. Analyse des composés azotés neutres	146
1.4. Analyse des composés soufrés	148
2. Application à l'hydrotraitement	150
2.1. Suivi de l'hydrotraitement des azotés : étude de cas	150
2.2. Suivi de l'hydrotraitement des soufrés : étude de cas	155
3. Exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles	157
3.1. Analyse des données ESI(+)-FT-ICR/MS	157
3.2. Analyse des données ESI(-)-FT-ICR/MS	169
3.3. Analyse des données APPI(+)-FT-ICR/MS	179
3.4. Fusion des données issues des 3 modes d'ionisation	188
4. Conclusion	194
5. Références	195
Chanitre 4 – Evaluation de la rénonse d'ionisation des composés az	
	intes et
chapter + Evaluation de la reponse d'Iomsation des composes az	zotes et
soufrés dans les gazoles	201
soufrés dans les gazoles	201
soufrés dans les gazoles	20tes et 201 203 205
 soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213
 soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213 215
 Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 203 213 215 225
 Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213 215 225 225
 Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213 225 225 225 229
 Soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 203 213 215 225 225 229 231
 soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213 225 225 225 229 221 221
 soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés 1.1. Apport du pré-fractionnement des gazoles 1.2. Analyse des gazoles entiers par GC×GC-NCD 1.3. Corrélation des données GC×GC-NCD et FT-ICR/MS 2. Coefficients de réponse des composés soufrés 2.1. Analyse des gazoles entiers par GC×GC/HRMS : masques d'identification 2.2. Analyse des gazoles entiers par GC×GC-SCD 2.3. Corrélation des données GC×GC-SCD et FT-ICR/MS 3. Conclusion 4. Références 	20tes et 201 203 203 213 215 225 225 225 229 241 241 244
 Soufrés dans les gazoles	20tes et 201 203 205 213 225 225 225 221 2241 244 244
 soufrés dans les gazoles 1. Coefficients de réponse des composés azotés	2018 et 201 203 205 213 215 225 225 229 241 244 249 249
 Soufrés dans les gazoles	201
 soufrés dans les gazoles	20tes et 201 203 205 213 215 225 225 225 231 241 244 249 251
 Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 203 213 215 225 225 225 241 241 241 241 241 251 251 251
 Soufrés dans les gazoles Coefficients de réponse des composés azotés	2018 et 201 203 205 213 225 225 225 225 241 241 244 249 251 251 251 254 254
 soufrés dans les gazoles	20tes et 201 203 203 205 213 215 225 225 225 225 225 225 225 231 241 244 241 251 251
 Soufrés dans les gazoles	20tes et 201 203 203 205 213 215 225 225 225 225 225 241 241 241 241 251 251 251 254 256
 Soufrés dans les gazoles Coefficients de réponse des composés azotés	20tes et 201 203 205 213 225 225 225 225 225 225 225 241 241 241 241 251 251 251 251 251

3. Exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des distillats sous vid	e 276
3.1. Fusion des données issues des 3 modes d'ionisation	
3.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées	
4. Conclusion	
5. Références	
Chapitre 6 – Descripteurs de réactivité de l'hydrotraitement des	composés
azotés dans les distillats sous vide	
1. Caractérisation moléculaire des effluents d'hydrotraitement	
1.1. Evolution des composés azotés basiques	313
1.2. Evolution des composés azotés neutres	
2. Caractérisation structurale des composés azotés	
2.1. Approche générale	322
2.2. Caractérisation des composés azotés basiques	327
2.3. Caractérisation des composés azotés neutres	335
3. Conclusion	
4. Références	
Conclusions générales et perspectives	
Liste des communications	
Annexes	

Liste des abréviations

ACP – Analyse en composantes principales

AGC – Automatic Gain Control

APCI – Atmospheric Pressure Chemical Ionization (Ionisation chimique à pression atmosphérique)

APPI – Atmospheric Pressure Photo Ionization (Photo-ionisation à pression atmosphérique)

ASTM – American Society of Testing Materials

BC-Benzocarbazole

BT – Benzothiophène

CID – Collision Induced Dissociation

DBC – Dibenzocarbazole

DBT – Dibenzothiophène

NBT – Naphtobenzothiophène

DAO – Deasphalted Oil (*Huile désasphaltée*)

DBE – Double Bond Equivalent (*Double Liaisons Equivalentes*)

DDS – Direct Desulfurization (*Désulfurisation directe*)

DHC – Distillate Hydrocracking (*Distillat d'Hydrocraquage*)

EBGO – Ebullated-Bed Gas Oil (Gazole obtenu sur lit bouillonnant)

EBVGO - Ebullated-Bed Vacuum Gas Oil (Gazole sous vide obtenu sur lit bouillonnant)

EIC – Extracted Ion Chromatogram

EIM – Extracted Ion Mobilogram

ESI – Electrospray Ionization (Ionisation électrospray)

FBGO – Fixed-Bed Gas Oil (*gazole obtenu sur lit fixe*)

FBP – Final Boiling Point (*Point d'ébullition final*)

FCC – Fluid Catalytic Cracking (Craquage catalytique en lit fluidisé)

FID – Flame Ionization Detector (Détecteur à Ionisation de Flamme)

FT-ICR/MS – Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (*Spectrométrie de masse de résonance cyclotronique de l'ion à transformée de Fourier*)

FWHM – Full-Width at Half Maximum (Largeur à mi-hauteur)

GC – Chromatographie gazeuse

GC×GC – Chromatographie gazeuse bidimensionnelle

GO – Gas Oils (Gazoles)

GOCK – Gas Oil of Coking (Coupe gazole de l'unité de cokéfaction)

HC – Hydrocarbones

HCA – Hierarchical Cluster Analysis (Analyse en Clusters Hiérarchiques)

HCGO – Heavy Coker Gas Oil (Coupe DSV de l'unité de cokéfaction)

HCK – Hydrocracking (*Hydrocraquage*)

HDN – Hydrodenitrogenation (Hydrodésazotation)

HDS – Hydrodesulfurization (Hydrodésulfuration)

HDT – Hydrotreatment (*Hydrotraitement*)

HPLC – High Performance Liquid Chromatography (*Chromatographie Liquide Haute Performance*)

HRMS – High-Resolution Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse Haute Résolution)

HYD – Dehydrodesulfurization (Hydrogénation)

IBP – Initial Boiling Point (*Point d'ébullition initial*)

ICP-HRMS – Induced Coupled Plasma–High Resolution Mass Spectrometry (*Spectrométrie de masse par plasma induit*)

IM – Ion Mobility (*Mobilité ionique*)

IRMPD – Infra Red Multiphoton Photo Dissociation

IT – Ion Trap (*Piège ionique*)

LA – Laser Ablation

LCO – Light Cycle Oil (Coupe gazole de l'unité de FCC)

GPL – Gaz de Pétrole Liquéfié

MLR – Multiple Linear Regression (*Régression linéaire multiple*)

MS – Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse)

NC – Number of carbon atoms (*Nombre d'atomes de carbone*)

NPLC – Normal-Phase Liquid Chromatography (*Chromatographie liquide à polarité de phase normale*)

NCD – Nitrogen Chemiluminescence Detector (*Détecteur de chimiluminescence azotée*)

PARAFAC – Parallel Factor Analysis

PC – Principal Component (Composante principale)

RMN – Résonance Magnétique Nucléaire

RMSE – Root Mean Square Error (Racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques)

RMSEC – Root Mean Square Error of Calibration *(Racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques de calibration)*

RMSECV – Root Mean Square Error of Cross Validation *(Racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques de validation croisée)*

RPLC – Reversed-Phase Liquid Chromatography (*Chromatographie liquide à polarité de phase inversée*)

RSD – Relative Standard Deviation (Déviation relative standard)

SARA – Saturates Aromatics Resins Asphaltenes (Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes)

SCD – Sulfur Chemiluminescence Detector (*Détecteur de chimiluminescence soufrée*)

SEC – Size Exclusion Chromatography (*Chromatographie d'exclusion stérique*)

SPE – Solid Phase Extraction (*Extraction sur phase solide*)

SR – Straight Run (Coupe gazole ou DSV de l'unité de distillation du pétrole brut)

FT – Fourier Transform (Transformée de Fourier)

TIMS - Trapped Ion Mobility Spectrometry

ToF – Time of Flight (*Temps de vol*)

THQ – Tétrahydroquinoline

UHPLC – Ultra High Performance Liquid Chromatography (*Chromatographie liquide ultra haute performance*)

UV – Ultraviolet

VGO – Vacuum Gas Oil (*Distillat sous vide/Gazole sous vide*)

VR – Vacuum Residue (Résidu sous vide)

VVH – Vitesse Volumique Horaire (*Ratio du débit volumique de la charge à l'entrée de réacteur et du volume de catalyseur dans le réacteur*)

Liste des figures

Figure 1. Plan du manuscrit
Figure 2. Schéma simplifié du raffinage du pétrole brut. (Source : https://energie.sia-partners.com/le-
secteur-du-raffinage-resiste-t-il-la-crise)
Figure 3. Exemple d'un pool gazole (Source : figure adaptée d'IFP School)
Figure 4. (A) Accroissement des demandes du marché vers les produits légers [6]. (B) Evolution de la
quantité importée des bruts pétroliers aux Etats-Unis en fonction du temps pour deux valeurs de
densités moyennes [7]
Figure 5. Différentes coupes pétrolières obtenues après distillation atmosphérique ou sous vide. Les
températures d'ébullition des différentes coupes sont également précisées, tout comme le nombre
de carbones encadrant ces coupes. RA = Résidu Atmosphérique, RSV = Résidus Sous Vide.
(Source : figure adaptée d'IFP School)
Figure 6. Variation des rendements de coupes en fonction de l'origine du brut (Source : figure adaptée
d'IFP School)
Figure 7. (A) Spectres PIR obtenus par Laxalde et al.[36]. (B) Spectres MIR
Figure 8. Spectres RMN d'une fraction azotée basique issue d'un gazole obtenus après application
d'une séquence HSQC ¹ H- ¹³ C par Proriol et Chahen [42]. Le spectre en rouge correspond au
spectre obtenu sur un gazole dopé avec divers standards azotés et le bleu au spectre de
l'échantillon seul
Figure 9. Cartographies SECxRPLC obtenues avec détection du soufre et du vanadium par ICP-
MS/MS pour les fractions Aromatiques, Résines et Asphaltènes par Bernardin et al. [43] 41
Figure 10. Schéma de principe d'un système de chromatographie bidimensionnelle intégrale GC×GC
[45]
Figure 11. Chromatogramme GC×GC-FID des produits de réaction d'hydroconversion du PHP [52] 44
Figure 12. Chromatogrammes GCxGC-NCD obtenus (A) sur le diesel A entier, (B) la fraction neutre
du diesel A et (C) la fraction basique du diesel A [18] 45
Figure 13. Chromatogramme GC×GC-SCD obtenu sur un mélange de gazoles [57] 46
Figure 14. (A) Chromatogramme GC×GC/ToFMS obtenu pour la fraction basique d'un GO lourd
[58]. QC correspond aux composés alkyl-quinolines (C2 à C3), BQ aux composés alkyl-
benzoquinolines (C0 à C5), IP aux alkyl-indène-pyridines (C0 à C1), DBQ aux alkyl-
dibenzoquinolines (C0 à C5). (B) Chromatogramme GC×GC/ToFMS obtenu pour la fraction
neutre d'un GO lourd ⁶² . IC correspond aux composés alkyl-indoles (C0 à C3), BQ aux composés
alkyl-carbazoles (C0 à C12), BC aux alkyl-benzocarbazoles (C0 à C6)
Figure 15. (A) Analyse SFC-GC×GC-HT-NCD d'un GO HCO montrant la résolution des composés
azotés basiques et neutres. (B) Continuum de composés non résolu lors de l'analyse cette fois des
fractions neutre et basique d'un SRVGO [72]50
Figure 16. Domaines d'application des sources d'ionisation à pression atmosphérique (Source :
Thermofisher)
Figure 17. Représentation schématique du mécanisme d'ionisation ESI [75] 53
Figure 18. Schéma de fonctionnement d'une source APCI [75] 55
Figure 19. Schéma de fonctionnement d'une source APPI [85] 55
Figure 21. Schématisation du mouvement d'un ion au sein d'une cellule ICR proposé par Schweikhard
et al. [89]. Les tirets correspondent au mouvement magnétron seul, les pointillés au mouvement
des ions sous l'action du mouvement magnétron et du piégeage et le trait plein correspond au
mouvement global des ions
Figure 22. Schématisation des différentes électrodes de la cellule ICR [90] 58

Figure 23. Séparation du doublet ${}^{12}C_3 / {}^{32}SH_4$ dans un spectre de masse de produit pétrolier [2] 60
Figure 24. Modèle de Boduszynski [30] 60
Figure 25. (A) Différentes classes hétéroatomiques déterminées par ESI(-)-FT-ICR/MS sur 3
échantillons de gazoles d'origines différentes ³ . (B) Mise en évidence d'espèces azotées de la
classe –N1 réfractaires à l'hydrotraitement dans les gazoles processés (visible en bas de la figure)
[97]
Figure 26. Comparaison des plots DBE=f(nC) obtenus pour la classe S1 (gauche) et N1S1 (droite) en
fonction des deux sources d'ionisation utilisées (Me-ESI en haut et APPI en bas) [100]63
Figure 27. Distribution des DBE au sein de la classe N1 déterminée par APPI(+), ESI(-) et ESI(+)
[102]
Figure 28. (A) Evolution du nombre d'attributions de formules élémentaires proposées par un FT-
ICR/MS pourvu d'un aimant de 9,4T et un pourvu d'un aimant de 21T. (B) Evolution de l'erreur
en masse d'attribution (RMS) en fonction de l'aimant utilisé [107]66
Figure 29. (A) Evolution du pouvoir résolutif du FT-ICR/MS pourvu d'une cellule de détection
quadrupolaire en mode magnitude ou absorption. (B) Evolution de l'erreur en masse relevée par
analyse APPI(+)-FT-ICR/MS réalisée en mode absorption pour le même échantillon [106] 68
Figure 30. Evolution de la précision en masse observée du spectre de masse initial, du spectre de
masse recalibré à partir des valeurs de m/z et enfin du spectre de masse recalibré à partir de
l'intensité des pics [114]69
Figure 31. Cartographies DBE=f(#C) de différentes classes hétéroatomiques [116]70
Figure 32. Représentation graphique du défaut de masse en fonction de la masse nominale de
Kendrick après sélection des composés azotés, mettant en évidence l'identification et la
séparation des familles NO, NO ₂ et N [120]71
Figure 33. Evolution du DBE en fonction du nombre de carbones pour la famille S1 au sein d'un
gazole [121]
Figure 34. Mise en évidence du manque de résolution de l'IM-TOF sur le pic 330,263 Da, présent à la
fois sur la charge (A) et sur l'effluent d'hydrotraitement (B) [124]73
Figure 35. (A) Spectre de fragmentation du composé $C_{28}H_{28}N_1^+$ de l'effluent le plus hydrotraité. (B)
Graphique DBE=f(#C) correspondant. (C) Distribution en atomes de carbone de l'ion fragment
majoritaire [128]
Figure 36. Comparaison du nombre de formules brutes de la famille S1 attribuées pour les deux
approches offline et online au cours de l'élution [134]76
Figure 37. Influence du solvant de dilution et de la source d'ionisation sur l'abondance relative des
familles majoritaires au sein des composés (A) ¹¹⁶ . Comparaison des teneurs obtenues par
GC×GC et de celles obtenues par FT-ICR/MS (sources APPI et ESI après méthylation notée
MeESI) après correction à l'aide des facteurs de réponse (B) [121]
Figure 38. Chromatogrammes GC×GC-SCD obtenus pour les espèces non oxydées (A) et les espèces
oxydées (B) [140]
Figure 39. Modèle ACP en considérant 3 composantes principales
Figure 40. Carte factorielle PC1-PC2 obtenue par Eide et Zahlsen [149] sur les 10 réplicats des 4
individus différents
Figure 41. HCA obtenue sur les échantillons prélevés à différents endroits de Moscou [156]
Figure 42. Extrait du tableau compile des différents échantillons analysés. La variable indiquée est
l'intensité relative du pic correspondant au rapport m/z indiqué [145]. Un zéro indique que le pic
n'à pas ete identifie dans l'echantillon d'interet. L'écart-type associé à la mesure des 3 réplicats
est indique entre parentheses
Figure 43. (A) Superposition des loading et score plots obtenus, mettant en évidence la corrélation
directe entre le groupe 1 et les composes identifies appartenant aux familles S1 et S2. (B)

Superposition des loading et score plots obtenus, mettant en évidence la corrélation directe	entre :
le groupe 2 et les composés identifiés appartenant aux familles HC, O1 et O2	84
Figure 44. (A) Dendrogramme obtenu pour les familles S1 et S2 [145]. (B) Dendrogramme obte	enu
pour les familles HC, O1 et O2.	85
Figure 45. (A) HCA réalisée sur l'ensemble des formules brutes [157]. (B) ACP réalisée sur l'en	semble
des formules brutes. Légende : Ax : bruts italiens du Sud provenant du même puits. B1 : b	rut
italien du Sud provenant d'un autre puits que Ax. Cx : bruts italien du Nord provenant du	même
nuits D1 E1 et E1 : bruts italiens du Sud-Est provenant de 3 nuits différents K1 L1 : bru	ts
asiatiques provenant de 2 nuits différents	86
Figure 46. Décomposition d'un modèle PARAFAC à deux composantes	00
Figure 47. Loadings DADAEAC absorvés per Public et al [162] (A) Loadings abromatographic	
figure 4/. Loadings FARAFAC observes par Rubio et al. [105]. (A) Loadings chromatographic	
Tonction du temps de retention. (B) Loadings spectraux en fonction du rapport $m/2$. (C) Lo	adings
des echantillons en fonction de l'échantillon analyse	88
Figure 48. Loadings PARAFAC observes par Guizellini et al. [164] (A) Loadings chromatograp	hiques
en fonction du temps de rétention. (B) Loadings spectraux en fonction de la longueur d'on	de
considérée. (C) Loadings des échantillons en fonction de l'extrait analysé	88
Figure 49. Droites de parité des modèles MLR de prédiction de la densité API (A) et du soufre (B) 89
Figure 50. (A) Evolution de l'intensité du signal LA-ICP/MS en fonction des teneurs mesurées	
connues des différents analytes. (B) Evolution des concentrations prédites par les modèles	MLR
en fonction des teneurs mesurées des différents analytes. Les triangles correspondent aux	
individus de la base de validation externe et les carrés aux individus de la base de calibrati	on
[168]	90
Figure 51. Schéma des différents modules du LTQ FT Ultra (ThermoFisher Scientific)	112
Figure 52. Etapes de retraitement des données FT-ICR/MS	113
Figure 53. Schéma du LECO Pegasus 4D-HRT+ utilisé (Source : adapté de LECO)	118
Figure 54. Couplage UHPLC-IM-qQ-ToF (Source : adapté de Bruker)	119
Figure 55. Principe de la technologie imeX TM (Source : adapté de Bruker)	120
Figure 56. Méthodologie globale de mise en forme des données pour les gazoles	124
Figure 57. Dépliement des spectres FT-ICR/MS pour obtenir des pseudo-spectres utilisés en AC	CP et
HCA	125
Figure 58 Identification des variables au sein des pseudo-spectres	126
Figure 59 Identification des variables lorsque différentes classes hétéroatomiques sont analysée	s
simultanément	126
Figure 60 Mise en forme des données fusionnées	120
Figure 61. Schématisation de la structure des modèles MIP pour la prédiction des familles azot	127
rigure off. Schematisation de la structure des modeles will'k pour la prediction des families azot	120
Figure 62. Schématigation de la structure des modèles MIP nour la prédiction des familles avet	120
hosigues	120
Dasiques.	129 Mára
Figure 63. Schematisation de la structure des modeles MLR pour la prediction des families sour	rees.
	129
Figure 64. Graphiques de surface 3D représentant la modélisation de chaque réponse et la foncti	on de
désirabilité MSR en fonction du niveau de dilution et du pourcentage de mélange des solva	ants
Tol-MeOH pour le GO 5 dans le mode ESI(-). (A) Nombre de pics NI[H] identifiés. (B) S	omme
des intensités des pics NI[H] identifiés. (C) Gamme de m/z . (D) Fonction de désirabilité R	SM
obtenue. Les points jaunes correspondent aux points optimaux	140
Figure 65. Droite de parité de la prédiction du nombre de pics N1[H] identifiés par le modèle	141
Figure 66. (A) Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fond	ction
du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'abondance relative des différentes familles	

azotées en fonction du type de gazole considéré. BA = Benzacridines, DBA = Dibenzacridines.
143 Figure 67. Comparaison de la composition en classes hétéroatomiques du mélange expérimental et du
144
Figure 68. Comparaison de la composition en familles azotees du melange experimental et du melange
theorique simule. $BA = Benzachaines, DBA = Dibenzachaines$
Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe
 NI[H]
Dibenzocarbazoles147
Figure 71. (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de gazoles. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe
N1[H]
Figure 72. (A) Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction
du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'abondance relative des différentes familles
soufrées en fonction du type de gazole considéré. BT = Benzothiophènes, DBT =
Dibenzothiophènes, NBT = Naphtobenzothiophènes
Figure 73. (A) Spectres de masse correspondant à la classe S1 pour différents types de gazoles. (B)
Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe S1.
différentes femilles exetées neutres (D) Evolution de la necude concentration en azote ou de
differentes families azotees neutres. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de
Finite relative en fonction du DBE pour les composes azotes neutres
rigure 75. (A) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de l'intensite relative en fonction du
11 (D) Evolution de la conversion HDN en fonction du nombre d'atomes de carbone des
11. (B) Evolution de la conversion HDN en fonction du nombre d'atomes de carbone des
Eigure 76 (A) Evolution do la psoudo concentration en azoto en fonction des différentes familles
righte 70. (A) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction de DRE pour les
azores basiques. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azore en ronction du DBE pour les
relative en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les composés azotés basiques. 152
Figure 77 Mécanisme d'hydrodésazotation des actidines de DRE 10
Figure 78 Mécanisme d'hydrodésazotation des aerhanoles de DDE 10
Figure 79. (A) Evolution de la pseudo concentration en soufre en fonction des différentes familles
soufrées (B) Evolution de la pseudo concentration en soufre en fonction du DRE nour les
composés (C) Evolution de la pseudo concentration en soufre en fonction du DBE pour les
de carbone nour un DRE égal à 0. T - Thionhànes, RT - Renzothionhànes, DRT -
Dihenzothionhènes NPT – Nanhtahenzothionhènes
Figure 80 Evolution de la variance totale canturée en fonction du nombre de composantes principales
158
Figure 81 Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données FSI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 82 (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles azotées basiques en fonction du
type de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de
carbone des différents gazoles

Figure 83. Loadings plots obtenus pour les deux premières composantes principales sur les données
ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]160
Figure 84. Evolution des intensités relatives des familles azotées basiques en fonction de
l'hydrotraitement
Figure 85. Carte factorielle obtenue sur les 3èmes et 4èmes composantes principales sur les données
ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]162
Figure 86. Loadings plots obtenus sur les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales sur les données ESI(+)-
FT-ICR/MS de la classe N1[H] 163
Figure 87. Carte factorielle obtenue sur les 1 ^{ère} et 2 ^{ème} composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS 164
Figure 88. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les données
ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles de
molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif 165
Figure 89. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les classes
N2[H] et N1S1[H] des individus SRGO 3 et HDT 17 166
Figure 90. Carte factorielle obtenue sur les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS 166
Figure 91. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques167
Figure 92. Dendrogramme obtenu par analyse HCA sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS en
considérant les classes hétéroatomiques 169
Figure 93. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H] 170
Figure 94. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales pour les
données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H] 170
Figure 95. (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles azotées neutres en fonction du
type de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de
carbone des différents gazoles 171
Figure 96. Carte factorielle obtenue sur les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales CP3 et CP4 sur les
données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H] 172
Figure 97. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales pour les données ESI(-
)-FT-ICR/MS de la classe N1[H] 173
Figure 98. Carte factorielle obtenue sur les 1 ^{ère} et 2 ^{ème} composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS 174
Figure 99. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les données
ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles de
molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif 175
Figure 100. Carte factorielle obtenue sur les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS 176
Figure 101. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques 177
Figure 102. Dendrogramme obtenu au cours de l'analyse HCA du set de données ESI(-)-FT-ICR/MS
en considérant les différentes classes hétéroatomiques 178
Figure 103. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1 179
Figure 104. Loadings plot obtenu sur CP1 (A) et CP2 (B) sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la
classe S1

Figure 105. (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles soufrées en fonction du type
de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de
carbone des différents gazoles181
Figure 106. (A) Carte factorielle obtenue sur les 3 ^{ème} et 4 ^{ème} composantes principales sur les données
APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1. (B) Carte factorielle obtenue sur les 5 ^{ème} et 6 ^{ème}
composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1 182
Figure 107. (A) Loadings plot obtenu sur la 3 ^{ème} composante principale sur les données APPI(+)-FT-
ICR/MS de la classe S1. (B) Loadings plot obtenu sur la 4 ^{ème} composante principale. (C)
Loadings plot obtenu sur la 5 ^{ème} composante principale. (D) Loadings plot obtenu sur la 6 ^{ème}
composante principale
Figure 108. Carte factorielle obtenue sur les 1 ^{ère} et 2 ^{ème} composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS184
Figure 109. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles
de molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif 185
Figure 110. Carte factorielle obtenue sur les 3ème et 4ème composantes principales en considérant
différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS
Figure 111. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques 187
Figure 112. Dendrogramme obtenu au cours de l'analyse HCA du set de données APPI(+)-FT-
ICR/MS en considérant les différentes classes hétéroatomiques188
Figure 113. Carte factorielle obtenue sur les 1 ^{ère} et 2 ^{ème} composantes en réalisant une fusion des trois
blocs de données FT-ICR/MS
Figure 114. Loadings obtenus selon le mode 3 (Individu) 191
Figure 115. (A) Loadings obtenus selon le mode 1 (DBE). (B) Loadings obtenus selon le mode 2 (nC).
Figure 116. Chromatogramme GC×GC-NCD du GO 11 entier. THC = Tétrahydrocarbazoles, THQ =
Tétrahydroquinolines
Figure 117. Chromatogrammes GC×GC-NCD des fractions F3, F4 et F5 issues du GO 2 206
Figure 118. Chromatogrammes GCxGC/HRMS obtenus pour les fractions F3 (A), F4 (B), F5 (C) et le
mélange F3F4F5 (D) du GO 11
Figure 119. Chromatogrammes GCxGC-NCD des fractions F3, F4 et F5 issues du gazole 11 après
application des nouveaux masques d'intégration
Figure 120. Chromatogramme GCxGC-NCD du mélange F3F4F5 du gazole 11 après application du
nouveau masque d'intégration gazole entier
Figure 121. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les gazoles
entiers et les mélanges F3F4F5 correspondants dans le mode ESI(+)
Figure 122. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les gazoles
entiers et les mélanges F3F4F5 correspondants dans le mode ESI(-)
Figure 123. Chromatogrammes $GC \times GC$ -NCD obtenus pour différents types de gazoles. EBGO = GO
13 ; SRGO = GO 4 ; MIX = GO 16 ; HDT = GO 22 ; GOCK = GO 10 ; LCO = GO 7
Figure 124. Evolution des concentrations en GC×GC-NCD en fonction des concentrations mesurées
par FT-ICR/MS pour les différentes familles azotées. Les différents points sont colorés en
fonction du type de gazole considéré (SR, LCO, GOCK, HDT ou Autres)
Figure 125. Graphique de parité représentant les concentrations des indoles prédites par le modèle
MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites
sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée
sont représentées par des carrés vides

Figure 126. Graphique de parité représentant les concentrations des carbazoles prédites par le modèle
MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites
sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée
sont représentées par des carrés vides
Figure 127. Graphique de parité représentant les concentrations des THQ Anilines Pyridines prédites
par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les
concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par
la validation croisée sont représentées par des carrés vides
Figure 128. Graphique de parité représentant les concentrations des quinolines prédites par le modèle
MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites
sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée
sont représentées par des carrés vides
Figure 129. Graphique de parité représentant les concentrations des acridines prédites par le modèle
MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites
sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée
sont représentées par des carrés vides
Figure 130. Exemple de chromatogramme GC×GC/HRMS 3D obtenu pour le GO 22 225
Figure 131. Chromatogrammes GC×GC/HRMS obtenus sur les GO 4 (SRGO), GO 7 (LCO), GO 10
(GOCK) et GO 22 (HDT)
Figure 132. EIC tracés pour les composés C_0 , C_1 , C_2 , C_3 et C_4 -Dibenzothiophènes pour la charge (MIX
15) et ses trois effluents (GO 19, GO 20 et GO 21)
Figure 133. Chromatogrammes GC×GC-SCD obtenus pour différents types de gazoles. EBGO = GO
13 ; SRGO = GO 4 ; MIX = GO 16 ; HDT = GO 22 ; GOCK = GO 10 ; LCO = GO 7
Figure 134. Evolution des concentrations en GC×GC-SCD en fonction des concentrations mesurées
par FT-ICR/MS pour les différentes familles soufrées. Les différents points sont colorés en
fonction du type de gazole considéré (SR, LCO, GOCK, HDT ou Autres)
Figure 135. Evolution de l'abondance relative des classes HC et HC[H] en fonction de la teneur en
aromatiques totaux – UV
Figure 136. (A) Evolution de l'abondance relative des classes N1 et N1[H] en fonction de la teneur en
azote. (B) Evolution de l'abondance relative de la classe S1 en fonction de la teneur en soufre.
Figure 137. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des thiophènes prédites par le
modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations
prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation
croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle 234
Figure 138. Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des
différentes familles soufrées (T, BT, DBT et NBT) pour les GO 4 (SRGO), GO 7 (LCO), GO 10
(GOCK) et GO 22 (HDT)
Figure 139. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des benzothiophènes prédites par
le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations
prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation
croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle 237
Figure 140. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des dibenzothiophènes prédites
par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les
concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par
la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du
modèle

Figure 141. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des naphtobenzothiophènes
prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les
concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par
la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du
modèle
Figure 142. Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du
type de distillat sous vide considéré.
Figure 143 (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de distillats
sous vide (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour
la classe N1[H]
Figure 144 Evolution de l'abondance relative des différentes classes bétéroptemiques en fonction du
type de distillat sous vide considéré
Figure 145 (A) Spectres de masse correspondent à la classe N1[H] pour différents types de distillets
rigure 145. (A) spectres de masse correspondant à la classe l'vi[11] pour différents types de distinais
sous vide. (B) Graphiques representant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour
Ia classe NI[H]. 255
Figure 146. Evolution de l'abondance relative des differentes classes heteroatomiques en fonction du
type de distillat sous vide considere
Figure 147. (A) Spectres de masse correspondant à la classe S1 pour différents types de distillats sous
vide. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la
classe S1
Figure 148. Graphiques représentant l'évolution du DBE versus le nombre d'atomes de carbone 258
Figure 149. (A) Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction des différentes familles
soufrées. (B) Zoom sur les effluents
Figure 150. Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du DBE pour les effluents. 260
Figure 151. (A) Evolution de la conversion HDS (%) en fonction du DBE considéré pour les DBE 9-
10-11. (B) Evolution de la conversion HDS (%) en fonction du DBE considéré pour les DBE 12-
13-14
Figure 152. Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du DBE pour les effluents A-1
et B-1
Figure 153. (A) Evolution des pseudo-concentrations en soufre en fonction du nombre d'atomes de
carbone des molécules DBT de DBE 9 pour les effluents A-1 à B-3. (B) Zoom sur les effluents
A-1 et B-1
Figure 154. Abondances relatives des principales classes hétéroatomiques identifiées pour les
échantillons VGO 1 et HDT 1 en mode ESI(-). Les ions protonés sont identifiés dans les familles
X[H]. Les barres d'erreur correspondant à l'écart type sont colorées en rouge
Figure 155. Abondances relatives des principales classes hétéroatomiques identifiées pour les
échantillons VGO 1 et HDT 1 en mode ESI(+) Les jons protonés sont identifiés dans les familles
X[H] et les jons sodiatés sont identifiés dans les familles X[Na]. Les barres d'erreur
correspondent à l'écart type sont colorées en rouge
Figure 156 Graphiques $DBE=(\#C)$ des différentes charges et leurs effluents pour la classe N101[H]
identifiée dans le mode ESI()
Eigure 157 Evolution de l'intensité relative des trois charges en fonction du DEE (A) et du nombre
d'atamas de serbare (D)
u atomes de carbone (B)
Figure 156. Oraphiques $DBE=(\#C)$ des differentes charges pour les classes $OIN2[H]$ et $O2N1[H]$
Identifiees dans le mode $ESI(-)$
Figure 159. Graphiques $DBE=(\#C)$ des différentes charges et leurs effluents pour la classe $NIOI[H]$
identifiée dans le mode ESI(+)

Figure 160. Graphiques DBE=(#C) de la charge VGO 1 en ESI(+) pour la classe O1S1[Na] et pour
l'effluent HDT 1 en ESI(+) pour la classe O1S1[H]. OC : ouverture de cycle
Figure 161. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges et leurs effluents pour la classe N1S1[H]
Figure 162 Graphiques $DBE = (\#C)$ des différentes charges et leurs affluents nour le classe $O1[H]$
identifiée dans le mode ESI()
Figure 163. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges pour la classe O2[H] identifiée dans le
ESI(-).
Figure 164. Carte factorielle obtenue sur les Tere et Zeme composantes en realisant une fusion des trois blocs de données FT-ICR/MS des distillats sous vide
Figure 165. (A) Loadings obtenus selon le mode 1 (DBE). (B) Loadings obtenus selon le mode 2 (nC).
Figure 166. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les SRVGO 5 et 8 en ESI(-
). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les
Figure 167. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE nour tous les SPVCO en ESI(+)
Figure 107. Evolution des intensites relatives en fonction du DBE pour tous les SKVOO en ESI(+).
Figure 168 (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les différents EBVGO de
coupe 350-540°C en ESI(-) (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre
d'atomes de carbone pour les différents EBVGO de coupe 350 540°C en ESI()
Figure 169 (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les EBVGO en APPI(+)
(B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les
(B) Evolution des intensites relatives en fonction du nomore d'atomes de carbone pour les
EDVOC CITAT I (1)
affluents en ADDI(+) (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de
(+) (B) Evolution des intensites relatives en fonction du nombre d'atomes de carbona pour la SPVGO 8 et ses effluents en ADDI(+) (282
Equipe 171 (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SPVGO 8 et ses
affluents en ESI() (P) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de
carbona nour la SPVGO 8 et ses effluents en ESI()
Figure 172 (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 8 et ses
effluents en ESI(+) (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de
carbone pour le SRVGO 8 et ses effluents en ESI(+)
Figure 173. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 5 et 8 en
APPI(+). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour
le SRVGO 5 et 8 en APPI(+)
Figure 174. Loadings obtenus selon le mode 3 (Individu)
Figure 175. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS
Figure 176. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques
Figure 177. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les
EBVGO 12 et 13, HCGO 4 et HDT 11 au sein de la classe N101[H]
Figure 178. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les individus EBVGO 12. 15 et
HDT 11 pour la classe N101[H]
Figure 179. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes
principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-
ICR/MS

Figure 180. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques
Figure 181. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les individus hydrotraités pour
la classe N1O1[H]
Figure 182. Dendrogramme obtenu sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS
Figure 183. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en
considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS
Figure 184. Loadings plots obtenus pour les 1ère (A) et 2ème (B) composantes principales sur les
données
Figure 185. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le
SRVGO 2 et le HCGO 4
Figure 186. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes
principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-
ICR/MS
Figure 187. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données
Figure 188. Dendrogramme obtenu sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS
Figure 189. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en
considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS
Figure 190. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques
Figure 191. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les
EBVGO 3, 12 et 13 au sein des classes HC et S1
Figure 192. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les différents individus
EBVGO au sein de la classe HC
Figure 193. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 5 et le SRVGO
7 pour la classe HC. (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de
carbone pour le SRVGO 5 et le SRVGO 7 pour la classe HC
Figure 194. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes
principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-
ICR/MS
Figure 195. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques
Figure 196. Dendrogramme obtenu sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS
Figure 197. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction des familles azotées basiques identifiées.
(B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des familles azotées basiques. 314
Figure 198. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du DBE des composés azotés basiques.
(B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE
Figure 199. Voies possibles d'hydrodésazotation des principaux composés azotés neutres
Figure 200. Voie possible d'hydrodésazotation des acridines de DBE 10
Figure 201. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des
composés azotés basiques. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du
nombre d'atomes de carbone
Figure 202. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction des familles azotées neutres identifiées.
(B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des familles azotées neutres 318
Figure 203. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du DBE des composés azotés neutres. (B)
Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE

Figure 204. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des	
composés azotés neutres. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du	
nombre d'atomes de carbone	321
Figure 205. Heatmap obtenue lors de l'analyse de l'échantillon SRVGO en ESI(-)	323
Figure 206. Exemple d'approche générale utilisée pour extraire les EIM correspondants à chaque	
degré d'alkylation pour le DBE 9	323
Figure 207. EIC obtenus pour le DBE 8 en ESI(+) et le DBE 12 en ESI(-) mettant en évidence des	3
distributions d'isomères de faible alkylation	324
Figure 208. Segmentation d'un EIC donnant lieu à différentes distributions d'EIM	325
Figure 209. Comparaison des aires observées pour les segments (A) en considérant l'EIC ou (B) l	'EIM
du composé $C_{25}H_{35}N_1$	326
Figure 210. Spectres de fragmentation obtenus pour le composé C ₂₅ H ₃₅ N ₁ (<i>m/z</i> 348,2696, DBE 9)	pour
l'échantillon EBVGO en fonction du segment de temps de rétention considéré	. 326
Figure 211. Evolution de la mobilité mesurée en fonction du nombre d'atomes de carbone de la	
molécule pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour chacun des échantillons	. 327
Figure 212. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de	
carbone pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour les différentes charges	. 328
Figure 213. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de	
carbone pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour les différentes effluents et la charge	
correspondante	. 329
Figure 214. (A) Comparaison des types de structures de DBE 6 présentes dans les différentes char	ges
à différents degrés d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour le	s
deux types de structures	. 331
Figure 215. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les charges en fonction du DBE	3 à
iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux ty	rpes
de structures	. 332
Figure 216. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les effluents en fonction du DB	Εà
iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux ty	pes
de structures	. 334
Figure 217. Evolution de la mobilité mesurée en fonction du nombre d'atomes de carbone de la	
molécule pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour chacun des échantillons	335
Figure 218. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de	
carbone pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour les différentes charges.	336
Figure 219. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de	
carbone pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour les différentes effluents et la charge	•••
correspondante.	. 336
Figure 220. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les charges en fonction du DBF	1 a
iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux ty	pes
de structures.	338
Figure 221. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les effluents en fonction du DB	Ea
iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux ty	pes
de structures.	. 339
Figure 222. (A) Exemple de spectre de fragmentation annote obtenu pour le compose $C_{25}H_{35}N_1$ (<i>n</i>	1/Z
548,2096, DBE 9) pour l'echantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de tragmentation	341
Figure 225. Exemple de spectres de tragmentation obtenus pour le compose $C_{25}H_{35}N_1$ (<i>m/z</i> 348,26	996, 242
Eight 224 Example de meatre de factor station el terre de la constation el terre de la constatio	342 c
Figure 224. Exemple de spectre de fragmentation obtenu pour le compose $C_{25}H_{35}N_1$ (<i>m/z</i> 348,269)	D, 242
sur le segment de relention correspondant aux structures compactes.	343

Figure 225. (A) Exemple de spectre de fragmentation annoté obtenu pour le composé $C_{27}H_{36}N_1$ (<i>m/z</i>
374,2853, DBE 10) pour l'échantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de fragmentation 344
Figure 226. Exemple de structure C ₀ -Carbazole de DBE 10 possible correspondant au fragment
178,0662
Figure 227. (A) Exemple de spectre de fragmentation annoté obtenu pour le composé $C_{29}H_{37}N_1$ (<i>m/z</i>
398,2853, DBE 12) pour l'échantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de fragmentation 345
Figure 228. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 229. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 230. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur
les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 231. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 232. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 233. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 234. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur
les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 235. Loadings plots obtenus pour les 3ème et 4ème composantes principales sur les données
ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]
Figure 236. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur
les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1
Figure 237. Loadings plots obtenus pour les 1 ^{ère} (A) et 2 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1
Figure 238. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur
les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1
Figure 239. Loadings plots obtenus pour les 3 ^{ème} (A) et 4 ^{ème} (B) composantes principales sur les
données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1

Liste des tableaux

Tableau 1. Teneurs des différents composés au sein d'un pétrole brut moyen	26
Tableau 2. Exemples de composés présents dans un brut pétrolier en fonction des différentes famill	les
chimiques	27
Tableau 3. Différents modèles de modélisation cinétique	35
Tableau 4. Différentes approches de modélisation de composition des coupes pétrolières	36
Tableau 5. Analyses réalisées dans le but d'obtenir des informations globales sur les produits	
pétroliers	38
Tableau 6. Tableau récapitulatif des différentes analyses par familles chimiques et/ou structurales	42
Tableau 7. Familles préférentiellement ionisées en fonction de la source d'ionisation	65
Tableau 8. Propriétés macroscopiques de la base de gazoles sélectionnés	111
Tableau 9. Conditions optimales d'analyse des gazoles	113
Tableau 10. Propriétés macroscopiques de la base de gazoles sous vide analysés	115
Tableau 11. Conditions optimales d'analyse des gazoles sous vide. U.a. : unité arbitraire	116
Tableau 12. Répartition des composés après fractionnement par Flash-HPLC	117
Tableau 13. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés	119
Tableau 14. Gradient utilisé pour éluer les fractions azotées basiques	121
Tableau 15. Conditions d'analyses spectrales des fractions azotées basiques	122
Tableau 16. Gradient utilisé pour éluer les fractions azotées neutres	122
Tableau 17. Conditions d'analyses spectrales des fractions azotées neutres	123
Tableau 18. Dimensions des matrices considérées en fonction de l'analyse statistique réalisée	124
Tableau 19. Paramètres testés au cours des plans d'expérience pour chaque mode d'ionisation	138
Tableau 20. Récapitulatif des conditions optimales pour chaque mode d'ionisation	142
Tableau 21. Conditions d'hydrotraitement des effluents étudiés	155
Tableau 22. Propriétés macroscopiques des gazoles pré-fractionnés	205
Tableau 23. Familles identifiées et DBE correspondants	209
Tableau 24. Caractéristiques et performances des modèles MLR développés	217
Tableau 25. Caractéristiques et performances des modèles MLR développés	233
Tableau 26. Conditions de préparation et d'ionisation évaluées au cours de l'optimisation pour cha	cun
des modes d'ionisation	251
Tableau 27. Conditions optimales d'analyse des gazoles. u.a. : unité arbitraire	252
Tableau 28. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés	258
Tableau 29. Propriétés et caractéristiques des échantillons sélectionnés	264
Tableau 30. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés	313
Tableau 31. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés	322
Tableau 32. Valeurs de sections efficaces de collisions mesurées pour le DBE 13, C ₃₃ H ₄₄ N ₁	330
Tableau 33. Valeurs de sections efficaces de collisions mesurées pour le DBE 10, C ₂₇ H ₃₆ N ₁	337
Tableau 34. Propriétés macroscopiques de la base de gazoles sélectionnés	363

Introduction générale

Introduction générale

La caractérisation moléculaire de mélanges complexes tels que les coupes pétrolières, les produits issus de la biomasse ou encore les matières plastiques, est un défi analytique d'intérêt et nécessite la mise en place de méthodes analytiques sensibles, robustes et hautement performantes. Il s'agit d'un enjeu majeur pour l'amélioration des modèles de prédiction de performance, basés sur des modèles cinétiques avancés et donc sur des représentations détaillées à l'échelle moléculaire des charges. Ces modèles cinétiques moléculaires permettent de représenter avec plus de précision et de prédictibilité les performances de catalyseurs, et en particulier des catalyseurs d'hydrotraitement de coupes pétrolières lourdes. Ces dernières années, le développement de méthodes analytiques de pointe basées sur la spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS) ou des techniques séparatives avec des détecteurs spécifiques (GC×GC-NCD, GC×GC/HRMS...) a permis l'intensification des recherches sur la caractérisation de ces produits complexes.

Deux approches se détachent pour essayer de décrire au mieux ces matrices. La première repose sur la mise en place d'une méthodologie de caractérisation s'appuyant sur des instruments analytiques de très haute résolution tels que la FT-ICR/MS qui permet d'analyser des matrices très complexes sans pré-fractionnement ou séparation préalable. La seconde approche consiste à réaliser un pré-fractionnement des échantillons dans le but d'en réduire la complexité ou d'introduire une dimension de séparation en amont de la détection des composés. Une séparation des espèces est ainsi réalisée en amont en fonction de leur volatilité, de leur taille moléculaire ou encore de leur polarité. La caractérisation de ces espèces se fait ensuite grâce à la combinaison de plusieurs techniques analytiques. Les méthodes analytiques alors utilisées peuvent être les chromatographies en phase liquide ou gazeuse (HPLC et GC) couplées à différents détecteurs tels que la spectrométrie de masse (MS), la chimiluminescence azotée (NCD) ou la chimiluminescence soufrée (SCD). Dans le cadre de cette thèse, ces deux approches ont été évaluées pour la caractérisation de produits pétroliers de type gazole (GO) et distillat sous vide (DSV).

Le pétrole et les coupes pétrolières en résultant sont des matrices extrêmement complexes contenant des centaines de milliers de composés. Le pétrole est constitué en grande majorité d'hydrocarbures, mais contient également des hétéroatomes de type azote, oxygène ou soufre, ainsi que des métaux de type vanadium ou nickel. Ce pétrole brut est distillé dans des raffineries de sorte à obtenir 3 grandes familles de coupes pétrolières : des coupes légères (gaz et essence), des coupes intermédiaires ou distillats moyens (kérosène et gazole) et enfin des coupes lourdes (distillat sous vide et résidu sous vide [RSV]).

Le procédé d'hydrotraitement (HDT) est un procédé clé dans les raffineries et a deux fonctions principales. La première consiste à purifier les coupes lourdes (DSV) avant les procédés de conversion pour améliorer l'efficacité de conversion et préserver les catalyseurs onéreux. La seconde fonction consiste à purifier les produits de type distillat moyen (GO) en sortie des procédés de conversion afin de respecter les normes environnementales strictes pour la commercialisation des gazoles telle que la règlementation de la teneur en soufre (< 10

ppm de soufre total). Cependant, l'hydrotraitement des composés soufrés est perturbé par la présence de composés azotés neutres réfractaires au sein des produits qui entrent alors en compétition avec les composés soufrés pour leur hydrotraitement. Une description moléculaire de ces composés permettrait alors d'identifier plus précisément les composés réfractaires au procédé d'hydrotraitement et de développer des catalyseurs efficients permettant leur élimination et ainsi le respect des contraintes environnementales. De plus, l'accès à une information moléculaire pourrait apporter des éléments de compréhension cruciaux pour comprendre les différences de réactivité observées entre différentes charges aux propriétés macroscopiques similaires. Les coupes légères de type gaz et essences sont aujourd'hui caractérisées au niveau moléculaire permettant d'extraire des descripteurs, de modéliser les procédés d'hydrotraitement et d'optimiser les procédés (amélioration des rendements permettant d'atteindre les spécifications et diminution du coût énergétique). A partir des coupes gazoles, seule une information moléculaire par famille chimique est obtenue limitant la compréhension et l'identification des descripteurs pertinents dans les voies réactionnelles. En ce qui concerne les coupes distillats sous vide, seules les propriétés macroscopiques des échantillons telles que la répartition des composés hydrocarbonés (saturés, aromatiques, résines) ou les teneurs en azote et en soufre sont globalement disponibles et utilisées. Une connaissance moléculaire poussée des composés azotés basiques et neutres et des composés soufrés contenus dans les coupes GO et DSV devient alors indispensable et constitue la problématique de ces travaux de thèse.

La FT-ICR/MS est en mesure, du fait de la très haute résolution et de la grande précision en masse qu'elle apporte, d'analyser les composés hétéroatomiques à la fois présents dans les GO et dans les DSV. L'information obtenue n'est alors que qualitative car l'ionisation des composés est sujette à des phénomènes de compétition d'ionisation entre les composés qui empêchent leur quantification. De plus, l'évaluation de la répétabilité et de la reproductibilité à la fois des mesures et du traitement de données associé reste à évaluer. L'information qualitative riche obtenue par FT-ICR/MS peut néanmoins être utilisée pour la recherche de descripteurs de réactivité en utilisant par exemple des approches chimiométriques. L'analyse en composantes principales (ACP), l'analyse en clusters hiérarchiques (HCA) ou l'analyse PARAFAC (Parallel Factor Analysis) sont alors des outils de choix pour explorer les sets de données générés et extraire les variables responsables de la variance entre les différents types de gazoles ou de distillats sous vide.

D'un autre côté, une information quantitative peut être apportée grâce à la chromatographie gazeuse bidimensionnelle (GC×GC) avec l'utilisation de détecteurs adaptés permettant d'obtenir des informations spécifiques sur les échantillons. Cette information quantitative est uniquement disponible pour les coupes gazoles et ne peut être obtenue pour les coupes distillats sous vide du fait de la complexité de la matrice et des limites de la GC×GC. Une approche multi-techniques GC×GC-NCD/GC×GC-SCD et FT-ICR/MS permettrait alors de rationaliser les rendements d'ionisation observés pour les coupes SOC et soufrés contenus dans les coupes GO et éventuellement leur extension aux coupes DSV.

Afin d'aller plus loin dans la description des composés azotés contenus dans les DSV, une dimension de caractérisation structurale peut également être considérée par le biais de la
spectrométrie de mobilité ionique (IM). Couplée à des pré-fractionnements de la matrice adaptés, cette dernière permettrait d'apporter des informations sur les types de structures présents dans ces coupes et notamment sur les isomères potentiellement plus réfractaires à l'hydrotraitement de même qu'une meilleure compréhension du lien réactivité/structure des charges.

Ainsi, ce manuscrit est organisé en six chapitres distincts comme présenté en Figure 1.



Figure 1. Plan du manuscrit

Le premier chapitre constitue une revue bibliographique détaillant quelques concepts généraux sur le domaine du pétrole, les techniques analytiques principalement utilisées pour caractériser les GO et DSV au niveau macroscopique ou par familles chimiques, le développement de la pétroléomique et l'utilisation de la FT-ICR/MS et enfin les approches chimiométriques pertinentes pour explorer les données de la FT-ICR/MS.

Le second chapitre contient les conditions expérimentales utilisées pour analyser les échantillons GO et DSV dont les résultats sont détaillés dans les chapitres suivants.

Le troisième chapitre décrit la caractérisation des coupes gazoles. Dans un premier temps, les résultats des analyses FT-ICR/MS réalisées sur une base de 23 gazoles sont discutés en comparant les différents types de gazoles. Un focus particulier a ensuite été porté sur l'évolution des composés azotés et soufrés au cours de l'hydrotraitement. Enfin, l'analyse chimiométrique par différents outils des données FT-ICR/MS générées est présentée.

Le quatrième chapitre évalue le potentiel de la FT-ICR/MS en tant qu'outil pseudoquantitatif pour l'analyse des composés azotés et soufrés par le biais de la comparaison avec les techniques de références GC×GC-NCD et GC×GC-SCD. Une première partie décrit l'amélioration de la définition des blobs des différentes familles azotées et soufrées à l'aide de la GC×GC/HRMS. Par la suite, les analyses des différents gazoles par GC×GC-NCD et GC×GC-SCD avec les nouveaux masques d'identification sont présentées. Enfin, des modèles de prédiction ont été développés à l'aide de la régression linéaire multiple (*MLR*) afin de prédire les teneurs GC×GC-NCD ou GC×GC-SCD à partir des données FT-ICR/MS et/ou des propriétés globales permettant ainsi d'évaluer la réponse d'ionisation des composés.

Le cinquième chapitre se concentre sur la caractérisation d'une base de 18 distillats sous vide suivant une structure identique à celle proposée pour la caractérisation des gazoles, à savoir la comparaison de différents types de distillats sous vide par FT-ICR/MS, le suivi des espèces soufrées et hétéroatomiques au cours de l'hydrotraitement et enfin l'analyse chimiométrique des données FT-ICR/MS générées.

Enfin, le sixième chapitre porte sur la recherche de descripteurs de réactivité des composés azotés dans les DSV au cours de l'hydrotraitement. Dans une première partie, les analyses

FT-ICR/MS d'une charge et différents effluents sont présentées afin d'identifier des composés d'intérêt (descripteurs). Dans une seconde partie, les fractions HPLC issues de différentes charges DSV et d'effluents ont été analysées par UHPLC-IM-Qq-ToF afin d'apporter une dimension de caractérisation structurale et d'observer l'évolution des isomères des composés azotés au cours de l'hydrotraitement et l'impact des teneurs isomériques sur la réactivité.

CHAPITRE 1

Etude bibliographique

Chapitre 1 – Etude bibliographique

1. Généralités sur le domaine pétrolier	
1.1. Composition chimique	
1.2. Le raffinage	
1.2.1. Principe et aspects économiques	
1.2.2. La distillation du pétrole brut	
1.2.3. Procédés de conversion	
1.2.4. Procédés de traitement	
1.3. Modélisation cinétique des procédés de raffinage	
1.3.1. Approches de modélisation cinétique	
1.3.2. Méthodologie de modélisation de composition des coupes pétrolières.	
1.4. Conclusion	
2. Caractérisation des produits pétroliers	
2.1. Détermination des propriétés globales	
2.2. Caractérisation des produits pétroliers par familles	
2.3. Caractérisation au niveau moléculaire	
2.3.1. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur FID	
2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur NCD	44
2.3.1. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur SCD	
2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse	
2.3.3. Chromatographie gazeuse haute température	
2.4. Conclusion	50
3. Utilisation de la spectrométrie de masse très haute résolution appli	iquée à la
pétroléomique	
3.1 Spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS)	51
3.1.1 Principales sources d'ionisation à pression atmosphérique	
3.1.2 Sénaration et détection des jons	<i>51</i> 56
3.2. Pétroléomique	
3.3. Apport des différentes techniques d'ionisation	
3.3.1. Electrospray (ESI)	61
<i>3.3.2. Photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI)</i>	
3.3.3. Complémentarité des sources ESI et APPI	
3.3.4. Conclusion sur les différentes sources d'ionisation	
3.4. Acquisition des spectres	65
3.5. Retraitement des résultats	67
3.5.1. Retraitement des signaux	67
3.5.2. Outils de visualisation des données	
3.6. Complémentarité de la FT-ICR/MS et des outils de caractérisation structu	rale 72
3.6.1. Combinaison des données FT-ICR/MS et de la mobilité ionique	72
262 Annout do la fugamentation	74

	3.6	5.3. Apport de la chromatographie liquide	
3	.7.	Corrélation des données FT-ICR/MS et de la GC×GC	
3	.8.	Conclusion	
4.	Ou	tils chimiométriques et statistiques	
4	.1.	Analyse en composantes principales (ACP)	
4	.2.	Classement des échantillons	
4	.3.	Analyse PARAFAC	
4	.4.	Régression linéaire multiple	
4	.5.	Conclusion	
5.	Co	nclusion	
6.	Ré	férences	

1. Généralités sur le domaine pétrolier

Les travaux de cette thèse visent à obtenir une meilleure caractérisation à l'échelle moléculaire de mélanges complexes, notamment des coupes pétrolières gazoles (*Gas Oils*) et distillats sous vide (*DSV*) aussi appelées VGO (*Vacuum Gas Oils*). Étant donné le lien étroit entre la thèse et le domaine pétrolier, l'introduction de quelques concepts généraux sur le pétrole et le raffinage est donc essentielle.

Le but de cette section est donc d'introduire les concepts pétroliers qui seront rencontrés au cours de ce manuscrit au travers de trois parties. La première partie décrit la composition chimique du pétrole brut et des coupes pétrolières puis les procédés de raffinage sont évoqués dans la deuxième partie. La dernière partie aborde la problématique de la modélisation cinétique des procédés de raffinage.

1.1. Composition chimique

Le pétrole brut est un mélange complexe composé à plus de 90% de molécules hydrocarbonées. D'autres molécules sont également présentes contenant de l'azote, de l'oxygène ou encore du soufre qui constituent alors des familles de molécules hétéroatomiques. Leurs teneurs élémentaires dans un pétrole brut moyen sont précisées dans le Tableau 1 ci-dessous :

Elément	Teneur (% massique)
Carbone	84 à 87
Hydrogène	11 à 14
Soufre	0,04 à 6
Oxygène	0,1 à 0,5
Azote	0,1 à 1,5
Métaux (Ni, V)	0,005 à 0,015

Tableau 1. Teneurs des différents composés au sein d'un pétrole brut moyen [1]

Les familles purement hydrocarbonées contenues au sein du pétrole sont de différentes natures : paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques. Les familles hétéroatomiques sont majoritairement azotées (de type pyrrolique pour les azotés neutres et pyridinique pour les azotés basiques), soufrées, oxygénées ou organométalliques. Les molécules organométalliques (Ni et V) sont de type pétro-porphyrines et constituent une classe particulière que l'on retrouve principalement dans les asphaltènes (molécules particulièrement complexes contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène, du soufre et donc des traces de vanadium et nickel).

La formule élémentaire générique pouvant décrire ces matrices est $C_cH_hN_nO_oS_s$ avec c le nombre d'atomes de carbone, h le nombre d'atomes d'hydrogène, n le nombre d'atomes d'azote, o le nombre d'atomes d'oxygène et s le nombre d'atomes de soufre.

D'un point de vue pétroléomique, les molécules présentes dans un produit pétrolier peuvent être caractérisées par 3 éléments [2] :

- leur famille ou classe hétéroatomique (HC, N1, O1, N1O1, S1O1...)
- leur nombre de double liaisons équivalentes (*DBE*, *Double Bond Equivalent*) (correspondant à l'aromaticité de la molécule)
- leur nombre d'atomes de carbone (proportionnel à la taille de la molécule)

La classe hétéroatomique est particulièrement intéressante, car elle permet de classer les molécules en fonction de leur composition en hétéroatomes qui sont les molécules les plus problématiques en terme de pollution, de formation de dépôts, de corrosion ou encore de désactivation des catalyseurs [3]. En effet, les composés soufrés sont par exemple responsables d'une pollution atmosphérique via la formation de gaz de dioxyde de soufre SO₂ et de trioxyde de soufre SO₃ et peuvent entraîner de la corrosion. Ce sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés pour les procédés de type hydrocraquage (HCK).

Les composés azotés basiques vont également agir comme poisons de catalyseurs acides (zéolithes par exemple) car leur caractère basique va inhiber l'action des catalyseurs de conversion utilisés qui sont généralement acides [4]. Les composés azotés neutres sont eux reconnus comme réfractaires à l'hydrotraitement et peuvent entrer en compétition avec l'hydrotraitement des molécules soufrées [5].

Enfin, les composés oxygénés vont donner lieu à la formation d'acides naphténiques très corrosifs.

Différents exemples de molécules contenues dans le pétrole sont présentés dans le Tableau 2 ci-dessous :

Familles hydrocarbonées	Familles azotées	Familles oxygénées	Familles soufrées
Paraffine/Alcane	Pyrrole	Phénol	Thiol
C4H10	C_4H_5N	C_6H_6O	C3H6S
Classe HC	Classe N1	Classe O1	Classe S1
Naphtène/Cycloalcane	Acridine	Acide naphténique	Benzothiophène
C_6H_{12}	C13H9N	C15H10O2	C_8H_6S
Classe HC	Classe N1	Classe O2	Classe S1
Aromatique	Carbazole	СТСТ С Н	Dibenzothiophène
C_6H_6	$C_{12}H_9N$		$C_{12}H_8S$
Classe HC	Classe N1		Classe S1

Tableau 2. Exemples de composés présents dans un brut pétrolier en fonction des différentes familles chimiques

1.2. Le raffinage

1.2.1. Principe et aspects économiques

Le raffinage du pétrole est une opération qui consiste à valoriser le produit brut en différentes coupes d'intérêt, bien souvent pour en extraire des produits commerciaux à forte valeur ajoutée de type carburants ou combustibles. Un exemple d'un schéma simplifié de raffinage du pétrole brut est illustré dans la Figure 2. Ces coupes pétrolières sont obtenues par distillation du pétrole brut et vont ensuite subir différents traitements en fonction du produit final désiré (conversion des coupes lourdes, hydrotraitement des coupes légères, amélioration de la qualité des coupes...). Les coupes traitées vont ensuite être mélangées entre elles, opération traditionnellement nommée *pool*, pour former des produits finaux destinés à la consommation. La Figure 3 donne un exemple d'un pool gazoles qui rassemble des coupes gazoles issus de plusieurs procédés de conversion ou bien simplement de traitement.



Figure 2. Schéma simplifié du raffinage du pétrole brut. (Source : <u>https://energie.sia-partners.com/le-secteur-du-raffinage-resiste-t-il-la-crise</u>).



Figure 3. Exemple d'un pool gazole (Source : figure adaptée d'IFP School)

Toutes les coupes pétrolières n'ont pas le même intérêt économique et on observe une augmentation constante de la consommation pétrolière en produits légers et distillats moyens depuis la fin des années 1960 visible en Figure 4A, qui ne va pas de pair avec l'alourdissement des bruts conventionnels présenté en Figure 4B. L'augmentation de densité reflète directement l'augmentation de proportions des coupes lourdes qui ne peuvent être utilisées en tant que telles. Pour pallier ce problème aux enjeux économiques importants, les producteurs essaient à présent de valoriser ces coupes lourdes par le biais de différents procédés de conversion.



Figure 4. (A) Accroissement des demandes du marché vers les produits légers [6]. (B) Evolution de la quantité importée des bruts pétroliers aux Etats-Unis en fonction du temps pour deux valeurs de densités moyennes [7].

L'objectif des raffineurs est de maximiser la production de produits à haute valeur ajoutée tels que les gazoles et c'est dans ce but que des procédés de conversion pour transformer les DSV

en GO ou encore des procédés d'hydrotraitement sont mis en place pour obtenir des gazoles commercialement utilisables.

1.2.2. La distillation du pétrole brut

La technique employée pour séparer les coupes pétrolières est une distillation, réalisée dans un premier temps sur une colonne à pression atmosphérique puis dans une seconde colonne sous vide dont le principe repose sur la séparation des hydrocarbures et composés hétéroatomiques contenus dans les bruts en fonction de leurs températures d'ébullition croissantes comme visible sur la Figure 5 :



Figure 5. Différentes coupes pétrolières obtenues après distillation atmosphérique ou sous vide. Les températures d'ébullition des différentes coupes sont également précisées, tout comme le nombre de carbones encadrant ces coupes. RA = Résidu Atmosphérique, RSV = Résidus Sous Vide. (Source : figure adaptée d'IFP School).

La distillation à pression atmosphérique produit 3 grandes familles de coupes pétrolières : les coupes légères, les coupes intermédiaires aussi appelées distillats moyens et les coupes lourdes. Les coupes légères sont des mélanges d'hydrocarbures contenant des molécules dont le point d'ébullition est compris entre 0°C et 185°C. Ces coupes légères constituent la base de production du gaz domestique (Propane, Butane) et des carburants de type essences ou gaz de pétrole liquéfié (*LPG, Liquefied Petroleum Gas*). Les distillats moyens sont des coupes intermédiaires contenant des molécules dont les points d'ébullition varient entre 220°C et 360°C et sont la base de production de kérosènes et de gazoles. Les coupes distillats moyens issues de la distillation sont classiquement nommées Straight Run (kérosène SR ou gazole SR). Enfin, les coupes lourdes correspondent à la fraction du pétrole brut récupérée au fond de la colonne de distillation atmosphérique également appelée résidu atmosphérique. Ce résidu

est ensuite distillé sous vide et est constitué de deux coupes principales : les distillats sous vide (*Straight Run Vacuum Gas oils, SRVGO*) et les résidus sous vide (*Vacuum Residues, VR*) recueillis respectivement en tête et fond de la colonne de distillation sous vide. Les DSV sont caractérisés par une température d'ébullition comprise entre 375°C et 550°C tandis que les VR constituent la coupe pour laquelle la température d'ébullition des molécules est supérieure à 550°C. Les rendements de ces différentes coupes sont obtenus à l'aide d'une distillation TBP (*True Boiling Point*) et varient en fonction de l'origine du brut. Un exemple des rendements de coupe obtenus pour 3 bruts provenant de 3 origines géographiques différentes est présenté en Figure 6.



RSV DSV Gazoles et kérosène Légers : essences, naphta, gaz

Figure 6. Variation des rendements de coupes en fonction de l'origine du brut (Source : figure adaptée d'IFP School)

1.2.3. Procédés de conversion

Les procédés de conversion permettent de transformer les longues chaînes carbonées caractéristiques des DSV et VR en provoquant leur rupture et en donnant lieu à des chaînes carbonées de taille réduite. Cette transformation peut s'effectuer soit à l'aide de procédés catalytiques, comme l'hydrocraquage, le craquage catalytique (FCC) ou l'hydroconversion, soit par voie thermique à travers des procédés comme la viscoréduction ou la cokéfaction.

1.2.3.1. Hydrocraquage (HCK)

L'hydrocraquage est le procédé de conversion utilisé généralement pour convertir les produits lourds en distillats moyens. Les charges sont des coupes lourdes (350+°C) exemptes d'asphaltènes : SRVGO, DSV provenant des procédés de conversion de VR (cokéfaction, l'hydroconversion, viscoréduction), ou DAO (*Deasphalted Oils*, voir 1.2.4.2). La conversion se fait à une température élevée, en présence d'un catalyseur bi-fonctionnel (métallique sur support zéolithe acide) avec un apport d'hydrogène [4,8]. Ce type de craquage permet d'obtenir des coupes gazoles nommées Distillate Hydro Cracking (DHC), de grande qualité, riches en composés saturés. Il est cependant très coûteux du fait du fort apport d'hydrogène nécessaire.

1.2.3.2. Craquage catalytique en lit fluidisé (FCC)

Le FCC est le procédé de raffinage clé pour la production des essences à partir de produits lourds. Les charges traitées sont des SRVGO, DSV de conversion ou de VR à faible teneur en métaux [1,8]. La conversion se déroule en phase gazeuse, à basse pression et à haute température (supérieure à 500°C) en présence d'un catalyseur acide zéolithique à base d'alumine et de silice. Ce type de craquage produit en majorité des coupes essences très oléfiniques et en plus faible quantité des gazoles [1,8]. Les gazoles (LCO pour Light Cycle Oil) et DSV (HCO pour Heavy Cycle Oil) issus du FCC ne sont pas de très bonne qualité car ils sont très riches en soufre et en aromatiques et nécessitent l'application d'un hydrotraitement en sortie.

1.2.3.3. Hydroconversion

Le procédé d'hydroconversion est tout à fait analogue au procédé d'hydrocraquage à la différence qu'il est appliqué aux coupes VR ou encore au résidu atmosphérique (DSV + RSV) [9]. Pour faire face à la présence de composés très réfractaires, les conditions opératoires sont généralement plus sévères que celles utilisées lors du procédé d'hydrocraquage. En fonction du niveau de conversion souhaité et de la teneur en impuretés de la charge, trois procédés sont majoritairement utilisés : en lit fixe [10] (procédé de type FBGO), en lit bouillonnant [11] (procédé de type EBGO) ou en lit entraîné (procédé de type Slurry). Les principaux produits issus de l'hydroconversion sont des coupes DSV qui peuvent ensuite subir des procédés de HCK ou FCC, des coupes GO de qualité moyenne ainsi que des coupes essences de bonne qualité.

1.2.3.4. Cokéfaction

La cokéfaction est un procédé appartenant à la famille des procédés de craquage thermique. Il consiste à chauffer la charge, normalement des coupes RSV à 500°C pendant plusieurs heures, entraînant son craquage. Il n'est pas associé à l'utilisation d'un catalyseur à l'inverse des procédés de type FCC ou hydrocraquage. Ceci entraîne la non-sélectivité du craquage et la production de produits de mauvaise qualité riches en oléfines qui déstabilisent les produits [4]. De plus, des gaz et du coke sont produits en grande quantité lors de la conversion. Néanmoins, l'un des avantages de ce procédé réside justement dans l'absence de catalyseur utilisé : des charges lourdes riches en métaux précieux vont alors pouvoir être converties ce qui n'est pas possible avec un procédé utilisant un catalyseur [8]. La cokéfaction est donc un procédé particulièrement adapté à la conversion des résidus sous vide qui contiennent des teneurs importantes en métaux. Comme les produits liquides sont très oléfiniques avec une forte teneur en soufre et en azote, ils doivent subir un hydrotraitement avant d'être envoyés au pool ou à d'autres procédés de conversion. Les principaux produits liquides sont les coupes essence et gazole (GOCK pour *Coker Gas Oil*), mais il est aussi possible de récupérer une coupe DSV, nommée HCGO (*Heavy Coker Gas Oil*).

1.2.3.5. Viscoréduction

Comme la cokéfaction, la viscoréduction est un procédé de craquage purement thermique, mais sous des conditions opératoires moins sévères (430-490°C) qui permet la conversion de résidus atmosphériques ou résidus sous vide sans formation de coke. Les produits obtenus

sont généralement riches en soufre, en azote et en composés insaturés. Le gazole viscoréduit peut être utilisé pour la fabrication de gazoles après un hydrotraitement à haute sévérité tandis que le distillat de viscoréduction est employé comme charge dans le craquage catalytique FCC.

1.2.4. Procédés de traitement

Le but des procédés de traitement est d'améliorer les caractéristiques des produits finis en terme de spécifications de qualité et d'environnement ou de préparer les charges des unités de conversion. Les deux principaux procédés de traitement sont l'hydrotraitement et le désasphaltage

1.2.4.1. Hydrotraitement (HDT)

L'hydrotraitement vise à éliminer les impuretés des produits pétroliers telles que les métaux et les composés hétéroatomiques ainsi qu'à réduire la teneur en composés aromatiques. Ce type de procédé peut être utilisé en amont des procédés de conversion pour éliminer les composés responsables de la désactivation des catalyseurs et en aval des procédés de conversion pour rendre les produits finis conformes aux spécifications en vigueur [4]. En fonction de la composition de la charge, plusieurs types de réaction peuvent avoir lieu au sein du réacteur tels que l'hydrodésazotation (HDN), l'hydrodésulfuration (HDS), l'hydrodéoxygénation (HDO), l'hydrodémétallation (HDM) ou encore l'hydrogénation des composés aromatiques (HDA). De façon générale, il consiste à mélanger la charge avec un gaz riche en hydrogène dans une unité spécifique où l'on va augmenter la température à l'aide d'échangeurs de chaleur et d'un four. La réaction qui va ensuite avoir lieu à l'aide d'un catalyseur va conduire à la formation de gaz riche en hétéroatomes d'intérêt (H₂S, H₂O, NH₃...) et à un produit pétrolier avec une teneur réduite en hétéroatomes.

1.2.4.2. Le désasphaltage

Le désasphaltage permet de récupérer les derniers hydrocarbures encore potentiellement utilisables du résidu sous vide à partir d'une extraction au solvant. Les solvants utilisés sont des paraffines légères, comme le propane, le butane ou le pentane. Les produits du procédé sont l'huile désasphaltée (*DeAsphalted oil - DAO*) qui peut être soumise aux procédés de conversion et l'asphalte qui constitue le résidu ultime du brut pétrolier [12].

1.3. Modélisation cinétique des procédés de raffinage

La mise en place de procédés de raffinage éco efficients nécessite entre autres une bonne connaissance de la réactivité des charges. La première étape du développement d'un procédé passe par la réalisation d'une expérimentation dédiée afin d'extraire les informations essentielles à la compréhension de la réactivité des charges dans les conditions classiques du procédé en question. Toutefois, le nombre des points expérimentaux réalisés est souvent limité et ne permet pas de couvrir toutes les charges et conditions opératoires du procédé. Les interpolations/extrapolations des résultats expérimentaux se font donc à partir des modèles cinétiques. La mise en place de modèles cinétiques est devenue une étape primordiale dans le développement et l'optimisation des procédés de raffinage.

1.3.1. Approches de modélisation cinétique

Dans le cadre de la modélisation de procédés de raffinage, il existe 3 approches de modélisation : la modélisation via le regroupement par familles chimiques (également appelé lump), la modélisation par des modèles moléculaires, et la modélisation mécanistique [13]. Chacun de ces 3 types de modèles a ses spécificités, explicitées dans le Tableau 3.

De manière générale, la modélisation des procédés de raffinage se fait selon une approche de regroupement encore appelée lump du fait de sa simplicité de mise en œuvre et du faible temps de calcul associé. Les transformations chimiques ayant lieu au cours du procédé sont décrites en suivant l'évolution de familles de molécules qui ont en commun des propriétés physiques (points d'ébullition) ou chimiques (teneurs en hétéroatomes ou polarité (SARA)). L'inconvénient de ce type d'approche réside dans l'hypothèse qu'au sein de ces familles chimiques toutes les molécules auront le même comportement tout au long du procédé alors qu'il existe des différences de réactivité et de comportement propres à chacune des molécules. Ceci rend les modèles lump peu robustes et non extrapolables car le domaine d'applicabilité est restreint à la gamme de conditions opératoires utilisées lors de la mise en place du modèle. De plus, du fait des exigences accrues en termes de performance et de qualité des produits pétroliers ainsi que des contraintes environnementales toujours plus fortes, une prédiction de plus en plus fine des propriétés doit être réalisée et ne peut être obtenue à l'aide de cette approche lump. De ce fait, une meilleure modélisation des procédés de raffinage nécessite d'évoluer vers des approches plus complexes et plus fondamentales, telles que la modélisation moléculaire et la modélisation mécanistique.

Approche	Principe	Avantages	Inconvénients
Modèle de regroupement ou lump [14][15]	Regroupement des molécules en fonction des propriétés physiques (T° _{ébullition}) ou chimiques (SARA, SM). Une famille de réactifs sera associée à une famille de produits via un chemin réactionnel.	 Simplicité d'utilisation Facilité de mise en œuvre Système d'équations différentielles facile à résoudre Peu de puissance de calcul nécessaire 	 Regroupement en fonction des propriétés et non pas en fonction de la réactivité des composés Pas de prise en compte de l'évolution des propriétés au cours du temps Valable uniquement dans les conditions expérimentales d'acquisition des données
Modèle moléculaire [16]	Réseau réactionnel simplifié par le regroupement de plusieurs étapes élémentaires en une réaction moléculaire (pas de prise en compte des intermédiaires réactionnels).	 Dépendance vis-à-vis des charges conservée, permettant une bonne estimation des propriétés du mélange réactionnel Simplification des étapes élémentaires diminue fortement la taille du réseau, et par conséquent sa complexité et le temps de calcul associé 	 Nécessité d'avoir un détail au niveau moléculaire par caractérisation analytique des DSV non disponible
Modèle mécanistique [17]	Mise en place d'un réseau réactionnel prenant en compte les différentes étapes élémentaires (protonation/déprotonation, recombinaison des radicaux). Estimation de la réactivité grâce à un modèle de corrélation à partir de la structure du modèle.	 Information moléculaire et non pas par famille : modèle optimisé sur 1 charge transposable sur des charges différentes 	 Caractérisation moléculaire analytique très détaillée des DSV non disponible Taille du réseau réactionnel évolue exponentiellement avec la taille des molécules : temps de calcul évolue également

Tableau 3. Différents modèles de modélisation cinétique

Néanmoins, un des freins au développement de ces approches est le manque de données analytiques. En effet, ce type d'approche nécessite une caractérisation au niveau moléculaire des charges et des produits du procédé. Les techniques analytiques disponibles aujourd'hui, telles que la GC ou la GC×GC permettent de déterminer la composition moléculaire des coupes pétrolières légères et la composition des structures moléculaires des distillats moyens [18]. En revanche, étant donné qu'il n'existe pas de technique analytique permettant d'obtenir les structures moléculaires des coupes lourdes telles que les DSV, les approches moléculaires et mécanistiques ne peuvent être mises en œuvre. A défaut, des techniques de reconstruction moléculaire sont employées pour modéliser la composition moléculaire des coupes pétrolières.

1.3.2. Méthodologie de modélisation de composition des coupes pétrolières

Pour pallier au verrou de caractérisation analytique insuffisante des DSV, des méthodes de reconstruction moléculaire peuvent être utilisées pour générer une représentation moléculaire

des coupes pétrolières grâce aux informations fournies par l'analyse expérimentale. Les méthodes de reconstruction moléculaires peuvent être classées en 3 groupes : (1) Molécule modèle ; (2) Reconstruction déterministe ; (3) Reconstruction stochastique. Les principes, avantages et inconvénients de chacune des 3 méthodes sont présentés dans le Tableau 4 [13].

Ces méthodes de reconstruction moléculaire peuvent être appliquées seules ou alors couplées entres elles pour profiter des avantages de chacune tout en supprimant certains inconvénients. Le premier algorithme de couplage a été mis en place au sein du groupe IFPEN en couplant la méthode stochastique de l'équipe de Klein [19] avec une méthode déterministe, dénommée reconstruction par maximisation d'entropie (RME) [20]. Cet algorithme, nommé reconstruction moléculaire par couplage RS/RME [21], a été utilisé pour la première fois par Damien Hudebine dans le cadre de sa thèse [22], puis réutilisé, entre autres, dans la thèse de Nadège Charon [23] ainsi que dans celle de Luis Pereira de Oliveira [24] afin d'améliorer la représentativité du mélange de molécules pour différentes coupes pétrolières. L'algorithme RS/RME a également été étendu à des produits de biomasse par Ana Rita Costa da Cruz [25]. D'autres algorithmes de couplage de méthodes ont été développés par la suite [26].

Approche	Principe	Avantages	Inconvénients
Molécule modèle [27]	Représentation sous forme d'une seule molécule ayant des propriétés moyennes identiques à celles des analyses globales de la coupe pétrolière à représenter	 Facilité de mise en œuvre Faible effort analytique (basée sur des propriétés globales) Peu de puissance de calcul nécessaire 	 Pas de prise en compte de la polydispersité des propriétés physiques et chimiques d'un mélange de molécules Peu adapté à l'utilisation des modèles cinétiques de transformation de mélanges complexes
Reconstruction déterministe [21]	Représentation sous forme d'un mélange synthétique de molécules dont les propriétés du mélange sont proches des analyses de la coupe à représenter. Le mélange synthétique est généré en ajustant les fractions molaires d'une bibliothèque préétablie de molécules	 Robuste Faible temps de calcul 	 Nécessité d'avoir une caractérisation moléculaire pour créer bibliothèques de molécules Peu adapté aux coupes pétrolières lourdes type DSV
Reconstruction stochastique [28]	Représentation sous forme d'un ensemble de fonctions de distributions de probabilité d'attributs moléculaires en se basant sur les principes de continuum de Boduszynski[29,30]. Les distributions d'attributs moléculaires sont obtenues par un processus itératif de génération des molécules à l'aide des méthodes d'échantillonnage de <u>Monte-Carlo</u>	 Introduction de connaissance experte dans les règles de construction de molécules Applicable aux coupes lourdes 	 Temps de calcul important Difficulté à gérer les espèces minoritaires (ex : métaux dans coupes lourdes) Non-unicité de la solution

Tableau 4. Différentes approches de modélisation de composition des coupes pétrolières.

Il est important de souligner que les méthodes de reconstruction moléculaire ne génèrent pas d'information moléculaire. Ces techniques servent uniquement à réutiliser des données analytiques existantes sous forme de mélange de molécules ou fonctions de distribution d'attributs moléculaires. La qualité de la représentation moléculaire est donc très dépendante de la quantité et de la qualité d'information fournie par les données analytiques. Ainsi, la qualité de la reconstruction d'une coupe pétrolière sera bien meilleure en se basant sur les données issues de la spectrométrie de masse ou de l'analyse GC, plus descriptives et exhaustives qu'en utilisant des propriétés moyennes comme la densité ou les teneurs en hétéroatomes.

1.4. Conclusion

Le pétrole brut est un mélange complexe de millions de molécules hydrocarbonées qui présentent différentes formes structurales telles que les paraffines, oléfines, naphtènes et napthénoaromatiques. Les molécules pétrolières contiennent également des hétéroatomes en plus faible quantité, comme le soufre, l'azote et l'oxygène. Le raffinage du pétrole permet en première étape d'obtenir différentes fractions du pétrole ou coupes par distillation. Ces différentes coupes peuvent ensuite subir plusieurs traitements ou procédés afin de les rendre commercialement utilisables. Le développement des procédés de raffinage se fait régulièrement à l'aide de modèles cinétiques qui sont de plus en plus basés sur une description moléculaire des coupes pétrolières. Si les techniques analytiques disponibles aujourd'hui permettent d'accéder à la composition moléculaire des coupes légères et moyennes, elles ne sont pas suffisamment puissantes pour avoir une caractérisation détaillée des coupes lourdes. Afin de mettre en place des procédés de raffinage traitant des coupes lourdes, comme l'hydrotraitement de DSV, encore plus performants et éco-efficients, il est donc nécessaire d'avoir accès à une caractérisation davantage détaillée des molécules azotées et soufrées présentes dans les charges processées. Ceci permettra de mettre en œuvre des modèles cinétiques de type moléculaire beaucoup plus précis. La prochaine partie s'attachera à décrire les différentes techniques analytiques pouvant être utilisées pour caractériser les coupes pétrolières lourdes et qui permettent d'alimenter les modèles de simulation.

2. Caractérisation des produits pétroliers

2.1. Détermination des propriétés globales

Pour l'analyse des coupes pétrolières, de nombreuses techniques de caractérisation globales et macroscopiques sont disponibles : densité, indice de viscosité, volatibilité [27]... La plupart d'entre elles font l'objet de normes internationales, standardisées par l'ASTM.

Le Tableau 5 ci-dessous regroupe les différents types d'analyses réalisées pour avoir accès aux propriétés globales des produits pétroliers :

Tableau 5.	Analyses réalisées dans le but d'obtenir des informations globales sur les produits	pétroliers [31]
	ASTM = American Society of Testing Materials. NF = Norme Française.	

Type d'information	Propriété	Méthode
	Densité	ASTM D4052/NF T66-007
	Indice de Réfraction	ASTM D1218
	Viscosité dynamique (Pa.s)	ASTM D3236-88
Duonniátás alabalas	Viscosité cinétique (cSt)	ISO 3104
Proprietes globales	Point d'écoulement (°C)	NF T60-105
	Carbones insaturés %(m/m)	ASTM D5292-99
	Carbone Conradson %(m/m)	ASTM D189
	Asphaltènes C7 %(m/m)	NF T60-115
	Saturés %(m/m)	
Even eti even evet SADA	Aromatiques %(m/m)	ASTM D2007
Fractionnement SARA	Résines %(m/m)	ASTM D2549
	Asphaltènes %(m/m)	
	Carbone %(m/m)	
	Hydrogène %(m/m)	
	Soufre %(m/m)	ASTM D5291
Analyse élémentaire	Azote (ppm)	
	Oxygène (ppm)	
	Nickel (ppm)	JED 0422
	Vanadium (ppm)	IF F- 9422

Parmi elles, la densité est un critère directement relié à la qualité du brut, reflétant son aromaticité et sa teneur en paraffines. La connaissance des densités de différents bruts permet leur comparaison immédiate, et leur classement en bruts dits légers, moyens, lourds ou très lourds [4]. L'indice de réfraction d'un pétrole est un autre critère comparatif largement utilisé, qui permet d'évaluer la teneur en carbones paraffiniques, naphténiques et aromatiques.

2.2. Caractérisation des produits pétroliers par familles

Au-delà de la caractérisation des propriétés globales des échantillons, il est également possible d'avoir accès à une caractérisation structurale ou bien informative de ces composés par familles chimiques.

La spectroscopie infrarouge est une technique relativement peu coûteuse et très rapide, très utilisée pour caractériser les produits à la fois légers et lourds [32,33]. Cette méthode permet d'avoir accès aux groupes fonctionnels des composés grâce à la mesure des différences d'énergies relatives aux fréquences de vibration caractéristiques de ces groupes fonctionnels

[34]. Falla et al. [35] ont réalisé des mesures en proche infra-rouge sur 40 échantillons de gazoles légers dans le but de proposer une méthodologie alternative à la procédure de distillation simulée, plus longue et plus coûteuse. Leurs résultats ont été satisfaisants validant ainsi leur méthodologie. La thèse de Jérémy Laxalde portait sur l'analyse de produits pétroliers lourds par spectroscopie infrarouge [36]. Ses travaux se sont concentrés sur l'analyse de 113 échantillons de DSV et 117 résidus atmosphériques, à la fois par spectroscopie proche-infrarouge (*Near Infra Red, NIR*) et spectroscopie moyen-infrarouge (*Mid Infra Red, MIR*). L'étude et l'attribution des différentes bandes d'absorption ont permis d'identifier des structures présentes dans ces composés lourds telles que les composés aromatiques (950-700 cm⁻¹) ou encore d'observer des déformations des liaisons –CH (1500-1300 cm⁻¹) et sont partiellement présentés en Figure 7 :



Figure 7. (A) Spectres PIR obtenus par Laxalde et al.[36]. (B) Spectres MIR.

