

# Caractérisation des composés azotés

---

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

## 8.1 SFC-GC×GC-NCD

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

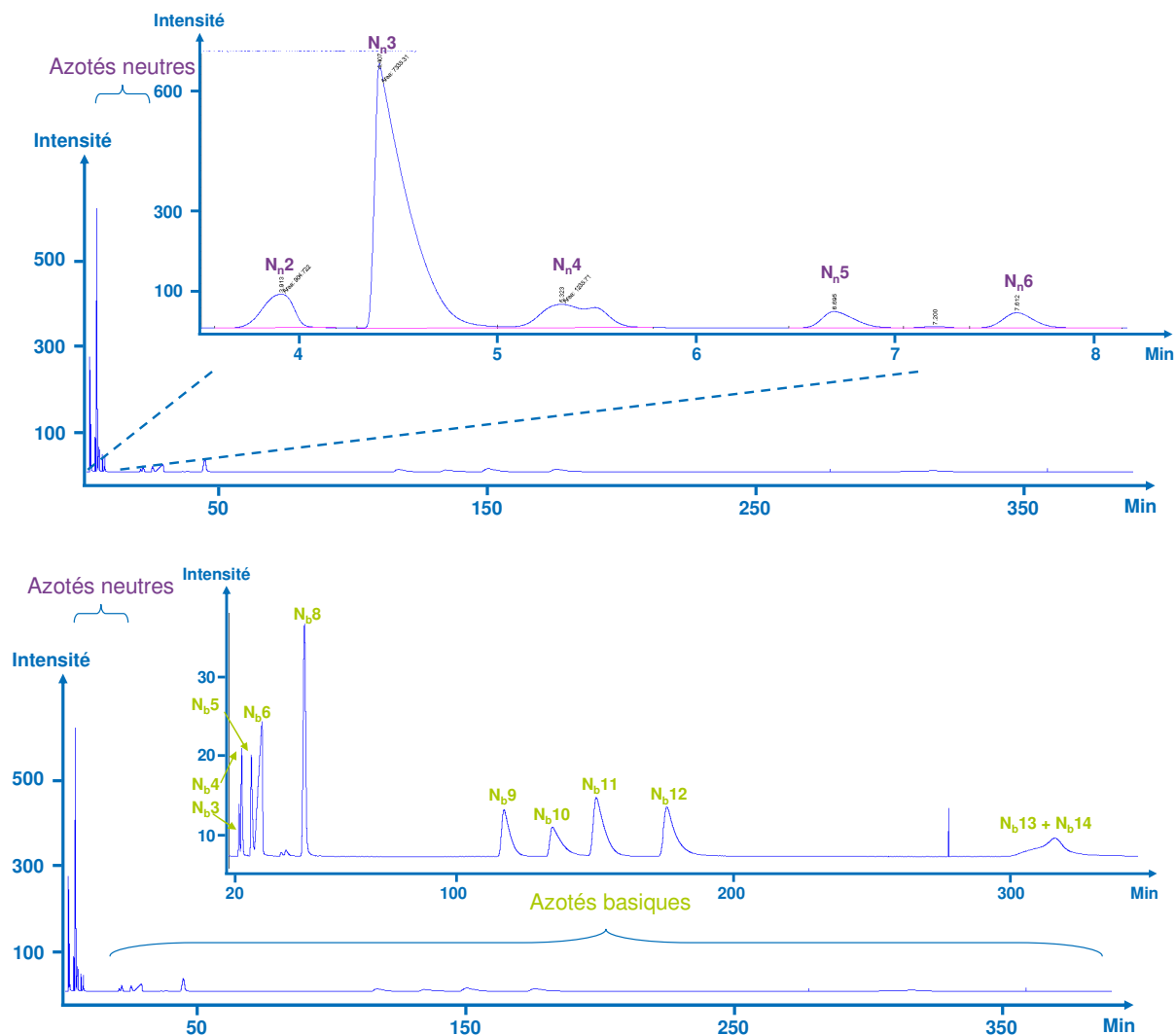
/ : non déterminé

N<sub>b</sub> : composé azoté basique

N<sub>n</sub> : composé azoté neutre

### 8.1.1.1 Colonne de silice vierge

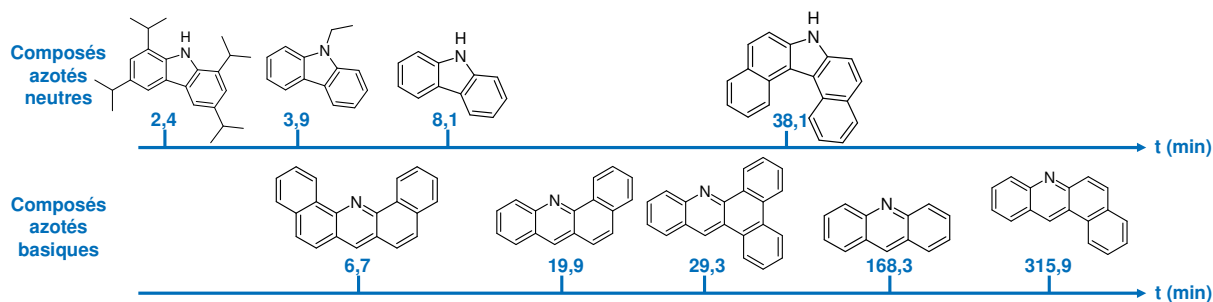
Pour la colonne de silice vierge, on note que la majorité des composés azotés neutres est éluée entre 0 et 20 minutes alors que la majorité des composés azotés basiques est éluée après 20 minutes (Figure 70). Les composés azotés neutres sont alors moins retenus par la colonne de silice vierge que les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



**Figure 70 : Chromatogramme SFC-FID du mélange test MTN sur la colonne de silice vierge (phase mobile : CO<sub>2</sub> à 250 bar, T = 65 °C, débit = 2 mL/min, dimensions de la colonne : 250 mm × 4,6 mm, 5µm).**

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

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



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

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

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