La spectroscopie UV se base sur la mesure des transitions électroniques ayant lieu entre différents niveaux d'énergies des liaisons, et permet la spéciation des composés mono, bi et polyaromatiques selon la méthode ASTM D2269. Sieben et al. [37] ont utilisé cette spectroscopie pour déterminer les teneurs en aromatiques, résines et asphaltènes de 15 échantillons pétroliers. Une approche innovante, utilisant la microfluidique pour procéder au fractionnement y est décrite dans le but de concurrencer la technique SARA utilisée classiquement et plus longue à mettre en place. Les mesures réalisées par UV ont été jugées très répétables et reproductibles.

La résonance magnétique nucléaire, plus communément appelée RMN, est une technique analytique très répandue, qui s'appuie sur l'étude des transitions entre les états d'énergie du spin d'un noyau atomique [38–40]. Elle permet la détermination des fonctions chimiques ou bien de l'environnement chimique d'un composé. Pour l'analyse de DSV, la RMN est un outil intéressant notamment en combinant à la fois la RMN du ¹³C et celle du ¹H. En effet, le couplage des deux noyaux permet de pallier la non résolution des nombreux signaux générés par la RMN ¹H seule. Ali et al. [41] ont utilisé cette complémentarité pour caractériser un DSV. Ils ont réalisé au préalable une première séparation du DSV en fonction des groupes hydrocarbonés qu'il contenait, obtenant ainsi des fractions hydrocarbures saturées, monoaromatiques, diaromatiques, polycycliques aromatiques et polaires. Une seconde séparation a été réalisée au sein des fractions citées ci-dessus, à l'exception de la fraction

saturée, en fonction cette fois des teneurs en soufre des composés à l'aide d'une chromatographie par échanges de ligands. Enfin, des sous-fractions ont été obtenues à l'aide de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), qui a permis de séparer les composés en fonction de leur taille. Ils ont ensuite appliqué plusieurs séquences RMN à savoir ¹H, ¹³C et J-résolue. Ceci leur a permis de déterminer le taux de carbone contenu dans des structures de type aliphatiques, aromatiques, n-alcanes ou encore naphtènes. De plus, ils ont pu donner une estimation de la composition moyenne des classes monoaromatiques, diaromatiques, polycycliques aromatiques et également hydrocarbonées polaires en termes de nombre de cycles aromatiques, de cycles paraffiniques, de cycles naphténiques ou encore de groupes alkylés greffés sur la structure.

Proriol et Chahen [42] ont développé une nouvelle méthodologie d'analyse des composés azotés basiques dans les gazoles par spectroscopie RMN-2D. Dans un premier temps, ils ont proposé un protocole de pré-fractionnement des gazoles permettant d'extraire les composés azotés au sein de la matrice hydrocarbonée mais également de séparer les composés azotés basiques des azotés neutres. Ils ont ensuite appliqué une séquence HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*) ¹H-¹³C leur permettant d'obtenir une cartographie 2D mettant en avant la présence de quinolines, pyridines, acridines et isoquinolines, présentée en Figure 8. De plus, l'utilisation de la séquence HSQC a permis de donner des informations spécifiques sur la nature de l'alkylation du cycle azoté ainsi que de différencier les isoquinolines des quinolines.



Figure 8. Spectres RMN d'une fraction azotée basique issue d'un gazole obtenus après application d'une séquence HSQC ¹H-¹³C par Proriol et Chahen [42]. Le spectre en rouge correspond au spectre obtenu sur un gazole dopé avec divers standards azotés et le bleu au spectre de l'échantillon seul.

La spectrométrie de masse haute résolution couplée à une torche à plasma induit (ICP/HRMS) est une technique d'analyse élémentaire basée sur l'ionisation et l'atomisation d'un échantillon via son passage au sein d'un plasma puis sur sa détection à l'aide d'un analyseur de masse haute résolution. Bernardin et al. [43] ont proposé une approche hors ligne SEC×RPLC-ICP-MS/MS pour l'analyse des fractions ARA (Aromatiques Résines Asphaltènes) d'un résidu atmosphérique avec une détection spécifique soufre et vanadium. Les cartographies 2D obtenues sont présentées en Figure 9. La séparation en première dimension (D1) correspond à la séparation SEC qui élue en premier les molécules lourdes qui ne sont pas retenues. La séparation en seconde dimension correspondant à la dimension RPLC

où la séparation inverse est observée puisque les composés les plus lourds sont élués en dernier du fait d'une plus grande hydrophobicité. Ce type de cartographie leur a permis d'évaluer à la fois la masse et l'hydrophobicité des molécules contenant du soufre et du vanadium contenues dans les différentes fractions. Elles mettent en avant des distributions bimodales dans les fractions asphaltènes caractéristiques de la présence simultanée de deux types de familles d'hydrophobicité différente.



Figure 9. Cartographies SECxRPLC obtenues avec détection du soufre et du vanadium par ICP-MS/MS pour les fractions Aromatiques, Résines et Asphaltènes par Bernardin et al. [43].

Les analyseurs de masse de type secteur magnétique permettent de réaliser de la spectrométrie de masse dite haute résolution (HRMS) et sont utilisés pour avoir accès aux familles hydrocarbonées et soufrées à l'aide de leurs structures chimiques. Les méthodes nommées Fisher et Fitzgerald permettent d'identifier et de quantifier les familles à l'aide des schémas de fragmentation spécifiques de chaque famille. La méthode Fitzgerald (dérivée de l'ASTM D2425) est destinée à l'analyse de produits de type GO, tandis-que la méthode Fisher [44] est compatible pour l'analyse de produits de type DSV.

Pour conclure, le Tableau 6 ci-dessous récapitule le type de composés identifiés, les avantages et inconvénients de chaque technique et si celle-ci est compatible pour l'analyse de GO et de DSV :

Technique	Composés majoritairement identifiés	Avantages	Inconvénients	GO	DSV
PIR	Hydrocarbonés	Rapide, peu coûteux, information structurale (liaisons C-H), quantitatif	Pas accès aux hétéroatomes (traces)	\checkmark	\checkmark
UV	Aromatiques	Rapide, peu coûteux, information structurale, quantitatif	Pas accès aux hétéroatomes (traces)	\checkmark	\checkmark
RMN	Hydrocarbonés, aromatiques	Information structurale (couplages ¹³ C- ¹ H), quantitatif	Pas de traces, pas d'azotés neutres	\checkmark	
ICP-MS	Hétéroatomes, métaux	Traces, quantitatif	Pas d'information moléculaire	\checkmark	\checkmark
HRMS Fisher Fitzgerald	Hydrocarbonés, soufrés	Quantitatif	Pas accès aux azotés	\checkmark	

Tableau 6. Tableau récapitulatif des différentes analyses par familles chimiques et/ou structurales

2.3. Caractérisation au niveau moléculaire

La chromatographie en phase gazeuse monodimensionnelle (GC) consiste à injecter un échantillon qui est tout d'abord vaporisé puis transporté par une phase mobile gazeuse (souvent de l'hélium He) dans une colonne capillaire (50-500 μ m) contenant une phase stationnaire au sein d'une enceinte chauffée. Les différents constituants de l'échantillon seront alors séparés en fonction de leur affinité pour la phase stationnaire. Plus les composés auront d'affinité pour la phase stationnaire, plus ils seront retenus sur la colonne et plus leur temps de rétention sera important.

L'utilisation de la chromatographie bidimensionnelle (GC×GC) est souvent privilégiée pour augmenter la capacité de pics et l'efficacité, permettant ainsi de mieux séparer les composés. Le principe de la GC×GC en mode normal est de réaliser une première séparation des composés en fonction de leurs températures d'ébullition, puis de piéger, focaliser et réinjecter les composés à l'aide d'un modulateur cryogénique ou fluidique et enfin de réaliser une seconde séparation de la polarité des composés à l'aide d'une seconde colonne chromatographique [45]. Un schéma est proposé en Figure 10 :



Figure 10. Schéma de principe d'un système de chromatographie bidimensionnelle intégrale GC×GC [45].

En fonction du type de colonnes choisies, différentes séparations pourront être privilégiées. L'utilisation de différents détecteurs en sortie de colonne permet l'accès à différents types d'informations de natures qualitative et/ou quantitative.

2.3.1. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur FID

Le détecteur FID, pour *Flame Ionization Detector* ou détecteur à ionisation de flamme, est le plus utilisé en sortie de colonne chromatographique. Son principe repose sur l'enregistrement du courant électrique généré par l'ionisation des molécules lorsque ces dernières traversent une flamme entourée d'une électrode portée à haute tension. La chromatographie gazeuse monodimensionnelle, GC-FID, est plutôt limitée à l'analyse d'essences, dont les températures d'ébullition sont inférieures à 150°C et ne fournit pas d'informations exhaustives [46,47].

Pour une caractérisation plus complète des coupes essences, l'introduction de la GC×GC a été nécessaire. Plusieurs équipes ont analysé des essences par GC×GC-FID, soit dans le but de déterminer les origines géographiques des échantillons [48], soit d'estimer l'âge d'échantillons soumis à une altération météoritique [49]. De la prédiction de propriétés d'essences par couplage avec la chimiométrie a également été réalisée par de Godoy et al. [50].

En ce qui concerne la caractérisation des coupes gazoles, la GC×GC-FID classique ne permet pas de séparer les hydrocarbones saturés de type naphtènes des hydrocarbures insaturés. Pour pallier cette difficulté, Adam et al. ont réalisé une pré-séparation d'échantillons de gazoles hydrotraités par chromatographie liquide avant de les soumettre à une séparation GC×GC-FID [51]. Cette dimension supplémentaire leur a permis d'identifier et de quantifier pour la première fois, les espèces di, tri et tétra hydrocarbonées naphténiques. De plus, une comparaison entre gazoles bruts et gazoles hydrotraités a pu être réalisée, permettant d'identifier des chemins de réaction préférentiels lors de la conversion des échantillons.

Brito et al. [52] ont analysé les produits de l'hydrocraquage du perhydrophénanthrène (*PHP*) par GC×GC-FID à différents niveaux de conversion. Ceci a permis de mettre en évidence les différents isomères du PHP non convertis, les produits d'hydrocraquage obtenus par ouverture de cycle ou encore les fragments menant à l'identification des schémas d'hydrocraquage préférentiels de ces molécules. Un exemple de chromatogramme obtenu est présenté en Figure 11.



Figure 11. Chromatogramme GC×GC-FID des produits de réaction d'hydroconversion du PHP [52]

Ce type de détecteur n'étant pas sensible pour l'analyse des composés polaires, d'autres détecteurs lui sont préférés pour caractériser les composés azotés et soufrés.

2.3.2. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur NCD

Pour réaliser une spéciation des composés azotés, le détecteur à chimiluminescence de l'azote (*Nitrogen Chemiluminescence Detector, NCD*) est particulièrement adapté [53]. Ce détecteur se base sur la mesure de la chimiluminescence générée par la combustion et l'excitation des atomes d'azote présents dans les composés. Il possède une sélectivité azoté/carboné de l'ordre de 10⁶, alors que d'autres détecteurs azotés de type Hall ou azoté-phosphoré ont une sélectivité comprise entre 10⁴ et 10⁶. Ceci est dû au fait que dans un premier temps a lieu une conversion directe des composés non azotés ainsi que de la matrice de l'échantillon en espèces non chimiluminescentes, ce qui les élimine pour la suite de la détection [54]. De plus, la sensibilité de la méthode est améliorée par le fait que les réactions ont lieu dans le noir complet, empêchant l'apparition d'interférences issues d'autres sources lumineuses. Enfin, l'équimolarité de réponse du détecteur, qui fait référence au fait que la totalité du signal mesuré correspond à la totalité de l'azote contenu dans l'échantillon, conforte sa place en tant que détecteur privilégié pour réaliser une analyse simple et quantitative des produits azotés. De plus, celui-ci ne nécessite pas de calibration préalable.

La détection des espèces azotées à l'aide d'un détecteur NCD a lieu en deux étapes. La première étape consiste à procéder à une combustion oxydante à haute température des composés élués permettant de convertir l'ensemble des composés azotés en espèces chimiluminescentes actives selon l'équation 1 ci-dessous :

$$R - N + O_2 \rightarrow NO + CO_2 + H_2O$$
 (Eq. 1)

Les espèces NO ainsi formées vont ensuite réagir avec de l'ozone (O₃) produisant des espèces de type NO_2^* qui vont générer une émission de chimiluminescence au cours de leur désexcitation donnant lieu à des espèces NO_2 , comme précisé dans l'équation 2 :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$
 (Eq. 2)

Chawla a été le premier à coupler une GC à un détecteur NCD pour réaliser une spéciation des composés azotés au sein d'un gazole LCO et d'essences [53]. L'analyse de ce LCO a donné lieu à l'identification majoritaire de carbazoles parmi 62 composés identifiés, et l'analyse d'essences a confirmé la présence majoritaire d'anilines. Les linéarité, répétabilité et réponse équimolaire du détecteur ont été évaluées à travers un mélange de 6 composés azotés. Cette première étude a permis de démontrer l'intérêt du détecteur NCD. Néanmoins, le faible nombre de pics identifiés et la faible résolution associée ont mis en évidence les limites de la chromatographie unidimensionnelle.

Encore une fois, le recours à la chromatographie bidimensionnelle a été salvateur. Adam et al. ont rapidement perçu l'avantage du couplage GC×GC dans le cadre de la spéciation des molécules azotées dans les gazoles, en utilisant un détecteur NCD [18]. Leurs études ont mis en évidence l'importance du choix de la seconde colonne : l'utilisation d'une colonne possédant des doublets non liants a permis d'augmenter de façon univoque la séparation des composés azotés. Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 12 ci-dessous :



Figure 12. Chromatogrammes GCxGC-NCD obtenus (A) sur le diesel A entier, (B) la fraction neutre du diesel A et (C) la fraction basique du diesel A [18].

Ainsi, ils ont pu identifier et quantifier les composés azotés contenus dans deux échantillons de gazoles, à la fois par classe de composés mais également par nombre de carbones au sein d'une classe (C_1 , C_2 et C_{3+}). Les résultats quantitatifs ont été comparés avec ceux du ratio azotés basiques/azotés neutres obtenus grâce à la méthode ASTM, et ont été jugés comme très satisfaisants, puisqu'inférieurs à l'intervalle de 20% encadrant les valeurs issues de la méthode ASTM.

2.3.3. Chromatographie gazeuse couplée à un détecteur SCD

Le détecteur de chimiluminescence du soufre (SCD) fonctionne de manière assez similaire au détecteur de chimiluminescence de l'azote. Néanmoins, il est supposé qu'une étape de réduction des espèces par de l'hydrogène a lieu après la combustion oxydante des espèces afin de produire des espèces chimiluminescentes selon les équations 3 et 4 suivantes [55] :

$$R - S + O_2 \rightarrow X - S + CO_2 + H_2O$$
 (Eq. 3)

$$X - S + O_3 \to SO_2^* \to SO_2 + h\nu \tag{Eq. 4}$$

Ce détecteur possède des avantages équivalents à ceux du détecteur NCD, avec une sélectivité soufré/carboné proche de 10^8 .

Ce dernier a souvent été utilisé pour réaliser une spéciation des composés soufrés dans les gazoles permettant d'obtenir une classification par familles : thiols, thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes [56,57]. Un exemple de chromatogramme obtenu au cours de l'analyse d'un mélange de gazoles par Blomberg et al. [57] est présenté en Figure 13.



Figure 13. Chromatogramme GC×GC-SCD obtenu sur un mélange de gazoles [57].

2.3.4. Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

La chromatographie gazeuse peut être couplée à un spectromètre de masse afin d'apporter une dimension supplémentaire de séparation ou bien en tant qu'outil d'identification. De façon très générale, un spectromètre de masse permet de séparer les composés d'un mélange en fonction de leurs rapports masse sur charge (m/z). En fonction de l'analyseur de masse utilisé, le détail d'information sur l'identification des composés obtenu varie. De façon générale, un analyseur de masse plutôt basse résolution tel qu'un quadripôle (Q), ou bien de résolution moyenne de type temps de vol (*Time of Flight, ToF*) sont utilisés [58–60]. Les types d'ionisation associés classiquement à ces analyseurs sont l'ionisation électronique (bombardement électronique à 70 eV de l'échantillon qui entraîne son ionisation) qui est une technique d'ionisation dite dure,

ou plus rarement avec une ionisation par champ (ionisation de l'échantillon à travers un gradient de champ électrique élevé) considérée comme une ionisation douce [61,62].

Shin et al. [63] ont dû faire face à de nombreuses coélutions de composés azotés basiques et neutres sur un gazole LCO, un gazole MCO (*Medium Cycle Oil*) et un gazole SR que ni la GC-AED (*GC-Atomic Emission Detector*), ni la GC/MS n'ont été en mesure de résoudre.

En effet, le couplage de la GC à la spectrométrie de masse pose usuellement problème pour la spéciation de l'azote car il fait face à la coélution des composés azotés avec la matrice fortement hydrocarbonée. La GC×GC a permis de lever ces coélutions, mais le couplage avec la masse restait dans un premier temps problématique du fait du besoin d'une fréquence d'acquisition du spectromètre de masse très élevée. Le développement d'analyseurs ayant une fréquence d'acquisition suffisamment rapide a permis d'analyser des produits pétroliers en bénéficiant à la fois de la très bonne sélectivité de séparation de la GC×GC et de l'identification et quantification univoques apportés par le détecteur en masse. Maciel et al. [59] ont proposé une méthode de quantification de composés azotés cibles dans des échantillons gazoles à l'aide d'une méthode d'ajouts dosés sur un système GC×GC/MS (analyseur quadripôle). Dix composés cibles ont été séparés et neuf d'entre eux ont été quantifiés. La méthode a été jugée comme satisfaisante, présentant une bonne sélectivité et une bonne sensibilité. Néanmoins, elle n'a pas permis la quantification de composés contenant une forte teneur en azote à cause d'effets de matrice importants.

Flego et al. [64] ont essayé de caractériser un distillat moyen (point d'ébullition inférieur à 365°C) et un distillat lourd (point d'ébullition supérieur à 365°C) par GC×GC/MS (analyseur quadripôle). Si la caractérisation et la quantification du distillat moyen n'ont pas posé problème, en revanche, le distillat lourd n'a pu être quantifié à l'aide de cette méthode car le système de colonnes utilisé classiquement ne peut être porté à une température suffisamment élevée supérieure à 365°C.

Pour améliorer la séparation des composés, un analyseur plus performant peut également être couplé : l'analyseur ToF. Von Mühlen et al [58]. ont caractérisé des composés azotés présents dans des gazoles lourds à l'aide de la GC×GC/ToFMS tout comme Avila et al. [65] qui se sont eux attachés à analyser les fractions aromatiques de gazoles lourds. Les études de Mühlen ont permis d'identifier 228 composés azotés et ont mis en lumière l'intérêt prometteur d'utilisation de colonnes haute-température polaires pour améliorer l'identification et la quantification de ces composés azotés, notamment dans le cadre d'analyses de coupes plus lourdes [58]. Une observation plus attentive des chromatogrammes obtenus met néanmoins en avant des zones de coélution, ou de chevauchement entre les différentes zones intégrées. Une partie des chromatogrammes obtenus est présentée ci-dessous en Figure 14 :



Figure 14. (A) Chromatogramme GC×GC/ToFMS obtenu pour la fraction basique d'un GO lourd [58]. QC correspond aux composés alkyl-quinolines (C2 à C3), BQ aux composés alkyl-benzoquinolines (C0 à C5), IP aux alkyl-indène-pyridines (C0 à C1), DBQ aux alkyl-dibenzoquinolines (C0 à C5). (B) Chromatogramme GC×GC/ToFMS obtenu pour la fraction neutre d'un GO lourd⁶². IC correspond aux composés alkyl-indoles (C0 à C3), BQ aux composés alkyl-carbazoles (C0 à C12), BC aux alkyl-benzocarbazoles (C0 à C6).

2.3.5. Chromatographie gazeuse haute température

Comme pressenti par Mühlen et al. [58] dès 2010, le couplage de la GC×GC avec des colonnes utilisables à haute température est prometteur (GC×GC-HT). La GC×GC-HT consiste à réaliser une analyse par GC×GC en utilisant des colonnes adaptées permettant d'augmenter la température classique de travail à plus de 340°C. Cette hausse de température permettrait alors d'éluer des composés plus lourds tels que les DSV, qui ne peuvent être élués par GC×GC classique.

La thèse de Thomas Dutriez a essentiellement porté sur le développement de cette technique pour l'analyse de produits lourds, permettant de séparer les différentes classes de composés au sein des distillats sous vide, et au sein même des différentes classes, de réaliser une séparation en fonction du nombre de carbones des composés [66]. Ses travaux ont fait l'objet de plusieurs publications [67–70].

Le travail sur la GC×GC-HT nécessite d'adapter en conséquence les paramètres d'acquisition. Après optimisation de ces paramètres, Dutriez et al. [68] ont analysé un DSV SR, et ont pu séparer et identifier des composés ainsi que leurs dérivés (C_0 , C_1 , C_2 , C_3 , C_4^+) pour des nombre de carbones compris jusqu'à 60 (615°C). Une reconstruction des courbes de distillation simulée a également été réalisée et a permis la quantification des classes monoaromatiques, diaromatiques, hydrocarbonées saturées, triaromatiques et tétraaromatiques. Ces résultats ont été en bon agrément avec ceux obtenus classiquement à l'aide de la méthode ASTM D2887. L'application de cette méthode à 12 DSV différents a ensuite été réalisée avec succès, permettant la comparaison entre ces différents échantillons d'origines différentes [69]. Néanmoins, il subsistait quelques incertitudes concernant la séparation de quelques familles chimiques du fait d'un manque de sélectivité, notamment entre les composés saturés et les monoaromatiques.

Pour aller encore au-delà de la caractérisation de ces DSV, Dutriez et al. [67] ont ajouté une dimension supplémentaire à la GC×GC-HT via l'introduction de la chromatographie liquide

en entrée (LC-GC×GC-HT). La LC permit de réaliser un pré-fractionnement des composés en fonction de leur polarité (saturés, aromatiques et polaires). Cette pré-séparation a permis de lever les coélutions observées entre les composés saturés et les monoaromatiques, permettant l'identification et la quantification des composés mononaphténiques et polynaphténiques. De plus, la distinction entre iso-paraffines et paraffines normales a été observée pour la première fois. Enfin, une amélioration de la quantification a également observée par comparaison avec les données obtenues par GC×GC-HT sans pré-fractionnement par LC. La fraction polaire, contenant les composés hétéroatomiques et donc les composés azotés, n'a pas été étudiée dans cet article.

De façon similaire, Dutriez et al. [70] ont également couplé la GC×GC-HT avec un système de chromatographie en phase supercritique *(Supercritical Fluid Chromatography, SFC)*, pour réaliser un couplage SFC-GC×GC-HT. La SFC a cette fois permis de réaliser un préfractionnement des composés insaturés, composés saturés et composés polaires. Par la suite, soit un couplage bidimensionnel compréhensif GC×GC, soit un couplage type « heartcutting » GC-GC ont été réalisés. Une meilleure identification des composés a été relevée par rapport aux résultats obtenus par LC-GC×GC-HT. Une étude pour évaluer l'efficacité du couplage à un détecteur spécifique des espèces azotées (GC×GC-HT-NCD) avait également fait l'objet d'une publication [71]. Dans chacun des cas dans lesquels la fraction polaire a été étudiée, il n'a pas été possible d'obtenir une identification et une spéciation des composés azotés basiques et neutres contenus dans les DSV.

Les travaux de Boursier et al. [72,73] ont confirmé l'efficacité de ces systèmes pour l'analyse de GO mais également la mise en évidence des limites de la GCxGC-HT, notamment dans le cadre de l'analyse de DSV. De nombreuses coélutions entre les espèces aromatiques et hétéroatomiques parmi les composés hydrocarbonés n'ont pu être séparées avec un détecteur classique de type FID, et les fractions neutre et basique d'un SRVGO n'ont pu être identifiées et totalement résolues par SFC-GC×GC-HT-NCD (cf. Figure 15).



Figure 15. (A) Analyse SFC-GC×GC-HT-NCD d'un GO HCO montrant la résolution des composés azotés basiques et neutres. (B) Continuum de composés non résolu lors de l'analyse cette fois des fractions neutre et basique d'un SRVGO [72].

Jennerwein et al. [74] ont récemment développé une méthode d'analyse d'un pétrole brut léger à l'aide de la GC×GC-HT couplée à un détecteur ToF. Le côté novateur de cette étude réside dans l'utilisation d'une combinaison de colonne phase inverse et d'un retraitement des données via le logiciel Visual Basic Script, permettant de visualiser les différentes classes hétéroatomiques présentes. Dans ce cadre, la comparaison des données avec les données issues de la 1DSimDist (méthode normalisée de Distillation Simulée 1D) et de la 2DSimDist a également été évaluée, mettant en évidence une décroissance de réponse des composés en fonction des températures d'ébullition. Pour y remédier, une calibration basée sur une série homologue de n-paraffines (C₁₀-C₆₀) et du 1-bromo-octane en tant que calibrant interne a été réalisée permettant d'obtenir des coefficients de réponse et de compenser la décroissance de réponse (86,49% récupéré par rapport à la méthode de référence). L'apport de la spectrométrie de masse haute résolution en comparaison avec les détecteurs utilisés dans les publications précédentes est évident permettant par exemple de séparer un composé hydrocarboné aromatique C₁₄H₁₄ d'un composé aromatique contenant un hétéroatome C₁₃H₁₀O différant en masse de seulement 0,0366 Da et coélués sur le chromatogramme.

2.4. Conclusion

Les techniques de caractérisation des propriétés globales permettent d'avoir accès rapidement aux propriétés des échantillons comme leur densité ou encore leur indice de réfraction. Les teneurs élémentaires en carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre sont également déterminées via ces méthodes et peuvent être utilisées par la suite, par exemple, dans des modèles cinétiques de regroupement. Les techniques de caractérisation structurale sont plus adaptées, généralement, à la description des composés hydrocarbonés au sein de la matrice pétrolière, le niveau de traces auquel sont présents les composés hétéroatomiques ne pouvant être décrit.

Pour pallier, les techniques de caractérisation moléculaire ont pu apporter un niveau de détail moléculaire sur les familles hétéroatomiques. Les nombreux développements réalisés en GC, à la fois sur l'instrumentation et sur le retraitement des données ont permis d'améliorer considérablement la qualité et l'exhaustivité des chromatogrammes obtenus. L'émergence de la chromatographie bidimensionnelle a été source de nombreuses publications, couplée à la totalité des détecteurs usuels. Une information qualitative et quantitative a pu être obtenue sur les coupes légères à l'aide de cette technique, allant jusqu'au détail des différentes alkylations C₁, C₂, C₃, C₄₊ pour les différents composés azotés. Néanmoins, son application à l'analyse de produits lourds de type DSV ou VR a mis en évidence ses limites résolutives et l'apparition de continuum de produits non résolus. Pour répondre à la problématique d'analyse des DSV, d'autres approches ont été étudiées et la spectrométrie de masse très haute résolution semble être l'une des approches les plus prometteuses.

3. Utilisation de la spectrométrie de masse très haute résolution appliquée à la pétroléomique

La spectrométrie de masse est une technique analytique qui a pour objectif de mesurer l'intensité ionique en fonction des rapports m/z (masse sur charge) des composés d'un mélange. Une analyse par spectrométrie de masse est constituée de 3 étapes principales : l'ionisation du composé à l'aide d'une source d'ionisation sous vide ou à pression atmosphérique, la séparation des ions en fonction de leurs rapports m/z grâce à un analyseur de masse et enfin leur détection.

3.1. Spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS)

La spectrométrie de masse très haute résolution fait référence, par abus de langage, à l'utilisation d'analyseurs de masses très haute résolution de type Orbitrap et FT-ICR. Ces deux analyseurs se distinguent par leur capacité de séparation de pics (c'est-à-dire leur pouvoir résolutif) et leur capacité à identifier de manière très précise les pics en présence (leur précision en masse). Les pouvoirs résolutifs de l'Orbitrap et du FT-ICR/MS sont compris entre 400,000 et 1,000,000, quand la résolution d'un analyseur dit basse résolution de type quadripôle est comprise entre 1,000 et 2,000 et celle d'un temps de vol entre 10,000 et 60,000. L'analyseur utilisé dans le cadre de cette thèse étant un analyseur FT-ICR, la suite de cette étude se focalisera sur ce dernier. Dans cette configuration, la cellule ICR constitue à la fois l'analyseur de masse (séparation des ions produits en fonction de leurs rapports m/z) et le détecteur des ions.

3.1.1. Principales sources d'ionisation à pression atmosphérique

L'étape d'ionisation est cruciale dans le cadre d'une analyse par spectrométrie de masse. En effet, c'est l'étape préliminaire qui va permettre de transférer les analytes en phase gazeuse

sous forme d'ions, avant leur introduction au sein du spectromètre de masse. Seules les espèces ionisées seront alors détectées.

Il existe plusieurs techniques d'ionisation, plus ou moins douces en fonction des transferts énergétiques mis en jeu, et pouvant donc entraîner la présence ou l'absence de fragmentation. Trois mécanismes d'ionisation sont possibles, le transfert de proton, le transfert d'électron ou encore la capture d'électrons. Chacune des techniques d'ionisation possède ses propres spécificités, les rendant complémentaires [75]. Compte tenu de la grande complexité de la composition du pétrole brut, il n'existe pas de technique d'ionisation qui permette d'ioniser la totalité des composés présents en une fois [76].

Parmi les techniques d'ionisation douces disponibles sur le marché, trois d'entre elles sont couramment couplées aux analyseurs FT-ICR : l'électrospray (ElectroSpray Ionization, ESI), la photo-ionisation à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Photo Ionization, APPI), et l'ionisation chimique à pression atmosphérique (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI). Ces trois techniques possèdent des points communs, à savoir que chacune d'entre elles se déroule à pression atmosphérique et qu'elles sont également considérées comme douces, c'est-à-dire induisant peu ou pas de fragmentation [77]. Cette dernière information est importante, puisque l'ionisation électronique, par exemple, est un mode d'ionisation induisant une fragmentation importante des composés, produisant des motifs de fragmentation identiques pour des composés similaires (cas des paraffines par exemple) [61,78] et ne permettant pas toujours la visualisation de l'ion moléculaire. Il ne sera alors pas possible de différencier les composés originaux une fois ionisés, mais seulement d'en extraire une information par famille. Le fait que les techniques citées ci-dessus (ESI, APPI, APCI) n'induisent que peu ou pas de fragmentation est donc capital pour l'analyse de produits pétroliers qui contiennent peu d'hétéroéléments, puisqu'elles vont alors produire seulement des ions monochargés, dits moléculaires de formule M⁺⁻ et/ou pseudo-moléculaires de formules [M+H]⁺ ou [M-H]⁻. Ceci permet alors de pouvoir remonter à la composition élémentaire de chaque composé [79].

En fonction des échantillons à analyser, certaines sources semblent plus pertinentes que d'autres. En effet, un critère important à prendre en compte lors du choix d'une technique d'ionisation réside dans l'évaluation de la polarité de l'échantillon [80]. Si l'ESI ionisera de façon très efficace les composés polaires, ce n'est pas le cas de l'APPI ou APCI, qui ioniseront au contraire des composés plutôt apolaires à faiblement polaires. Ceci est une information clé pour l'analyse de produits pétroliers, à la fois constitués de composés polaires et apolaires. En effet, la sélection d'une technique d'ionisation pourra favoriser l'ionisation d'une classe de composés plutôt qu'une autre [79]. Un diagramme présentant le positionnement des différentes sources à pression atmosphérique en fonction des masses molaires des composés et de leur polarité est présenté en Figure 16.





3.1.1.1. Electrospray (ESI)

La source electrospray est une source d'ionisation inventée en 1984 qui permit à son inventeur John B. Fenn de co-obtenir le prix Nobel de Chimie en 2002. Ses travaux, pionniers en la matière [81], ont été couplés dès 1989 à la spectrométrie de masse [82]. Une représentation schématique est présentée en Figure 17.



Figure 17. Représentation schématique du mécanisme d'ionisation ESI [75]

Le principe de cette technique d'ionisation consiste à introduire l'échantillon sous forme liquide au sein d'un capillaire de silice ou métallique très fin soumis à une différence de potentiel élevée. Un nébulisat se forme alors grâce à l'application combinée d'un champ électrique et d'un courant gazeux (azote) au sein duquel les gouttelettes seront chargées positivement ou négativement en fonction de la différence de potentiel appliquée. En raison de l'attraction induite par une contre-électrode, les gouttelettes chargées vont s'accumuler à l'extrêmité de l'aiguille et former un cône allongé nommé cône de Taylor. L'utilisation d'un gaz (azote) chauffé à haute température va permettre d'évaporer le solvant et ainsi de réduire la taille des gouttelettes chargées jusqu'à ce que la densité de charge soit maximale (répulsion

électrostatique maximale à la limite de Rayleigh) et provoque la fission des gouttelettes par explosion coulombienne permettant d'obtenir des ions désolvatés. Il existe à ce jour différentes théories concernant les principes physico-chimiques régissant la dernière étape d'obtention des ions en phase gazeuse (Charged-Residue Model [83] or Ion-Evaporation Model [84]). Ces études mettent en avant la complexité de rationalisation des rendements d'ionisation de cette source d'ionisation et donc l'évaluation des effets de matrice des analytes au cours de l'ionisation électrospray.

Dans le cas d'une ionisation électrospray positive, nommée par la suite ESI(+), les ions formés sont chargés positivement. Par l'intermédiaire d'un transfert de proton, ces ions solvatés seront protonés par le solvant, sous la forme d'ions monochargés ou polychargés. En ESI(+), on produira des ions pseudo-moléculaires de type [M+H]⁺. En ESI(-) en revanche, on sera cette fois en présence d'ions chargés négativement qui seront déprotonés et de type [M-H]⁻. Des dimères ou des adduits (addition ou perte d'atomes ou de groupements d'atomes chargés Na⁺ ou I⁻) peuvent également être produits au cours d'une analyse électrospray.

L'ionisation des composés par électrospray étant influencée par les équilibres acido-basiques des composés en solution, l'environnement chimique des molécules est un facteur clé dans l'étude de ces molécules. Pour améliorer le rendement d'ionisation de l'électrospray, on peut ajouter des adjuvants de type acides volatils et non corrosifs dans le cas de l'électrospray positif qui vont permettre de favoriser la protonation des composés d'intérêt. Pour l'électrospray négatif, ce sont des bases qui vont favoriser la déprotonation des composés d'intérêt de type hydroxyde d'ammonium. Hughey et al. [3] ont néanmoins mis en évidence une décroissance de l'efficacité d'ionisation lorsque la quantité d'hydroxyde d'ammonium était trop importante (5%).

3.1.1.2. Ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI)

L'ionisation chimique à pression atmosphérique est une technique d'ionisation douce utilisée pour analyser les composés de polarité moyenne. L'échantillon est injecté à travers un capillaire en silice très fin donnant lieu à un aérosol de gouttelettes qui sont vaporisées au sein d'une sonde portée à haute température. Une tension élevée est appliquée sur une aiguille corona située à l'extrêmité du capillaire en silice. La tension élevée crée une décharge corona entraînant la formation d'un plasma d'ions à travers une série de réactions avec les molécules de solvant et le gaz vecteur (généralement de l'azote) [85]. Ensuite, par transfert de charge, les molécules de gaz sous forme de cations radicalaires (N₂^{+•}) vont ioniser à leur tour les molécules d'échantillon. Une représentation schématique est proposée en Figure 18 cidessous.



Figure 18. Schéma de fonctionnement d'une source APCI [75]

3.1.1.3. Photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI)

L'APPI est une source d'ionisation à pression atmosphérique relativement nouvelle et complémentaire à l'ESI et l'APCI dans le sens où elle va permettre d'ioniser les composés apolaires [85]. Cette technique d'ionisation est particulièrement pertinente pour les composés aromatiques apolaires car l'énergie des photons est suffisante pour ioniser les composés aromatiques sans ioniser les solvants hydrocarbures non aromatiques [86]. Un schéma est visible ci-dessous en Figure 19.



Figure 19. Schéma de fonctionnement d'une source APPI [85]

La première étape du mécanisme d'ionisation en APPI est la vaporisation de l'échantillon par chauffage. Ensuite, les composés vont être ionisés par des photons émis à l'aide d'une lampe UV (généralement à base de krypton Kr, argon Ar, ou Xénon Xr) si le potentiel d'ionisation (PI) des composés est inférieur à l'énergie de lampe, 10,2 eV pour le Kr par exemple [85]. Si certaines molécules ont un PI supérieur à celui du Kr, leur ionisation se fait de manière indirecte en ionisant tout d'abord le toluène (solvant de dilution des échantillons et dopant en APPI). Ce dernier va s'ioniser en interagissant avec un photon puis transfèrera sa charge aux analytes [75]. Dans les deux cas, les ions formés sont de type M⁺. En présence de solvants protiques (eau, méthanol par exemple), des échanges de protons peuvent avoir lieu,
transformant les cations radicalaires M^{+} en ions pseudo-moléculaires $[M+H]^+$ si l'affinité protonique de l'analyte est plus élevée pour le solvant protique (méthanol) [87].

3.1.2. Séparation et détection des ions

Les instruments disponibles sur le marché sont quasi-essentiellement des instruments hybrides. Ils sont constitués soit d'un piège ionique, soit d'un quadripôle suivi d'un second quadripôle faisant office de cellule de collision et d'une cellule ICR de géométrie variable contenue au sein d'un aimant supraconducteur de puissance variable.

Après l'étape d'ionisation, les ions sont transférés à l'aide de différents hexapôles qui agissent comme des guides d'ions vers un piège ionique ou un quadripôle. Le piège ionique, tout comme le quadripôle, peuvent alors intervenir en tant que filtre de masse (MS/MS) ou bien comme un guide d'ion (*RF only*, U=0). Leur principe de séparation des ions est basé sur la stabilité des trajectoires.

Le principe de fonctionnement du quadripôle repose sur l'application d'une tension continue afin de guider et d'attirer les ions vers la sortie du quadripôle et d'une tension alternative RF. Un quadripôle est constitué de deux paires d'électrodes hyperboliques diamétralement opposées. Chaque paire est alors portée à un même potentiel de signe opposé à l'autre paire d'électrodes créant ainsi un champ quadripolaire entre les deux électrodes de même potentiel. Ainsi, la trajectoire des ions devient oscillante du fait de l'application simultanée d'une composante continue (tension continue U, DC) et d'une composante sinusoïdale (tension alternative V, RF). Il existe une région de stabilité préférentielle de la trajectoire des ions pour un rapport m/z donné, dépendante à la fois de U et de V et qui est obtenue après résolution graphiques des équations de Mathieu. Ainsi, en fonction des paramètres U et V appliqués, certains ions pourront être guidés sélectivement ou bien l'ensemble des ions pourra être transféré. En mode MS, un rapport U/V constant est maintenu tout en faisant varier les tensions U et V ce qui aura pour conséquence que tous les ions de la gamme de masse sélectionnée soient alors séquentiellement guidés vers leurs zones de stabilité. Le balayage U/V permet alors la séparation des ions selon leurs rapports m/z. En mode MS/MS, certains ions sont sélectivement envoyés vers un second quadripôle plus court utilisé comme cellule de collision. Ces ions précurseurs aussi appelés ions parents peuvent être fragmentés dans la cellule de collision via un mécanisme d'activation des ions appelé Collision Induced Dissociation (CID) grâce à l'ajout d'un gaz de collision neutre (N₂). L'augmentation de l'énergie de collision permet l'accélération des ions à l'entrée de la cellule entraînant leur collision avec les molécules de gaz neutres et la fragmentation de ces ions ce qui produit des ions fragments. En mode RF only, qui est utilisé pour les instruments hybrides constitués de différents analyseurs successifs, la tension U appliquée est nulle tandis-que l'application d'une tension V permet de transmettre tous les ions contenus dans le quadripôle, d'où l'application en tant que guide d'ion.

Le piège ionique linéaire (LIT) est constitué d'un quadripôle au sein duquel deux électrodes d'entrée et de sortie sont également présentes aux extrêmités. Sous l'effet des radiofréquences appliquées sur les électrodes hyperboliques (champ quadripôlaire), les ions se mettent en mouvement et sont piégés grâce à l'application de tensions sur les électrodes aux extrêmités.

La résolution des équations de Mathieu permet à nouveau de déterminer les régions de stabilité des ions dépendantes de U et V. L'isolement d'ions d'intérêt a lieu via l'application d'un balayage de radiofréquences qui vont éjecter tous les ions à l'exception des ions dont les fréquences sont exclues du balayage. Ces ions précurseurs peuvent ensuite être fragmentés via l'application d'une énergie interne supplémentaire (tension de faible amplitude sur les électrodes hyperboliques) correspondant à la fréquence des ions d'intérêt. Ces ions entrent en collision avec les molécules de gaz neutre (ici, hélium) et se fragmentent par conversion de l'énergie cinétique en énergie interne (principe de la CID). Ainsi, au contraire du quadripôle, les ions peuvent être isolés et fragmentés au sein même du piège ionique.

Le nombre maximal d'ions contenu au sein du piège ionique est contrôlé (*Automatic Gain Control, AGC*) permettant d'envoyer successivement des paquets d'ions vers la cellule ICR. Un nouvel hexapôle guide alors les ions vers la cellule ICR. Le principe de la séparation des ions au sein d'une cellule ICR repose sur la force de Lorentz. L'ion constitue alors une particule chargée, et au sein d'un champ magnétique, cette particule va se mettre en mouvement. Son mouvement est la combinaison simultanée de la rotation cyclotronique induite par le champ magnétique, du mouvement induit par le piégeage des ions au sein du puits de potentiel et du mouvement magnétron (précession de l'ion le long du champ électrostatique) [88]. Un schéma représentant le complexe mouvement des ions au sein de la cellule ICR est proposé en Figure 20.



Figure 20. Schématisation du mouvement d'un ion au sein d'une cellule ICR proposé par Schweikhard et al.[89]. Les tirets correspondent au mouvement magnétron seul, les pointillés au mouvement des ions sous l'action du mouvement magnétron et du piégeage et le trait plein correspond au mouvement global des ions.

La cellule ICR va alors à la fois séparer et détecter les ions formés en fonction de leur fréquence de résonance. La résolution et la sensibilité sont directement impactées par la puissance de l'aimant, variant entre 5 et 21T.

Une représentation schématique d'une cellule ICR est proposée en Figure 21.



Figure 21. Schématisation des différentes électrodes de la cellule ICR [90]

Une cellule ICR est constituée de 4+2 électrodes, reliées 2 à 2. Les plaques de piégeage (Trapping plates) vont permettre de confiner les ions au sein de la cellule grâce à la formation d'un puits de potentiel. Dans un deuxième temps, les plaques d'excitation (*Excitation plates*) vont émettre une impulsion radiofréquence sur une large gamme de fréquence. L'énergie de l'impulsion va être absorbée par les paquets d'ions dont la fréquence cyclotronique de rotation est égale à la fréquence de l'impulsion. Ceci va provoquer leur mise en résonance et l'augmentation significative de leur rayon de rotation. Ce mouvement de résonance cyclique des paquets d'ions induit un courant alternatif sur les plaques de détection (Detection plates), proportionnel au nombre d'ions contenus dans le paquet. Un courant image est alors créé par le mouvement des électrons à travers la plaque qui vont vouloir venir neutraliser le paquet d'ions positifs approchant de la plaque. La mesure de ce courant image produit une onde sinusoïdale dont la fréquence est égale à la fréquence cyclotronique du paquet d'ions. Chaque paquet d'ions va produire sa propre sinusoïde, qui vont alors s'additionner et former un transient, la somme de toutes les sinusoïdes représentant la fréquence de chaque paquet d'ions [91]. Les équations de Lorentz présentées ci-dessous vont ensuite permettre le calcul des rapports m/z:

$$F_{Lorentz} = qv \times B \tag{Eq. 5}$$

$$F_{Lorentz} = ma = \frac{m (r \times \omega_c)^2}{r} = qv \times B$$
 (Eq. 6)

$$\omega_C = \frac{qB}{m} \tag{Eq. 7}$$

Où ω_c représente la fréquence cyclotronique de l'ion, q la charge de l'ion, B l'intensité du champ magnétique, v la vitesse de l'ion et m la masse de l'ion. La fréquence cyclotronique de l'ion est donc inversement proportionnelle à la masse de l'ion mesuré, et cette relation mathématique permettra, à partir des fréquences mesurées, d'accéder aux rapports m/z des ions.

3.2. Pétroléomique

La spectrométrie de masse haute résolution est un outil de choix pour l'identification individuelle des composés présents dans des matrices complexes, telles que les coupes GO ou DSV [2]. En effet, les autres techniques analytiques de caractérisation moléculaire disponibles ne permettent pas d'obtenir un degré d'information suffisamment élevé pour décrire au mieux ces échantillons. Les techniques de type chromatographie gazeuse (GC) ou liquide (HPLC) permettent de séparer les échantillons en fonction de leur polarité (fractionnement Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes, SARA) ou de leurs températures d'ébullition (distillation simulée) mais l'accès aux compositions élémentaires individuelles de chaque composé au sein des DSV n'est pas permis.

Les composés contenant 20 carbones ou davantage génèrent un nombre plus que conséquent de compositions élémentaires et d'isomères que la chromatographie n'est pas en mesure de séparer. Le couplage de la chromatographie, notamment gazeuse, avec la masse est un outil intéressant mais qui ne permet pas d'analyser les composés lourds dont les températures d'ébullition sont supérieures à 400°C [92]. Le développement de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle a permis de séparer encore davantage les composés mais n'a pas non plus permis l'identification des composés lourds du fait de la présence de coélutions importantes dues à la faible résolution de la méthode [71].

Tous les analyseurs en masse ne sont pas équivalents pour répondre à la problématique. Les analyseurs de masse basse résolution de type quadrupole ou piège d'ions sont souvent associés à un système d'introduction de type chromatographie pour réaliser une pré-séparation des composés. C'est cette séparation des composés en ligne avant l'introduction dans le spectromètre de masse qui pose souvent problème car la résolution chromatographique n'est pas suffisamment élevée pour séparer tous les composés [79]. De même, ces analyseurs de masse ne permettent pas d'obtenir une résolution en masse suffisamment élevée pour distinguer individuellement chaque composé au sein d'une matrice aussi complexe que les coupes lourdes du pétrole.

Les analyseurs de masse de type secteur magnétique ou temps de vol sont plus performants en terme de résolution et de précision que les analyseurs cités précédemment, néanmoins ils ne permettent pas non plus la description suffisante des composés [2]. Si la résolution est suffisamment grande pour permettre, en théorie, la distinction des familles de composés, ceci n'a lieu que sur des échantillons qui ont déjà subi un fractionnement préalable de type SARA (Saturés Aromatiques Résines Asphaltènes). De plus, les sources d'ionisation couplées usuellement à ces analyseurs sont dites dures et entraînent la fragmentation des composés, rendant impossible l'identification des composés originels hors hydrocarbures.

Le FT-ICR/MS se positionne alors de façon naturelle pour caractériser les coupes lourdes du pétrole. En effet, c'est le seul analyseur de masse qui permet d'obtenir à la fois une résolution suffisamment élevée (variant en fonction de la puissance de l'aimant utilisé) pour séparer tous les pics tout en présentant une justesse remarquable de mesure de masse permettant l'identification de la majorité des composés présents dans les spectres de masse. En effet, la différenciation d'un ${}^{12}C_3$ d'un ${}^{32}SH_4$ en ESI, séparés de seulement 3,4 mDa, et la séparation

d'un M^+ comportant un ¹³C d'un $[M+H]^+$ comprenant seulement des ¹²C en APPI, séparés de 4,5 mDa sont des pré-requis indispensables au développement de la pétroléomique. La séparation des pics ${}^{12}C_3/{}^{32}SH_4$ à l'aide d'un FT-ICR/MS équipé d'un aimant de 9,4T est visible en Figure 22.



Figure 22. Séparation du doublet ¹²C₃ / ³²SH₄ dans un spectre de masse de produit pétrolier [2].

Marshall et al. [93] ont été les pionniers du développement du FT-ICR/MS en 1974 et n'ont eu de cesse depuis de faire évoluer cet appareil. Ils ont également été les premiers à définir le terme de pétroléomique [2,79] qui désigne le domaine de recherche consistant à mettre en regard la composition chimique du pétrole avec ses propriétés et réactivités. Plus récemment, Gutiérrez-Sama et al. [94] et Palacio-Lozano et al. [95] ont également proposé des revues des dernières évolutions de la pétroléomique.

La pétroléomique se base sur le concept de continuum de produits pétroliers introduit par Boduszynski [30] et présenté dans la Figure 23 ci-dessous :



Figure 23. Modèle de Boduszynski [30].

Ce modèle met en évidence l'existence d'un continuum de produits au sein duquel les compositions sont continues en termes de poids moléculaire, structure et présence d'hétéroatomes (N, S, O) en fonction des différentes fractions distillées. Par exemple, pour un même point d'ébullition, l'addition d'un hétéroatome sur la molécule diminue de 2 à 3 unités le nombre de carbones, et l'addition d'un second hétéroatome diminue d'encore 2 à 3 unités ce nombre de carbones. Ce modèle permet alors de faire le lien, par exemple, entre la composition chimique et la masse moléculaire ou bien les températures de points d'ébullition des différentes coupes.

En fonction de la source d'ionisation utilisée, différentes familles chimiques pourront être mises en évidence. Un travail conséquent a été conduit afin d'étudier l'apport que les différentes techniques d'ionisation pouvaient apporter, permettant de réaliser dans certains cas une spéciation des différentes familles hétéroatomiques. En parallèle, l'évolution de l'instrumentation a permis d'améliorer encore davantage la précision de mesure et le pouvoir résolutif des instruments FT-ICR/MS. De plus, l'utilisation d'outils graphiques de type diagrammes de Kendrick ou diagrammes de van Krevelen a facilité la compréhension du grand nombre de données générées. Enfin, le développement de couplages du FT-ICR/MS à d'autres techniques de caractérisation structurale ou bien à la chromatographie gazeuse ou liquide ont permis de compléter les résultats jusqu'alors obtenus, permettant de caractériser davantage la matrice pétrolière.

3.3. Apport des différentes techniques d'ionisation

Différentes techniques d'ionisation sont mentionnées dans la littérature, telles que l'électrospray (*ESI*), la photo-ionisation à pression atmosphérique (*APPI*), l'ionisation chimique à pression atmosphérique (*APCI*), la sonde d'analyse de solides à pression atmosphérique (*ASAP*) ou encore l'ionisation par désorption laser (*LDI*). Dans la suite de ce rapport, un focus sera porté sur les techniques ESI et APPI puisqu'étant les deux techniques les plus utilisées pour caractériser les composés hétéroatomiques dans des produits pétroliers.

3.3.1. Electrospray (ESI)

Hughey et al. [96] furent parmi les premiers à coupler la source électrospray au FT-ICR/MS en 2002 pour l'analyse de produits pétroliers. Leurs études conduisirent à la résolution de 11 000 pics au sein d'une même acquisition en électrospray positif d'un pétrole brut Sud-Américain, faisant du spectre de masse obtenu le plus complexe jamais acquis à l'époque.

Dès 2002, l'équipe du MagLAB [3] a perçu la complémentarité de l'électrospray négatif et positif et du FT-ICR/MS pour caractériser les espèces hétéroatomiques problématiques présentes dans les pétroles bruts, se focalisant dans un premier temps sur les coupes légères. Ils ont ainsi pu ioniser sélectivement les espèces azotées neutres ainsi que les acides naphténiques à l'aide d'acquisitions en électrospray négatif. Leurs précédentes études avaient déjà permis, à l'aide d'acquisitions en électrospray positif, d'ioniser les espèces azotées basiques, responsables de l'inhibition des catalyseurs utilisés en hydrotraitement via l'analyse d'un gazole mélange 50/50 de SR et LCO [97]. Ils ont notamment pu montrer que les familles –N1 et –N2 étaient résistantes à cet hydrotraitement. Les familles oxygénées acides et azotées

ont ainsi été caractérisées au niveau moléculaire, néanmoins, concernant les familles soufrées, seules celles dites mixtes (type NS, NS₂, OS ou encore OS₂) ont été identifiées. L'histogramme représentant l'intensité relative des différentes classes hétéroatomiques ainsi qu'une partie des spectres de masses obtenus sont présentés en Figure 24 :



Figure 24. (A) Différentes classes hétéroatomiques déterminées par ESI(-)-FT-ICR/MS sur 3 échantillons de gazoles d'origines différentes. (B) Mise en évidence d'espèces azotées de la classe –N1 réfractaires à l'hydrotraitement dans les gazoles processés (visible en bas de la figure) [97]

Par la suite, leurs travaux se sont étendus à l'analyse de coupes lourdes de type distillats sous vide [92]. Ils ont, entre autres, pu suivre l'évolution des compositions de constituants polaires hétéroatomiques en fonction de la température de distillation pour des distillats légers, moyens et lourds. L'accès aux masses moléculaires, au nombre de formules brutes différentes et par conséquent aux différentes classes hétéroatomiques, au nombre d'insaturations et d'alkylation des différents composants a permis de mettre en évidence leur lien direct avec la température de distillation. En effet, tous ces différents paramètres ont été observés évoluant à la hausse à mesure que la température de distillation augmentait. Un recoupement de ces différents paramètres entre les fractions légères à lourdes des distillations a été noté, validant le concept de continuum de produits introduit par Boduszynski avec un décalage vers un nombre de carbones plus important pour les fractions plus lourdes.

L'ESI montre néanmoins ses limites lorsqu'une caractérisation des produits soufrés est souhaitée. Les familles soufrées de type thiophéniques ne sont en effet pas suffisamment basiques ou acides pour permettre leur analyse directe après ionisation électrospray positive ou négative ce qui nécessite une méthylation préalable des composés.

De ce fait, Liu et al. [98] ont proposé une méthodologie pour l'analyse de ces composés soufrés, se focalisant sur les sulfures. Ils ont en effet réalisé une oxydation sélective de produits pétroliers, conduisant à la formation d'espèces de type oxyde de sulfures plus polaires. Ceci leur a alors permis d'accéder aux classes hétéroatomiques soufrées de type -S1 ou -S2. Ils ont par la suite utilisé avec succès cette méthodologie pour l'analyse de fractions issues de résidus atmosphériques, obtenues à l'aide d'une extraction avec un fluide supercritique [99]. Ceci leur a permis de mettre en évidence la facilité de conversion des

espèces –S1 peu aromatiques ainsi que la meilleure réactivité d'hydrogénation des espèces – S2, plus aromatiques.

3.3.2. Photo-ionisation à pression atmosphérique (APPI)

L'APPI est une technique d'ionisation complémentaire à l'ESI car elle va permettre d'ioniser les composés très peu polaires. De ce fait, l'APPI est largement utilisée pour la caractérisation de composés aromatiques par FT-ICR/MS. Purcell et al. [86] ont été les premiers en 2006 à démontrer son intérêt pour l'ionisation de composés pétroliers à la fois apolaires et polaires, au contraire de l'ESI. En effet, comme décrit précédemment, l'electrospray ionise les composés soit basiques soit acides, ce qui exclue l'analyse directe des composés aromatiques mais également les composés soufrés, pourtant de grand intérêt. Néanmoins, cette source d'ionisation produit des spectres complexes contenant à la fois des ions radicalaires et protonés, et ionise un plus grand nombre de composés (jusqu'à 5 fois plus de composés observés qu'en ESI).

Cette découverte a ouvert la voie à d'autres études sur la spéciation du soufre dans les produits pétroliers à l'aide de l'APPI. Purcell et al. [100] ont étendu leur étude à la comparaison de la spéciation soufrée réalisée par APPI et au couplage de la dérivation par méthylation, condition préalable nécessaire à l'ionisation ESI (*Me-ESI*), utilisée auparavant pour caractériser les produits soufrés. Ceci est visible en Figure 25 :



Figure 25. Comparaison des plots DBE=f(nC) obtenus pour la classe S1 (gauche) et N1S1 (droite) en fonction des deux sources d'ionisation utilisées (Me-ESI en haut et APPI en bas) [100].

La pertinence de l'APPI pour l'ionisation de composés lourds est particulièrement visible pour la classe S1 puisqu'elle donne lieu à l'identification de composés aux DBE compris entre 10 et 30, pour un nombre de carbones entre 20 et 45. En Me-ESI, seuls les composés aux DBE compris entre 0 et 12, pour un nombre de carbones compris entre 30 et 45 sont identifiés. Ils ont ainsi pu montrer la plus large ionisation des composés soufrés lourds (de DBE supérieur à 10) à l'aide de l'APPI ainsi que la constance de cette ionisation à travers l'augmentation d'alkylation et d'aromaticité. La Me-ESI reste néanmoins la technique d'ionisation privilégiée pour l'ionisation des petites molécules, au faible nombre de carbones et faible aromaticité. Des publications plus récentes se sont également intéressées à l'analyse de DSV par APPI. La connaissance des distributions des températures d'ébullition des DSV est une information clé, permettant de qualifier ce DSV comme léger, moyen ou encore lourd. De façon classique, ces températures d'ébullition sont obtenues par distillation simulée via chromatographie gazeuse. Si cette méthode est tout à fait satisfaisante pour encadrer les valeurs des températures d'ébullition des différentes coupes, elle ne permet en revanche pas d'avoir accès aux compositions chimiques détaillées du pétrole au sein des différentes classes d'ébullition.

En ce sens, Wang et al. [101] ont cherché à caractériser ces compositions chimiques par FT-ICR/MS, dans le but de les coupler aux données prédites de températures d'ébullition. Ils ont alors analysé un DSV ainsi que ses 8 fractions issues d'une distillation par APPI(+)-FT-ICR/MS. A l'aide de la distribution en DBE et en nombre de carbones obtenue par FT-ICR/MS pour chaque fraction aux températures d'ébullition connues, ils ont pu créer un modèle de corrélation permettant de calculer la température d'ébullition d'un composé organique, contenant un nombre de carbones compris entre C_{10} et C_{50} .

3.3.3. Complémentarité des sources ESI et APPI

Purcell et al. [102] ont comparé les résultats obtenus par ESI(+/-) et par APPI(+) sur des composés aromatiques azotés. Ils ont pu réaliser une spéciation des espèces azotées en un seul spectre APPI. En effet, les composés azotés neutres apparaissaient sous forme d'ions moléculaires M⁺⁺ tandis-que les composés azotés basiques étaient présents sous forme d'ions pseudo-moléculaires [M+H]⁺, en raison d'une différence d'affinité protonique pour le solvant protique. A l'inverse, pour réaliser cette spéciation en electrospray, deux acquisitions étaient nécessaires, une en mode positif pour caractériser les espèces azotées basiques, et une en mode négatif pour caractériser les espèces neutres. Ils ont également pu observer une plus large couverture de tous les DBE en APPI(+), néanmoins, les plus faibles et forts DBE sont mieux décrits en ESI, de même qu'une sensibilité plus importante est apportée par l'ESI, comme visible en Figure 26.



Figure 26. Distribution des DBE au sein de la classe N1 déterminée par APPI(+), ESI(-) et ESI(+) [102]

Les études de Zhang et al. [103] ont démontré la complémentarité de l'ionisation ESI et APPI, en comparant quatre types d'ionisation : ESI(+), ESI(-), Me-ESI(+) et APPI(+) sur des fractions de résidus sous vide. La conclusion de cette étude a mis en exergue la nécessité de combiner ces différentes sources pour fournir une information plus complète des composés présents dans les produits lourds. En effet, si l'APPI(+) permet d'avoir accès à une information globale de tous les composés présents, la description détaillée des familles azotées est apportée par l'ESI(+/-) de par ses plus grandes sensibilité et spécificité.

3.3.4. Conclusion sur les différentes sources d'ionisation

Les différentes sources d'ionisation utilisées dans la littérature pour l'analyse de produits pétroliers possèdent leurs propres spécificités, les rendant complémentaires. Le choix d'une source d'ionisation adaptée est ainsi primordial en fonction de la famille chimique visée. Dans le cadre de cette étude qui porte sur l'analyse de molécules comportant des hétéroatomes, deux sources d'ionisation se distinguent. En effet, l'ESI et l'APPI, de par leur spécificité et la sensibilité qu'elles peuvent apporter, sont particulièrement adaptées pour caractériser, respectivement, les molécules azotées et soufrées. Le Tableau 7 ci-dessous présente un récapitulatif des familles préférentiellement ionisées à l'aide de ces deux sources d'ionisation.

Tableau 7. Familles préférentiellement ionisées en fonction de la source d'ionisation. Une source classée
«+++» est particulièrement adaptée pour ioniser la classe de composés, «++» est moins adaptée mais peut tout
de même être utilisée et «-» indique que les composés ne sont pas ionisés via cette technique.

Fomillos	Sources d'ionisation			Domorouog	
гашиев	ESI+	ESI-	APPI+	Kemarques	
Azotés basiques	+++	-	++		
Azotés neutres	-	+++	++		
Oxygénés acides	-	+++	++		
Oxygénés neutres	++	-	++	Forme sodique (ESI+)	
Soufrés aromatiques	-	-	+++		
Soufrés non aromatiques	++	-	-	Méthylation nécessaire	
Hydrocarbonés aromatiques	-	-	+++		
Métaux : Ni, V	++	-	++	R>400k	

3.4. Acquisition des spectres

Plusieurs équipes ont cherché à faire évoluer la géométrie de la cellule ICR dans le but d'améliorer sa capacité de détection. En effet, le confinement nécessaire des ions à l'aide d'un champ électrique entraîne l'apparition d'effets d'espace de charge et le déphasage progressif du signal. Pour pallier ce déphasage, l'application d'un champ électrique hyperbolique est privilégiée et Nikolaev et al. [104] ont créé une cellule au sein de laquelle un potentiel harmonique règne. Leurs résultats sont particulièrement remarquables puisque le plus grand pouvoir résolutif jamais observé avec un aimant de 7T a été obtenu. Nagornov et al. [105] ont étudié l'impact de l'utilisation d'une cellule de type NADEL (*Narrow Aperture Detection ELectrodes*). Cette cellule diffère d'une cellule classique par l'inclusion de deux électrodes étroites et plates au lieu de deux électrodes de dimension standard. Des performances similaires, voire supérieures à celles obtenues avec une cellule classique ont été observées. L'intérêt de cette cellule porte alors sur les nouveaux développements pouvant à présent être effectués, comme par exemple l'implémentation de deux électrodes supplémentaires pour réaliser une détection quadrupolaire des ions. C'est précisément ce sur quoi Cho et al. [106] ont travaillé, réalisant pour la première fois une analyse de brut pétrolier sur un FT-ICR/MS doté d'un aimant de 7T et d'une cellule de détection quadrupolaire. Une résolution moyenne de 1,500,000, comparable à celle d'un instrument doté d'un aimant plus puissant a été observée. De plus, un faible taux de pics non résolus et une erreur des moindres carrés partiels moyenne inférieure à 160 ppb ont prouvé la pertinence d'une telle cellule pour l'analyse de produits très complexes tels que les produits pétroliers.

La résolution proposée par le FT-ICR/MS étant directement proportionnelle à la puissance de l'aimant, la construction d'aimants toujours plus puissants reste un défi. Récemment, un aimant de 21T a été pour la première fois couplé à un FT-ICR/MS par Smith et al. [107] pour l'analyse de mélanges extrêmement complexes dont notamment un distillat lourd Canadien, connu pour être la fraction pétrolière la plus complexe. Sans surprise, le nombre de pics résolus (et donc de formules brutes attribuées) a fortement augmenté par comparaison avec la même analyse réalisée sur un FT-ICR/MS doté d'un aimant de 9,4T. Autre bénéfice de l'utilisation du 21T, l'erreur en masse sur l'attribution d'une formule brute est considérablement réduite, d'un facteur 2 à 3 pour l'ensemble des produits analysés. Ceci est visible en Figure 27 ci-dessous :



Figure 27. (A) Evolution du nombre d'attributions de formules élémentaires proposées par un FT-ICR/MS pourvu d'un aimant de 9,4T et un pourvu d'un aimant de 21T. (B) Evolution de l'erreur en masse d'attribution (RMS) en fonction de l'aimant utilisé [107].

Néanmoins, la puissance de l'aimant est également proportionnelle à son coût, déjà très élevé pour des aimants de 7T. De nombreuses études se sont alors focalisées sur le retraitement des signaux pour parvenir à augmenter la résolution des pics à iso-puissance d'aimant.

3.5. Retraitement des résultats

3.5.1. Retraitement des signaux

La mesure du courant image induit par les ions produit une onde sinusoïdale dont la fréquence est égale à la fréquence cyclotronique du paquet d'ions. Chaque paquet d'ions va produire sa propre sinusoïde, qui vont alors s'additionner et former un transient, la somme de toutes les sinusoïdes représentant la fréquence de chaque paquet d'ions.

Le signal enregistré représente donc une donnée de sortie complexe, composée d'une partie magnitude (ou partie réelle) et d'une partie phase (ou partie imaginaire), de la forme suivante :

$$F(t) = \sum_{n=1}^{N} K_n \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \cdot \cos(\omega_n t + \varphi_0) \operatorname{avec} 0 \le t \le T$$
(Eq. 8)

Avec : N le nombre de sinusoïdes, K le facteur d'échelle proportionnel au nombre d'ions, t le temps d'acquisition, ${}^{\phi_0}$ le décalage de phase initial quand les ions sont transférés dans la cellule, ω_n la fréquence de rotation cyclotronique des ions et τ_n l'amortissement des ions dû aux collisions avec le gaz résiduel.

Le mode magnitude est celui utilisé par défaut, et consiste à tracer les fréquences en fonction de la composante magnitude de la transformée de Fourier (somme vectorielle de tous les signaux enregistrés). Le mode absorption consiste lui à tracer les fréquences en fonction de la partie réelle de la transformée de Fourier et son utilisation permet d'obtenir un meilleur pouvoir résolutif, une meilleure précision en masse et un meilleur ratio signal sur bruit. La fréquence spectrale obtenue après transformée de Fourier contient des amplitudes composées à la fois des angles de magnitude et de phase des fréquences de tous les composés. Afin d'obtenir un spectre en mode absorption, la composante réelle du spectre complexe (exprimée comme le vecteur de la composante magnitude et de l'angle phasé dans la forme polaire) doit être considérée. Cependant, lorsque l'acquisition débute le signal de tous les ions n'est pas enregistré avec un angle égal à 0 au sein de la cellule et différents angles de phase sont observés. Ceci donne lieu à un décalage de phase en raison de l'excitation non simultanée des ions et au délai entre excitation et détection, pouvant ainsi induire une distorsion de pic et nécessite alors une correction de phase. Ainsi, une fonction de correction de phase est calculée et appliquée à chaque fréquence sur l'ensemble du spectre.

Néanmoins, après correction de phase, il a été montré qu'un affinement des pics et une amélioration de la résolution d'un facteur compris entre $\sqrt{3}$ et 2 pouvaient être obtenus avec le mode absorption [91,108,109]. Un exemple des résultats obtenus par Cho et al. [106] est présenté en Figure 28 :



Figure 28. (A) Evolution du pouvoir résolutif du FT-ICR/MS pourvu d'une cellule de détection quadrupolaire en mode magnitude ou absorption. (B) Evolution de l'erreur en masse relevée par analyse APPI(+)-FT-ICR/MS réalisée en mode absorption pour le même échantillon [106].

De nombreuses études ont alors porté sur la recherche d'un algorithme de correction de phase permettant d'utiliser le mode absorption plutôt que le mode magnitude. Kilgour et al. [110] ont créé un algorithme, connu sous le nom d'Autophaser, qui permet de corriger le décalage de phase observé et d'obtenir rapidement le mode absorption du spectre. La détermination d'une équation permettant d'obtenir le mode absorption pur par Qi et al. [108] leur a permis d'observer une amélioration de résolution d'un facteur 2, d'une amélioration de la justesse en masse de mesure également d'un facteur 2 et enfin d'une amélioration du rapport signal sur bruit de $\sqrt{2}$. La correction de phase a également été appliquée par Qi et al. [109] sur les acquisitions réalisées sur un FT-ICR/MS pourvu d'une nouvelle cellule dite dynamiquement harmonisée. Cette nouvelle cellule permet, via une meilleure harmonisation du champ électrique de prolonger le transient, et par conséquent d'améliorer la résolution du spectre. L'addition de l'utilisation du mode absorption a permis d'améliorer grandement la résolution, la justesse et le rapport signal sur bruit observés.

La détermination du bruit de fond est également un paramètre important. Généralement, une valeur arbitraire de signal sur bruit (S/B) est choisie, mais les spectres complexes obtenus en FTMS ne se prêtent pas toujours à une évolution de S/B linéaire tout au long du spectre. Schuhmann et al. [111] ont utilisé dans le cadre d'une étude lipidomique, une méthode de détermination du bruit de fond dépendante du signal, plus efficace que via la fixation arbitraire d'un seuil de bruit. Ceci a été possible à l'aide d'un algorithme de filtration par taux de répétition (*Repetition Rate Filtering, RRP*). Zhurov et al. [112] ont mis en place une méthode de seuillage du bruit de fond basée sur l'analyse de la distribution d'intensité logarithmique des pics à la fois issus du bruit et de l'échantillon, directement adaptée à l'analyse de produits pétroliers par FT-ICR/MS.

Après avoir déterminé le bon niveau de bruit de fond, un peak picking est effectué, qui consiste à définir les pics observés parmi les signaux enregistrés. Cette étape cruciale peut faire l'objet de l'utilisation d'un filtre pour écarter les pics générés par des artefacts. Kanawati et al. [113] se sont intéressés aux artefacts générés par la troncature des transients obtenus par FT-ICR/MS. La méthodologie développée a permis la reconnaissance et l'élimination automatique des artefacts générés parmi le signal.

Enfin, une dernière étape de recalibration interne peut avoir lieu avant visualisation des résultats obtenus. Kozhinov et al. [114] ont proposé une méthodologie de recalibration itérative pour les spectres obtenus par Orbitrap, adaptable pour les spectres FT-ICR/MS. Après une première attribution de formules brutes du spectre, une estimation de la fonction de calibration est réalisée via un algorithme qui prend en compte l'erreur en masse calculée sur les pics monoisotopiques issus d'une série homologue en fonction de l'intensité des pics. Les pics d'une famille très intense sont utilisés comme calibration à la fois en masse est alors recalibré sur la base de la nouvelle fonction de calibration à la fois en masse et en intensité. Cette procédure est menée de façon itérative, jusqu'à obtenir une fonction de recalibration satisfaisante. Ce type de recalibration leur a permis d'obtenir une erreur des moindres carrés partiels en moyenne inférieure à 300 ppb ce qui est assez remarquable. L'évolution de la précision en masse est présentée en Figure 29.



Figure 29. Evolution de la précision en masse observée du spectre de masse initial, du spectre de masse recalibré à partir des valeurs de m/z et enfin du spectre de masse recalibré à partir de l'intensité des pics [114].

Par comparaison avec la recalibration basée uniquement sur les rapports m/z, on observe une diminution très significative de l'erreur en masse, davantage centrée autour de la valeur de 0 ppm.

Pour retraiter ces données, il existe aussi la possibilité de diviser le spectre en intervalles de masse pour obtenir une meilleure description des échantillons. Krajewski et al. [115] ont ainsi acquis un spectre APPI(+)-FT-ICR/MS par intervalles de 20 Da sur une longueur totale de 1000 Da. Cette segmentation en masse a mené à l'identification de 126 264 pics en un seul spectre. En plus d'un nombre de pics identifiés 3 fois supérieur par rapport à une acquisition classique, une amélioration du rapport signal sur bruit a été observée, avec jusqu'à 1200% d'augmentation pour le segment 1000-1100 Da. Plus récemment, Barrow et al. [116] ont proposé une nouvelle approche nommée OCULAR permettant de travailler à une résolution constante de 3,000,000 tout au long de la gamme de masse. Ils ont ainsi réalisé l'acquisition d'un spectre de masse entre m/z 260-1505 en réalisant des segments de 20 Da. Ils ont ensuite

fait varier le temps d'acquisition de chaque segment (et donc d'enregistrement du transient) afin de maintenir une résolution constante. L'algorithme RHAPSO a ensuite été utilisé pour réunir les segments [117]. Ainsi, 48 heures étaient nécessaires pour enregistrer l'ensemble du spectre au sein duquel 244 779 pics ont été identifiés avec une résolution moyenne de $3,12x10^6$ et une erreur en masse moyenne inférieure à 0,11 ppm. Des espèces particulièrement complexes ont été identifiées pour la première fois et une amélioration sans précédent des cartographies DBE=f(#C) a été proposée, comme visible en Figure 30.



Figure 30. Cartographies DBE=f(#C) de différentes classes hétéroatomiques [116].

3.5.2. Outils de visualisation des données

Le grand nombre de données générées au sein même d'une analyse pétrolière par FT-ICR/MS a longtemps été un frein au développement de cette technique pourtant très puissante. De nombreux outils se sont néanmoins développés par la suite, permettant d'appréhender et de traiter toutes ces données.

Le concept du défaut de masse de Kendrick a été inventé par Edward Kendrick en 1963 [118], et a permis de créer une échelle de masse où les radicaux –CH₂ sont espacés d'unités de masse de 14,00000 Da. Ainsi, les ions qui ne diffèrent que par une ou plusieurs unités –CH₂ possèdent le même défaut de masse et peuvent être regroupés au sein d'une même famille, constituant une série homologue de composés. Une représentation graphique peut ensuite être mise en place, où chaque ligne correspondra à une série homologue où les composés seront successivement séparés d'une unité –CH₂. Hsu et al. [119] ont été les premiers à utiliser le

principe du défaut de masse de Kendrick pour l'analyse par LC/MS de matrices hydrocarbonées en 1992. Hughey et al. [120] ont ensuite démontré son efficacité pour réduire le grand nombre de variables engrangé par l'analyse FT-ICR/MS, comme illustré en Figure 31.



Figure 31. Représentation graphique du défaut de masse en fonction de la masse nominale de Kendrick après sélection des composés azotés, mettant en évidence l'identification et la séparation des familles NO, NO₂ et N [120].

Une variante de la représentation du défaut de masse de Kendrick est la représentation du DBE en fonction du nombre de carbones. Cette représentation est particulièrement utile pour visualiser les données FT-ICR/MS de produits pétroliers et est utilisée de façon quasisystématique dans le cadre d'études pétroléomiques. Elle permet l'identification directe de groupes de familles au sein des classes hétéroatomiques. En effet, en fonction des valeurs calculées de DBE, on peut attribuer les familles correspondantes et visualiser leur distribution en fonction du nombre de carbones des composés. La famille des dibenzothiophènes, par exemple, possède des DBE compris entre 9 et 11, et peut être identifiée sur la représentation graphique tel que l'ont fait Muller et al. [121], présenté ci-dessous en Figure 32.



Figure 32. Evolution du DBE en fonction du nombre de carbones pour la famille S1 au sein d'un gazole [121].

3.6. Complémentarité de la FT-ICR/MS et des outils de caractérisation structurale

Le couplage des données FT-ICR/MS à celles issues d'autres techniques analytiques est plébiscité dans la littérature dans le but d'affiner les résultats obtenus par FT-ICR/MS.

3.6.1. Combinaison des données FT-ICR/MS et de la mobilité ionique

La montée en puissance de l'apport de la mobilité ionique dans les études protéomiques a attiré l'attention des pétroliers [122–124]. Le principe de séparation des composés par mobilité ionique repose sur les différences de rapports surface/charge des ions en phase gazeuse. Sous l'effet d'un champ électrique, ces ions vont ainsi dériver au sein d'une cellule de mobilité et seront ralentis par un débit de gaz appliqué à contre-courant via des collisions avec les molécules de gaz neutres. Le temps de dérive (ou mobilité K₀) de deux isomères et leurs sections efficaces de collision (*Collision Cross Section*, CCS) seront ainsi théoriquement différentes avec les molécules de gaz neutres.

Il existe différentes technologies d'analyse par mobilité ionique conventionnelles opérées sous champ statique : Drift Tube IMS (*DTIMS*), Differential Mobility Analyzer (*DMA*) ou sous champ dynamique : Field Asymmetric IMS (*FAIMS*), Traveling Wave IMS (*TWIMS*) ou encore Trapped IMS (*TIMS*). La technologie TIMS est la technique de mobilité ionique la plus récente et diffère des autres technologies de mobilité ionique puisque l'inverse de la mobilité est mesurée, étant alors égale à $1/K_0$ [125]. Les principes théoriques reliés à la séparation des ions seront décrits plus en détail dans le Chapitre 2. De façon moins conventionnelle, la mobilité cyclique ionique (*c-IMMS*) a également été introduite suivant le principe de la TWIMS [126].

En raison de la fréquence d'acquisition relativement rapide et de la haute résolution nécessaire, la mobilité ionique est presque systématiquement couplée à un analyseur temps de vol (*Time of Flight*, ToF). Le principe de l'analyseur temps de vol est de mesurer le temps nécessaire à un ion pour parcourir l'ensemble d'un tube de vol sous vide poussé et atteindre le détecteur qui est relatif à sa vitesse, directement proportionnelle à son rapport m/z. En effet, le temps de vol est proportionnel à la racine carrée du rapport m/z et de la longueur (d) et la tension d'accélération (U) appliquée à l'entrée du temps de vol, il est alors possible de discriminer les ions en fonction de leurs rapports m/z à l'aide de l'équation 9 suivante :

$$t = \frac{d}{\sqrt{2U}} \times \sqrt{\frac{m}{z}}$$
(Eq. 9)

Les analyseurs temps de vol sont généralement composés de trois parties, la première étant une zone d'extraction des ions, la seconde étant une zone d'accélération perpendiculaire et la troisième étant une zone de vol libre sous vide poussé. Les deux premières zones permettent de compenser la dispersion spatiale initiale des ions avant leur transfert dans la zone de vol. Un réflectron est généralement utilisé pour les analyseurs haute résolution et permet de compenser l'élargissement des pics dû à la dispersion initiale en énergie cinétique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la résolution en masse.

Un prototype de tims-FT-ICR/MS (Bruker) a récemment été installé dans le laboratoire de Carlos Afonso (COBRA, Rouen) dans le but de coupler la mobilité ionique à la résolution sans équivalent de la FT-ICR/MS mais n'a pas encore fait l'objet de publications.

Fernandez-Lima et al. [122] ont utilisé la technologie DTIMS en parallèle de la FT-ICR/MS dans le but d'apporter une dimension de caractérisation structurale à l'analyse de bruts pétroliers. Les analyses de mobilité ionique ont été effectuées par *Laser Desorption Ionization*-IM-ToF et les données FT-ICR/MS ont été acquises avec une source APPI sur 3 échantillons différents correspondant à des bruts légers, moyens et lourds. Néanmoins, la plus faible résolution du ToF n'a pas permis d'obtenir une information détaillée sur les mobilités réduites pour l'ensemble des classes hétéroatomiques. Farenc et al. [124] ont réalisé une étude comparative de 4 différentes sources d'ionisation à pression atmosphérique en amont d'une séparation IM-ToF sur 2 DSV avant et après hydrotraitement avec la technologie TWIMS. Les résultats ont été très satisfaisants pour la source ESI, néanmoins, ils ont dû faire face au même problème de résolution limitée du ToF rencontré par Fernandez-Lima et al. et n'ont pas pu séparer les espèces isobares hydrocarbonées et soufrées après ionisation par ASAP, APCI et APPI. Ceci est illustré en Figure 33 :



Figure 33. Mise en évidence du manque de résolution de l'IM-TOF sur le pic 330,263 Da, présent à la fois sur la charge (A) et sur l'effluent d'hydrotraitement (B) [124].

Farenc et al. [127] ont également proposé un indicateur portant sur la largeur à mi-hauteur du pic de mobilité ionique (*Full Width at Half-Maximum*, FWHM) permettant d'estimer le nombre d'isomères non résolus contenus sous le pic. Ceci a permis de visualiser la diminution

du nombre d'isomères au cours de l'hydrotraitement dans des travaux ultérieurs proposés par Le Maître et al. [128].

Récemment, Cho et al. [126] ont utilisé la technologie de mobilité ionique cyclique (*cIMMS*) afin d'isoler sélectivement certains ions avec une fenêtre de 0,1 Da pour les fragmenter par la suite dans le but de réaliser de l'élucidation structurale. Cette fenêtre d'isolation réduite ouvre alors de nouvelles perspectives pour réaliser des expériences de fragmentation ciblées.

3.6.2. Apport de la fragmentation

Plusieurs travaux ont également porté sur le développement de la 2D-FT-ICR/MS, ou spectrométrie de masse en tandem, MS/MS, se basant sur les résultats de Marshall qui a démontré en 1984 qu'il était possible de désactiver le mouvement cohérent des ions de façon sélective pour certains paquets d'ions au sein de la cellule ICR en inversant la phase de la tension d'excitation [129]. La MS/MS est obtenue par l'activation d'ions précurseurs via leur dissociation ou leur réaction qui permet ensuite l'analyse des ions produits à la suite de ces réactions. Trois types de MS/MS sont utilisées communément : la CID, l'UVPD (*Ultra-Violet Photo Dissociation*) et l'IRMPD.

L'IRMPD, pour Infra Red MultiPhoton Photo Dissociation est une technique de photodissociation via le bombardement infrarouge de plusieurs photons sur l'échantillon [130]. L'irradiation infrarouge va entraîner le chauffage doux de l'échantillon sans nécessité d'utiliser du gaz, permettant de détecter les ions produits rapidement après leur dissociation et n'induisant pas de changement du vide au sein de la cellule ICR. Podgorski et al. [131] ont utilisé les propriétés de l'IRMPD pour analyser un produit lourd désasphalté (C7-DAO). Après fractionnement de la coupe lourde à l'aide d'une méthode HPLC basée sur la séparation des composés en fonction du nombre de cycles aromatiques, deux sous-produits ont été obtenus, une fraction C5 soluble (partie malténique, C5-Soluble C7-DAO) et une fraction C5 insoluble (partie asphalténique, C5-Insoluble C7-DAO). La MS/MS a été utilisée dans ce cadre afin d'identifier la structure des noyaux aromatiques. Après ionisation à l'aide d'une source de type AP/LIAD-CI, pour Atmospheric Pressure Laser-Induced Acoustic Desorption-Chemical Ionization, l'utilisation de l'IRMPD a permis d'identifier le motif structural, à savoir île ou bien archipel, constitutif des noyaux aromatiques. Ainsi, à iso-DBE, les asphaltènes sont plus aromatiques et plus axés île (insolubles) et les maltènes sont moins aromatiques et plus axés archipel (solubles). Cette méthodologie a également été utilisée par Chacon-Patiño et al. [132,133].

Le Maître et al. [128] ont analysé un distillat sous vide et deux effluents par FT-ICR/MS et ont effectué des expériences de fragmentation CID sur certaines molécules identifiées comme réfractaires par analyse FT-ICR/MS seule. Ils ont ainsi pu proposer des structures de molécules possibles au vu des spectres de fragmentation obtenus et mettre en avant le caractère très alkylé mais peu aromatique des molécules azotées dans les effluents (longues chaînes au lieu de chaînes ramifiées). Les résultats obtenus pour l'effluent le plus hydrotraité sont présentés en Figure 34.



Figure 34. (A) Spectre de fragmentation du composé C₂₈H₂₈N₁⁺ de l'effluent le plus hydrotraité. (B) Graphique DBE=f(#C) correspondant. (C) Distribution en atomes de carbone de l'ion fragment majoritaire [128].

3.6.3. Apport de la chromatographie liquide

La chromatographie liquide haute performance, HPLC, peut également être utilisée en amont d'une analyse FT-ICR/MS. Ce type d'analyse permet de séparer les molécules présentes dans un échantillon au sein d'une phase stationnaire et d'une phase mobile en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. Deux types de configuration sont possibles, la polarité de phase normale ou bien la polarité de phase inversée. Une configuration en phase normale est généralement constituée d'une phase stationnaire polaire, et d'une phase mobile apolaire, alors qu'une configuration à polarité de phase inversée est constituée d'une phase stationnaire apolaire et d'une phase mobile polaire. Les produits pétroliers sont généralement analysés en HPLC en phase normale, car une grande partie de ces derniers n'est pas soluble dans les phases mobiles polaires utilisées en phase inverse [134–136]. Il existe différents types de colonnes qui sont généralement constituées de phases de silice greffées. En fonction de la séparation souhaitée, le choix des greffons est alors prépondérant puisqu'il va permettre de développer des interactions chimiques particulières (π - π , hydrophobicité, π -stacking...) pour attirer spécifiquement certains composés et ainsi modifier leur rétention.

Lababidi et al. [134] ont comparé pour la première fois les résultats obtenus par couplage direct de l'HPLC au FT-ICR/MS (approche *online*) et par analyse des fractions obtenues au préalable des analyses FT-ICR/MS (approche *offline*), en utilisant une source APLI, ionisation laser à pression atmosphérique. L'inconvénient principal de l'approche online est la contrainte de temps d'acquisition LC associée. En effet, un temps d'acquisition trop long entraîne une perte de résolution chromatographique, tandis qu'un temps d'acquisition trop court empêche l'acquisition de transients suffisamment longs en FT-ICR/MS, limitant fortement la résolution des spectres de masse. Une comparaison des résultats obtenus pour les deux approches lors de l'analyse de la classe S1 d'un produit pétrolier est présenté en Figure 49.



Figure 35. Comparaison du nombre de formules brutes de la famille S1 attribuées pour les deux approches offline et online au cours de l'élution [134].

Par la suite, ils ont couplé l'HPLC-online à un FT-ICR/MS, en utilisant 4 sources d'ionisation différentes : ESI, APPI, APCI et APLI dans le cadre de l'analyse d'un produit pétrolier [137]. Le but de l'introduction de l'HPLC online était de limiter le nombre d'ions présents puisqu'un trop grand nombre d'ions peut entraîner des phénomènes de compétition d'ionisation et d'effets de charge au cours de l'ionisation. La séparation chromatographique à l'aide d'une colonne polaire a donné lieu à deux pics, fonction de la polarité croissante des composés. L'utilisation de 4 méthodes d'ionisation différentes et complémentaires a permis de caractériser de façon exhaustive les composés présents, tout en limitant le phénomène de suppression d'ions à l'aide de la séparation HPLC. Les spécificités des sources ont été évaluées en terme de nombre de constituants uniques identifiés, c'est-à-dire du nombre de pics identifiés uniquement avec la source d'ionisation d'intérêt.

Quelques auteurs ont également utilisé la RPLC dans une approche hors ligne, tel que Sim et al. [138], dans le but d'obtenir 4 fractions en utilisant une colonne de type cyano-propyl. L'analyse FT-ICR/MS des fractions obtenues a permis d'identifier les facteurs régissant l'ordre d'élution en phase inverse, à savoir le nombre de carbones des composés ainsi que leur aromaticité.

3.7. Corrélation des données FT-ICR/MS et de la GC×GC

D'un point de vue global, les données issues du FT-ICR/MS et de la GC×GC ne fournissent pas la même sélectivité. La GC×GC permet de caractériser de façon plus sensible les composés alkylés et dotés de peu de cycles, tandis que la FT-ICR/MS va être plus à même de détecter les composés fortement aromatiques mais est peu sélective envers les dérivés alkylés [139]. De nombreux articles exploitant la complémentarité des données FT-ICR/MS et chromatographiques ont été publiés pour l'analyse de gazoles ou bien de DSV, et quelques exemples sont illustrés ci-dessous [121,139–141].

Combinaison des données FT-ICR/MS et GC×GC pour l'analyse des composés soufrés dans les GO

L'inconvénient majeur associé à l'analyse pétrolière par FT-ICR/MS est la difficulté de quantification des différents composés au sein de la matrice, du fait des différences d'efficacités d'ionisation relevées [142]. Pour pallier cette problématique, Muller et al. [121] ont utilisé les données de quantification déterminées par GC×GC de composés soufrés contenus dans 3 gazoles en tant que références pour comparer les valeurs obtenues par FT-ICR/MS. La quantification de chacune des familles de composés soufrés a été effectuée par GC×GC. La similarité des profils de distribution entre les données GC×GC et les spectres FT-ICR/MS a permis de réaliser une normalisation de la distribution en carbone des données FT-ICR/MS, allant jusqu'à C₂₀ (nombre de carbones maximal résolu par GC×GC). L'influence du solvant de dilution du gazole et du choix de la source d'ionisation sur l'efficacité d'ionisation utilisée, aucune ne fournit de relation strictement linéaire entre l'efficacité d'ionisation et le DBE du composé. Les facteurs de réponses ont été appliqués à un troisième gazole dans le but de comparer les valeurs de quantification obtenues par GC×GC et par FT-ICR/MS après correction, également en Figure 36B.



Figure 36. Influence du solvant de dilution et de la source d'ionisation sur l'abondance relative des familles majoritaires au sein des composés (A) ¹¹⁶. Comparaison des teneurs obtenues par GC×GC et de celles obtenues par FT-ICR/MS (sources APPI et ESI après méthylation notée MeESI) après correction à l'aide des facteurs de réponse (B) [121].

Il a été observé une différence de 15% entre les valeurs GC×GC et celles obtenues par APPI, et moins de 5% entre les valeurs GC×GC et celles obtenues par MeESI, ce qui est assez encourageant pour la poursuite d'autres études. Il a néanmoins été précisé par les auteurs que la MeESI ne serait pas utilisable dans le cadre d'analyse de fractions plus lourdes (DSV, VR...) car elle ne permet pas l'ionisation de composés dont les valeurs de DBE sont supérieures à 23.

• Combinaison des données FT-ICR/MS et GC×GC-SCD pour le suivi de procédés de traitements GO

Pour faire face aux restrictions en soufre des gazoles imposées par la législation, les pétroliers doivent mettre en place des processus de plus en plus développés pour désulfurer les bruts. Un processus alternatif à celui de l'hydrodésulfuration a été étudié par Adam et al. [140] : la

désulfuration oxydante. Ils ont combiné les données issues de la GC×GC-SCD et de l'APPI(+)-FT-ICR/MS pour suivre l'échantillon de gazole au cours des 3 étapes constituant le processus de désulfuration oxydante (oxydation, extraction et polissage). Ils ont alors pu observer la conversion des espèces soufrées (benzothiophène, dibenzothiophène, benzonaphtothiophène) en leurs équivalents sulfoniques à l'aide de la GC×GC-SCD, présentée en Figure 37 :



Figure 37. Chromatogrammes GC×GC-SCD obtenus pour les espèces non oxydées (A) et les espèces oxydées (B) [140].

Les données FT-ICR/MS ont apporté des informations complémentaires sur les dérivés alkylés des composés sulfonés, non identifiables par GC×GC-SCD. Un suivi qualitatif et quantitatif a été réalisé, mettant en évidence la conversion quasi-totale des espèces soufrées d'intérêt en sulfones, tout en éliminant également la grande majorité des espèces azotées sans toutefois induire d'effet sur les espèces hydrocarbonées. Des résultats très prometteurs ont été obtenus, puisqu'une élimination des espèces réfractaires à l'HDS comme les dibenzothiophènes a été observée, tout en conservant les espèces réactives de type thiophènes et benzothiophènes. Ce processus est présenté comme étant moins coûteux et moins contraignant à mettre en place que l'HDS classique, mais également orthogonal, car présentant des mécanismes de sélectivité opposés à ceux de l'HDS. Il pourrait donc être utilisé en complément de l'HDS pour améliorer la désulfuration des gazoles.

3.8. Conclusion

Les études pétroléomiques relatées dans la littérature font appel à des spectromètres de masse très puissants mais également très coûteux. Le développement d'outils de retraitement du signal via notamment l'utilisation du mode absorption et la mise en place de procédures de recalibration interne ont permis d'améliorer significativement le pouvoir résolutif et la précision en masse des FT-ICR/MS dotés d'un aimant de faible puissance, sans apporter de modification instrumentale coûteuse. Ceci le rend alors d'autant plus adapté pour faire face au défi que constitue la caractérisation de la matrice pétrolière, qui nécessite l'utilisation d'outils analytiques très performants.

Les résultats, peu nombreux mais prometteurs de corrélation des données FT-ICR/MS avec la chromatographie gazeuse bidimensionnelle confortent la stratégie de recherche proposée dans

cette thèse qui vise la corrélation de ces des deux techniques dans le but de proposer une méthodologie quantitative d'analyse des gazoles et des DSV.

4. Outils chimiométriques et statistiques

La chimiométrie est une discipline qui consiste à développer des outils mathématiques et statistiques pour extraire l'information issue d'un flux massif de données. Depuis quelques années, elle est associée de manière quasi-systématique aux études métabolomiques [143], protéomiques [144] ou encore pétroléomiques [145]. Ce type d'études générant un nombre plus que conséquent de variables, l'utilisation d'outils chimiométriques permet de trier et d'extraire les informations pertinentes au sein de ces milliers de variables. D'un point de vue vocabulaire, en prenant l'exemple d'un spectre de masse, les intensités relevées pour chaque rapport m/z sont souvent définies comme étant des variables, et les différents échantillons analysés constituent des individus. Parmi les outils chimiométriques disponibles, l'analyse en composantes principales (ACP), la régression des moindres carrés partiels (PLS-R) ou encore l'analyse en clusters hiérarchiques (HCA) sont parmi les plus utilisés pour analyser des données d'analyse moléculaire.

4.1. Analyse en composantes principales (ACP)

La description des échantillons se fait aisément à l'aide d'outils de type ACP, ce qui en fait l'outil chimiométrique le plus utilisé [146]. Cette méthode statistique, mise au point par Pearson en 1901, a depuis été retravaillée par Hotelling [147] puis par Wold [148]. C'est une technique non supervisée qui ne nécessite pas d'avoir des informations préalables sur le système étudié. Elle a de nombreuses applications telles que l'exploration et la description d'un set de données, l'utilisation en tant qu'étape préliminaire pour nettoyer les données, l'identification des outliers ou encore l'identification de groupes.

Le principe de l'ACP réside dans le fait que toute l'information est contenue dans l'étude des similarités entre individus. La variance est souvent utilisée pour mesurer cette similarité et pour caractériser la dispersion de la variabilité entre les différents individus. Pour ce faire, les individus sont projetés dans un nouveau système de coordonnées dont les axes sont appelés composantes principales (CP). Ainsi, la variance est décrite par des CP qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales reflétant la projection de la variance des individus sur ces nouveaux axes. Les composantes principales sont orthogonales ce qui permet d'éviter la redondance d'informations.

L'efficacité de l'ACP est basée sur la maximisation de la variance entre les individus et est évaluée par les pourcentages de variance expliquée. Chaque combinaison linéaire contient les variables originales qui sont pondérées de coefficients appelés loadings. Chaque individu est ainsi décrit par une combinaison linéaire des composantes principales pondérées par des coefficients appelés scores selon l'équation suivante (10) :

$$X = T.P' + E \tag{Eq. 10}$$

Où X représente la matrice de données (de dimension N x P avec N le nombre d'individu et P le nombre de variables), T correspond aux scores de la matrice (de dimension N x A avec A le nombre de CP considérées), P' correspond à la transposition de la matrice des loadings (de dimension P x A) et E correspond à la variance résiduelle (de dimension N x P) soit le bruit. Dans le cas où trois composantes principales sont sélectionnées (A=3), une schématisation de l'équation du modèle est proposée en Figure 38 :



Figure 38. Modèle ACP en considérant 3 composantes principales

Le but est de maximiser la variance de la matrice X de sorte que la matrice de variancecovariance soit diagonalisée. Des vecteurs propres sont calculés en fonction des directions de chaque composante principale de même que des valeurs propres qui correspondent à l'inertie capturée par chaque composante principale.

Afin de sélectionner le nombre de composantes principales incluses dans le modèle, plusieurs critères sont considérés : l'évolution du pourcentage de variance exprimée en fonction du nombre de CP, les valeurs propres et l'exploitation des cartes factorielles et loadings plots. Des représentations graphiques sont utilisées pour visualiser le modèle ACP : des cartes factorielles sont principalement utilisées permettant de visualiser les scores des individus en fonction des composantes principales. De façon similaire, les loadings plots permettent de visualiser la distribution et le poids des variables pour une composante principale donnée.

Eide et Zahlsen [149] ont utilisé l'ACP dans le but de décrire les dissimilitudes présentes au sein de plusieurs échantillons après analyse par LC/ESI-MS ainsi que d'évaluer la répétabilité de ces analyses. Les variables utilisées ont été les intensités des différents pics, qui ont été normalisées par rapport à une constante pour chaque individu, puis centrées. L'utilisation de l'ACP a permis d'obtenir une empreinte des différents échantillons, comparables entre eux, et celle-ci est présentée en Figure 39.



Figure 39. Carte factorielle PC1-PC2 obtenue par Eide et Zahlsen [149] sur les 10 réplicats des 4 individus différents.

Le score plot a permis de mettre en évidence la séparation des 4 échantillons (A, B, C et D) sur le plan PC1 et PC2, reflétant la pertinence des descripteurs utilisés pour décrire la variance entre les individus. Elle a également été utile pour évaluer la répétabilité des 10 réplicats : en effet, les différents réplicats sont projetés très proches les uns des autres sur le score plot obtenu, ce qui est caractéristique de la bonne répétabilité des analyses LC/ESI-MS.

La suite de leurs travaux a porté sur la mise en place d'une méthode standardisée d'analyse de produits pétroliers par LC/MS [150]. Ici également, les variables utilisées ont été les intensités des différents pics, normalisées par individu puis centrées. L'ACP a alors été utilisée comme moyen de visualisation de différences entre les différentes conditions opératoires, principalement la tension de fragmentation et le type de phase mobile utilisé. 3 échantillons ont été analysés (deux bruts de la mer du Nord, dénommés *GFA* et *GLI*, et un brut asiatique dénommé *ASC*) et l'utilisation de l'ACP leur a permis d'identifier les conditions optimales.

L'ACP a été utilisée par Corilo et al. [151] pour identifier le réservoir responsable d'une fuite de pétrole ayant entraîné une marée noire. Des échantillons issus de deux réservoirs différents, prélevés sur une durée de plus de 2 ans ont été analysés par ESI(-)-FT-ICR/MS. Les intensités relatives des différentes classes hétéroatomiques ainsi que les distributions de DBE ont été extraites, *zero-filled* (un zéro a été indiqué en cas de valeur manquante) et utilisées comme variables d'entrées pour analyse multivariée. Plusieurs ACP ont été successivement réalisées, dans un premier temps pour extraire les classes hétéroatomiques pertinentes (N et NS), dans un second temps pour évaluer l'évolution de la variance temporelle de ces classes (NS étant la seule classe stable au cours du temps) et enfin afin de comparer les échantillons collectés au cours de la marée noire et identifier le réservoir à l'origine de la fuite.

La bonne additivité entre plusieurs échantillons de bruts pétroliers de mer du Nord a été vérifiée par Witt et Timm [152] par deux méthodes, la NNLS (*Non-Negative Least Squares*[153]) et par ACP, après analyse par APPI(+)-FT-ICR/MS. Trois bruts ont ainsi été mélangés à hauteur de 10-10-80%, 33-33-33% et 45-35-20%, et les 3 bruts purs (A, B et C) ont également été analysés. La méthode NNLS est basée sur les changements d'intensités relatives des différentes classes de composés au sein des individus et a été comparée aux

résultats expérimentaux. Par comparaison à la méthode NNLS, les variables utilisées pour ACP sont les rapports *m/z* des pics présents dans toutes les listes de pics des 5 à 6 réplicats réalisés. L'ACP s'est révélée plus efficace pour déterminer les compositions théoriques que la NNLS. Une très bonne précision entre les valeurs expérimentales et valeurs théoriques a été constatée, où un groupement des valeurs théoriques et valeurs mesurées a été observé pour chacun des trois mélanges, ainsi qu'une bonne répétabilité des analyses (regroupement des réplicats). Une erreur relative moyenne de 4% entre les valeurs théoriques des ratios de mélange et les valeurs expérimentales a été observée sur l'ensemble des individus, bien moins importante que celle obtenue par NNLS. Ces résultats confortent l'emploi de méthodes multivariées telles que l'ACP pour caractériser des mélanges au sein de produits bruts. Une approche similaire avait également été utilisée par Jiang et al. [154] sur des données ESI(-)-FT-ICR/MS.

Plus récemment, Bhosale et al. [155] ont utilisé l'ACP pour relier l'acidité totale des bruts aux valeurs de TAN via l'étude des classes O1, O2, O3 et O4. Ainsi, ils ont montré que la mesure du TAN pourtant utilisée au niveau international comme indicateur standardisé n'est reliée qu'aux molécules de la classe O2 et O4 alors que les molécules de type O1 et O3 influent également sur l'acidité totale de l'échantillon et donc sur son potentiel caractère corrosif.

4.2. Classement des échantillons

Plusieurs méthodes existent pour regrouper les échantillons en fonction de leurs similarités. La plus utilisée d'entre elles est l'HCA, Hierarchical Cluster Analysis, pour classification ascendante hiérarchique. L'HCA est une méthode de classification non supervisée qui permet de créer des clusters qui regroupent les individus qui sont similaires entre eux tout en favorisant la création de clusters les plus différents possibles. L'algorithme de classification inclut plusieurs étapes au sein desquelles les individus sont séparés en deux classes en fonction de leur degré de similarité. Des partitionnements sont créés au sein des classes et sont ordonnés hiérarchiquement. En ce but, une première partition est créée dans laquelle les classes contiennent uniquement un seul individu. Ensuite, une seconde partition est créée en fusionnant deux classes de l'étape précédente en minimisant le critère d'agrégation. Enfin, la seconde étape est réalisée de manière itérative jusqu'à ce qu'une unique classe contenant tous les individus soit obtenue. Il existe différentes possibilités pour calculer le degré de similarité entre les individus aussi appelé critère d'agrégation telles que la distance euclidienne, la distance de Mahalanobis ou encore le critère de Ward. Le critère de Ward est le plus utilisé. L'objectif de cette méthode est de minimiser l'inertie intra-classes au cours de l'agrégation de deux groupes c'est à dire la dispersion des individus au sein des classes (hétérogénéité de groupe). Lorsque deux groupes sont fusionnés ensemble, l'inertie intra-classes sera augmentée d'un certain niveau appelé distance de Ward. Cette distance dépend à la fois de la distance entre les centres de gravité des classes et du nombre d'individus dans les deux classes. A chaque étape de l'algorithme, la distance de Ward est calculée et les deux classes pour lesquelles la distance de Ward calculée est la plus faible sont fusionnées ensemble. Pour visualiser ce partitionnement, un dendrogramme est souvent utilisé.

Les travaux du groupe de Schmitt-Kopplin [156] portaient sur l'analyse environnementale des polluants de l'air par ESI(-)-FT-ICR/MS. 8 échantillons de neige récoltés à plusieurs endroits de Moscou ont ainsi été analysés, et l'étude de similarités/différences entre ces échantillons a été effectuée à l'aide d'une HCA basée sur le critère de corrélation de Pearson. Il convient néanmoins de noter que ce type d'analyse nécessite généralement une base d'individus plus conséquente. Les variables sélectionnées ont été les masses des différents pics et les intensités correspondantes, permettant d'identifier 3 clusters. L'HCA obtenue corrélée à la cartographie des endroits de prélèvements est présentée en Figure 40 avec 3 clusters A1, A2 et A3. Le premier consistait majoritairement en composés de type CHOS (présence d'esters sulfurés générés par l'oxydation de composés soufrés). Le second cluster contenait les composés de type CHO (composés hydrocarbonés oxydés, O2 et O3) et des séries homologues CHNO (composés oxydés issus des NOXs-Nitrogen Dioxydes-). Enfin, le troisième cluster contenait les composés de type CHO en plus petite proportion (acides aliphatiques, cétones et aldéhydes) et des composés spécifiques CHNO (dérivés azotés de PAH-Poly Aromatic Hydrocarbons-). Ils ont ensuite pu corréler ces clusters, de façon non ciblée, aux conditions environnementales auxquelles les échantillons avaient été exposés, les reliant par exemple, aux épisodes de pollution fréquents dans les régions de prélèvements.



Figure 40. HCA obtenue sur les échantillons prélevés à différents endroits de Moscou [156].

Comme précisé précédemment, l'ACP peut être une étape préliminaire avant l'application d'autres outils statistiques. Hur et al. [145] ont été les premiers à exploiter les données d'analyses pétrolières de APPI(+/-)-FT-ICR/MS via des outils chimiométriques en 2010. 20 échantillons, notés Xi (i=1 à 20), ont été analysés en triplicat à l'aide d'une source APPI, utilisée en modes positif et négatif. Pour une même valeur de rapport m/z, les intensités des 3 réplicats ont été normalisées par rapport à la somme des intensités de la liste de pics, de sorte à obtenir des intensités relatives, et constituent les variables. Pour chaque mode d'acquisition, les résultats obtenus pour les 20 individus ont été compilés dans un tableau unique, dont un extrait est présenté ci-dessous en Figure 41 :

m/z	X01	X02	X03	X19	X20
366.27917	0.0118 (±0.0004)	0	0.0079 (±0.0006)	0.0041 (±0.0006)	0
366.29173	0.0058 (±0.0003)	0.0042 (±0.0010)	0.0082 (±0.0003)	0.0056 (±0.0010)	0.0062 (±0.0002)
366.31554	0.0279 (±0.0012)	0.0042 (±0.0005)	0.0098 (±0.0007)	0.0069 (±0.0007)	0.0042 (±0.0004)
366.31919	0.0067 (±0.0008)	0	0.0044 (±0.0005)	0.0045 (±0.0004)	0
366.32796	0.1145 (±0.0037)	0.0812 (±0.0004)	0.0853 (±0.0021)	0.0932 (±0.0010)	0.0851 (±0.0002)

Figure 41. Extrait du tableau compilé des différents échantillons analysés. La variable indiquée est l'intensité relative du pic correspondant au rapport *m/z* indiqué [145]. Un zéro indique que le pic n'a pas été identifié dans l'échantillon d'intérêt. L'écart-type associé à la mesure des 3 réplicats est indiqué entre parenthèses.

Sur les Figure 42 sont présentées la superposition du score plot CP1-CP2 et de leurs loadings respectifs :



Figure 42. (A) Superposition des loading et score plots obtenus, mettant en évidence la corrélation directe entre le groupe 1 et les composés identifiés appartenant aux familles S1 et S2. (B) Superposition des loading et score plots obtenus, mettant en évidence la corrélation directe entre le groupe 2 et les composés identifiés appartenant aux familles HC, O1 et O2.

L'analyse ACP des données APPI(+) a permis de mettre en évidence 3 groupes distincts, dont la séparation peut être expliquée par leur composition. En effet, en réalisant par exemple un focus sur les familles S1 et S2, on observe que celles-ci sont en grande majorité regroupées dans le groupe 1 sur le loading plot (Figure 42A). Les familles HC, O1 et O2 étaient quant à elles, majoritairement concentrées dans le groupe 2 (Figure 42B). Enfin, le groupe 3 regroupait les familles restantes, à savoir les azotées de type N1 et N1O1.

Les groupes mis en évidence par ACP ont ensuite fait l'objet d'HCAs, visibles en Figure 43.



Figure 43. (A) Dendrogramme obtenu pour les familles S1 et S2 [145]. (B) Dendrogramme obtenu pour les familles HC, O1 et O2.

Le dendrogramme obtenu par HCA sur les familles soufrées (Groupe 1) fait apparaître deux sous-groupes, séparés en fonction de la teneur en soufre de l'échantillon (Figure 43A). Les dendrogrammes obtenus sur les familles HC, O1 et O2 ont quant à eux permis d'observer une séparation qui a pu être reliée à la teneur en vanadium de l'échantillon (Figure 43B).

Un autre point intéressant de leur étude est l'effet des zéros dans la matrice ACP. En effet, ils ont choisi d'attribuer la valeur zéro à un pic non référencé dans l'échantillon, et ces valeurs auraient pu fausser l'analyse de variance réalisée. Afin de tester cette hypothèse, ils ont comparé les ACP obtenues sur l'ensemble de la matrice (incluant des valeurs 0 pour des pics non présents dans tous les individus) et sur une matrice plus restreinte ne contenant que des pics qui présentent des intensités non nulles. La similarité des deux ACP leur a permis de réfuter l'hypothèse d'influence des 0 dans la construction de l'ACP. La même méthodologie avait été appliquée aux données APPI(-)-FT-ICR/MS.

Chiaberge et al. [157] ont comparé les propriétés de l'ACP et de l'HCA pour caractériser et classer 14 échantillons pétroliers, provenant de différentes sources géographiques (Italiennes et Asiatiques). Au sein même de ces différentes sources, plusieurs individus provenaient de différents puits. L'analyse en triplicat par APPI(+)-FT-ICR/MS des individus a donné lieu à une matrice unique où les intensités relatives correspondant à une même formule brute ont été moyennées pour chaque individu sur les 3 réplicats. Les formules brutes dont les intensités relatives étaient inférieures à 0,5% ont été écartées de la liste car jugées non significatives. Pour chacune des méthodes chimiométriques utilisées, plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier les variables sélectionnées. Dans chacun des cas, les intensités relatives des pics attribués ont été choisies comme variables, dans un premier temps en considérant l'ensemble des formules brutes identifiées, puis dans un deuxième temps en extrayant uniquement sur les formules brutes correspondant à des molécules soufrées (S1, S2, N1S1...). Les méthodes de visualisation de données classiques, telles que la description par famille chimique (1, N1,

N1S1...) et le tracé des DBE en fonction du nombre de carbones n'ont pas permis de classer les échantillons. En revanche, l'HCA s'est révélée plus efficace, comme visible en Figure 44A, en considérant l'ensemble des formules brutes :



Figure 44. (A) HCA réalisée sur l'ensemble des formules brutes [157]. (B) ACP réalisée sur l'ensemble des formules brutes. Légende : Ax : bruts italiens du Sud provenant du même puits. B1 : brut italien du Sud provenant d'un autre puits que Ax. Cx : bruts italien du Nord provenant du même puits. D1, E1 et F1 : bruts italiens du Sud-Est provenant de 3 puits différents. K1, L1 : bruts asiatiques provenant de 2 puits différents.

Concernant les individus issus de puits italiens, l'HCA a donné lieu au regroupement des bruts italiens issus de la région Nord (individus Cx) en un seul cluster, tandis que les bruts italiens du Sud provenant de 2 puits différents étaient relativement éloignés sur le dendrogramme (individus Ax et B1). Il en va de même pour les 2 échantillons asiatiques, assez éloignés l'un de l'autre (individus K1 et L1). Quel que soit le set de données considéré (totalité des pics, pics communs aux 14 échantillons ou pics de molécules soufrées), le même type de classement a été observé, indiquant que la séparation par HCA n'est pas uniquement basée sur la présence ou l'absence de pics d'intérêt, mais prend plutôt en compte les différences d'intensités relatives des formules brutes communes à tous les échantillons. L'application de l'ACP a donné lieu à des résultats similaires à ceux d'HCA, visible en Figure 44B, ce qui a conforté le classement établi par HCA, qui a donc bien lieu en fonction des différentes origines géographiques des échantillons et des puits desquels ils sont extraits.

4.3. Analyse PARAFAC

Afin d'appréhender des matrices multi-dimensionnelles, les analyses de type PARAFAC (*Parallel Factor Analyis*) sont particulièrement utiles du fait de l'avantage du second-ordre qui permet de réaliser des analyses quantitatives et de prédire des concentrations [158,159]. Elles sont principalement utilisées pour analyser des matrices excitation/émission de spectroscopie de fluorescence ou dans le cadre d'analyses de type GC/MS ou LC/MS [160–162].

L'analyse PARAFAC (Parallel Factor Analysis) est une généralisation de l'ACP à des matrices d'ordre supérieur (3, 4...). Le principe clé de PARAFAC est ainsi similaire à celui de l'ACP puisque l'objectif est de décomposer les données en différentes contributions

distribuées sur plusieurs composantes. La différence entre l'ACP et PARAFAC est que la décomposition a lieu sur des composantes trilinéaires quand des composantes linéaires sont utilisées en ACP. Ainsi, la décomposition d'une matrice d'ordre 3 par PARAFAC est obtenue par trois matrices de loadings A, B et C avec des éléments a_{if} , b_{jf} , et c_{kf} . La décomposition trilinéaire est ainsi obtenue en minimisant la somme des carrés des résidus e_{ijk} présentée dans l'équation 11 suivante :

$$x_{i,j,k} = \sum_{p=1}^{P} a_{i,p} \, b_{j,p} c_{k,p} + e_{i,j,k} \tag{Eq. 11}$$

Où $x_{i,j,k}$ correspond au *ijk^{ème}* élément de la matrice X et *p* correspond au nombre de composantes sélectionnées. Ce modèle peut également être écrit à l'aide de notations tensorielles présentées dans l'équation 12 :

$$X = \sum_{p=1}^{p} a_p \otimes b_p \otimes c_p \tag{Eq. 12}$$

Ici, a_p , b_p et c_p sont les p^{èmes} colonnes des matrices de loadings A, B et C. Une représentation graphique de la décomposition tenant compte de deux composantes (p=2) est présentée en Figure 45.



Figure 45. Décomposition d'un modèle PARAFAC à deux composantes

Afin d'évaluer le nombre optimal de composantes, le critère de core consistency est utilisé basé sur le paramètre CORCONDIA. Ce paramètre permet de vérifier si les données sont correctement modélisées par une décomposition trilinéaire PARAFAC pour un nombre donné de composantes correspondant à une valeur de core consistency maximale de 100%.

Mirnaghi et al. [161] ont utilisé la spectroscopie de fluorescence afin de caractériser et d'évaluer l'évolution de produits pétroliers de 130 échantillons issus d'une marée noire. Les matrices d'émission/excitation des échantillons ont été concaténées puis analysées par PARAFAC afin de déterminer les composantes fluorescentes significatives pour chaque classe d'échantillons. Les scores de ces composantes obtenus par PARAFAC ont ensuite été utilisés pour réaliser une analyse SIMCA-PCA (*Soft Independent Method of Class Analogy – Principal Component Analysis*). Les nouveaux échantillons ont été également analysés par PARAFAC afin d'estimer les concentrations des échantillons et les scores PARAFAC obtenus ont été projetés par SIMCA-PCA afin de classer les échantillons.

Rubio et al. [163] ont caractérisé par GC/MS la migration de différents plastifiants utilisés dans des différents matériaux destinés au stockage de nourriture. PARAFAC a été utilisé afin de décomposer cette matrice tri-dimensionnelle. Les loadings obtenus sur les trois modes considérés (temps de rétention, rapport m/z et individu) sont présentés en Figure 46.



Figure 46. Loadings PARAFAC observés par Rubio et al. [163]. (A) Loadings chromatographiques en fonction du temps de rétention. (B) Loadings spectraux en fonction du rapport *m/z*. (C) Loadings des individus en fonction de l'échantillon analysé.

Cette méthodologie originale a permis d'identifier et de quantifier les plastifiants en déconvoluant les signaux observés malgré la faible résolution de la MS et les différentes coélutions observées en GC (avantage du second-ordre). Ils ont également appliqué cette méthodologie pour la quantification de filtres UV et d'additifs dans des crèmes solaires¹⁵⁸.

Guizellini et al. [164] ont quant à eux appliqué PARAFAC sur une matrice tri-dimensionnelle obtenue à la suite d'analyses HPLC-DAD sur des extraits de café. Ceci leur a permis d'identifier simultanément les variables chromatographiques et spectrales responsables des différences entre les différents extraits. Les loadings obtenus sont présentés en Figure 47.



Figure 47. Loadings PARAFAC observés par Guizellini et al. [164] (A) Loadings chromatographiques en fonction du temps de rétention. (B) Loadings spectraux en fonction de la longueur d'onde considérée. (C) Loadings des échantillons en fonction de l'extrait analysé.

4.4. Régression linéaire multiple

Les corrélations inter-analyses de prédiction des propriétés physico-chimiques des produits pétroliers sont de plus en plus développées dans les laboratoires afin d'éviter des analyses coûteuses et/ou peu précises [165]. La régression des moindres carrés partiels (*PLSR*) est souvent utilisée mais lorsque le nombre de variables explicatives est plus faible que le nombre d'individus, la régression linéaire multiple (*MLR*) est particulièrement adaptée. Différents indicateurs sont considérés pour évaluer l'efficacité du modèle prédictif. Le coefficient de détermination (R^2) correspond à l'adéquation entre le modèle et les valeurs observées et est compris entre 0 et 1. D'une certaine façon, il peut également être défini comme étant la part de variance expliquée par rapport à la variance totale. Le biais (ou résidu) est relatif à l'erreur

systématique inhérente aux approches statistiques et sert à évaluer la différence entre la valeur prédite par le modèle et la valeur de référence. Le biais doit donc être le plus faible possible pour être caractéristique d'un modèle prédictif performant. Le critère statistique le plus utilisé est la racine carrée de la moyenne des erreurs quadratiques aussi appelé RMSE (Root Mean Square Error). Elle sert à évaluer l'erreur de prédiction sur un ensemble d'individus, soit sur la base de calibration (RMSEC, Root Mean Square Error of Calibration), lors de la validation croisée (RMSECV, Root Mean Square Error of Cross Validation) ou au cours d'une validation externe (RMSEP, Root Mean Square Error of Prediction).

Molina et al. [166] ont utilisé la MLR et la PLS afin de prédire certaines propriétés physicochimiques (densité, teneur en soufre, teneur en azote...) ainsi que les pourcentages de rendements de l'analyse SARA (pourcentage de saturés, d'aromatiques, de résines et d'asphaltènes) de résidus sous vide à partir de données RMN ¹H. La Figure 48 illustre les droites de parité (concentration prédite vs concentration mesurée) obtenues pour la densité API et la teneur en soufre.



Figure 48. Droites de parité des modèles MLR de prédiction de la densité API (A) et du soufre (B).

La MLR s'est révélée plus performante pour prédire les propriétés physico-chimiques (densité, teneur en soufre, teneur en azote...) tandis-que la PLS était plus adaptée pour prédire les rendements de l'analyse SARA. Les équations des modèles MLR ont ainsi été extraites et évaluées à partir des coefficients de détermination (R^2) et du critère CV-q² lié à la performance de la validation croisée (type *leave-one-out*). Néanmoins, seuls 6 individus ont été considérés ce qui est assez faible pour obtenir un modèle fiable.

Une approche similaire a été réalisée par Barbosa et al. [167] dans le but de prédire les valeurs de TAN et en soufre de 40 échantillons à partir de données RMN bas champ confortant l'intérêt de cette approche.

Enfin, Cakara et al. [168] ont développé une méthodologie de calibration multivariée pour l'analyse de 20 revêtements de protection d'oxydation composés d'alliages de molybdène, silicium et bore. Afin de déterminer les compositions exactes des alliages en Mo, Si et B, ils ont utilisé l'analyse ICP/MS couplée à une ablation laser. Néanmoins, cette technique est fortement soumise à des effets de matrice importants prévenant la quantification des analytes puisque les concentrations connues d'analytes ne sont pas corrélées aux signaux LA-ICP/MS

mesurés. La comparaison des intensités en fonction des teneurs mesurées connues des analytes est présentée en Figure 49A. Ainsi, des modèles MLR ont été développés en tenant compte des adduits isobares possibles avec l'argon ainsi que des impuretés de palladium pouvant être trouvées dans les alliages. Une validation externe a été réalisée par le biais du partitionnement de la base d'individus en base de calibration/base de validation externe.

Des corrélations très satisfaisantes ont été obtenues entre les teneurs mesurées et les teneurs prédites validant cette approche comme visible en Figure 49B. La MLR est donc un outil pertinent afin de réaliser une analyse quantitative d'analytes d'intérêt en prenant également en compte les effets de matrice importants liés à la méthode d'analyse.



Figure 49. (A) Evolution de l'intensité du signal LA-ICP/MS en fonction des teneurs mesurées connues des différents analytes. (B) Evolution des concentrations prédites par les modèles MLR en fonction des teneurs mesurées des différents analytes. Les triangles correspondent aux individus de la base de validation externe et les carrés aux individus de la base de calibration [168].

4.5. Conclusion

L'utilisation d'outils chimiométriques permet d'extraire des variables intéressantes au sein d'un large nombre de données telles que les données générées par les analyses FT-ICR/MS et a été mise en avant dans de nombreuses études. Parmi les outils disponibles, l'ACP, l'HCA et l'analyse PARAFAC semblent particulièrement intéressants et adaptés pour caractériser et classifier des échantillons pétroliers. D'un autre côté, les méthodes de régression multiple telles que la MLR sont pertinentes pour quantifier des analytes d'intérêt au sein d'une matrice complexe et dont l'analyse est soumise à de forts effets de matrices. Ainsi, elle pourrait être intéressante pour quantifier les composés azotés et soufrés par ESI(+/-) ou APPI(+)-FT-ICR/MS dont l'ionisation fait face à de nombreux phénomènes de compétition d'ionisation.

5. Conclusion

Le pétrole brut est un mélange complexe des millions de molécules hydrocarbonées qui présentent différentes formes structurales, telles que les paraffines, oléfines, naphtènes et napthénoaromatiques. Les molécules pétrolières contiennent également des hétéroatomes en plus faible quantité, comme le soufre, azote et oxygène.

Le raffinage du pétrole consiste à valoriser le produit brut en différentes fractions ou coupes commercialement utilisables à partir d'un enchaînement de plusieurs procédés industriels, tels que la distillation et la transformation chimique (hydrotraitement et conversion). Les procédés de transformation sont régulièrement développés et/ou optimisés à l'aide de modèles cinétiques pour obtenir une meilleure compréhension des réactions concernées de façon à mieux prédire les performances de ces procédés. Compte tenu de la complexité des coupes pétrolières, la cinétique des procédés de raffinage est traditionnellement modélisée par des techniques de regroupements ou lumps qui se basent sur les procédés souffrent globalement d'un manque d'information analytique détaillée, notamment sur les charges lourdes de type DSV.

Les techniques de caractérisation des propriétés globales permettent d'avoir accès rapidement à des informations globales sur les échantillons, comme leur densité ou encore leur indice de réfraction. Les teneurs élémentaires en carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre sont également déterminées via ces méthodes. Toutefois, les produits pétroliers sont soumis à des contraintes environnementales et de qualités de plus en plus contraignants, notamment sur la concentration des composés hétéroatomiques. Afin de mettre en place des procédés de raffinage encore plus performants et efficients, il est donc nécessaire d'avoir accès à une caractérisation moléculaire des coupes pétrolières. Ceci permettra de mettre en œuvre des modèles cinétiques de type moléculaire, beaucoup plus précis.

Les techniques de caractérisation structurale telles que les techniques spectroscopiques sont plus adaptées, généralement, à la description des composés hydrocarbonés au sein de la matrice pétrolière, le niveau de traces auquel sont présents les composés hétéroatomiques ne pouvant être décrit. Pour y pallier, les techniques de caractérisation moléculaire ont pu apporter un niveau de détail moléculaire sur les familles hétéroatomiques des coupes légères. Les nombreux développements réalisés en GC, à la fois sur l'instrumentation et sur le retraitement des données ont permis d'améliorer considérablement la qualité et l'exhaustivité des chromatogrammes obtenus. L'émergence de la chromatographie bidimensionnelle a été source de nombreuses publications, couplée à la totalité des détecteurs usuels. Une information qualitative et quantitative a pu être obtenue sur les coupes légères à l'aide de cette technique, allant jusqu'au détail des différentes alkylations C₁, C₂, C₃, C₄₊ pour les différents composés azotés sur des GO. Néanmoins, son application à l'analyse de produits lourds de type DSV ou RSV a mis en évidence ses limites résolutives et l'apparition de continuum de produits non résolus. Pour répondre à la problématique d'analyse des DSV, d'autres approches ont été étudiées et la spectrométrie de masse très haute résolution semble être l'une des approches les plus prometteuses.
Les études pétroléomiques relatées dans la littérature font appel à des spectromètres de masse très puissants mais également très coûteux. Le développement d'outils de retraitement du signal via notamment l'utilisation du mode absorption et la mise en place de procédures de recalibration interne ont permis d'améliorer significativement le pouvoir résolutif et la précision en masse du FT-ICR/MS doté d'un aimant moins puissant, tel que celui utilisé à IFPEN, sans apporter de modification instrumentale coûteuse. Ceci le rend alors d'autant plus adapté pour faire face au défi que constitue la caractérisation de la matrice pétrolière, qui nécessite l'utilisation d'outils analytiques très performants.

Les résultats, peu nombreux mais prometteurs du couplage du FT-ICR/MS avec la chromatographie gazeuse bidimensionnelle, confortent la stratégie de recherche proposée dans cette thèse, qui vise le couplage des deux techniques dans le but de proposer une méthodologie quantitative d'analyse des GO et éventuellement des DSV.

Les analyses FT-ICR/MS générant des matrices de données complexes, l'utilisation d'outils chimiométriques est particulièrement intéressante. Afin d'explorer les données FT-ICR/MS, l'ACP, l'HCA et l'analyse PARAFAC sont des approches adaptées à la description de produits pétroliers mais le point clé de ces analyse réside dans la mise en forme des données qui doit être pensée et optimisée pour extraire le maximum d'informations possibles sur les individus. Enfin, les méthodes de régression multiple sont une approche particulièrement pertinente pour prédire les propriétés d'intérêt d'individus à partir de différentes propriétés permettant de corriger les effets de matrices soit liés à l'échantillon soit liés à la méthodologie d'analyse.

6. Références

- [1] B.P. Tissot, D.H. Welte (Eds.), Composition of Crude Oils: Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition ed., Springer, Berlin, 1984.
- [2] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Petroleomics: Chemistry of the underworld, PNAS 105 (2008) 18090–18095.
- [3] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, W.K. Robbins, Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Organic Geochemistry 33 (2002) 743–759.
- [4] J.-P. Wauquier (Ed.), Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication, Editions Technip, Paris, 1994.
- [5] M. Sau, K. Basak, U. Manna, M. Santra, R.P. Verma, Effects of organic nitrogen compounds on hydrotreating and hydrocracking reactions, Catalysis Today 109 (2005) 112–119.
- [6] BP (2017).
- [7] U.S Energy & Information Administration, Percentages of Total Imported Crude Oil by API Gravity, https://www.eia.gov/dnav/pet/pet_move_ipct_k_m.htm, accessed 5 January 2018.
- [8] P. Leprince (Ed.), Procédés de transformation Le Raffinage Du Pétrole, Editions Technip, 1998.
- [9] J.J. Verstraete, D. Guillaume, M. Roy Auberger (Eds.), Catalytic hydrotreatment and hydroconversion: Fixed bed, moving bed, ebullated bed and entrained bed Heavy Crude Oil - From Geology to Upgrading an Overview., Editions Technip, Paris, 2011.
- [10] A. Billon, F. Morel, M.E. Morrison, J.P. Peries, Les procédés IFP HYVAHL(r) et SOLVAHL(r) de conversion de résidus, Rev. Inst. Fr. Pét. 49 (1994) 495–507.
- [11] J.J. Colyar, S. Kressmann, C. Boyer, J.-M. Schweitzer, J.C. Viguie, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles (2000) 397–406.
- [12] J.-P. Wauquier (Ed.), Pétrole brut Produits pétroliers Schémas de fabrication, Editions Technip, Paris, 1994.
- [13] L.P. de Oliveira, D. Hudebine, D. Guillaume, J.J. Verstraete, J.F. Joly, A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles 71 (2016) 45.
- [14] F.X. Haulle, Modélisation cinétique de l'hydrotraitement en lit fixe des résidus pétroliers: Etude de la réactivité des composés soufrés: Thèse de Doctorat, 2002.
- [15] M.R. Gray, Ind. Eng. Chem. Res. (1990) 505–512.
- [16] C. López García, D. Hudebine, J.-M. Schweitzer, J.J. Verstraete, D. Ferré, In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis, Catalysis Today 150 (2010) 279–299.
- [17] I. Roy Choudhury, J.W. Thybaut, P. Balasubramamian, J.F.M. Denayer, J. Martens, G.B. Marin, Chemical Engineering Science (2010) 174–178.
- [18] F. Adam, F. Bertoncini, N. Brodusch, E. Durand, D. Thiébaut, D. Espinat, M.-C. Hennion, New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle

distillates using comprehensive two-dimensional gas chromatography, Journal of chromatography. A 1148 (2007) 55-64.

- [19] M. Neurock, C. Libanati, A. Nigam, M.T. Klein, Chemical Engineering Science (1990) 2083–2088.
- [20] D. Hudebine, J.J. Verstraete, Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies nouvelles (2011) 437–460.
- [21] D. Hudebine, J.J. Verstraete, Chemical Engineering Science (2004) 4755–4763.
- [22] D. Hudebine, Reconstruction moléculaire de coupes pétrolières, Thèse de doctorat, 2003.
- [23] N. Charon-Revellin, H. Dulot, C. López-García, J. Jose, Kinetic Modeling of Vacuum Gas Oil Hydrotreatment using a Molecular Reconstruction Approach, Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP Energies nouvelles 66 (2011) 479–490.
- [24] Pereira de Oliveira, Luis Carlos, Développement d'une méthodologie de modélisation cinétique de procédés de raffinage traitant des charges lourdes: Manuscrit de thèse, 2013.
- [25] Costa da Cruz, Ana Rita, Modélisation compositionnelle et cinétique des bio-huiles de pyrolyse rapide issues de la biomasse lignocellulosique, Thèse de doctorat, Lyon, 2019.
- [26] A. Alvarez-Majmutov, R. Gieleciak, J. Chen, Deriving the Molecular Composition of Vacuum Distillates by Integrating Statistical Modeling and Detailed Hydrocarbon Characterization, Energy Fuels 29 (2015) 7931–7940.
- [27] J.G. Speight, Fuel (1970) 76–90.
- [28] D.M. Trauth, S.M. Stark, T.F. Petti, M. Neurock, M.T. Klein, Energy Fuels 576–580.
- [29] M.M. Boduszynski, Composition of heavy petroleums. 1. Molecular weight, hydrogen deficiency, and heteroatom concentration as a function of atmospheric equivalent boiling point up to 1400.degree.F (760.degree.C), Energy Fuels 1 (1987) 2–11.
- [30] M.M. Boduszynski, Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization, Energy Fuels 2 (1988) 597–613.
- [31] J. Laxalde, Analyse des produits lourds du pétrole par spectroscopie infrarouge: Manuscrit de thèse, 2012.
- [32] Y. Hongfu, C. Xiaoli, L. Haoran, X. Yupeng, Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy, Fuel 85 (2006) 1720–1728.
- [33] M. Blanco, S. Maspoch, I. Villarroya, X. Peralta, J.M. González, J. Torres, Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy, Analyst 125 (2000) 1823–1828.
- [34] M. Khanmohammadi, A.B. Garmarudi, M. de La Guardia, Characterization of petroleum-based products by infrared spectroscopy and chemometrics, TrAC Trends in Analytical Chemistry 35 (2012) 135–149.
- [35] F.S. Falla, C. Larini, G.A.C. Le Roux, F.H. Quina, L.F.L. Moro, C.A.O. Nascimento, Characterization of crude petroleum by NIR, Journal of Petroleum Science and Engineering 51 (2006) 127–137.
- [36] J. Laxalde, C. Ruckebusch, O. Devos, N. Caillol, F. Wahl, L. Duponchel, Characterisation of heavy oils using near-infrared spectroscopy: Optimisation of preprocessing methods and variable selection, Analytica chimica acta 705 (2011) 227–234.

- [37] V.J. Sieben, A.J. Stickel, C. Obiosa-Maife, J. Rowbotham, A. Memon, N. Hamed, J. Ratulowski, F. Mostowfi, Optical Measurement of Saturates, Aromatics, Resins, And Asphaltenes in Crude Oil, Energy Fuels 31 (2017) 3684–3697.
- [38] A. Masili, S. Puligheddu, L. Sassu, P. Scano, A. Lai, Prediction of physical-chemical properties of crude oils by 1H NMR analysis of neat samples and chemometrics, Magnetic resonance in chemistry MRC 50 (2012) 729–738.
- [39] L. Chahen, A.-A. Quoineaud, D. Proriol, S. Artero, M. Vidalie, F. Neyret-Martinez, M. Rivallan, Speciation of Basic Nitrogen Compounds in Gas Oils and Vacuum Gas Oils by Derivatization with BF 3 prior to NMR Analysis, Energy Fuels 31 (2017) 10752– 10759.
- [40] J. Parlov Vuković, T. Hrenar, P. Novak, M. Friedrich, J. Plavec, New Multiway Model for Identification of Crude Oil and Asphaltene Origin Based on Diffusion-Ordered Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Energy Fuels 31 (2017) 8095–8101.
- [41] F. Ali, Z.H. Khan, N. Ghaloum, Structural Studies of Vacuum Gas Oil Distillate Fractions of Kuwaiti Crude Oil by Nuclear Magnetic Resonance, Energy Fuels 18 (2004) 1798–1805.
- [42] D. Proriol, L. Chahen, Toward New Descriptors of Basic Nitrogen Compounds in Middle Distillates by 2D NMR, Energy Fuels 34 (2020) 1347–1354.
- [43] M. Bernardin, A. Le Masle, F. Bessueille-Barbier, C.-P. Lienemann, S. Heinisch, Comprehensive two-dimensional liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection for the characterization of sulfur, vanadium and nickel compounds in petroleum products, Journal of chromatography. A 1611 (2020) 460605.
- [44] I. Fisher, P. Fisher, Analysis of high-boiling petroleum streams by high-resolution mass spectrometry, Talanta 21 (1974) 867–875.
- [45] Xavier FERNANDEZ, Jean-Jacques FILIPPI, Maud JEANVILLE, Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions GC-GC et GCxGC, Techniques de l'Ingénieur P1489 (2011).
- [46] F.I.M. Carvalho, H.A. Dantas Filho, Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais, Quím. Nova 37 (2014) 33–38.
- [47] C. Yang, P. Lambert, G. Zhang, Z. Yang, M. Landriault, B. Hollebone, B. Fieldhouse,
 F. Mirnaghi, C.E. Brown, Characterization of chemical fingerprints of unconventional Bakken crude oil, Environmental pollution (Barking, Essex 1987) 230 (2017) 609–620.
- [48] L.A.F.d. Godoy, M.P. Pedroso, L.W. Hantao, F. Augusto, R.J. Poppi, Determination of Fuel Origin by Comprehensive 2D GC-FID and Parallel Factor Analysis, Journal of the Brazilian Chemical Society (2013).
- [49] B.M. Zorzetti, J.J. Harynuk, Using GC × GC-FID profiles to estimate the age of weathered gasoline samples, Analytical and bioanalytical chemistry 401 (2011) 2423– 2431.
- [50] L.A.F. de Godoy, M.P. Pedroso, E.C. Ferreira, F. Augusto, R.J. Poppi, Prediction of the physicochemical properties of gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate data processing, Journal of chromatography. A 1218 (2011) 1663–1667.

- [51] F. Adam, F. Bertoncini, D. Thiébaut, S. Esnault, D. Espinat, M.-C. Hennion, Towards comprehensive hydrocarbons analysis of middle distillates by LC-GCxGC, Journal of Chromatographic Science 45 (2007).
- [52] L. Brito, G. Pirngruber, E. Guillon, F. Albrieux, J. Martens, Hydroconversion of perhydrophenanthrene over bifunctional Pt/H-USY zeolite catalyst, ChemCatChem (2020).
- [53] B. Chawla, Speciation of Nitrogen Compounds in Gasoline and Diesel Range Process Streams by Capillary Column Gas Chromatography with Chemiluminescence Detection, Journal of Chromatographic Science 35 (1997) 97–104.
- [54] X. Yan, Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors, J. Sep. Sci. 29 (2006) 1931–1945.
- [55] X. Yan, Sulfur and nitrogen chemiluminescence detection in gas chromatographic analysis, Journal of Chromatography A 976 (2002) 3–10.
- [56] C. Lorentz, D. Laurenti, J.L. Zotin, C. Geantet, Comprehensive GC × GC chromatography for the characterization of sulfur compound in fuels: A review, Catalysis Today 292 (2017) 26–37.
- [57] J. Blomberg, T. Riemersma, M. van Zuijlen, H. Chaabani, Comprehensive twodimensional gas chromatography coupled with fast sulphur-chemiluminescence detection: Implications of detector electronics, Journal of Chromatography A 1050 (2004) 77–84.
- [58] C. von Mühlen, E.C. de Oliveira, C.A. Zini, E.B. Caramão, P.J. Marriott, Characterization of Nitrogen-Containing Compounds in Heavy Gas Oil Petroleum Fractions Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Coupled to Time-of-Flight Mass Spectrometry, Energy Fuels 24 (2010) 3572–3580.
- [59] G.P.S. Maciel, M.E. Machado, M.E. da Cunha, E. Lazzari, J.M. da Silva, R.A. Jacques, L.C. Krause, J.A.S. Barros, E.B. Caramão, Quantification of nitrogen compounds in diesel fuel samples by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry, Journal of separation science 38 (2015) 4071–4077.
- [60] N.G.S. Mogollón, P.S. Prata, J.Z. Dos Reis, E.V.D.S. Neto, F. Augusto, Characterization of crude oil biomarkers using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, Journal of separation science 39 (2016) 3384–3391.
- [61] F.C.-Y. Wang, K. Qian, L.A. Green, GCxMS of diesel: A two-dimensional separation approach, Analytical chemistry 77 (2005) 2777–2785.
- [62] W. Genuit, H. Chaabani, Comprehensive two-dimensional gas chromatography-field ionization time-of-flight mass spectrometry (GCxGC-FI-TOFMS) for detailed hydrocarbon middle distillate analysis, International Journal of Mass Spectrometry 413 (2017) 27–32.
- [63] S. Shin, K. Sakanishi, I. Mochida, D.A. Grudoski, J.H. Shinn, Identification and Reactivity of Nitrogen Molecular Species in Gas Oils, Energy Fuels 14 (2000) 539–544.
- [64] C. Flego, C. Zannoni, N-containing species in crude oil fractions: An identification and quantification method by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with quadrupole mass spectrometry, Fuel 90 (2011) 2863–2869.
- [65] B.M.F. Avila, R. Pereira, A.O. Gomes, D.A. Azevedo, Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas

chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry, Journal of chromatography. A 1218 (2011) 3208–3216.

- [66] T. Dutriez, Chromatographie multidimensionnelle vers une caractérisation moléculaire étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement: Manuscrit de thèse, 2010.
- [67] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaut, H. Dulot, F. Bertoncini, M.-C. Hennion, Extended characterization of a vacuum gas oil by offline LC-high-temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography, Journal of separation science 33 (2010) 1787–1796.
- [68] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaut, H. Dulot, F. Bertoncini, J. Vial, M.-C. Hennion, High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils, Journal of chromatography. A 1216 (2009) 2905– 2912.
- [69] T. Dutriez, M. Courtiade, D. Thiébaut, H. Dulot, M.-C. Hennion, Improved hydrocarbons analysis of heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography, Fuel 89 (2010) 2338–2345.
- [70] T. Dutriez, D. Thiébaut, M. Courtiade, H. Dulot, F. Bertoncini, M.-C. Hennion, Application to SFC-GC×GC to heavy petroleum fractions analysis, Fuel 104 (2013) 583– 592.
- [71] T. Dutriez, J. Borras, M. Courtiade, D. Thiébaut, H. Dulot, F. Bertoncini, M.-C. Hennion, Challenge in the speciation of nitrogen-containing compounds in heavy petroleum fractions by high temperature comprehensive two-dimensional gas chromatography, Journal of chromatography. A 1218 (2011) 3190–3199.
- [72] L. Boursier, V. Souchon, C. Dartiguelongue, J. Ponthus, M. Courtiade, D. Thiébaut, Complete elution of vacuum gas oil resins by comprehensive high-temperature twodimensional gas chromatography, Journal of chromatography. A 1280 (2013) 98–103.
- [73] L. Boursier, Caractérisation et réactivité en hydrotraitement des composés hétéroatomiques présents dans les distillats sous vide du pétrole: Manuscrit de thèse, 2014.
- [74] M.K. Jennerwein, M.S. Eschner, T. Wilharm, R. Zimmermann, T.M. Gröger, Proof of Concept of High-Temperature Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry for Two-Dimensional Simulated Distillation of Crude Oils, Energy Fuels 31 (2017) 11651–11659.
- [75] D. Rondeau, Spectrométrie de masse organique Principe, méthodes d'introduction et d'ionisation, Techniques de l'Ingénieur 2 (2017).
- [76] Y. Cho, M. Witt, Y.H. Kim, S. Kim, Characterization of crude oils at the molecular level by use of laser desorption ionization Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Analytical chemistry 84 (2012) 8587–8594.
- [77] T.M. Schaub, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, L.A. Green, W.N. Olmstead, Speciation of Aromatic Compounds in Petroleum Refinery Streams by Continuous Flow Field Desorption Ionization FT-ICR Mass Spectrometry, Energy Fuels 19 (2005) 1566– 1573.
- [78] F. Bertoncini, M. Courtiade, D. Thiébaut, Gas chromatography and 2D-Gas Chromatography for Petroleum Industry: The race for selectivity, Editions Technip, Paris, 2013.

- [79] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis, Accounts of chemical research 37 (2004) 53–59.
- [80] Y. Cho, A. Ahmed, A. Islam, S. Kim, Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics, Mass spectrometry reviews 34 (2015) 248–263.
- [81] M. Yamashita, J.B. Fenn, Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme, J. Phys. Chem. 88 (1984) 4451–4459.
- [82] J.B. Fenn, M. Mann, C.K. Meng, S.F. Wong, C.M. Whitehouse, Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules, Science (New York, N.Y.) 246 (1989) 64–71.
- [83] Dole, M., Mack, L. L., Hines, R. L., R.C. Mobley, L.D. Ferguson, M.B. Alice, J. Phys. Chem. (1968) 2240–2249.
- [84] J. Iribarne, B. Thomson, J. Phys. Chem. (1976) 2287–2294.
- [85] P. Arpino, Couplages chromatographiques avec la spectrométrie de masse. III, Techniques de l'Ingénieur 1 (2009).
- [86] J.M. Purcell, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Atmospheric pressure photoionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis, Analytical chemistry 78 (2006) 5906–5912.
- [87] C. Wu, K. Qian, C.C. Walters, A. Mennito, Application of atmospheric pressure ionization techniques and tandem mass spectrometry for the characterization of petroleum components, International Journal of Mass Spectrometry 377 (2015) 728–735.
- [88] A.G. Marshall, Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations, International Journal of Mass Spectrometry 215 (2002) 59– 75.
- [89] L. Schweikhard, J. Ziegler, H. Bopp, K. Lützenkirchen, The trapping condition and a new instability of the ion motion in the ion cyclotron resonance trap, International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 141 (1995) 77–90.
- [90] P. Gates: University of Bristol, 2014, http://www.chm.bris.ac.uk/ms/fticrms.xhtml.
- [91] Y. Qi, R. Luo, W. Schrader, D.A. Volmer, I.S. Butler, Application of phase correction to improve the characterization of photooxidation products of lignin using 7 Tesla Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, FACETS 2 (2017) 461–475.
- [92] L.A. Stanford, S. Kim, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Characterization of Compositional Changes in Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization Fourier Transform–Ion Cyclotron Resonance (FT–ICR) Mass Spectrometry, Energy Fuels 20 (2006) 1664–1673.
- [93] A.G. Marshall, Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Accounts of chemical research 18 (1985) 316–322.
- [94] S. Gutiérrez Sama, M. Farenc, C. Barrère-Mangote, R. Lobinski, C. Afonso, B. Bouyssière, P. Giusti, Molecular Fingerprints and Speciation of Crude Oils and Heavy Fractions Revealed by Molecular and Elemental Mass Spectrometry: Keystone between Petroleomics, Metallopetroleomics, and Petrointeractomics, Energy Fuels 32 (2018) 4593–4605.

- [95] D.C.P. Lozano, M.J. Thomas, H.E. Jones, M.P. Barrow, Petroleomics: Tools, Challenges, and Developments, Annual review of analytical chemistry (Palo Alto, Calif.) (2020).
- [96] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Resolution of 11 000 Compositionally Distinct Components in a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Crude Oil, Anal. Chem. 74 (2002) 4145–4149.
- [97] C.A. Hughey, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Elemental Composition Analysis of Processed and Unprocessed Diesel Fuel by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 15 (2001) 1186–1193.
- [98] P. Liu, C. Xu, Q. Shi, N. Pan, Y. Zhang, S. Zhao, K.H. Chung, Characterization of sulfide compounds in petroleum: Selective oxidation followed by positive-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Analytical chemistry 82 (2010) 6601–6606.
- [99] M. Liu, M. Wang, L. Zhang, Z. Xu, Y. Chen, X. Guo, S. Zhao, Transformation of Sulfur Compounds in the Hydrotreatment of Supercritical Fluid Extraction Subfractions of Saudi Arabia Atmospheric Residua, Energy Fuels 29 (2015) 702–710.
- [100] J.M. Purcell, P. Juyal, D.-G. Kim, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, Sulfur Speciation in Petroleum: Atmospheric Pressure Photoionization or Chemical Derivatization and Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 21 (2007) 2869–2874.
- [101] W. Wang, Y. Liu, Z. Liu, S. Tian, Detailed Chemical Composition of Straight-Run Vacuum Gas Oil and Its Distillates as a Function of the Atmospheric Equivalent Boiling Point, Energy Fuels (2016).
- [102] J.M. Purcell, R.P. Rodgers, C.L. Hendrickson, A.G. Marshall, Speciation of nitrogen containing aromatics by atmospheric pressure photoionization or electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 18 (2007) 1265–1273.
- [103] Y. Zhang, L. Zhang, Z. Xu, N. Zhang, K.H. Chung, S. Zhao, C. Xu, Q. Shi, Molecular Characterization of Vacuum Resid and Its Fractions by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry with Various Ionization Techniques, Energy Fuels 28 (2014) 7448–7456.
- [104] E.N. Nikolaev, I.A. Boldin, R. Jertz, G. Baykut, Initial experimental characterization of a new ultra-high resolution FTICR cell with dynamic harmonization, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 22 (2011) 1125–1133.
- [105] K.O. Nagornov, A.N. Kozhinov, O.Y. Tsybin, Y.O. Tsybin, Ion trap with narrow aperture detection electrodes for Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 26 (2015) 741–751.
- [106] E. Cho, M. Witt, M. Hur, M.-J. Jung, S. Kim, Application of FT-ICR MS Equipped with Quadrupole Detection for Analysis of Crude Oil, Analytical chemistry 89 (2017) 12101–12107.
- [107] D.F. Smith, D.C. Podgorski, R.P. Rodgers, G.T. Blakney, C.L. Hendrickson, 21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures, Analytical chemistry 90 (2018) 2041–2047.

- [108] Y. Qi, M.P. Barrow, H. Li, J.E. Meier, S.L. van Orden, C.J. Thompson, P.B. O'Connor, Absorption-mode: The next generation of Fourier transform mass spectra, Analytical chemistry 84 (2012) 2923–2929.
- [109] Y. Qi, M. Witt, R. Jertz, G. Baykut, M.P. Barrow, E.N. Nikolaev, P.B. O'Connor, Absorption-mode spectra on the dynamically harmonized Fourier transform ion cyclotron resonance cell, Rapid communications in mass spectrometry RCM 26 (2012) 2021–2026.
- [110] D.P.A. Kilgour, R. Wills, Y. Qi, P.B. O'Connor, Autophaser: An algorithm for automated generation of absorption mode spectra for FT-ICR MS, Analytical chemistry 85 (2013) 3903–3911.
- [111] K. Schuhmann, H. Thomas, J.M. Ackerman, K.O. Nagornov, Y.O. Tsybin, A. Shevchenko, Intensity-Independent Noise Filtering in FT MS and FT MS/MS Spectra for Shotgun Lipidomics, Analytical chemistry 89 (2017) 7046–7052.
- [112] K.O. Zhurov, A.N. Kozhinov, L. Fornelli, Y.O. Tsybin, Distinguishing analyte from noise components in mass spectra of complex samples: Where to cut the noise?, Analytical chemistry 86 (2014) 3308–3316.
- [113] B. Kanawati, T.M. Bader, K.-P. Wanczek, Y. Li, P. Schmitt-Kopplin, Fourier transform (FT)-artifacts and power-function resolution filter in Fourier transform mass spectrometry, Rapid communications in mass spectrometry RCM 31 (2017) 1607–1615.
- [114] A.N. Kozhinov, K.O. Zhurov, Y.O. Tsybin, Iterative method for mass spectra recalibration via empirical estimation of the mass calibration function for Fourier transform mass spectrometry-based petroleomics, Analytical chemistry 85 (2013) 6437– 6445.
- [115] L.C. Krajewski, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Anal. Chem. (2017) 11318–11324.
- [116] D.C. Palacio Lozano, R. Gavard, J.P. Arenas-Diaz, M.J. Thomas, D.D. Stranz, E. Mejía-Ospino, A. Guzman, S.E.F. Spencer, D. Rossell, M.P. Barrow, Pushing the analytical limits: New insights into complex mixtures using mass spectra segments of constant ultrahigh resolving power, Chemical science 10 (2019) 6966–6978.
- [117] R. Gavard, D.C. Palacio Lozano, A. Guzman, D. Rossell, S.E.F. Spencer, M.P. Barrow, Rhapso: Automatic Stitching of Mass Segments from Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra, Analytical chemistry 91 (2019) 15130–15137.
- [118] E. Kendrick, A Mass Scale Based on CH 2 = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds, Anal. Chem. 35 (1963) 2146–2154.
- [119] C. Hsu, K. Qian, Y. Chen, An innovative approach to data analysis in hydrocarbon characterization by on-line liquid chromatography-mass spectrometry, Analytica chimica acta 264 (1992) 79–89.
- [120] C.A. Hughey, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, Kendrick Mass Defect Spectrum: A Compact Visual Analysis for Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra, Anal. Chem. 73 (2001) 4676–4681.
- [121] H. Muller, F.M. Adam, S.K. Panda, H.H. Al-Jawad, A.A. Al-Hajji, Evaluation of quantitative sulfur speciation in gas oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Validation by comprehensive two-dimensional gas chromatography, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 23 (2012) 806–815.

- [122] F.A. Fernandez-Lima, C. Becker, A.M. McKenna, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, D.H. Russell, Petroleum crude oil characterization by IMS-MS and FTICR MS, Analytical chemistry 81 (2009) 9941–9947.
- [123] J. Ponthus, E. Riches, Evaluating the multiple benefits offered by ion mobility-mass spectrometry in oil and petroleum analysis, Int. J. Ion Mobil. Spec. 16 (2013) 95–103.
- [124] M. Farenc, Y.E. Corilo, P.M. Lalli, E. Riches, R.P. Rodgers, C. Afonso, P. Giusti, Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry, Energy Fuels 30 (2016) 8896–8903.
- [125] K. Michelmann, J.A. Silveira, M.E. Ridgeway, M.A. Park, Fundamentals of trapped ion mobility spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 26 (2015) 14–24.
- [126] E. Cho, E. Riches, M. Palmer, K. Giles, J. Ujma, S. Kim, Isolation of Crude Oil Peaks Differing by m/z ~0.1 via Tandem Mass Spectrometry Using a Cyclic Ion Mobility-Mass Spectrometer, Analytical chemistry 91 (2019) 14268–14274.
- [127] M. Farenc, B. Paupy, S. Marceau, E. Riches, C. Afonso, P. Giusti, Effective Ion Mobility Peak Width as a New Isomeric Descriptor for the Untargeted Analysis of Complex Mixtures Using Ion Mobility-Mass Spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 28 (2017) 2476–2482.
- [128] J. Le Maître, M. Hubert-Roux, B. Paupy, S. Marceau, C.P. Rüger, C. Afonso, P. Giusti, Structural analysis of heavy oil fractions after hydrodenitrogenation by high-resolution tandem mass spectrometry and ion mobility spectrometry, Faraday discussions 218 (2019) 417–430.
- [129] A.G. Marshall, T.C. Wang, T. Ricca, ., Chemical Physics Letters (1984).
- [130] R.L. Woodlin, D.S. Bomse, J.L. Beauchamp, Journal of American Chemical Society (1978) 3248–3250.
- [131] D.C. Podgorski, Y.E. Corilo, L. Nyadong, V.V. Lobodin, B.J. Bythell, W.K. Robbins, A.M. McKenna, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Energy Fuels (2013) 1268–1276.
- [132] M.L. Chacón-Patiño, S.M. Rowland, R.P. Rodgers, Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 1: Asphaltenes Are Composed of Abundant Island and Archipelago Structural Motifs, Energy Fuels 31 (2017) 13509–13518.
- [133] M.L. Chacón-Patiño, S.M. Rowland, R.P. Rodgers, Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry, Energy Fuels 32 (2018) 314–328.
- [134] S. Lababidi, S.K. Panda, J.T. Andersson, W. Schrader, Direct coupling of normalphase high-performance liquid chromatography to atmospheric pressure laser ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for the characterization of crude oil, Analytical chemistry 85 (2013) 9478–9485.
- [135] X. Zhu, Q. Shi, Y. Zhang, N. Pan, C. Xu, K.H. Chung, S. Zhao, Characterization of Nitrogen Compounds in Coker Heavy Gas Oil and Its Subfractions by Liquid Chromatographic Separation Followed by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 25 (2011) 281–287.

- [136] N.E. Oro, C.A. Lucy, Analysis of the Nitrogen Content of Distillate Cut Gas Oils and Treated Heavy Gas Oils Using Normal Phase HPLC, Fraction Collection and Petroleomic FT-ICR MS Data, Energy Fuels 27 (2012) 35–45.
- [137] S. Lababidi, W. Schrader, Online normal-phase high-performance liquid chromatography/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Effects of different ionization methods on the characterization of highly complex crude oil mixtures, Rapid communications in mass spectrometry RCM 28 (2014) 1345–1352.
- [138] A. Sim, Y. Cho, D. Kim, M. Witt, J.E. Birdwell, B.J. Kim, S. Kim, Molecular-level characterization of crude oil compounds combining reversed-phase high-performance liquid chromatography with off-line high-resolution mass spectrometry, Fuel 140 (2015) 717–723.
- [139] Y.-J. Cho, A. Islam, A. Ahmed, S.-H. Kim, Application of Comprehensive 2D GC-MS and APPI FT-ICR MS for More Complete Understanding of Chemicals in Diesel Fuel, Mass Spectrometry Letters 3 (2012) 43–46.
- [140] F. Adam, H. Muller, A. Al-Hajji, A. Bourane, O. Koseoglu, Oxidative Desulfurization Process Monitoring Using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 29 (2015) 2312–2318.
- [141] N. Hourani, H. Muller, F.M. Adam, S.K. Panda, M. Witt, A.A. Al-Hajji, S.M. Sarathy, Structural Level Characterization of Base Oils Using Advanced Analytical Techniques, Energy Fuels 29 (2015) 2962–2970.
- [142] B.M. Ruddy, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Positive Ion Electrospray Ionization Suppression in Petroleum and Complex Mixtures, Energy Fuels 32 (2018) 2901–2907.
- [143] I. Karaman, N.P. Nørskov, C.C. Yde, M.S. Hedemann, K.E. Bach Knudsen, A. Kohler, Sparse multi-block PLSR for biomarker discovery when integrating data from LC–MS and NMR metabolomics, Metabolomics 11 (2015) 367–379.
- [144] E. Marengo, E. Robotti, D. Cecconi, M. Hamdan, A. Scarpa, P.G. Righetti, Analytical and bioanalytical chemistry (2004) 992–1003.
- [145] M. Hur, I. Yeo, E. Park, Y.H. Kim, J. Yoo, E. Kim, M.-h. No, J. Koh, S. Kim, Combination of statistical methods and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for more comprehensive, molecular-level interpretations of petroleum samples, Analytical chemistry 82 (2010) 211–218.
- [146] H. Abdi, L.J. Williams, Principal component analysis, WIREs Comp Stat 2 (2010) 433–459.
- [147] H. Hotelling, Analysis of a complex of statistical variables into principal components, The journal of educational psychology 24 (1933) 417–441.
- [148] S. Wold, K. Esbense, P. Geladi, Principal Component Analysis, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 2 (1987) 37–52.
- [149] I. Eide, K. Zahlsen, A Novel Method for Chemical Fingerprinting of Oil and Petroleum Products Based on Electrospray Mass Spectrometry and Chemometrics, Energy Fuels 19 (2005) 964–967.

- [150] K. Zahlsen, I. Eide, Standardizing the Novel Method for Chemical Fingerprinting of Oil and Petroleum Products Based on Positive Electrospray Mass Spectrometry and Chemometrics, Energy Fuels 20 (2006) 265–270.
- [151] Y.E. Corilo, D.C. Podgorski, A.M. McKenna, K.L. Lemkau, C.M. Reddy, A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Oil spill source identification by principal component analysis of electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectra, Analytical chemistry 85 (2013) 9064–9069.
- [152] M. Witt, W. Timm, Determination of Simulated Crude Oil Mixtures from the North Sea Using Atmospheric Pressure Photoionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 30 (2015) 3707–3713.
- [153] C.L. Lawson, R.J. Hanson (Eds.), Solving least squares problems: Classics in applied mathematics, SIAM, Philadelphia, 1995.
- [154] B. Jiang, Z.-W. Zhan, Q. Shi, Y. Liao, Y.-R. Zou, Y. Tian, P.'a. Peng, Chemometric Unmixing of Petroleum Mixtures by Negative Ion ESI FT-ICR MS Analysis, Analytical chemistry 91 (2019) 2209–2215.
- [155] S. Bhosale, R. Manigiri, R.P. Choudhury, V. Bhakthavatsalam, High Resolution Mass Spectrometry and Principal Component Analysis for an Exhaustive Understanding of Acidic Species Composition in Vacuum Gas Oil Samples, Energy Fuels 34 (2020) 2800– 2806.
- [156] D.M. Mazur, M. Harir, P. Schmitt-Kopplin, O.V. Polyakova, A.T. Lebedev, High field FT-ICR mass spectrometry for molecular characterization of snow board from Moscow regions, The Science of the total environment 557-558 (2016) 12–19.
- [157] S. Chiaberge, T. Fiorani, A. Savoini, A. Bionda, S. Ramello, M. Pastori, P. Cesti, Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra, Fuel Processing Technology 106 (2013) 181–185.
- [158] R. Bro, PARAFAC. Tutorial and applications, Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 38 (1997) 149–171.
- [159] Muñoz De la Peña, Arsenio, H.C. Goicoechea, G. Escandar, A. Olivieri (Eds.), Fundamentals and Analytical Applications of Multiway Calibration, Elsevier, Oxford, 2015.
- [160] T. Ohno, A. Amirbahman, R. Bro, Parallel factor analysis of excitation-emission matrix fluorescence spectra of water soluble soil organic matter as basis for the determination of conditional metal binding parameters, Environmental science & technology 42 (2008) 186–192.
- [161] F.S. Mirnaghi, N. Soucy, B.P. Hollebone, C.E. Brown, Rapid fingerprinting of spilled petroleum products using fluorescence spectroscopy coupled with parallel factor and principal component analysis, Chemosphere 208 (2018) 185–195.
- [162] C.M. Teglia, S.M. Azcarate, M.R. Alcaráz, H.C. Goicoechea, M.J. Culzoni, Exploiting the synergistic effect of concurrent data signals: Low-level fusion of liquid chromatographic with dual detection data, Talanta 186 (2018) 481–488.
- [163] L. Rubio, L. Valverde-Som, L.A. Sarabia, M.C. Ortiz, The behaviour of Tenax as food simulant in the migration of polymer additives from food contact materials by means of gas chromatography/mass spectrometry and PARAFAC, Journal of chromatography. A 1589 (2019) 18–29.

- [164] F.C. Guizellini, G.G. Marcheafave, M. Rakocevic, R.E. Bruns, I.S. Scarminio, P.K. Soares, PARAFAC HPLC-DAD metabolomic fingerprint investigation of reference and crossed coffees, Food research international (Ottawa, Ont.) 113 (2018) 9–17.
- [165] J.J. Da Costa, F. Chainet, B. Celse, M. Lacoue-Nègre, C. Ruckebusch, N. Caillol, D. Espinat, Kriging Modeling to Predict Viscosity Index of Base Oils, Energy Fuels 32 (2018) 2588–2597.
- [166] D. Molina V, U.N. Uribe, J. Murgich, Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with 1H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils, Fuel 89 (2010) 185–192.
- [167] L.L. Barbosa, C.M.S. Sad, V.G. Morgan, M.F.P. Santos, E.V.R. Castro, Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum, Energy Fuels 27 (2013) 6560–6566.
- [168] A. Cakara, M. Bonta, H. Riedl, P.H. Mayrhofer, A. Limbeck, Development of a multivariate calibration approach for quantitative analysis of oxidation resistant Mo–Si–B coatings using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 120 (2016) 57–62.

CHAPITRE 2

Partie expérimentale

Chapitre 2 – Partie expérimentale

1. Spectrométrie de masse très haute résolution : FT-ICR/MS	
1.1. Analyse des gazoles	
1.1.1. Base de gazoles	
1.1.2. Instrumentation et conditions d'analyse	
1.1.3. Conditions de retraitement des données	
1.2. Analyse des distillats sous vide	
1.2.1. Base de distillats sous vide	
1.2.2. Instrumentation et conditions d'analyse	
1.2.3. Conditions de retraitement des données	
2. Pré-fractionnement des échantillons : Flash-HPLC	
3. Chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle (GC×GC)	
3.1. GC×GC-NCD	
3.2. GC×GC-SCD	
3.3. GC×GC/HRMS	
4. Couplage UHPLC-IM-qQ-ToF	
4.1. Analyse des fractions azotées basiques	
4.2. Analyse des fractions azotées neutres	
5. Outils chimiométriques	
5.1. Exploration des données FT-ICR/MS	
5.1.1. Analyses ACP et HCA	
5.1.2. Analyses PARAFAC	
5.2. Corrélation des données FT-ICR/MS et GC×GC : modèles MLR	
5.2.1. Corrélation des composés azotés	
5.2.2. Corrélation des composés soufrés	

1. Spectrométrie de masse très haute résolution : FT-ICR/MS

1.1. Analyse des gazoles

1.1.1. Base de gazoles

Vingt-trois gazoles ont été sélectionnés en fonction de leur origine (géographique, procédé...) et de leur composition : 5 SRGO, 3 LCO, 4 GOCK, 1 EBGO, 1 FBGO et 4 mélanges (MIX). 5 effluents hydrotraités issus de différentes charges et/ou obtenus grâce à différentes conditions opératoires ont également été sélectionnés. Les propriétés macroscopiques de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 8.

Gazole	Origine géographique, suivi d'hydrotraitement ou composition des mélanges	Densité à 15°C (g/cm3)	Soufre total (ppm)	Azote total (ppm)	Azote basique (ppm)	Points de coupe (°C)	Teneur en aromatiques (%)
GO 1	SRGO	0,8541	13555	115	47	219-386	28,9
GO 2	SRGO	0,8484	8892	114	42	221-381	23,1
GO 3	SRGO	0,8878	10979	350	129	244-396	37,5
GO 4	SRGO	0,8878	10979	350	129	244-396	37,5
GO 5	SRGO	0,8491	4189	96	48	186-392	25,3
GO 6	LCO	0,9130	9496	928	91	199-386	59,8
GO 7	LCO	0,9413	11074	1170	49	248-390	61,4
GO 8	LCO	0,9035	2231	496	141	166-304	69,4
GO 9	GOCK	0,8501	14796	893	404	148-358	-
GO 10	GOCK	0,8581	12723	838	390	163-371	28,6
GO 11	GOCK	0,8640	15314	1200	449	173-375	34,0
GO 12	GOCK	0,8813	24270	1260	569	188-401	35,0
GO 13	EBGO	0,8712	1248	1719	855	199-429	38,3
GO 14	FBGO	0,8522	344	195	121	180-359	37,4
GO 15	MIX (65% GO 5 + 35% GO 6)	0,8708	6400	380	63	189-391	-
GO 16	MIX (67% GOCK + 33% LCO)	0,8576	14004	988	436	151-351	32,8
GO 17	HDT Effluent du GO 15	0,8585	190	93	14	184-383	34,8
GO 18	HDT Effluent du GO 15	0,8591	261	140	23	187-386	35,5
GO 19	MIX (55% GO 5 + 30% GO 7 + 15% GO 11)	0,8828	14162	586	122	218-390	39,6
GO 20	HDT Effluent du GO 19	0,8678	2813	464	107	211-388	38,7
GO 21	HDT Effluent du GO 19	0,8617	626	205	38	209-387	36,9
GO 22	HDT Effluent du GO 19	0,8691	3656	723	330	210-389	39,4
GO 23	MIX (50% LCO + 50% LCO)	0,9310	9125	925	98	206-368	67,0

Tableau 8. Propriétés macroscopiques de la base de gazoles sélectionnés

1.1.2. Instrumentation et conditions d'analyse

Les analyses FT-ICR/MS ont été réalisées sur un instrument FT-ICR/MS LTQ FT Ultra (ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) constitué d'un piège ionique et d'une cellule ICR et équipé d'un aimant 7T (Oxford Instruments) schématisé en Figure 50.



Figure 50. Schéma des différents modules du LTQ FT Ultra (ThermoFisher Scientific)

Deux sources d'ionisation ont été utilisées : une source électrospray (ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) et une source de photo-ionisation à pression atmosphérique avec une lampe au Krypton (Syagen Technology, Tustin, USA). Les analyses ont été réalisées en utilisant les polarités positive et négative de la source électrospray et uniquement la polarité positive de la source APPI.

La gamme de masse utilisée était m/z 98-1000. 70 scans ont été enregistrés incluant 4 μ -scans (soit 70 transients) avec une résolution initiale fixée à 200000. Des transients de 1,6s ont été enregistrés afin de permettre un traitement poussé du signal. L'Automatic Gain Control (AGC) a été fixé à 3E4 au sein du piège ionique et à 5E5 au sein de la cellule ICR avec un temps d'injection maximal dans le piège ionique de 500 ms. Une calibration externe a été réalisée en utilisant la solution commerciale Calmix (ThermoFisher Scientific, Bremen, Germany) et une solution de clusters de formiate de sodium qui a été réalisée en diluant du formiate de sodium dans de l'eau Milli-Q à hauteur de 100 ppm.

Les conditions d'ionisation et de transfert des ions ont été optimisées à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences (voir Chapitre 3, Partie 1). Chaque échantillon a été analysé en 6 différents réplicats incluant 6 préparations d'échantillons. Les conditions optimales sont présentées dans le Tableau 9 ci-dessous.

Туре	Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)
Conditions d'ionisation	Pourcentage de dilution (% v/v)	1	0,5	1
	Mélanges de solvants %Toluène/%Méthanol (v/v)	25/75	25/75	75/25
	Pourçentage d'additif (% v/v)	0,05	0,15	-
	Spray voltage (kV)	3,7	3,5	-
	Tube lens (V)	110	-140	70
Conditions de	Capillary voltage (V)	50	-50	30
ions	Débit d'infusion (µL/min)	5	5	10
	Température de vaporisation (°C)	-	-	250
	Température du capillaire (°C)	275	275	275

Tableau 9. Conditions optimales d'analyse des gazoles

1.1.3. Conditions de retraitement des données

La procédure de retraitement des données inclue plusieurs étapes : somme des transients, correction de phase et utilisation du mode absorption, peak picking, seuillage du bruit et recalibration en masse itérative, comme visible en Figure 51. Deux logiciels commerciaux (PeakByPeak et Autophaser développés par Spectroswiss SARL, Lausanne, Suisse) et un logiciel interne (Kendrick Inside) ont été utilisés.



Figure 51. Etapes de retraitement des données FT-ICR/MS

En ce qui concerne le retraitement des données, les paramètres suivants ont été appliqués :

- PeakByPeak : les 70 transients ont été sommés et le transient sommé obtenu a ensuite été analysé par Autophaser. Le seuillage du bruit a été effectué avec une méthode dépendante du signal dans la gamme *m/z* 98-1000. Les recalibrations en masse ont été effectuées sur la classe N1[H] en ESI(+) et ESI(-) et sur la classe HC en APPI(+).
- Autophaser : le type de fichier sélectionné est de type MIDAS, le nombre de blocs de zéro (zero pads) a été fixé à 2, le seuil de bruit utilisé a été varié afin d'obtenir un nombre de pics compris entre 3000 et 10000. L'algorithme d'apodisation utilisé est DPAK (David P.A Kilgour). Le niveau de concordance (order of fit) a été fixé à 3 et la méthode de détection des pics était la méthode Normal Peak. L'excellence du phasage et la symétrie des pics ont été considérées simultanément pour évaluer l'efficacité de la correction de phase.
- Kendrick Inside : la formule générique utilisée pour l'attribution est la suivante : C₀₋₅₀H₀₋₁₀₀O₀₋₂N₀₋₂S₀₋₂. Différents paramètres ont été sélectionnés : le nombre total d'hétéroatomes contenus dans une formule brute a été fixé à 3, l'erreur en masse maximale avant recalibration a été fixée à 5 ppm et à 1 ppm après recalibration.

La répartition des composés azotés neutres, azotés basiques et soufrés en familles d'intérêt en fonction du DBE est présentée en Annexe 4.

1.2. Analyse des distillats sous vide

1.2.1. Base de distillats sous vide

Vingt-deux distillats sous vide ont été sélectionnés en fonction de leur origine (géographique, procédé...) et de leur composition : 5 SRVGO, 1 HCGO, 6 EBVGO et 3 mélanges (MIX). 7 effluents hydrotraités issus de différentes charges et/ou obtenus grâce à différentes conditions opératoires ont également été sélectionnés. Les propriétés macroscopiques de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 10. Par commodité avec les appellations usuelles des produits de conversion (EBVGO, HCGO, SRVGO...), l'appellation anglaise VGO est utilisée à la place de DSV pour nommer les échantillons dans la suite de ce rapport (VGO 1, VGO 2...).

Echantillon	Origine géographique, suivi d'hydrotraitement ou composition des mélanges	Densité à 15°C (g/cm3)	Soufre total (ppm)	Azote total (ppm)	Azote basique (ppm)	Points de coupe (°C)
VGO 1	SRVGO	0,9375	28743	1300	316	384 - 570
VGO 2	SRVGO	0,9234	17711	1745	455	340 - 555
VGO 3	EBVGO	0,9375	3932	2800	910	348 - 545
VGO 4	HCGO	0,9551	28217	4190	1335	301 - 546
VGO 5	SRVGO	0,9355	22375	1755	501	375 - 555
VGO 6	MIX (50% VGO 2 + 50 % VGO 3)	0,9315	10776	2610	688	346 - 551
VGO 7	SRVGO	0,9120	3213	1191	337	431 - 559
VGO 8	SRVGO	0,9284	18921	1335	347	394 - 581
VGO 9	MIX (60% VGO 8 + 40% VGO 4)	0,9459	23131	2750	749	363 - 579
VGO 10	MIX (80% VGO 1 + 20% Safaniya GO)	0,9204	25739	1015	270	266 - 567
VGO 11	HDT Effluent du VGO 8	0,9011	979	350	55	337 - 570
VGO 12	EBVGO	0,9318	4978	2740	741	362 - 519
VGO 13	EBVGO	0,906	5534	3122	745	421 - 551
VGO 14	EBVGO	0,9284	4691	3295	836	361 - 522
VGO 15	EBVGO	0,9215	5813	3627	892	448 - 547
VGO 16	EBVGO	0,9322	4725	2943	771	359 - 520
VGO 17	HDT Effluent du VGO 8	0,9026	708	660	89	333 - 564
VGO 18	HDT Effluent du VGO 8	0,8985	358	675	71	269 - 557
VGO 19	HDT Effluent du VGO 1	0,8961	818	221	30	285 - 555
VGO 20	HDT Effluent du VGO 1	0,9012	1802	361	57	384 - 570
VGO 21	HDT Effluent du VGO 10	0,8859	1107	244	31	244 - 550
VGO 22	HDT Effluent du VGO 9	0,8991	379	392	30	253 - 556

Tableau 10. Propriétés macroscopiques de la base de distillats sous vide analysés

1.2.2. Instrumentation et conditions d'analyse

Le même instrument et les mêmes paramètres qu'utilisés précédemment pour l'analyse des gazoles ont été utilisés (nombre de scans, résolution, gamme m/z)...

Chaque échantillon a à nouveau été analysé en 6 différents réplicats incluant 6 préparations d'échantillons. Les conditions d'analyse sont présentées dans le Tableau 11 ci-dessous.

Туре	Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)
	Pourcentage de dilution (% v/v)	0,05	0,05	0,05
Conditions d'ionisation	Mélanges de solvants %Toluène/%Méthanol (v/v)	75/25	75/25	90/10
	Pourcentage d'additif (% v/v)	1	1	-
	Spray voltage (kV)	3,5	3,3	-
	Tube lens (V)	140	-140	70
Conditions do	Capillary voltage (V)	40	-40	30
transfort das	Débit d'infusion (µL/min)	5	5	5
ions	Température de vaporisation (°C)	-	-	250
	Température du capillaire (°C)	375	375	275
	Gaz fourreau (u.a.)	-	5	20
	Gaz auxiliaire (u.a.)	-	-	5

Tableau	11.	Conditions	optimales	d'analyse	des distilla	ts sous vide.	U.a. : ur	nité arbitraire

1.2.3. Conditions de retraitement des données

En ce qui concerne le retraitement des données, les seules différences entre les matrices gazoles et distillats sous vide résident dans les paramètres d'utilisation de Kendrick Inside. La formule générique utilisée pour l'attribution est la suivante : $C_{0-100}H_{0-200}O_{0-5}N_{0-5}S_{0-5}$. Différents paramètres ont été sélectionnés : le nombre total d'hétéroatomes contenus dans une formule brute a été fixé à 5, l'erreur en masse maximale avant recalibration a été fixée à 5 ppm et à 1 ppm après recalibration, tout comme dans le cas des gazoles.

2. Pré-fractionnement des échantillons : Flash-HPLC

Afin d'analyser les fractions azotées par GC×GC/HRMS ou par UHPLC-IM-Qq-ToF, un préfractionnement de certains échantillons a été réalisé en amont à l'aide de la Flash-HPLC.

Les gazoles (GO 3, 7, 11, 13 et 20 de la base de gazoles) ont été injectés purs et les distillats sous vide (DSV 3, 4, 5, 6 de la base de distillats sous vide et 4 DSV supplémentaires) ont été dilués en prélevant environ exactement 1 gramme d'échantillon dans 10 mL d'heptane.

Le pré-fractionnement a été réalisé sur un chromatographe Flash HPLC 2250 Gilson (Gilson, Middleton, USA). Une colonne de silice (40g, porosité de 30Å et taille des particules comprise entre 75 et 150 µm de VWR, Fontenay Sous Bois, France) et 3 solvants de polarité croissante ont été utilisés (Heptane, Dichlorométhane et Acétone de grade HPLC-MS, VWR, Fontenay Sous Bois, France) durant respectivement 12, 10 et 6 minutes. Une boucle d'injection de 5 mL a été utilisée avec un débit de 40 mL/min. Les mêmes conditions ont été utilisées pour pré-fractionner les gazoles et les distillats sous vide.

Les 5 fractions obtenues contiennent les composés suivants présentés dans le Tableau 12.

Fractions	F1 et F2	F3	F4	F5
Solvants	Heptane	Dichlorométhane	Dichlorométhane	Acétone
Composés	Hydrocarbures et faible quantité de composés azotés	Azotés neutres et faible quantité de composés azotés basiques	Anilines et une faible quantité des azotés basiques aromatiques	Azotés basiques
Volume des fractions (mL)	480	120	280	240

Tableau 12. Répartition des composés après fractionnement par Flash-HPLC

Les fractions obtenues ont été évaporées sous atmosphère d'azote (environ 1 bar) sans chauffage afin de reconcentrer les composés azotés.

3. Chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle (GC×GC)

Tous les gazoles présentés dans le Tableau 8 ont été analysés par GC×GC-NCD, GC×GC-SCD et GC×GC/HRMS. Afin de déterminer des masques d'identification des composés azotés en GC×GC-NCD, les fractions F3, F4 et F5 issues du fractionnement Flash-HPLC des gazoles GO 3, GO 7, GO 11, GO 13 et GO 20 ont également été analysées par GC×GC/HRMS et GC×GC-NCD.

3.1. GC×GC-NCD

Les analyses GC×GC-NCD ont été effectuées avec un chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890A, équipé en première dimension d'une colonne non polaire 5% diphényl et 95% de diméthylsiloxane (SPB5, Sigma-Aldrich, 27,5 m x 0,25 mm x 1 μ m) et en deuxième d'une colonne polaire composée de polyéthylène glycol (SolgelWax, SGE, 1,6 m x 0,1 mm x 0,1 μ m). Un injecteur « on column » a été utilisé à 260°C et le volume d'injection est de 0,5 μ L. Un débit constant équivalent à 1,4 mL/min d'hélium gazeux a été maintenu pendant toute l'analyse. La température du four initiale est de 60°C et augmente jusqu'à 260°C avec une pente de 3°C/min. Un modulateur cryogénique à boucle de type Zoex a été utilisé. La période de modulation était de 12 secondes avec un jet chaud de 0,6 seconde et un débit massique de 2,5%. Le détecteur NCD utilisé était un double plasma 255 de Sievers (Agilent, Santa Clara, CA) fonctionnant à 1000°C avec de l'oxygène gazeux pour permettre des réactions redox. Les échantillons ont été dilués pour obtenir une concentration proche de 100 ppm d'azote total dans du toluène avant analyse afin d'éviter la saturation du détecteur. Les échantillons ayant des concentrations inférieures à 100 ppm ont été injectés tel quel sans aucune dilution.

3.2. GC×GC-SCD

Les analyses GC×GC-SCD ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890A équipé en première dimension d'une colonne apolaire 100% diméthylsiloxane (HP1, Agilent, 30m x 0,32mm x 0,1 μ m) et en seconde dimension d'une colonne polaire 100% polyéthylène glycol (SolgelWax, SGE, 1m x 0,1mm x 0,1 μ m). Un injecteur on column a été utilisé à 280°C avec un volume d'injection égal à 0,5 μ L. Un débit constant de 1 mL/min d'hélium a été maintenu durant toute l'analyse. La température initiale du four a été fixée à 40°C puis a été progressivement augmentée à 300°C avec une rampe de 4°C/min. Un modulateur fluidique 2 étapes Zoex a été utilisé. Le détecteur SCD est un 355 Dual Plasma de Sievers (Agilent, Santa Clara, CA, Etats-Unis) utilisé à 800°C. La période de modulation était de 8 secondes. Les gazoles entiers ont été injectés sans dilution préalable.

3.3. GC×GC/HRMS

Les analyses par GC×GC/HRMS ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse en phase gazeuse Agilent 7890A couplé soit à un LECO Pegasus 4D-HRT+ (LECO, St Joseph, USA) pour l'analyse des composés azotés soit à un JEOL JMS-T100GCV (JEOL, Tokyo, Japon) pour l'analyse des composés soufrés. Un schéma du LECO Pegasus 4D-HRT+ utilisé est présenté en Figure 52.



Figure 52. Schéma du LECO Pegasus 4D-HRT+ utilisé (Source : adapté de LECO)

Pour caractériser les composés azotés, les fractions F3, F4 et F5 ont été analysées. Le montage chromatographique utilisé et les conditions d'analyse sont identiques à celles utilisées en GC×GC-NCD à la différence qu'une injection de type split a été utilisée (50 ou 100 en fonction de la concentration des fractions). La tension du détecteur a été portée à 2050 V et la fréquence d'acquisition utilisée était de 200 spectres par seconde. La gamme de masse d'acquisition était comprise entre 30 et 550 Da. La température de la source a été portée à 280°C, de même que la ligne de transfert. La suite de logiciels LECO (ChromaTOF version 5.22, St Joe, USA) a été utilisée pour retraiter les données. Un standard de PFTBA (Perfluorotributylamine) a été injecté en fin de run sur une durée de 70 secondes afin de permettre la recalibration en masse des spectres. La base de données NIST 2017 (NIST, Gaithersburg, USA) a été utilisée afin d'identifier les composés analysés.

De manière similaire, les mêmes conditions que celles utilisées en GC×GC-SCD pour caractériser les composés soufrés ont été appliquées en GC×GC/HRMS. Un split de 100 a été utilisé pour l'injection des gazoles purs. La tension du détecteur a été portée à 1850 V et la fréquence d'acquisition utilisée était de 25 scans par seconde. La gamme de masse d'acquisition était comprise entre 30 et 800 Da. La température de la source a été portée à 280°C, de même que la ligne de transfert. Le logiciel GC_Image version 2.6 (LLC, Lincoln,

USA a été utilisé pour retraiter les données. La base de données NIST 2017 (NIST, Gaithersburg, USA) a également été utilisée afin d'identifier les composés analysés.

4. Couplage UHPLC-IM-qQ-ToF

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation structurale des composés azotés contenus dans les DSV, un couplage UHPLC-IM-qQ-ToF a été utilisé et est schématisé en Figure 53.



Figure 53. Couplage UHPLC-IM-qQ-ToF (Source : adapté de Bruker)

Neuf distillats sous vide ont été pré-fractionnés en utilisant le protocole de pré-fractionnement par Flash-HPLC décrit dans le paragraphe 2 : les VGO 3, 4, 5, 6 et 8 issus de la base de DSV ainsi que trois effluents d'hydrotraitement issus de la charge VGO 8, comme visible en Tableau 13.

Echantillon	Туре	Teneur en N (ppm)	Teneur en N _{basique} (ppm)	% conversion HDN
VGO 5	SRVGO	1755	501	-
VGO 6	MIX 50% EBVGO + 50% SRVGO	2610	688	-
VGO 3	EBVGO	2800	910	-
VGO 4	HCGO	4190	1335	-
VGO 8	SRVGO	1335	347	-
HDT 3	HDT	534	79	62,0
HDT 2	HDT	825	70	41,2
HDT 1	HDT	1100	310	21,6

Tableau 13. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés

Les fractions F3 et F5 issues de ces échantillons ont été analysées sur un appareil timsTOF (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne) couplé à une chaîne UHPLC Elute (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne) avec une source électrospray (Bruker Daltonics, Bremen, Allemagne) utilisée dans les polarités positive (F5) et négative (F3).

La technologie de mobilité ionique utilisée dans le cadre de cette thèse est la technologie *Trapped Ion Mobility Spectrometry (TIMS*). L'instrument timsTOF est constitué de deux analyseurs TIMS en série, le premier servant à accumuler les ions à l'aide d'une rampe de potentiel et le second servant à libérer les ions à l'aide d'une seconde rampe de potentiel. Ainsi, les ions sont piégés à l'aide d'une rampe de potentiel appliquée le long du premier analyseur TIMS : les ions de plus grande surface ont ainsi une plus grande énergie cinétique et un potentiel plus élevé sera nécessaire pour les piéger. La rampe de potentiel au sein du deuxième analyseur est ensuite abaissée graduellement pour libérer les ions à des potentiels donnés permettant de calculer les sections efficaces de collision des ions. L'avantage de cet instrument réside donc dans la possibilité d'accumuler les ions entrants dans le premier analyseur en parallèle de l'élution dans le second analyseur permettant d'avoir un duty cycle de 100% et d'éviter une perte de sensibilité.

De plus, il est possible d'ajuster la résolution de la mobilité ionique en fonction de la vitesse d'abaissement de la rampe de potentiel grâce à la technologie imeXTM. Ainsi, à iso-rampe de potentiel, si le temps alloué à la diminution de la rampe de potentiel est deux fois plus important davantage de FRAIMS seront réalisés permettant d'obtenir une meilleure résolution. Ceci est illustré en Figure 54.



Figure 54. Principe de la technologie imeXTM (Source : adapté de Bruker)

Quatre modes d'utilisation sont ainsi disponibles :

- Survey : vitesse forte \rightarrow grande gamme de mobilité \rightarrow faible résolution \rightarrow screening
- Detect : caractéristiques intermédiaires entre le mode Survey et le mode Ultra
- Ultra : vitesse faible \rightarrow petite gamme de mobilité \rightarrow haute résolution \rightarrow ciblé
- Custom : vitesse et largeur variables

Une première calibration en masse externe a été réalisée avant analyse à l'aide de la solution Tuning Mix (Agilent, Santa Clara, CA, USA). Une calibration en masse interne proche a ensuite été réalisée pour les analyses obtenues en mode Full Scan et Survey en utilisant une solution maison de clusters de formiate de sodium injectée en début d'analyse chromatographique. Pour cela, une vanne multi-voies a été utilisée permettant d'injecter le calibrant durant un segment de 0,4 minute en début d'analyse grâce à un pousse-seringue puis un changement de voie a permis de dévier le calibrant vers une poubelle permettant l'analyse des fractions issues de la chromatographie liquide au delà de 0,4 minute. Une calibration externe des valeurs de mobilité a également été réalisée avant analyse à l'aide de la même solution Tuning Mix (Agilent, Santa Clara, CA, USA).

4.1. Analyse des fractions azotées basiques

Conditions chromatographiques

La séparation UHPLC a été réalisée sur une colonne Acquity UPLC CSH Phenyl-Hexyl (Waters, Milford, MA, USA) de dimension 100 mm $\times 2,1 \ \mu m \times 1,7 \ A$. La température du four colonne a été fixée à 60°C et le débit à 0,6 mL/min. Les échantillons ont été dilués de moitié avec du méthanol de grade LC-HRMS et le volume d'injection a été fixé à 5 μ L. Un gradient binaire a été utilisé avec une première phase mobile (A) contenant de l'eau ultra pure avec 0,1% d'acide formique (v/v) et une seconde phase mobile (B) contenant 50% MeOH – 50 % ACN avec 0,1% d'acide formique (v/v). Tous les solvants utilisés sont de grade Optima LC/HRMS (ThermoFisher, Bremen, Allemagne). Les caractéristiques du gradient utilisé sont présentées dans le Tableau 14.

Temps de rétention (min)	% A	%B
0	75	25
0,5	75	25
15	15	85
23	0	100
25	0	100
25,3	75	25
30	75	25

Tableau 14. Gradient utilisé pour éluer les fractions azotées basiques.

Conditions d'analyse spectrale

Après recalibration interne du spectre de masse à l'aide de la solution de formiate de sodium injectée en début de run, tous les EIC (*Extracted Ion Chromatogram*) des ions identifiés par FT-ICR/MS pour un DBE donné ont été tracés avec une fenêtre m/z de 0,005, soit une erreur en masse en moyenne inférieure à 2 ppm. Cette première étape a permis de vérifier la qualité de la séparation UHPLC puisque la quasi-totalité des composés azotés contenus dans les échantillons purs ont effectivement été élués avec des nombre d'atomes de carbone compris entre 10 et environ 50. D'autre part, elle a également permis d'extraire les segments de temps de rétention correspondant à l'élution des composés pour chaque degré d'alkylation (nombre d'atomes de carbone) pour les DBE d'intérêt en utilisant une large gamme de mobilité.

Dans un second temps, les EIM (*Extracted Ion Mobilogram*) de chacun des ions identifiés ont été tracés pour la fenêtre de temps de rétention déterminée précédemment, une fenêtre m/z de 0,005 et une erreur en masse maximale de 2 ppm pour chaque degré d'alkylation des composés. Par la suite, les EIM obtenus ont été lissés via un algorithme Gaussien fixé à 0,01. Enfin, plusieurs segments « Ultra » ont ensuite été enregistrés avec une gamme de mobilité réduite correspondant à des composés spécifiques avec un gradient d'éjection plus lent. Les

principales conditions d'analyse spectrale des fractions azotées basiques sont précisées cidessous dans le Tableau 15. Les gaz nébulisant et séchant étaient de l'azote.

Туре	Paramètre	Full Scan Tims Off	Survey Tims On	Ultra Tims On
	Capillaire (V)	4500	4500	4500
Invigation	Gaz nébulisant (bar)	3	3	3
Iomsation	Gaz séchant (L/min)	8	8	8
	Température du gaz séchant (°C)	250	250	250
	End plate offset (V)	-500	-500	-500
Transford 1	Radiofréquence Funnel 1 (Vpp)	120	120	120
i ransfert des	Radiofréquence Funnel 2 (Vpp)	250	250	250
IOIIS	Radiofréquence du quadripôle (Vpp)	178	178	178
	Radiofréquence du multipôle (Vpp)	250	250	250
Mobilité	Gamme de mobilité (V·S/cm ²)	-	0,5-1,7	0,80-1,0 0,95-1,15 1,10-1,30
ionique	Temps d'éjection (ms)	-	56	531
	Gradient d'éjection (V/min)	-	3	0,05
		3	401	3767
Acquisition	Fréquence d'acquisition	spectres/	spectres	spectres
du spectre		seconde	sommés	sommés
	Gamme m/z (Da)	50-1000	50-1000	50-1000

 Tableau 15. Conditions d'analyses spectrales des fractions azotées basiques

4.2. Analyse des fractions azotées neutres

Conditions chromatographiques

La même colonne et les mêmes paramètres que décrits précédemment ont été conservés pour analyser les fractions azotées neutres. Un gradient binaire a également été utilisé avec une première phase mobile (A) contenant de l'eau ultra pure avec 0,5 mM d'acétate d'ammonium et une seconde phase mobile (B) contenant 50% MeOH – 50 % ACN avec 0,5 mM d'acétate d'ammonium. Les caractéristiques du gradient utilisé sont présentées dans le Tableau 14.

Tableau 16. Gradient utilisé pour l'élution des fractions azotées neutres

Temps de rétention (min)	% A	%B
0	45	55
0,5	45	55
15	20	80
20	0	100
25	0	100
25,3	45	55
30	45	55

Conditions d'analyse spectrale

Les conditions d'analyse spectrale des fractions azotées neutres sont précisées ci-dessous dans le Tableau 17.

Туре	Paramètre	Full Scan Tims Off	Survey Tims On	Ultra Tims On
	Capillaire (V)	4000	4000	4000
Taniastian	Gaz nébulisant (bar)	3	3	3
Iomsation	Gaz séchant (L/min)	8	8	8
	Température du gaz séchant (°C)	250	250	250
	End plate offset (V)	-200	-200	-200
Turnefort des	Radiofréquence Funnel 1 (Vpp)	120	120	120
ions	Radiofréquence Funnel 2 (Vpp)	250	250	250
IOIIS	Radiofréquence du quadripôle (Vpp)	178	178	178
	Radiofréquence du multipôle (Vpp)	250	250	250
Mobilité	Gamme de mobilité (V·S/cm²)	-	0,3-1,4	0,85-1,0 0,9-1,10 1,0-1,20 1,1-1,30
	Temps d'éjection (ms)	-	47	495
	Gradient d'éjection (V/min)	-	3	0,05
		3	471	4953
Acquisition	Fréquence d'acquisition	spectres/	spectres	spectres
du spectre		seconde	sommés	sommés
	Gamme m/z (Da)	50-1000	50-1000	50-1000

Tableau 17. Conditions d'analyses spectrales des fractions azotées neutres

5. Outils chimiométriques

Tous les modèles développés au cours de cette étude ont été obtenus à l'aide de la PLS_Toolbox (Eigenvector Research Inc, Wenatchee, WA, USA) version 8.6 pour Matlab utilisé en version R2018B. L'optimisation des modèles ACP et HCA a été réalisée en réalisant une validation croisée de type venitian blinds avec 20 individus par blind et 20 composantes principales maximum. Le nombre optimal de composantes ACP a été choisi sur la base du pourcentage de variance expliquée cumulée et sur les logarithmes des valeurs propres.

5.1. Exploration des données FT-ICR/MS

La méthodologie de mise en forme des données a été similaire pour l'analyse des gazoles et des distillats sous vide. Néanmoins, les dimensions des matrices ont été adaptées afin de considérer l'ensemble des composés identifiés dans les différents modes d'ionisation en fonction de la matrice. Le Tableau 12 résume les tailles des matrices et cubes considérés au cours de cette étude pour les différentes analyses statistiques réalisées.

Matrice	GO			DSV		
Analyse	Classe N1[H]/S1	Classes HA	Fusion	Classe N1[H]/S1	Classes HA	Fusion
DBE min	1			1		
DBE max	25	35	25	25	35	25
#C min	1			1		
#C max	50			100		
Nombre d'individus	23			18		
Nombre de spectres	138			108		
Cube 3D	25×50×138	35×50×138	25×50×138	25×100×108	35×100×108	25×100×108
Matrice 2D	138×1250	138×1750	-	108×2500	108×3500	-
Hypercube	-	-	75×50×138	-	-	75×100×108

 Tableau 18. Dimensions des matrices considérées en fonction de l'analyse statistique réalisée.

 HA=Hétéroatomique (N101[H], 01[H]...)

Dans les parties suivantes, l'exemple de la matrice des gazoles a été explicitée et décrite.



Figure 55. Méthodologie globale de mise en forme des données pour les gazoles

La Figure 55 présente la méthodologie globale de mise en forme des données avant analyse chimiométrique pour les gazoles. Dans un premier temps, les spectres de masse des 23 gazoles et leurs 6 réplicats (soit 138 spectres de masse) ont été traités en suivant la procédure décrite dans la partie 1.1.3. Les fichiers Excel contenant les différentes informations sur les échantillons telles que les rapports m/z, les formules des pics identifiés, les DBE, les nombre d'atomes de carbone ou encore les intensités relatives des pics, ont été concaténés au sein d'une matrice contenant l'ensemble de ces informations pour les 138 spectres de masse. Par la suite, les graphiques DBE=f(#C) ont été reconstruits pour chaque spectre individuel en considérant les intensités relatives des pics et rassemblés au sein d'un cube de dimension 50×25×138 où 50 correspond au nombre d'atomes de carbone maximal, 25 au DBE maximal et 138 au nombre de spectres. En l'absence de paire DBE/nombre d'atomes de carbone, un zéro a été indiqué dans la matrice (zero-filling). En résumé, le cube correspond à la superposition de l'ensemble des graphiques DBE=f(#C) de chaque spectre de masse et par conséquent de chaque individu. Différentes variables ont été testées comme données d'entrée à savoir les intensités relatives, les intensités absolues et les pseudo-concentrations en azote ou bien en soufre des individus. Les intensités relatives ont finalement été utilisées puisque de meilleurs regroupements entre les différents réplicats ont été observés ce qui reflète une meilleure répétabilité d'analyse.

5.1.1. Analyses ACP et HCA

Afin de pouvoir appliquer des outils tels que l'ACP ou l'HCA, le cube a été déplié selon la dimension DBE afin d'obtenir une représentation 2D des données donnant lieu à des pseudo-spectres pour chaque individu. Un exemple de dépliement pour différents spectres est présenté en Figure 56.



Figure 56. Dépliement des spectres FT-ICR/MS pour obtenir des pseudo-spectres utilisés en ACP et HCA

Ainsi, une matrice de dimension 138×1250 a été obtenue où 138 correspond au nombre de spectres et 1250 au nombre de combinaisons DBE/nombre d'atomes de carbone possibles. Par exemple, les 50 premières variables correspondent aux variables de DBE 1 avec des nombres d'atomes de carbone variant entre 1 et 50, tandis-que les 50 suivantes correspondent aux variables de DBE 2 avec des nombres d'atomes de carbone variant entre 1 et 50 et ainsi de suite jusqu'aux variables 1200 à 1250 qui correspondent aux variables de DBE 25 avec des nombre d'atomes de carbone variant entre 1 et 50. Afin de simplifier l'identification des variables, un graphique et des exemples sont proposés en Figure 57.



Figure 57. Identification des variables au sein des pseudo-spectres

Ainsi, la variable numéro 551 possède un DBE 12 puisque contenue entre 551 et 600. De plus, la variable 551 au sein de cet intervalle correspond à un nombre d'atomes de carbone égal à 1. De même, la variable 600 correspond également à une variable de DBE 12 mais avec un nombre d'atomes de carbone cette fois égal à 50.

Afin de permettre l'analyse simultanée de différentes classes hétéroatomiques, la même méthodologie a été suivie en générant un cube 3D DBE=f(#C) pour tous les spectres de masse pour une classe hétéroatomique donnée. Les composés hétéroatomiques pouvant avoir un DBE supérieur à 25, la gamme de DBE a été étendue de 1 à 35 et la gamme d'atomes de carbone est restée inchangée donnant lieu à des cubes de dimension $35 \times 50 \times 138$ (voir Tableau 18). Ils ont ensuite été dépliés de la même manière que décrite précédemment donnant lieu à des matrices de dimension 138×1750 . Ensuite, les matrices 2D ont été fusionnées ensemble afin d'obtenir une nouvelle matrice 2D de dimension 138×8750 dans le cas où 5 classes hétéroatomiques sont considérées, soit 5 fois 1750 variables. Les 1750 variables correspondent donc à la première classe hétéroatomique, les 1750 suivantes à la seconde classe hétéroatomique et ainsi de suite. Une représentation graphique est proposée en Figure 58.



Figure 58. Identification des variables lorsque différentes classes hétéroatomiques sont analysées simultanément

Les matrices 2D ont ensuite été pré-traitées : le centrage par la moyenne, le centrageréduction et l'absence de pré-traitement ont été testés. Le centrage par la moyenne a permis d'observer de meilleurs regroupements entre les réplicats et a donc été appliqué systématiquement avant analyse ACP ou HCA.

5.1.2. Analyses PARAFAC

La méthode PARAFAC étant adaptée à l'analyse de matrices multi-dimensionnelles, les cubes de données 3D décrits précédemment en Figure 55 peuvent être analysés sans dépliement préalable. La méthodologie de mise en forme des données pour analyse PARAFAC est présentée en Figure 59.



Figure 59. Mise en forme des données fusionnées

Dans le cadre de cette étude, l'approche PARAFAC a été couplée à une approche de fusion de données dite « bas niveau ». Pour ce faire, les cubes obtenus pour les composés d'intérêt (ici les azotés basiques/neutres et les soufrés) issus de trois modes d'ionisation différents ont été fusionnés selon la dimension DBE après centrage/réduction du cube de données individuel. Ainsi, les cubes de dimensions $25 \times 50 \times 138$ ont donné lieu à un hypercube de dimension $75 \times 50 \times 138$ où la quatrième dimension (mode d'ionisation) est implicitement incluse au sein du cube selon la dimension DBE. L'analyse PARAFAC a ensuite été appliquée sur cet hypercube. Les caractéristiques des modèles seront précisées au cours de leurs analyses dans les Chapitres 3 et 5.

5.2. Corrélation des données FT-ICR/MS et GC×GC : modèles MLR

5.2.1. Corrélation des composés azotés

La structure typique des matrices de données utilisées pour les modèles MLR pour les composés azotés neutres est présentée en Figure 60. Pour chacun des modèles, les données X et Y ont été centrées-réduites avant modélisation afin de réduire les grands écarts de concentrations entre les familles et d'améliorer la comparaison des variations observées. Ceci indique que pour chaque donnée, la moyenne de chaque famille a été soustraite et divisée par
l'écart type. La moyenne est ainsi nulle et l'écart type est égal à 1. La validation croisée de type *venitian blinds* a été utilisée pour chaque modèle mais les nombres de splits et d'individus par split ont été ajustés afin d'optimiser le modèle.



Figure 60. Schématisation de la structure des modèles MLR pour la prédiction des familles azotées neutres.

La matrice Y devant être prédite représente les teneurs obtenues par GC×GC-NCD pour les deux familles azotées neutres (indoles et carbazoles) pour 21 gazoles (les individus GO 1 et GO 2 n'ont pu être analysés). La matrice X représente les teneurs obtenues par FT-ICR/MS pour la famille indoles et les teneurs obtenues par FT-ICR/MS pour la famille carbazoles des 21 individus soit 2 variables explicatives. La matrice B correspond aux coefficients de régression qui équivalent au poids de chaque variable explicative dans la prédiction de la concentration. Enfin, E correspond à l'erreur résiduelle du modèle.

La schématisation des modèles MLR utilisés pour la prédiction des familles azotées basiques est présentée en Figure 61. Cette fois, trois familles sont considérées et la matrice X représente les teneurs obtenues par FT-ICR/MS pour la famille THQ Anilines Pyridines, la famille Quinolines et la famille Acridines des 23 individus, soit 3 variables explicatives. La matrice B correspond aux coefficients de régression qui équivalent au poids de chaque variable explicative dans la prédiction de la concentration et E correspond au biais du modèle.





5.2.2. Corrélation des composés soufrés

Une autre approche a été utilisée pour évaluer la corrélation entre la FT-ICR/MS et la GC×GC-SCD. La structure typique des matrices de données utilisées pour les modèles MLR est présentée en Figure 62.



Figure 62. Schématisation de la structure des modèles MLR pour la prédiction des familles soufrées.

La matrice Y devant être prédite représente les teneurs obtenues par GC×GC-SCD pour chacune des familles soufrées (thiophènes/sulfides, benzothiophènes, dibenzothiophènes,

naphtobenzothiophènes) pour les 23 gazoles (individus). La matrice X représente les teneurs obtenues les teneurs en aromatiques totaux déterminée par spectroscopie UV, la somme des abondances relatives des classes HC et HC[H], la somme des abondances relatives des classes N1 et N1[H] puis les pseudo-concentrations FT-ICR/MS obtenues pour les familles thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes et naphtobenzothiophènes des 23 individus soit 7 variables explicatives. La matrice B correspond aux coefficients de régression qui équivalent au poids de chaque variable explicative dans la prédiction de la propriété. Enfin, E correspond l'erreur résiduelle du modèle.

Les données X et Y ont également été centrées-réduites avant modélisation afin de réduire les grands écarts de gamme de travail cette fois entre les propriétés. La validation croisée de type *venitian blinds* a à nouveau été utilisée pour chaque modèle et les nombres de splits et d'individus par split ont été ajustés afin d'optimiser le modèle.

CHAPITRE 3

Caractérisation moléculaire et exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles

Chapitre 3 – Caractérisation moléculaire et exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles

1.	Caractérisation moléculaire des composés azotés et soufrés par FT-ICR/MS	. 137
1.	1. Optimisation des conditions d'analyse : plan d'expérience	. 137
1.	2. Analyse des composés azotés basiques	. 142
1.	3. Analyse des composés azotés neutres	. 146
1.	4. Analyse des composés soufrés	. 148
2.	Application à l'hydrotraitement	. 150
2.	1. Suivi de l'hydrotraitement des azotés : étude de cas	. 150
	2.1.1. Evolution des composés azotés neutres	. 151
	2.1.1. Evolution des composés azotés basiques	. 153
2.	2. Suivi de l'hydrotraitement des soufrés : étude de cas	. 155
3.	Exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles	. 157
3.	1. Analyse des données ESI(+)-FT-ICR/MS	. 157
	3.1.1. Focus sur la classe des azotés basiques N1[H]	. 157
	3.1.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées	. 163
	3.1.2.1. Analyse en Composantes Principales	. 163
	3.1.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	. 168
3.	2. Analyse des données ESI(-)-FT-ICR/MS	. 169
	3.2.1. Focus sur la classe des azotés neutres N1[H]	. 169
	3.2.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées	. 174
	3.2.2.1. Analyse en Composantes Principales	. 174
	3.2.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	. 177
3.	3. Analyse des données APPI(+)-FT-ICR/MS	. 179
	3.3.1. Focus sur la classe des soufrés S1	. 179
	3.3.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées	. 184
	3.3.2.1. Analyse en Composantes Principales	. 184
	3.3.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	. 187
3.	4. Fusion des données issues des 3 modes d'ionisation	. 188
4.	Conclusion	. 194
5.	Références	. 195

Ce chapitre s'attache à décrire les matrices gazoles à l'aide de la spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS) et d'outils chimiométriques. L'optimisation des conditions d'analyse ESI(+/-) et APPI(+)-FT-ICR/MS des gazoles est tout d'abord présentée via l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences. Les conditions ainsi optimisées ont ensuite été utilisées afin d'analyser une base de gazoles d'origines industrielles ou géographiques différentes de type gazoles SRGO, LCO, GOCK, EBGO, FBGO, HDT ou bien encore des mélanges de différentes charges. En particulier, les compositions hétéroatomiques de ces différents types de gazoles sont décrites pour chaque mode d'ionisation ainsi que leurs compositions en familles azotées basiques, azotées neutres et soufrées. Dans une seconde partie, l'évolution des composés azotés et soufrés au cours de l'hydrotraitement est décrite dans deux sections différentes par le biais du suivi d'une charge et de différents effluents issus de cette charge. La dernière partie présente l'exploration chimiométrique réalisée sur ces données FT-ICR/MS. Pour chaque mode d'ionisation, la classe d'intérêt (N1[H] ou S1) est analysée puis différentes classes hétéroatomiques sont considérées simultanément pour évaluer l'influence de chacune dans l'explication de la variance entre les gazoles. Enfin, une approche combinant fusion de données et application d'une méthode multi-bloc (PARAFAC) est présentée afin d'évaluer son potentiel pour explorer simultanément les données FT-ICR/MS obtenues par différents modes d'ionisation.

Pour rappel, les propriétés macroscopiques et caractéristiques des gazoles analysés sont présentées dans l'Annexe 1.

1. Caractérisation moléculaire des composés azotés et soufrés par FT-ICR/MS

1.1. Optimisation des conditions d'analyse : plan d'expérience

Avant d'analyser la base de gazoles, l'optimisation des conditions à la fois d'ionisation et de transfert des ions était nécessaire. Considérant le grand nombre de facteurs pouvant être optimisés, faire varier tous ces facteurs de manière itérative pour étudier l'impact individuel de ces changements aurait été long et fastidieux. De plus, cette méthode ne permet pas de prendre en compte les effets synergiques entre facteurs et peut de ce fait être source d'erreur. Ainsi, un plan d'expérience dans une configuration à trois niveaux a été considéré.

La principale difficulté rencontrée dans la construction du plan d'expérience a été que celui-ci ne devait comporter qu'un faible nombre d'expériences car ces dernières devaient être réalisées le même jour afin d'éviter une possible variation de jour en jour. Plusieurs paramètres influant sur les conditions d'ionisation ont été testés tels que le niveau de dilution, les ratios de mélanges de solvants utilisés et la quantité d'additif ajoutée pour améliorer l'ionisation des analytes. Différentes gammes de valeurs ont été sélectionnées en fonction du mode d'ionisation considéré. Ces différents paramètres sont présentés dans le Tableau 19. Un exemple de plan d'expérience réalisé en mode ESI(-) est présenté en Annexe 2.

Туре	Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)
	Pourcentage de dilution (% v/v)			
Conditions d'ionisation	Mélanges de solvants Toluène/Méthanol (% v/v)	25/75 ; 50/50 ; 75/25		75/25 ; 90/10 ; 100
	Pourcentage d'additif (% v/v)	0,05 ; 0,10 ; 0,15		-
	Spray voltage (kV)	3,5;4;4,5	3;3,5;4,0	-
Conditions	<i>Tube lens</i> (V)	70;110;140	-70 ; -110 ; -140	70 ; 110 ; 140
de transfert	Capillary voltage (V)	30;40;50	-30 ; -40 ; -50	30;40;50
des ions	Débit d'infusion (µL/min)	-	-	5;10;15
	Température de vaporisation (°C)	-	-	250 ; 350 ; 450

Tableau 19. Paramètres testés au cours des plans d'expérience pour chaque mode d'ionisation.

Des travaux avaient montré que l'abondance relative de la classe N1[H] était plus importante pour de faibles niveaux de dilution de l'échantillon donc des niveaux de dilution relativement faibles (0,1; 0,5 et 1% v/v) ont été choisis [1]. Des tests préliminaires avaient également été réalisés afin de choisir les solvants de dilution et les pourcentages de mélanges les plus adaptés. Ainsi, le dichlorométhane, l'acétonitrile, le toluène et le méthanol ont été testés seuls ou bien en mélange. Les mélanges composés de toluène (Tol) et méthanol (MeOH) ont permis d'ioniser plus largement les espèces azotées d'intérêt (carbazoles, quinolines...) donc différentes proportions de ces mélanges ont été choisies pour être testées au cours des plans d'expérience. Afin d'améliorer l'ionisation des analytes en solution, des additifs de type acides en ESI(+) ou bases en ESI(-) peuvent également être ajoutés afin de favoriser la protonation ou bien la déprotonation des composés d'intérêt. D'autres travaux avaient quant à eux montré qu'une concentration trop importante d'acide engendrait une diminution importante de l'abondance relative de la classe N1[H] en mode ESI(+) en raison d'une suppression d'ion [1,2]. Dans ce cadre, différentes proportions plutôt faibles d'acide acétique (en ESI(+)) ou d'hydroxyde d'ammonium (en ESI(-)) ont été testées (0,05 ; 0,1 ; 0,15 % v/v à partir d'une solution concentrée à 20%). L'ajout d'additif n'est pas nécessaire en APPI(+) étant donné que le toluène agit en tant que dopant d'ionisation.

Une approche méthodologique similaire a été suivie pour optimiser les conditions de transfert des ions en réalisant une sélection préliminaire des gammes de valeurs les plus intéressantes à tester. En fonction du mode d'ionisation sélectionné, trois à quatre paramètres ont été évalués. Pour les modes d'ionisation ESI(+) et ESI(-), le *spray voltage*, le *tube lens* et le *capillary voltage* ont été inclus dans le plan. Le spray voltage correspond à la différence de potentiel appliquée entre l'aiguille de la source électrospray et la contre-électrode contenue dans la source. Le *capillary voltage* correspond à la tension appliquée sur le capillaire de transfert des ions permettant de les attirer vers le capillaire. Le *tube lens* est une tension permettant de focaliser les ions le long de l'axe lors de leur transmission vers le piège ionique.

En ce qui concerne le mode d'ionisation APPI(+), le *tube lens*, le *capillary voltage*, le débit d'infusion et la température de vaporisation ont été sélectionnés. Le débit d'infusion a été testé uniquement dans le mode APPI(+) car les valeurs optimales de ce paramètre étaient davantage hétérogènes dans la littérature que celles utilisées dans les modes ESI(+) et ESI(-) qui étaient relativement proches (entre 3 et 5 μ L/min).

Afin d'évaluer l'efficacité d'ionisation et de transfert des ions, trois à quatre réponses ont été étudiées se focalisant sur la caractérisation des composés azotés en ESI(+) et ESI(-) et des composés soufrés en APPI(+). Ainsi, le nombre de pics issus de la famille d'intérêt (N1[H]), les gammes m/z au sein desquelles les pics ont été identifiés et enfin la somme des intensités des pics d'intérêt ont été évalués dans les modes ESI(+) et ESI(-). En ce qui concerne le mode APPI(+), quatre réponses ont été étudiées : le nombre de pics issus de la famille d'intérêt (S1), les gammes m/z au sein desquelles les pics ont été identifiés, la somme des intensités des pics d'intérêt et également le ratio S1/S1[H] correspondant au pourcentage d'ions soufrés sous forme radicalaire M⁺⁻ par rapport aux ions soufrés sous forme protonée [M+H]⁺. Ce ratio doit être maximisé afin de favoriser l'ionisation des ions radicalaires étant donné que la formation d'ions fragments [3,4].

L'objectif des plans d'expériences a été d'évaluer différents facteurs en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse (MSR ou *RSM pour « response surface methodology »*) et ainsi d'évaluer la pertinence des plans d'expériences pour optimiser l'analyse des composés azotés ou soufrés par spectrométrie de masse très haute résolution. Comme indiqué précédemment, la construction du plan d'expérience devait inclure la possibilité de tester six facteurs quantitatifs à trois niveaux qui ont été évalués sur la base de trois à quatre réponses différentes. Les plans d'expérience utilisés classiquement dans la littérature tels que les Box-Bekhen [5,6] ou les plans factoriels [7] incluent un nombre d'expériences relativement élevé qui n'était pas compatible avec les contraintes précisées précédemment. De ce fait, une étude de type réponse de surface, avec un design de type Screening Définitif et un design de modèle Quadratique Réduit a été considérée [8]. Ce type de plans a été choisi car incluant seulement 13 expériences réalisables en une seule journée. Etant donné que la matrice utilisée n'est plus orthogonale, il n'est alors pas possible de comparer les coefficients les uns aux autres et donc d'extraire la variance identifiée pour chaque coefficient. Il a donc plutôt été utilisé afin d'avoir une première information sur les conditions les plus pertinentes.

Chacune des réponses sélectionnées a été modélisée par MSR et le type de modèle individuel a été choisi sur la base d'auto-sélection du critère de R² ajusté pour considérer le modèle le plus adapté aux données expérimentales. Ensuite, une optimisation multi-réponses a été réalisée en utilisant la fonction de désirabilité afin de sélectionner les conditions optimales d'ionisation et de transfert des ions. Le même degré de priorité a été attribué aux critères de réponse qui devaient être maximisés tandis-que les facteurs devaient être compris dans les gammes de valeurs précisées précédemment.

Cette démarche a été appliquée sur quatre gazoles différents issus de différents procédés industriels afin de représenter au mieux la diversité des échantillons et de trouver des conditions optimales communes à chaque type de gazole : les gazoles 5 (type SRGO), 7 (type

LCO), 11 (type GOCK) et 21 (type HDT) ont été sélectionnés. Ainsi, 12 plans d'expérience ont été réalisés individuellement sur 4 gazoles différents dans les trois modes d'ionisation pertinents.

Les résultats obtenus concernant la modélisation de la réponse des composés N1[H] identifiés au sein du gazole 5 sont présentés en Figure 63.



Figure 63. Graphiques de surface 3D représentant la modélisation de chaque réponse et la fonction de désirabilité MSR en fonction du niveau de dilution et du pourcentage de mélange des solvants Tol-MeOH pour le GO 5 dans le mode ESI(-). Les autres paramètres optimisés ont été maintenus fixes dans ces graphiques. (A) Nombre de pics N1[H] identifiés. (B) Somme des intensités des pics N1[H] identifiés. (C) Gamme de *m/z*. (D) Fonction de désirabilité RSM obtenue. Les points jaunes correspondent aux points optimaux.

A titre d'exemple, la *F-value* du modèle du nombre de pics N1[H] identifiés est égale à 92,27 ce qui signifie que la probabilité que le modèle ne soit pas statistiquement significatif est égale à 0,03% (analyse ANOVA). Le rapport signal sur bruit minimum calculé via le critère d'*Adequate Precision* doit être égal à 4 et est ici supérieur à 31,6. Enfin, la qualité du modèle est évaluée en comparant le R² ajusté au R² prédit qui étaient respectivement égaux ici à 0,98 et 0,93. Une différence de moins de 0,2 entre les deux valeurs est nécessaire pour qualifier un modèle d'adéquat ce qui valide le modèle ainsi obtenu. Un exemple de droite parité obtenue

pour la prédiction du nombre de pics N1[H] par le modèle est présentée en Figure 64. Une validation externe a été réalisée en comparant la valeur prédite par le modèle (120 pics) et la valeur observée au cours de l'analyse (140 pics) soit une variation d'environ 15%, jugée acceptable compte-tenu du faible nombre de points du modèle. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres réponses et ne sont donc pas présentés ici.



Figure 64. Droite de parité de la prédiction du nombre de pics N1[H] identifiés par le modèle

Les réponses de surface 3D sont présentées en Figure 63A, 1B et 1C en fonction du niveau de dilution (%) et du mélange de solvants Tol-MeOH (%), les autres paramètres étant fixes. La Figure 1D montre l'évolution de cette fonction de désirabilité en fonction des deux facteurs. En prenant en compte l'ensemble des réponses, la MRS donne lieu à une solution optimale avec une fonction de désirabilité de 0,999 (maximum égal à 1) pour un niveau de dilution égal à 0,5%, un ratio Tol-MeOH égal à 25%-75% et un ajout de 0,15% d'additif en ce qui concerne les conditions d'ionisation. Pour les conditions de transfert des ions, la valeur de *capillary voltage* est égale à -50 V, la valeur du *tube lens* est égale à -140 V et la valeur du *spray voltage* est égale à 3,5 kV. Cette solution optimale a également été observée pour les plans d'expérience réalisés sur les échantillons GO 7, GO 11 et GO 21 avec des fonctions de désirabilité relativement similaires. De ce fait, ce set de conditions a été validé comme étant le set de conditions optimales communes à tous les gazoles en ESI(-).

La même méthodologie a été étendue à l'analyse des données des plans d'expérience obtenues dans les modes ESI(+) et APPI(+). Les résultats obtenus pour l'échantillon GO 21 dans le mode ESI(+) pour la modélisation de la réponse de la gamme m/z sont présentés ici. La Fvalue du modèle est égale à 94,5 (0,16% de probabilité que le modèle ne soit pas statistiquement significatif). Le rapport signal sur bruit est égal à 30. La valeur de R² ajusté est égale à 0,98 et la valeur de R² prédit est égale à 0,94 ce qui est en accord avec le critère d'acceptation du modèle nécessitant une différence inférieure à 0,2 entre les deux valeurs. Plusieurs solutions ont été proposées par la MSR et la plus pertinente donnait lieu à une désirabilité égale à 0,984. Cette solution optimale était obtenue pour un niveau de dilution à 1%, un ratio de mélange de solvants Toluène-Méthanol de 25%-75%, un pourcentage d'additif de 0,05%, une valeur de *capillary voltage* égale à 50 V, une valeur de *tube lens* égale à 110 V et une valeur de *spray voltage* fixée à 3,7 kV. Cette solution optimale était également proposée pour les autres échantillons GO 5, 7 et 11 avec des valeurs de désirabilité encore une fois similaires donc elle a été validée comme étant le set de conditions optimal en ESI(+).

De façon similaire, le modèle obtenu dans le mode APPI(+) présentait les caractéristiques suivantes : F-value égale à 230 (<0,0001% de probabilité que le modèle ne soit pas statistiquement significatif), rapport signal sur bruit égal à 32, R² ajusté égal à 0,99 et R² prédit égal à 0,97. Une désirabilité maximale de 0,929 a été observée pour la solution suivante : niveau de dilution égal à 1%, ratio de mélange de solvants égal à 75%-25%, *capillary voltage* égal à 30 V, *tube lens* égal à 70 V, température de vaporisation égale à 250°C et débit d'infusion égal à 10 µL/min. Ces conditions ont été sélectionnées comme set de conditions optimales en APPI(+).

Un tableau récapitulatif des conditions optimales pour chaque mode d'ionisation est présenté en Tableau 20.

Туре	Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)
	Pourcentage de dilution (% v/v)	1	0,5	1
Conditions d'ionisation	Mélanges de solvants Toluène/Méthanol (% v/v)	25/75	25/75	75/25
	Pourcentage d'additif (% v/v)	0,05	0,15	-
	Spray voltage (kV)	3,7	3,5	-
Conditions de	Tube lens (V)	110	-140	70
transfert des	Capillary voltage (V)	50	-50	30
ions	Débit d'infusion (µL/min)	5	5	10
	Température de vaporisation (°C)	-	-	250

Tableau 20. Récapitulatif des conditions optimales pour chaque mode d'ionisation.

1.2. Analyse des composés azotés basiques

L'ensemble de la base de gazoles a été analysée par ESI(+)-FT-ICR/MS selon les conditions d'analyse décrites plus haut dans le Tableau 20. Environ 30 000 à 40 000 pics ont été identifiés au sein de chaque échantillon. La résolution observée à m/z 300 avant utilisation du mode absorption et correction de phase était égale à environ 250 000 et a été drastiquement augmentée à 700 000 après. Les différences entre les masses théoriques et les masses expérimentales observées (erreur en masse) étaient inférieures à 100 ppb permettant une identification fiable des formules brutes des composés.



Figure 65. (A) Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'abondance relative des différentes familles azotées en fonction du type de gazole considéré. THQ Ani Pyr = THQ Anilines Pyridines, BA = Benzacridines, DBA = Dibenzacridines.

L'évolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de gazole considéré est présentée en Figure 65A. Les résultats présentés dans cette section doivent être considérés d'un point de vue qualitatif permettant de visualiser la diversité des différents gazoles sélectionnés. Afin de réaliser cette comparaison, six gazoles différents ont été sélectionnés : les GO 5 (SRGO), GO 6 (LCO), GO 9 (GOCK), GO 13 (EBGO), GO 15 (MIX) et GO 20 (HDT). Pour rappel, le mélange GO 15 est constitué du GO 5 (SRGO) et du GO 6 (LCO) dans une proportion massique de 65% et 35%.

Afin de faciliter la lecture des graphiques, les classes contenant le même type d'hétéroatomes (N, O ou S) ont été rassemblées ensemble en classes NxSy, OxSy, NxOy ou NxOySy où x, y et z varient entre 1 et 2. Pour chacun des gazoles, les principales classes hétéroatomiques identifiées sont les classes N1[H], N2[H], NxOy[H], NxSy[H] et OxNySz[H]. En particulier, l'abondance relative de la classe N1[H] est très importante quel que soit le gazole considéré vu que le mode d'ionisation ESI(+) est très sensible pour l'ionisation des composés azotés. Le gazole LCO est connu pour présenter un caractère particulièrement lourd (densité) et présente ici des proportions relatives élevées en classes hétéroatomiques telles que les classes N2[H], OxSy[H] et OxNy[H]. La classe N1[H] est moins intense au sein de cet échantillon du fait de sa faible teneur en azote basique. En effet, les gazoles LCO issus du FCC subissent un prétraitement qui élimine la majorité des composés azotés basiques. De son côté, le gazole EBGO est obtenu par hydroconversion de résidus sous vide où il subit une hydrodésulfuration partielle ce qui explique sa valeur relativement faible en soufre élémentaire en comparaison avec les autres gazoles. Par conséquent, ce gazole ne contient aucune classe hétéroatomique soufrée particulièrement abondante. Le gazole GOCK présente également des teneurs relativement élevées en azote et soufre donnant lieu à des classes hétéroatomiques assez intenses et notamment celles contenant du soufre telles que les classes NxSy[H], NxSyOz[H] ou OxSy[H]. Le gazole hydrotraité HDT a été collecté à un degré de sévérité d'hydrotraitement intermédiaire donc il n'est pas surprenant que des composés hétéroatomiques de type OxNySy[H], OxNy[H] ou OxSy[H] présents dans la charge initiale soient encore identifiés dans l'effluent. Enfin, l'échantillon mélange MIX possède une composition intermédiaire entre celle observée pour le gazole SRGO et celle observée pour le

gazole LCO. La composition théorique du mélange a été simulée en additionnant les abondances relatives des échantillons SRGO et LCO en fonction des pourcentages de gazoles introduits dans le mélange.



Figure 66. Comparaison de la composition en classes hétéroatomiques du mélange expérimental et du mélange théorique simulé

La Figure 66 présente la comparaison entre l'analyse du mélange expérimental et la composition du mélange théorique. En s'intéressant plus attentivement à la composition du mélange expérimental, des différences sont observées entre les distributions du gazole MIX et du gazole simulé et notamment pour les classes de faible abondance telles que les classes OxNy[H] ou NxOySz[H]. La méthode ayant été optimisée pour favoriser intentionnellement l'ionisation de la classe N1[H] il est possible que des phénomènes de suppression d'ions soient observés et notamment pour des classes de faible abondance. Néanmoins, la composition des mélanges expérimental et théorique pour la classe N1[H] est identique et permet la comparaison des espèces azotées des échantillons entre eux.

Au sein de la classe N1[H], différentes familles azotées ont été identifiées en proportions variables selon le gazole considéré comme visible en Figure 65B. Au vu de son caractère particulièrement aromatique, le gazole LCO contient en grande proportion des composés très aromatiques (DBE élevé) tels que des acridines, dibenzacridines ou des composés de DBE supérieur à 18. En comparaison, le gazole SRGO a une teneur intermédiaire en aromatiques et contient davantage de composés moins aromatiques de type THQ Anilines Pyridines ou quinolines, de même que le gazole GOCK. Le gazole EBGO contient la grande majorité des familles azotées ce qui est caractéristique de son origine industrielle. En effet, l'hydroconversion de résidus sous vide induit la formation d'espèces moins aromatiques tandis-que les espèces très aromatiques peuvent ne pas être totalement converties. De ce fait, les gazoles EBGO et HDT contiennent par exemple des amines qui sont produites au cours de l'hydrogénation des composés azotés.

La composition du gazole MIX ressemble davantage à celle du gazole SRGO qu'à celle du gazole LCO alors-que la composition du mélange est 65% SRGO – 35% LCO. Dans ce type

de matrice complexe, il existe des phénomènes de compétition d'ionisation évidents entre les composés azotés basiques. En particulier, une compétition d'ionisation peut être ici suspectée entre les Acridines et les THQ Anilines Pyridines, comme visible en Figure 67.



Figure 67. Comparaison de la composition en familles azotées du mélange expérimental et du mélange théorique simulé. BA = Benzacridines, DBA = Dibenzacridines.

Les valeurs de pKa de ces espèces sont comprises dans le même ordre de grandeur, notamment pour les Acridines et les Pyridines (5,6 contre 4,4 ; 4,6 et 5,2 respectivement). Ceci indique que ces espèces devraient être protonées de façon égale et donc ionisées en proportions similaires. Néanmoins, l'alkylation de ces composés est un facteur majeur dans l'évaluation de l'efficacité de l'ionisation. En effet, l'addition de groupes alkyl sur les structures tête de famille devrait augmenter l'efficacité de protonation et donc le rendement d'ionisation d'une famille. En plus du pKa de la molécule, l'alkylation et la présence de double liaisons C=C sont des paramètres à prendre en compte lorsque l'on considère l'efficacité d'ionisation. L'ajout de groupes alkyl sur la structure de type azotée centrale produit un effet inductif de type donneur (+I). La présence d'un groupement donneur aura tendance à diminuer l'acidité du composé par augmentation de la densité électronique sur l'azote augmentant ainsi l'efficacité de protonation et, par extension, le rendement d'ionisation. Ici, la famille THQ Anilines Pyridines dans le gazole MIX est très alkylée puisque la distribution en atomes de carbone est centrée autour de C20 ce qui correspond en moyenne à 10 à 15 atomes de carbone supplémentaires par rapport aux têtes de famille des molécules. En comparaison, la distribution en atomes de carbone de la familles Acridines dans le gazole MIX est peu alkylée puisque centrée autour de C17 ce qui correspond à 3 atomes de carbone supplémentaires par rapport à la tête de famille. Il peut ainsi être supposé que la famille THQ Anilines Pyridines est plus aisément ionisée en comparaison avec la famille Acridines dans l'échantillon gazole MIX. Ceci pourrait alors expliquer l'abondance relative anormalement haute de la famille THQ Anilines Pyridines par rapport à la composition théorique. Néanmoins, il doit être noté que la différence représente moins de 5% de l'abondance relative des composés azotés identifiés dans l'échantillon MIX.

Les spectres de masse retracés pour la classe N1[H] pour les GO 5, 6, 9 et 20 sont visibles en Figure 68A. Les graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour ces gazoles sont présentés en Figure 68B.



Figure 68. (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de gazoles. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe N1[H].

Les graphiques DBE=f(#C) permettent de visualiser l'évolution de l'aromaticité (DBE) en fonction de l'alkylation (#C) des molécules. Globalement, les gazoles SRGO contiennent des composés peu aromatiques et moyennement alkylés. Les gazoles LCO contiennent quant à eux des composés très aromatiques mais peu alkylés. Les gazoles GOCK semblent avoir une composition similaire à celles des gazoles SRGO mais sont davantage aromatiques et légèrement moins alkylés. Enfin, les gazoles HDT sont très peu aromatiques et moyennement alkylés.

1.3. Analyse des composés azotés neutres

Les composés azotés neutres ont été caractérisés par le biais d'analyses ESI(-)-FT-ICR/MS.

De façon similaire à ce qui a été réalisé pour le mode ESI(+), l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques identifiées en mode négatif a été comparée pour les différents types de gazoles, visible en Figure 69A. Les mêmes échantillons sélectionnés précédemment ont été utilisés pour la comparaison.



Figure 69. (A) Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'abondance relative des différentes familles azotées en fonction du type de gazole considéré. BC = Benzocarbazoles, DBC = Dibenzocarbazoles

D'un point de vue général, le mode ESI(-) est légèrement moins sensible que le mode ESI(+) pour l'analyse des composés azotés. En effet, la classe N1[H] est moins intense qu'elle ne l'était en utilisant le mode ESI(+). Ceci est partiellement dû au fait que l'ionisation des composés par ESI(+) est favorisée pour les composés basiques dont les composés azotés basiques qui sont quasiment déjà protonés en solution du fait de l'ajout d'acide. En ce qui concerne l'ionisation par ESI(-), celle-ci est favorisée en milieu basique, hors les composés azotés sont plutôt sous forme neutre. Ce mode d'ionisation permet également d'ioniser largement les composés oxygénés et notamment les composés de type alcools O1[H] et acides carboxyliques O2[H] regroupés dans la classe Ox[H]. A titre d'exemple, la somme des abondances relatives des familles O1[H] et O2[H] approche 60% pour le gazole SRGO et 40% pour le gazole MIX. L'échantillon gazole hydrotraité contient uniquement des composés de type O1[H] car les composés de type O2[H] sont plus aisément éliminés au cours de l'hydrotraitement [9,10]. Ceci est également observé pour le gazole EBGO au sein duquel les différentes étapes d'hydroconversion du résidu ont également permis d'éliminer les composés oxygénés.

Il peut également être noté que des familles communes ont été identifiées à la fois en mode ESI(+) et en mode ESI(-) telles que les familles N1O1[H], N1S1[H] et O1S1[H] en proportions similaires en raison soit du caractère amphotérique de ces molécules, soit du fait qu'elles soient présentes dans deux structures chimiques différentes qui favorisent soit la protonation soit la déprotonation des composés. Le gazole LCO présente la plus large proportion de composés N1[H] étant donné que ce dernier possède la plus haute teneur en azote neutre (voir Annexe 1). La composition du gazole MIX semble relativement similaire à la composition théorique simulée sur la base des compositions des gazoles SRGO et LCO.

Les abondances relatives des composés azotés au sein de la classe N1[H] en fonction du gazole considéré ont été tracées en Figure 69B. Le gazole EBGO contient les plus grandes proportions de composés très aromatiques de type dibenzocarbazoles (DBC) ou benzocarbazoles (BC) mais également de larges proportions en composés très peu aromatiques comme les indoles. Une nouvelle fois, ceci est dû aux spécificités du procédé

d'hydroconversion qui produit des composés à la fois légers et lourds. Il est assez surprenant que le gazole LCO ayant une forte densité ne contienne pas de composés très aromatiques tels que les dibenzocarbazoles ou benzonaphtocarbazoles. En ce qui concerne les gazoles SRGO, HDT et GOCK, la grande proportion de composés peu aromatiques (Indoles et Carbazoles) est logique au vu de leur caractère faiblement à moyennement aromatique. La composition théorique du mélange est une nouvelle fois similaire à celle observée pour le gazole MIX.

Les spectres de masse retracés pour la classe N1[H] pour les GO 5, 6, 9 et 20 sont visibles en Figure 70A. Les graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour ces gazoles sont présentés en Figure 70B.



Figure 70. (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de gazoles. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe N1[H].

Les graphiques DBE=f(#C) des différents gazoles sont davantage semblables entre eux que ceux obtenus par ESI(+) avec une alkylation relativement faible (< C35) et une aromaticité moyenne (< DBE 16). Pour chaque gazole, l'intensité est concentrée autour d'un DBE 9 équivalent aux composés de type carbazoles. Quelques différences sont visibles entre les différents types de gazoles. Le gazole SRGO semble alkylé de façon inégale en fonction du DBE que les autres gazoles et moins alkylé notamment pour de faibles degrés d'aromaticité en comparaison avec les autres gazoles. Le gazole LCO s'étend sur des gammes d'alkylation (C10-C25) et d'aromaticité (DBE 6 à DBE 13) très restreintes. Le gazole GOCK est plus alkylé que les gazoles SRGO et LCO et également légèrement plus aromatique. Enfin, le gazole HDT est assez aromatique du fait d'un niveau d'hydrotraitement faible.

1.4. Analyse des composés soufrés

Enfin, les composés soufrés ont été caractérisés par le biais d'analyses APPI(+)-FT-ICR/MS.

Le mode d'ionisation APPI(+) produit à la fois des ions moléculaires M^{+} et des ions protonés $[M+H]^+$ ce qui rend l'exploitation des résultats obtenus un peu plus fastidieuse puisque les ions moléculaires sont identifiés dans les familles X tandis-que les ions protonés sont identifiés dans les familles X[H]. De plus, un plus grand nombre de familles est susceptible

d'être identifié étant donné que l'ionisation ne dépend plus de la polarité des composés mais de leur affinité protonique et de leur énergie d'ionisation.

Les abondances relatives des différentes classes hétéroatomiques identifiées pour les gazoles considérés sont présentées en Figure 71A.



Figure 71. (A) Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'abondance relative des différentes familles soufrées en fonction du type de gazole considéré. BT = Benzothiophènes, DBT = Dibenzothiophènes, NBT = Naphtobenzothiophènes

La grande efficacité du mode d'ionisation APPI(+) pour caractériser les hydrocarbones aromatiques est ici largement confirmée au vu des pourcentages d'ionisation des classes HC et HC[H] [11]. La somme des deux classes représente près de 50% de l'ionisation pour les gazoles HDT, LCO, MIX et SRGO. Le gazole EBGO possède des teneurs en azote et notamment en azote basique très élevées ce qui explique la prédominance de la classe N1[H] au sein de cet échantillon. Des tendances similaires sont par exemple observées pour les autres gazoles puisque le gazole LCO a une teneur très faible en azote basique et la classe N1[H] est en effet très peu abondante dans cet échantillon. En ce qui concerne les classes contenant des composés soufrés, il peut être noté que les abondances relatives des classes S1 sont assez faibles. De plus, aucune tendance reliant l'abondance de la classe à la teneur en soufre de l'échantillon n'est apparente. Le mode d'ionisation APPI(+) ionise les composés soufrés aromatiques plutôt que les composés soufrés saturés et une grande proportion de composés saturés parmi les composés soufrés pourrait expliquer ces incohérences. De plus, une compétition d'ionisation peut être présente entre les composés azotés qui sont aisément ionisés avec ce mode d'ionisation. Ceci est particulièrement visible pour l'échantillon gazole EBGO qui a une teneur plutôt faible en soufre (1248 ppm) et une teneur très élevée en azote (1719 ppm) ce qui favorise l'ionisation des classes N1 et N1[H] qui sont effectivement très abondantes.

Enfin, l'évolution des familles soufrées en fonction du type de gazole considéré est présentée en Figure 71B. Au sein du gazole SRGO, des composés de faible à très faible DBE de type benzothiophènes et thiophènes sont largement identifiés et représentent environ 70% de la composition de l'échantillon. De plus, cet échantillon contient très peu de composés de DBE intermédiaire type dibenzothiophènes et de grand DBE type naphtobenzothiophènes. Des profils très similaires sont observés entre les gazoles GOCK, HDT et MIX avec une faible proportion de thiophènes, de large proportions de benzothiophènes et dibenzothiophènes et une très faible proportion de naphtobenzothiophènes. Le gazole LCO contient davantage de dibenzothiophènes et naphtobenzothiophènes par rapport aux gazoles GOCK, HDT et MIX en raison de son caractère très aromatique. En dépit de la très faible abondance de la classe S1 au sein de l'échantillon EBGO, une distribution plutôt cohérente des familles soufrées est observée. Cet échantillon possède les plus hauts points de coupes (199-429°C) et contient par conséquent des composés très aromatiques de type naphtobenzothiophènes ou encore plus aromatiques (DBE > 15).

Les spectres de masse retracés pour la classe S1 pour les GO 5, 6, 9 et 20 sont visibles en Figure 72A. Les graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour ces gazoles sont présentés en Figure 72B.



Figure 72. (A) Spectres de masse correspondant à la classe S1 pour différents types de gazoles. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe S1.

Les graphiques DBE=f(#C) des différents gazoles sont très différents de l'un à l'autre. En particulier, le gazole SRGO est très alkylé mais peu aromatique et présente une double distribution particulièrement intense aux DBE 6 (Benzothiophènes) et DBE 9 (Dibenzothiophènes). En comparaison, les gazoles LCO et GOCK sont moins alkylés et sont particulièrement intenses pour le DBE 9. Le gazole GOCK contient des composés légèrement plus aromatiques et moins aromatiques que le gazole LCO (gamme d'aromaticité plus importante). Enfin, le gazole HDT présente également une double distribution autour des DBE 6 et 9 mais celle ci est moins prononcée que celle observée pour le gazole SRGO et les composés de DBE 9 sont significativement plus intenses. Egalement, la gamme d'alkylation de ce gazole est relativement faible (C10-C27).

2. Application à l'hydrotraitement

2.1. Suivi de l'hydrotraitement des azotés : étude de cas

Afin d'évaluer la pertinence de la ESI(+/-)-FT-ICR/MS comme outil pour suivre l'évolution des espèces azotées au cours de l'hydrotraitement, une charge et deux effluents obtenus à

différents degrés de sévérité ont été comparés en terme de pseudo-concentrations en azote, assimilées comme étant les teneurs en ppm contenues dans les échantillons. Les pseudo-concentrations sont calculées en multipliant l'intensité relative du composé par la teneur en azote neutre ou en azote basique de l'échantillon en assumant que ces teneurs sont contenues dans les classes N1[H] identifiées respectivement dans les modes ESI(-) et ESI(+).

Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant le même catalyseur, la même pression, la même température, le même ratio H2/HC et seule la vitesse volumique horaire (VVH) a été variée. La VVH est un paramètre opératoire très courant dans le domaine du raffinage qui est défini comme le ratio du débit volumique de la phase liquide à l'entrée du réacteur (ou charge) et du volume de catalyseur présent dans le réacteur. La VVH étant l'inverse du temps de passage dans le lit catalytique, le degré de sévérité augmente lorsque la VVH diminue.

Les GO 20 et 21 sont deux produits de l'hydrotraitement du GO 19. Ils ont été collectés à différents degrés de sévérité d'hydrotraitement. Le GO 20 a été collecté à faible sévérité (plus grande teneur en azote, 20% de conversion HDN) et le GO 21 a été collecté à plus forte sévérité (plus faible teneur en azote, 65% de conversion HDN). Dans la partie ci-dessous, le terme « charge » fait référence au GO 19, le terme « HDT 1 » fait référence au GO 20 et le terme « HDT 2 » fait référence au GO 21.

2.1.1. Evolution des composés azotés neutres

La Figure 73A représente l'évolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des différentes familles azotées à la fois pour les composés azotés neutres.



Figure 73. (A) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de l'intensité relative en fonction des différentes familles azotées neutres. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de l'intensité relative en fonction du DBE pour les composés azotés neutres.

Les pseudo-concentrations diminuent en fonction de la sévérité et une baisse significativement plus importante est observée pour l'échantillon HDT 2 par rapport à l'échantillon HDT 1. Néanmoins, il peut être noté que 150 ppm de carbazoles sont identifiées dans l'échantillon HDT 2 obtenu au plus haut degré de sévérité ce qui correspond à environ la

moitié de la quantité présente initialement dans la charge. Ceci indique alors un potentiel caractère particulièrement réfractaire de ces molécules. De plus, les indoles sont éliminées au sein de l'effluent HDT 2 tandis-que des benzocarbazoles sont encore identifiées au sein de ce même échantillon.

L'évolution des pseudo-concentrations en fonction du DBE des molécules présentée en Figure 73B montre qu'au sein de la famille Carbazoles des tendances différentes sont observées en fonction du DBE de la molécule qui peut être égal à 9, 10 ou 11. Par exemple, les carbazoles de DBE 10 se révèlent être les plus réfractaires puisque 50% de leur teneur initiale reste présente au sein de l'échantillon HDT 2 tandis-que 40% et 30% sont identifiées dans le même échantillon pour des DBE égaux à 9 et 11. De plus, il peut être noté que le DBE 10 est le seul DBE pour lequel il n'existe pas de différence significative entre les pseudo-concentrations en azote observées pour la charge et pour l'effluent HDT 1. Ceci confirme une nouvelle fois la réactivité moindre de ces composés en comparaison avec les autres DBE. En ce qui concerne les autres DBE, la présence de benzocarbazoles de DBE 12 et de DBE 13 peut également être notée dans l'effluent HDT 2.



Figure 74. (A) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les composés azotés neutres pour les composés de DBE 9-10-11. (B) Evolution de la conversion HDN en fonction du nombre d'atomes de carbone des carbazoles.

Si l'on s'intéresse particulièrement à la distribution en nombre d'atomes de carbone des carbazoles (DBE 9-10-11) visible en Figure 74A, les carbazoles très alkylées (à partir de C16, soit 4 atomes supplémentaires de carbone) sont plus intenses que les carbazoles tête de famille (C12) ou monoalkylées (C1) au sein de l'individu HDT 2. L'évolution de la conversion en HDN pour chaque atome de carbone significatif (C12-C25) est présentée en Figure 74B. Ce graphique montre que la conversion HDN diminue progressivement lors de l'ajout d'un atome de carbone et qu'un plateau est ensuite atteint dès lors qu'au moins 4 atomes de carbone supplémentaires (C4) sont présents sur la molécule indiquant que la conversion n'évolue plus. Ces différences de réactivité peuvent être expliquées par un effet d'encombrement stérique créé par la présence de nombreux groupes alkyl. Ceci pourrait alors inhiber l'action du

catalyseur sur la molécule et notamment si les groupes alkyl se trouvent autour de l'atome d'azote.

2.1.2. Evolution des composés azotés basiques

En ce qui concerne les composés azotés basiques, l'évolution des familles azotées est présentée en Figure 75A.



Figure 75. (A) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des différentes familles azotées basiques. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE pour les composés azotés basiques. (C) Evolution de la pseudo-concentration en azote ou de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les composés azotés basiques.

A présent, les pseudo-concentrations n'évoluent pas de façon similaire en fonction du degré d'hydrotraitement. En particulier, des teneurs plus importantes sont observées pour les familles Amines et THQ Anilines Pyridines pour l'échantillon HDT 1 en comparaison avec la charge. Ceci indique que ces molécules ont probablement été formées au cours de l'hydrotraitement. Minh-Tuan Nguyen [12] (IFPEN, 2016) a montré que l'hydrodésazotation des acridines passe par une première étape d'hydrogénation de cycles avant l'élimination de l'atome d'azote ce qui donne lieu à la formation de composés de DBE 6, 5, 3 et 2, comme présenté en Figure 76.



Produits non détectés en ESI(+/-)-FT-ICR/MS

Figure 76. Mécanisme d'hydrodésazotation des acridines de DBE 10

L'analyse de l'évolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE montre que des produits de DBE 2, 3, 5 et 6 et une diminution du DBE 10 sont effectivement observés. Par exemple, la pseudo-concentration du DBE 10 (Acridines) varie de 12 ppm à 5 ppm puis 1 ppm respectivement dans la charge, l'effluent HDT 1 et l'effluent HDT 2. D'un autre côté, les pseudo-concentrations des DBE 6 (THQ Anilines Pyridines), DBE 3 et 2 (Amines) varient de 17 à 29 ppm, 14 à 21 ppm et 0 à 1 ppm. La dernière variation de concentration doit être considérée avec prudence. L'augmentation de la concentration en DBE 6 et en DBE 3 et 2 peut également être reliée à la conversion des carbazoles qui sont présentes à hauteur de 320 ppm dans la charge avant hydrotraitement et 170 ppm après hydrotraitement. En effet, l'hydrogénation des carbazoles de DBE 9 induit la formation d'indoles de DBE 6 et puis en espèces basiques détectées dans le mode ESI(+) de type DBE 6, 3 et 2, tel que présenté en Figure 77.



Produits non détectés en ESI(+/-)-FT-ICR/MS

Figure 77. Mécanisme d'hydrodésazotation des carbazoles de DBE 9

L'évolution des pseudo-concentrations en azote en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule des azotés basiques est similaire à celle observée pour les azotés neutres. En effet, on observe un caractère plus réfractaire des molécules alkylées plus visible que pour des molécules très peu alkylées.

2.2. Suivi de l'hydrotraitement des soufrés : étude de cas

De façon similaire à ce qui a été réalisé concernant l'hydrotraitement des composés azotés, les analyses APPI(+)-FT-ICR/MS d'une charge et ses trois effluents obtenus à différents degrés de sévérité ont été comparés afin de visualiser à présent l'évolution des composés soufrés. Les tests catalytiques ont été réalisés en utilisant le même catalyseur, la même pression, la même température mais le ratio H₂/HC (A>B) et la VVH⁻¹ (VVH 1 >> VVH 2) ont été variés. Les conditions utilisées ainsi que les caractéristiques des échantillons sont présentées dans le Tableau 21.

Echantillon	Référence	Teneur en S (ppm)	Conversion en HDS (%)	VVH (⁻¹)	P (bar)	T (°C)	H ₂ /HC (NL/L)
GO 22	HDT 1	3656	75	VVH 1	=	=	B
GO 20	HDT 2	2813	80	VVH 1	=	=	Α
GO 21	HDT 3	626	95	VVH 2	=	=	А

 Tableau 21. Conditions d'hydrotraitement des effluents étudiés. « = » indique que la valeur est identique pour tous les effluents.

L'évolution des composés soufrés en fonction des différentes familles soufrées est présentée en Figure 78A. Une diminution importante des pseudo-concentrations en soufre est observée même à faible degré de sévérité (HDT 1) et l'élimination des composés de type Thiophènes et Naphtobenzothiophènes (NBT) est observée au plus haut degré de sévérité (HDT 3) confirmant l'efficacité d'hydrodésulfuration. Le caractère réfractaire des dibenzothiophènes est mis en avant et est supposément lié à la structure chimique de la molécule. Ainsi, une VVH⁻¹ élevée n'est pas suffisante pour réduire significativement les pseudo-concentrations des DBT et ce quel que soit le ratio H₂/HC utilisé. En revanche, une VVH⁻¹ plus faible permet d'abaisser davantage les teneurs en DBT. L'effet du ratio H₂/HC permet d'augmenter la concentration en H₂S et NH₃ entraînant une plus forte inhibition de l'HDS des BT (+6% de HDS entre HDT 1 et HDT 2 environ) que de l'HDS des DBT (environ +4% d'HDS entre HDT 1 et HDT 2).

A titre d'exemple, environ 500 ppm de DBT et 150 ppm de BT sont identifiés au sein de l'effluent HDT 3 alors-que la pseudo-concentration initiale dans la charge en BT est presque 2 fois plus importante que la pseudo-concentration initiale en DBT. Ceci indique que la la cinétique de réaction d'hydrodésulfuration des DBT est beaucoup plus lente que celle des BT.



Figure 78. (A) Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction des différentes familles soufrées. (B) Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du DBE pour les composés. (C) Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du nombre d'atomes de carbone pour un DBE égal à 9. T = Thiophènes, BT = Benzothiophènes, DBT = Dibenzothiophènes, NBT = Naphtobenzothiophènes.

Le tracé de l'évolution des pseudo-concentrations en soufre en fonction du DBE des composés montre qu'au sein de la famille des DBT les composés de DBE 9 sont les composés majoritairement non convertis au sein de l'effluent HDT 3. En effet, environ 12% de la teneur initiale en DBE 9 est toujours présente dans cet échantillon tandis-que seulement respectivement 6% et 3% des teneurs initiales en DBE 10 et DBE 11 sont ensuite observées. En ce qui concerne les BT, 1 à 2% des teneurs initiales sont identifiées dans l'effluent HDT 3 soulignant qu'il n'existe pas de DBE particulièrement réfractaire parmi la famille BT.

Au vu du caractère particulièrement réfractaire des DBT de DBE 9, l'évolution de la pseudoconcentration en soufre en fonction du nombre d'atomes de carbone pour ce DBE particulier a été tracée en Figure 78C. Ainsi, les molécules C2-DBT (tête de famille DBT avec 2 atomes de supplémentaires de carbone soit 14 atomes de carbone au total), C3-DBT (C15), C4-DBT (C16) et plus largement les DBT poly-alkylés (C5, C6, C7...) sont identifiées au sein de l'effluent HDT 2. Ainsi, les DBT poly-alkylés sont plus résistants à l'hydrotraitement et notamment pour des degrés d'alkylation intermédiaire (C2/C3-DBT). La molécule 4,6diméthyl dibenzothiophène est connue pour être l'une des molécules les plus réfractaires à l'hydrotraitement [13,14] et les résultats présentés ici vont en ce sens. Ainsi, ces résultats montrent que des molécules davantage alkylées présentent aussi un caractère réfractaire et il peut être supposé que la position des groupes alkyl (méthyl, éthyl...) influe davantage que la nature des groupes alkyl. En effet, l'encombrement stérique créé autour de l'atome de soufre par des groupes alkyl pourrait gêner l'adsorption sur le catalyseur et par conséquent diminuer l'efficacité d'hydrodésulfuration.

3. Exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles

Des outils chimiométriques ont été utilisés afin d'apporter une dimension supplémentaire de compréhension dans l'analyse des données FT-ICR/MS obtenues sur les gazoles. Dans un premier temps, ces données ont été analysées pour chaque set d'ionisation individuellement, à savoir ESI(+), ESI(-) et APPI(+). De plus, deux types de matrices ont été considérées pour chaque set : une première matrice contenant uniquement les données associées à la classe d'intérêt (i.e N1[H] ou bien S1) ainsi qu'une seconde matrice contenant également les données associées aux classes hétéroatomiques les plus abondantes du set d'ionisation. Enfin, la dernière partie s'attachera à décrire les résultats obtenus en réalisant une fusion de ces trois sets de données. La mise en forme des données est décrite dans le Chapitre 2.

3.1. Analyse des données ESI(+)-FT-ICR/MS

3.1.1. Focus sur la classe des azotés basiques N1[H]

La classe hétéroatomique N1[H] regroupe les composés protonés contenant des hydrocarbures et un seul atome d'azote. L'analyse en composantes principales a été appliquée sur la matrice considérant uniquement les composés issus de la classe N1[H]. Pour rappel, les individus correspondant à des mélanges de gazoles ont été utilisés en base de validation et les autres individus en base de calibration. L'évolution de la variance totale capturée en fonction du nombre de composantes principales est présentée en Figure 79. Au-delà de 6 composantes principales, le pourcentage de variance totale évolue peu et constitue un indicateur pour le

choix du nombre de composantes principales sélectionnées. Dans ce cadre, les 5^{ème} et 6^{ème} composantes principales n'apportaient que peu d'informations supplémentaires sur la variance des individus et n'ont donc pas été considérées. 4 composantes principales ont donc été sélectionnées et étudiées représentant 93% de la variance totale.



Figure 79. Evolution de la variance totale capturée en fonction du nombre de composantes principales

La projection des individus sur diverses combinaisons de ces composantes met en évidence le caractère unique du gazole 8, qui est un LCO à coupe courte contenant en conséquence des composés azotés significativement moins aromatiques et moins alkylés que les autres gazoles. De ce fait, ce gazole, pouvant être considéré comme un outlier, a été enlevé de la base de calibration afin d'éliminer cette source de variance importante qui écrasait la variance existante entre les échantillons. La carte factorielle obtenue en considérant cet individu est présentée en Annexe 4.

La Figure 80 présente la carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2. Cette représentation graphique permet de visualiser la projection des réplicats de chaque individu et donc d'évaluer graphiquement la répétabilité des analyses réalisées. Dans ce cas, tous les réplicats de chaque individu sont proches les uns des autres confirmant la bonne répétabilité des analyses. De plus, des clusters correspondant au type de gazole considéré (SRGO, GOCK, HDT...) sont obtenus, traduisant la similarité des gazoles au sein de chaque type ainsi que la variance existante entre les différents types de gazoles.



Figure 80. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

D'un point de vue général, la plupart des individus sont négativement ou peu projetés sur CP1 tandis-que les individus LCO sont projetés positivement. En effet, les intensités relatives des différentes familles azotées basiques présentées dans la Figure 81A sont assez similaires pour chaque type de gazole excepté pour l'individu GO 7 (LCO) qui a une teneur très faible en composés peu aromatiques (THQ Anilines Pyridines) et de fortes teneurs en composés très aromatiques (Acridines).



Figure 81. (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles azotées basiques en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des différents gazoles.

De plus, la distribution globale en atomes de carbone de l'individu LCO 7 présentée en Figure 81B présente une distribution bimodale avec des intensités maximales observées à C15 et C28 alors qu'une distribution gaussienne est observée pour les autres individus avec un degré d'alkylation en moyenne plus faible que C28.

Les variables à l'origine de ces projections ont été identifiées à l'aide de l'étude des loadings, dont ceux des deux premières composantes principales sont disponibles en Figure 82.



Figure 82. Loadings plots obtenus pour les deux premières composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

Les variables ayant des contributions positives selon CP1 sont des quinolines aromatiques peu alkylées (DBE 7, C12 et DBE 8, C14) ainsi que des acridines peu alkylées (DBE 10, C15) tandis-que les variables ayant des contributions négatives correspondent à des composés peu aromatiques mais assez alkylés (DBE 6, C18 et DBE 7, C20). Ainsi, la projection des individus selon CP1 est cohérente au vu de la projection des individus LCO qui contiennent davantage de composés aromatiques peu alkylés.

La composante CP2 discrimine principalement les individus modérément hydrotraités incluant l'individu FBGO (GO 14) qui ont des scores positifs tandis-que les individus SRGO ont des scores négatifs. Les variables ayant des contributions positives selon CP2 sont des composés peu aromatiques (DBE 5, C14 et DBE 6, C15). Les variables aux contributions négatives correspondent à des composés plus aromatiques et plus alkylés (DBE 7, C22). Ainsi, la projection observée des individus est à nouveau cohérente avec les variables identifiées. L'individu FBGO (GO 14) est obtenu à la suite d'un procédé relativement sévère d'hydrotraitement (sur lit fixe) donnant lieu à des gazoles plutôt légers et peu aromatiques puisque la famille THQ Anilines Pyridines (DBE 4-5-6) représente environ 70% de sa composés légèrement plus aromatiques mais bien plus alkylés tels que la famille quinolines à hauteur de 50% dont l'intensité maximale est observée autour de C20 (voir Figure 81A et B).

Un autre point intéressant issu de l'étude de la carte factorielle CP1-CP2 est la projection des individus hydrotraités issus du GO 19. En effet, deux clusters sont observés en fonction du niveau d'hydrotraitement des individus, séparés en hydrotraitement modéré (> 460 ppm d'azote total) et hydrotraitement poussé (< 210 ppm d'azote total). De plus, l'efficacité croissante d'hydrodésazotation se traduit par des contributions négatives selon CP2. Ainsi, les individus modérément hydrotraités contiennent davantage de composés peu aromatiques (type THQ Anilines Pyridines) tandis-que les individus fortement hydrotraités contiennent plus de composés davantage aromatiques (type Quinolines). L'évolution de ces familles est présentée en Figure 83.



Figure 83. Evolution des intensités relatives des familles azotées basiques en fonction de l'hydrotraitement

La famille THQ Anilines Pyridines est plus intense pour les individus modérément hydrotraités (GO 21 et 22 qui correspondent aux HDT 1 et 2) que pour l'individu fortement hydrotraité (GO 20 qui correspond à l'HDT 3) car ces molécules sont des produits intermédiaires des réactions d'hydrodésazotation de composés azotés plus aromatiques (cf. Figure 76 et Figure 77). En comparaison, les intensités relatives de la famille quinoléines sont moins intenses pour les individus modérément hydrotraités que pour l'individu fortement hydrotraité. D'un autre côté, les intensités relatives des acridines sont constantes quelles que soient les conditions opératoires utilisées signifiant que ces composés pourraient être très réfractaires.

Les gazoles obtenus à partir de mélanges de plusieurs charges étant utilisés comme base de validation et leur projection permet ainsi de conclure d'une part sur la bonne additivité de l'analyse ainsi que sur la viabilité du modèle chimiométrique. Le mélange composé d'un SRGO et d'un LCO est correctement projeté, situé entre les clusters LCO et SRGO. Le mélange SRGO/LCO/GOCK est également bien projeté au milieu des 3 clusters SRGO, LCO et GOCK. Le mélange des 2 LCO est projeté dans le cluster des LCO. En revanche, la position du mélange GOCK/LCO est assez surprenante. Néanmoins, le LCO utilisé pour produire ce mélange n'était pas disponible dans la base de calibration donc il peut être supposé qu'un caractère particulier de ce LCO l'aurait peut-être éloigné du cluster LCO. Ceci pourrait alors expliquer le positionnement du mélange.

La Figure 84 présente la carte factorielle obtenue pour la 3^{ème} et la 4^{ème} composantes principales. A présent, la projection des individus ne constitue pas des clusters dépendants du type de gazole considéré. En revanche, certains individus s'éloignent significativement du nuage d'individus comme le GO 12 et le GO 13 tandis-que les individus GO 7 et GO 2 s'éloignent des autres individus correspondant à leur origine (SRGO ou LCO). En particulier, le EBGO (GO 13) semble exprimer la majorité de la variance à la fois sur CP3 et CP4.



Figure 84. Carte factorielle obtenue sur les 3èmes et 4èmes composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

L'analyse des loadings visibles en Figure 85 montre que les variables s'exprimant positivement sur CP3 sont des quinoléines très aromatiques (DBE 8 et 9, soit 1 à 2 cycles naphténiques supplémentaires en comparaison avec la quinoléine tête de famille) et celles s'exprimant négativement sont des quinoléines très alkylées ainsi que des composés très aromatiques comme les dibenzacridines (DBE 16).



Figure 85. Loadings plots obtenus sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

La projection du GO 13 semble donc s'expliquer par une teneur effectivement légèrement plus faible en quinoléines à hauteur de 40% quand les autres GO ont des teneurs davantage proches de 50% (voir Figure 80). Les variables s'exprimant positivement sur CP4 sont des THQ Anilines Pyridines très alkylées et des acridines peu alkylées. Celles s'exprimant négativement sont des THQ Anilines Pyridines moins alkylées et des acridines plus alkylées. La distribution en atomes de carbone des acridines du GO 12 et du GO 13 sont respectivement centrées vers un nombre important de carbones (C19-C20 et C25-C27) quand celles des autres GOCK sont centrées vers un nombre de carbones plus faible (C17-C20). De plus, la distribution en atomes de carbone des THQ Anilines Pyridines du GO 13 est plus intense pour un nombre de carbones assez faible (C14-C15) et décroît assez rapidement alors qu'en comparaison la distribution du GO 2 est plus intense pour un nombre de carbones compris entre C18 et C20. En ce qui concerne le GO 2, la distribution en atomes de carbone des acridines de ce dernier est centrée et très intense vers un nombre de carbones égal à 16 alors que les distributions des autres SRGO sont davantage centrées vers un C20. Le positionnement un peu plus excentré du GO 7 peut s'expliquer par un très léger décalage du nombre de carbones moyen de la distribution des acridines vers un nombre de carbones plus important.

3.1.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées

3.1.2.1. Analyse en Composantes Principales

Afin d'aller plus loin dans l'exploitation de ces données, les 5 classes hétéroatomiques les plus abondantes ont également été étudiées simultanément, à savoir N1[H], N1O1[H], N1S1[H], N2[H] et O1S1[H].


Figure 86. Carte factorielle obtenue sur les 1^{ère} et 2^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS

La Figure 86 correspond à la projection des individus sur les deux premières composantes principales. Un regroupement satisfaisant des réplicats et des individus pour chaque type de gazole est observé ce qui permet d'évaluer pour la première fois au cours de cette étude la répétabilité des analyses FT-ICR/MS sur les classes hétéroatomiques les plus abondantes. De plus, les individus utilisés dans le set de validation (mélanges) sont correctement projetés, validant le modèle ACP obtenu. Une spéciation en fonction du niveau d'hydrotraitement (Modéré ou Fort) est à nouveau observée. L'échantillon GO 14 (FBGO) se situe dans le cluster des hydrotraités modérés ce qui est cohérent au vu des conditions d'hydrotraitement relativement sévères utilisées pour sa production. De façon générale, les individus hydroprocessés ou hydrotraités se projettent dans le plan négatif suivant CP2 tandis-que les charges sont situées dans la partie positive ainsi que les mélanges. Les individus LCO sont relativement éloignés des autres individus selon CP1 et semblent donc expliquer la quasitotalité de la variance exprimée sur cette composante.

La lecture des loadings plots est reliée à la mise en forme de la matrice contenant les variables associées aux différentes classes hétéroatomiques. Ainsi, ils sont arrangés de manière à ce que les 1750 premières variables correspondent aux variables de la classe N1[H], les 1750 suivantes correspondent aux variables de la classe N101[H], puis les 1750 de la classe N1S1[H], les 1750 de la classe N2[H] et les 1750 dernières correspondent à la classe O1S1[H]. La visualisation simultanée des contributions de chaque classe dans l'expression de la variance de chaque composante principale est ainsi accessible, comme présenté en Figure 87 pour les deux premières correspondent sur principales. Un exemple de structures correspondant au type d'hétéroatomes contenus dans la molécule ainsi qu'au DBE et nombre d'atomes de carbone considéré est présenté pour chaque contribution significative.



Figure 87. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles de molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif.

Ainsi, les classes N1S1[H], N2[H] et O1S1[H] s'expriment majoritairement de façon positive dans la première composante principale, en Figure 87A. Trois composés se détachent parmi les nombreux loadings exprimés : une molécule de DBE 9 avec un nombre de carbones égal à 14 contenant un atome d'azote et un atome de soufre (classe N1S1[H]), une molécule de DBE 22 avec un nombre de carbones égal à 36 contenant deux atomes d'azote (classe N2[H]) et enfin une molécule de DBE 5, avec un nombre de carbones égal à 11 et contenant un atome d'oxygène et un atome de soufre (classe O1S1[H]). Il peut également être noté que les loadings s'exprimant dans la classe N1[H] sont les mêmes que ceux décrits dans la partie 3.1.1 en réalisant une analyse de variance uniquement sur la classe N1[H].

Au vu de la projection des individus sur CP1, les LCO contiendraient donc en plus grande proportion ces molécules de type poly-hétéroatomiques qui sont effectivement ionisées en plus grandes proportions en comparaison avec les autres types de gazoles (voir Partie 1). Ces individus ayant un fort caractère aromatique comme énoncé précédemment, l'expression de composés aromatiques est donc cohérente. La prise en compte de ces classes hétéroatomiques met alors encore davantage en avant la séparation des individus LCO des autres individus en raison de leur teneur en composés poly-hétéroatomiques très aromatiques.

La contribution des variables sur CP2 en Figure 87B met en avant des variables peu aromatiques et alkylées s'exprimant positivement dans les classes N1S1[H], N2[H] et O1S1[H] et des variables plus aromatiques et plus alkylées s'exprimant négativement dans les classes N1[H], N1O1[H], N1S1[H] et N2[H]. Les individus de type SRGO et GOCK contiendraient donc des composés peu aromatiques alors que les individus hydrotraités contiendraient des molécules plus aromatiques et plus alkylées.



Figure 88. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les classes N2[H] et N1S1[H] des individus SRGO 3 et HDT 17.

A titre d'exemple, les distributions en DBE de la classe N2[H] d'un SRGO (GO 3) s'étalent d'un DBE 6 à 11 tandis que celles d'un HDT (GO 17) s'étalent d'un DBE 12 à 18 avec une distribution intense sur les DBE 12 et 14 comme visible en Figure 88. Les DBE de la classe N1S1[H] s'étalent de DBE 5 à DBE 10 pour le SRGO alors que les DBE de cette même classe pour l'HDT s'étalent de façon discontinue entre DBE 6 et DBE 11 et avec deux contributions des DBE 19 et 20. Il peut alors être supposé que le fort caractère aromatique de certaines molécules poly-hétéroatomiques de type N1S1 ou N2 serait un frein à leur hydrotraitement leur donnant un caractère réfractaire.

Le score plot obtenu sur CP3 et CP4 est visible en Figure 89.



Figure 89. Carte factorielle obtenue sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS.

Les réplicats sont une nouvelle fois regroupés ensemble, de même que les différentes classes de gazoles. Un bémol peut néanmoins être posé pour les HDT poussés dont les différents réplicats ne sont pas groupés de façon aussi nette que les autres individus, de même pour les individus GOCK où une séparation en deux sous-clusters pourrait également être envisagée. Tous les mélanges sont correctement projetés à l'exception du mélange GOCK/LCO pour lequel une variance analytique importante entraîne l'éloignement des réplicats et qui ne permet donc pas de statuer sur la projection du cluster de réplicats. Il peut être noté qu'un regroupement entre les individus hydroprocessés (EBGO et FBGO) et modérément hydrotraités est visible. L'intérêt de la projection CP3-CP4 réside majoritairement dans la séparation très nette des individus modérément et fortement hydrotraités selon CP4. La variance exprimée sur CP3 permet quant à elle d'identifier partiellement l'origine de la différence entre les individus GOCK et les SRGO.

Deux molécules expriment majoritairement la variance exprimée sur CP3, à savoir une molécule de DBE 6, C12 de la classe N1S1[H] et une molécule de DBE 7, C27 de la classe O1S1[H] visible en Figure 90A. L'intensité relative des molécules de DBE 6 est effectivement plus importante dans les GOCK que dans les SRGO. En ce qui concerne la molécule contenue dans la classe O1S1[H], une proportion très faible de composés de DBE 7 est identifiée dans les SRGO (0,7%) alors qu'une proportion relativement importante est identifiée dans les GOCK (20%). Il peut donc être souligné que la différence entre ces deux types de gazoles se traduit ici par la présence de composés aromatiques de type O1S1 dans les GOCK qui ne sont pas ou peu abondants dans les SRGO.



Figure 90. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

En ce qui concerne CP4 (voir Figure 90B), la variance exprimée différenciant les deux types d'individus hydrotraités est liée à des composés assez aromatiques et assez alkylés dans la classe N1O1[H] (DBE 4 et DBE 7, C15 et C14) exprimés positivement et un composé peu aromatique et peu alkylé (DBE 2, C5) exprimé négativement. Aussi, des composés aromatiques et alkylés s'expriment négativement dans la classe N1S1[H]. Des tendances différentes en fonction de la sévérité d'hydrotraitement sont ainsi identifiées : des composés

très aromatiques sont identifiés dans la classe N1O1[H] pour les individus peu hydrotraités quand des composés peu aromatiques s'expriment majoritairement pour les individus très hydrotraités. En revanche, la tendance inverse est observée pour la classe N1S1[H], où des composés très aromatiques s'expriment uniquement pour les individus très hydrotraités. Ceci indique que le caractère réfractaire de certaines molécules à l'hydrotraitement est dépendant à la fois du type d'hétéroatomes contenus au sein de la molécule ainsi que du degré d'aromaticité de ces molécules. Ainsi, pour la classe de type N1S1[H], des composés très aromatiques seraient plus réfractaires tandis-que pour la classe N1O1[H] des composés peu aromatiques seraient plus difficilement éliminés au cours de l'hydrotraitement.

3.1.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Une analyse en clusters hiérarchiques a été utilisée sur ce jeu de données afin d'évaluer si cette méthode non supervisée donnait lieu à des regroupements par type de gazoles. Seuls les individus présents dans la base de calibration ont été considérés et les réplicats des EBGO et FBGO ont été exclus du fait qu'un seul échantillon était disponible pour chaque procédé. Les clusters obtenus sont présentés sous forme d'un dendrogramme, visible en Figure 91. Brièvement, la position des individus sur ce dendrogramme est reliée à leur degré de similarité ou de différence par rapport aux clusters auxquels ils appartiennent. Deux grands clusters sont ici obtenus, un premier (A) contenant les LCO et un second (B) contenant les autres gazoles. Au sein du cluster B, deux sous-clusters sont observés séparant ainsi les GOCK des SRGO et individus hydrotraités. De même, de nouveaux sous-clusters sont observés pour le groupe SRGO/HDT et une séparation s'effectue entre les individus fortement hydrotraités et les individus faiblement hydrotraités qui sont regroupés avec les SRGO. Cette analyse confirme donc les regroupements visibles en ACP dans la partie précédente ainsi que le pouvoir discriminant des données ESI(+)-FT-ICR/MS pour séparer les individus en fonction de leur niveau d'hydrotraitement.



Figure 91. Dendrogramme obtenu par analyse HCA sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS en considérant les classes hétéroatomiques

3.2. Analyse des données ESI(-)-FT-ICR/MS

3.2.1. Focus sur la classe des azotés neutres N1[H]

La classe hétéroatomique N1[H] regroupe les composés identifiés contenant un seul atome d'azote. Les composés identifiés en utilisant la source electrospray en mode négatif sont les composés azotés neutres.

L'ACP a été appliquée sur la matrice contenant uniquement les composés azotés neutres contenus dans la classe N1[H]. Quatre composantes principales ont été sélectionnées, exprimant 97% de la variance totale. Le GO 8 a également été exclu de la base de calibration car cet individu exprimait la majorité de la variance selon CP1 et CP2 à lui seul mettant en avant un potentiel caractère d'outlier (vérifié à l'aide des Q-Résidual Plots). La carte factorielle CP1-CP2 obtenue en incluant ce gazole est présentée en Annexe 6.

La carte factorielle obtenue pour les deux premières CP sans considérer le GO 8 est visible en Figure 92. A nouveau, une répétabilité satisfaisante est obtenue au regard de la projection des réplicats. Ceci indique que le mode ESI(-) fournit également des mesures répétables.

Des clusters sont observés en fonction du type de gazole considéré. Globalement, CP1 reflète la variance entre les individus LCO qui sont projetés positivement selon CP1 et les individus GO 12 (type GOCK) et GO 13 (type EBGO) qui sont projetés négativement selon CP2. Il peut être noté que l'individu GO 12 est projeté assez loin des autres individus GOCK selon CP1 ce qui pourrait être caractéristique de propriétés atypiques.



Figure 92. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

Les variables responsables des projections sur CP1 sont présentées en Figure 93. Il est intéressant de noter que deux molécules représentent à elles deux plus de 60% de la variance existante entre individus. En particulier, la variable C2-Carbazole exprime la majorité de la variance de CP1 et explique la projection des individus LCO et de la plupart des individus GOCK sur le plan positif de CP1 et la projection des individus GO 13 (EBGO) et GO 12 (GOCK) sur le plan négatif de CP1.



Figure 93. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales pour les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

Ainsi, la différence majeure entre ces deux individus et les autres individus est basée sur leur teneur en C2-Carbazoles qui est plus faible dans les individus EBGO (GO 13) et GOCK 12 étant donné qu'ils sont bien plus alkylés et contiennent davantage de C4+-Carbazoles comme visible en Figure 94.



Figure 94. (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles azotées neutres en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des différents gazoles.

La distribution en atomes de carbone de l'individu GO 7 (LCO) est très centrée autour de C14-C15 ce qui explique la forte contribution de la variable C2-Carbazole (comportant 14 atomes de carbone), comme présenté en Figure 94B. La distribution globale de l'individu GO 12 (GOCK) est décalée vers un plus grand nombre d'atomes de carbone avec une intensité maximale observée à C18 en comparaison avec les autres GOCK comme le GO 9 pour lequel le centre de la distribution est observé à C14. Ceci est également à mettre en lien avec une plus grande teneur en composés plus aromatiques (de type benzocarbazoles) qui contiennent logiquement un plus grand nombre d'atomes de carbone ce qui augmente le nombre d'atomes de carbone moyen. Ainsi, les degrés d'aromaticité et d'alkylation de cet individu expliquent à eux deux sa projection atypique. En ce qui concerne l'individu GO 13 (EBGO), sa distribution en atomes de carbone est très largement décalée vers un plus grand nombre d'atomes de carbone avec une gamme maximale d'intensité entre C18 et C23 du fait de son point final d'ébullition très élevé (voir Annexe 1), expliquant alors sa projection sur le plan négatif de CP1.

Selon CP2, les gazoles obtenus par le biais de procédés de conversion avec de fortes teneurs en azote neutre (voir Annexe 1) tels que les individus EBGO, GOCK et LCO sont projetés négativement tandis-que les gazoles hydrotraités, fortement hydroconvertis ou issus de la distillation atmosphérique de type SRGO, HDT et FBGO sont projetés positivement. Trois molécules expliquent majoritairement la variance de CP2 : C2-Carbazole, C4-Carbazole et C1-Benzocarbazole comme visible en Figure 93B. La distribution de l'individu GO 1 (SRGO) est très centrée autour de C16 (C4-Carbazole) ce qui explique la forte contribution positive de cette variable tandis-que les distributions des individus GO 7 (LCO) et GO 9 (GOCK) sont davantage centrées autour de C14 (C2-Carbazole) ce qui est en lien avec la contribution négative de cette variable. De plus grandes teneurs en benzocarbazoles pour les individus GO 7 (LCO), GO 12 (GOCK) et GO 13 (EBGO) sont quant à elles responsables de l'expression de la variable C1-Benzocarbazole.

Une séparation est observée en fonction du niveau d'hydrotraitement sur la carte factorielle. La variance entre les individus hydrotraités est seulement exprimée selon CP2 à travers une translation négative et donc une plus forte contribution de la variable C2-Carbazole en comparaison à la variable C4-Carbazole. Ainsi, les individus fortement hydrotraités sont moins alkylés que les individus modérément hydrotraités indiquant que les conditions opératoires d'hydrotraitement utilisées pourraient favoriser l'hydrogénation des espèces plus alkylées au détriment des espèces moins alkylées de type C2-Carbazole.

A présent, tous les individus de mélange sont correctement projetés sur la carte factorielle y compris le mélange GOCK/LCO qui n'était pas correctement projeté durant l'analyse du set de données ESI(+).

La carte factorielle obtenue sur CP3 et CP4 est visible en Figure 95.



Figure 95. Carte factorielle obtenue sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales CP3 et CP4 sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

Un regroupement correct des réplicats est observé. Les individus hydrotraités ou hydroprocessés (EBGO, FBGO) sont projetés négativement sur CP3 et les charges (SR, GOCK, LCO...) sont projetées positivement sur CP3. En revanche, il n'existe pas de classement apparent par type de gazole et la projection des individus de validation n'est pas toujours cohérente. Néanmoins, cette projection sur de nouvelles composantes principales permet d'extraire des informations sur des individus isolés tels que le GO 12 (GOCK), GO 11 (GOCK), GO 13 (EBGO) et GO 14 (FBGO). En effet, les GO 11 et 12 s'éloignent des autres GOCK selon CP4 quand l'EBGO et le FBGO s'éloignent des autres individus selon CP3.



Figure 96. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales pour les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]

L'analyse des loadings en Figure 96 permet de corréler la projection du FBGO à sa composition. Cet individu contient 80% de carbazoles dont la distribution est centrée autour d'un nombre de carbones égal à 15 et ne contient pas de benzocarbazoles (voir Figure 94). En ce qui concerne l'EBGO, sa projection sur CP3 est cette fois expliquée par sa composition en benzocarbazoles. En effet, la distribution en atomes de carbone de cet individu est centrée autour d'un C21-C23 alors que celle du SRGO le plus éloigné sur CP3 est centrée autour d'un C17. Ainsi, les distributions en atomes de carbone de cet individu sont systématiquement centrées vers un nombre de carbones plus important en comparaison avec les autres gazoles, et ce quel que soit la famille considérée (carbazoles ou benzocarbazoles). Les individus hydrotraités sont également projetés négativement selon CP3, reflétant une proportion plus importante de C3-Carbazole qui pourrait être une molécule plus réfractaire à l'hydrotraitement.

Cette dernière observation est également cohérente avec la projection des individus sur CP4 étant donné que la C3-Carbazole est encore une fois prépondérante dans les individus hydrotraités, de même que la C2-Benzocarbazole qui pourrait également être une molécule réfractaire. Le FBGO s'exprime négativement en grande partie par sa forte teneur en indoles très alkylés. Cette information est particulièrement intéressante au vu de son positionnement sur CP1-CP2 qui ne permettait pas de le discriminer parmi les individus hydrotraités. Une des différences entre les deux procédés d'hydrotraitement de résidus (FBGO) d'hydrotraitement de gazoles (HDT) pourrait donc être la présence d'indoles probablement formés au cours de l'hydrodésazotation des molécules azotées des coupes résidus (ouverture de cycle de molécules plus aromatiques) tandis-que les indoles sont éliminées au cours de l'hydrotraitement (indoles plus facilement éliminés que les carbazoles).

L'éloignement des GO 11 et 12 s'explique quant à lui par la distribution en atomes de carbone des benzocarbazoles qui est très intense pour ces individus à C18 tandis-que l'intensité est moyennée autour d'un C17-C19 pour les autres GOCK.

3.2.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées

3.2.2.1. Analyse en Composantes Principales

A nouveau, plusieurs classes hétéroatomiques ont été sélectionnées afin d'étendre l'analyse aux classes les plus abondantes identifiées en ESI(-) qui sont N1[H], N1O1[H], N1O2[H], O1[H] et O2[H]. 79% de la variance totale exprimée est partagée entre 4 composantes principales qui ont donc été sélectionnées afin de construire le modèle et étudiées.



Figure 97. Carte factorielle obtenue sur les 1^{ère} et 2^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS

La carte factorielle présentée en Figure 97 représente la variance exprimée sur les deux premières composantes principales, représentant 58% de la variance totale. La projection des individus sur ces deux premières CP met en évidence une répétabilité globalement très satisfaisante des analyses pour les classes hétéroatomiques sélectionnées. La séparation des réplicats du GO 1 en deux parties peut néanmoins être noté selon CP2. Des clusters sont observés en fonction du type de gazole considéré mais aucune séparation en fonction du niveau d'hydrotraitement des individus n'est observée au contraire de l'analyse de la classe N1[H] seule. Globalement, les individus hydrotraités ou bien fortement hydrotraités (FBGO) sont projetés positivement selon CP2 et les charges sont projetées négativement selon CP2. Notamment, le FBGO se détache des autres individus selon CP2 et les individus SRGO et les individus GOCK. Le GO 1 est projeté entre les individus hydrotraités et les autres individus SRGO. Les individus utilisés dans la base de validation sont correctement projetés au regard de leurs compositions.

Les loadings plots obtenus sont disponibles en Figure 98. La même remarque qu'énoncée précédemment lors de l'étude du set ESI(+) peut être faite, à savoir qu'une classe

hétéroatomique ne monopolise pas la majorité de la variance exprimée sur une composante principale.



Figure 98. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles de molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif.

Il est intéressant de noter que la classe N1[H] explique la majorité de la variance exprimée sur CP1, de même que la classe N1O1[H] au sein de laquelle une molécule très aromatique et relativement peu alkylée exprime une part considérable de la variance de cette CP. Ces molécules expriment donc la majorité de variance au sein des individus LCO dont la faible alkylation et forte aromaticité a été montrée dans les parties précédentes. La molécule N1[H] de DBE 9, C17 s'exprime négativement selon CP1 et est reliée à la projection des individus SRGO assez alkylés.

L'expression de la variance selon CP2 est davantage répartie au sein des différentes classes hétéroatomiques et notamment N1[H], N1O1[H] et N1O2[H]. La projection des individus hydrotraités et FBGO est majoritairement expliquée par la variance exprimée par la C3-Carbazole, comme explicité précédemment en Figure 96. En ce qui concerne la classe N1O1[H], c'est une molécule peu aromatique et peu alkylée qui s'exprime majoritairement et dont la présence est cohérente au vu du caractère plutôt léger des individus hydrotraités. Au contraire, c'est une molécule plus aromatique et plus alkylée qui s'exprime négativement et reflète davantage la composition des charges. Pour la classe N1O2[H], c'est à nouveau une molécule peu aromatique et peu alkylée qui exprime la projection des individus hydrotraités et de l'individu FBGO. Ainsi, les molécules N1O1[H] et N1O2[H] peu aromatiques et peu alkylées seraient potentiellement plus réfractaires que leurs équivalents plus aromatiques et plus alkylées.

En ce qui concerne CP3 et CP4, la carte factorielle obtenue est présentée en Figure 99.



Figure 99. Carte factorielle obtenue sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS

Une nouvelle fois, un regroupement des réplicats est obtenu mais il n'y a pas de regroupement visible en fonction du type de gazole considéré. En effet, le SRGO GO 1 s'éloigne des individus SRGO, les GO 10 et GO 12 s'éloignent des autres individus GOCK et le GO 20 s'éloigne des autres individus HDT. La variance positive de CP3 est majoritairement exprimée par le GO 1 tandis que la variance négative de CP3 est due à l'individu EBGO. En ce qui concerne CP4, la variance positive est due à l'individu FBGO et la variance négative est expliquée par les GO 9 et GO 11 (individus GOCK).



Figure 100. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

La variable majoritairement à l'origine de l'éloignement du GO 1 et de l'EBGO selon CP3 est la C3-Carbazole, comme visible sur les loadings présentés en Figure 100. Ainsi, l'EBGO contient une proportion plus faible de C3-Carbazole que les autres individus au vu de son caractère lourd qui donne lieu à une distribution en atomes de carbone de la famille Carbazoles davantage centrée autour de C18-C20. En comparaison, la distribution en atomes de carbone pour la famille Carbazoles du GO 1 est davantage proche de C15 (voir Figure 94). Egalement, la variable DBE 10, C14 issue de la classe N1O1[H] contribue également à la projection du GO 1 quand la variable DBE 7, C14 de la classe N1O2[H] contribue à la projection de l'individu EBGO.

Concernant CP4, quatre variables des classes N1[H], N1O1[H] et N1O2[H] s'expriment majoritairement : C2-Carbazole (DBE 9, C14) négativement, deux molécules type N1O1 de DBE 7 et 16 contenant respectivement 12 et 25 atomes de carbone qui s'expriment respectivement négativement et positivement et enfin une molécule de type N1O2 (DBE 13, C22) qui s'exprime négativement. Les individus GOCK projetés le plus négativement selon CP4 ont une distribution en atomes de carbone centrée autour de C14 tandis-que l'individu FBGO a une distribution en atomes de carbone légèrement plus shiftée (voir Figure 94).

3.2.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Une HCA a également été appliquée sur ce jeu de données en excluant à nouveau les individus du set de validation ainsi que les individus EBGO et le FBGO. Le dendrogramme obtenu est visible en Figure 101. D'un point de vue général, deux grands clusters sont obtenus, le premier contenant une partie des individus SRGO et le second contenant les autres gazoles. Il est d'ailleurs assez surprenant que seule une partie des SRGO soit clusterisée ensemble alors que les SRGO sont projetés très à proximité les uns des autres sur les cartes factorielles présentées en Figure 97 et Figure 99. Afin de comprendre pourquoi une telle

séparation apparaît, les propriétés macroscopiques de ces individus ont été étudiées. Une légère différence de température finale d'ébullition a été observée entre les deux groupes SRGO au sein desquels les GO 3, 4 et 5 (244°C-392°C, 258°C-396°C et 186-392°C) ont une température légèrement supérieure à celles des GO 1 et 2 (219°C-381°C et 221°C-386°C). Cette même séparation en fonction du type de coupe est également visible pour les LCO. Une séparation des individus hydrotraités est également visibles pour les GOCK. Malgré l'étude des propriétés macroscopiques de ces différents individus, aucune propriété n'est ressortie comme étant discriminante pour la expliquer la formation de ces clusters. Ainsi, l'utilisation de la HCA sur données ESI(-)-FT-ICR/MS ne semblent pas apparaître comme étant pertinente afin de réaliser une discrimination des GO en fonction de leur origine.



Figure 101. Dendrogramme obtenu au cours de l'analyse HCA du set de données ESI(-)-FT-ICR/MS en considérant les différentes classes hétéroatomiques

3.3. Analyse des données APPI(+)-FT-ICR/MS

3.3.1. Focus sur la classe des soufrés S1

La classe S1 regroupe les composés identifiés contenant un seul atome de soufre au sein du set APPI(+)-FT-ICR/MS.



Figure 102. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1

La Figure 102 représente la carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales qui représentent 77.9% de la variance totale. Aucun n'outlier n'a été détecté au contraire des analyses précédentes, indiquant par exemple que le caractère atypique du GO 8 pourrait être exclusivement lié à sa composition en composés azotés et non pas en composés soufrés. La proximité des réplicats témoigne de la bonne répétabilité des analyses. Les réplicats du GO 17 (fortement hydrotraité) et du GO 8 (LCO) entourés en cercles noirs sont assez éloignés les uns des autres. En effet, le GO 17 possède la plus faible teneur en soufre (190 ppm, voir Annexe 1) et la source APPI n'est pas une source très sensible aux composés soufrés. De ce fait, la répétabilité des analyses décroît pour de faibles teneurs en soufre. De plus, une analyse ACP supplémentaire a été réalisée spécifiquement sur les individus LCO afin d'étudier ce manque de répétabilité et d'identifier la source potentielle de variation et est disponible en Annexe 7. L'analyse des loadings montre que des changements de concentrations significatifs sont majoritairement observés selon CP2 qui contient l'information de plusieurs molécules telles que C14, C15 and C16-DBT. Ces concentrations décroissent graduellement au cours de l'analyse des différents réplicats, indiquant qu'un effet mémoire peut être présent en raison de l'échantillon précédemment analysé (GO 7 qui

contient de grandes quantités de C14, C15 et C16-DBT). Ceci a pu engendrer une modification des concentrations réelles de ces composés au sein de l'individu ainsi que davantage de variabilité analytique, mais cette variation reste extrêmement modérée.

D'un point de vue général, des résultats satisfaisants sont obtenus en terme de regroupement des gazoles. Comme visible en Figure 102, des clusters d'individus sont observés en fonction de l'origine du gazole. Les individus de la base de validation sont également bien clusterisés et projetés en respect de leurs proportions de mélange.

Selon CP1, la séparation semble être corrélée en fonction de la teneur en soufre dans les individus étant donné que les SRGO contiennent beaucoup plus de soufre que les individus très hydrotraités et le FBGO, tandis-que les individus modérément hydrotraités se situent au milieu de ces deux clusters. Au sein de chaque cluster, la séparation selon CP1 est également expliquée par la teneur en soufre de chaque individu. En effet, lorsque l'on considère la famille GOCK, le GO 10 possède la plus faible teneur en soufre et se situe sur l'extrême gauche puis viennent les GO 9, 11 et 12 dont les teneurs en soufre sont proportionnelles à leur projection sur CP1. En ce qui concerne CP2, les projections des individus semblent être corrélées à leurs teneurs en azote élémentaire. Les individus LCO et GOCK qui contiennent les plus grandes teneurs en azote sont projetés dans la partie inférieure de la carte factorielle tandis-que les individus HDT et SRGO qui ont des teneurs en azote plus faibles sont projetés dans la partie supérieure de la carte factorielle. Ceci pourrait être dû au fait que l'ionisation des composés azotés en APPI(+)-FT-ICR/MS pourrait entrer en compétition avec l'ionisation des composés soufrés. Ainsi, une ionisation importante des composés azotés pourrait diminuer l'efficacité d'ionisation des composés soufrés.

Les individus avec des caractéristiques similaires (i.e. donnant lieu à des produits similaires) sont regroupés ensemble tels que les EBGO, GOCK et LCO qui contiennent des composés lourds de type DBT ou BT. Les réplicats du FBGO sont logiquement projetés à proximité des individus HDT étant donné que le procédé utilisé pour produire des FBGO est un procédé très efficace pour produire des gazoles de bonne qualité (contenant peu de soufre).

Un autre aspect intéressant observé dans la carte factorielle est la séparation entre les individus hydrotraités en fonction de la sévérité d'hydrotraitement appliquée. Les individus pour lesquels la sévérité est la plus haute sont projetés sur le côté droit de la carte factorielle tandis-que les individus modérément hydrotraités sont situés au milieu.

Les loadings plots obtenus pour CP1 et CP2 sont présentés en Figure 103. Selon CP1, une variable s'exprime majoritairement : la C3-DBT correspondant à un DBE 9 et un nombre de carbones égal à 15, c'est-à-dire une molécule comportant une structure tête de famille dibenzothiophène avec 3 atomes supplémentaires de carbone. Il peut être noté que ce composé avait déjà été mis en avant auparavant dans la section 2.2 parmi les autres composés identifiés du fait de son caractère réfractaire (Figure 78).



Figure 103. Loadings plot obtenu sur CP1 (A) et CP2 (B) sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1.

Un focus particulier sur cette variable montre que la projection des individus selon CP1 est en effet corrélée à la teneur en C3-DBT des individus. Les individus très HDT et FBGO ont les plus hautes intensités relatives tandis-que les SRGO et EBGO ont les plus faibles intensités relatives en C3-DBT. Ainsi, ceci confirme le caractère très réfractaire de ce composé étant donné qu'il est présent majoritairement dans les individus très hydrotraités, voir Figure 104.



Figure 104. (A) Evolution de l'intensité relative des principales familles soufrées en fonction du type de gazole considéré. (B) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des différents gazoles.

Dans la littérature, les 4,6-DBT sont connus pour être des composés très réfractaires à l'hydrotraitement [13,15]. Les résultats obtenus ici sont donc cohérents avec ces observations puisque les 3 atomes supplémentaires de carbone pourraient correspondre aux deux substituants supplémentaires sur la structure DBT en positions 4 et 6. Il peut également être noté que la variable DBE 6, C20 qui correspond à une structure benzothiophénique avec 4 atomes supplémentaires de carbone (C4-BT) est anti-corrélée avec la variable DBE 9, C15. De ce fait, il peut être supposé que la conversion des C4-BT est plus facile que celle des C3-

DBT puisqu'il reste moins de C4-BT dans les individus très hydrotraités que dans les individus peu hydrotraités ou dans les charges.

La variance exprimée pour CP2 est davantage distribuée entre différentes variables, comme visible en Figure 103B. En particulier, les benzothiophènes poly-alkylés (DBE 6, C12 et C18), polyaromatiques (DBE 8, C14) et les dibenzothiophènes polyaromatiques (DBE 11, C17) sont des composés d'intérêt. Les loadings obtenus sont cohérents étant donné que les individus plutôt légers de type SRGO, FBGO ou HDT sont supposés contenir moins de composés aromatiques mais assez alkylés que de composés très aromatiques (BT de DBE 6 avec C18 et DBT de DBE 11 avec C18) au contraire des LCO et GOCK. Ceci est effectivement observé pour les individus légers qui sont négativement corrélés avec les variables très aromatiques.

Environ 30% de la variance est retenue dans les autres CP. Un point intéressant de leur analyse est que les variances de CP3 (12,10%), CP4 (7,24%) et CP5 (4,27%) sont individuellement majoritairement expliquées par un ou deux individus. Les cartes factorielles de CP3-CP4 et CP5-CP6 sont visibles en Figure 105.



Figure 105. (A) Carte factorielle obtenue sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1. (B) Carte factorielle obtenue sur les 5^{ème} et 6^{ème} composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1.

A titre d'exemple, la variance selon CP3 est majoritairement expliquée par le FBGO et le LCO coupe courte et les loadings correspondants en Figure 106 sont reliés à des variables légères de type C4-BT ou C2-DBT. Le FBGO est plutôt léger et est supposé contenir moins d'aromatiques et des composés avec des niveaux d'alkylation plus faibles que les autres GO ce qui est en accord avec les variables plus exprimées. Le LCO coupe courte (GO 8) est beaucoup plus léger que les autres GO donc sa corrélation avec des variables plutôt légères est également cohérente. En ce qui concerne CP4, le LCO coupe courte et le FBGO expliquent encore une fois la majorité de la variance exprimée et les variables C4-BT et C2-DBT sont également identifiées comme étant les variables s'exprimant majoritairement. Enfin, selon

CP5, le EBGO exprime la plupart de la variance restante (4,27%). Les variables identifiées au sein des loadings plots sont C4+-BT et C4+-DBT qui sont corrélées négativement au EBGO. L'individu EBGO est le plus lourd des gazoles contenus dans la base de données (voir Annexe 1) et contient des composés très aromatiques et très alkylés de type NBT ou avec des DBE>15. De plus, cet individu a une faible proportion de composés légers tels que les BT, comme vu dans la Partie 1.4. De ce fait, il est logiquement corrélé négativement à ces variables plutôt légères au vu de la composition très aromatique et alkylée de cet individu.



Figure 106. (A) Loadings plot obtenu sur la 3^{ème} composante principale sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1. (B) Loadings plot obtenu sur la 4^{ème} composante principale. (C) Loadings plot obtenu sur la 5^{ème} composante principale. (D) Loadings plot obtenu sur la 6^{ème} composante principale.

3.3.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées

3.3.2.1. Analyse en Composantes Principales

Les classes hétéroatomiques les plus abondantes du set APPI(+)-FT-ICR/MS sont les classes HC, N1, N1[H], S1 et O1S1[H] qui ont donc été sélectionnées pour l'analyse de ce set de données. Pour rappel, la nomenclature [H] correspond à une famille d'ions protonés $[M+H]^+$ (type N1[H], correspondant aux composés azotés basiques) quand l'absence de [H] correspond à une famille d'ions radicalaires M^+ (type N1, correspondant aux composés azotés neutres). En effet, les espèces azotées neutres ont une affinité protonique plus importante pour le toluène que pour le méthanol, donc il n'y aura pas d'échange protique au cours de l'ionisation et elles seront détectées et ionisées sous forme comme des cations radicalaires M^+ . (classe N1). Les espèces azotées basiques en revanche, ont une affinité protonique plus importante pour le méthanol que pour le toluène et seront donc détectées comme des ions pseudo-moléculaires $[M+H]^+$ (classe N1[H]). Quatre composantes principales ont été utilisées pour construire le modèle et le GO 8 a une nouvelle fois été exclu de la base de calibration. La carte factorielle obtenue sur les première et seconde composantes principales représentant 60,9 % de la variance totale est présentée en Figure 107.



Figure 107. Carte factorielle obtenue sur les 1^{ère} et 2^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS.

Un regroupement des réplicats est observé pour chaque individu ainsi qu'un regroupement en fonction du type de gazole considéré. Les SRGO et HDT sont projetés dans la partie supérieure de CP2 tandis-que les charges GOCK, EBGO et LCO sont projetées dans la partie inférieure de CP2. Une séparation s'opère selon CP1 en fonction du niveau d'hydrotraitement des effluents (modéré ou fort). Les individus utilisés dans la base de validation sont correctement projetés.



Figure 108. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques. Des structures potentielles de molécules correspondant aux variables identifiées sont données à titre indicatif.

Les loadings obtenus pour les deux premières CP sont présentés en Figure 108. Les classes S1 et notamment N1 s'expriment majoritairement de façon positive selon CP1, correspondant respectivement à des molécules soufrées et azotées neutres. En particulier, les variables identifiées dans les classes N1 et N1[H] sont des molécules déjà mises en avant auparavant lors de l'étude des classes N1 des sets ESI(+) et ESI(-). Ceci confirme leur importance dans l'explication de la variance des individus étant donné que ces variables s'expriment majoritairement au sein de trois sets de données différents. Ce point est d'autant plus pertinent du fait que la source APPI est beaucoup moins sensible et sélective que la source ESI pour l'analyse des composés azotés qui sont donc ionisés en faible proportion en comparaison avec des composés hydrocarbonés ou soufrés. En ce qui concerne la classe S1, la variable s'exprimant majoritairement est la C4-DBT, soit un dibenzothiophène avec 4 atomes supplémentaires de carbones. Il peut être noté que lors de l'analyse de la classe S1 seule (voir 3.3.1), la molécule C3-DBT comportant un atome de carbone en moins était présente à l'apex du DBE 9. Cette information indique que, de façon plus générale, les dibenzothiophènes polyalkylés semblent être discriminants pour expliquer la variance des individus.

Ainsi, ces molécules azotées de type carbazoles, acridines et dibenzothiophènes sont davantage présentes dans les individus très hydrotraités que dans les charges, confirmant ainsi leur caractère réfractaire mis en avant dans les parties précédentes. Les loadings obtenus sur CP2 sont plus équilibrés entre les différentes classes et des contributions positives et négatives sont observées. Des carbazoles très alkylées ainsi que des dibenzothiophènes peu aromatiques

mais alkylés sont exprimés positivement selon CP2, reflétant ainsi la composition des SRGO qui contiennent principalement des composés peu aromatiques alkylés. En revanche, des molécules plus aromatiques telles que des structures hydrocarbonées triaromatiques ou des benzothiophènes très aromatiques s'expriment négativement selon CP2 et seraient donc corrélées avec la composition des LCO, dont les teneurs en aromatiques sont élevées (voir Annexe 1).



Figure 109. Carte factorielle obtenue sur les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS.

La carte factorielle obtenue sur CP3-CP4 est intéressante de par l'information qu'elle apporte sur certains individus particuliers tels que l'EBGO, le FBGO et dans une moindre mesure le GO 7 qui s'éloigne des autres individus selon CP3 ou CP4. Afin d'identifier les variables responsables de ces éloignements, l'étude des loadings de CP3 et CP4 visibles en Figure 110 a permis de montrer que l'éloignement de l'EBGO était dû à une forte concentration en C3-DBT réfractaires et à de plus faibles concentrations en composés triaromatiques et carbazoles du fait du caractère encore plus aromatique de cet individu (voir Annexe 1). En ce qui concerne le FBGO, des corrélations positives sont observées avec les structures triaromatiques, des carbazoles peu alkylées, des benzothiophènes et dibenzothiophènes peu alkylés et peu aromatiques ainsi que pour des structures O1S1 très peu aromatiques (DBE 1). En revanche, des corrélations négatives sont observées pour des composés azotés basiques aromatiques de type acridines, des dibenzothiophènes très alkylés et des structures O1S1 plus aromatiques (DBE 3). Au vu du caractère très léger de cet individu, ces corrélations avec des variables plutôt légères et peu aromatiques sont cohérentes et expliquent donc sa projection sur CP3-CP4.



Figure 110. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

Les projections des individus sur les autres composantes principales n'apportent pas de nouvelles informations, elles ne sont donc pas présentées ici.

3.3.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Comme précédemment, une HCA a été appliquée sur ce jeu de données. Le dendrogramme obtenu est présenté en Figure 111. Une nouvelle fois, des informations très similaires à celles obtenues par ACP sont extraites. Un premier cluster (A) regroupant les individus hydrotraités est observé et le second cluster (B) rassemble les autres gazoles. Une nouvelle séparation est observée entre les individus peu ou très hydrotraités, entre les LCO de coupes courte ou longue et également entre les SRGO aux points d'ébullition finaux légèrement différents. Il peut être noté que ces regroupements étaient également visibles sur l'ACP présenté en Figure 107. A l'instar des données ESI(+)-FT-ICR/MS et au contraire des données ESI(-)-FT-ICR/MS, les données issues du set APPI(+)-FT-ICR/MS permettent ainsi de discriminer les différents gazoles entre eux. De plus, l'HCA permet de prendre en compte de très fines différences telles que les points de coupe entre certains individus au sein d'une même classe. Ceci renforce alors les regroupements observés dans les cartes factorielles présentées précédemment.



Figure 111. Dendrogramme obtenu au cours de l'analyse HCA du set de données APPI(+)-FT-ICR/MS en considérant les différentes classes hétéroatomiques

3.4. Fusion des données issues des 3 modes d'ionisation

Dans un dernier temps, les données recueillies dans les 3 modes d'ionisation issues des trois familles majoritaires ont été analysées simultanément en réalisant une fusion de ces blocs de données. Pour cela, les 3 cubes DBE/Nombre d'atomes de carbone/Individu ont été concaténés les uns à la suite des autres selon la dimension DBE obtenant ainsi un hypercube comportant indirectement 4 modalités : DBE (et donc mode d'ionisation), nombre de carbones et individu. Différents essais ont été réalisés, en réalisant une concaténation selon les dimensions DBE, nombre de carbones ou individus. La dimension DBE a été choisie afin de permettre une identification directe des familles azotées ou soufrées responsables de la variance exprimée.

Afin d'appréhender cette matrice multi-dimensionnelle, la méthode PARAFAC (PARallel FACtor analysis) a été utilisée. Brièvement, la méthode PARAFAC est une méthode analogue à la méthode ACP mais adaptée à l'utilisation de matrices multidimensionnelles. Les trois matrices utilisées dans ce cadre correspondent donc à une matrice contenant les loadings correspondant aux DBE des composés, la seconde matrice correspondant aux loadings des nombre de carbones des composés et enfin la dernière matrice correspondant à la matrice factorielle des individus. Des contraintes de non-négativité ont été appliquées sur ces matrices étant donné que les DBE et nombre de carbones des molécules devraient être strictement positifs. De même, une réduction de chaque bloc a été réalisée avant fusion des blocs afin

d'éviter de potentielles grandes variations d'échelle. Les échantillons de mélange ont à nouveau été utilisés en base de validation.

Afin de déterminer le nombre de composantes du modèle, plusieurs critères sont pris en compte : le core consistency, le pourcentage de variance expliquée et les sommes des carrés des résidus de chaque mode. Dans ce cadre, deux modèles ont été testés en prenant en compte deux ou trois composantes. Le modèle présenté ci-dessous est le modèle donnant lieu à la meilleure optimisation des critères énoncés précédemment. Ainsi, deux composantes ont été sélectionnées, la valeur de core consistency était égale à 94 et la somme des carrés des résidus de chaque individu était relativement faible. 82% de la variance totale était exprimée par ces deux composantes. L'individu GO 8 (type LCO) avait été exclu des sets de données ESI(+) et ESI(-) en raison d'une large valeur de Hotelling T² réduite mais avait été pris en compte dans l'analyse des données APPI(+). Lorsque l'on considère les données fusionnées, ce gazole se comporte à nouveau comme un outlier puisque les composés azotés sont considérés. Ceci indique que cette nouvelle approche permet de conserver les caractéristiques intrinsèques des individus même si un plus grand nombre de variables est considéré.

De façon similaire à ce qui est obtenu via la méthode ACP, une carte factorielle peut être tracée afin de visualiser la projection des individus sur ces nouvelles composantes. En revanche, l'exploitation des loadings est ici différente puisque trois types de loadings sont obtenus en fonction du mode considéré : DBE, nombre de carbones et individus. Ceci permet alors de décorréler l'impact de chaque mode (DBE ou nombre de carbones) dans l'explication de la variance alors que des couples DBE/nombre de carbones étaient étudiés précédemment. La projection des loadings des individus permet quant à elle d'évaluer quelles composantes principales expliquent majoritairement la variance des individus.



Figure 112. Carte factorielle obtenue sur les 1^{ère} et 2^{ème} composantes en réalisant une fusion des trois blocs de données FT-ICR/MS.

La carte factorielle obtenue sur ces deux composantes principales est présentée en Figure 112. Une nouvelle fois, des clusters sont observés pour chaque individu, garants de la répétabilité des analyses. Ces observations permettent donc de confirmer que la fusion des trois blocs de données n'induit pas de biais supplémentaire sur la projection des différents réplicats. De plus, les clusters sont mieux dessinés que lors des analyses individuelles des sets de données et les individus de mélange sont correctement projetés. Ceci indique que les spécificités de chaque type de gazole sont logiquement mieux représentées et mises en avant lorsqu'une plus grande proportion de leurs compositions hétéroatomiques (N et S) sont considérées. Des clusters en fonction du type de gazole considéré sont également visibles ainsi qu'une séparation en fonction du niveau d'hydrotraitement. Le premier cluster contient les individus fortement hydrotraités (N < 210 ppm et S < 700 ppm) et le second cluster contient les individus modérément hydrotraités (N > 460 ppm et S > 2800 ppm). L'individu GO 12 (GOCK) est exclu du cluster des autres GOCK en raison de son caractère atypique qui avait seulement été observé au cours de l'analyse du set de données ESI(-) (voir Partie 3.2.1). En effet, un décalage vers de plus grands nombre d'atomes de carbone a été identifié pour cet individu en comparaison avec les autres individus GOCK et est directement visible à travers sa projection sur la carte factorielle CP1-CP2 du set de données ESI(-) (voir Figure 92). Il est intéressant de noter que ce décalage d'alkylation est visible quel que soit le mode d'ionisation considéré (voir Figure 81B, Figure 94B et Figure 104B) mais n'a pas été statistiquement significatif parmi les autres variables identifiées durant l'analyse des sets de données. L'application de PARAFAC sur des données fusionnées est alors très efficace pour mettre en avant des individus atypiques et condense les contributions les plus significatives des individus dans l'expression de la variance entre individus.

Les loadings du mode Individu sont présentés en Figure 113. Ils constituent une représentation 1D de la projection présentée en Figure 112. Ceci confirme la forte contribution de la composante 1 dans l'expression de la variance des individus LCO (numéro d'expériences 31 à 42 puis 127 à 132), de l'individu FBGO (numéro 73 à 78) et des individus HDT (numéro 91 à 102 puis 109 à 126). De même, les individus mieux décrits par la seconde composante ont de forts scores tels que les individus SRGO (numéro 1 à 30), les individus HDT (91 à 102 puis 109 à 126) et l'individu GO 12 (GOCK, numéro 61 à 66). Les paliers obtenus par échantillon témoignent de la bonne répétabilité des analyses.



Figure 113. Loadings obtenus selon le mode 3 (Individu)

Les loadings obtenus via PARAFAC selon les deux premiers modes sont des reconstructions des distributions en nombre de carbones ou en DBE effectuées par le modèle pour chacune des composantes.



Figure 114. (A) Loadings obtenus selon le mode 1 (DBE). (B) Loadings obtenus selon le mode 2 (nC).

Les loadings obtenus pour le mode DBE sont présentés en Figure 114A. Globalement, la première composante est majoritairement décrite par la famille DBE 9 au sein des sets de données APPI(+) et ESI(-) ce qui correspond respectivement aux familles dibenzothiophènes et carbazoles. En particulier, la famille des carbazoles représente la contribution la plus intense. La contribution du set de données ESI(+) est très faible et étalée sur l'ensemble de la gamme de DBE. La projection des individus hydrotraités et de l'individu FBGO sur la première composante est ainsi corrélée à une très forte contribution des familles carbazoles et DBT qui sont réfractaires à l'hydrotraitement. Il peut être noté que ces observations sont les

mêmes qu'obtenues à travers l'analyse individuelles des sets de données ESI(-) et APPI(+) ce qui prouve la sensibilité et la pertinence de cette approche fusionnée pour mettre en avant des informations significatives. De plus, le score des individus fortement hydrotraités sur la première composante est supérieur au score des individus modérément hydrotraités. Ceci indique que les familles DBT et carbazoles sont relativement plus intenses dans les individus fortement hydrotraités tandis-que les espèces moins réfractaires de type benzothiophènes ou benzocarbazoles ont été majoritairement éliminées des individus en utilisant des conditions opératoires d'hydrotraitement plus poussées. Ceci est également le cas pour l'individu FBGO qui contient principalement des composés de type DBT ou carbazoles.

La séparation de l'individu GOCK 12 des autres individus GOCK est partiellement due à un plus faible score sur la première composante puisque cet individu contient moins de carbazoles et davantage de benzocarbazoles (voir Figure 104A). La projection des individus LCO sur la première composante est majoritairement due au fait que seuls des composés azotés neutres sont présents au sein de ces individus (voir Annexe 1) et donc les composés azotés basiques ont une contribution très faible dans l'explication de la variance de ces individus qui sont mieux décrits par la première composante. La contribution très faible de l'individu EBGO à l'explication de la variance de la première composés très aromatiques de type benzocarbazoles (DBE 12) qui ne contribuent pas à la variance de la première composante.

Les contributions de la seconde composante sont plus équitablement partagées entre les trois modes d'ionisation avec une contribution de la famille DBE 6 du mode APPI(+) (famille BT) et dans une moindre mesure la famille DBE 9 (DBT). Pour le mode ESI(-), deux contributions sont également observées de la famille DBE 9 (Carbazoles) et DBE 12 (Benzocarbazoles). Enfin, les contributions du mode ESI(+) sont étalées sur l'ensemble de la gamme de DBE avec un maximum observé pour la famille DBE 7 (Quinolines). La contribution de la famille benzothiophènes sur la seconde composante est corrélée avec la composition des individus SRGO qui ont des teneurs en benzothiophènes très importantes puisqu'ils ne sont pas hydrotraités et sont généralement peu aromatiques (voir Figure 104A). L'individu GOCK 12 se révèle contenir également davantage de benzocarbazoles (environ 25%, voir Figure 94A) et une plus faible proportion de carbazoles (environ 65%) en comparaison avec les autres individus GOCK ce qui est cohérent avec une contribution supérieure de la seconde composante. Les familles azotées basiques contribuent également à la variance de la seconde composante et expliquent le score des individus hydrotraités sur cette composante. En effet, la plupart des composés azotés basiques sont toujours présents dans les individus hydrotraités et il n'existe pas de famille particulièrement intense (voir Figure 83A). Le score moyen de l'individu EBGO sur la seconde composante est principalement relié à une très faible contribution de composés azotés neutres très aromatiques (Benzocarbazoles, DBE 12) qui sont intenses dans cet individu aromatique (voir Figure 94A).

La Figure 114B présente les loadings correspondant au mode nombre d'atomes de carbone. Deux contributions principales sont observées : la distribution de la première composante est centrée autour de C15 tandis-que la distribution de la seconde composante est partagée entre C12 et C19 où C19 est bien plus intense. Ainsi, les composés qui sont mieux décrits par la première composante sont moins alkylés que ceux davantage décrits par la seconde composante. Ceci est effectivement le cas puisque les individus SRGO sont plus alkylés que les individus LCO quel que soit le set de données considéré (voir Figure 81B, Figure 94B et Figure 104B). La projection de la plupart des individus GOCK est intermédiaire entre celles observées pour les individus SRGO et les individus LCO sur les deux composantes, reflétant un niveau d'alkylation intermédiaire en comparaison avec les autres charges. La contribution de l'individu FBGO sur la première composante est importante puisqu'il est faiblement alkylé du fait des conditions d'hydrotraitement sévères mises en jeu. Le score des individus fortement hydrotraités sur la première composante est légèrement supérieur à celui observé pour les individus modérément hydrotraités reflétant une perte d'alkylation lors de l'augmentation du niveau d'hydrotraitement.

Il peut aussi être noté que la distribution de la première composante repose sur la contribution très intense de la variable C15. Le degré d'alkylation C15 peut correspondre à des molécules de type C3-Carbazole ou C3-DBT qui sont réfractaires. En conséquence, ces composés sont présents dans les individus fortement hydrotraités et l'individu FBGO qui possèdent tous des scores importants sur la première composante. Au contraire, l'individu EBGO a une contribution très faible sur la première composante en raison de son caractère très alkylé qui est mieux décrit par la seconde composante. Enfin, le gazole GOCK 12 contribue moins à la variance de la première composante du fait qu'il est globalement plus alkylé que les autres individus GOCK et est donc plus largement projeté selon la seconde composante comme discuté précédemment.

En résumé, une seule analyse PARAFAC a permis d'extraire les caractéristiques principales de chaque type de gazole en terme de degrés d'aromaticité et d'alkylation. La projection des individus LCO sur les deux composantes reflète leur caractère très aromatique et peu alkylé. Au contraire, la projection des individus SRGO est directement reliée à leur caractère pauvrement aromatique et très alkylés. La plupart des individus GOCK ont des caractéristiques intermédiaires entre les individus LCO et SRGO tandis-que le caractère atypique de l'individu GO 12 est du à des degrés d'alkylation et d'aromaticité supérieurs à ceux observés pour les autres GOCK. Les individus hydrotraités et l'individu FBGO ont de fortes contributions sur la première composante ce qui est cohérent avec leurs teneurs en composés très peu alkylées et réfractaires de type C3-DBT et C3-Carbazole.

4. Conclusion

Une base de 23 gazoles obtenus par divers procédés industriels (LCO, GOCK, EBGO, FBGO), issus de la distillation atmosphérique des bruts (SRGO), obtenus par mélange de différentes bases (MIX) ou encore obtenus après hydrotraitement a été analysée par ESI(+/-) et APPI(+)-FT-ICR/MS en 6 réplicats. Des plans d'expériences ont été utilisés afin de déterminer les conditions d'ionisation et de transfert des ions les plus adéquates pour favoriser l'ionisation des composés azotés ou des composés soufrés. Par la suite, les compositions hétéroatomiques et des familles azotées/soufrées obtenues dans les trois modes d'ionisation ont été comparées aux propriétés macroscopiques des gazoles.

Dans un second temps, cette méthodologie a été utilisée afin de suivre l'évolution des composés azotés et soufrés au cours de l'hydrotraitement. Pour cela, une charge et différents effluents ont été analysés et leurs compositions ont été comparées dans le but d'identifier les espèces les plus réfractaires. Ceci a permis de mettre en évidence le caractère réfractaire des carbazoles de DBE 9 et 10 ou encore des dibenzothiophènes de DBE 9 aux degrés d'alkylation relativement élevés (à partir de C2). De plus, l'étude de l'évolution des concentrations des espèces a validé les mécanismes d'hydrotraitement des acridines et des carbazoles proposés dans des travaux antérieurs.

L'analyse multivariée des données issues de trois modes d'ionisation a été réalisée par le biais de trois outils chimiométriques différents à savoir l'ACP, l'HCA et PARAFAC. Trois cas différents ont été considérés, le premier se focalisant sur les composés d'intérêt au cours de cette étude (azotés ou soufrés), le second prenant en compte les composés hétéroatomiques également contenus dans les gazoles et enfin le dernier prenant en compte simultanément les trois modes d'ionisation pour les composés d'intérêt. Ces analyses ont permis de confirmer la bonne répétabilité des analyses, de laisser apparaître des clusters en fonction du procédé utilisé pour produire les gazoles et également d'apporter un niveau de détail sur la sévérité d'hydrotraitement appliquée sur les effluents. Le premier cas a permis de mettre en avant des variables particulièrement intéressantes, telles que la C3-Carbazole ou la C3-DBT qui semblent jouer un rôle prédominant dans l'hydrotraitement des gazoles. L'analyse des classes hétéroatomiques a permis de montrer que des tendances différentes sont obtenues en réponse à l'hydrotraitement en fonction non seulement de la teneur en polyhétéroatomes de l'individu, de l'aromaticité des composés mais également du niveau d'alkylation de ces composés polyhétéroatomiques. Ainsi, des focus particuliers devront être portés pour chacun des composés hétéroatomiques afin de diminuer leur résistance à l'hydrotraitement. Enfin, la fusion des trois blocs de données a permis d'identifier simultanément les différentes variables à l'origine de la variance entre les différents individus dans les trois modes d'ionisation. Les mêmes variables que mises en avant au préalable ont été identifiées, démontrant la puissance de l'outil PARAFAC pour réaliser une analyse complète et simultanée des trois modes sans perte d'information. Enfin, un atout non négligeable de cet outil réside dans la possibilité d'évaluer quel mode d'ionisation est le plus à même de décrire et de discriminer les différents gazoles entre eux. Dans ce cadre, le mode d'ionisation ESI(-)-FT-ICR/MS semble être le plus indiqué afin d'obtenir des données suffisamment discriminantes et descriptives.

5. Références

- B.M. Ruddy, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Positive Ion Electrospray Ionization Suppression in Petroleum and Complex Mixtures, Energy Fuels 32 (2018) 2901–2907.
- [2] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, W.K. Robbins, Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Organic Geochemistry 33 (2002) 743–759.
- [3] L.C. Herrera, J.S. Grossert, L. Ramaley, Quantitative aspects of and ionization mechanisms in positive-ion atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 19 (2008) 1926–1941.
- [4] A.K. Huba, K. Huba, P.R. Gardinali, Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms, The Science of the total environment 568 (2016) 1018–1025.
- [5] C. Buratti, M. Barbanera, E. Lascaro, F. Cotana, Optimization of torrefaction conditions of coffee industry residues using desirability function approach, Waste management (New York, N.Y.) 73 (2018) 523–534.
- [6] A.A.F. Zielinski, C.W.I. Haminiuk, T. Beta, Multi-response optimization of phenolic antioxidants from white tea (Camellia sinensis L. Kuntze) and their identification by LC– DAD–Q-TOF–MS/MS, LWT - Food Science and Technology 65 (2016) 897–907.
- [7] A.A. D'Archivio, L. Di Pietro, M.A. Maggi, L. Rossi, Optimization using chemometrics of HS-SPME/GC–MS profiling of saffron aroma and identification of geographical volatile markers, Eur Food Res Technol 244 (2018) 1605–1613.
- [8] Maurice Pillet, François Louvet, Davy Pillet, Plan d'expériences " Definitive Screening Design " une alternative crédible aux plans composites centrés ?
- [9] A. Pinheiro, N. Dupassieux, D. Hudebine, C. Geantet, Impact of the Presence of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Gas Oil Hydrotreatment: Investigation on Liquids from Biomass Cotreatment with Petroleum Cuts, Energy Fuels 25 (2011) 804–812.
- [10] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment, Energy Fuels 23 (2009) 1007–1014.
- [11] F. Handle, M. Harir, J. Füssl, A.N. Koyun, D. Grossegger, N. Hertkorn, L. Eberhardsteiner, B. Hofko, M. Hospodka, R. Blab, P. Schmitt-Kopplin, H. Grothe, Tracking Aging of Bitumen and Its Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltene Fractions Using High-Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 31 (2017) 4771–4779.
- [12] M.T. Nguyen, Support acidity effects of NiMo sulfide catalysts in hydrodenitrogenation of quinoline, indole and Coker Gas Oil: Thesis manuscript, 2016.
- [13] D. Valencia, I. García-Cruz, V.H. Uc, L.F. Ramírez-Verduzco, J. Aburto, Refractory Character of 4,6-Dialkyldibenzothiophenes: Structural and Electronic Instabilities Reign Deep Hydrodesulfurization, ChemistrySelect 3 (2018) 8849–8856.

- [14] V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet, Deep HDS of Diesel Fuel: Inhibiting Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of the Refractory 4,6-Dimethyldibenzothiophene Over a NiMoP/Al2O3 Catalyst, Catal Lett 129 (2009) 50–60.
- [15] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2487–2494.

CHAPITRE 4

Evaluation de la réponse d'ionisation des composés azotés et soufrés dans les gazoles
Chapitre 4 – Evaluation de la réponse d'ionisation des composés azotés et soufrés dans les gazoles

1.	Coeffici	ents de réponse des composés azotés	203
1	.1. App	ort du pré-fractionnement des gazoles	205
	1.1.1.	Obtention des fractions et analyses GC×GC-NCD	205
	1.1.2.	Analyse par GC×GC/HRMS des fractions	206
	1.1.3.	Amélioration de la méthode d'analyse GC×GC-NCD des fractions	209
	1.1.4.	Evaluation de l'effet de la matrice hydrocarbonée	211
1	.2. Ana	lyse des gazoles entiers par GC×GC-NCD	213
	1.2.1.	Comparaison des types de gazoles	213
	1.2.2.	Comparaison avec les données FT-ICR/MS	214
1	.3. Com	rélation des données GC×GC-NCD et FT-ICR/MS	215
	1.3.1.	Famille des indoles	217
	1.3.2.	Famille des carbazoles	219
	1.3.3.	Famille des THQ Anilines Pyridines	220
	1.3.4.	Famille des quinoléines	222
	1.3.5.	Famille des acridines	223
2.	Coeffici	ents de réponse des composés soufrés	225
2	.1. Ana	lyse des gazoles entiers par GC×GC/HRMS : masques d'identification	225
2	.2. Ana	lyse des gazoles entiers par GC×GC-SCD	229
	2.2.1.	Comparaison des types de gazoles	229
	2.2.2.	Comparaison avec les données FT-ICR/MS	230
2	.3. Corr	rélation des données GC×GC-SCD et FT-ICR/MS	231
	2.3.1.	Famille des thiophènes-sulfides	234
	2.3.2.	Famille des benzothiophènes	237
	2.3.3.	Famille des dibenzothiophènes	238
	2.3.4.	Familles des naphtobenzothiophènes	240
3.	Conclus	ion	241
4.	Référen	ces	244

La spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS) est en mesure d'apporter une information exhaustive sur les composés hétéroatomiques contenus dans les matrices gazoles et distillats sous vide de par sa très haute résolution et grande précision en masse. Néanmoins, les résultats obtenus par FT-ICR/MS ne peuvent être considérés que d'un point de vue qualitatif en raison, d'une part, des différences de rendements d'ionisation entre les composés étudiés, et d'autre part des phénomènes de compétition d'ionisation et d'effets de matrice qui impactent fortement la justesse de la quantification. De plus, l'utilisation de concentrations connues de molécules modèles, approche très fréquemment utilisée en protéomique ou en métabolomique, n'est pas possible dans ce cadre puisqu'elles ne représentent pas l'entière complexité de la matrice pétrolière au sein de laquelle l'ionisation des composés est dépendante des autres composés. Ainsi, il faudrait être en mesure d'obtenir des standards de toutes les molécules contenues dans le pétrole et de réaliser des mélanges de milliers de composés, ce qui est irréalisable d'un point de vue pratique.

En revanche, des informations à la fois qualitatives et quantitatives sont obtenues pour la coupe gazole à l'aide de la chromatographie gazeuse bidimensionnelle intégrale (GC×GC) couplée à des détecteurs spécifiques. En particulier, deux détecteurs spécifiques sont utilisés : le détecteur NCD et le détecteur SCD. Ces détecteurs permettent d'obtenir une information quantitative sur la majorité des compoés azotés et soufrés contenus dans les coupes gazoles. Néanmoins, cette information n'est pas accessible sur les coupes distillats sous vide car ces coupes plus lourdes ne sont pas éluées en totalité par GC×GC haute température et aucune séparation nette n'est observée entre les différents composés azotés empêchant leur quantification.

Une approche multi-techniques combinant GC×GC-NCD, GC×GC-SCD et FT-ICR/MS pourrait tirer parti des informations descriptives de la FT-ICR/MS et des informations quantitatives apportées par la GC×GC (NCD ou SCD). Par comparaisons respectives entre les données de GC×GC-NCD et ESI(+/-)-FT-ICR/MS pour les composés azotés et entre les données de GC×GC-SCD et APPI(+)-FT-ICR/MS pour les composés soufrés, des coefficients de réponse pourront être extraits et permettre l'accès à une information pseudo-quantitative par FT-ICR/MS.

1. Coefficients de réponse des composés azotés

La GC×GC-NCD est la méthode de référence à IFPEN pour quantifier les azotés dans les gazoles. Toutefois, malgré le grand pouvoir de séparation de la GC×GC, certaines coélutions demeurent gênantes. Un exemple de chromatogramme GC×GC-NCD obtenu pour le gazole GO 11 (de type GOCK) proche du gazole de référence utilisé pour développer la méthode est présenté en Figure 115.



Figure 115. Chromatogramme GC×GC-NCD du GO 11 entier. THC = Tétrahydrocarbazoles, THQ = Tétrahydroquinolines.

L'étude de ce chromatogramme met en avant différents points problématiques :

- La méthode actuelle n'est pas capable de séparer distinctement les azotés neutres et basiques dont la spéciation est pourtant nécessaire pour alimenter les modèles de simulation des procédés : le blob THC/Acridines contient en effet à la fois des composés azotés neutres (Tétrahydrocarbazoles) et basiques (Acridines).
- La détermination des limites de séparation des blobs entre les carbazoles/quinoléines et entre les indoles/quinolines est particulièrement problématique.
- Les blobs présentés ci-dessus ont été réalisés en tenant compte des familles chimiques (indoles, anilines...) tandis-que l'identification des composés par FT-ICR/MS repose sur leur DBE. Par exemple, les blobs GC×GC-NCD correspondant aux THQ, Anilines et Pyridines sont reliés à une seule et même famille THQ Anilines Pyridines en FT-ICR/MS. De plus, les tétrahydrocarbazoles ont un DBE égal à 7 ce qui les classe au sein de la familles Indoles (DBE 6 à 8) en FT-ICR/MS. Ainsi, des masques d'identification reliés aux DBE des composés seraient davantage adaptés afin d'obtenir des données comparables.

Il est donc nécessaire d'adapter au mieux cette méthode grâce à une amélioration des masques d'identification. Pour cela, une méthode de pré-fractionnement permettant l'extraction des composés azotés des gazoles mais également la séparation des azotés basiques et neutres a été utilisée. Le pré-fractionnement permettra notamment d'améliorer la sensibilité d'analyse des composés azotés par GC×GC/HRMS via la décomplexification de la matrice et il sera ainsi

possible de mettre en place des masques d'identification spécifiques à chaque fraction pour les composés azotés. Ces masques plus précis seront ensuite transférés en GC×GC-NCD pour améliorer la justesse de la méthode de référence et ainsi lever les coélutions basiques/neutres actuellement observées. De plus, la comparaison de l'analyse FT-ICR/MS des fractions et des gazoles entiers permettra d'estimer le réel impact de l'effet de matrice des hydrocarbonés sur l'ionisation des espèces azotées en FT-ICR/MS.

1.1. Apport du pré-fractionnement des gazoles

1.1.1. Obtention des fractions et analyses GC×GC-NCD

La méthode de pré-fractionnement par Flash-HPLC (voir Partie 2 du Chapitre 2) a été appliquée sur cinq échantillons de gazoles qui représentent un panel des types de gazoles produits en raffinerie : 1 SRGO, 1 GOCK, 1 HDT, 1 EBGO et 1 LCO. Le Tableau 22 présente les propriétés macroscopiques des gazoles pré-fractionnés qui sont issus de la base de gazoles.

GO	Type de gazole	Azote total (ppm)	Azote neutre (ppm)	Azote basique (ppm)
GO 3	SRGO	350	221	129
GO 7	LCO	1170	1121	49
GO 11	GOCK	1200	751	449
GO 13	EBGO	1719	864	855
GO 20	HDT	464	358	107

Tableau 22. Propriétés macroscopiques des gazoles pré-fractionnés

Ces fractions ont ensuite été analysées par GC×GC-NCD et les chromatogrammes 2D obtenus pour les fractions F3, F4 et F5 du GO 11 sont présentés en Figure 116. Les fractions F1 et F2 contenant uniquement les composés hydrocarbonés, un très faible signal a été observé en GC×GC-NCD et les chromatogrammes ne sont donc pas présentés ici. Cette observation permet d'apporter une première information sur le bon déroulé du pré-fractionnement puisqu'une très faible proportion de composés azotés était attendue dans ces fractions F1 et F2.



Figure 116. Chromatogrammes GC×GC-NCD des fractions F3, F4 et F5 issues du GO 2

Au regard du système solvant utilisé lors du préfractionnement, la Fraction 3 est censée contenir les composés azotés neutres. Par comparaison avec le masque d'intégration du gazole entier présenté en Figure 115, on observe effectivement en grande majorité des composés azotés neutres de type carbazoles et indoles. Quelques composés azotés basiques sont également présents en très faible quantité.

La Fraction 4 est censée regrouper les anilines et quelques composés basiques. La comparaison avec les masques semble encore une nouvelle fois confirmer la présence d'anilines et d'autres azotés basiques comme des quinoléines. Il est intéressant de noter qu'une partie des composés identifiés se situent dans le blob « carbazoles » correspondant à des espèces relativement lourdes (temps de rétention élevé donc plus grande température d'ébullition correspondant à un plus grand nombre d'atomes de carbone) et assez polaires.

Enfin, la fraction 5 est censée rassembler les composés basiques et contient effectivement des composés de type pyridines, quinoléines et acridines. Les composés inconnus mentionnés précédemment identifiés dans le blob carbazoles sont également présents dans cette fraction en plus faible quantité.

Les composés azotés se répartissant désormais en 3 fractions (F3, F4 et F5), une meilleure visualisation des familles est obtenue mais leur identification nécessite d'être confirmée. Pour cela, la chromatographie bidimensionnelle couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (GC×GC/HRMS) permettra de vérifier les identifications voire de mettre en évidence la présence de nouvelles familles de composés azotés.

1.1.2. Analyse par GC×GC/HRMS des fractions

Les trois fractions du GO 11 contenant les azotés ainsi qu'un mélange des fractions F3+F4+F5 (noté F3F4F5) ont été analysés par GC×GC/HRMS. Ce mélange est composé des fractions 3, 4 et 5 qui ont été mélangées à volume égal.

L'identification des composés azotés est facilitée car la majorité des hydrocarbures a été éluée dans les fractions 1 et 2 ce qui améliore la sensibilité de l'appareil à la détection des composés azotés. Les fractions F3, F4, F5 ont été analysées avec le même montage chromatographique que la méthode de référence mais avec une période de modulation et des gradients différents

dans le but d'optimiser la séparation et donc d'avoir la meilleure identification possible. Le mélange F3F4F5 a en revanche été analysé dans les mêmes conditions que celles utilisées en GC×GC-NCD afin de permettre le transfert des masques d'identification.

Ainsi, l'identification par GC×GC/HRMS des composés azotés dans les fractions a donné lieu aux masques d'identification suivants présentés en Figure 117. Les blobs obtenus par GC×GC/HRMS ont été créés en fonction des DBE des composés identifiés afin de faciliter la comparaison future avec les données FT-ICR/MS. Les cercles continus correspondent à des blobs contenant des azotés neutres et les cercles en pointillés correspondent à des blobs contenant des azotés basiques. La description de ces masques d'identification est présentée cidessous :

- Fraction 3 : les familles identifiées sont des composés azotés neutres de DBE 9, 10 et 11 (type carbazoles), de DBE 6, 7 et 8 (type indoles et tétrahydrocarbazoles) ainsi que des phénols. Des composés basiques très aromatiques ont également pu être identifiés en très faible quantité tels que des benzoquinoléines ou acridines correspondant à des DBE compris entre 10 et 12. Une analyse détaillée par degré d'alkylation est possible pour les indoles et les carbazoles. Quelques composés peu polaires non identifiés dans le bas du chromatogramme en GC×GC-NCD ne sont néanmoins pas détectés par GC×GC/HRMS.
- Fraction 4 : elle contient des composés azotés basiques de faible DBE (4 à 6, correspond à des molécules de type anilines), de DBE moyen (7 à 9, type quinoléines) et de grand DBE (10 à 12, type benzoquinoléines/acridines). Des phénols sont également identifiés.
- Fraction 5 : elle contient des composés très basiques de DBE 4 à 6 type pyridines et tétrahydroquinolines, de DBE 7 à 9 type quinoléines et enfin de DBE 10 à 12 type benzoquinoléines ou acridines.



Figure 117. Chromatogrammes GCxGC/HRMS obtenus pour les fractions F3 (A), F4 (B), F5 (C) et le mélange F3F4F5 (D) du GO 11.

Le mélange F3F4F5 contient tous les blobs identifiés dans les fractions précédentes, témoignant de la bonne reconstruction des fractions via le mélange en l'absence de matrice hydrocarbonée. Ainsi, ces identifications peuvent être assimilées comme similaires à celles qui seront obtenues sur GO entier par GC×GC-NCD.

De ce fait, l'exploitation des données recueillies a conduit à la création de masques d'intégration pour les fractions. Le Tableau 23 suivant regroupe les différentes familles identifiées azotées et les valeurs de DBE correspondantes.

Azotés	DBE	Type de composés identifiés	
	3-4-5	Pyrroles	
Neutres	6-7-8	Indoles - THC	
	9-10-11	Carbazoles	
	1-2-3	Amines	
Designes	4-5-6	THQ - Anilines - Pyridines	
Dasiques	7-8-9	Quinoléines	
	10-11-12	Acridines - Benzoquinoléines	

Tableau 23. Familles identifiées et DBE correspondants.

Ces informations permettent de mettre en place les nouveaux masques d'identification en GC×GC-NCD.

1.1.3. Amélioration de la méthode d'analyse GC×GC-NCD des fractions

Grâce à l'identification par GC×GC/HRMS des composés azotés issus des fractions et du mélange, il a donc été possible de créer des masques d'identification pour les fractions, d'ajuster les masques pour le gazole entier et de les rendre compatibles pour une comparaison directe avec les données FT-ICR/MS.

Suite à un changement de colonne en deuxième dimension effectué pour des raisons techniques (non disponibilité de la SolgelWax, SGE), la colonne utilisée est une colonne similaire de mêmes dimensions mais d'un constructeur différent (ZB-WAX, Phenomenex). Ce changement de colonne a montré que la nouvelle colonne a un caractère rétentif légèrement plus faible et par conséquent la période de modulation a dû être augmentée. Ainsi, elle est passée de 12s à 14s. Cette augmentation de période de modulation était nécessaire pour obtenir une séparation satisfaisante en particulier des carbazoles. Il est également observé que les pics sont moins bien résolus que sur les précédents chromatogrammes, ceci est notamment dû à une légère instabilité de la ligne de base.

Le masque amélioré a donc pu être appliqué aux différentes fractions dont les chromatogrammes sont présentés en Figure 118 ci-dessous.



Figure 118. Chromatogrammes GCxGC-NCD des fractions F3, F4 et F5 issues du gazole 11 après application des nouveaux masques d'intégration

Une combinaison des masques développés sur chaque fraction a été mise en place pour l'analyse du mélange F3F4F5 qui est assimilable à l'analyse du gazole entier et est disponible en Figure 119.



Figure 119. Chromatogramme GCxGC-NCD du mélange F3F4F5 du gazole 11 après application du nouveau masque d'intégration gazole entier

L'étape de pré-fractionnement a donc permis, d'une part, d'établir des masques d'identification compatibles avec les données obtenues par FT-ICR/MS et, d'autre part, de lever les coélutions entre les THC et les acridines mais aussi d'améliorer légèrement la séparation entre les indoles et les quinoléines. Cependant, bien qu'améliorée, la séparation entre les familles DBE 4-5-6 basiques / DBE 6-7-8 neutres et DBE 7-8-9 basiques et la définition de la région DBE 10-11-12 restent complexes en présence de composés azotés fortement alkylés. En l'absence de moyens d'amélioration supplémentaires de la définition

des masques, les masques présentés ci-dessus ont été utilisés pour l'analyse de l'ensemble de la base de gazoles.

1.1.4. Evaluation de l'effet de la matrice hydrocarbonée

Afin de vérifier l'impact potentiel de la matrice hydrocarbonée sur l'analyse FT-ICR/MS des composés azotés, le mélange F3F4F5 des fractions F3, F4 et F5 a été analysé par ESI(+/-)-FT-ICR/MS et les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus au cours de l'analyse des gazoles entiers.

Les analyses de ces mélanges ont été répétées trois fois par mode d'ionisation (pour le GOCK et l'HDT) afin d'avoir un premier aperçu de la répétabilité de la méthode d'analyse des azotés. Les familles azotées étant assignées en fonction des DBE des composés, une comparaison des distributions en DBE des GO entiers et des mélanges F3F4F5 a été réalisée. En première approche, seules les intensités relatives ont été considérées pour évaluer la pertinence de cette approche avant d'étendre ultérieurement cette étude d'un point de vue quantitatif.

Les évolutions des intensités relatives en fonction du DBE des mélanges F3F4F5 et des gazoles entiers dans le mode ESI(+) sont présentées en Figure 120.



Figure 120. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les gazoles entiers et les mélanges F3F4F5 correspondants dans le mode ESI(+).

Globalement, les courbes sont superposables quels que soient le DBE et l'échantillon considéré. Une légère différence entre les courbes est observée pour le DBE 6 (famille THQ Anilines Pyridines) pour les échantillons HDT et GOCK. Cependant, cette différence est à

modérer pour l'échantillon HDT car une seule analyse du mélange F3F4F5 a été réalisée. Par conséquent, de nouveaux réplicats devraient être réalisés afin de conclure sur ces composés. Ces résultats indiquent que la matrice hydrocarbonée ne semble pas avoir d'impact pour le mode ESI(+) sur l'analyse des composés azotés dans les conditions d'ionisation et de transfert des ions considérées ici.

En ce qui concerne les données du mode ESI(-) présentées en Figure 121, les courbes sont très similaires pour les échantillons GOCK, SRGO et HDT. Pour l'EBGO, des différences assez significatives sont visibles pour les indoles et les benzocarbazoles. Cependant, ces différences sont une nouvelle fois à modérer puisque seule une analyse des mélanges des fractions a été réalisée.



Figure 121. Comparaison des distributions d'intensité relative en fonction du DBE pour les gazoles entiers et les mélanges F3F4F5 correspondants dans le mode ESI(-).

Ces résultats montrent qu'il n'existe pas ou très peu d'effet de la matrice hydrocarbonée et ce quelle que soit la nature du gazole (GOCK, SRGO, HDT et EBGO). Ceci signifie donc que les rendements d'ionisation pour les différentes familles azotées observées en ESI(-) et en ESI(+) sont uniquement dus à un phénomène de compétition d'ionisation entre les composés azotés et seront discutés dans une prochaine section.

De plus, ces résultats indiquent d'une part que l'analyse directe par ESI(+/-)-FT-ICR/MS des gazoles sans pré-fractionnement au préalable est possible au vu de l'absence d'effet de la matrice hydrocarbonée sur l'analyse des azotés et d'autre part que le pré-fractionnement des gazoles n'apporte pas de gain significatif sur l'analyse des composés azotés par FT-ICR/MS.

1.2. Analyse des gazoles entiers par GC×GC-NCD

1.2.1. Comparaison des types de gazoles

L'ensemble de la base des gazoles a été analysée par GC×GC-NCD et les nouveaux masques ont été appliqués puis ajustés à chaque type de gazole. Des exemples de chromatogrammes obtenus pour les différents types de gazoles sont visibles en Figure 122.



Figure 122. Chromatogrammes GC×GC-NCD obtenus pour différents types de gazoles. EBGO = GO 13 ; SRGO = GO 4 ; MIX = GO 16 ; HDT = GO 22 ; GOCK = GO 10 ; LCO = GO 7.

La répartition des composés azotés au sein des différents blobs est différente en fonction du type de gazole considéré. En particulier, les distributions des échantillons GOCK et EBGO sont assez similaires au sein desquelles une proportion équilibrée de composés azotés basiques et azotés neutres est présente. De plus, ces échantillons contiennent à la fois des composés peu aromatiques (DBE 4-5-6 basiques et DBE 6-7-8 Neutres) et assez aromatiques (DBE 9-10-11 Neutres et DBE 10-11-12). L'échantillon MIX est constitué à 67% de gazole GOCK et 33% de gazole LCO. De fait, sa composition est relativement similaire à celle du gazole GOCK. En comparaison, le gazole LCO contient presque exclusivement des composés azotés neutres du fait de sa très faible concentration en azote basique. Des composés basiques très aromatiques de DBE 10 à 12 (de type benzoquinoléines ou acridines) sont également identifiés en très faible proportion. La distribution des composés azotés de l'échantillon SRGO est assez particulière. En comparaison avec tous les autres types de gazoles, le masque développé ne semble pas être adapté à ce type de gazoles puisqu'un décalage des blobs est observé notamment au niveau de l'élution des DBE 7-8-9 basiques (type Quinoléines). Ce décalage en temps de rétention a été observé sur tous les gazoles de type SRGO de la base GO ainsi que les gazoles précédemment analysés via cette méthode. Il peut ainsi être supposé que la matrice intrinsèque des échantillons SRGO induit ce décalage. Afin de vérifier cette hypothèse, le chromatogramme obtenu pour le mélange F3F4F5 (c'est à dire excluant la matrice hydrocarbonée) du GO 3 (type SRGO) a été comparé au chromatogramme obtenu au cours de l'analyse du gazole entier. Aucune différence significative n'a été identifiée et le décalage en temps de rétention des quinoléines est toujours visible. Ceci indique que le décalage n'est pas dû à la matrice hydrocarbonée des échantillons SRGO mais bien à la matrice azotée intrinsèque de ces échantillons. Enfin, l'échantillon hydrotraité contient majoritairement des composés neutres de DBE 9 à 11 correspondant aux carbazoles connues pour leur caractère réfractaire à l'hydrotraitement. En plus faible proportion, des composés azotés basiques de faible aromaticité (DBE 4-5-6) sont également identifiés.

L'analyse des chromatogrammes GC×GC-NCD des échantillons permet de mettre en avant les caractéristiques globales des différents types de gazoles mais le niveau de détail obtenu est largement inférieur à celui obtenu par analyse FT-ICR/MS, notamment lorsque l'on considère l'échelle moléculaire. De fait, l'évaluation de la FT-ICR/MS en tant qu'outil pseudoquantitatif pour l'analyse des composés azotés est discutée dans les parties suivantes par le biais de la comparaison des données FT-ICR/MS et GC×GC-NCD dans un premier temps.

1.2.2. Comparaison avec les données FT-ICR/MS

En première approche, les données GC×GC-NCD et les données FT-ICR/MS ont été comparées pour chacune des familles désignées dans le Tableau 23. La Figure 123 présente les concentrations obtenues en GC×GC-NCD en fonction des pseudo-concentrations obtenues par FT-ICR/MS pour les différentes familles. Pour rappel, les pseudo-concentrations sont obtenues en multipliant l'intensité relative d'un composé de la famille N1[H] par la teneur en azote neutre (ESI(-)) ou en azote basique (ESI(+)) de l'échantillon. Afin d'améliorer la lisibilité des données, les différents points ont été colorés en fonction du type de gazole et les types de composés majoritairement identifiés (Carbazoles, Quinoléines...) sont indiqués plutôt que les valeurs de DBE correspondantes.

La première observation issue de ces graphiques est que quelle que soit la famille considérée, aucune tendance linéaire n'est observée entre les deux techniques en considérant tous les points. Si l'on considère les points issus d'un même type de gazole, des micro-tendances peuvent être identifiées. Ceci indique que la réponse des composés azotés dans les gazoles semble être dépendante du type de gazole considéré et ne peut être modélisée de façon universelle en s'appuyant uniquement sur les données FT-ICR/MS et GC×GC-NCD.



Figure 123. Evolution des concentrations en GC×GC-NCD en fonction des concentrations mesurées par FT-ICR/MS pour les différentes familles azotées. Les différents points sont colorés en fonction du type de gazole considéré (SR, LCO, GOCK, HDT ou Autres).

D'importants phénomènes de compétition d'ionisation entre les différentes familles azotées peuvent également expliquer les différences observées, entre les composés azotés neutres d'une part (indoles et carbazoles) et les composés azotés basiques d'autre part (THQ anilines pyridines, quinolines et acridines). De nouveaux descripteurs doivent donc être introduits afin d'essayer de déterminer des réponses d'ionisation universelles pour la matrice gazole pour chaque famille azotée. Ainsi, dans un second temps, les pseudo-concentrations des différentes familles azotées obtenues pour un même mode d'ionisation ont également été prises en compte dans la modélisation de la réponse d'ionisation des composés azotés.

1.3. Corrélation des données GC×GC-NCD et FT-ICR/MS

Des modèles de régression ont été développés dans le but de prédire la concentration déterminée par la méthode de référence (GC×GC-NCD) à partir d'une autre technique analytique (FT-ICR/MS). Les données FT-ICR/MS obtenues pour un même mode d'ionisation ont été considérées simultanément afin de modéliser la réponse d'ionisation des familles azotées. Dans le cas où plusieurs descripteurs (plusieurs familles azotées) doivent être utilisés (matrice multi-dimensionnelle X) pour réaliser la prédiction d'une propriété

(matrice mono-dimensionnelle Y), deux méthodes se détachent particulièrement : la régression des moindres carrés partiels (*PLSR*) ou bien la régression linéaire multiple (*MLR*). Les deux méthodes ont été testées dans ce cadre et la régression linéaire multiple s'est révélée être la meilleure option.

Ainsi, tous les gazoles ont été considérés afin d'obtenir un modèle prédictif applicable à l'ensemble des gazoles issus des procédés industriels à l'exception de 2 GO (GO 2 et GO 3) dont l'analyse GC×GC-NCD n'a pas été possible. Certains gazoles ayant des comportement typiques d'outliers (concentrations GC×GC-NCD ou FT-ICR/MS aberrantes en comparaison avec les autres gazoles) ont été exclus des modèles et sont précisés dans le Tableau 24. Etant donné que toutes les variables (pseudo-concentrations des familles azotées) ont des gammes de concentrations différentes, un pré-traitement de type centrage-réduction a été utilisé afin d'obtenir une moyenne égale à 0 et un écart type égal à 1 pour chaque famille, permettant ainsi d'évaluer pleinement l'impact de chaque famille et son importance relative dans le modèle prédictif.

L'efficacité d'un modèle pour prédire une famille donnée est estimée en considérant différentes figures de mérite telle que l'erreur des moindres carrés de calibration (RMSEC) qui doit être la plus faible possible pour être caractéristique de faibles différences entre les concentrations prédites et les concentrations de référence. Néanmoins, seule une étape de validation permet d'estimer la justesse réelle des modèles. Deux approches de validation ont été testées, soit en considérant l'ensemble des gazoles dans la base de calibration, soit en séparant l'ensemble des gazoles en base de calibration et en base de validation externe. En raison du faible nombre de gazoles disponibles, il a été décidé de conserver tous les gazoles dans la base de calibration et d'évaluer la justesse du modèle via la validation croisée ce qui constitue une pratique classique sous ces conditions particulières. De ce fait, une validation croisée de type stores vénitiens (venitian-blind) a été réalisée pour chaque modèle et l'erreur des moindres carrés de validation croisée (RMSECV) a également été utilisée pour évaluer le modèle et doit être du même ordre de grandeur que la RMSEC. Un critère de robustesse (RMSECV/RMSEC) peut alors être introduit pour évaluer la différence entre les valeurs des erreurs, une valeur de 1 étant idéale. Le nombre de splits réalisés et le nombre d'échantillons par store ont été variés lors de la validation croisée afin d'optimiser le modèle.

Les caractéristiques des modèles MLR développés pour chaque famille de composés azotés sont présentées dans le Tableau 24 et seront discutées individuellement pour chaque modèle dans les parties suivantes.

Critère	Indoles	Carbazoles	THQ Ani Pyr	Quinoléines	Acridines
Outliers	GO 1, GO 16, GO 23	GO 6, GO 8, GO 22	GO 8, GO 12, GO 22	GO 6, GO 8	GO 1, GO 6
RMSEC (ppm)	19	57	18	15	10
RMSECV (ppm)	20	70	23	20	14
Gamme de concentration (ppm)	0-270	0-1000	0-400	0-650	0-170
Critère de robustesse	1,05	1,22	1,32	1,26	1,35
Biais de la validation croisée (%)	0,047	0,511	0,159	-0,263	-0,640
Biais	0,00E+00	1,14E-13	1,42E-14	2,84E-14	2,13E-14
R ² calibration	0,939	0,932	0,965	0,991	0,947
R ² cross validation	0,932	0,898	0,938	0,986	0,902
CV : Nombre de splits	8	10	5	8	6
CV : Samples per blind	2	1	3	2	2
Erreur de la méthode GC×GC-NCD (%)	10*	10*	10*	10*	10*

Tableau 24. Caractéristiques et performances des modèles MLR développés. * : estimation

1.3.1. Famille des indoles

L'évolution des concentrations prédites en fonction de celles mesurées expérimentalement est présentée en Figure 124.



Figure 124. Graphique de parité représentant les concentrations des indoles prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides.

Globalement, la majorité des points est localisée autour de la droite de parité. A noter cependant que le modèle ne semble pas être adapté pour les très faibles concentrations (<20 ppm) puisque deux points s'éloignent des intervalles de confiance. Des intervalles de confiances $X \pm 2\sigma$ où X correspond à la teneur mesurée et σ correspond à l'erreur de la méthode de référence GC×GC-NCD ont été calculés. En ce qui concerne les erreurs de la

méthode de référence, ces dernières ont été calculées lors du développement de l'ancienne méthode et ne prennent pas en compte l'erreur d'identification et donc de définition des blobs. Ainsi, l'erreur de la méthode de référence est largement sous-estimée. En raison de la modification significative de la définition des blobs, une valeur arbitraire d'erreur de 10% a été estimée pour l'ensemble des familles azotées. La majorité des points est ainsi contenue dans ces intervalles de confiance (environ 80% ici).

Les coefficients de détermination de calibration et de validation croisée sont respectivement égaux à 0,94 et 0,93 et sont des figures de mérite satisfaisantes. Ceci indique que le modèle MLR a été en mesure de lisser les caractéristiques de chaque type de gazole afin d'obtenir une réponse universelle quel que soit le gazole considéré. De plus, aucun biais n'est observé en calibration comme en validation croisée (le biais étant fonction de la valeur de référence, une valeur proche de 0 indique qu'il n'y a pas d'erreur systématique du modèle développé).

Une prédiction satisfaisante est observée pour tous les individus avec des figures de mérite satisfaisantes. Les valeurs de RMSEC et RMSECV sont respectivement égales à 19 et 20 ppm ce qui est acceptable au vu de la gamme de concentration de travail.

Les coefficients de régression du modèle en fonction de la famille azotée considérée sont présentés dans l'équation 1 suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = \beta_{Indoles} \times [FT - ICR/MS]_{Indoles} + \beta_{Carbazoles} \times [FT - ICR/MS]_{Carbazoles} (Eq. 1)$

où $\beta_{Indoles} = +0,7278$, [FT-ICR/MS]_{Indoles} correspond aux pseudo-concentrations centréesréduites observées par FT-ICR/MS pour la famille indoles, $\beta_{Carbazoles} = +0,4745$ et [FT-ICR/MS]_{Carbazoles} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille carbazoles.

Lorsque l'on s'intéresse à nouveau à la comparaison GC×GC-NCD et FT-ICR/MS présentée en Figure 123, il est évident qu'inclure également les pseudo-concentrations en carbazoles dans le modèle a permis d'améliorer significativement la justesse du modèle. De plus, ceci confirme l'hypothèse d'importants phénomènes de compétition d'ionisation entre ces deux familles et la nécessité de considérer les deux familles pour corriger les teneurs observées par FT-ICR/MS. Etant donné que les variables ont été centrées et réduites en amont du développement du modèle, il est alors possible d'utiliser directement les valeurs absolues des coefficients β ainsi que leurs signes afin d'interpréter les modèles obtenus. Dans un premier temps, les valeurs absolues vont indiquer quelles variables influent majoritairement sur la prédiction de concentrations.

Pour ce modèle, les deux variables descriptives Indoles et Carbazoles influent sur le modèle. La contribution de la famille carbazoles indique que les pseudo-concentrations FT-ICR/MS de la famille indoles sont impactées par la présence des carbazoles et donc qu'il existe un phénomène de sous ou de sur-ionisation de ces composés impliquant que la réponse associée à la famille indoles est fortement dépendante de la réponse de la famille carbazoles. De plus, le signe associé au coefficient des pseudo-concentrations des indoles est positif indiquant qu'une sous-estimation de la valeur réelle GC×GC-NCD est réalisée au cours de l'analyse FT-ICR/MS. Le pKa des carbazoles (-6) est plus faible que celui des indoles (-2,4), or le mécanisme d'ionisation ESI(-) est basé sur la déprotonation des composés de telle sorte que les carbazoles qui sont plus acides sont plus à même d'être déprotonées que les indoles. Le signe associé au coefficient des carbazoles est également positif ce qui implique que les carbazoles sont un facteur compensateur et que la sous-ionisation des indoles serait exaltée au sein des individus ayant de fortes teneurs en carbazoles. Ceci est effectivement le cas puisque les teneurs FT-ICR/MS des indoles au sein des gazoles de type GOCK et LCO sont fortement sous-estimées, ces derniers ayant de fortes concentrations en carbazoles (voir Figure 123).

Etant donné que des espèces de type benzocarbazoles sont également identifiées par FT-ICR/MS mais non identifiées par GC×GC-NCD, les pseudo-concentrations des benzocarbazoles ont également été inclues dans un second modèle pour prédire les concentrations des indoles. L'équation obtenue était la suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = 0,7065 \times [FT - ICR/MS]_{Indoles} + 0,4372 \times [FT - ICR/MS]_{Carbazoles} + 0,0518 \times [FT - ICR/MS]_{Benzocarbazoles}$

Au vu de la contribution négligeable des benzocarbazoles (RMSEC égale à 19 ppm et RMSECV égale à 21 ppm), l'impact de ces composés sur la réponse d'ionisation des composés indoles dans les gazoles est supposé nul et le modèle précédent contenant uniquement les pseudo-concentrations en indoles et carbazoles est conservé.

1.3.2. Famille des carbazoles

Un travail similaire a été réalisé sur la famille des carbazoles. La concentration prédite en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 125.



Figure 125. Graphique de parité représentant les concentrations des carbazoles prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides.

Les gazoles GO 6 (LCO), GO 8 (LCO) et GO 22 (HDT) ont été exclus de la calibration du fait de concentrations FT-ICR/MS ou GC×GC-NCD aberrantes afin d'obtenir un modèle de prédiction plus réaliste. Tous les points sont relativement proches de la droite de parité et globalement contenus au sein de l'intervalle de confiance (environ 90% des points).

Les coefficients de détermination de calibration ($R^2=0.932$) et de validation croisée ($R^2=0.898$) sont relativement satisfaisants. Des biais de calibration et de validation croisée relativement faibles sont observés. Les valeurs de RMSEC et RMSECV sont plus élevées que celles observées pour les autres modèles du fait de la large gamme de concentration de travail (0-1000 ppm) et sont égales à 57 ppm et 70 ppm.

L'équation de régression obtenue est la suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = -0,204 \times [FT - ICR/MS]_{Indoles} + 0,9647 \times [FT - ICR/MS]_{Carbazoles}$

Les familles indoles et carbazoles influent ainsi sur le modèle, avec une logique large influence des pseudo-concentrations FT-ICR/MS des carbazoles. Le signe associé aux pseudo-concentrations carbazoles est positif (facteur compensatif) tandis que le signe associé aux pseudo-concentrations indoles est négatif (facteur correctif). Les carbazoles seraient ainsi globalement sous-estimées au cours de l'analyse FT-ICR/MS mais ayant tendance à être sur-estimées pour les individus ayant de faibles concentrations en indoles nécessitant un facteur correctif (type GOCK et LCO).

L'impact de la famille benzocarbazoles a à nouveau été évalué par le biais d'un second modèle prenant en compte ces composés et a donné lieu à l'équation suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = -0.2652 \times [FT - ICR/MS]_{Indoles} + 0.9124 \times [FT - ICR/MS]_{Carbazoles} + 0.0676 \times [FT - ICR/MS]_{Benzocarbazoles}$

A nouveau, la contribution des benzocarbazoles sur la réponse des carbazoles est négligeable (RMSEC égale à 57 ppm et RMSECV égale à 75 ppm) alors le modèle précédent a été conservé.

1.3.3. Famille des THQ Anilines Pyridines

La concentration des THQ Anilines Pyridines prédite en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 126.



Figure 126. Graphique de parité représentant les concentrations des THQ Anilines Pyridines prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides.

Au sein du modèle développé pour la famille THQ Anilines Pyridines, les gazoles GO 8, GO 12 et GO 22 ont été exclus de la base de calibration en raison de mesures FT-ICR/MS ou GC×GC-NCD aberrantes. La majorité des points est proche de la droite de parité à l'exception de certains points de faible concentration (mesurée < 20 ppm). Etant donné que la prédiction d'autres points de faible concentration semble juste, la performance de prédiction des faibles concentrations du modèle n'est pas en remise en cause. En revanche, la sensibilité d'analyse de la GC×GC-NCD pour de si faibles concentrations peut être mise en cause pour expliquer les écarts observés. Les points sont contenus au sein des intervalles de confiance à l'exception des points de faible concentration mentionnés précédemment.

Les coefficients de détermination de calibration et de validation croisée sont respectivement égaux à $R^2=0,965$ et $R^2=0,938$ et sont des figures de mérite une nouvelle fois satisfaisantes. A nouveau, aucun biais n'est observé ni pour la calibration ni pour la validation croisée.

Les erreurs de calibration (RMSEC égale à 18 ppm) et de validation croisée (RMSEC égale 23 ppm) sont satisfaisantes au vu de la gamme de concentration considérée.

Pour les familles azotées basiques, l'équation générale de régression est de la forme suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = \beta_{THQ Ani Pyr} \times [FT - ICR/MS]_{THQ Ani Pyr} + \beta_{Quinolines} \times [FT - ICR/MS]_{Quinolines} + \beta_{Acridines} \times [FT - ICR/MS]_{Acridines}$ (Eq. 2)

où ici $\beta_{THQ Ani Pyr} = +0,2179$, [FT-ICR/MS]_{THQ Ani Pyr} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille THQ Anilines Pyridines, $\beta_{Quinolines}$ = + 0,4932, [FT-ICR/MS]_{Quinolines} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille Quinolines, $\beta_{Acridines} = +$ 0,3145 et [FT- ICR/MS]_{Acridines} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille acridines.

Il est assez surprenant de constater que les pseudo-concentrations des familles Quinolines et Acridines influent fortement sur le modèle et même davantage que les pseudo-concentrations des familles THQ Anilines Pyridines. Les signes des coefficients de chacune des familles azotées basiques sont positifs indiquant d'une part la sous-estimation des valeurs FT-ICR/MS de la famille THQ Anilines Pyridines et d'autre part que les pseudo-concentrations des Quinolines et des Acridines ont une action compensatrice sur la prédiction du modèle. Ainsi, ceci révèle que des phénomènes de compétitions d'ionisation influent également sur les réponses d'ionisation des familles azotées basiques. Seule une compétition d'ionisation entre les acridines et les THQ Anilines Pyridines avait été suggérée dans le Chapitre 3 où la surestimation de la famille THQ Anilines Pyridines était expliquée par le fort degré d'alkylation des THQ Anilines Pyridines. En effet, l'addition de groupes alkyl qui ont un effet inductif donneur favorise la protonation de l'azote ce qui augmente le rendement d'ionisation de cette famille. Ceci avait été établi sur la comparaison des compositions théorique et expérimentale d'un seul échantillon de mélange (GO 15). Les résultats présentés ici démontrent qu'en réalité ces phénomènes sont difficilement rationalisables en s'appuyant uniquement sur les données FT-ICR/MS à l'échelle de l'ensemble de la base de gazoles puisque des tendances différentes sont observées pour chaque type de gazole. Ceci renforce d'autant plus l'intérêt de l'approche MLR et de la comparaison avec les concentrations obtenues par GC×GC-NCD. La sousestimation des composés THQ Anilines Pyridines serait ainsi plus importante pour les individus ayant des concentrations importantes en Quinolines et Acridines. Les valeurs de pKa des composés THQ (4,4), anilines (4,6), pyridines (5,2), quinolines (4,9) et acridines (5,45) peuvent également apporter des éléments supplémentaires de compréhension. Au cours d'une analyse ESI(+), les espèces les plus basiques sont plus à même d'être protonées. Les pKa de la famille THQ Anilines Pyridines sont globalement plus faibles (à l'exception des pyridines) que ceux observés pour les composés de type quinolines et acridines ce qui expliquerait la sous-estimation de ces composés en faveur des quinolines et des acridines.

1.3.4. Famille des quinoléines

La concentration prédite en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 126. Le modèle obtenu pour la famille des quinoléines a été développé en excluant les GO 6 et GO 8. Les points sont tous proches de la droite de parité.



Figure 127. Graphique de parité représentant les concentrations des quinolines prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides.

Les coefficients de détermination du modèle MLR sont à nouveau proches, respectivement égaux à 0,991 et 0,986, et sont des figures de mérite très satisfaisantes. Aucun biais n'est à nouveau observé en calibration ou en validation croisée. Les concentrations prédites sont toutes contenues au sein des intervalles de confiance.

En ce qui concerne les performances du modèle, des RMSEC et RMSECV égales à 15 ppm et 20 ppm sont respectivement obtenues.

Les coefficients de régression du modèle sont précisés ci-dessous :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = 0,6516 \times [FT - ICR/MS]_{THQ Ani Pyr} + 0,1932 \times [FT - ICR/MS]_{Quinolines} + 0,192 \times [FT - ICR/MS]_{Acridines}$

Les pseudo-concentrations des trois familles influent positivement sur la prédiction du modèle et notamment les pseudo-concentrations de la famille THQ Anilines Pyridines. Les quinoléines sont ainsi sous-estimées au cours de l'analyse FT-ICR/MS ce qui est d'ailleurs clairement visible dans la Figure 123. Des facteurs compensatifs sont alors introduits par le biais de l'expression positive des pseudo-concentrations en THQ Anilines Pyridines et Acridines. A nouveau, le pKa des quinoléines est inférieur à celui observé pour les acridines (5,45) et les pyridines (5,2) et permet d'expliquer la sous-estimation de ces composés.

1.3.5. Famille des acridines

La concentration prédite en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 128. Le modèle développé a été obtenu en excluant les GO 1 (SRGO) et GO 6 (LCO).



Figure 128. Graphique de parité représentant les concentrations des acridines prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-NCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides.

Les coefficients de détermination du modèle de calibration et de validation croisée sont une nouvelle fois proches et respectivement égaux à 0,947 et 0,903. De très faibles biais sont observés à la fois en calibration et en validation croisée. Les points prédits sont globalement contenus au sein des intervalles de confiance.

Des valeurs assez faibles de RMSEC (10 ppm) et de RMSECV (14 ppm) sont obtenues témoignant de la justesse du modèle.

L'équation de régression du modèle est la suivante :

 $[GC \times GC - NCD]_{prédite} = -0,7379 \times [FT - ICR/MS]_{THQ Ani Pyr} + 1,92 \times [FT - ICR/MS]_{Quinolines} - 0,3329 \times [FT - ICR/MS]_{Acridines}.$

A nouveau, les trois familles azotées basiques influent sur le modèle avec notamment un fort impact de la famille Quinolines. Les signes des pseudo-concentrations en THQ Anilines Pyridines, Quinolines et Acridines sont respectivement négatif, positif et négatif.

En ce qui concerne la famille Acridines, le signe négatif indique une sur-estimation générale des données FT-ICR/MS de ces composés en comparaison avec les teneurs GC×GC-NCD observées. Cette sur-estimation est amplifiée par de fortes teneurs pseudo-concentrations en THQ Anilines Pyridines et au contraire compensée dans le cas d'importantes pseudo-concentrations en Quinolines. La valeur de pKa des acridines est supérieure à celle de tous les composés considérés ici (THQ, anilines, pyridines et quinolines) ce qui pourrait expliquer la sur-estimation observée du fait d'une réponse d'ionisation majorée de ces composés. Les pKa des composés THQ et anilines (4,4 et 4,6) sont bien inférieurs à celui des acridines (5,45) ce qui renforce la sur-estimation des acridines lorsqu'ils sont présents en teneurs relativement importantes (d'où le coefficient également négatif des pseudo-concentrations THQ Anilines Pyridines). A titre d'exemple, la pseudo-concentration en acridines de l'échantillon de type

EBGO (GO 13, coloré en « Autres » de coordonnées 152 ; 121 ppm) est sur-estimée et ce dernier a une pseudo-concentration importante en THQ Anilines Pyridines. En revanche, le pKa des quinolines est légèrement plus important (4,9) et une sur-ionisation des acridine plus mesurée (voire une sous-estimation) serait observée entre les quinolines et les acridines lorsque les quinolines sont présentes en plus grandes proportions relatives. D'après la Figure 123, les gazoles de type GOCK ont des teneurs importantes en quinolines et leurs teneurs en acridines sont effectivement fortement sous-estimées.

2. Coefficients de réponse des composés soufrés

La même approche méthodologique qu'utilisée précédemment pour rationaliser les rendements d'ionisation des familles azotées a été utilisée pour évaluer le potentiel de l'approche APPI(+)-FT-ICR/MS en tant qu'outil pseudo-quantitatif pour l'analyse des composés soufrés.

2.1. Analyse des gazoles entiers par GC×GC/HRMS : masques d'identification

Les gazoles entiers ont été analysés par GC×GC/HRMS dans le but de vérifier les masques d'identification utilisés jusqu'alors en GC×GC-SCD. Pour cela, les gazoles ont été analysés dans les mêmes conditions que celles utilisées en GC×GC-SCD. Un exemple de chromatogramme 3D obtenu pour le gazole GO 22 est présenté en Figure 129.



Figure 129. Exemple de chromatogramme GC×GC/HRMS 3D obtenu pour le GO 22.

Les chromatogrammes obtenus pour les gazoles types (GO 4 de type SRGO, GO 7 de type LCO, GO 10 de type GOCK et GO 22 de type HDT) sont présentés en Figure 130.



Figure 130. Chromatogrammes GC×GC/HRMS obtenus sur les GO 4 (SRGO), GO 7 (LCO), GO 10 (GOCK) et GO 22 (HDT).

Etant donné qu'aucun pré-fractionnement n'a été réalisé en amont de l'analyse GC×GC/HRMS, les chromatogrammes présentés ici correspondent majoritairement à l'élution des composés hydrocarbonés. En effet, la séparation des composés hydrocarbonés des composés soufrés est plus difficile à mettre en œuvre du fait de la faible différence de polarité entre les aromatiques hydrocarbonés et les aromatiques soufrés. L'élution des composés hydrocarbonés se fait graduellement selon la seconde dimension en fonction de l'aromaticité des composés (Saturés, Mono-aromatiques, Di-aromatiques, Tri-aromatiques etc...) tandis-que l'élution sur la première dimension se fait en fonction du degré d'alkylation des composés. Les composés soufrés sont élués parmi les composés hydrocarbonés de même aromaticité, comme par exemple les dibenzothiophènes qui sont se rapprochent des

phénanthrènes [1,2]. Il peut être noté que les compositions des échantillons sont directement reliées à leurs caractéristiques intrinsèques.

Au-delà de la caractérisation des composés par familles, l'utilisation de la spectrométrie haute résolution a permis d'extraire les EIC correspondant à des composés d'intérêt tels que les dibenzothiophènes. Ainsi, la Figure 131 représente les Extracted Ion Chromatogram (EIC) obtenus pour les composés C_0 , C_1 , C_2 , C_3 et C_4 -Dibenzothiophènes pour la charge (GO 15) et ses trois effluents (GO 19, GO 20 et GO 21). Il doit être noté que ces chromatogrammes ont été obtenus sur un autre instrument (LECO HRT+-4D) dans des conditions différentes de celles utilisées pour obtenir les masques d'identification et donc que l'élution des composés ne peut être comparée avec celle présentée en Figure 130.

Le tracé des EIC permet ainsi de mettre en évidence l'évolution de la famille dibenzothiophènes en fonction du degré d'hydrotraitement pour les degrés d'alkylation les plus intenses. Des intensités importantes observées pour les composés C2-DBT et C3-DBT peuvent être notées au sein de l'échantillon le plus sévèrement hydrotraité. Ces composés seraient alors les composés dibenzothiophènes alkylés les plus réfractaires, ce qui est cohérent avec les observations relevées dans la littérature. De plus, ceci confirme la pertinence de la FT-ICR/MS pour caractériser ces composés puisque les mêmes conclusions avaient été extraites de l'analyse de ces échantillons présentée dans la Partie 2.2 du Chapitre 3. Un autre point intéressant résultant du tracé de ces EIC est l'évolution des isomères de chacun des degrés d'alkylation en fonction du degré d'alkylation. En effet, la teneur isomérique de chaque degré d'alkylation diminue clairement, tout d'abord entre la charge et ses effluents mais également entre les différents effluents en fonction du degré d'hydrotraitement. Ceci renforce l'hypothèse d'un caractère plus réfractaire de certains isomères tels que les isomères présentant des groupes méthyl autour du cycle contenant l'atome de soufre tels que les 4,6diméthyldibenzothiophène. Ce sont d'ailleurs ces composés qui ont été identifiés majoritairement au sein du blob C₂-DBT. Parmi les composés contenus dans le blob C₃-DBT, ce sont les composés 2,4,6-triméthyldibenzothiophènes et 3,4,6-triméthyldibenzothiophènes qui ont été majoritairement identifiés. Ainsi, le composé C₃-DBT mis en avant au cours de l'étude chimiométrique présentée dans le Chapitre 4 serait vraisemblablement constitué de trois groupes méthyl et non pas d'un groupe méthyl et d'un groupe éthyl.



Figure 131. EIC tracés pour les composés C₀, C₁, C₂, C₃ et C₄-Dibenzothiophènes pour la charge (MIX 15) et ses trois effluents (GO 19, GO 20 et GO 21).

2.2. Analyse des gazoles entiers par GC×GC-SCD

2.2.1. Comparaison des types de gazoles

Les masques d'identification déterminés précédemment ont ensuite été appliqués sur l'ensemble de la base de gazoles après leur analyse par GC×GC-SCD. Les chromatogrammes GC×GC-SCD obtenus pour les gazoles représentatifs de chaque type de gazole sont présentés en Figure 132.



Figure 132. Chromatogrammes GC×GC-SCD obtenus pour différents types de gazoles. EBGO = GO 13 ; SRGO = GO 4 ; MIX = GO 16 ; HDT = GO 22 ; GOCK = GO 10 ; LCO = GO 7.

Des cartographies caractéristiques de chaque type de gazole sont ainsi obtenues. Le gazole EBGO qui a une teneur en soufre relativement faible (voir Annexe 1) ne contient que des composés aromatiques de type DBT (DBE 9-10-11) et en plus faible quantité des composés de type BT (DBE 6-7-8). Le gazole SRGO a une teneur en soufre supérieure à celle de l'EBGO et ceci se traduit ici par une plus grande teneur en composés très peu aromatiques de type thiophènes/sulfides (DBE 3-4-5), benzothiophènes et dibenzothiophènes. En particulier, cet échantillon a une teneur assez importante en benzothiophènes. En ce qui concerne l'échantillon HDT, ce dernier est particulièrement riche en dibenzothiophènes et plus faiblement en benzothiophènes ce qui confirme une nouvelle fois d'une part le caractère très réfractaire des dibenzothiophènes et d'autre part l'élimination progressive des benzothiophènes au cours de l'hydrotraitement puisque l'échantillon HDT sélectionné ici a été obtenu à sévérité faible. L'échantillon GOCK possède la teneur la plus haute en soufre et sa composition est distribuée parmi l'ensemble des familles soufrées (thiophènes/sulfides aux naphtobenzothiophènes). Ce dernier est également le seul type de gazole pour lequel une concentration importante de composés peu aromatiques est identifiée. L'échantillon MIX (67% GOCK, 33% LCO) a une composition très similaire à celle de l'échantillon GOCK mais semble avoir des teneurs plus importantes en composés très aromatiques (DBT et NBT) davantage similaires à celle de l'échantillon LCO. Cet échantillon possède en effet des teneurs élevées en composés très aromatiques de type DBT et NBT ce qui est cohérent avec toutes les observations réalisées précédemment sur le caractère très aromatique de cet échantillon.

2.2.2. Comparaison avec les données FT-ICR/MS

Les concentrations obtenues par GC×GC-SCD pour l'ensemble de la base de gazoles ont été comparées aux pseudo-concentrations par FT-ICR/MS. La Figure 133 présente les concentrations obtenues en GC×GC-SCD en fonction des pseudo-concentrations obtenues par FT-ICR/MS pour les différentes familles. Afin d'améliorer la lisibilité des données, les différents points ont été colorés en fonction du type de gazole.

A nouveau, aucune tendance linéaire englobant l'ensemble des gazoles ne se détache quelle que soit la famille considérée. Pour les familles benzothiophènes, dibenzothiophènes et naphtobenzothiophènes, des micro-tendances sont observées en fonction du type de gazole de façon similaire à ce qui avait été observé pour les familles azotées. Ceci n'est en revanche pas le cas pour la famille des thiophènes au sein de laquelle aucune tendance n'est observée.



Figure 133. Evolution des concentrations en GC×GC-SCD en fonction des concentrations mesurées par FT-ICR/MS pour les différentes familles soufrées. Les différents points sont colorés en fonction du type de gazole considéré (SR, LCO, GOCK, HDT ou Autres).

2.3. Corrélation des données GC×GC-SCD et FT-ICR/MS

Afin d'améliorer les corrélations obtenues entre les teneurs GC×GC-SCD et FT-ICR/MS, des modèles MLR ont à nouveau été développés. Dans un premier temps, des modèles MLR ont été développés en s'appuyant uniquement sur les données FT-ICR/MS des différentes familles soufrées identifiées (démarche identique à celle utilisée pour les azotés) dans le mode APPI(+). Cette première approche a donné lieu à des modèles de prédiction avec des erreurs de calibration très élevées indiquant une mauvaise capacité prédictive du modèle. Ceci indique que des composés autres que les soufrés impactent potentiellement la réponse d'ionisation des soufrés.

L'ionisation des composés soufrés dans la classe S1 au cours de l'ionisation APPI(+) peut être principalement impactée par deux types de composés : les composés hydrocarbonés et les composés azotés qui sont également ionisés du fait de la présence de chromophores (voir Chapitre 3). L'ionisation APPI étant particulièrement performante pour ioniser des molécules très aromatiques, les composés hydrocarbonés aromatiques devraient être largement ionisés au sein des classes HC et HC[H] de même que les composés azotés aromatiques comportant

un ou plusieurs cycles au sein des classes N1 et N1[H]. Pour vérifier ces hypothèses, l'évolution de l'abondance relative des classes HC a été tracée en Figure 134 en fonction des teneurs en aromatiques totaux par spectrophotométrie UV afin d'évaluer s'il existe un lien entre la teneur en aromatiques totaux des individus et l'abondance relative des classes HC et HC[H].



Figure 134. Evolution de l'abondance relative des classes HC et HC[H] en fonction de la teneur en aromatiques totaux – UV.

De même, les abondances relatives des classes N1 et N1[H] en fonction de la teneur en azote total (Figure 135A) et de la classe S1 en fonction de la teneur en soufre (Figure 135B) sont également présentées afin d'évaluer s'il existe un lien entre les abondances des classes azotées et la teneur en azote et d'un autre côté entre les abondances de la classe soufrée et la teneur en soufre.



Figure 135. (A) Evolution de l'abondance relative des classes N1 et N1[H] en fonction de la teneur en azote. (B) Evolution de l'abondance relative de la classe S1 en fonction de la teneur en soufre.

Il ressort de la Figure 134 qu'il n'existe aucun lien entre l'abondance relative de la classe HC et la teneur en aromatiques totaux déterminée par UV. Ceci indique que l'ionisation des

composés hydrocarbonés n'est pas uniquement reliée au caractère aromatique de l'échantillon puisque l'abondance relative de la classe HC devrait évoluer linéairement en fonction de la teneur en aromatiques de l'échantillon.

En ce qui concerne les composés azotés, une tendance plus linéaire se détache entre la somme des abondances relatives des classes N1 et N1[H] (azotés neutres et azotés basiques) et la teneur en azote d'après la Figure 135. L'ionisation des composés azotés aurait donc lieu globalement proportionnellement à la teneur en azote et pourrait être responsable des phénomènes de compétition d'ionisation qui influent sur l'ionisation des composés aromatiques. L'évolution de l'abondance relative de la classe S1 en fonction de la teneur en soufre confirme la non-linéarité entre l'ionisation des composés soufrés et la teneur en soufre de l'échantillon. Ainsi, au-delà des compétitions d'ionisation existantes entre les composés soufrés, des compétitions d'ionisation entre les composés hydrocarbonés, azotés et soufrés sont suspectées.

Ainsi, des modèles « hybrides » ont été développés dans un second temps en incluant à la fois les données FT-ICR/MS des familles soufrées mais également la teneur en aromatiques UV-totaux, la somme des abondances relatives des classes HC et HC[H] et des classes N1 et N1[H]. Les caractéristiques et performances des modèles développés sont précisées dans le Tableau 25. Par comparaison avec les modèles obtenus sur les familles azotées, les modèles MLR développés sur les familles soufrées souffrent globalement d'une plus grande erreur de calibration et d'un possible bruit du fait de la prise en compte de nombreuses variables descriptives (plus grandes différences entre les valeurs de RMSEC et RMSECV). Les différences plus significatives entre RMSEC et RMSECV peuvent également s'expliquer par la plus grande difficulté d'obtenir une linéarité optimale sur des larges gammes de concentrations.

Critère	Thiophènes	BT	DBT	NBT
Outliers	GO 12, GO 13, GO 20	GO 7, GO 8, GO 13	GO 12, GO 13, GO 20 et GO 22	GO 10, GO 12
RMSEC (ppm)	268	334	359	49
RMSECV (ppm)	436	586	543	76
Gamme de concentration (ppm)	0-4500	0-8000	0-7000	0-700
Critère de robustesse	1,62	1,75	1,51	1,55
Biais de la validation croisée (%)	24,36	-64,85	-11,85	1,626
Biais	-4,55E-13	-9,09E-13	-5,91E-12	2,84E-14
$R^2_{calibration}$	0,971	0,986	0,957	0,922
${ m R^2}_{ m cross\ validation}$	0,926	0,959	0,903	0,813
CV : Nombre de splits	10	4	4	6
CV : Samples per blind	2	4	4	3
Erreur de la méthode GC×GC-SCD (%)	10*	10*	10*	10*

Tableau 25. Caractéristiques et performances des modèles MLR développés. * : estimation

2.3.1. Famille des thiophènes-sulfides

La concentration prédite par le modèle MLR en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 136A. Le modèle a été réalisé en excluant les GO 12 (GOCK), 13 (EBGO) et 20 (HDT) qui présentaient des valeurs GC×GC-SCD aberrantes. Globalement, tous les points sont situés autour de la droite de parité et contenus au sein de l'intervalle de confiance.



Figure 136. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des thiophènes prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle.

Les coefficients de détermination de calibration et validation croisée sont respectivement égaux à 0,971 et 0,926 et sont des valeurs de mérite satisfaisantes. Des biais assez faibles de calibration et de validation croisée sont observés.

En comparaison avec la comparaison GC×GC-SCD - FT-ICR/MS présentée plus tôt en Figure 133, l'introduction des propriétés macroscopiques a permis d'améliorer grandement la modélisation de la réponse GC×GC-SCD.

La prédiction obtenue est assez satisfaisante avec des valeurs de RMSEC et RMSECV respectivement égales à 268 et 436 ppm.

Les coefficients de régression obtenus sont présentés graphiquement en Figure 136B issus de l'équation générale suivante :

 $\begin{array}{l} GC \times GC \text{-} SCD_{\text{prédite}} = \beta_{UV} \times [\text{teneur en aromatiques } UV] + \beta_{HC} \times [HC \text{ et } HC[H]] + \beta_{N1} \times [N1 \\ \text{et } N1[H])] + \beta_T \times [FT\text{-} ICR/MS]_{\text{thiophènes}} + \beta_{BT} \times [FT\text{-} ICR/MS]_{\text{benzothiophènes}} + \beta_{DBT} \times [FT\text{-} ICR/MS]_{\text{dibenzothiophènes}} + \beta_{NBT} \times [FT\text{-} ICR/MS]_{\text{naphtobenzothiophènes}} \\ \text{(Eq. 3)} \\ \text{où :} \end{array}$

- β_{UV} = -0,2667 et [teneur en aromatiques UV] correspond à la teneur en aromatiques totaux mesurée par spectrophotométrie UV ;
- β_{HC} = +0,495 et [HC et HC[H]] correspond à la somme des abondances relatives des classes HC et HC[H];

- β_{N1} = +0,5816 et [N1 et N1[H])] correspond à la somme des abondances relatives des classes N1 et N1[H];
- β_T = +1,315 et [FT-ICR/MS]_{thiophènes} correspond aux pseudo-concentrations centréesréduites observées par FT-ICR/MS pour la famille thiophènes/sulfides ;
- $\beta_{BT} = -0,5934$ et [FT-ICR/MS]_{benzothiophènes} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille benzothiophènes ;
- β_{DBT} = +0,5155 et [FT-ICR/MS]_{dibenzothiophènes} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille dibenzothiophènes ;
- β_{NBT} = -0,1124 et [FT-ICR/MS]_{naphtobenzothiophènes} correspond aux pseudo-concentrations centrées-réduites observées par FT-ICR/MS pour la famille naphtobenzothiophènes.

Le coefficient associé aux données FT-ICR/MS de la famille thiophènes/sulfides est positif et important (+1,315 soit une contribution majoritaire dans le modèle prédictif) indiquant une possible sous-estimation des teneurs GC×GC-SCD au cours des mesures FT-ICR/MS. L'analyse des coefficients de régression des différentes variables explicatives montre que les abondances relatives des classes hydrocarbonées et azotées, les pseudo-concentrations FT-ICR/MS en benzothiophènes et en dibenzothiophènes influent également sur le modèle avec des signes respectivement positif, positif, négatif et positif. Dans une moindre mesure, la teneur en aromatiques totaux UV et les pseudo-concentrations FT-ICR/MS des naphtobenzothiophènes influent également sur le modèle, toutes deux négativement.

Ceci indique d'une part qu'il existe effectivement un phénomène de compétition d'ionisation entre les composés hydrocarbonés, azotés et soufrés et que les échantillons au sein desquels les classes hydrocarbonées et azotées sont largement ionisées auraient tendance à être davantage sous-estimés. Dans le cadre de l'ionisation par APPI(+), le facteur majoritaire régissant l'ionisation des composés aromatiques est l'énergie d'ionisation des composés. En effet, la lampe Kr utilisée ici a une énergie d'ionisation de 10,6 eV ce qui indique que tous les composés dont l'énergie d'ionisation est inférieure à cette valeur sont directement ionisés sous forme de cations radicalaires M⁺⁻. De ce fait, plus l'énergie d'ionisation d'un composé est faible, plus ce composé sera aisément ionisé au détriment potentiel d'autres composés. A titre d'exemple, les énergies d'ionisation des carbazoles, des pyrènes, chrysènes et phénanthrènes sont respectivement égales à 7,5 eV, 7,4 eV, 7,6 eV et 7,9 eV [3,4]. Les énergies d'ionisation des têtes de familles thiophènes, benzothiophènes et dibenzothiophènes sont respectivement égales à 8,9 eV, 8,2 eV et 7,9 eV. Les énergies d'ionisation des composés azotés et hydrocarbonés sont ainsi plus faibles que celles observées pour les composés soufrés et ceci permet d'expliquer la facilité d'ionisation directe de ces composés qui décroit l'efficacité d'ionisation des composés soufrés. De plus, les composés azotés, qu'ils soient neutres ou basiques, sont aisément protonés (APPI(+)) ou déprotonés (APPI(-)) ce qui augmente encore davantage leur rendement d'ionisation.

D'autre part, les contributions des pseudo-concentrations FT-ICR/MS des benzothiophènes et des dibenzothiophènes indiquent qu'il existe également un phénomène de compétition d'ionisation entre les différentes familles soufrées. D'après leurs énergies d'ionisation, les composés de type dibenzothiophènes seraient plus aisément ionisés que les composés de type benzothiophènes et thiophènes du fait d'une énergie d'ionisation plus faible. La contribution
positive des dibenzothiophènes dans le modèle indique que les composés thiophènes sont d'autant plus sous-estimés qu'une concentration importante de dibenzothiophènes est présente dans l'échantillon, ce qui est cohérent avec les énergies d'ionisation ci-dessus. En revanche, la contribution négative des benzothiophènes met en évidence que la sous-estimation des thiophènes est moindre lorsque de fortes teneurs en benzothiophènes dans l'échantillon sont présentes. Ceci est par exemple typique des échantillons de type SRGO au sein desquels les thiophènes sont moins sous-estimés qu'au sein d'autres individus et qui ont des teneurs en benzothiophènes supérieures à celles des dibenzothiophènes (voir Figure 133).

Les travaux de Huba et al. [5] ont évalué les rendements d'ionisation observés pour divers composés azotés, hydrocarbonés et soufrés. En particulier, ils ont montré que les rendements d'ionisation des espèces soufrées à iso-degré d'aromaticité sont plus importants lorsque les composés sont polyalkylés. En effet, l'addition d'un à plusieurs groupements méthyls diminue l'énergie d'ionisation de la molécule augmentant ainsi son rendement d'ionisation. Afin d'évaluer ce paramètre, les évolutions de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les différentes familles soufrées au sein des quatre principales classes de GO (SRGO, LCO, GOCK et HDT) ont été tracées en Figure 137.



Figure 137. Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des différentes familles soufrées (T, BT, DBT et NBT) pour les GO 4 (SRGO), GO 7 (LCO), GO 10 (GOCK) et GO 22 (HDT).

Si l'on se concentre sur les thiophènes, il apparaît que ces composés sont présents sous forme davantage alkylées au sein des gazoles SRGO tandis-que l'alkylation de ces composés au sein des gazoles GOCK et HDT semble similaire. Les thiophènes étant présents en très faible quantité au sein des gazoles LCO, la distribution obtenue ne s'étale que sur trois atomes de carbone (10-11-12). D'après la Figure 133, les pseudo-concentrations en thiophènes mesurées par FT-ICR/MS des gazoles SRGO semblent moins sous-estimées (facteur 2 à 3) que celles observées pour les gazoles GOCK et HDT (facteur 4 à 5). Ceci confirme donc l'impact de l'alkylation des composés sur l'ionisation des thiophènes puisque des thiophènes davantage alkylés ont des rendements d'ionisation supérieurs aux thiophènes présents sous forme moins alkylés.

2.3.2. Famille des benzothiophènes

Le modèle MLR obtenu sur la famille des benzothiophènes a été réalisé en excluant les GO 7 (LCO), GO 8 (LCO) et GO 13 (EBGO). La concentration prédite par le modèle MLR en fonction de la concentration mesurée pour cette famille est présentée en Figure 138A. Globalement, tous les points sont situés autour de la droite de parité.



Figure 138. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des benzothiophènes prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle.

Les coefficients de détermination de calibration et validation croisée sont respectivement égaux à 0,986 et 0,959 et sont des valeurs de mérite très satisfaisantes. Le biais observé pour la validation croisée est un peu élevé mais reste acceptable, de même que le biais observé pour la calibration. La majorité des points est contenue au sein de l'intervalle de confiance à l'exception de deux points de faible concentration (< 1000 ppm) qui restent tout de même proches de l'intervalle de confiance.

Les valeurs de RMSEC et RMSECV sont respectivement égales à 334 ppm et 586 ppm.

A nouveau, l'introduction des propriétés macroscopiques a permis d'améliorer la modélisation de la réponse GC×GC-SCD. Les coefficients de régression obtenus sont présentés graphiquement en Figure 138B issus de l'équation suivante :

 $\begin{array}{l} GC \times GC - SCD_{pr\acute{e}dite} = -0,1414 \times [HC \mbox{ et } HC[H]] - 0,1815 \times [N1 \mbox{ et } N1[H])] - 0,4595 \times [FT-ICR/MS]_{thiophènes} + 1,25 \times [FT-ICR/MS]_{benzothiophènes} + 0,1859 \times [FT-ICR/MS]_{naphtobenzothiophènes}. \end{array}$

Il peut être noté que des variables descriptives (ici, teneurs en aromatiques UV et pseudoconcentrations FT-ICR/MS en dibenzothiophènes) ont été exclues du modèle car ayant peu ou pas d'impact sur le modèle prédictif (coefficient inférieur à 0,05). Au sein de ce modèle, les pseudo-concentrations FT-ICR/MS des benzothiophènes influent majoritairement de même que les pseudo-concentrations FT-ICR/MS des thiophènes en plus faible proportion (facteur 2,7) ainsi que les pseudo-concentrations FT-ICR/MS des naphtobenzothiophènes et les abondances relatives des classes HC et HC[H] et N1 et N1[H] (d'un facteur environ égal à 6-7).

Ces coefficients indiquent d'une part que l'ionisation des benzothiophènes est moins impactée par les composés hydrocarbonés et azotés que ne l'est l'ionisation des thiophènes. Ceci peut être lié au fait que l'énergie d'ionisation des benzothiophènes est significativement plus faible que celle des thiophènes augmentant ainsi leur rendement d'ionisation. Le coefficient associé aux pseudo-concentrations FT-ICR/MS est à nouveau positif et important (+1,25) témoignant d'une sous-estimation de cette famille au cours de l'ionisation FT-ICR/MS. Cette sousestimation serait minorée au sein des échantillons ayant de fortes teneurs en thiophènes et majorée dans les échantillons ayant de fortes teneurs en naphtobenzothiophènes. Les échantillons possédant de fortes teneurs en thiophènes correspondent aux gazoles de type GOCK et SRGO et au sein desquels les benzothiophènes sont effectivement moins sousestimés que les autres gazoles d'après la Figure 133. De plus, les échantillons de type LCO ont de fortes teneurs en naphtobenzothiophènes et la réponse des benzothiophènes est globalement largement sous-estimée. Ceci peut être mis en relation avec l'alkylation relativement faible des benzothiophènes au sein des LCO (voir Figure 137) qui décroît le rendement d'ionisation de cette famille alors que les niveaux d'alkylation des autres gazoles (GOCK, SRGO, HDT...) sont davantage similaires entre eux.

2.3.3. Famille des dibenzothiophènes

Au sein du modèle MLR obtenu pour la famille des dibenzothiophènes, les gazoles GO 12 (GOCK), GO 13 (EBGO), GO 20 (HDT) et GO 22 (HDT) ont été exclus de la calibration puisqu'ils présentaient des valeurs atypiques qui augmentaient fortement les valeurs de RMSEC et RMSECV observées. Si l'on s'intéresse aux concentrations prédites en fonction des concentrations mesurées présentées en Figure 139A, il peut être noté que la majorité des points est contenue au sein de l'intervalle de confiance à l'exception de deux points de faible concentration (< 300 ppm).



Figure 139. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des dibenzothiophènes prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle.

Les coefficients de détermination sont égaux à 0,957 et 0,903 ce qui est à nouveau satisfaisant. De plus, les biais observés en calibration et en validation croisée sont relativement faibles. Les valeurs de RMSEC et RMSECV sont respectivement égales à 359 ppm et 543 ppm.

Les coefficients de régression sont présentés en Figure 139B et précisés dans l'équation cidessous :

 $GC \times GC-SCD_{prédite} = -0.6228 \times [N1 \text{ et } N1[H])] + 0.3353 \times [FT-ICR/MS]_{benzothiophènes} + 0.7505 \times [FT-ICR/MS]_{dibenzothiophènes} + 0.3616 \times [FT-ICR/MS]_{naphtobenzothiophènes}.$

A présent, seules quatre variables descriptives sont conservées pour prédire les pseudoconcentrations de la famille dibenzothiophènes. Au-delà des pseudo-concentrations en dibenzothiophènes qui influent logiquement largement de façon positive sur le modèle, l'abondance relative des classes N1 et N1[H] influe également de façon négative sur le modèle.

Ainsi, l'ionisation des dibenzothiophènes est majoritairement impactée par les composés azotés davantage que par les autres composés soufrés. En particulier, les dibenzothiophènes sembleraient moins sous-estimés au sein des gazoles ayant des abondances relatives en composés N1 et N1[H] importantes. Ceci est particulièrement surprenant puisque l'effet inverse aurait pu être attendu. Néanmoins, l'énergie d'ionisation des indoles, des carbazoles et des benzocarbazoles (composés majoritaires dans la plupart des gazoles) sont égales à 7,7 eV, 7,5 eV et 7,1 eV respectivement et est donc assez proche de celle des dibenzothiophènes (7,9 eV). En comparaison avec les autres familles soufrées, ces composés sont donc moins à même d'être en compétition d'ionisation avec les carbazoles que les thiophènes ou benzothiophènes puisque leurs énergies d'ionisation sont plus proches. Les gazoles présentant des abondances relatives élevées en classes N1 et N1[H] sont majoritairement les gazoles GOCK. Si l'on s'intéresse à la comparaison GC×GC-SCD/FT-ICR/MS présentée en Figure 133, ces gazoles

semblent être les seuls pour lesquels la pseudo-concentration FT-ICR/MS des dibenzothiophènes est non pas sous-estimée mais sur-estimée par rapport à la teneur mesurée par GC×GC-SCD. Au contraire, les gazoles de type SRGO et HDT ont des abondances relatives en classes N1 et N1[H] réduites et leurs pseudo-concentrations en dibenzothiophènes sont cette fois largement sous-estimées.

Dans une mesure plus faible, les benzothiophènes et naphtobenzothiophènes influent également de façon positive sur le modèle. L'énergie d'ionisation des benzothiophènes étant proche de celles des dibenzothiophènes, une compétition d'ionisation naturelle s'opère entre les deux types de composés. De plus, le degré d'alkylation des dibenzothiophènes est généralement plus faible que celui observé pour les benzothiophènes (voir Figure 137) et davantage de groupements alkyl pourraient augmenter le rendement d'ionisation de cette famille au détriment des dibenzothiophènes.

N'ayant pas eu accès à la valeur d'énergie d'ionisation des naphtobenzothiophènes, il a été supposé que celle-ci était inférieure à l'énergie d'ionisation des dibenzothiophènes du fait de l'ajout d'un cycle benzénique supplémentaire. Ainsi, les dibenzothiophènes pourraient également être sous-estimés au sein des échantillons ayant de fortes teneurs en naphtobenzothiophènes dont l'énergie d'ionisation est supposément plus faible.

2.3.4. Familles des naphtobenzothiophènes

Les gazoles GO 10 et GO 12 ont été exclus du modèle puisqu'ayant des valeurs atypiques qui diminuent l'efficacité globale de prédiction du modèle. La comparaison entre les valeurs mesurées et prédites pour cette famille est présentée en Figure 140A. La majorité des points est située autour de la droite de parité et contenue au sein de l'intervalle de confiance à l'exception de quelques points de plus faible concentration (< 200 ppm).



Figure 140. (A) Graphique de parité représentant les concentrations des naphtobenzothiophènes prédites par le modèle MLR en fonction de la concentration de référence (GC×GC-SCD). Les concentrations prédites sont représentées par des carrés pleins et les concentrations calculées par la validation croisée sont représentées par des carrés vides. (B) Coefficients de régression du modèle.

Les coefficients de détermination de calibration (0,922) et de validation croisée (0,813) sont légèrement moins bons que les coefficients de détermination observés pour les autres modèles mais ces valeurs restent satisfaisantes. De faibles biais sont observés à la fois en calibration et en validation croisée.

En ce qui concerne ses performances, les valeurs de RMSEC (49 ppm) et RMSECV (76 ppm) sont considérablement réduites en comparaison avec celles observées pour les autres modèles.

Enfin, les coefficients de régression associés au modèle sont présentés en Figure 140B et à nouveau précisés dans l'équation suivante :

Cinq variables descriptives ont été conservées pour le modèle de prédiction des naphtobenzothiophènes. En particulier, les pseudo-concentrations en naphtobenzothiophènes influent largement sur le modèle et des contributions plus modérées des pseudo-concentrations en thiophènes (positif) et des classes hydrocarbonées (positif) sont également à mentionner. De plus, les teneurs UV en aromatiques et les pseudo-concentrations FT-ICR/MS de la famille dibenzothiophènes ont également un faible impact sur le modèle.

Sur la base d'une énergie d'ionisation plus faible que les composés soufrés, l'énergie d'ionisation des naphtobenzothiophènes serait alors plus proche de celles des composés hydrocarbonés aromatiques (type chrysène égale à 7,6 eV). La compétition d'ionisation entre ces composés soufrés aromatiques et les composés hydrocarbonés aromatiques est ainsi plus forte que pour les autres composés soufrés pour lesquels les différences d'énergies d'ionisation sont plus importantes avec les composés hydrocarbonés. La contribution positive des thiophènes est plus surprenante. Elle indique que les naphtobenzothiophènes seraient encore plus sous-estimés si des teneurs importantes en thiophènes sont observées dans les échantillons. Ceci est par exemple le cas des gazoles SRGO, GOCK et certains mélanges (classés dans Autres).

3. Conclusion

Les méthodes GC×GC-NCD et GC×GC-SCD sont les méthodes de référence utilisées à IFPEN pour quantifier les composés azotés et soufrés contenus dans les gazoles. Néanmoins, ces méthodes ne peuvent être utilisées pour les distillats sous vide puisque ces derniers ne peuvent être totalement élués empêchant la quantification des composés. En revanche, la spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS) est une méthode d'analyse permettant à la fois l'analyse des gazoles et l'analyse des distillats sous vide. La méthode d'ionisation utilisée pour caractériser les composés azotés (électrospray en modes négatif et positif) par FT-ICR/MS est néanmoins soumise à de complexes phénomènes de compétition d'ionisation entre les composés azotés en fonction de leur pKa ou de leur degré d'alkylation. La méthode d'ionisation préférée pour l'analyse des composés soufrés est l'APPI et pour laquelle l'ionisation dépend moins de l'équilibre acido-basique mais plutôt du potentiel

d'ionisation des composés au sein desquels un nombre élevé de chromophores favorisera l'ionisation.

Ainsi, l'objectif de cette partie était d'évaluer le potentiel de la méthode ESI(+/-)-FT-ICR/MS et APPI(+)-FT-ICR/MS en tant qu'outils pseudo-quantitatifs par le biais de la comparaison entre les données de GC×GC-NCD ou GC×GC-SCD et FT-ICR/MS. Avant de pouvoir établir cette corrélation, des méthodes GC×GC-NCD et GC×GC-SCD existantes ont été modifiées afin de séparer en blobs distincts les composés azotés neutres des composés azotés basiques (GC×GC-NCD) et d'obtenir des regroupements par DBE et non pas par type de famille chimique (GC×GC-NCD et GC×GC-SCD). Les modifications de la méthode de référence ont été réalisées en s'appuyant sur la GC×GC/HRMS qui a permis de vérifier les identifications des composés et de développer des masques d'identification plus justes et davantage adaptés qui ont ensuite été utilisés pour retraiter les données issues de la GC×GC-NCD et de la GC×GC-SCD.

Les comparaisons directes des teneurs obtenues entre les deux techniques pour chaque grand type de familles azotées ou soufrées ont montré qu'il n'existait aucune tendance linéaire globale entre tous les gazoles. En revanche, des micro-tendances ont été relevées en fonction du type de gazole considéré indiquant que la réponse d'ionisation des composés est non seulement différente d'une famille azotée ou soufrée à l'autre, mais également en fonction de la matrice du gazole.

En conséquence, des modèles de régression linéaire multiple ont été développés avec deux approches distinctes. Pour les composés azotés, les teneurs FT-ICR/MS observées pour toutes les familles identifiées dans un mode d'ionisation donné ont été simultanément considérées pour prédire la concentration GC×GC-NCD d'une famille d'intérêt. Pour les composés soufrés, les modèles ont été développés en prenant en compte les données FT-ICR/MS des différentes familles soufrées mais également les abondances relatives des classes impactant leur ionisation telles que les classes hydrocarbonées et azotées, de même que la teneur en aromatiques totaux. Ces deux approches ont permis de corriger l'effet de matrice du gazole pour obtenir une réponse d'ionisation commune à tous les gazoles. En effet, les modèles développés par cette méthode ont permis d'obtenir des modèles de prédiction de la teneur en GC×GC-NCD ou en GC×GC-SCD optimaux et sans commune mesure avec la simple comparaison entre les données FT-ICR/MS et GC×GC-NCD ou GC×GC-SCD. En particulier, les valeurs des coefficients de régression associés aux données FT-ICR/MS ont permis de rationaliser l'ionisation des composés en fonction de la famille considérée. Des tendances différentes ont été observées pour les différents échantillons en fonction du type de gazole : les carbazoles ont par exemple été légèrement sur-estimés au sein des échantillons à forte teneur en azote neutre tandis-qu'elles ont été sur-estimés au sein des autres échantillons. En conséquence, les indoles ont été fortement sous-estimés dans les échantillons à forte teneur en azote neutre du fait de la prédominance des carbazoles de pKa plus élevé plus aisément déprotonés en ESI(-). Pour les composés azotés basiques, les acridines se révèlent être légèrement sur-estimées au cours de l'analyse FT-ICR/MS du fait de leur plus grande valeur de pKa alors que les quinolines et les THQ Anilines Pyridines sont sous-estimées. En ce qui concerne les composés soufrés, un phénomène de compétition d'ionisation avec les molécules

azotées et les molécules hydrocarbonées également ionisées en APPI(+) a également été mis en avant. A l'aide des valeurs d'énergie d'ionisation, il a été possible de rationaliser les rendements d'ionisation observés pour ces familles. De plus, des compétitions d'ionisation entre composés soufrés d'énergies d'ionisation similaires ont également été observées et sont aussi reliées aux degrés d'alkylation des différentes familles soufrées.

Ces premiers résultats mettent en avant le potentiel de la MLR pour essayer de rationaliser les réponses d'ionisation des composés azotés et soufrés. Avant la mise en application systématique de la méthode, une étape de validation externe sera nécessaire avec notamment l'analyse de nouveaux gazoles non contenus dans la base de calibration par GC×GC-NCD, GC×GC-SCD et FT-ICR/MS afin d'évaluer la justesse des modèles de prédiction. De plus, cette partie a seulement permis de réaliser un travail de rationalisation sur les composés azotés contenus au sein des coupes gazoles, les composés plus lourds contenus dans les DSV n'étant pas élués par GC×GC-NCD (benzocarbazoles, benzacridines...). L'information pseudoquantitative n'est alors disponible qu'à l'échelle de la famille d'intérêt et ne prend pas en compte le degré d'alkylation des molécules qui est un facteur important dans la rationalisation de l'ionisation des composés.

De ce fait, deux approches pour la suite de ces travaux se détachent. La première consiste à conserver l'approche pseudo-quantitative pour alimenter les simulateurs des procédés en considérant les familles d'intérêt. En l'absence de techniques analytiques permettant à ce jour la quantification de ces composés plus lourds et donc la détermination de leurs coefficients de réponse, il n'existe pas d'alternative concernant leur quantification. Il peut seulement être supposé que les composés de type benzocarbazoles seraient peu sous-estimés (au vu par exemple de l'effet quasi inexistant des indoles de DBE plus faible et des benzocarbazoles de DBE plus élevé sur la réponse des carbazoles) et pourraient être quantifiés en l'état. En ce qui concerne les benzacridines, leur rationalisation est plus difficile à prédire du fait de l'interdépendance entre les composés azotés basiques. Leur valeur de pKa étant plus faible que tous les autres composés (4,25), une sous-estimation de ces composés est possible de l'ordre de celle observée par exemple pour la famille THQ Anilines Pyridines (pKa les plus proches des benzacridines). La seconde approche consiste à continuer d'utiliser les intensités relatives des composés, dont les comparaisons entre échantillons dans le Chapitre 3 avaient tout de même permis d'extraire les caractéristiques principales des gazoles et de les relier aux propriétés macroscopiques des échantillons. L'avantage de cette seconde approche est de conserver l'information qualitative riche et détaillée apportée par l'analyse FT-ICR/MS en terme de DBE et nombre d'atomes de carbone. Ceci permet alors la recherche de descripteurs de réactivité pertinents avec un détail précis (DBE et nombre d'atomes de carbone) que l'approche quantitative n'est pas en mesure d'apporter.

4. Références

[1] B.M.F. Ávila, B.G. Vaz, R. Pereira, A.O. Gomes, R.C.L. Pereira, Y.E. Corilo, R.C. Simas, H.D.L. Nascimento, M.N. Eberlin, D.A. Azevedo, Comprehensive Chemical Composition of Gas Oil Cuts Using Two-Dimensional Gas Chromatography with Time-of-Flight Mass Spectrometry and Electrospray Ionization Coupled to Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, Energy Fuels 26 (2012) 5069–5079.

[2] M.K. Jennerwein, M.S. Eschner, T. Wilharm, R. Zimmermann, T.M. Gröger, Proof of Concept of High-Temperature Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Timeof-Flight Mass Spectrometry for Two-Dimensional Simulated Distillation of Crude Oils, Energy Fuels 31 (2017) 11651–11659.

[3] A.B. Padmaperuma, Theoretical Study of Dibenzothiophene Based Electron Transport Materials, AMPC 02 (2012) 219–225.

[4] W. Xue, D. Zapien, D. Warshawsky, Ionization potentials and metabolic activations of carbazole and acridine derivatives, Chemical research in toxicology 12 (1999) 1234–1239.

[5] A.K. Huba, K. Huba, P.R. Gardinali, Understanding the atmospheric pressure ionization of petroleum components: The effects of size, structure, and presence of heteroatoms, The Science of the total environment 568 (2016) 1018–1025.

CHAPITRE 5

Caractérisation des distillats sous vide

Chapitre 5 – Caractérisation des distillats sous vide

1.	Caract	érisation moléculaire des composés azotés et soufrés par FT-ICR/MS .	251
]	.1. Op	timisation des conditions d'analyse	251
]	.2. Ca	ractérisation des composés azotés basiques	252
1	.3. Ca	ractérisation des composés azotés neutres	254
1	.4. Ca	ractérisation des composés soufrés	256
2.	Applic	ation à l'hydrotraitement	257
2	2.1. Su	ivi de l'hydrotraitement des soufrés : étude de cas	
	2.1.1.	Evolution de l'aromaticité	260
	2.1.2.	Evolution de l'alkylation	262
4	2.2. Su	ivi des composés hétéroatomiques : étude de cas	263
	2.2.1.	Evolution des classes hétéroatomiques	264
	2.2.2.	Evolution de la classe N101[H] au cours de l'hydrotraitement	267
	2.2.1.	Evolution de la classe O1S1[H] au cours de l'hydrotraitement	271
	2.2.2.	Evolution de la classe NIS1[H] au cours de l'hydrotraitement	272
	2.2.3.	Evolution de la classe O1[H] au cours de l'hydrotraitement	273
	2.2.4.	Evolution de la classe O2[H] au cours de l'hydrotraitement	275
3.	Exploit	tation chimiométrique des données FT-ICR/MS des gazoles sous vide	276
	3.1. Fu	sion des données issues des 3 modes d'ionisation	276
2	8.2. Inf	luence des classes hétéroatomiques identifiées	284
	3.2.1.	Classes hétéroatomiques identifiées dans le mode ESI(+)	284
	3.2.1	.1. Analyse en Composantes Principales	285
	3.2.1	.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	290
	3.2.2.	Classes hétéroatomiques identifiées dans le mode ESI(-)	292
	3.2.2	.1. Analyse en Composantes Principales	292
	3.2.2	.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	296
	3.2.1.	Classes hétéroatomiques identifiées en APPI(+)	297
	3.2.1	.1. Analyse en Composantes Principales	297
	3.2.1	.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques	303
4.	Conclu	sion	304
5.	Référe	nces	306

1. Caractérisation moléculaire des composés azotés et soufrés par FT-ICR/MS

Pour rappel, les propriétés macroscopiques et caractéristiques des distillats sous vide analysés sont présentées dans le Tableau 3 au sein du Chapitre 3 et dans l'Annexe 3.

1.1. Optimisation des conditions d'analyse

Dans un premier temps, la préparation et les conditions d'ionisation des DSV ont été optimisées en utilisant 3 DSV représentatifs de la base de données : 1 SRVGO (VGO 8), 1 HDT (VGO 19) et 1 EBVGO (VGO 3). Pour cela, plusieurs paramètres ont été considérés et sont décrits dans le Tableau 26 ci-dessous :

Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)	
% dilution (% v/v)	0,01 / 0,05 / 0,1	0,01 / 0,05 / 0,1	0,01 / 0,05 / 0,1	
Ratio de solvants Toluène- Méthanol (% v/v)	50-50/75-25/100-0	50-50/75-25/100-0	75-25/90-10/100-0	
Type d'additif	Acide formique	Hydroxyde d'ammonium	-	
% d'additif (% v/v)	0,1 / 0,5 / 1	0,1 / 0,5 / 1	-	
Température du capillaire (°C)	175 / 275 / 375	175 / 275 / 375	175 / 275 / 375	
Température de vaporisation (°C)	-	-	250 / 350 / 450	
Tube lens (V)	70 / 110 / 140	-70 / -110 / -140	70 / 110 / 140	
Capillary voltage (V)	30 / 40 / 50	-30 / -40 / -50	30 / 40 / 50	
Spray voltage (kV)	3 / 3,5 / 4	3 / 3,3 / 3,5	-	

 Tableau 26. Conditions de préparation et d'ionisation évaluées au cours de l'optimisation pour chacun des modes d'ionisation

Compte tenu des enseignements tirés de la méthodologie des plans d'expériences mise en œuvre pour la matrice gazole, l'optimisation des conditions d'ionisation et de transfert des ions a grandement été simplifiée. Afin de limiter le temps d'analyse, seulement 30 scans et 4 μ -scans ont été enregistrés pour les tests. Plusieurs réponses différentes ont été sélectionnées pour évaluer l'efficacité des conditions : le nombre de pics identifiés dans chacune des classes d'intérêt (N1[H] en ESI(+/-) et S1 en APPI(+)), la somme des intensités des pics N1[H] ou S1 identifiés, la gamme de masse m/z sur laquelle les pics ont été identifiés et enfin la proportion d'abondance relative de la classe S1 par rapport à la classe S1[H] dans le cadre de l'ionisation APPI(+). Par la suite, ces trois réponses ont été normalisées et la racine cubique de la somme des trois réponses a ensuite été considérée. Le set de conditions présentant la plus grande valeur a été considéré comme étant celui donnant lieu aux meilleures conditions d'ionisation et de transfert des ions pour chacun des modes d'ionisation. Ce dernier a été validé via une seconde analyse des mêmes charges en conditions réelles d'acquisition (70 scans, 4 μ -scans). Les conditions finales utilisées sont présentées dans le Tableau 27.

Туре	Paramètre	ESI(+)	ESI(-)	APPI(+)
	Pourcentage de dilution (% v/v)	0,05	0,05	0,05
Conditions d'ionisation	Mélanges de solvants %Toluène/%Méthanol (v/v)	75/25	75/25	90/10
	Pourcentage d'additif (% v/v)	1	1	-
	Spray voltage (kV)	3,5	3,3	-
	Tube lens (V)	140	-140	70
	Capillary voltage (V)	40	-40	30
Conditions de	Débit d'infusion (µL/min)	5	5	5
ions	Température de vaporisation (°C)	-	-	250
10115	Température du capillaire (°C)	375	375	275
	Gaz fourreau (u.a.)	-	5	20
	Gaz auxiliaire (u.a.)	-	-	5

Tableau 27. Condition	ons optimales	d'analyse des	gazoles. u.a.	: unité arbitraire
-----------------------	---------------	---------------	---------------	--------------------

1.2. Caractérisation des composés azotés basiques

L'évolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de distillat sous vide considéré est présentée en Figure 141. Les VGO 4 (HCGO), 13 (EBVGO), 8 (SRVGO) et son effluent 11 (HDT) ont été sélectionnés afin de comparer les différents types de distillats sous vide.



Figure 141. Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de distillat sous vide considéré.

Pour chacun des distillats sous vide, les principales classes hétéroatomiques identifiées sont les classes N1[H], N2[H], NxOy[H], NxSy[H] et OxSy[H]. A nouveau, l'abondance relative de la classe N1[H] est très importante quel que soit l'échantillon considéré. La composition de l'échantillon SRVGO est partagée entre plusieurs classes hétéroatomiques : N1[H], N2[H], NxOy[H], NxSy[H] et OxSy[Na]. En raison d'une forte teneur en soufre (voir Annexe 3), cet échantillon présente une forte teneur en composés hétéroatomiques soufrés de type NxSy[H] et OxSy[Na]. Le distillat sous vide HCGO a des teneurs particulièrement hautes en azote et en soufre ce qui se traduit ici par de hautes teneurs en classes hétéroatomiques telles que la N2[H], NxOy[H] et notamment NxSy[H]. Le distillat sous vide EBVGO est quant à lui obtenu par hydroconversion de résidus sous vide et présente une teneur en soufre plus basse que l'échantillon HCGO. De ce fait, sa teneur en composés NxSy[H] est drastiquement réduite. L'échantillon HDT contient uniquement des composés de type N1[H], NxOy[H] et OxSy[H]. Il est d'ailleurs intéressant de mentionner que cet échantillon contient des composés OxSy[H] alors que l'échantillon SRVGO n'en contient pas. Ceci sera discuté ultérieurement dans la Partie 2.2.3.



Figure 142. (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de distillats sous vide. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe N1[H].

Les spectres de masse présentés en Figure 142A et les graphiques DBE=f(#C) présentés en Figure 142B semblent assez similaires au premier regard mais des différences peuvent tout de même être observées entre les échantillons. Par exemple, des composés très aromatiques (DBE > 22) sont identifiés dans l'échantillon HCGO en relation avec son caractère plutôt aromatique, conforté par les teneurs totales en aromatiques déterminées par spectroscopie UV (ASTM D2269) qui sont respectivement égales à 64,2% w/w et 46,9% w/w pour les échantillons HCGO et SRVGO. Pour l'échantillon SRVGO, l'intensité est principalement concentrée sur des valeurs de DBE spécifiques : 9, 10 et 11 qui correspondent aux familles quinoléines et acridines. Pour les autres échantillons, l'intensité est distribuée sur une plus large gamme de valeurs de DBE avec de plus grandes contributions des faibles DBE (famille des THQ Anilines Pyridines). En ce qui concerne l'échantillon HDT, toutes les familles sont intenses ce qui signifie que l'efficacité d'hydrotraitement semble être distribuée équitablement sur les différentes familles azotées et qu'il n'existe pas d'espèce particulièrement réfractaire dans les conditions d'hydrotraitement considérées ici. Les distributions en nombre d'atomes de carbone des échantillons sont intenses autour de C33 tandis qu'elles sont davantage distribuées autour de la gamme C25-C35 pour l'échantillon HCGO. Il n'y a pas de composés très alkylés (C > 55) identifiés dans l'échantillon HDT mais des espèces très peu alkylées (C < 20) sont en revanche identifiées en comparaison avec l'échantillon SRVGO (charge utilisée pour produire l'effluent). Ceci pourrait indiquer que l'hydrotraitement des espèces azotées basiques est plus efficace envers les espèces très alkylées qui sont plus réactives que les espèces faiblement alkylées.

1.3. Caractérisation des composés azotés neutres

De façon similaire à ce qui a été réalisé pour les composés azotés basiques, les abondances relatives des différentes classes hétéroatomiques identifiées en ESI(-) pour les échantillons VGO 4, 8, 11 et 13 ont été tracées en Figure 143.



Figure 143. Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de distillat sous vide considéré.

Les profils des différentes classes hétéroatomiques obtenus en mode ESI(-) sont plus différents en fonction du type de distillat sous vide que ceux obtenus en mode ESI(+). En particulier, les abondances relatives de la classe N1[H] sont globalement bien moins importantes et notamment pour les échantillons HCGO et SRVGO. Pour l'HCGO, des espèces polyhétéroatomiques de type NxOy[H], OxSy[H] ou encore NxOySz[H] sont identifiées en grandes proportions du fait des teneurs très élevées en azote et soufre de cet échantillon. L'échantillon SRVGO présente supposément une teneur élevée en espèces oxygénées (O1 et O2) du fait de l'abondance naturelle de ces espèces dans les coupes pétrolières [1,2]. De même, des composés de type OxSy[H] et NxOy[H] sont également identifiés en grandes proportions. En comparaison, l'échantillon EBVGO contient moins de composés polyhétéroatomiques à base de soufre de type OxSy[H] mais une teneur de NxOy[H] assez similaire à celle du SRVGO. En revanche, la proportion de composés oxygénés est bien réduite puisqu'une partie de ces composés peut avoir été éliminée au cours de l'hydroconversion du résidu [3]. Enfin, l'échantillon HDT contient seulement des composés N1[H], NxOy[H] et en faible proportion des composés Ox[H]. Ceci indique que les classes hétéroatomiques de type OxSy[H], N2[H] ou NxSy[H] seraient plus aisément éliminées au cours de l'hydrotraitement que les composés de type NxOy[H].



Figure 144. (A) Spectres de masse correspondant à la classe N1[H] pour différents types de distillats sous vide. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe N1[H].

Les spectres de masse et graphiques DBE=f(#C) de la classe N1[H] disponibles en Figure 144 présentent des différences significatives entre les échantillons. En particulier, des composés très aromatiques et peu ou moyennement alkylés (C22 et C32, DBE 15 correspondant à des dibenzocarbazoles) sont identifiés en plus grandes proportions dans l'échantillon SRVGO. Des composés moins aromatiques et moyennement alkylés sont également identifiés et intenses dans cet échantillon (C32, DBE 12 soit la famille benzocarbazoles). En comparaison, seuls des composés très peu alkylés et très aromatiques (C22, DBE 15) sont identifiés au sein de l'échantillon HCGO. En ce qui concerne l'échantillon EBVGO, des composés encore plus aromatiques (de DBE 16 et 17 correspondant à des dibenzocarbazoles plus aromatiques) sont identifiés en grande proportion sur une plus grande gamme d'alkylation. Pour l'échantillon HDT, des composés moins aromatiques sont identifiés (DBE 12 à DBE 14) mais l'ensemble de la distribution est bien plus alkylée que les autres échantillons. Deux hypothèses peuvent expliquer la formation d'espèces plus alkylées au cours de l'hydrotraitement : soit des composés moins aromatiques ont été produits au cours de l'hydrotraitement en raison de l'hydrogénation de composés plus aromatiques (type dibenzocarbazoles) ou bien l'hydrogénation des composés de type N1O1 et N2 conduit à la production d'espèces de type N1 qui pourraient enrichir la composition de l'échantillon hydrotraité [4].

1.4. Caractérisation des composés soufrés

Les abondances relatives des différents distillats sous vide VGO 4, VGO 8, VGO 11 et VGO 13 obtenues au cours des analyses APPI(+)-FT-ICR/MS sont présentées en Figure 145.



Figure 145. Evolution de l'abondance relative des différentes classes hétéroatomiques en fonction du type de distillat sous vide considéré.

Pour la majorité des classes identifiées, les composés sont ionisés principalement sous forme radicalaire (M⁺⁺, classes X) et en plus faible proportion sous forme protonée ([M+H]⁺, classes X[H]). Une nouvelle fois, les composés hydrocarbonés (classes HC et HC[H]), azotés (classes N1 et N1[H]) et soufrés (S1 et S1[H]) sont ionisés en grandes proportions. Des composés issus de nombreuses classes polyhétéroatomiques (NxSy, NxOy, OxSy, S2...) sont identifiés dans l'échantillon HCGO ce qui est cohérent avec l'analyse de sa composition dans les modes ESI(+) et ESI(-) réalisée dans les parties précédentes. De plus, les classes soufrées (S1, S1[H]) et S2) sont largement ionisées dans les échantillons HCGO et SRVGO qui ont de fortes teneurs en soufre (voir Annexe 3). De même, les classes azotées sont intenses dans les échantillons HCGO et EBVGO qui ont de fortes teneurs en azote. Au contraire, la composition de l'échantillon HDT qui ne contient que peu d'azote, peu de soufre et théoriquement peu d'oxygène est largement dominée par les hydrocarbones (environ 90% de l'ionisation). Il peut être noté que l'ionisation des composés oxygénés est bien moins importante en utilisant le mode APPI(+) que ce qui est observé à l'aide du mode ESI(-) confirmant la pertinence de l'ESI(-) pour caractériser ces composés, plus polaires par nature.

A nouveau, des différences significatives sont également observées entre les échantillons en ce qui concerne les composés soufrés au vu des spectres de masse et graphiques DBE=f(#C) de la classe d'intérêt S1 présentés en Figure 146.



Figure 146. (A) Spectres de masse correspondant à la classe S1 pour différents types de distillats sous vide. (B) Graphiques représentant le DBE en fonction du nombre d'atomes de carbone pour la classe S1.

L'échantillon SRVGO contient une proportion relativement élevée de composés peu aromatiques et alkylés (C < 60) avec une contribution très intense des composés de DBE 6 correspondant aux benzothiophènes. L'échantillon HCGO contient des composés moins alkylés (C < 50) et une proportion significative de composés identifiés est très aromatique (DBE > 20) avec une forte contribution des composés de DBE 12 (naphtobenzothiophènes) de faible alkylation (C20). De manière similaire à ce qui a été observé pour les autres modes d'ionisation, les composés identifiés au sein de l'échantillon EBVGO sont distribués sur différentes familles de DBE 9 à 11 (Dibenzothiophènes) et de DBE 12 à 14 (Naphtobenzothiophènes). Les degrés d'alkylation de ces molécules sont assez similaires à ceux observés pour l'échantillon HCGO (C < 50). Enfin, le degré d'aromaticité maximal observé pour l'échantillon HDT est égal à un DBE de 18 alors que les autres échantillons EBVGO et HCGO. La distribution de cet échantillon est centrée pour un DBE égal à 9 (DBT) avec un degré d'alkylation moyen (C33) indiquant un potentiel caractère réfractaire de ces composés.

Cette première partie a permis de réaliser une première comparaison de différents types de distillats sous vide à la fois en terme de composition en classes hétéroatomiques mais également en termes d'aromaticité et d'alkylation pour la classe hétéroatomique d'intérêt (N1[H] ou S1). Afin d'aller plus loin, cette méthodologie a été évaluée pour apporter de la compréhension sur les mécanismes d'hydrotraitement des composés soufrés et hétéroatomiques.

2. Application à l'hydrotraitement

2.1. Suivi de l'hydrotraitement des soufrés : étude de cas

Un distillat sous vide et six de ses effluents produits lors de tests catalytiques ont été sélectionnés pour cette étude et analysés en six réplicats par APPI(+)-FT-ICR/MS. Les effluents ont été collectés à trois températures de réacteur différentes et en utilisant deux

catalyseurs d'hydrotraitement différents nommés A et B. Les détails concernant les échantillons et les conditions opératoires des tests catalytiques sont détaillées en Tableau 28 :

Echantillon	Teneur en S (ppm)	Catalyseur	Température (°C)
VGO 8	18921	-	-
A-1	1251	А	Faible
A-2	693	А	Moyenne
A-3	334	А	Elevée
B-1	949	В	Faible
B-2	483	В	Moyenne
B-3	200	В	Elevée

Tableau 28. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés

Les diagrammes DBE=f(#C) pour les 7 échantillons sont particulièrement adaptés pour obtenir un aperçu rapide des effets de la température et du choix du catalyseur. En effet, comme visible en Figure 147, l'augmentation de la température (faible, moyenne ou élevée) est directement reliée à la diminution du nombre de composés identifiés ce qui est cohérent avec le comportement attendu. Les spécificités de chaque catalyseur sont aussi mises en avant puisque les profils obtenus sont différents pour une température donnée.



Figure 147. Graphiques représentant l'évolution du DBE versus le nombre d'atomes de carbone

Afin d'obtenir une vision globale de la distribution des composés en fonction de la teneur en soufre des échantillons, les pseudo-concentrations ont été utilisées. Pour rappel, les pseudo-concentrations sont calculées en multipliant l'intensité relative d'un composé par la teneur en soufre contenue au sein de l'échantillon. Il doit être mentionné qu'au vu des phénomènes de compétition d'ionisation mis en évidence au sein du Chapitre 4, ces pseudo-concentrations me peuvent être assimilées à la concentration absolue des composés au sein des échantillons mais plutôt à un outil de rationalisation des évolutions observés en fonction de la teneur en soufre des échantillons. De plus, il avait été montré au sein du Chapitre 4 que les réponses d'ionisation des SRGO et HDT semblaient assez similaires (voir Figure 133) ce qui rend un peu moins problématique l'utilisation des pseudo-concentrations ici.

Une large gamme de familles soufrées est observée dans la charge avec principalement des benzothiophènes (BT) et dibenzothiophènes (DBT) comme présenté en Figure 148A. Une diminution importante des pseudo-concentrations de la plupart des familles soufrées est visible pour les échantillons hydrotraités visibles en Figure 148B. Ceci est particulièrement visible pour la famille benzothiophènes dont la concentration est proche de zéro au degré de sévérité le plus important, ce qui révèle la grande réactivité de ces composés vis à vis de l'HDS. Ainsi, les naphtobenzothiophènes (NBT) et particulièrement les DBT sont les familles restant majoritairement au sein des échantillons hydrotraités avec une pseudo-concentration d'environ 180 ppm pour les DBT et d'environ 50 ppm pour les NBT au sein de l'effluent B-3. Le caractère réfractaire des DBT avait déjà été mis en avant lors de l'étude similaire sur matrice gazoles présentée dans le Chapitre 3 et est connu dans la littérature. Des diminutions graduelles des pseudo-concentrations de ces composés sont observées en fonction de l'augmentation de la température. En ce qui concerne les catalyseurs, le catalyseur B est plus efficace que le catalyseur A pour éliminer les composés BT et DBT. En revanche, il n'existe pas de différence majeure entre les deux catalyseurs pour l'HDS de la famille NBT à faible température. Ceci indique qu'à faible température le catalyseur B n'est pas plus efficace que le catalyseur A pour hydrogéner les composés NBT. De plus, cette différence n'étant observée qu'à faible température, il peut être supposé que l'énergie d'activation de l'HDS des NBT est peut-être plus importante que pour les autres composés et nécessite l'application d'une plus grande température (et donc d'énergie) pour amorcer la réaction d'HDS.



Figure 148. (A) Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction des différentes familles soufrées. (B) Zoom sur les effluents.

Afin d'aller plus loin, les différences entre les échantillons en termes d'aromaticité et d'alkylation ont été étudiées.

2.1.1. Evolution de l'aromaticité

Les différences en terme d'aromaticité au sein de chaque famille soufrée ont été étudiées en comparant les pseudo-concentrations en soufre des différents DBE, comme présenté en Figure 149. Les composés restants au sein des effluents les plus hydrotraités (A-3 et B-3) ont des DBE compris entre 9 et 14. A nouveau, une décroissance progressive des pseudo-concentrations est observée en fonction de la température du réacteur et la plus grande efficacité du catalyseur B est visible pour les températures moyenne et élevée. Le degré d'aromaticité le plus intense au sein de l'échantillon B-3 correspond à un DBE de 9 relatif à la molécule DBT classique.



Figure 149. Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du DBE pour les effluents.

Pour chaque famille soufrée considérée, la conversion en HDS dépend du degré d'aromaticité comme visible en Figure 150. Les pourcentages de conversion HDS ont été calculés sur la base de la pseudo-concentration restante dans les effluents en comparaison avec la pseudo-concentration mesurée dans la charge. Pour la famille DBT (Figure 150A), la conversion HDS des composés de DBE 9 est plus faible que celles observées pour les composés de DBE 10 et DBE 11. Ceci indique que les composés de DBE 9 sembleraient plus réfractaires à l'HDS. Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'il confirme le caractère très réfractaire de ces composés déjà mis en avant lors de l'analyse des matrices gazoles.



Figure 150. (A) Evolution de la conversion HDS (%) en fonction du DBE considéré pour les DBE 9-10-11. (B) Evolution de la conversion HDS (%) en fonction du DBE considéré pour les DBE 12-13-14.

Cependant, l'impact de l'aromaticité sur la réactivité dépend également du catalyseur. Pour l'effluent B-1, les DBT de DBE 9 et 10 ont des réactivités similaires tandis-que la réactivité de ces composés dans l'effluent A-1 est différente. Le même comportement est observé pour les composés DBT de DBE 10 et 11 au sein des effluents A-3 et B-3.

En ce qui concerne les NBT, les composés de DBE 13 sont plus réfractaires que les autres composés NBT de DBE 12 et 14, comme visible en Figure 150B. Ceci indique que l'addition d'un cycle naphténique sur la molécule NBT diminue l'efficacité d'hydrodésulfuration ce qui n'était pas observé pour la famille DBT.

Les échantillons obtenus à faible température (A-1 et B-1) semblent avoir un comportement catalytique différent en fonction des familles soufrées comme présenté en Figure 151.



Figure 151. Evolution de la pseudo-concentration en soufre en fonction du DBE pour les effluents A-1 et B-1.

L'HDS des composés BT (DBE entre 6 et 8) est assez similaire pour les deux catalyseurs tandis-que le catalyseur B serait de loin plus actif (plus sélectif) que le catalyseur A pour l'HDS des composés DBT (DBE entre 9 et 11). L'activité des catalyseurs devient à nouveau similaire entre les DBE 12 et 13. Enfin, une inversion de sélectivité s'opère puisque le catalyseur A devient plus actif que le catalyseur B pour les composés de DBE 14 à 16. Ainsi, le catalyseur B est globalement plus sélectif envers les DBT (DBE 9-11) que ne l'est le catalyseur A et est moins efficace pour les composés plus aromatiques tels que les NBT (DBE 14-16) ce qui assez surprenant. Ce comportement peut être attribué à une possible différence d'énergie d'activation apparente d'HDS des NBT entre les deux catalyseurs, avec une énergie d'activation plus faible pour le catalyseur A que pour le catalyseur B, ce qui est caractéristique de deux voies réactionnelles différentes entre les catalyseurs.

2.1.2. Evolution de l'alkylation

L'évolution des pseudo-concentrations en fonction du nombre d'atomes de carbone des échantillons donne lieu à des informations complémentaires. La distribution spécifique en nombre d'atomes de carbone des DBT de DBE 9 a été tracée pour les effluents en Figure 152A. La gamme d'atomes de carbone au sein de laquelle les composés réfractaires sont identifiés est comprise entre C_{15} et C_{46} .



Figure 152. (A) Evolution des pseudo-concentrations en soufre en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules DBT de DBE 9 pour les effluents A-1 à B-3. (B) Zoom sur les effluents A-1 et B-1.

Lorsque l'on augmente le degré de sévérité d'hydrotraitement, la distribution en atomes de carbone a une gamme plus restreinte comprise entre C_{21} et C_{42} . Ceci montre qu'utiliser ces conditions catalytiques permet l'hydrotraitement des composés DBT peu alkylés alors que les conditions catalytiques modérées ne le permettent pas. Globalement, les composés réfractaires sont plus intenses entre C_{30} et C_{35} ce qui constitue un degré d'alkylation relativement élevé.

La distribution du DBE 9 pour l'effluent le moins hydrotraité (A-1) est décalée vers un plus faible nombre d'atomes de carbone en comparaison avec la distribution de l'effluent B-1 comme visible en Figure 152B. Ainsi, les DBT contenus dans l'effluent A-1 sont moins

alkylés que les DBT contenus dans l'effluent B-1. Comme mentionné précédemment, deux mécanismes différents d'hydrodésulfuration sont suspectés en fonction du catalyseur utilisé à basse température. A faible température, le catalyseur A est plus efficace pour éliminer les composés très alkylés tandis que le catalyseur B est plus efficace envers les composés moins alkylés. Cette tendance disparait lors de l'augmentation de température du réacteur et homogénéise l'efficacité des catalyseurs.

Il peut être mentionné qu'au vu de la distribution des autres effluents (A-2, B-2, A-3 et B-3), la voie HYD (hydrogénation) serait prédominante pour les deux catalyseurs aux températures moyenne et élevée.

En résumé, les composés soufrés de DBE 9 et avec un nombre d'atomes de carbone compris entre C_{21} et C_{42} semblent être les composés les plus réfractaires dans les conditions d'hydrodésulfuration les plus sévères présentées dans cette étude.

2.2. Suivi des composés hétéroatomiques : étude de cas

Sept distillats sous vide ont été analysés par ESI(+/-)-FT-ICR/MS incluant trois charges et quatre effluents hydrotraités. Deux SRVGO d'origine géographique différentes (Safaniya correspondant au VGO 1 ou mélange Arabian Light et Irak correspondant au VGO 8) ont été considérés. La charge VGO 1 a été mélangée à 20% d'un GO Safaniya afin d'obtenir le VGO 3. Cette dernière a été comparée à la réactivité de la charge VGO 1 afin d'évaluer l'impact de l'addition de gazole sur la réactivité de la charge ce qui est un procédé courant en raffinerie. En effet, les charges processées en raffinerie sont souvent composées de plusieurs mélanges en fonction de la disponibilité des charges et de la production souhaitée par le raffineur. Par exemple, si le raffineur ne souhaite pas produire de coupes gazoles, les coupes gazoles obtenues à la suite de la distillation atmosphérique peuvent être à nouveau réintroduites et mixées avec des coupes plus lourdes (DSV ou RSV) dans une unité d'hydrocraquage pour produire des coupes légères de type naphta.

Les effluents hydrotraités HDT 1, HDT 3 et HDT 4 ont été produits respectivement à partir des charges VGO 1, VGO 2 et VGO 3 en utilisant le même catalyseur et les mêmes conditions opératoires (VVH, température, débit d'hydrogène et pression). L'effluent HDT 2 a également été produit à partir de la charge VGO 1 dans les mêmes conditions opératoires que décrites précédemment mais en utilisant une température plus élevée. Ceci permettra alors d'évaluer l'impact de la température sur la réactivité de la charge et sur l'évolution de l'hydrotraitement. Les caractéristiques de ces échantillons sont présentées dans le Tableau 29.

Echantillon	Туре	Densité	Teneur en S	Teneur en N	Teneur en Nbasique	Points d'ébullition	Niveau de conversion (%)	
			(ppm)	(ppm)	(ppm)	(°C)	HDN	HDS
VGO 1	SRVGO – Safaniya	0,9375	28743	1300	316	384-570	-	-
VGO 2	SRVGO – Arabian Light & Irak	0,9284	18921	1335	347	394-581	-	-
VGO 3	80% SRVGO 1 + 20% GO Safaniya	0,9204	25739	1015	270	266-567	-	-
HDT 1	HDT issu du VGO 1 Moyenne T°C	0,9380	1802	361	56	384-570	72	94
HDT 2	HDT issu du VGO 1 <i>Haute T</i> °C	0,8961	817	221	30	285-555	83	97
HDT 3	HDT issu from VGO 2 Moyenne T°C	0,9011	978	350	55	337-570	73	95
HDT 4	HDT issu from VGO 3 Moyenne T°C	0,8859	1106	244	31	244-549	76	96

Tableau 29. Propriétés et caractéristiques des échantillons sélectionnés

2.2.1. Evolution des classes hétéroatomiques

Les abondances relatives des classes hétéroatomiques de la charge VGO 1 et de l'effluent HDT 1 sont présentées en Figure 153 dans le mode ESI(-) et en Figure 154 dans le mode ESI(+). Afin de simplifier la lecture, les classes hétéroatomiques contenant le même type d'hétéroatome (N, O ou S) ont été fusionnées en classes NxSy, OxSy ou NxOy où x et y varient entre 1 et 4. Des zooms de la composition de chaque classe fusionnée pour les deux modes d'ionisation sont également présentés dans les deux figures. Il peut être mentionné que des espèces de type NxOy, OxSy et NxSy sont identifiées à la fois en mode électrospray positif et électrospray négatif. Ceci peut être soit lié à leur caractère amphotérique ou au fait qu'ils sont présents dans deux types de structures différentes avec des fonctions chimiques différentes qui favorisent soit la protonation soit la déprotonation des composés identifiés dans le mode ESI(+) seraient donc davantage basiques que les composés identifiés dans le mode ESI(-) qui correspondraient à des composés neutres à acides.



Figure 153. Abondances relatives des principales classes hétéroatomiques identifiées pour les échantillons VGO 1 et HDT 1 en mode ESI(-). Les ions protonés sont identifiés dans les familles X[H]. Les barres d'erreur correspondant à l'écart type sont colorées en rouge.



Figure 154. Abondances relatives des principales classes hétéroatomiques identifiées pour les échantillons VGO 1 et HDT 1 en mode ESI(+). Les ions protonés sont identifiés dans les familles X[H] et les ions sodiatés sont identifiés dans les familles X[Na]. Les barres d'erreur correspondant à l'écart type sont colorées en rouge.

Les phénomènes de suppression d'ions ayant lieu au cours de l'ionisation électrospray ayant déjà été mis en avant et discutés précédemment [5], les résultats présentés ici doivent à nouveau être considérés comme des résultats qualitatifs permettant d'extraire des tendances.

D'un point de vue global, les distributions observées pour l'échantillon VGO 1 et son effluent HDT 1 sont assez similaires en ESI(+) mais assez différentes en ESI(-).

Lorsque l'on s'intéresse aux résultats obtenus en ESI(-) (Figure 153), la réponse d'ionisation des composés est partagée entre plusieurs classes polyhétéroatomiques qui sont relativement intenses dans l'échantillon VGO 1. En particulier, les classes contenant de l'oxygène telles que les classes Ox[H], NxOy[H] et OxSy[H] sont très abondantes dans l'échantillon VGO 1 aux dépends de la classe N1[H] moins efficacement ionisée. L'oxygène étant un élément naturellement abondant dans les échantillons SRVGO, il n'est donc pas surprenant d'observer de telles teneurs en classes hétéroatomiques contenant de l'oxygène.

Une grande proportion de composés NxSy[H] est également présente dans cet échantillon. En comparaison, la distribution des abondances relatives de l'échantillon HDT 1 est majoritairement dominée par la classe N1[H] mais les classes NxOy[H], Ox[H] et N2[H] sont également identifiées en plus faibles proportions. Ceci indique que ces espèces polyhétéroatomiques semblent être plus aisément éliminées au cours de l'hydrotraitement lorsqu'elles sont sous forme neutre (ou acide) que lorsqu'elles sont sous forme basique.

Si l'on s'intéresse à présent au mode ESI(+) présenté en Figure 154, la réponse d'ionisation est partagée entre plusieurs classes poly ou monohétéroatomiques de type N1[H], NxSy[H] ou NxOy[H] et ce quel que soit l'échantillon considéré. Ainsi, il semble que les espèces basiques poly hétéroatomiques ne soient pas éliminées aisément au cours de l'hydrotraitement. Ceci est particulièrement problématique puisque les composés basiques contenant de l'azote sont connus pour désactiver les catalyseurs utilisés dans la plupart des procédés en raffinerie. Il peut également être noté que des composés OxSy[H] sous forme basique sont uniquement identifiés dans l'effluent tandis-que des composés OxSy[Na] sont identifiés dans la charge. Cette différence sera discutée dans les prochaines sections.

Les composés N1O1 pourraient être présents sous deux formes différentes : une molécule contenant un cycle pyrrolique ou pyridinique et un cycle furane ou bien une molécule contenant un cycle pyrrolique ou pyridinique et une fonction hydroxyle ou carbonyle. Les molécules correspondant à ce dernier cas pourraient être prédominantes dans les espèces de type N1O2 ou N1O3 où l'azote est fortement oxydé. La même observation peut être réalisée pour les composés de type OxSy qui peuvent être trouvés sous forme O2S1, O3S1 ou même O4S1. Ces espèces sont alors très acides (possiblement dans une structure de type acide nitrique) et peuvent être partiellement tenues pour responsables de problèmes environnementaux sévères telles que les pluies acides. D'un autre côté, les autres types de composés N1O1 ou O1S1 contenant un cycle avec un atome d'oxygène et un cycle avec un atome d'azote ou de soufre sont davantage basiques et plus à même de désactiver les catalyseurs de raffinage.

Dans ces échantillons, les composés neutres O1N1[H], O2N1[H] et O1N3[H] sont identifiés dans la charge et seuls les composés O1N1 et O2N1 sont identifiés dans l'effluent en proportions faibles. En particulier, la proportion de composés O2N1[H] est assez faible (environ 1%) en comparaison avec la proportion totale de composés NxOy[H] (environ 7%) donc le pourcentage d'espèces acides semble limité au sein de la charge et de son effluent. En ce qui concerne les composés OxSy[H], des composés de type O1S1[H], O1S2[H], O2S1[H], O3S1[H] et O4S1[H] sont identifiés au sein de la charge et seuls les composés O1S1[H] ne sont pas éliminés au sein de l'effluent. De plus, la proportion de composés O4S1[H] est assez forte et pourrait correspondre à la présence de sulfates qui sont des polluants de l'air connus et partiellement responsables pour des épisodes de brouillard de pollution (smog). Ainsi, la charge contient des espèces OxSy acides qui sont problématiques pour l'environnement mais ces espèces sont heureusement éliminées au cours de l'hydrotraitement. Une diminution plus conséquence des composés OxSy[H] est observée en comparaison avec les composés NxOy[H] donc il peut être supposé que les composés azotés oxydés neutres.

En ce qui concerne les formes basiques des composés NxOy et OxSy, une réduction du nombre de classes identifiées est observé. Au sein des composés NxOy[H] en Figure 153, seules les classes N1O1[H] et N3O2[H] sont identifiées avec une très faible proportion de composés N3O2[H]. Si l'on s'intéresse à la comparaison entre la charge et l'effluent, il est assez surprenant que la teneur en N1O1[H] de l'effluent est supérieure à celle de la charge. Ceci indique que non seulement ces composés n'ont pas été éliminés au cours de l'hydrotraitement mais que leur réponse d'ionisation est supérieure puisque le nombre d'espèces hétéroatomiques ionisables est réduit ce qui augmente leur abondance relative. Ainsi, les formes basiques des composés NxOy[H] semblent plus problématiques que les formes neutres puisqu'ayant un caractère réfractaire plus prononcé ce qui pourrait induire une désactivation catalytique au cours des procédés de raffinage. D'un autre côté, les espèces OxSy[H] identifiées au sein de l'effluent sont sous forme O1S1[H], O1S2[H] et O2S2[H] tandis-que seuls des composés OxSy[Na] sont identifiés dans la charge. Les composés O1S1[H] sont prédominants au sein de l'effluent indiquant un caractère réfractaire plus prononcé que la forme basique en comparaison avec la forme neutre. L'origine des composés OxSy[Na] sera discutée plus tard dans la section 2.2.3 et confirme l'existence de deux types de structures dépendant de la forme chimique de la molécule.

Dans les parties suivantes, les compositions des principales classes hétéroatomiques seront détaillées plus en détail en terme d'aromaticité et d'alkylation. Etant donné que l'évolution des composés azotés N1[H] est détaillée dans le Chapitre 6, ils ne seront pas discutés ici.

2.2.2. Evolution de la classe N101[H] au cours de l'hydrotraitement

Les différents graphiques DBE=f(#C) des échantillons pour la classe N1O1[H] dans le mode ESI(-) sont présentés en Figure 155. Cette classe étant globalement plus intense pour tous les échantillons dans le mode ESI(-), seuls les résultats obtenus à l'aide de ce mode d'ionisation sont présentés ici.



Figure 155. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges et leurs effluents pour la classe N1O1[H] identifiée dans le mode ESI(-).

La comparaison de ces graphiques montre que la distribution des composés N1O1[H] des différentes charges dépend de leur origine. Elle met également en évidence l'impact de l'addition du gazole sur la distribution de la charge VGO 3. En outre, la charge VGO 1 présente des niveaux d'aromaticité plutôt faible allant de DBE 8 à DBE 22 tandis-que la charge VGO 2 a une gamme d'aromaticité plus large, comprise entre DBE 9 et DBE 25. Les intensités maximales sont obtenues pour des DBE égaux à 14 et 17 pour les deux charges. Leurs degrés d'alkylation sont également différents puisque les intensités des distributions sont centrées autour de C30 pour la charge VGO 1 tandis-que les composés les plus intenses au sein de la charge VGO 2 sont centrés autour de C25. De plus, la gamme d'alkylation de la charge VGO 1 s'étend de C17 à C50 et celle de la charge VGO 2 s'étend de C10 à C55.

Ainsi, la charge VGO 1 contient davantage de composés peu aromatiques N1O1[H] avec des degrés d'alkylation moyen tandis-que la charge VGO 2 contient des composés plus aromatiques qui sont peu alkylés. Le graphique obtenu pour la charge VGO 3 est similaire à celui obtenu pour la charge VGO 1 mais présente une gamme d'aromaticité plus étroite (DBE 10 à DBE 21). Les coupes gazoles sont moins aromatiques que les coupes VGO donc l'addition à hauteur de 20% de gazole réduit logiquement la teneur en aromaticité globale mais de façon assez surprenante, ceci n'augmente pas la gamme d'aromaticité observée (présence de composés moins aromatiques liés au GO). Ceci n'est pas particulièrement visible dans ces graphiques donc la comparaison de l'intensité relative en fonction du DBE et du nombre d'atomes de carbone des charges pour les six réplicats a été tracée en Figure 156. Les graphiques des échantillons VGO 1 et VGO 3 sont très similaires et les différences observées sont assez négligeables (<1% pour les DBE et <0,5% pour #C). Ceci indique que la distribution des composés N101[H] du VGO 3 ne semble pas être impactée par l'addition de 20% de gazole et donc que la distribution de ces composés au sein du gazole serait assez similaire à celle observée pour la charge VGO.



Figure 156. Evolution de l'intensité relative des trois charges en fonction du DBE (A) et du nombre d'atomes de carbone (B).

La réactivité des charges a été évaluée par comparaison avec leurs effluents hydrotraités correspondants. Différentes tendances sont observées en fonction de la charge considérée et également en fonction de la température.

Au cours de l'hydrotraitement du VGO 1 à température moyenne (HDT 1), les degrés d'aromaticité et d'alkylation des espèces N1O1[H] sont légèrement réduits ce qui pourrait correspondre à un mécanisme d'hydrogénation (diminution de la valeur de DBE) et d'un possible craquage thermique (diminution du nombre d'atomes de carbone). Les espèces très aromatiques (DBE > 17) et moins aromatiques (DBE < 17) pourraient ainsi être hydrogénées. Les composés de DBE 14 sont les composés les plus intenses au sein de l'effluent ce qui met en avant leur potentiel caractère très réfractaire à l'hydrotraitement tandisque les composés de DBE 17 sont aisément hydrogénés. Ces changements d'aromaticité et d'alkylation sont encore plus importants pour l'effluent HDT 2 produit à plus haute température. Ainsi, si l'usage d'une température plus élevée semble améliorer l'efficacité d'hydrotraitement, de nombreux composés sont toujours identifiés indiquant un caractère réfractaire de ces composés. Il est également intéressant de mentionner que la double distribution en terme d'aromaticité est toujours visible au sein de l'effluent HDT 2 mais ne l'est plus au sein de l'effluent HDT 1. En particulier, les composés peu aromatiques sont plus intenses au sein de l'effluent HDT 2 ce qui signifie que davantage de réactions d'hydrogénation de cycles aromatiques prennent place lors de l'augmentation de la sévérité d'hydrotraitement. Les conditions d'hydrotraitement utilisées pour l'effluent HDT 1 ne sont donc pas suffisamment sévères pour hydrogéner les composés peu aromatiques.

Pour la charge VGO 2, seul un changement dans les degrés d'aromaticité est majoritairement observé entre la charge et son effluent. Des composés très aromatiques (DBE > 20) sont hydrogénés et donnent lieu à des espèces moins aromatiques. Les composés de DBE 14 et 17 sont les composés les plus intenses identifiés au sein de la charge. Après hydrotraitement, les composés les plus intenses ont des DBE égaux à 9, 10, 15 et particulièrement 14. Il peut alors être supposé que ces composés sont des produits d'hydrogénation de composés plus

aromatiques de DBE compris entre 14 et 17. Dans ce cas, ceci correspondrait à plusieurs hydrogénations de cycles benzéniques puisqu'une diminution de DBE d'une valeur de 3 correspond à une hydrogénation complète du cycle (du type benzène vers naphtène).

En ce qui concerne la charge VGO 3, les degrés d'aromaticité et d'alkylation des espèces N1O1[H] sont réduites et les composés de DBE 14 et 15 sont les plus intenses (le même mécanisme supposé qu'observé pour le VGO 1). De plus, l'addition du gazole diminuerait légèrement la réactivité des composés N1O1[H] puisque moins de composés aromatiques sont hydrogénés et davantage de composés peu aromatiques sont observés.

Une autre explication concernant les gammes d'aromaticité plus faibles observées pour les effluents pourrait être que les composés O1N2[H] et O2N1[H] identifiés dans les charges correspondantes pourraient conduire à la formation de composés N1O1[H] après hydrogénation et déshydratation/déamination des hétéroatomes (O ou N respectivement). Ceci conduirait également à une diminution des valeurs de DBE en raison de l'hydrogénation conduisant à des espèces moins aromatiques. Pour vérifier cette hypothèse, les graphiques DBE=f(#C) des familles O1N2[H] et O2N1[H] ont été tracés pour chaque charge en Figure 157.



Figure 157. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges pour les classes O1N2[H] et O2N1[H] identifiées dans le mode ESI(-).

Les degrés d'aromaticité de ces molécules sont compris entre DBE 10 et DBE 20 et l'hydrogénation partielle ou totale de ces composés pourrait effectivement mener à la formation de produits d'aromaticité inférieure. De plus, une autre hypothèse pourrait être l'hydrogénation des espèces aromatiques N1O1[H] neutres. L'hydrogénation complète d'un cycle (diminution du DBE d'une valeur de 3) transforme la molécule neutre en molécule basique qui sera détecté en mode positif. Les graphiques DBE=f(#C) des charges obtenus en ESI(+) sont cohérents avec cette hypothèse et sont présentés ci-dessous en Figure 158.



Figure 158. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges et leurs effluents pour la classe N1O1[H] identifiée dans le mode ESI(+).

De ce fait, les gammes d'aromaticité plus faibles observées pour les composés N1O1[H] au sein des effluents seraient ainsi conjointement liées à l'hydrogénation des composés N1O1[H] à la fois neutres et basiques ainsi qu'à l'hydrogénation des composés O2N1[H] et O1N2[H].

2.2.3. Evolution de la classe O1S1[H] au cours de l'hydrotraitement

Comme présenté en Figure 153, des composés de type OxSy[Na] sont faiblement détectés dans la charge VGO 1 en ESI(+) tandis qu'uniquement des composés de type OxSy[H] sont identifiés dans l'effluent correspondant en mode ESI(+). Ceci indique que les molécules OxSy contenues dans la charge VGO 1 sont potentiellement faiblement ionisées à l'aide d'un transfert de proton mais plutôt grâce à la formation d'un adduit sodium tandis-que le comportement inverse est observé dans l'effluent. Ceci indiquerait alors que l'hydrotraitement induit un changement structural sur ces molécules modifiant ainsi leur mécanisme d'ionisation impliquant la présence de ces composés sous forme OxSy[Na] au sein des effluents et sous forme OxSy[H] au sein des charges. Les graphiques DBE=f(#C) de ces composés sont présentés en Figure 159 ainsi que le possible mécanisme d'hydrotraitement qui modifierait la structure des composés OxSy au cours de l'hydrotraitement.


Figure 159. Graphiques DBE=(#C) de la charge VGO 1 en ESI(+) pour la classe O1S1[Na] et pour l'effluent HDT 1 en ESI(+) pour la classe O1S1[H]. OC : ouverture de cycle.

Avant hydrotraitement, la molécule OxSy n'est pas aisément ionisée par des protons mais plutôt grâce aux Na⁺ résiduels de telle sorte que des adduits OxSy[Na] sont observés. Au cours de l'hydrotraitement, il peut être supposé qu'une première double liaison est hydrogénée menant à l'ouverture de cycle du cycle contenant l'atome d'oxygène et donnant lieu à une structure contenant un groupe hydroxyl. Le groupe hydroxyl serait alors plus à même d'être ionisé par un transfert de proton. Ce supposé mécanisme serait relié à une diminution de l'intensité des composés très aromatiques et à une augmentation de l'intensité des composés moins aromatiques sans modification du degré d'alkylation des molécules. Ceci est effectivement le cas ici puisqu'une diminution de l'intensité des composés de DBE > 6 et une augmentation de l'intensité des composés de DBE compris entre 2 et 4 sont observés. Il peut être noté qu'à l'exception de la modification structurale supposé et des différences d'intensité, il n'existe pas de différence significative entre la composition globale des composés OxSy après hydrotraitement et donc qu'ils sont potentiellement réfractaires à l'hydrotraitement.

2.2.4. Evolution de la classe NIS1[H] au cours de l'hydrotraitement

Les composés N1S1[H] sont identifiés dans les deux modes d'ionisation mais seuls ceux présents sous forme basique identifiés dans le mode ESI(+) sont identifiés dans les effluents comme présenté dans la Figure 153. Les graphiques DBE=f(#C) des échantillons dans le mode ESI(+) ont été tracés en Figure 160.



Figure 160. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges et leurs effluents pour la classe N1S1[H] identifiée dans le mode ESI(+).

Seul l'effluent HDT 1 contient des composés N1S1[H] après hydrotraitement. De plus, les graphiques DBE=f(#C) semblent être identiques entre la charge VGO 1 et l'effluent HDT 1 indiquant qu'aucun changement en terme d'aromaticité ou d'alkylation n'est observé et donc que l'hydrotraitement à moyenne température n'est pas suffisant pour éliminer ces composés. Les niveaux de conversion en HDN et HDS des effluents HDT 1, HDT 3 et HDT 4 sont similaires donc les différences de réactivité observées sont supposément uniquement liées à leur charge d'origine. La charge VGO 1 a de fortes teneurs en soufre et azote (28743 ppm et 1300 ppm respectivement) de même que l'effluent HDT 1 (1802 ppm et 361 ppm) en comparaison avec les autres charges et effluents. Ainsi, davantage de composés N1S1[H] seraient identifiés au sein de ces échantillons et les conditions d'hydrotraitement considérées ne sont pas suffisantes pour éliminer cette forte teneur. En revanche, l'augmentation de la température permet d'éliminer ces composés puisque ces derniers ne sont pas détectés au sein de l'effluent HDT 2.

2.2.5. Evolution de la classe O1[H] au cours de l'hydrotraitement

Les graphiques DBE=f(#C) des charges et des effluents pour la classe O1[H] sont présentés en Figure 161.



Figure 161. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges et leurs effluents pour la classe O1[H] identifiée dans le mode ESI(-).

Les distributions en terme d'alkylation et d'aromaticité de toutes les charges sont globalement assez similaires entre elles. En ce qui concerne l'aromaticité, des différences sont néanmoins visibles puisque les charges VGO 2 et VGO 3 présentent des intensités assez élevées pour des composés aux DBE égaux à 4, 5, 6 et 9 tandis-que la distribution de la charge VGO 1 est très centrée sur le DBE 4. D'un point de vue général, les composés O1[H] les plus intenses au sein des charges ont des degrés d'aromaticité relativement faibles (DBE 4 ou 5) ce qui pourrait correspondre à des structures contenant deux cycles naphténiques avec au moins deux insaturations et une fonction phénol.

Les réactivités des charges sont différentes et ceci se traduit par des distributions différentes des effluents. En effet, les composés O1[H] ne sont plus détectés dans l'effluent HDT 2 tandis-que des composés sont identifiés dans les effluents HDT 1, HDT 3 et HDT 4. Ainsi, l'utilisation d'une température plus élevée permet d'éliminer totalement les composés O1[H]. Ceci est cohérent avec des études précédentes portant sur l'hydrotraitement des composés oxygénés au sein d'huiles de pyrolyse [6]. Une température de 400°C était nécessaire pour éliminer les phénols et furanes.

Il doit être noté qu'en raison de la très faible abondance des composés O1[H] dans les effluents HDT 3 et HDT 4, les diagrammes DBE=f(#C) obtenus semblent incomplets et certains points semblent manquants au sein des séries homologues. Cependant, ceci n'est pas le cas pour les composés de DBE 10 qui peuvent donc être détaillés mais des conclusions partielles sont alors apportées.

Les composés identifiés dans les effluents sont des molécules de DBE égal à 8 ou 9. Aucun changement significatif n'est observé en ce qui concerne l'alkylation entre les charges et les effluents. Les composés O1[H] les plus réfractaires seraient donc des composés aromatiques

(DBE > 8) et alkylés tandis que les composés peu aromatiques qui étaient très intenses dans les charges ont été éliminés rapidement. La présence de plusieurs cycles naphténiques ou benzéniques pourrait ainsi diminuer l'efficacité de l'hydrotraitement puisqu'induisant davantage d'encombrement stérique ce qui pourrait inhiber l'adsorption de ces composés sur le catalyseur. Cependant, leur présence ne devrait théoriquement pas diminuer l'efficacité d'hydrotraitement des composés azotés puisque les composés O1[H] n'inhibent pas les réactions d'HDN [7].

Les graphiques DBE=f(#C) des effluents HDT 1, HDT 3 et HDT 4 sont différents alors que les compositions des charges étaient assez similaires et que les mêmes conditions opératoires ont été utilisées. Ainsi, il peut être supposé qu'il existe une différence de réactivité entre les charges pour des conditions opératoires données. A titre d'exemple, la charge VGO 1 semblerait moins réactive pour une température donnée puisque davantage d'espèces sont identifiées au sein de l'effluent HDT 1 en comparaison avec les autres effluents. De plus, l'addition de 20% de gazole à cette charge (VGO 3) augmente sa réactivité puisqu'une diminution significative du nombre de composés O1[H] identifiés est observée au sein de l'effluent HDT 4 en comparaison avec l'effluent HDT 1. Il faudrait néanmoins réaliser davantage de tests catalytiques en faisant varier les conditions opératoires pour valider cette hypothèse.

2.2.6. Evolution de la classe O2[H] au cours de l'hydrotraitement

En ce qui concerne les composés O2[H], les distributions DBE=f(#C) visibles en Figure 162 sont à nouveau assez similaires entre les différentes charges. Aucun composé O2[H] n'a été détecté dans les effluents indiquant que ces espèces sont très aisément éliminées dans les premières étapes de l'hydrotraitement en accord avec la littérature [7].



Figure 162. Graphiques DBE=(#C) des différentes charges pour la classe O2[H] identifiée dans le mode ESI(-).

Les composés les plus intenses correspondent majoritairement à des molécules de DBE égal à 10 pour les charges VGO 1 et VGO 2. Ces molécules sont étendues sur une gamme d'alkylation moyenne avec une intensité maximale observée autour de C40. En ce qui concerne la charge VGO 3, les composés les plus intenses sont par comparaison moins aromatiques avec un DBE égal à 6 et une intensité maximale observée autour de C30.

L'impact de l'addition de gazole au mélange est alors clairement visible sur la composition des composés O2[H]. Il est intéressant de noter qu'en dépit des grandes gammes d'aromaticité et d'alkylation observées, toutes les molécules sont éliminées au cours de l'hydrotraitement de sorte qu'aucun composé O2[H] n'est identifié au sein des effluents.

3. Exploitation chimiométrique des données FT-ICR/MS des distillats sous vide

De façon similaire à ce qui a été réalisé sur les gazoles, des outils chimiométriques ont également été utilisés sur les données FT-ICR/MS obtenues sur les distillats sous vide. La pertinence de l'approche PARAFAC sur une matrice fusionnée contenant les données issues des 3 modes d'ionisation ayant été démontrée dans le Chapitre 3, seuls les résultats obtenus grâce à cette approche sur les données FT-ICR/MS des distillats sous vide sont présentés et discutés ici. Les analyses ACP individuelles des sets de données sur les classes N1[H] et S1 ont tout de même été étudiées et sont disponibles en Annexes 8, 9 et 10. Par la suite, l'influence des classes hétéroatomiques les plus abondantes sur l'explication de la variance entre les échantillons est également discutée dans cette partie.

3.1. Fusion des données issues des 3 modes d'ionisation

Les données obtenues dans les 3 modes d'ionisation sur les classes N1[H] et S1 ont été analysées simultanément en réalisant une fusion de ces blocs de données. Les 3 cubes DBE/Nombre d'atomes de carbone/Individu ont été concaténés les uns à la suite des autres selon la dimension DBE obtenant ainsi un nouvel hypercube comportant indirectement 4 modalités : DBE (et donc mode d'ionisation), nombre de carbone et individu. Une réduction de chaque bloc a été réalisée avant fusion des blocs afin d'éviter de potentielles grandes variations d'échelle.

La méthode PARAFAC a été appliquée avec des contraintes de non-négativité sur les trois modes. Deux composantes ont été sélectionnées, la valeur de core consistency était égale à 83 et la somme des carrés des résidus de chaque individu était relativement faible. 75% de la variance totale était exprimée par ces deux composantes.

La projection des individus sur les deux composantes pour chaque mode est visible en Figure 163.



Figure 163. Carte factorielle obtenue sur les 1ère et 2ème composantes en réalisant une fusion des trois blocs de données FT-ICR/MS des distillats sous vide.

Cette projection permet de valider une nouvelle fois la répétabilité des analyses puisque des clusters de réplicats sont observés pour chaque individu. Différents regroupements sont observés en fonction du type de distillat sous vide (SRVGO, HDT, EBVGO...) mais également en fonction des caractéristiques intrinsèques des individus (type de coupe, niveau d'hydrotraitement...). En effet, les individus EBVGO sont séparés en fonction du type de coupe (voir Annexe 2) : soit 350-540°C pour les coupes courtes (correspondant aux individus 12, 14 et 16) soit 480-540°C pour les coupes longues (correspondant aux individus 13 et 15). En ce qui concerne les individus hydrotraités, la séparation entre eux est liée au niveau d'hydrotraitement des composés soufrés. La teneur en soufre de l'individu HDT 18 (358 ppm) est en effet inférieure à celles des individus 17 et 11 (708 et 979 ppm respectivement). En comparaison, les teneurs en azote de ces individus sont respectivement 675, 660 et 350 ppm. Il est bien connu que les composés azotés sont en compétition avec les composés soufrés pour l'hydrotraitement de ces derniers [8]. Dans le cadre d'un procédé d'hydrotraitement basse pression, l'utilisation d'une forte température (c'est à dire les conditions opératoires utilisées pour produire l'individu HDT 18) augmente l'efficacité d'hydrodésulfuration mais n'affecte pas significativement l'efficacité d'hydrodésazotation. Les conditions utilisées ici sont proches des conditions thermodynamiques limites d'hydrotraitement des composés azotés ce qui explique le fait que les individus HDT 17 et 18 ont des teneurs en azote similaires. Ainsi, les conditions opératoires (moyenne température et haute pression) utilisées pour l'individu 11 favorisent l'HDN et ceci pourrait expliquer la faible efficacité d'HDS.

Les individus mélange sont correctement projetés en fonction de leurs compositions initiales. Par exemple, le mélange 60% SRVGO + 40% HCGO (VGO 8) est projeté entre les clusters SRVGO et HCGO et un peu plus proche du cluster SRVGO. De plus, il est intéressant de discuter de la projection des individus VGO 5 (SRVGO) et VGO 3 (EBVGO). En effet, ces deux individus sont projetés assez loin des clusters respectifs auxquels ils devraient appartenir (SRVGO ou EBVGO). Le mélange VGO 8 est partiellement composé de l'individu VGO 3 (40%) et il peut être noté que ce mélange conserve également le caractère atypique de cet individu et est projeté davantage proche de l'individu VGO 3.

Afin d'identifier les variables à l'origine de ces projections, les loadings obtenus pour chaque mode sont visibles en Figure 164.



Figure 164. (A) Loadings obtenus selon le mode 1 (DBE). (B) Loadings obtenus selon le mode 2 (nC).

Dans un premier temps, les loadings obtenus selon le mode 1 (DBE) sont tout d'abord étudiés. D'un point de vue général, il peut être noté que les deux modes électrospray et en particulier le mode négatif expliquent principalement la variance des deux composantes. Le mode APPI(+) contribue de façon moins importante à la description des deux composantes.

La première composante est principalement décrite par les données ESI(+). En particulier, les contributions de ce mode sont distribuées de façon égale sur l'ensemble de la gamme DBE avec un maximum pour la famille des acridines (DBE 10, 11 et 12). Seules certaines familles ont des contributions significatives en ce qui concerne les données APPI(+) et ESI(-) : les benzothiophènes (DBE 6) et dibenzothiophènes (DBE 9) pour le mode APPI(+) et les carbazoles (DBE 9) et benzocarbazoles (DBE 12) pour le mode ESI(-).

La seconde composante est quant à elle davantage décrite par les données ESI(-). Des composés azotés neutres plus aromatiques tels que les benzocarbazoles (DBE 13) et les dibenzocarbazoles (DBE 15) contribuent majoritairement à la description de cette composante. Les contributions des données ESI(+) sont à nouveau largement distribuées sur l'ensemble de la gamme de DBE. En ce qui concerne les composés soufrés, il existe également une contribution de la famille BT mais celle ci est moins conséquente que la contribution observée de ces composés pour la première composante. Nous observons

également une contribution de la famille DBT cette fois plus importante que la contribution observée pour la seconde composante. Une faible contribution de la famille NBT est également notée.

Ainsi, la seconde composante décrit davantage les individus contenant des composés très aromatiques (DBT, NBT, BC, DBC...) tandis-que la première composante est plutôt reliée à des composés relativement peu aromatiques. C'est effectivement le cas puisque l'individu HCGO est projeté en Figure 163 à l'extrémité de la seconde composante puisqu'il contient des composés très aromatiques et ce quel que soit le mode d'ionisation (voir Partie 1). Au contraire, la plupart des individus SRVGO sont davantage projetés sur la première composante en raison d'une teneur plus importante en composés moins aromatiques et en particulier en composés de type benzothiophènes.

L'individu atypique VGO 5 a une contribution légèrement plus importante selon la seconde composante que les autres individus SRVGO. Ainsi, son caractère particulier pourrait être dû à une teneur plus importante en espèces très aromatiques telles que les benzocarbazoles avec des DBE égaux à 12 ou 13. Les intensités relatives de ces espèces dans l'individu 5 sont respectivement égales à 18,5% et 15% tandis-qu'elles sont égales à 14% et 12% dans l'individu VGO 8, comme visible en Figure 165A :



Figure 165. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les SRVGO 5 et 8 en ESI(-). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les SRVGO 5 et 8 en ESI(-).

De plus, la projection de l'individu SRVGO 8 pourrait également s'expliquer par une teneur en acridines de DBE 10 réduite par rapport aux autres SRVGO dont la contribution est réduite pour la seconde composante, comme présenté en Figure 166.



Figure 166. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour tous les SRVGO en ESI(+).

En ce qui concerne la contribution des acridines, il a également été montré plus tôt que la distribution en intensité relative de l'individu SRVGO était concentrée sur la famille des acridines tandis-que les distributions des individus HCGO et EBVGO étaient davantage partagées sur plusieurs familles (voir Partie 1.2). La contribution des acridines est donc logiquement très importante sur la première composante puisque cette dernière décrit majoritairement la composition des individus SRVGO. L'individu EBVGO 3 devrait être plus proche du cluster EBVGO 350-540°C en raison de ses températures de points de coupe (voir Annexe 3) et ce décalage entraîne une différence de composition sur les deux composantes. En effet, l'individu EBVGO 3 a des teneurs relativement élevées en composés azotés neutres moins aromatiques tels que des carbazoles de DBE 9 (9,5%), 10 (10,5%) ou benzocarbazoles de DBE 12 (14%). En comparaison, ces composés représentent respectivement 6,5%, 8% et 9,5% de l'intensité relative au sein de l'individu EBVGO 12, comme visible en Figure 167.



Figure 167. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les différents EBVGO de coupe 350-540°C en ESI(-). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les différents EBVGO de coupe 350-540°C en ESI(-).

Etant donné que les carbazoles et benzocarbazoles sont réfractaires à l'hydrotraitement, une concentration plus élevée en ces espèces en comparaison avec les autres individus pourrait logiquement réduire l'efficacité d'hydrotraitement des individus EBVGO 3 et SRVGO 5. Ceci pourrait alors expliquer leur réactivité particulière et également pourquoi ces individus sont plus proches du cluster d'individus hydrotraités plutôt que des clusters SRVGO et EBVGO.

En ce qui concerne les différentes coupes EBVGO, des composés moins aromatiques sont identifiés en plus grande proportion dans les coupes courtes (350-540°C, soit les EBVGO 12, 14 et 16) tandis-qu'une proportion plus faible est identifiée dans les coupes longues (480-540°C, soit les EBVGO 13 et 15), comme visible en Figure 168A pour les données APPI(+).



Figure 168. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les EBVGO en APPI(+). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les EBVGO en APPI(+).

Pour les individus hydrotraités, la légère différence entre l'individu fortement hydrodésulfuré (HDT 18) et l'individu modérément hydrodésulfuré (HDT 11) pourrait être expliquée par une plus large projection sur la seconde composante et donc une projection moins importante sur la première composante. Ceci est alors cohérent avec le caractère très réfractaire des dibenzothiophènes (9-11) et la conversion relativement aisée des benzothiophènes (6-8) en APPI(+) dont les évolutions de concentrations dans la charge (SRVGO 8) et les effluents sont visibles en Figure 169A.



Figure 169. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 8 et ses effluents en APPI(+) (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 8 et ses effluents en APPI(+).

Au contraire, la projection plus importante selon la première composante de l'individu fortement hydrodésazoté (HDT 11) pourrait indiquer une plus grande concentration en composés moins aromatiques de type benzocarbazoles (12-14) et carbazoles (9-11) qui sont réfractaires ce qui est effectivement observé en Figure 170A.



Figure 170. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 8 et ses effluents en ESI(-) (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 8 et ses effluents en ESI(-).

De plus, la contribution de la famille acridines semble être cohérente vu que ces composés pourraient également avoir un caractère réfractaire et sont présents en grande quantité dans l'individu HDT 11, comme présenté en Figure 171A.



Figure 171. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 8 et ses effluents en ESI(+). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 8 et ses effluents en ESI(+).

En se concentrant sur les loadings liés à l'alkylation des molécules présentés en Figure 164B, il peut être noté que la distribution moyenne en atomes de carbone de la première composante est centrée vers C35 tandis-que celle de la seconde composante est centrée sur C23. Ceci signifie que les individus mieux décrits par la première composante sont plus alkylés que ceux mieux décrits par la seconde composante. Ceci est effectivement observé puisque l'individu HCGO a été décrit précédemment comme ayant un caractère très peu alkylé tout comme les individus EBVGO coupe courte qui ont logiquement un niveau d'alkylation plus faible que les individus EBVGO coupe longue (voir Figure 168B pour les données APPI(+)). Les individus SRVGO ont des niveaux d'alkylation relativement élévés, comme montré précédemment dans la Figure 165B.

Le caractère unique de l'individu EBVGO 3 est aussi expliqué par un plus grand décalage d'alkylation en comparaison avec les autres individus EBVGO. En effet, la distribution en atomes de carbone moyenne de cet individu est centrée sur C31-32 tandis-qu'elle est centrée sur C28-C30 pour les individus EBVGO coupe courte qui ont des points de coupe similaires pour les données ESI(-) (voir Figure 167B). Ceci est également observé sur les données APPI(+), visible en Figure 168B. Ainsi, son faible score sur la seconde composante est cohérent avec une augmentation du degré d'alkylation.

Un très faible décalage est également observé pour l'individu SRVGO 5 en comparaison avec les autres individus SRVGO, visible par exemple en Figure 172B sur les données APPI(+).



Figure 172. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 5 et 8 en APPI(+). (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 5 et 8 en APPI(+).

Les loadings du mode individu sont présentés en Figure 173. Cette représentation décrit comment chaque individu est décomposé individuellement par chaque composante et constitue une projection 1D de la Figure 163. De ce fait, ils ne seront pas discutés ici.



Figure 173. Loadings obtenus selon le mode 3 (Individu).

3.2. Influence des classes hétéroatomiques identifiées

3.2.1. Classes hétéroatomiques identifiées dans le mode ESI(+)

Afin d'aller plus loin dans l'exploitation de ces données, les 3 classes hétéroatomiques les plus abondantes dans le mode ESI(+) ont été sélectionnées et étudiées, à savoir N1[H], N1O1[H] et N2[H]. Seulement 3 classes ont été étudiées car la classe N1[H] étant très largement ionisée pour tous les individus, inclure un plus grand nombre de classes hétéroatomiques induit une variance davantage analytique que liée à la variance existante entre individus.

3.2.1.1. Analyse en Composantes Principales

Le modèle ACP a été construit en considérant 6 composantes principales exprimant 78% de la variance totale. La carte factorielle obtenue pour les deux premières composantes principales est visible en Figure 174. L'étalement des différents réplicats est similaire à celui observé classiquement (voir Annexe 8) lors de l'analyse de la classe N1[H] ce qui signifie que la répétabilité des analyses semble similaire entre la classe N1[H] et les autres classes hétéroatomiques. Les individus issus de la base de validation sont correctement projetés au regard de leurs compositions. Néanmoins, il peut être noté que les réplicats du mélange 80% SRVGO + 20% GO sont étalés selon CP2 ne permettant pas de conclure réellement sur la projection de cet individu mais ce dernier est tout de même projeté au sein du cluster SRVGO.

Les différents individus sont séparés en fonction du type de distillat sous vide considéré (SRVGO, HCGO, EBVGO...). De plus, différents clusters sont observés au sein des différents types en fonction des propriétés macroscopiques (EBVGO) ou des caractéristiques du procédé industriel (HDT). Ainsi, les différents individus EBVGO sont une nouvelle fois séparés en fonction du type de coupe réalisé (350-540°C ou 480-540°C) ou du caractère particulier de l'EBVGO 3. De même, les individus hydrotraités sont séparés en fonction du niveau d'hydrotraitement atteint pour produire ces effluents. De façon générale, les individus EBVGO sont projetés positivement selon CP1 et négativement selon CP2. Les individus HDT sont projetés négativement selon CP1.



Figure 174. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS



Les loadings à l'origine de ces projections sont visibles en Figure 175. Les 3500 premières variables correspondent aux variables de la classe N1[H], les 3500 suivantes aux variables de la classe N101[H], puis les 3500 dernières variables à la classe N2[H].

Figure 175. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

Globalement, l'expression de nombreuses variables au sein des loadings obtenus complique l'analyse des données. Les classes N1O1[H] et N1[H] semblent expliquer majoritairement la variance de CP1. De plus, différentes contributions sont observées pour un DBE donné au sein de CP1 en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules et ce quelle que soit la classe hétéroatomique considérée. Ceci signifie que la variance existante entre échantillons analysés dans le mode ESI(+) sur CP1 est presque exclusivement liée au degré d'alkylation des molécules plutôt qu'à leur degré d'aromaticité.

Au sein des classes N1[H], N101[H] et N2[H], les variables peu alkylées (C20-C25) s'expriment positivement tandis-que les variables plus alkylées s'expriment négativement (C35-C45). Il peut néanmoins être mentionné que dans le cas de la classe N2[H], cette alternance de contributions positives et négatives est visible jusqu'à un DBE égal à 15 puis les autres variables plus aromatiques s'expriment uniquement positivement. Ainsi, l'expression de variables peu alkylées explique principalement la projection des individus EBVGO coupe courte, des individus hydrotraités et de l'individu HCGO au sein desquels les variables identifiées sont relativement peu alkylées. Ceci était observé pour la classe N1[H] (voir Figure 164) mais l'est également pour la classe N101[H], comme visible en Figure 176. En effet, malgré une variabilité assez importante pour l'EBVGO 12, un décalage significatif est tout de même observé entre les individus EBVGO 12, HCGO 4, HDT 11 et le SRVGO 7 dont la distribution est décalée vers un plus grand nombre d'atomes de carbone.



Figure 176. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les EBVGO 12 et 13, HCGO 4 et HDT 11 au sein de la classe N1O1[H].

Les loadings de la seconde composante sont fortement dominés par la variable DBE 17, C20 issue de la classe N101[H] qui s'exprime négativement. Ce composé est présent uniquement au sein des individus EBVGO 12, 13, 14, 15 et 16 et explique donc la projection de ces individus selon CP2. Au sein de cette classe N101[H], les variables peu aromatiques (DBE<12) s'expriment positivement tandis-que les variables très aromatiques (DBE>12) s'expriment négativement. Ceci peut alors expliquer la projection positive des individus hydrotraités au sein desquels les variables de type N101[H] très aromatiques seraient éliminées au cours de l'hydrotraitement. Les distributions de l'intensité relative en fonction du DBE pour les individus EBVGO 12, 15 et HDT 11 qui sont respectivement projetés aux extrémités négative et positive de CP2 sont présentées en Figure 177. Le décalage de l'individu hydrotraité vers de plus faibles valeurs de DBE (DBE<12) est ainsi clairement visible en comparaison avec l'EBVGO 15 expliquant la contribution positive de composés moins aromatiques.



Figure 177. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les individus EBVGO 12, 15 et HDT 11 pour la classe N101[H].

L'expression des variables DBE 6, C35 et DBE 10, C35 issues de la classe N1[H] peuvent également être discutées. Ces dernières s'expriment négativement selon CP2 et seraient donc moins présentes au sein des individus hydrotraités. Il a déjà été montré que l'hydrotraitement des composés azotés s'accompagnait d'une diminution de l'alkylation des molécules (voir Figure 171B) et ceci est une nouvelle fois visible ici. Un très léger décalage en terme de nombre de carbones est observé pour la classe N2[H] et ne semble pas être significatif. Au sein de cette même classe N2[H], une contribution négative faible de composés très aromatiques est également observée et reliée à la projection des individus EBVGO coupe longue qui sont davantage aromatiques que les individus EBVGO coupe courte.

La carte factorielle obtenue sur les troisième et quatrième composantes principales est présentée en Figure 178.



Figure 178. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS.

Au contraire de la carte factorielle obtenue précédemment sur les deux premières composantes, il n'existe pas de regroupement en fonction des différents types de distillats sous vide et ces derniers sont projetés en fonction de leurs caractéristiques individuelles et en particulier les individus SRVGO. Le mélange 60% SRVGO 8 + 40% HCGO 4 est projeté entre ses différents constituants de même que le mélange 80% SRVGO 1 + 20% GO qui est projeté proche du SRVGO 1. En revanche, le mélange 50% SRVGO 2 + 50% EBVGO 3 ne respecte pas les lois de mélange mais reste tout de même projeté relativement proche des individus SRVGO 2 et EBVGO 3.

Les loadings obtenus sur ces composantes sont visibles en Figure 179 mais sont à nouveau extrêmement riches et contiennent beaucoup d'informations. La classe N2[H] exprime légèrement davantage de variance au sein de CP3 que les autres classes (Figure 32A). En particulier, les variables assez alkylées (C>30) s'expriment positivement tandis-que les variables moins alkylées (C<25) s'expriment négativement. Ceci explique une nouvelle fois la projection de l'individu HCGO et des EBVGO coupe longue 480-540°C. Ceci est également le cas pour les variables identifiées dans la classe N1[H] telle que la variable DBE 9, C23 qui s'exprime négativement. Enfin, les contributions des variables de la classe N101[H] sont particulièrement complexes à interpréter et ne reflètent pas la contribution d'individus seuls mais de l'ensemble des individus. Nous pouvons par exemple noter la contribution des variables DBE 16, C24 et DBE 13, C17 qui s'expriment respectivement positivement et négativement. Comme visible en Figure 177, la distribution de l'intensité relative en fonction du DBE de l'individu EBVGO coupe courte (EBVGO 12) est décalée vers de plus faibles DBE en comparaison avec la distribution d'un EBVGO coupe longue (EBVGO 15). Ceci peut alors expliquer la contribution de ces variables au vu de la projection de ces individus.



Figure 179. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

Les loadings de CP4 contiennent également beaucoup d'informations (Figure 32B). La classe N1[H] exprime une part importante de la variance de cette composante, de même que la classe N101[H]. La séparation des individus hydrotraités selon CP4 est expliquée par la composition des individus en composés azotés basiques issus de la classe N1[H]. En effet, la distribution en intensité relative de l'individu HDT 11 (HDT poussé) est plus intense des DBE 7 à 11 en comparaison avec les distributions des individus HDT 17 et HDT 18 comme visible en Figure 171, ce qui est effectivement cohérent avec les contributions observées. Des variables peu aromatiques s'expriment positivement au sein de la classe N101[H] selon CP4 et les variables plus aromatiques s'expriment négativement, ce qui est cohérent avec les évolutions d'intensités relatives observées pour les différents individus hydrotraités en Figure

180. En effet, l'individu HDT 11 est clairement moins aromatique que les autres individus HDT 17 et 18. Ceci pourrait indiquer que le catalyseur 1 et les conditions opératoires associées favorisent l'hydrogénation des molécules très aromatiques et ce y compris pour des molécules polyhétéroatomiques de type N101. Une nouvelle fois, l'expression de la variable DBE 17, C20 de la classe N101[H] est due à la présence de cette variable uniquement au sein des individus EBVGO. Les contributions au sein de la classe N2[H] sont de nouveau assez complexes et aucune tendance n'est clairement identifiée que ce soit en termes d'alkylation ou bien d'aromaticité.



Figure 180. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les individus hydrotraités pour la classe N1O1[H].

Les cartes factorielles obtenues sur les 5^{ime} et 6^{ime} composantes principales n'apportent pas d'informations supplémentaires qui n'aient pas déjà été extraites au cours de l'étude sur les 4 premières composantes principales et ne sont donc pas présentées ici.

3.2.1.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Une analyse en clusters hiérarchiques (HCA) a été réalisée sur ce jeu de données en considérant les mêmes trois classes hétéroatomiques N1[H], N1O1[H] et N2[H] que pour l'analyse ACP. Seuls les individus présents dans la base de calibration ont été considérés. Les clusters obtenus sont présentés sous forme d'un dendrogramme, visible en Figure 181.

A nouveau, la position des individus sur ce dendrogramme est reliée au degré de similarité (ou de différence) avec les clusters auxquels ils appartiennent. La position des individus est relativement similaire à leur projection sur les cartes factorielles présentées précédemment, confirmant ainsi par deux méthodes non supervisées différentes la possibilité d'obtenir une classification des distillats sous vide.

Deux clusters sont obtenus : le premier cluster A contient les individus hydrotraités, les individus EBVGO à l'exception de l'EBVGO 3 et l'individu HCGO.



Figure 181. Dendrogramme obtenu sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS.

Au sein du cluster A, deux nouveaux clusters sont observés, le premier contenant uniquement les individus hydrotraités et le second contenant les individus EBVGO et l'individu HCGO. Les individus hydrotraités sont à nouveau séparés en deux clusters en fonction du niveau de sévérité d'hydrotraitement. Les individus EBVGO et HCGO qui ont des caractéristiques relativement proches (très aromatiques) sont clusterisés ensemble puis à nouveau séparés dans un premier cluster contenant uniquement les individus EBVGO et dans un second contenant l'individu HCGO.

Le cluster B est divisé en deux sous-clusters contenant les individus SRVGO à l'exception du SRVGO 8 et l'individu EBVGO 3 qui est clusterisé avec le SRVGO 8. Les propriétés macroscopiques de ces individus sont relativement éloignées et ils ne sont pas projetés à proximité dans les cartes factorielles obtenues précédemment. Néanmoins, l'individu EBVGO 3 est moins aromatique et plus alkylé que les autres EBVGO, ce qui le rapprocherait de la composition des SRVGO. L'évaluation de la réactivité de ces individus en hydrotraitement pourrait également être une piste pour expliquer leur regroupement. En conclusion, les regroupements déjà mis en avant par ACP sont ainsi à nouveau observés. Il doit néanmoins être noté qu'une variance assez importante pour les différents réplicats d'un même individu est observée pour ce mode d'ionisation.

3.2.2. Classes hétéroatomiques identifiées dans le mode ESI(-)

3.2.2.1. Analyse en Composantes Principales

Les 5 classes hétéroatomiques les plus abondantes dans le mode ESI(-) ont également été étudiées, à savoir N1[H], O1[H], O2[H], N1S1[H] et O1N1[H]. L'analyse spécifique de la classe N1[H] est présentée dans l'Annexe 9.

La carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales est présentée en Figure 182. A la différence de la carte factorielle obtenue uniquement sur les ESI(+) présentée en Figure 174, des regroupements sont cette fois observés en fonction du type de distillat sous vide considéré. Ainsi, les caractéristiques inhérentes à chaque type de distillat sous vide (et donc de procédé utilisé) seraient mieux extraites en considérant les composés azotés neutres et oxygénés qu'en considérant les composés au caractère plus basique. L'individu EBVGO 3 conserve son caractère unique en comparaison avec les autres individus EBVGO. Les individus de la base de validation sont partiellement correctement projetés puisqu'une nouvelle fois le mélange 50% SRVGO + 50% EBVGO (VGO 6) ne respecte pas les lois de mélange et est projeté davantage proche du cluster SRVGO que de l'EBVGO 3.

Les individus EBVGO et HCGO sont projetés positivement selon CP1 tandis-que les individus SRVGO et HDT sont projetés négativement. Selon CP2, les individus SRVGO et EBVGO sont projetés négativement et les individus HDT et HCGO sont projetés positivement.



Figure 182. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS

Les loadings obtenus sur les deux premières composantes principales sont présentés en Figure 183. La première composante principale est majoritairement expliquée par les variables contenues dans les classes N1[H], N1S1[H] et O1N1[H]. De nombreuses variables s'expriment alors avec une nouvelle scission des contributions en fonction du nombre d'atomes de carbone à iso-DBE pour les classes N1[H] et N1S1[H]. En particulier, des variables peu alkylées (C20-C30) s'expriment positivement tandis que leurs équivalents très alkylés s'expriment négativement (C35-C40). En ce qui concerne les classes O2[H] et N1O1[H], les variables peu aromatiques (DBE 1 à 12) s'expriment négativement et les variables très aromatiques (DBE>13) s'expriment positivement.



Figure 183. Loadings plots obtenus pour les 1ère (A) et 2ème (B) composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

La projection de l'individu HCGO selon CP1 est ainsi expliquée par sa composition en variables très peu alkylées. Les distributions en atome de carbone du SRVGO 2 et du HCGO 4 pour les classes N1[H], N1O1[H] et N1S1[H] ont été tracées en Figure 184 pour comparaison. Les distributions des deux classes pour le SRVGO 2 sont largement décalées vers de plus grands nombre de carbones (augmentation du degré d'alkylation, C30-C35) tandis-que les distributions du HCGO 4 sont centrées vers un plus petit nombre d'atomes de carbone (C20-C25). Ceci explique alors la projection négative des SRVGO et la projection positive de l'HCGO 4 sur CP1. La projection des individus hydrotraités est également expliquée par la contribution de composés des composés hétéroatomiques N1O1[H] et N1S1[H] peu aromatiques et moyennement alkylés.



Figure 184. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 2 et le HCGO 4

Les 3^{ème} et 4^{ème} composantes principales ont également été étudiées et la carte factorielle obtenue est présentée en Figure 185. A présent, les individus hydrotraités sont séparés selon CP2 en fonction du degré d'hydrotraitement et différents individus EBVGO sont également séparés selon CP2. Les autres individus sont quant à eux regroupés au sein de clusters en fonction du type de distillat sous vide considéré. Il peut être noté que les individus HDT 11 et les EBVGO 3 et 13 expriment la majorité de la variance positive de CP4.



Figure 185. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS



L'individu HCGO est projeté à l'extrémité de la composante positive de CP3. Les variables à l'origine de cette projection sont présentées en Figure 186.

Figure 186. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

Ainsi, des variables très aromatiques et peu alkylées issues de la classe N1[H] (de type BC et DBC) s'expriment positivement sur cette composante tandis-que des variables moins aromatiques mais plus alkylées s'expriment négativement. Le caractère très aromatique et peu alkylé de l'individu HCGO a déjà été démontré dans les parties précédentes expliquant ici une nouvelle fois sa projection sur CP3. La projection des individus hydrotraités selon CP3 s'explique par leur teneur en composés N1S1[H] aromatiques et peu alkylées. Globalement, les variables de la classe N1S1[H] très aromatiques s'expriment négativement et les variables moins aromatiques s'expriment positivement. En ce qui concerne la classe O1N1[H], toutes les variables s'expriment positivement sur l'ensemble de la gamme de DBE considérée.

L'individu fortement hydrotraité ainsi que les EBVGO 3 et 13 sont projetés à l'extrémité de la composante positive de CP4. Les variables qui s'expriment majoritairement au sein de cette composante sont des variables issues de la classe N1S1[H]. Les variables peu aromatiques (DBE<14) et peu alkylées (C<20) s'expriment positivement tandis-que les variables plus aromatiques (DBE>14) et plus alkylées (C>20) s'expriment négativement. Des variables assez aromatiques et alkylées s'expriment également négativement au sein de la classe N1[H]. Ainsi, la séparation des individus modérément et fortement hydrotraités pourrait être expliquée par une teneur plus importante en composés de type N1S1[H] peu aromatiques et moins de composés très aromatiques tels que les benzocarbazoles ou dibenzocarbazoles qui seraient éliminés au cours d'un hydrotraitement plus poussé. Ceci est cohérent avec les observations réalisées précédemment dans la Partie 2.2.

3.2.2.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Une HCA a été appliquée sur ce jeu de données et le dendrogramme obtenu est présenté en Figure 187. A nouveau, les informations obtenues sont similaires à celles obtenues par ACP et présentées plus tôt. Deux grands clusters sont observés, le premier (A) contenant l'individu HCGO et les individus EBVGO et le second (B) contenant les SRVGO et les individus hydrotraités. Au sein du cluster A, deux sous-clusters sont observés contenant soit l'individu HCGO soit les individus EBVGO. Les individus EBVGO sont à nouveau séparés en deux clusters. Les individus EBVGO 3 et EBVGO 13 forment un cluster ensemble et sont éloignés des autres EBVGO. Ces derniers étaient clusterisés ensemble par analyse ACP sur la carte factorielle CP3-CP4. Deux sous-clusters sont également observés au sein du cluster B contenant les individus SRVGO d'une part et les individus hydrotraités d'autre part. Enfin, les individus hydrotraités sont à nouveau séparés en deux clusters en fonction de l'efficacité d'hydrodésazotation (HDN, reliée à l'utilisation du catalyseur 1 ou 2). Cette nouvelle analyse non supervisée confirme alors le potentiel des données ESI(-)-FT-ICR/MS afin de réaliser une spéciation fine des différents types de distillats sous vide. En particulier, l'utilisation du mode ESI(-) semble davantage adapté pour réaliser une spéciation des différents distillats sous vide que le mode ESI(+).



Figure 187. Dendrogramme obtenu sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS

3.2.3. Classes hétéroatomiques identifiées en APPI(+)

Quatre classes hétéroatomiques ont été sélectionnées en ce qui concerne les données APPI(+)-FT-ICR/MS : HC, N1, N1[H] et S1. En effet, une différence notable d'intensité était visible entre les 4 classes majoritairement identifiées et les autres classes non sélectionnées. L'inclusion d'une nouvelle classe induisait une variance analytique importante qui biaisait la variance réelle entre individus. L'analyse spécifique de la classe S1 est présentée dans l'Annexe 10.

3.2.3.1. Analyse en Composantes Principales

Quatre composantes principales ont été sélectionnées, représentant 85,2% de la variance totale. La carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales est présentée en Figure 188.



Figure 188. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS

A nouveau, des regroupements assez serrés sont observés pour chaque groupe de réplicats témoignant de la bonne répétabilité d'analyse sur les différentes classes hétéroatomiques sélectionnées. De même, des regroupements sont observés en fonction du type de distillat sous vide ou bien en fonction des propriétés macroscopiques des différents individus (type de coupe, réactivité particulière...). Les individus au caractère aromatique tels que les EBVGO et l'HCGO sont projetés positivement sur CP1 et les individus au caractère aromatique moins prononcé comme les SRVGO ou les individus hydrotraités sont projetés négativement selon CP1. Selon CP2, les individus SRVGO 7, les individus EBVGO coupe longue 480-540°C et

notamment l'EBVGO 15 sont projetés négativement. Les individus hydrotraités ainsi que l'individu HCGO sont projetés positivement selon cette composante.



Les loadings obtenus sont présentés en Figure 189.

Figure 189. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

La première information extraite des loadings de CP1 est que le degré d'alkylation des molécules est à nouveau bien plus discriminant que le degré d'aromaticité des molécules. En effet, la plupart des composés identifiés s'expriment à la fois positivement et négativement et ne mettent pas en avant des valeurs de DBE particulières. En revanche, il existe une tendance systématique quelle que soit la classe hétéroatomique considérée à iso-DBE : les variables peu alkylées (C20-C30) s'expriment positivement tandis-que les variables très alkylées (C35-C40) s'expriment négativement. Il peut également être noté qu'à partir d'un DBE égal à 16, seules des contributions positives sont observées dans les classes HC et S1 correspondant à des structures extrêmement aromatiques. Il a été montré précédemment que les individus HCGO et EBVGO coupe courte avaient des niveaux d'alkylation relativement faibles en comparaison avec les autres individus. En revanche, les individus SRVGO présentent des niveaux d'alkylation relativement élevés. La séparation des EBVGO coupe courte des EBVGO coupe longue et de l'EBVGO 3 serait alors logiquement expliquée par un niveau d'alkylation plus élevé pour les EBVGO coupe longue et l'EBVGO 3.

Ainsi, le caractère plus ou moins alkylé de ces individus serait présent dans chacune des classes sélectionnées et non uniquement dans les classes étudiées précédemment à savoir N1[H] et S1 dans la section 3.1. Un exemple est illustré en Figure 190 pour les classes HC et S1 pour les EBVGO 3 (individu particulier), EBVGO 12 (coupe courte) et EBVGO 13 (coupe longue). Le décalage de degré d'alkylation est par ailleurs d'autant plus visible sur la classe HC que sur la classe S1.



Figure 190. Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les EBVGO 3, 12 et 13 au sein des classes HC et S1

De nombreux composés s'expriment également sur CP2 notamment dans la classe HC avec des contributions majoritairement positives pour des variables peu aromatiques (DBE<12) et négatives pour des variables plus aromatiques (DBE>12). Des variables particulières se détachent au sein des classes N1, N1[H] et S1 :

- N1 : DBE 10, C19 (C4+-Carbazole) ; DBE 12, C19 (C3-BC) ; DBE 14, C25 (C4+-BC)
- N1[H] : DBE 10, C15 (C2-Acridine) ; DBE 11, C18 (C4+-Acridine)
- S1 : DBE 6, C34 (C4+-BT) ; DBE 9, C24 (C4+-DBT) ; DBE 14, C28 (C4+-NBT)

La projection des individus hydrotraités selon CP2 pourrait être expliquée par une teneur plus importante en composés hydrocarbonés peu aromatiques (DBE<12, soit de type mono-aro, diaro ou tri-aro). Ces teneurs plus importantes peuvent être expliquées par la favorisation de l'hydrogénation de composés hydrocarbonés plus aromatiques au cours de l'hydrotraitement. Egalement, les composés azotés neutres réfractaires à l'hydrotraitement tels que les carbazoles de DBE 10 et benzocarbazoles de DBE 12 expriment également une partie de la variance de ces individus. En ce qui concerne les composés azotés basiques, des composés de type acridines de DBE 10 et 11 s'expriment majoritairement auxquels on peut également attribuer un potentiel caractère réfractaire. Enfin, les composés soufrés de DBE 9 correspondant aux dibenzothiophènes s'expriment majoritairement positivement. De nouveau, ces espèces sont connues pour leur caractère réfractaire déjà mis en avant dans les parties précédentes.

En comparaison, des variables hydrocarbonées très aromatiques (DBE>12, soit polyaromatiques) s'expriment négativement ainsi que des benzocarbazoles à divers degrés d'aromaticité (12 et 14). Parmi les composés soufrés, on peut également noter la contribution négative des benzothiophènes (DBE 6) et naphtobenzothiophènes (DBE 14) dans l'explication de la variance de la seconde composante. Il peut alors être supposé que ces composés sont plus aisément hydrotraités en comparaison avec les variables citées précédemment. Le positionnement de l'individu EBVGO 3 selon CP2 est une nouvelle fois intéressant puisque se séparant des EBVGO coupe longue selon CP2. La réactivité particulière de cet individu est de nouveau expliquée par la présence de composés réfractaires à l'hydrotraitement (carbazoles, acridines, dibenzothiophènes) mais également par une distribution hydrocarbonée moins aromatique que les autres EBVGO. L'évolution des intensités relatives en fonction du DBE pour la classe HC pour les différents individus EBVGO est présentée en Figure 191. En conclusion, l'individu EBVGO 3 est différent des individus EBVGO coupe longue par sa plus faible teneur en composés aromatiques et des individus EBVGO coupe courte par sa plus forte teneur en composés très alkylés.



Figure 191. Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour les différents individus EBVGO au sein de la classe HC

Le SRVGO 7 est éloigné du cluster contenant les autres SRVGO. Cet individu présente des teneurs en poly-aromatiques hydrocarbonés (DBE>13) plus importantes en comparaison avec le SRVGO 5 projeté géographiquement le plus loin du SRVGO 7 selon CP2, visible en Figure 192A. De même, ce SRVGO 7 présente également un caractère plus alkylé en comparaison avec le SRVGO 5, voir Figure 192B. Ceci explique alors sa projection plus négative selon CP2.



Figure 192. (A) Evolution des intensités relatives en fonction du DBE pour le SRVGO 5 et le SRVGO 7 pour la classe HC. (B) Evolution des intensités relatives en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le SRVGO 5 et le SRVGO 7 pour la classe HC.

Les troisième et quatrième composantes principales ont aussi été étudiées et leur carte factorielle est présentée en Figure 193. De nouveaux clusters sont observés en fonction du type de distillat sous vide considéré et laissent de nouveau apparaître une séparation des individus EBVGO en fonction du type de coupe effectué. Il peut être noté que l'EBVGO 3 est projeté au sein du cluster EBVGO coupe courte et ne fait pas l'objet d'une projection différente des autres EBVGO au contraire de la carte factorielle CP1-CP2. Un individu du cluster EBVGO coupe longue (EBVGO 15) est néanmoins projeté au sein du cluster contenant les individus hydrotraités.



Figure 193. Carte factorielle obtenue sur les troisième (CP3) et quatrième (CP4) composantes principales en considérant différentes classes hétéroatomiques sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS



La projection des individus hydrotraités selon CP3 est principalement expliquée par la contribution des composés soufrés (classe S1), dont les loadings sont visibles en Figure 194A.

Figure 194. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de plusieurs classes hétéroatomiques.

En particulier, les dibenzothiophènes de DBE 9 et 10 s'expriment positivement tandis-que les benzothiophènes de DBE 6 et les naphtobenzothiophènes s'expriment négativement. L'expression de composés hydrocarbonés très aromatiques (DBE>17) est liée au caractère très aromatique de l'EBVGO 15, voir Figure 191. L'expression de la variable DBE 12, C20 au sein de la classe N1 est surprenante. En effet, le tracé de diverses distributions et comparaisons entre les individus SRVGO, EBVGO ou hydrotraités ne laisse pas apparaître de tendance concernant cette variable. Le caractère moins alkylé des composés azotés basiques en comparaison par exemple avec le SRVGO 8 avait déjà été démontré expliquant la contribution positive de composés moins alkylés et la contribution de composés plus alkylés.

La variance de la 4^{ème} composante principale est majoritairement exprimée par l'individu HCGO expliquant la contribution positive des variables très aromatiques et peu alkylées dans chacune des classes hétéroatomiques, voir Figure 194B. La contribution négative de variables moins aromatiques est liée à la projection des individus EBVGO coupe courte dont la faible aromaticité a déjà été évoquée plus tôt.

3.2.3.2. Analyse en Clusters Hiérarchiques

Une HCA a été appliquée sur ce jeu de données. Le dendrogramme obtenu est présenté en Figure 195.



Figure 195. Dendrogramme obtenu sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS

A nouveau, les informations obtenues sont similaires à celles obtenues par ACP sur ce jeu de données. Le cluster A contient les individus EBVGO à l'exception de l'EBVGO 3 et l'individu HCGO. Le cluster B contient quant à lui les individus SRVGO, les individus hydrotraités et l'EBVGO 3. Au sein du cluster A, deux sous-clusters sont observés contenant d'une part les individus EBVGO coupe longue et d'autre part les individus EBVGO coupe courte et l'individu HCGO. Il peut être noté que la proximité de l'HCGO et des individus EBVGO coupe courte avait déjà été mise en avant lors de l'étude la carte factorielle CP1-CP2 réalisée précédemment en Figure 188. Parmi le cluster B, deux sous-clusters sont également observés, le premier contenant les individus SRVGO et l'EBVGO 3 et le second contenant les individus hydrotraités. Ces regroupements étaient également observés en Figure 188. A nouveau, l'individu EBVGO 3 se classe parmi les individus SRVGO du fait d'une alkylation particulièrement élevée en comparaison avec les autres individus EBVGO qui le rapproche davantage des SRVGO. Deux sous-clusters supplémentaires sont observés au sein du cluster des individus hydrotraités en fonction du niveau d'hydrodésulfuration obtenu.

En conclusion, l'HCA réalisée confirme à nouveau les résultats obtenus à travers l'exploitation des cartes factorielles obtenues par ACP.

4. Conclusion

Dans un premier temps, une base de 18 distillats sous vide a été analysée en 6 réplicats par ESI(+/-) et APPI(+)-FT-ICR/MS. Les compositions des différents types de DSV disponibles (HCGO, EBVGO, SRVGO et HDT) ont été comparées au niveau hétéroatomique mais également au sein des familles azotées ou soufrées par le biais de diagrammes DBE=f(#C). Ceci a permis de mettre en évidence les particularités de chacun des types de distillats sous vide en terme d'alkylation et d'aromaticité et ainsi d'identifier les spécificités des procédés industriels mis en jeu. Ainsi, les échantillons SRVGO se révèlent être très alkylés mais d'aromaticité modérée tandis-que l'échantillon HCGO est très aromatique mais peu alkylé. Les degrés d'aromaticité et d'alkylation des échantillons EBVGO sont directement reliés à leurs températures d'ébullition ce qui est cohérent avec le principe de Boduszynski. Les échantillons HDT montrent deux caractères opposés selon si une hydrodésazotation ou une hydrodésulfuration poussée est recherchée.

Ensuite, la pertinence de cette méthodologie pour étudier au niveau moléculaire le procédé d'hydrotraitement a été évaluée sur 2 cas d'étude : les composés soufrés et les composés hétéroatomiques de type N1O1, O1S1 ou encore O1 et O2. Ceci a permis de déterminer que les composés dibenzothiophènes de DBE 9 sur une gamme d'alkylation assez large sont les composés les plus réfractaires à l'hydrodésulfuration ou bien sont issus de la production d'intermédiaires plus aromatiques au cours du procédé. L'évolution des composés au cours de l'hydrodésulfuration des différents effluents sélectionnés a permis d'évaluer l'influence de paramètres expérimentaux de conduite de tests catalytiques (température et catalyseur). En effet, l'augmentation de la température a logiquement permis d'observer une diminution du nombre de composés identifiés tandis-que deux sélectivités différentes ont été observées pour deux catalyseurs différents avec une influence notamment sur l'élimination des composés DBT et NBT. En ce qui concerne les composés polyhétéroatomiques, les composés de type NxSy, NxOy ou OxSy sont plus aisément éliminés au cours de l'hydrotraitement s'ils sont sous forme neutre ou acide que sous forme basique. Les composés N1O1 et O1 se sont révélés plus difficiles à éliminer que les composés de type N1S1 ou O2. La réactivité à différentes l'hydrotraitement de charges en se focalisant sur les composés polyhétéroatomiques a été évaluée sur trois charges différentes de même que l'impact inégal de la température sur l'élimination des composés hétéroatomiques. En effet, les composés N1O1 n'ont pas été totalement éliminés au sein de l'effluent plus sévèrement hydrotraité (température plus élevée) tandis-qu'une élimination totale des composés N1S1 et O1 a été notée. Ce niveau de détail inédit au coeur du procédé ouvre alors de nouvelles perspectives pour l'amélioration directe du procédé.

Des outils chimiométriques ont été utilisés afin d'explorer les données FT-ICR/MS obtenues sur la base des 18 distillats sous vide. En particulier, l'efficacité de l'approche fusion de données combinée à l'utilisation PARAFAC a de nouveau été mise en avant et a permis d'identifier les variables à l'origine des caractéristiques des individus à travers les degrés d'aromaticité et d'alkylation des variables. La combinaison d'outils chimiométriques et de la spectrométrie de masse très haute résolution a permis d'identifier les variables à l'origine des réactivités particulières observées pour certains individus alors que les propriétés macroscopiques de ces individus ne le permettaient pas. Une séparation en fonction du type de coupe considérée ou du degré de sévérité d'hydrotraitement appliqué ont été observées. De plus, le caractère atypique de certains distillats sous vide a été mis en évidence et expliqué via l'identification de variables pertinentes. La considération des différentes classes hétéroatomiques dans l'analyse statistique a permis d'observer de meilleurs regroupements par type de distillat du fait de la plus grande représentativité de la composition de l'échantillon. Au-delà des classes N1[H] et S1 étudiées par l'approche PARAFAC, les classes HC, O1[H] ou encore N1O1[H] ont aussi été explorées permettant de caractériser plus largement les distillats sous vide.

5. Références

- [1] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, W.K. Robbins, Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Organic Geochemistry 33 (2002) 743–759.
- [2] M.M. Mapolelo, R.P. Rodgers, G.T. Blakney, A.T. Yen, S. Asomaning, A.G. Marshall, Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry 300 (2011) 149–157.
- [3] A. Pinheiro, D. Hudebine, N. Dupassieux, C. Geantet, Impact of Oxygenated Compounds from Lignocellulosic Biomass Pyrolysis Oils on Gas Oil Hydrotreatment, Energy Fuels 23 (2009) 1007–1014.
- [4] X. Chen, B. Shen, J. Sun, C. Wang, H. Shan, C. Yang, C. Li, Characterization and Comparison of Nitrogen Compounds in Hydrotreated and Untreated Shale Oil by Electrospray Ionization (ESI) Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS), Energy Fuels 26 (2012) 1707–1714.
- [5] B.M. Ruddy, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, Positive Ion Electrospray Ionization Suppression in Petroleum and Complex Mixtures, Energy Fuels 32 (2018) 2901–2907.
- [6] Baker E.G., Elliott D.C., Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Oils: in Research in Thermochemical Biomass Conversion, Springer International Publishing, Dordrecht, 1988.
- [7] A. Pinheiro, N. Dupassieux, D. Hudebine, C. Geantet, Impact of the Presence of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Gas Oil Hydrotreatment: Investigation on Liquids from Biomass Cotreatment with Petroleum Cuts, Energy Fuels 25 (2011) 804–812.
- [8] V. Rabarihoela-Rakotovao, F. Diehl, S. Brunet, Deep HDS of Diesel Fuel: Inhibiting Effect of Nitrogen Compounds on the Transformation of the Refractory 4,6-Dimethyldibenzothiophene Over a NiMoP/Al2O3 Catalyst, Catal Lett 129 (2009) 50–60.
CHAPITRE 6

Descripteurs de réactivité de l'hydrotraitement des composés azotés dans les distillats sous vide

Chapitre 6 – Descripteurs de réactivité de l'hydrotraitement des composés azotés dans les distillats sous vide

1.	Caracté	risation moléculaire des effluents d'hydrotraitement	313
1	.1. Eve	olution des composés azotés basiques	313
	1.1.1.	Evolution des familles azotées basiques	313
	1.1.2.	Evolution de l'aromaticité	314
	<i>1.1.3</i> .	Evolution de l'alkylation	317
1	.2. Eve	olution des composés azotés neutres	318
	1.2.1.	Evolution des familles azotées neutres	318
	1.2.2.	Evolution de l'aromaticité	319
	1.2.3.	Evolution de l'alkylation	320
2.	Caracté	risation structurale des composés azotés	321
2	2.1. Ap	proche générale	322
2	2.2. Car	actérisation des composés azotés basiques	327
	2.2.1.	Descripteurs macroscopiques	327
	2.2.1.	1. Mobilité mesurée	327
	2.2.1.	2. Largeur à mi-hauteur mesurée	327
	2.2.2.	Apport de la combinaison chromatographie liquide et mobilité ionique	329
	2.2.2.	1. Analyse des charges	330
	2.2.2.	1. Analyse des effluents	333
2	2.3. Car	actérisation des composés azotés neutres	335
	2.3.1.	Descripteurs macroscopiques	335
	2.3.1.	1. Mobilité mesurée	335
	2.3.1.	1. Largeur à mi-hauteur mesurée	335
	2.3.1.	Apport de la combinaison chromatographie liquide et mobilité ionique	337
	2.3.1.	1. Analyse des charges	337
	2.3.1.	2. Analyse des effluents	339
	2.3.2.	Fragmentation des composés : MS/MS	340
3.	Conclus	sion	345

Ce chapitre a pour objectif de caractériser les composés azotés contenus dans différentes charges et effluents de type de distillats sous vide afin d'extraire des descripteurs potentiels de réactivité de ces composés durant l'hydrotraitement. Dans un premier temps, la caractérisation moléculaire des effluents d'hydrotraitement sera présentée via l'analyse de ces effluents par ESI(+/-)-FT-ICR/MS en complément des analyses FT-ICR/MS des différentes charges détaillées dans le Chapitre 5. Dans un second temps, l'obtention d'informations structurales sur les composés azotés contenus dans les charges et les effluents par le biais d'un couplage UHPLC-IM-QqToF sera discutée.

1. Caractérisation moléculaire des effluents d'hydrotraitement

Un distillat sous vide de type SRVGO (VGO 8) et trois effluents produits par des tests catalytiques ont été sélectionnés pour cette étude et analysés en six réplicats par ESI(+)-FT-ICR/MS pour caractériser les composés azotés basiques et par ESI(-)-FT-ICR/MS pour caractériser les composés azotés neutres. Il doit être noté que les effluents considérés au cours de cette étude ne font pas partie de la base de distillats sous vide analysés et décrits dans le Chapitre précédent. Les effluents ont été produits dans les mêmes conditions opératoires mais avec des degrés de sévérité (VVH) différents. Les détails concernant les échantillons et les conditions opératoires des tests catalytiques sont détaillées en Tableau 30 :

Echantillon	Teneur en N (ppm)	Teneur en N _{basique} (ppm)	VVH (⁻¹)	% conversion HDN
VGO 8	1335	347	-	-
HDT 1	1100	310	Haute	22
HDT 2	825	70	Intermédiaire	41
HDT 3	534	79	Faible	62

Tableau 30. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés

1.1. Evolution des composés azotés basiques

1.1.1. Evolution des familles azotées basiques

La Figure 196 décrit la composition en familles azotées basiques de la charge et de ses effluents soit en terme d'intensité relative (Figure 196A) ou bien de la pseudo-concentration en azote (Figure 196B). Les pseudo-concentrations n'ont pas été corrigées du fait de l'absence de facteurs correctifs pour les familles benzacridines et dibenzacridines. De ce fait, elles sont utilisées ici pour rationaliser les intensités relatives observées en fonction de la quantité d'azote entre les échantillons mais ne peuvent en aucun cas être considérées comme étant les concentrations réelles des composés au sein des échantillons.



Figure 196. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction des familles azotées basiques identifiées. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des familles azotées basiques.

Si l'on s'intéresse tout d'abord aux compositions en terme d'intensité relative, peu de différences sont visibles entre les effluents mais quelques-unes sont identifiées entre la charge et les effluents. En particulier, la charge contient davantage de composés très aromatiques de type benzacridines (BA), dibenzacridines (DBA) et davantage aromatiques (DBE >18). En revanche, les effluents contiennent sensiblement plus de composés peu aromatiques de type THQ Anilines Pyridines et Quinolines. Ceci pourrait signifier que les composés peu aromatiques sont présents en plus grande quantité dans les effluents car une partie serait issue du produit de l'hydrodésazotation de composés plus aromatiques. Si l'on considère à présent les compositions en terme de pseudo-concentration, la composition de l'effluent HDT 1 se rapproche bien davantage de celle de la charge du fait du faible degré de sévérité HDN, tandis-que la composition des effluents HDT 2 et HDT 3 sont assez semblables (teneurs très proches en N_{basique}). En particulier, l'effluent HDT 1 contient davantage de composés peu aromatiques en comparaison avec la charge, tandis-que celle-ci contient davantage de composés très aromatiques. Ceci est cohérent avec les observations réalisées via le suivi de l'intensité relative des familles et confirme les potentiels produits d'hydrotraitement visibles au sein de l'HDT 1 venant alimenter les familles THQ Anilines Pyridines et Quinolines. Ces produits d'hydrotraitement peuvent être issus soit de l'hydrogénation de composés azotés neutres devenus basiques, soit de l'hydrogénation de composés azotés basiques plus aromatiques. Ceci sera discuté dans la prochaine section.

1.1.2. Evolution de l'aromaticité

La Figure 197 décrit l'évolution des composés azotés basiques de la charge et de ses effluents en fonction du DBE des composés, soit en terme d'intensité relative (Figure 197A) ou bien de la pseudo-concentration en azote (Figure 197B).



Figure 197. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du DBE des composés azotés basiques. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE.

A nouveau, les distributions des effluents sont relativement similaires entre elles et légèrement décalées vers de plus faibles DBE en comparaison avec la charge. Les pseudoconcentrations associées à chaque DBE sont également plus importantes pour l'effluent HDT 1 en dessous du DBE 9 et plus importantes pour la charge au-delà. Afin d'identifier de potentiels produits d'hydrotraitement, des voies d'hydrodésazotation partielles des composés azotés neutres majeurs (DBE 9, DBE 12 et DBE 15) sont proposées en Figure 198. Dans un souci de simplification, elles ne tiennent compte dans ce cadre que de la voie d'hydrogénation des composés et non d'ouverture de cycle et les étapes intermédiaires ne sont pas précisées. Ainsi, l'hydrogénation des composés neutres de DBE 9 pourrait donner lieu à des produits basiques de DBE 6 et DBE 3, l'hydrogénation des composés de DBE 12 pourrait quant à elle donner lieu à des produits basiques de DBE 9, 7 et 4, et enfin l'hydrogénation des composés de DBE 15 pourrait donner lieu à des produits basiques de DBE 12, 10, 8 et 5. Il semble alors cohérent que l'effluent HDT 1 ait une teneur en composés peu aromatiques de DBE 4, 5 et 6 (THQ Anilines Pyridines) et moyennement aromatiques de DBE 7 et 8 (Quinolines) plus élevée que la charge. Etant donné qu'il ne semble pas y avoir de produits de DBE élevé (DBE 9, 10, 11 et 12), il peut être supposé que soit ces intermédiaires sont très rapidement convertis en espèces de plus faible aromaticité (type DBE 4 ou DBE 5) et ne sont donc pas observés, soit ces structures aromatiques sont assez réfractaires et ne peuvent être davantage hydrogénées. Etant donné que la proportion de ce type de structures diminue au sein des effluents HDT 1 et HDT 2, la première proposition semble plus cohérente.



Figure 198. Voies possibles d'hydrodésazotation des principaux composés azotés neutres

En ce qui concerne l'hydrogénation potentielle des composés azotés basiques aromatiques de type acridines de DBE 10 présentée en Figure 199, celle-ci peut également s'accompagner de

la formation de produits de DBE 8, 6, 5, 3 et 2, renforçant la possibilité d'observer des produits d'hydrotraitement correspondant à ces DBE au sein de l'effluent HDT 1.



Produits non détectés en ESI(+/-)-FT-ICR/MS

Figure 199. Voie possible d'hydrodésazotation des acridines de DBE 10

1.1.3. Evolution de l'alkylation

L'évolution de l'intensité relative ou bien de la pseudo-concentration en azote en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule pour la charge et ses effluents est présentée en Figure 200A et Figure 200B.



Figure 200. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des composés azotés basiques. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du nombre d'atomes de carbone.

La distribution des effluents est ainsi significativement décalée vers un plus faible nombre d'atomes de carbone indiquant que les espèces très alkylées semblent être éliminées au cours de l'hydrotraitement quel que soit le degré de sévérité considéré. Il semblerait donc que le décalage du degré d'alkylation ait lieu au début du lit catalytique (haute VVH). Les molécules très aromatiques comportant des groupements amines pourraient par exemple être aisément hydrotraitées et éliminées au sein de la charge. Ceci pourrait alors expliquer le décalage observé pour tous les effluents. Egalement, les espèces faiblement alkylées (C<35) sont plus intenses au sein des effluents que des charges, ce qui renforce une nouvelle fois la possibilité de produits d'hydrotraitement qui viendraient enrichir la composition des effluents en espèces peu à moyennement alkylées.

1.2. Evolution des composés azotés neutres

Α В 45 400 Charge Charge HDT 1 HDT 1 40 350 Pseudo-concentration HDT 2 HDT 2 Intensité relative (%) 35 (mdd) 250 200 150 300 HDT 3 HDT 3 30 25 20 15 en 100 10 50 5 0 0 Carloa-toles DBF -20 > DBF 320 > Carloa coles hooles hooles DBC BNC DBC BNC 80 BC Familles azotées neutres Familles azotées neutres

1.2.1. Evolution des familles azotées neutres

L'évolution des familles azotées neutres présentes dans la charge et ses effluents en fonction de l'intensité relative (A) et de la pseudo-concentration en azote (B) est présentée en Figure 201.

Figure 201. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction des familles azotées neutres identifiées. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction des familles azotées neutres.

Les intensités relatives des familles indoles, carbazoles et benzocarbazoles (BC) sont systématiquement plus élevées dans les effluents que dans la charge. Au contraire, les intensités relatives des familles dibenzocarbazoles (DBC), benzonaphtocarbazoles (BNC) et structures plus aromatiques (DBE>20) sont plus importantes au sein de la charge que dans les effluents. Ceci indique alors que les familles indoles, carbazoles et benzocarbazoles seraient soit réfractaires à l'hydrotraitement soit issues de produits d'hydrotraitement d'espèces plus aromatiques, ce qui augmente dans les deux cas leur proportion relative par rapport aux autres espèces. L'étude de l'évolution de ces espèces en fonction de leur pseudo-concentration montre que seules les familles indoles et carbazoles sont effectivement présentes en plus grande quantité au sein des effluents que dans la charge. Il peut alors être supposé que les

familles indoles et carbazoles sont enrichies par des produits d'hydrotraitement. La famille benzocarbazoles serait quant à elle potentiellement plus réfractaire à l'hydrotraitement puisque son taux d'élimination au sein des effluents est plus faible que celui observé pour les espèces plus aromatiques, et notamment pour l'effluent HDT 1.

1.2.2. Evolution de l'aromaticité

L'évolution des DBE des composés azotés neutres identifiés dans la charge et ses effluents en fonction de l'intensité relative (A) et de la pseudo-concentration en azote (B) est présentée en Figure 202.



Figure 202. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du DBE des composés azotés neutres. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du DBE.

La famille indoles correspondant aux DBE 6 à 8 présente une plus grande intensité relative au sein des effluents quel que soit le DBE considéré. En particulier, seuls des composés de DBE 8 sont identifiés en faible quantité au sein de la charge ce qui indiquerait que les espèces de DBE 6 et DBE 7 ont été produites au cours de l'hydrotraitement. En ce qui concerne la famille carbazoles (DBE 9 à 11), son intensité relative est significativement plus importante au sein des effluents et notamment pour les composés de DBE 10. Au sein de la famille benzocarbazoles, différents comportements sont observés puisqu'il n'existe quasiment aucune différence pour DBE 12 entre la charge et les effluents mais une différence est visible pour les DBE 13 et 14 pour lesquels les effluents ont une intensité relative supérieure à celle de la charge. Les espèces plus aromatiques sont quant à elles identifiées en proportions relativement plus faibles au sein des effluents. Lorsque l'on s'intéresse à l'évolution de ces espèces en fonction de la pseudo-concentration en azote, les indoles de DBE 6, 7 et 8 et les carbazoles de DBE 9, 10 et 11 sont identifiées en plus grande quantités au sein des effluents HDT 1 et HDT 2 que dans la charge et l'effluent HDT 3. En ce qui concerne les benzocarbazoles, ces dernières sont présentes en quantité plus faible ou bien similaire dans la charge en comparaison avec les effluents. Les espèces de DBE 6, 7, 8, 9, 10 et 11 peuvent alors être supposées comme étant des produits d'hydrotraitement. Les voies possibles d'hydrogénation des principales espèces azotées neutres présentées en Figure 198 abondent en ce sens puisque l'hydrogénation des carbazoles de DBE 9, benzocarbazoles de DBE 12 et dibenzocarbazoles de DBE 15 peuvent effectivement mener à la formation de produits de DBE 7, 9, 10 et 11. Sur cette base, il peut également être supposé que les indoles de DBE 8 identifiées dans la charge peuvent en s'hydrogénant donner lieu à des produits de DBE 6 et les carbazoles de DBE 10 peuvent également s'hydrogéner et mener à des produits de DBE 8. De même, l'intensité relative assez élevée du DBE 13 pourrait être liée à un produit de l'hydrogénation des dibenzocarbazoles de DBE 15 renforçant l'hypothèse de la voie A d'hydrogénation de ce composé (voir Figure 198). Enfin, l'intensité relative particulièrement élevée du DBE 10 laisse suggérer que la voie B d'hydrogénation des benzocarbazoles serait favorisée.

1.2.3. Evolution de l'alkylation

Enfin, les distributions en atome de carbone de la charge et de ses effluents en fonction de l'intensité relative (A) et de la pseudo-concentration en azote (B) des composés sont présentées en Figure 203.

La distribution en intensité relative montre que l'alkylation des effluents est légèrement plus élevée que celle de la charge laissant penser que les effluents contiennent plus de composés très alkylés que la charge, possiblement étant la conséquence des produits d'hydrotraitement formés. En revanche, lorsque l'on compare ces distributions en fonction de la pseudo-concentration en azote, les pseudo-concentrations des effluents sont systématiquement inférieures à celles de la charge ce qui n'est pas caractéristique de la formation de produits très alkylés. Néanmoins, le décalage entre les maximums des distributions est toujours possible et peut s'expliquer de deux façons : soit la conversion des espèces très alkylées est plus lente que celle des espèces moins alkylées, soit seulement les espèces faiblement alkylées sont éliminées au cours de l'hydrotraitement. Au vu de la distribution des effluents HDT 1 et HDT 2 par rapport à la distribution de l'effluent HDT 3, l'hypothèse d'une conversion plus lente des espèces très alkylées est plus probable puisque les espèces très alkylées de l'effluent HDT 3 sont éliminées en proportions similaires avec celles des espèces peu alkylées par rapport à la charge.



Figure 203. (A) Evolution de l'intensité relative en fonction du nombre d'atomes de carbone des composés azotés neutres. (B) Evolution de la pseudo-concentration en azote en fonction du nombre d'atomes de carbone.

2. Caractérisation structurale des composés azotés

L'objectif de cette partie est double : (1) extraire des caractéristiques structurales de différentes charges issues de différents procédés afin d'identifier potentiellement les signatures isomériques qui expliqueraient leur réactivité à l'hydrotraitement, et (2) caractériser différents effluents d'hydrotraitement afin de suivre le procédé d'hydrodésazotation et d'identifier les types d'isomères les plus réfractaires au procédé.

Pour ce faire, différents distillats sous vide représentatifs de la base de distillats sous vide ainsi que certains effluents d'hydrotraitement ont été fractionnés par Flash-HPLC en suivant le protocole décrit dans le Chapitre 2. L'objectif de ce préfractionnement était double : d'une part séparer les composés azotés des composés hydrocarbonés saturés qui ont un impact considérable sur la durée de vie des colonnes chromatographiques (effet de bouchage) et d'autre part concentrer les composés azotés dans différentes fractions (composés azotés basiques dans la F5 et composés azotés neutres dans la F3).

Le Tableau 31 reprécise les caractéristiques et propriétés macroscopiques de ces échantillons.

Echantillon	Туре	Teneur en N (ppm)	Teneur en N _{basique} (ppm)	VVH (⁻¹)	% conversion HDN
VGO 5	SRVGO	1755	501	-	-
VGO 6	MIX 50% EBVGO + 50% SRVGO	2610	688	-	-
VGO 3	EBVGO	2800	910	-	-
VGO 4	HCGO	4190	1335	-	-
VGO 8	SRVGO	1335	347	-	-
HDT 3	HDT	534	79	Faible	62,0
HDT 2	HDT	825	70	Intermédiaire	41,2
HDT 1	HDT	1100	310	Haute	21,6

Tableau 31. Conditions opératoires des tests catalytiques et échantillons considérés

2.1. Approche générale

Le screening préliminaire réalisé au cours de l'analyse FT-ICR/MS de ces échantillons (voir Partie 1) a mis en avant des valeurs de DBE particulièrement intéressantes telles que les DBE 6, 8 et 13 pour les composés azotés basiques, et les DBE 9, 10 et 12 pour les composés azotés neutres. En effet, ces composés ont soit montré un caractère réfractaire, soit été soupçonnés d'être des produits formés au cours de l'hydrogénation de composés plus aromatiques. La mobilité ionique a donc été utilisée afin d'apporter des informations complémentaires sur ces composés par le biais d'un couplage UHPLC-IM-QqToF pour lequel les fractions F3 (azotés neutres) et F5 (azotés basiques) des huit échantillons ont été retraitées de manière similaire. Un exemple de heatmap de l'échantillon SRVGO analysé en ESI(-) représentant l'évolution des rapports m/z identifiés en fonction du temps de rétention et de l'intensité des pics est présenté en Figure 204. Ainsi, les composés de m/z 150-700 ont été élués en 20 minutes. Les 10 minutes restantes ont été majoritairement consacrées au ré-équilibrage de la colonne.



Figure 204. Heatmap obtenue lors de l'analyse de l'échantillon SRVGO en ESI(-)

L'approche générale suivie pour l'exploitation des données pour le DBE 9 (azotés neutres) est schématisée en Figure 205.



Figure 205. Exemple d'approche générale utilisée pour extraire les EIM correspondants à chaque degré d'alkylation pour le DBE 9

Après recalibration interne du spectre de masse à l'aide de la solution de formiate de sodium injectée en début de run, tous les EIC (*Extracted Ion Chromatogram*) des ions identifiés par FT-ICR/MS pour un DBE donné ont été tracés avec une fenêtre m/z de 0,005, soit une erreur en masse en moyenne inférieure à 2 ppm. Cette première étape a permis de vérifier la qualité de la séparation UHPLC puisque la quasi-totalité des composés azotés contenus dans les échantillons purs ont effectivement été élués avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 10 et environ 50. D'autre part, elle a également permis d'extraire les segments de temps

de rétention correspondant à l'élution des composés pour chaque degré d'alkylation (nombre d'atomes de carbone) pour les DBE d'intérêt.

Dans un second temps, les EIM (*Extracted Ion Mobilogram*) de chacun des ions identifiés ont été tracés pour la fenêtre de temps de rétention déterminée précédemment, une fenêtre m/z de 0,005 et une erreur en masse maximale de 2 ppm pour chaque degré d'alkylation des composés. Enfin, les EIM obtenus ont été lissés via un algorithme Gaussien fixé à 0,01.

Des travaux antérieurs développés par l'équipe de Carlos Afonso (COBRA, Rouen) ont montré que la largeur à mi-hauteur du pic (*Full-Width at Half-Maximum, FWHM*) était proportionnelle au nombre d'isomères contenus sous ce pic [1]. De plus, la valeur de mobilité mesurée K_0 a également été utilisée comme descripteur puisqu'un potentiel décalage de mobilité entre deux échantillons pour un ion donné est caractéristique d'une différence structurale entre les échantillons [2]. Sur cette base, ces descripteurs macroscopiques ont été extraits au cours de cette étude.

Afin d'aller au-delà des descripteurs macroscopiques, l'apport de la chromatographie liquide a été évalué. Cette technique est hautement performante pour séparer différents isomères au sein d'un mélange complexe de faible alkylation tel que présenté en Figure 206. En effet, l'EIC obtenu pour le composé $C_{18}H_{23}N_1$ (DBE 8, ESI(+)) fait clairement état de la présence de différents isomères, qui déjà, n'ont pu être totalement séparés chromatographiquement du fait de la complexité de la matrice. Une observation similaire est réalisée pour le composé $C_{17}H_{13}N_1$ (DBE 12, ESI(-)) pour lequel la séparation nette de deux isomères est également présentée en Figure 206.



Figure 206. EIC obtenus pour le DBE 8 en ESI(+) et le DBE 12 en ESI(-) mettant en évidence des distributions d'isomères de faible alkylation

La chromatographie liquide seule trouve néanmoins ses limites dans le cas de composés très alkylés et donne lieu à un seul pic non résolu contenant probablement de nombreux isomères, comme visible en Figure 207. Dans ce cas, l'utilisation de la mobilité ionique en mode haute résolution (obtenu en réduisant uniquement la gamme de mobilité considérée, 0,9-1,1

 $V \cdot S/cm^2$ dans un premier temps pour cet exemple) pourrait permettre de pallier partiellement à ce problème. Ainsi, les temps de rétention des larges pics chromatographiques non résolus ont été segmentés en un nombre variable de segments de longueur fixée en fonction de la largeur du pic chromatographique. De nouveaux EIM ont ensuite été tracés pour chacun des segments de rétention considérés pour un m/z donné et ont permis d'observer différentes distributions. Ces distributions correspondant au même m/z mais différant par leur temps de rétention et leur valeur de mobilité sont caractéristiques de la présence de différents isomères.



Figure 207. Segmentation d'un EIC donnant lieu à différentes distributions d'EIM

De plus, le principe de séparation de la technique de mobilité ionique utilisée ici repose sur le fait que les structures compactes sont éluées plus rapidement que les structures moins compactes et ont donc des valeurs de mobilité plus faibles. Les deux distributions les plus diamétralement opposées (plus grande différence de mobilité) pour un m/z donné ont été comparées par le biais des descripteurs usuels (FWHM, mobilité) et leurs aires ont également été comparées afin d'évaluer la proportion de structures compactes et non-compactes.

Afin de vérifier la validité de la comparaison des aires, les aires des EIC ont été comparées aux aires des EIM pour s'assurer qu'un nombre d'ions similaire était contenu dans la trappe et donc que des tendances similaires étaient observées entre les EIC et les EIM pour une même charge à iso-segment de rétention. Ces comparaisons sont visibles pour les différentes charges en Figure 208.



Figure 208. Comparaison des aires observées pour les segments (A) en considérant l'EIC ou (B) l'EIM du composé $C_{25}H_{35}N_1$

Afin de vérifier la présence des deux structures, des expériences MS/MS ont été réalisées en intégrant différents segments de temps de rétention d'un même rapport m/z. Un exemple de spectres de fragmentation obtenus pour les deux segments pour le composé $C_{25}H_{35}N_1$ (DBE 9, Carbazoles) est présenté en Figure 209. Ainsi, les ions fragments obtenus pour le segment 11,9-12,3 min sont caractéristiques de la fragmentation successive de motifs –CH₂ et donc de la présence de longues chaînes alkyl et par conséquent de structures non compactes. De même, les ions fragments obtenus pour le segment 12,7-13,1 min ne laissent pas penser à une fragmentation successive de motifs –CH₂ mais plutôt à la perte d'un cycle naphténique par exemple et serait donc plus caractéristique d'une structure compacte.



Figure 209. Spectres de fragmentation obtenus pour le composé C₂₅H₃₅N₁ (*m/z* 348,2696, DBE 9) pour l'échantillon EBVGO en fonction du segment de temps de rétention considéré

2.2. Caractérisation des composés azotés basiques

Comme précisé précédemment, la caractérisation des composés azotés basiques s'est focalisée sur l'étude des composés de DBE 6, DBE 8 et DBE 13 et est détaillée ci-dessous.

2.2.1. Descripteurs macroscopiques

Afin d'évaluer la répétabilité des mesures, chaque échantillon a été injecté 3 fois et ses analyses ont été retraitées indépendamment. Les valeurs de mobilité et FWHM présentées cidessous correspondent donc à la moyenne des 3 analyses et l'écart type associé est également tracé sur les graphiques.

2.2.1.1. Mobilité mesurée

L'évolution de la mobilité $1/K_0$ mesurée pour chaque nombre d'atomes de carbone considéré (variant entre 12 et 52) pour chacun des DBE et pour tous les échantillons est présentée en Figure 210.



Figure 210. Evolution de la mobilité mesurée en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour chacun des échantillons.

Quel que soit le DBE considéré, la mobilité évolue globalement de façon linéaire en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule indiquant qu'il n'existe pas de décalage de mesure de la mobilité entre échantillons. Pour de forts degrés d'alkylation (#C > 40), la mesure de mobilité pour le DBE 13 s'éloigne de la courbe de tendance linéaire mais l'évolution en fonction du nombre d'atomes de carbone reste néanmoins proportionnelle au #C considéré. De plus, de très faibles barres d'erreurs sont observées témoignant d'une bonne répétabilité de mesure entre les 3 injections et ce quel que soit l'échantillon.

Ce premier descripteur ne semble donc pas être en mesure d'apporter des informations pertinentes sur les échantillons dans les conditions d'analyse et de résolution considérées ici.

2.2.1.2. Largeur à mi-hauteur mesurée

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des différentes charges (EBVGO, HCGO, SRVGO [VGO 5] et MIX) ont été comparées pour chacun des DBE considérés.



Figure 211. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour les différentes charges.

Pour le DBE 6, l'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du nombre d'atomes de carbone est très similaire quel que soit la charge considérée jusqu'au nombre d'atomes de carbone 23. Ensuite, l'échantillon HCGO présente des valeurs de FWHM légèrement inférieures à celles des autres échantillons ce qui serait caractéristique d'une teneur isomérique réduite. Les échantillons EBVGO et MIX ont des distributions similaires du fait de la composition du mélangé analysé (pour rappel, 50% EBVGO + 50% SRVGO). L'échantillon SRVGO ne présente pas de caractéristique singulière.

Pour le DBE 8, les distributions obtenues sont davantage différentes en fonction de la charge. En particulier, les échantillons SRVGO et HCGO ont des teneurs isomériques supérieures aux échantillons EBVGO et MIX uniquement pour de faibles degrés d'alkylation (C17-C25) puis la tendance s'inverse puisque ces derniers ont des largeurs à mi-hauteur supérieures à partir de C25. Ainsi, les échantillons SRVGO et HCGO seraient plus riches en isomères peu alkylés (C25) tandis-que les échantillons EBVGO et MIX seraient plus riches en isomères très alkylés.

A nouveau, les distributions obtenues sont très similaires entre les charges jusqu'à un degré d'alkylation moyen (C30) pour le DBE 13. Au-delà, le même classement EBVGO > MIX > SRVGO > MIX est observé en terme de contenu isomérique.

Ainsi, aucune différence significative n'est observée entre les différentes charges à faible degré d'aromaticité (DBE 6) tandis-que les échantillons EBVGO et MIX se détachent progressivement des échantillons HCGO et SRVGO au fur et à mesure que le degré d'aromaticité augmente (DBE 8 puis DBE 13). La signature isomérique des procédés serait donc davantage visible pour de grands degrés d'aromaticité et le procédé EBVGO produirait des charges très riches en isomères tandis-que le procédé HCGO produirait des charges plus pauvres en isomères. Ceci pourrait potentiellement expliquer la réactivité particulière de l'échantillon EBVGO.

Le même travail a été réalisé pour les différents effluents ainsi que la charge correspondante de type SRVGO (VGO 8) et est visible en Figure 212.



Figure 212. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les DBE 6, 8 et 13 en ESI(+) pour les différentes effluents et la charge correspondante.

A nouveau, aucune différence significative n'est observée entre les effluents et la charge pour le DBE 6. En revanche, des différences sont observées entre la charge et les effluents pour le DBE 8. Une inflexion est observée autour de C22 pour la charge et il peut être noté que cette inflexion était également visible pour l'autre SRVGO étudié précédemment en Figure 211. La largeur à mi-hauteur des effluents est plus élevée que celle observée pour la charge à isonombre d'atomes de carbone à partir de C22. De plus, la largeur à mi-hauteur de ces effluents diminue de façon proportionnelle à la conversion en hydrodésazotation (voir Tableau 30). Deux hypothèses pourraient expliquer cet enrichissement en isomères pour les effluents : soit étant dûs à des produits d'hydrotraitement issus de composés plus aromatiques (ex : la double hydrogénation d'un composé de DBE 10 donnerait lieu à un composé de DBE 8 au cours de l'hydrotraitement qui donnerait lieu à une plus grande diversité isomérique. En ce qui concerne le DBE 13, le même phénomène est observé mais à partir d'un degré d'alkylation très élevé (C38) renforçant les deux hypothèses précédentes.

2.2.2. Apport de la combinaison chromatographie liquide et mobilité ionique

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation structurale des composés azotés basiques, le type de structures présent dans chacune des charges a été étudié par le biais de la combinaison des EIC et des EIM : l'intégration des EIM sur différents segments de temps de rétention pour un ion donné a ainsi été effectuée. Les aires présentées ci-dessous ne doivent pas être considérées d'un point de vue purement quantitatif mais plutôt qualitatif permettant d'extraire des tendances et de comparer les types de structures observés pour un échantillon donné.

A titre d'exemple, les valeurs de sections efficaces de collision mesurées pour les différents échantillons (charges et effluents) pour le composé $C_{33}H_{44}N_1$ (DBE 13) sont présentées dans le Tableau 32. Une différence significative d'environ 7 Å² est observée entre les différents segments considérés, confirmant une nouvelle fois la différence de structures observées. De plus, des valeurs de CCS plus faibles sont observées pour le segment 8,6-9,4 min ce qui est cohérent avec l'hypothèse de structures plus compactes tandis-que des valeurs de CCS plus élevées sont observées pour le segment 10,4-11,0 min correspondant à des structures non compactes. Enfin, des différences sont également observées entre les échantillons pour un même segment de rétention et notamment pour le segment non-compact (4 Å² de différence entre l'EBVGO et les effluents par exemple) indiquant deux possibles types de structures non compactes. Néanmoins, des réplicats devraient être considérés afin d'obtenir une valeur moyenne de CCS ainsi que l'écart type associé.

Fahantillan	DBE 13 , C ₃₃ H ₃₄ N ₁			
Echantinon	8,6-9,4 min	10,4-11,0 min		
EBVGO	219,3 Ų	227,1 Ų		
MIX	217,6 Ų	224,8 Ų		
HCGO	218,3 Ų	225,0 Ų		
SRVGO	217,6 Ų	225,1 Ų		
HDT 1	217,0 Ų	222,0 Ų		
HDT 2	217,0 Ų	223,9 Ų		
HDT 3	218,8 Å ²	223,2 Å ²		

Tableau 32. V	aleurs de sections	s efficaces de	e collisions	mesurées pour	le DBE 13,	C33H44N1
---------------	--------------------	----------------	--------------	---------------	------------	----------

2.2.2.1. Analyse des charges

La Figure 213A présente la comparaison des aires obtenues pour des composés de DBE 6 de même m/z élués sur différents segments de temps de rétention, et ce pour trois degrés d'alkylation différents C₁₉H₂₉N₁ (C₉, soit 9 carbones supplémentaires sur la tête de famille) C₂₆H₄₃N₁ (C₁₆, soit 16 carbones supplémentaires) et C₃₃H₅₇N₁ (C₂₃, soit 23 carbones supplémentaires). Les points colorés en bleu correspondent à des structures assez compactes de mobilité mesurée plus faible que les points colorés en jaune qui correspondent à des structures moins compactes dont la mobilité mesurée est plus élevée. Il peut être noté que généralement ces structures compactes sont également éluées chromatographiquement avant les structures moins compactes mais ceci n'est pas vrai dans le cas de composés très alkylés tel que le composé C₃₃H₅₇N₁ puisque les structures non compactes ont été éluées avant (11,5-12,1 min, mobilité moyenne égale à 1,15) les structures compactes (13,5-14,1 min, mobilité moyenne égale à 1,14). Ceci peut être attribué à la sélectivité de la phase stationnaire choisie pour cette étude (Phenyl-Hexyl) qui fait intervenir des mécanismes d'interactions hydrophobes (séparation selon la polarité et donc en fonction du degré d'alkylation) mais également des mécanismes de π stacking. En comparaison, les mobilités observées pour les deux segments chromatographiques sont respectivement égales à 0,83 (3,1-3,6 min) et 0,85 (4,5-5,3 min) pour le composé C₁₉H₂₉N₁ et à 0,99 (7,6-8,3 min) et 1,03 (10,0-10,7 min) pour le composé $C_{26}H_{43}N_1$.



Figure 213. (A) Comparaison des types de structures de DBE 6 présentes dans les différentes charges à différents degrés d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux types de structures.

A faible degré d'alkylation (C₉), il existe davantage de structures non-compactes au sein des échantillons EBVGO et MIX tandis-qu'une proportion plus équilibrée de structures noncompactes et compactes est visible pour les échantillons HCGO et SRVGO. Lorsque le degré d'alkylation augmente (C_{16}), la proportion de structures non-compactes augmente à nouveau étant donné que le nombre de chaînes alkyl présentes sur la molécule augmente. A nouveau, les échantillons EBVGO et MIX ont des teneurs en structures non-compactes plus élevées que les échantillons HCGO et SRVGO. Il peut également être noté que les teneurs en structures compactes restent fixes quel que soit la charge considérée et que seules les teneurs en structures non-compactes varient. Enfin, à haut degré d'alkylation (C23), la proportion de structures compactes augmente ce qui pourrait laisser penser que les chaînes alkyl dans ces structures se trouveraient plutôt sous forme de plusieurs chaînes courtes plutôt que sous forme de longues chaînes alkyl qui correspondent davantage à des structures non-compactes du fait de l'encombrement stérique important qu'elles génèrent. Cette augmentation de structures compactes par rapport aux structures non-compactes est particulièrement visible pour les échantillons EBVGO et HCGO. Ces résultats sont assez surprenants pour l'échantillon MIX (pour rappel, 50% EBVGO + 50% SRVGO), dont la teneur isomérique est davantage proche de l'EBVGO que du SRVGO pour des degrés d'aromaticité faibles à modérés tandis-qu'elle serait plus proche de celle du SRVGO à plus haut degré d'aromaticité.

L'aire des pics étudiée permet d'évaluer l'intensité des isomères (teneur isomérique) correspondant à chaque type de structure et l'analyse de la largeur à mi-hauteur permet quant à elle d'évaluer le nombre d'isomères contenus au sein des pics, et par conséquent, la diversité isomérique de l'échantillon, visible en Figure 213B. Ainsi, la diversité isomérique des charges semble similaire à faible degré d'alkylation (C9) pour les deux types de structures bien que la

charge SRVGO semble être légèrement plus riche. Lorsque l'on augmente le degré d'alkylation (C_{16}), une augmentation logique du nombre d'isomères non-compacts est visible puisque davantage de chaînes alkyl entraîne une augmentation du nombre de branchements et de positionnements des chaînes possibles. Enfin, une augmentation du nombre de structures compactes est visible à haut degré d'alkylation (C_{23}) indiquant qu'un ré-arrangement des chaînes alkyl (branchements) peut-être suspecté et confirme l'hypothèse précédente de nombreuses chaînes alkyl courtes plutôt qu'un faible nombre de longues chaînes alkyl.

Afin d'évaluer l'impact du degré d'aromaticité sur l'évolution des types de structures, la Figure 214A présente l'évolution des aires différentes structures pour les 3 DBE d'intérêt à iso-degré d'alkylation (C₁₆, soit 16 atomes de carbone supplémentaires sur toutes les molécules).



Figure 214. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les charges en fonction du DBE à iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux types de structures.

Ainsi, l'augmentation du degré d'aromaticité du DBE 6 au DBE 8 se traduit uniquement par une augmentation très faible des structures compactes, tandis-que le passage du DBE 8 au DBE 13 s'accompagne d'une augmentation plus franche des structures compactes. Des comportements singuliers sont alors observés à DBE 13 pour chaque type de charge : l'échantillon EBVGO contient sensiblement plus de structures compactes, l'échantillon MIX contient davantage de structures non-compactes, l'échantillon HCGO contient équitablement des structures compactes et non-compactes tandis-que l'échantillon SRVGO contient bien davantage de structures non-compactes. A nouveau, la teneur isomérique de l'échantillon MIX se rapproche de celle du SRVGO uniquement à haut degré d'aromaticité. En effet, le SRVGO avait jusque là une proportion relativement faible de structures noncompactes en comparaison avec les autres charges aux DBE 6 et 8 mais la tendance s'inverse ici à DBE 13. Il peut alors être supposé que la teneur isomérique des SRVGO s'enrichit au fur et à mesure que l'aromaticité et l'alkylation croissent tandis-que les EBVGO sont naturellement plus riches en isomères notamment de type non-compacts à faible degré d'aromaticité et d'alkylation puis ceci se stabilise à plus haut degré d'aromaticité.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur des différents composés en fonction de la structure considérée est présentée en Figure 214B. Ainsi, pour le DBE 6, les largeurs à mi-hauteur de toutes les charges sont relativement similaires à l'exception de l'échantillon SRVGO pour lequel la largeur à mi-hauteur du pic correspondant aux structures compactes est sensiblement plus élevée et pour l'échantillon MIX au sein duquel la largeur à mi-hauteur des structures non-compactes est également légèrement plus élevée. Ceci signifie alors que l'échantillon SRVGO a une diversité isomérique plus importante que les autres charges en structures compactes tandis-que l'échantillon MIX contiendrait davantage de types de structures non compactes. En ce qui concerne le DBE 8, toutes les charges ont des largeurs à mi-hauteur similaires quel que soit la structure considérée, mais il peut être noté que les structures de type non-compactes sont présentes sous un plus nombre plus important d'isomères que les structures compactes. Ceci est cohérent avec l'augmentation du DBE. Enfin, un plus grand nombre d'isomères de structures compactes est visible pour le DBE 13 quel que soit la charge, ce qui est à nouveau cohérent avec la nouvelle augmentation du DBE. L'échantillon HCGO semble présenter une diversité isomérique légèrement plus importante que les autres charges tandis-que l'échantillon SRVGO présente une diversité isomérique moins importante à haut degré d'aromaticité mais ceci n'est pas visible à faible (DBE 6) ou moyen (DBE 8) degré d'aromaticité.

2.2.2.2. Analyse des effluents

L'impact de l'aromaticité sur le type de structures présentes dans les effluents a également été évalué et est présenté en Figure 215. Pour rappel, l'HDT 1 fait référence à l'effluent le moins hydrotraité, et l'HDT 3 fait référence à l'effluent le plus hydrotraité et les points colorés en bleu correspondent à des structures assez compactes et points colorés en jaune à des structures moins compactes.



Figure 215. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les effluents en fonction du DBE à iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux types de structures.

Dans un premier temps, l'évolution des aires des structures compactes et non compactes est visible en Figure 215A. Quel que soit le DBE considéré, il peut être noté que l'aire des deux types de structures diminue de manière assez linéaire en fonction de l'hydrotraitement. En terme de composition, la prédominance de structures non compactes au sein du DBE 6 est à nouveau visible quel que soit l'effluent considéré, de même que l'augmentation de la proportion de structures compactes lorsque l'on s'intéresse au DBE 8. On observe en revanche une proportion plus importante de structures compactes pour le DBE 13, ce qui est cohérent au vu de la valeur assez élevée du DBE. De plus, si l'on s'intéresse à présent à l'évolution des aires au cours de l'hydrotraitement, les structures compactes sont éliminées bien moins rapidement que les structures non-compactes pour les DBE 6 et 8. Ceci indiquerait que les structures compactes de DBE 6 et 8 sont plus réfractaires à l'hydrotraitement que les structures non compactes. Le comportement est opposé pour les structures de DBE 13 puisque les structures non compactes sont éliminées moins aisément que les structures compactes.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur des pics des différents effluents pour nos DBE d'intérêt est présentée en Figure 215B. De plus grands nombres d'isomères non-compacts sont identifiés au sein des effluents pour les DBE 6 et 8 quel que soit l'effluent considéré, de plus les largeurs à mi-hauteur sont relativement similaires entre les différents effluents. Etant donné que les structures compactes sont peu éliminées au cours de l'HDT, il n'est pas surprenant que le nombre d'isomères présent reste stable. En revanche, en ce qui concerne les structures non compactes, ceci pourrait potentiellement être caractéristique de l'élimination préférentielle d'un faible nombre d'isomères non-compacts et non pas de l'ensemble des structures non compactes ce qui maintient le nombre d'isomères assez constant. L'évolution de la largeur à mi-hauteur des structures de DBE 13 est assez surprenante. En effet, le nombre

d'isomères contenu dans tous les effluents est identique pour les structures compactes mais celui-ci augmente de façon très significative au sein de l'HDT 3 pour les structures noncompactes. En l'absence de réplicats, il est difficile de conclure sur la pertinence de ce résultat atypique.

2.3. Caractérisation des composés azotés neutres

Les EIC correspondant aux DBE 9, 10 et 12 des composés azotés neutres ont ensuite été extraits et leur analyse est discutée ci-après. Pour rappel, les composés de DBE 9 et DBE 10 ont été mis en avant au cours des analyses FT-ICR/MS par leur teneur relativement importante au sein des effluents par rapport à la charge et soupçonnés d'être soit réfractaires à l'hydrotraitement, soit des produits de l'hydrogénation de composés plus aromatiques. Les intensités relatives des composés de DBE 12 semblaient quant à elles relativement similaires entre la charge et les effluents indiquant un potentiel caractère réfractaire.

2.3.1. Descripteurs macroscopiques

2.3.1.1. Mobilité mesurée

L'évolution de la mobilité $1/K_0$ a été tracée en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les DBE 9, 10 et 12 identifiés en ESI(-) et est présentée en Figure 216.



Figure 216. Evolution de la mobilité mesurée en fonction du nombre d'atomes de carbone de la molécule pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour chacun des échantillons.

La mobilité évolue à nouveau linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone malgré une légère inflexion respectivement autour de C25 pour le DBE 9, C27 pour le DBE 10 et C30 pour le DBE 12. Les mesures sont répétables quel que soit l'échantillon et le DBE considérés. A nouveau, la valeur de mobilité ne semble pas être un descripteur pertinent pour extraire des différences entre les échantillons.

2.3.1.2. Largeur à mi-hauteur mesurée

Les largeurs à mi-hauteur (FWHM) des différentes charges (EBVGO, HCGO, SRVGO et MIX) sont présentées en Figure 217.



Figure 217. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour les différentes charges.

En comparaison avec celles obtenues en ESI(+), la distribution de la largeur à mi-hauteur des différentes charges en fonction du nombre d'atomes de carbone est assez singulière. En effet, elle n'évolue pas de manière linéaire avec le nombre d'atomes de carbone mais présente un maximum local autour de C24, C26 et C30 respectivement pour les DBE 9, 10 et 12 puis diminue à nouveau. De même, il existe peu de différences entre les différentes charges mais des tendances peuvent tout de même extraites : la charge HCGO a une plus faible teneur isomérique, proche de celle de la charge SRVGO tandis-que les teneurs isomériques des charges EBVGO et MIX sont globalement plus importantes. Ceci est cohérent avec les conclusions obtenues précédemment lors de l'étude des composés azotés basiques et confirme les signatures isomériques des procédés proposées malgré de plus faibles différences observées concernant les composés azotés neutres.

La même distribution singulière est observée pour la charge processée au cours de l'hydrotraitement et est conservée dans les individus hydrotraités, comme visible en Figure 218.



Figure 218. Evolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) en fonction du nombre d'atomes de carbone pour les DBE 9, 10 et 12 en ESI(-) pour les différentes effluents et la charge correspondante.

Différents comportements sont alors observés en fonction du DBE. En ce qui concerne le DBE 9, une très légère différence entre les effluents et la charge est observée au niveau du maximum de FWHM observé (soit C24). En particulier, les effluents semblent avoir une teneur isomérique légèrement supérieure à celle de la charge qui pourrait être caractéristique de la formation de produits de DBE 9 issus de l'hydrogénation de composés plus aromatiques.

En revanche, aucune différence n'est observée entre la charge et les effluents pour le DBE 10 indiquant que ces composés semblent particulièrement réfractaires puisque la teneur isomérique des effluents est identique à celle de la charge et ce quel que soit le degré d'hydrotraitement. Enfin, une différence significative est observée entre la charge et les effluents pour les composés de DBE 12. En effet, la teneur isomérique de la charge est supérieure ou similaire à celle des effluents jusqu'à C28 puis diminue tandis-que la teneur isomérique des effluents augmente jusqu'à environ C35. A nouveau, cette augmentation de teneur isomérique pourrait être reliée à un enrichissement des composés de DBE 12 via l'hydrogénation de composés plus aromatiques (DBE 15 par exemple).

2.3.2. Apport de la combinaison chromatographie liquide et mobilité ionique

A titre d'exemple, les valeurs de sections efficaces de collision mesurées pour les différents échantillons (charges et effluents) pour le composé C₂₇H₃₆N₁ (DBE 10) sont présentées dans le Tableau 33. Il peut être noté que pour les composés azotés neutres, les structures compactes sont éluées chromatographiquement avant les structures moins compactes, ce qui n'était pas le cas lors de l'analyse des composés azotés basiques en raison de différences de rétention des composés. Une différence significative d'environ 10 Å² est observée entre les différents segments considérés, confirmant une nouvelle fois la différence de structures observées. De plus, des valeurs de CCS plus faibles sont observées pour le segment 13,6-14,1 min ce qui est cohérent avec l'hypothèse de structures plus compactes tandis-que des valeurs de CCS plus élevées sont observées pour le segment 12,3-12,8 min correspondant à des structures non compactes. Enfin, de légères différences sont également observées entre les échantillons pour un même segment de rétention indiquant des différences de conformation entre les échantillons. Au vu des faibles écarts, une différence davantage liée à la position et longueur des chaînes alkyl est supposée. De nouveau, des réplicats devraient être considérés afin d'obtenir une valeur moyenne de CCS ainsi que l'écart type associé pour rationaliser ces faibles différences entre échantillons.

Fahantillan	DBE 10, C ₂₇ H ₃₆ N ₁			
Echantinon	12,3-12,8 min	13,6-14,1 min		
EBVGO	212,9 Ų	201,5 Ų		
MIX	211,8 Å ²	201,3 Ų		
HCGO	211,9 Ų	201,7 Ų		
SRVGO	212,2 Ų	200,6 Ų		
HDT 1	210,6 Ų	201,3 Ų		
HDT 2	212,8 Ų	200,9 Ų		
HDT 3	209,2 Ų	200,4 Ų		

Tableau 33. Valeurs de sections efficaces de collisions mesurées pour le DBE 10, C₂₇H₃₆N₁

2.3.2.1. Analyse des charges

Etant donné que les valeurs de largeur à mi-hauteur des composés azotés neutres sont particulièrement intenses autour de la gamme C25-C30, il a été décidé de se concentrer sur ces degrés d'alkylation particuliers.

L'impact du degré d'aromaticité sur le type de structures présentes dans les charges pour le degré d'alkylation C_{13} est présenté en Figure 219. Les trois degrés d'aromaticité considérés sont DBE 9 (soit $C_{25}H_{35}N_1$), DBE 10 ($C_{27}H_{36}N_1$) et DBE 12 ($C_{29}H_{37}N_1$). Les structures compactes correspondent aux points colorés en rouge et les structures non compactes aux points colorés en vert. Ainsi, les structures compactes de DBE 9 et 10 de mobilité respectives 0,933 et 0,969 sont éluées chromatographiquement plus tard que les structures non compactes dont les mobilités sont respectivement égales à 0,963 et 1,022. Les structures compactes de DBE 12 sont en revanche éluées avant leurs équivalents non-compacts dont les mobilités sont respectivement égales à 1,007 et 1,038.



Figure 219. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les charges en fonction du DBE à iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux types de structures.

La proportion de structures compactes et non compactes au sein des charges est assez équilibrée pour les composés de DBE 9 avec une proportion légèrement supérieure de structures non compactes. En particulier, les échantillons SRVGO et MIX ont une proportion de structures non compactes plus élevée en comparaison avec les autres échantillons. Pour le DBE 10, les structures compactes sont majoritaires au sein de la plupart des charges du fait de l'addition supposée d'un cycle naphténique par rapport au DBE 9 à iso-alkylation. Néanmoins, la charge HCGO a une teneur isomérique très faible et une proportion équilibrée structures compactes particulièrement importante. Enfin, des proportions similaires compactes sont observées pour le DBE 12 pour toutes les charges. La légère pré-dominance de structures non compactes peut néanmoins être notée pour les échantillons SRVGO et MIX tandis-que la charge HCGO contient légèrement plus de structures compactes.

La diversité isomérique des charges a une nouvelle fois été évaluée par le biais de la largeur à mi-hauteur, présentée en Figure 219B. Le nombre de structures compactes supposées dans les charges est très similaire à DBE 9 et davantage de structures non-compactes sont présentes, ce qui est assez cohérent du fait du grand nombre de ré-arrangements structuraux possibles pour les structures non-compactes que pour les structures compactes pour ce DBE faible. L'augmentation du degré d'aromaticité du DBE 9 au DBE 10 s'accompagne par un plus grand nombre de structures compactes ainsi que lors du passage du DBE 10 au DBE 12. Le faible nombre d'isomères observé au DBE 10 pour la charge HCGO peut être mentionné, de même que l'augmentation de ce nombre au DBE 12. La charge HCGO serait ainsi plus riche et plus concentrée en isomères très aromatiques tandis-que sa diversité et sa teneur isomériques seraient plus faibles. Le comportement inverse est observé pour la charge EBVGO puisque cette dernière semble contenir davantage d'isomères différents de faible aromaticité et une proportion d'isomères/diversité isomérique plus faible à plus grande aromaticité.

2.3.2.2. Analyse des effluents

L'impact de l'aromaticité sur le type de structures présentes dans les effluents a également été évalué et est présenté en Figure 220. Pour rappel, l'HDT 1 fait référence à l'effluent le moins hydrotraité et l'HDT 3 fait référence à l'effluent le plus hydrotraité et les points colorés en rouge correspondent à des structures assez compactes et points colorés en bleu à des structures moins compactes. Le principal enjeu de l'analyse des structures azotées neutres consiste à essayer d'évaluer si les structures visibles par FT-ICR/MS sont des structures particulièrement réfractaires et non éliminées au cours du procédé d'hydrotraitement ou bien si leur augmentation est due à l'hydrogénation de composés plus aromatiques qui enrichiraient les teneurs des DBE 9, 10 et 12.



Figure 220. (A) Comparaison du type de structures présentes dans les effluents en fonction du DBE à iso-degré d'alkylation. (B) Comparaison de la largeur à mi-hauteur mesurée pour les deux types de structures.

Des structures non compactes de DBE 9 sont identifiées en plus grandes proportions en Figure 220A quel que soit l'effluent considéré qui seraient potentiellement des produits d'hydrotraitement issus de l'hydrogénation de composés plus aromatiques tels que les benzocarbazoles de DBE 12 ou les dibenzocarbazoles de DBE 15 (voir Figure 198). En ce qui concerne le DBE 10, les proportions de structures non compactes sont plus importantes que les structures compactes pour les effluents HDT 1 et HDT 2 mais ceci n'est pas le cas pour l'effluent HDT 3 au sein duquel une proportion équilibrée des deux types de structures est présente. Enfin, davantage de structures non compactes sont identifiées dans l'effluent HDT 1 pour le DBE 12, mais à nouveau une proportion équilibrée de structures compactes et non compactes est identifiée dans les effluents HDT 2 et HDT 3. Il peut alors être supposé que des produits d'hydrotraitement non compacts pourraient être identifiés uniquement au sein de l'effluent HDT 1. En terme d'évolution des structures au cours de l'hydrotraitement, les structures de DBE 9 semblent être aisément éliminées au cours de l'hydrotraitement et ne seraient donc pas des structures réfractaires mais plutôt des produits d'hydrotraitement de composés plus aromatiques. Les structures compactes de DBE 10 sont en revanche non éliminées puisqu'aucune différence n'est visible entre l'effluent HDT 2 et l'effluent HDT 3. Ceci indiquerait alors que ces structures seraient également potentiellement issues de l'hydrogénation de composés plus aromatiques (type benzocarbazoles, voir Figure 198) mais les structures compactes deviendraient ensuite réfractaires à l'hydrotraitement. En ce qui concerne le DBE 12, il n'existe pas de différence significative entre les effluents HDT 2 et 3 pour les structures non compactes et entre tous les effluents pour les structures compactes. Ceci indique que des produits d'hydrotraitement non compacts seraient également potentiellement présents dans l'effluent HDT 1 et seulement partiellement éliminés par la suite devenant réfractaires. Les structures compactes semblent réfractaires quel que soit l'effluent considéré.

En terme de diversité isomérique, celle-ci reste constante pour le DBE 9 que ce soit pour les structures compactes ou les structures non compactes. La diversité de structures non compactes possible est d'ailleurs particulièrement élevée. Ceci pourrait potentiellement être caractéristique de l'élimination préférentielle d'un faible nombre d'isomères non-compacts et non pas de l'ensemble des structures non compactes ce qui maintient le nombre d'isomères assez constant. Pour le DBE 10, un plus grand nombre d'isomères non compacts semble présent au sein de l'effluent HDT 2 de même qu'un plus faible nombre d'isomères compacts, caractéristique d'un potentiel ré-arrangement des structures au cours de l'hydrotraitement. Enfin, le nombre d'isomères à la fois compacts et non-compacts semble relativement stable pour le DBE 12 confirmant le potentiel caractère réfractaire de ces composés dans les effluents HDT 2 et HDT 3.

2.3.3. Fragmentation des composés : MS/MS

Afin de confirmer la présence de deux types de structures, des expériences MS/MS ont été réalisées avec une énergie de collision variable (mode stepping). Le mode Auto MS/MS a été activé permettant de fragmenter tous les composés d'intensité significative.

A nouveau, l'intégration des segments de rétention d'intérêt a été de grand intérêt. A titre d'exemple, le spectre MS/MS obtenu en intégrant l'ensemble du pic chromatographique correspondant au DBE 9, C_{25} (soit 13 unités -CH₂ supplémentaires par rapport à la molécule de DBE 9 classique) ainsi qu'un zoom sur les produits de fragmentation est visible en Figure 221B. Les produits de fragmentation sont systématiquement espacés de 14 Da ce qui correspond à une unité –CH₂ et confirme la possibilité d'une structure non compacte constituée de longues chaînes alkyl dont la fragmenterait donnerait lieu à ce type de fragments. Il peut également être noté que des produits sont identifiés jusqu'à la masse 180,0818 correspondant à la molécule C₁-Carbazole. Au-delà, aucun fragment n'a été identifié signifiant que la structure de la tête de famille carbazole n'a pas été fragmentée et semblerait relativement stable. De plus, les fragments les plus intenses correspondent aux composés C₂, C₃ et C₄-Carbazoles.



Figure 221. (A) Exemple de spectre de fragmentation annoté obtenu pour le composé C₂₅H₃₅N₁ (*m/z* 348,2696, DBE 9) pour l'échantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de fragmentation.

Si l'on intègre à présent le spectre en fonction des deux segments de temps de rétention identifiés précédemment comme correspondant aux structures compactes et non compactes, différents spectres de fragmentation sont observés. Les spectres de fragmentation obtenus pour les structures non compactes sont visibles en Figure 222 pour les différentes charges étudiées. Quelle que soit la charge considérée, les produits de fragmentation obtenus semblent similaires à ceux décrits précédemment, à savoir un espacement de 14 Da correspondant à la perte d'unités –CH₂. Les spectres de fragmentation diffèrent légèrement en fonction des charges, les fragments issus des charges SRVGO et HCGO semblant un peu plus intenses que ceux observés pour les charges MIX et EBVGO en comparaison avec l'intensité de l'ion parent. Les molécules contenues au sein de ces dernières seraient ainsi potentiellement plus stables puisqu'entraînant moins de fragmentation. Pour rappel, ces charges présentent les plus grandes quantités d'isomères non compacts. La faible réactivité de ces charges pourrait alors être expliquée par une grande teneur en isomères non compacts relativement stables.



Figure 222. Exemple de spectres de fragmentation obtenus pour le composé $C_{25}H_{35}N_1$ (*m/z* 348,2696, DBE 9) sur le segment de rétention correspondant aux structures non-compactes.

Si l'on s'intéresse à présent aux spectres de fragmentation obtenus pour le segment de rétention correspondant aux structures compactes présentés en Figure 223, le profil des produits de fragmentation est différent de celui observé pour les structures non compactes. Ceci confirme alors la présence des deux types de structures et l'importance des segments de rétention pour extraire toute l'information contenue au sein du pic chromatographique. En particulier, des fragments spécifiques correspondant aux molécules C₁, C₂, C₃ et C₄-Carbazoles sont particulièrement intenses. Ces produits de fragmentation font alors davantage penser à la fragmentation simultanée de plusieurs unités –CH₂ présentes dans une structure ramifiée.



Figure 223. Exemple de spectre de fragmentation obtenu pour le composé C₂₅H₃₅N₁ (*m/z* 348,2696, DBE 9) sur le segment de rétention correspondant aux structures compactes.

Le spectre de fragmentation obtenu en intégrant l'ensemble du pic chromatographique pour le composé $C_{27}H_{36}N_1$ (*m/z* 374,2853, DBE 10) pour la charge EBVGO est présenté en Figure 224. Un espacement de 14 Da est observé entre les différents produits de fragmentation et serait à nouveau caractéristique de la présence de longues chaînes alkyl.


Figure 224. (A) Exemple de spectre de fragmentation annoté obtenu pour le composé C₂₇H₃₆N₁ (*m/z* 374,2853, DBE 10) pour l'échantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de fragmentation.

Nous avions réalisé l'hypothèse que l'augmentation d'un DBE par rapport à la molécule Carbazole classique (DBE 9) se traduisait par un cycle naphténique à 6 carbones supplémentaire et donc que la molécule C₀-Carbazole de DBE 10 correspondrait à la masse 192,0818. Nous observons ici un fragment de masse 178,0662 ce qui indique que les molécules de DBE 10 correspondraient davantage à un arrangement de cycles à 5 carbones et non pas à 6 carbones. Un exemple de structure possible pour la molécule C₀-Carbazole de DBE 10 est présenté en Figure 225. Des expériences MS/MS davantage poussées et avec une énergie de fragmentation plus adaptée permettraient de confirmer l'existence de ce type de structures.



Figure 225. Exemple de structure C₀-Carbazole de DBE 10 possible correspondant au fragment 178,0662.

Le spectre de fragmentation obtenu en intégrant l'ensemble du pic chromatographique pour le composé $C_{29}H_{37}N_1$ (*m/z* 398,2853, DBE 12) pour la charge EBVGO est présenté en Figure 225. Le même espacement de 14 Da est observé entre les différents produits de fragmentation et serait à nouveau caractéristique de la présence de longues chaînes alkyl. Les produits majoritaires de fragmentation correspondent aux molécules C_2 , C_3 et C_4 -Benzocarbazole. La molécule C_0 -Benzocarbazole était supposée correspondre au *m/z* 216,0818 et des fragments



de rapports m/z inférieurs sont à nouveau identifiés. Ceci indique qu'une ouverture d'un cycle naphténique a probablement lieu expliquant la formation de ces fragments.

Figure 226. (A) Exemple de spectre de fragmentation annoté obtenu pour le composé C₂₉H₃₇N₁ (*m/z* 398,2853, DBE 12) pour l'échantillon EBVGO. (B) Zoom sur les produits de fragmentation.

En raison de la trop faible concentration des fractions, il n'a pas été possible de réaliser des expériences MS/MS exploitables concernant la charge et ses effluents.

3. Conclusion

Dans un premier temps, différents effluents issus de la même charge mais de tests catalytiques différents ont été comparés par le biais d'analyses ESI(+/-)-FT-ICR/MS. L'évolution de l'aromaticité et de l'alkylation de ces effluents a été suivie et a permis de mettre en avant des points intéressants. En effet, l'étude de l'évolution des composés azotés basiques au cours de l'hydrotraitement a montré la présence de produits potentiels d'hydrotraitement issus de l'hydrogénation soit de composés azotés basiques plus aromatiques ou bien de composés azotés neutres. Ces produits potentiels enrichiraient alors les familles peu aromatiques de type THQ Anilines Pyridines et Quinolines. L'analyse des évolutions observées pour les composés azotés neutres a mis en évidence la formation de produits d'hydrotraitement a également été attribuée à l'hydrogénation de molécules plus aromatiques de type benzocarbazoles ou dibenzocarbazoles sur la base des mécanismes supposés d'hydrotraitement partiel de ces molécules.

Afin d'aller plus loin dans la description de ces échantillons, deux méthodologies de couplage UHPLC-IM-QqToF ont été développées pour la caractérisation des composés azotés basiques par ESI(+) et des composés azotés neutres par ESI(-). Il peut être noté qu'à notre connaissance ces résultats constituent le premier couplage de ce type jamais réalisé sur des matrices pétrolières, qu'elles soient de type gazoles ou distillats sous vide. Dans le cadre de

ces travaux, cette étude s'est focalisée sur certains composés de DBE particuliers, tels que les composés azotés basiques de DBE 6, 8 et 13 et les composés azotés neutres de DBE 9, 10 et 12 en raison de leur potentiel caractère réfractaire à l'hydrotraitement et/ou leur possible formation au cours de l'hydrotraitement. Les conditions chromatographiques choisies ont permis d'éluer les composés sur une gamme d'atomes de carbone comprise entre C₁₂ et environ C₅₀. Pour une molécule carbazole de DBE 9, cette gamme s'étend de la molécule carbazole classique-C₀ (tête de famille) jusqu'à la molécule Carbazole-C₃₈ correspondant à l'addition de 38 atomes de carbone supplémentaires. Le tracé des Extracted Ion Mobilogram en fonction des temps de rétention des composés a permis d'extraire les descripteurs macroscopiques liés à la mobilité ionique usuels tels que la mobilité mesurée ou bien la largeur à mi-hauteur (FWHM). La comparaison des mobilités mesurées pour tous les échantillons pour les DBE d'intérêt en 3 réplicats a permis de valider la répétabilité à la fois de la séparation chromatographique et de la mesure de la mobilité. La mobilité mesurée s'est révélée évoluer linéairement en fonction du nombre d'atomes de carbone des molécules et aucune différence significative n'a été observée en fonction des échantillons. Ainsi, la comparaison des largeurs à mi-hauteur des échantillons a ensuite été réalisée. Elle a permis de mettre en avant la plus grande teneur isomérique de la charge EBVGO et par conséquent du mélange MIX en découlant en comparaison avec les autres charges SRVGO et HCGO quel que soit le DBE ou la polarité considérée (+/-). En particulier, la charge HCGO présente la plus faible teneur isomérique. Ces charges EBVGO et HCGO avaient déjà mises en avant dans le Chapitre 5 pour leur caractère atypique parmi les autres charges. Ces résultats confirment alors leur caractère atypique puisque ces dernières sont respectives relativement très riches et très pauvres en isomères par comparaison avec les charges de type SRVGO plus classiquement processées en raffinerie. Les outils mis en place au cours de cette étude pourraient ensuite être étendus à l'analyse d'effluents provenant de ces différentes charges (EBVGO, HCGO...) afin de rationaliser leur réactivité à l'hydrotraitement en fonction du type de structures identifiés. L'analyse des données obtenues pour les effluents a montré qu'une plus grande diversité isomérique était observée au sein des effluents pour les molécules de DBE 9 et de DBE 12 tandis-qu'aucune différence n'a été observée pour les molécules de DBE 10. Il a alors été supposé que l'enrichissement en isomères observé au sein des effluents pour les molécules de DBE 9 et DBE 12 était lié à la formation de produits d'hydrotraitement issus de l'hydrogénation de composés plus aromatiques qui augmentent la teneur en isomères initiale de l'effluent. Les composés de DBE 10 ont été supposés être particulièrement réfractaires à l'hydrotraitement puisqu'aucune différence en terme de contenu isomérique n'a été mise en avant.

Enfin, la segmentation des EIC obtenus a révélé la présence simultanée de deux types de structures au sein d'un même pic chromatographique. En effet, des structures davantage compactes de mobilité plus faible et des structures plutôt non compactes de mobilité plus importante ont été identifiées. Pour vérifier leur présence, des expériences MS/MS ont été réalisées et les différents spectres de fragmentation obtenus ont confirmé la présence des deux types de structures. De plus, les valeurs de CCS mesurées observées ont validé la présence de deux types de structures différentes. Les évolutions des différentes structures ont ensuite été tracées afin d'évaluer la quantité (Aire) et la diversité isomérique (*FWHM*) des structures

compactes et non compactes contenues dans les charges et les effluents. Ceci a permis de confirmer la présence de structures plus compactes pour les DBE les plus élevés de même que la présence majoritaire de structures non compactes pour les composés azotés neutres. En revanche, le suivi de l'évolution de ces structures au cours de l'hydrotraitement a montré que les espèces azotées neutres compactes sont réfractaires à l'hydrotraitement pour les DBE égaux à 10 et 12 tandis-que les espèces de DBE 9 semblent être plus aisément éliminées quelle que soit la structure considérée. En ce qui concerne les composés azotés basiques, les structures compactes sont plus réfractaires que les structures non compactes à faible DBE (DBE 6 et 8) tandis-que les structures non compactes sont à leur tour plus réfractaires à plus haut DBE (DBE 13).

Ainsi, la méthodologie développée au cours de ces travaux a permis d'établir et de valider la stratégie suivante pour l'analyse des composés azotés contenus dans les DSV :

- Analyse FT-ICR/MS de différentes charges et effluents afin de réaliser un premier screening des échantillons et de mettre en évidence des composés d'intérêt. Deux approches se profilent alors : la recherche des composés les plus réfractaires dans le cas d'effluents très fortement hydrotraités ou bien la recherche d'intermédiaires réactionnels pour améliorer notre compréhension des mécanismes d'hydrotraitement des composés azotés. Dans ce cadre, c'est la deuxième approche qui a été suivie.
- Analyse des échantillons par un couplage UHPLC-IM-QqToF pour permettre l'identification d'éléments structuraux pouvant avoir une influence sur la réactivité. En particulier, la largeur à mi-hauteur et la mobilité mesurée peuvent être utilisés en tant que descripteurs macroscopiques. Dans un second temps, l'intégration de différents segments de rétention permet la différenciation du type de structures identifié, à savoir compact ou non compact. Ces informations permettront d'une part d'essayer de relier la réactivité d'une charge au type de structure majoritaire qu'elle contient (descripteur supplémentaire) et d'autre part d'identifier les types de structures les plus réfractaires à l'hydrotraitement.

La combinaison des informations apportées par la FT-ICR/MS et la mobilité ionique permet alors d'identifier des éléments clés pouvant expliquer la réactivité des descripteurs azotés au cours de l'hydrotraitement, tels que leur DBE, leur alkylation, leur diversité isomérique ou encore le type de structures identifié majoritairement alors qu'à présent seules les propriétés macroscopiques des échantillons étaient utilisées.

4. Références

- [1] M. Farenc, B. Paupy, S. Marceau, E. Riches, C. Afonso, P. Giusti, Effective Ion Mobility Peak Width as a New Isomeric Descriptor for the Untargeted Analysis of Complex Mixtures Using Ion Mobility-Mass Spectrometry, Journal of the American Society for Mass Spectrometry 28 (2017) 2476–2482.
- [2] J. Le Maître, M. Hubert-Roux, B. Paupy, S. Marceau, C.P. Rüger, C. Afonso, P. Giusti, Structural analysis of heavy oil fractions after hydrodenitrogenation by high-resolution tandem mass spectrometry and ion mobility spectrometry, Faraday discussions 218 (2019) 417–430.

Conclusions générales et perspectives

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'améliorer la caractérisation moléculaire des composés azotés et soufrés contenus dans les distillats sous vide et ainsi, notre connaissance sur la réactivité de ces composés au cours de l'hydrotraitement, en s'appuyant sur le développement d'une méthodologie similaire sur coupes gazole de complexité moléculaire plus faible.

Une revue bibliographique nous a tout d'abord permis d'identifier les outils les plus adaptés pour répondre à cette problématique. En particulier, la spectrométrie de masse très haute résolution (FT-ICR/MS) s'est révélée être un outil de choix particulièrement adapté pour caractériser ces matrices. L'apport des techniques séparatives (GC, LC) a également été mis en avant pour réaliser un pré-fractionnement de ces échantillons en amont d'autres techniques d'analyses telles que la GC×GC-NCD, la GC×GC/HRMS ou encore la GC×GC-SCD. De plus, l'intérêt des outils chimiométriques tels que l'ACP, l'HCA, PARAFAC ou la MLR a clairement été démontré pour extraire des variables explicatives parmi les milliers de variables identifiées au cours des analyses FT-ICR/MS des gazoles et distillats sous vide.

23 gazoles issus de six procédés industriels différents ont alors été analysés par ESI(+), ESI(-) et APPI(+)-FT-ICR/MS en 6 réplicats. L'optimisation de la méthode d'analyse de ces composés a permis de développer une méthodologie rapide (8 minutes d'analyse), répétable (RSD moyen sur les 6 réplicats < 3%) et permettant l'identification fiable de centaines de composés azotés et soufrés (résolution supérieure à 700000 et erreur en masse en moyenne inférieure à 500 ppb). La comparaison des différents types de gazoles a permis de relier les données FT-ICR/MS aux caractéristiques macroscopiques des échantillons et d'obtenir des empreintes distinctes pour chaque type de gazole. Cette méthodologie a ensuite été utilisée pour suivre l'évolution des composés azotés et soufrés au cours de l'hydrotraitement et ainsi valider l'identification des composés les plus réfractaires à l'hydrotraitement tels que les carbazoles ou les dibenzothiophènes avec un détail non seulement sur leur aromaticité mais également sur leur degré d'alkylation. Des outils chimiométriques ont ensuite été utilisés avec une mise en forme inédite des données basée sur le DBE et le nombre d'atomes des composés permettant d'identifier directement les variables (composés) expliquant la variance entre les individus. En particulier, une fusion des données FT-ICR/MS issues de trois modes d'ionisation suivie d'une analyse PARAFAC a été réalisée en considérant trois modes : DBE, nombre d'atomes de carbone et échantillon. Cette approche constitue la première application de cet outil hautement performant dans le domaine pétroléomique, permettant de visualiser simultanément l'impact des composés azotés basiques, azotés neutres et soufrés sur la variance des individus.

Le potentiel de la FT-ICR/MS en tant qu'outil pseudo-quantitatif a ensuite été évalué par le biais de la comparaison des pseudo-concentrations obtenues par FT-ICR/MS avec les teneurs observées par GC×GC-NCD et GC×GC-SCD sur la base des 23 gazoles. Des analyses préliminaires de fractions ou de gazoles entiers par GC×GC/HRMS ont permis de développer des masques d'identification des composés azotés et soufrés en fonction du DBE des

composés allouant la comparaison directe avec les données FT-ICR/MS. Des modèles de prédiction ont ensuite été développés pour prédire les teneurs GC×GC-NCD et GC×GC-SCD à partir des concentrations FT-ICR/MS. Les réponses d'ionisation des composés azotés dans des matrices réelles et non pas sur molécules modèles ont ainsi été évaluées permettant de mettre en avant et de rationaliser les phénomènes de compétition d'ionisation entre les indoles et les carbazoles ou encore entre les composés azotés basiques. De même, l'influence des composés hydrocarbonés aromatiques et azotés sur l'ionisation des composés soufrés a également été démontrée. Ceci a alors permis d'apporter pour la première fois une information FT-ICR/MS pseudo-quantitative sur les composés azotés et soufrés dans les gazoles. De plus, ces résultats constituent une base méthodologique pour la rationalisation des rendements d'ionisation des composés azotés et soufrés au sein des distillats sous vide.

Sur la base de la méthodologie développée pour les matrices gazoles, 18 distillats sous vide issus de quatre procédés industriels différents ont à leur tour été analysés par ESI(+), ESI(-) et APPI(+)-FT-ICR/MS également en 6 réplicats avec à nouveau une méthode rapide (8 minutes), répétable (RSD < 5%) et fiable (résolution supérieure à 400000 et erreur en masse inférieure à 1 ppm). Les caractéristiques de chaque type de DSV ont été extraites et reliées à leurs propriétés macroscopiques. Deux études compréhensives ont ensuite été détaillées, portant sur l'évolution des composés soufrés et des composés hétéroatomiques au cours de l'hydrotraitement. En particulier, les analyses FT-ICR/MS ont permis d'évaluer l'impact de différents catalyseurs ou encore de différentes températures sur l'hydrotraitement de ces composés avec un détail jusque-là inédit sur l'aromaticité et l'alkylation de ces composés dans les DSV. L'apport des outils chimiométriques a une nouvelle fois été considérable pour extraire des variables d'intérêt parmi les milliers de composés identifiés en une seule analyse FT-ICR/MS en se focalisant sur les composés azotés et soufrés mais également en considérant les classes hétéroatomiques les plus abondantes.

Enfin, un couplage UHPLC-IM-QqToF a été mis en œuvre pour caractériser les fractions azotées issues de différents DSV. Ce couplage de type heart-cutting (HPLC-UHPLC-IM-Qq-ToF) est le premier jamais réalisé sur les matrices DSV. Les conditions chromatographiques choisies ont permis d'éluer les composés azotés sur une gamme d'atomes de carbone comprise entre environ C₁₀ et C₅₀ et d'extraire les mobilogrammes des ions correspondants. Un screening préliminaire réalisé par FT-ICR/MS avait permis d'identifier des DBE d'intérêt dans le cadre de l'hydrotraitement des azotés d'une charge et différents effluents et ces DBE ont été étudiés par le biais du couplage. Ainsi, des descripteurs macroscopiques de type mobilité mesurée et largeurs à mi-hauteur ont été extraits et évalués pour caractériser des charges et des effluents. Dans un second temps, l'évolution des structures compactes et non compactes identifiées au sein d'un même pic chromatographique a été suivie dans les charges et les effluents afin d'identifier les types de structures les plus réfractaires à l'hydrotraitement et de rationaliser la réactivité des différentes charges en fonction de leurs teneurs isomériques. Ainsi, les carbazoles de DBE 10 se sont révélées être plus réfractaires au procédé d'hydrotraitement et notamment lorsque celles-ci se trouvent dans des formes compactes. Les espèces azotées basiques seraient quant à elles plus réfractaires pour une faible aromaticité lorsqu'elles sont sous forme compacte et plus réfractaires à plus forte aromaticité lorsqu'elles sont sous forme non compacte.

Ces travaux ont ainsi permis de développer des méthodologies adaptées à l'analyse moléculaire et/ou structurale des GO et DSV provenant de tous les procédés majeurs du raffinage (distillation, FCC, HCK, cokéfaction, hydroprocessing...). Ces méthodes d'analyse fournissent un niveau de détail moléculaire qualitatif jusque-là inédit sur l'aromaticité et l'alkylation des composés azotés et soufrés et notamment au sein des coupes DSV où un détail structural a même été obtenu alors que seules les informations macroscopiques de ces coupes étaient disponibles jusqu'à présent. Ceci a par exemple permis d'identifier les marqueurs responsables de la réactivité particulière de certains échantillons qui n'auraient pu être identifiés auparavant uniquement avec les propriétés macroscopiques. A l'aide d'outils chimiométriques, les descripteurs de réactivité azotés et soufrés majeurs des procédés d'hydrodésazotation et d'hydrodésulfuration des GO et des DSV ont été identifiés de même que les marqueurs caractéristiques de chaque procédé industriel. Ceci constitue une aide considérable pour le développement de catalyseurs plus performants et la compréhension des mécanismes réactionnels. Cette double approche FT-ICR/MS et chimiométrie est d'ores et déjà utilisée à IFPEN dans le cadre d'une autre thèse afin d'identifier l'origine de charges inconnues et de suivre l'évolution des composés azotés au cours de l'hydrotraitement de différentes charges DSV sur des effluents produits sur une unité pilote IFPEN. Dans un premier temps, les échantillons sont ainsi analysés par FT-ICR/MS en différents réplicats puis une analyse statistique (ACP) est ensuite réalisée afin de visualiser les regroupements potentiels entre différentes types de charges et effluents ainsi que la contribution des différentes variables dans l'explication de la variance entre échantillons.

En ce qui concerne les perspectives analytiques de ces travaux, une meilleure séparation des composés par mobilité ionique pourrait être obtenue via l'optimisation de la séparation en modifiant le gradient du champ électrique permettant l'élution des ions. De même, des calculs de structures pourraient également être envisagés afin de comparer les valeurs de CCS théoriques aux valeurs de CCS expérimentales observées. De nouvelles expériences MS/MS plus poussées avec une gamme de mobilité plus réduite permettraient également de cibler spécifiquement certains composés d'intérêt et d'analyser les spectres de fragmentation obtenus dans cette cinquième dimension de séparation. Enfin, la méthodologie d'analyse par mobilité ionique pourrait être appliquée à l'analyse des composés soufrés contenus dans les DSV. Afin de maximiser la séparation entre les composés hydrocarbonés et les composés soufrés, un couplage de type SFC-IM-QqToF pourrait être envisagé. Nous pourrions également envisager des expériences RMN ¹H-¹³C pour l'analyse des fractions azotées via des séquences multidimensionnelles qui pourraient apporter une information supplémentaire sur la position des protons dans les structures et donc sur les types de groupements observés (méthyl, éthyl...).

Différentes approches permettraient également de fiabiliser la méthodologie développée au cours de ces travaux. Les modèles MLR de prédiction pourraient être fiabilisés de façon externe en analysant de nouveaux gazoles à la fois par FT-ICR/MS et par GC×GC-NCD et par GC×GC-SCD afin de vérifier la justesse des prédictions. Davantage d'effluents pourraient

également être analysés par FT-ICR/MS en faisant varier la charge d'entrée à iso conditions opératoires afin d'évaluer la réactivité des charges par le biais de l'analyse FT-ICR/MS.

Enfin, les perspectives majeures et les objectifs finaux de ces travaux sont l'intégration des données FT-ICR/MS obtenues sur DSV dans les simulateurs de procédés, soit en considérant les pseudo-concentrations obtenues soit l'intensité relative des familles majeures apportant ainsi une information moléculaire dans les modèles. Nous pourrions également penser à inclure certains descripteurs relatifs à la mobilité ionique tels que la mobilité mesurée, la largeur à mi-hauteur ou les valeurs de CCS dans les simulateurs permettant d'apporter non seulement une information moléculaire mais également une information isomérique qui pourrait expliquer les différences de réactivité aujourd'hui observées entre des charges à priori similaires.

Liste des communications

Publications scientifiques

- J. Guillemant, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, L. Duponchel, J-F. Joly, Insights from Nitrogen Compounds in Gas Oils Highlighted by High-Resolution Fourier Transform Mass Spectrometry, **Analytical Chemistry**, 91 (2019) 12644–12652.

- J. Guillemant, F. Albrieux, M. Lacoue-Nègre, L. Pereira de Oliveira, J-F. Joly, L. Duponchel, Chemometric Exploration of APPI(+)-FT-ICR MS Data Sets for a Comprehensive Study of Aromatic Sulfur Compounds in Gas Oils, **Analytical Chemistry**, 91 (2019) 11785–11793.

- J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J-F. Joly, L. Duponchel, Low-Level Fusion of Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Data Sets for the Characterization of Nitrogen and Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oils, **Analytical Chemistry** 92 (2020) 2815–2823.

- J. Guillemant, M. Lacoue-Nègre, A. Berlioz-Barbier, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, J-F. Joly, L. Duponchel, Evaluating the benefits of data fusion and PARAFAC for the chemometric analysis of FT-ICR MS datasets from gas oils samples, **Energy & Fuels**, 34 (2020), 8195–8205

- J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, F. Chainet, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel, Sulfur compounds characterization using FT-ICR/MS: towards a better comprehension of vacuum gas oils hydrodesulfurization process, **Fuel Processing Technology**, 210 (2020), 106529

- J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, L.P. de Oliveira, F. Albrieux, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel, Exploration of the reactivity of heteroatomic compounds contained in vacuum gas oils during hydrotreatment using FT-ICR MS, **Energy & Fuels**, (34) 2020, 10752-10761

- J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, L.P. de Oliveira, F. Albrieux, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel, Towards a new pseudo-quantitative approach to evaluate the ionization response of nitrogen compounds in complex matrices (en préparation)

- J. Guillemant, A. Berlioz-Barbier, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel, Novel four-dimensional approach for the structural characterization of nitrogen compounds using UHPLC-IM-QqToF analysis on pre-fractionated vacuum gas oils (en préparation)

Communications orales

- <u>J. Guillemant</u>, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, L. Duponchel, J.-F. Joly, Pseudo-quantitative approach for molecular nitrogen compounds analysis in gas oils and vacuum gas oils using FT-ICR MS, GC×GC-NCD and GC×GC/HRMS, **ASMS 2019**, Atlanta (USA), 02/06/2019 au 06/06/2019
- J. Guillemant, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, L. Duponchel, J.-F. Joly, <u>T.</u> <u>Sozinho</u>, Pseudo-quantitative approach for molecular nitrogen compounds analysis in gas oils and vacuum gas oils using FT-ICR MS, GC×GC-NCD and GC×GC/HRMS, Petrophase 2019, Nagazawa (Japon), 02/06/2019 au 06/06/2019
- <u>J. Guillemant</u>, A. Berlioz-Barbier, L.P. de Oliveira, M. Lacoue-Nègre, J.-F. Joly, L. Duponchel, Novel four-dimensional approach for the structural characterization of neutral nitrogen compounds using UHPLC-IM-QqTOF analysis on pre-fractionated vacuum gas oils, **ASMS 2020**, Reboot (online), 01/06/2020 au 12/06/2020

Communication par affiche

- J. Guillemant, <u>M. Lacoue-Nègre</u>, F. Albrieux, L.P. de Oliveira, J.-F. Joly, L. Duponchel, Chemometric approaches applied to FT-ICR/MS data: insights of nitrogen and sulfur compounds in gas oil samples, **Chimiométrie 2019**, Montpellier, 30/01/2019 au 31/01/2019

Annexes

Annexe 1 – Echantillons gazoles
Annexe 2 – Exemple de plan d'expérience réalisé
Annexe 3 – Echantillons distillats sous vide
Annexe 4 – Classification des différentes familles d'intérêt en fonction du DBE
Annexe 5 – Carte factorielle PC1-PC2 de la classe N1[H] des individus GO en ESI(+) en incluant le GO 8 (LCO)
Annexe 6 – Carte factorielle PC1-PC2 de la classe N1[H] des individus GO en ESI(-) en incluant le GO 8 (LCO)
Annexe 7 – (A) Carte factorielle PC1-PC2 de la classe S1 des individus GO en APPI(+) en considérant uniquement les LCO. (B) Loadings plots de la seconde composante. (C) Evolution de l'intensité relative des six réplicats du GO 6 en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le DBE 9
Annexe 8 - Analyses ACP de la classe N1[H] des individus DSV en ESI(+)
Annexe 9 – Analyses ACP de la classe N1[H] des individus DSV en ESI(-)
Annexe 10 – Analyses ACP de la classe S1 des individus DSV en APPI(+)

Annexe 1 – Echantillons gazoles

Gazole	Origine géographique, suivi d'hydrotraitement ou composition des mélanges	Densité à 15°C (g/cm3)	Soufre total (ppm)	Azote total (ppm)	Azote basique (ppm)	Points de coupe (°C)	Teneur en aromatiques (%)
GO 1	SRGO	0,8541	13555	115	47	219-386	28,9
GO 2	SRGO	0,8484	8892	114	42	221-381	23,1
GO 3	SRGO	0,8665	7044	254	100	258-396	29,9
GO 4	SRGO	0,8878	10979	350	129	244-396	37,5
GO 5	SRGO	0,8491	4189	96	48	186-392	25,3
GO 6	LCO	0,9130	9496	928	91	199-386	59,8
GO 7	LCO	0,9413	11074	1170	49	248-390	61,4
GO 8	LCO	0,9035	2231	496	141	166-304	69,4
GO 9	GOCK	0,8501	14796	893	404	148-358	-
GO 10	GOCK	0,8581	12723	838	390	163-371	28,6
GO 11	GOCK	0,8640	15314	1200	449	173-375	34,0
GO 12	GOCK	0,8813	24270	1260	569	188-401	35,0
GO 13	EBGO	0,8712	1248	1719	855	199-429	38,3
GO 14	FBGO	0,8522	344	195	121	180-359	37,4
GO 15	MIX (65% GO 5 + 35% GO 6)	0,8708	6400	380	63	189-391	-
GO 16	MIX (67% GOCK + 33% LCO)	0,8576	14004	988	436	151-351	32,8
GO 17	HDT Effluent du GO 15	0,8585	190	93	14	184-383	34,8
GO 18	HDT Effluent du GO 15	0,8591	261	140	23	187-386	35,5
GO 19	MIX (55% GO 5 + 30% GO 7 + 15% GO 11)	0,8828	14162	586	122	218-390	39,6
GO 20	HDT Effluent du GO 19	0,8678	2813	464	107	211-388	38,7
GO 21	HDT Effluent du GO 19	0,8617	626	205	38	209-387	36,9
GO 22	HDT Effluent du GO 19	0,8691	3656	723	330	210-389	39,4
GO 23	MIX (50% LCO + 50% LCO)	0,9310	9125	925	98	206-368	67,0

Tableau 34. Propriétés macroscopiques de la base de gazoles sélectionnés

Annexe 2 – Exemple de plan d'expérience réalisé

Run	Facteur A Solvant (%Tol/%MeOH)	Facteur B Dilution (%)	Facteur C Additif (%)	Facteur D Capillary voltage (V)	Facteur E Tube lens (V)	Facteur F Spray voltage (kV)
1	75/25	0,5	0,05	-30	-70	2,5
2	50/50	0,5	0,1	-40	-110	3
3	25/75	0,1	0,15	-40	-70	2,5
4	75/25	0,1	0,1	-50	-70	3,5
5	0,25	1	0,1	-30	-140	2,5
6	50/50	1	0,15	-30	-70	3,5
7	25/75	1	0,05	-50	-70	3
8	25/75	0,5	0,15	-50	-140	3,5
9	75/25	1	0,05	-40	-140	3,5
10	50/50	0,1	0,05	-50	-140	2,5
11	75/25	0,1	0,15	-30	-140	3
12	75/25	1	0,15	-50	-110	2,5
13	25/75	0,1	0,05	-30	-110	3,5

Tableau 35. Plan d'expérience réalisé en mode ESI(-) pour l'optimisation de l'analyse des gazoles.

Annexe 3 – Echantillons distillats sous vide

Echantillon	Origine géographique, suivi d'hydrotraitement ou composition des mélanges	Densité à 15°C (g/cm3)	Soufre total (ppm)	Azote total (ppm)	Azote basique (ppm)	Points de coupe (°C)
VGO 1	SRVGO	0,9375	28743	1300	316	384 - 570
VGO 2	SRVGO	0,9234	17711	1745	455	340 - 555
VGO 3	EBVGO	0,9375	3932	2800	910	348 - 545
VGO 4	HCGO	0,9551	28217	4190	1335	301 - 546
VGO 5	SRVGO	0,9355	22375	1755	501	375 - 555
VGO 6	MIX (50% VGO 2 + 50 % VGO 3)	0,9315	10776	2610	688	346 - 551
VGO 7	SRVGO	0,9120	3213	1191	337	431 - 559
VGO 8	SRVGO	0,9284	18921	1335	347	394 - 581
VGO 9	MIX (60% VGO 8 + 40% VGO 4)	0,9459	23131	2750	749	363 - 579
VGO 10	MIX (80% VGO 1 + 20% Safaniya GO)	0,9204	25739	1015	270	266 - 567
VGO 11	HDT Effluent du VGO 8	0,9011	979	350	55	337 - 570
VGO 12	EBVGO	0,9318	4978	2740	741	362 - 519
VGO 13	EBVGO	0,906	5534	3122	745	421 - 551
VGO 14	EBVGO	0,9284	4691	3295	836	361 - 522
VGO 15	EBVGO	0,9215	5813	3627	892	448 - 547
VGO 16	EBVGO	0,9322	4725	2943	771	359 - 520
VGO 17	HDT Effluent du VGO 8	0,9026	708	660	89	333 - 564
VGO 18	HDT Effluent du VGO 8	0,8985	358	675	71	269 - 557
VGO 19	HDT Effluent du VGO 1	0,8961	818	221	30	285 - 555
VGO 20	HDT Effluent du VGO 1	0,9012	1802	361	57	384 - 570
VGO 21	HDT Effluent du VGO 10	0,8859	1107	244	31	244 - 550
VGO 22	HDT Effluent du VGO 9	0,8991	379	392	30	253 - 556

Tableau 36. Propriétés macroscopiques de la base de distillats sous vide analysés

Composés azotés basiques							
Amines DBE 1-2-3	THQ Anilines Pyridines DBE 4-5-6	Quinolines DBE 7-8-9	Acridines DBE 10-11-12	Benzacridines DBE 13-14-15			
— » —	$\begin{array}{c} & & & \\ & & \\ & & \\ & & \\ & \\ & \\ & \\ $						

Annexe 4 – Classification des différentes familles d'intérêt en fonction du DBE

Composés azotés neutres						
Pyrroles DBE 4-5-6	Indoles DBE 6-7-8	Carbazoles DBE 9-10-11	Benzocarbazoles DBE 12-13-14	Dibenzocarbazoles DBE 15-16-17		

Composés soufrés							
Thiols DBE 1-2	Thiophenes DBE 3-4-5	Benzothiophenes DBE 6-7-8	Dibenzothiophenes DBE 9-10-11	Naphtobenzothiophenes DBE 12-13-14			
S H							



Annexe 5 – Carte factorielle PC1-PC2 de la classe N1[H] des individus GO en ESI(+) en incluant le GO 8 (LCO)





Annexe 7 – (A) Carte factorielle PC1-PC2 de la classe S1 des individus GO en APPI(+) en considérant uniquement les LCO. (B) Loadings plots de la seconde composante. (C) Evolution de l'intensité relative des six réplicats du GO 6 en fonction du nombre d'atomes de carbone pour le DBE 9





Annexe 8 - Analyses ACP de la classe N1[H] des individus DSV en ESI(+)

Figure 227. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Figure 228. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Figure 229. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Figure 230. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(+)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Annexe 9 – Analyses ACP de la classe N1[H] des individus DSV en ESI(-)

Figure 231. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H].



Figure 232. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Figure 233. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]



Figure 234. Loadings plots obtenus pour les 3ème et 4ème composantes principales sur les données ESI(-)-FT-ICR/MS de la classe N1[H]





Figure 235. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP1 et CP2 sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1



Figure 236. Loadings plots obtenus pour les 1^{ère} (A) et 2^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1



Figure 237. Carte factorielle obtenue sur les deux premières composantes principales CP3 et CP4 sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1



Figure 238. Loadings plots obtenus pour les 3^{ème} (A) et 4^{ème} (B) composantes principales sur les données APPI(+)-FT-ICR/MS de la classe S1.