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

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

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



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

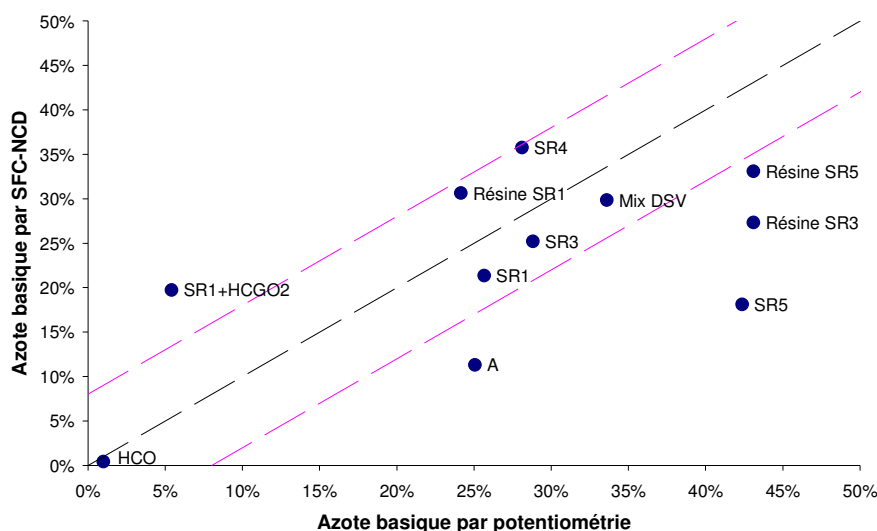
Pour les composés azotés basiques, l'encombrement stérique de l'atome d'azote par des noyaux benzéniques semble jouer un rôle dans la rétention des composés. Par exemple, la benzo(h)quinoléine, dont l'azote est encombré, est éluée avant la quinoléine. De même, la dibenz(a,c)acridine est éluée plus tôt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

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

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

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

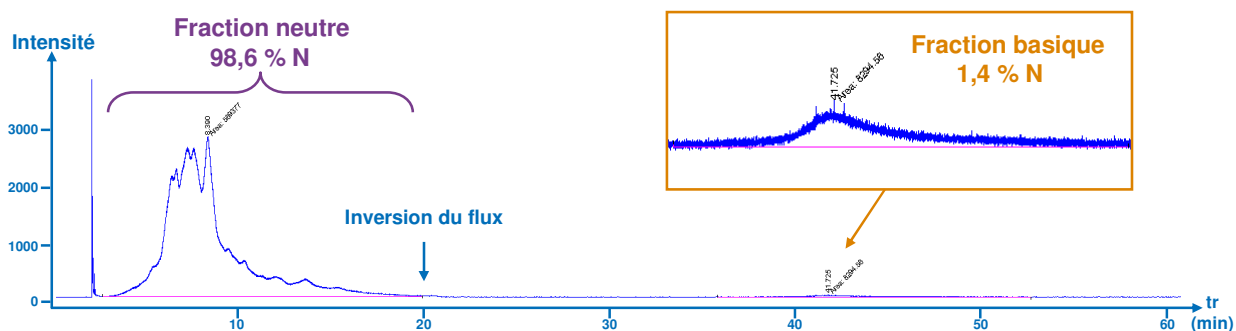
Onze échantillons de type DSV issus de distillation directe mais également de divers procédés de conversion ont été analysés. Un diagramme de parité a été tracé pour comparer les résultats obtenus par SFC-NCD avec ceux de la potentiométrie (Figure 73). Les barres d'erreurs représentées correspondent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



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

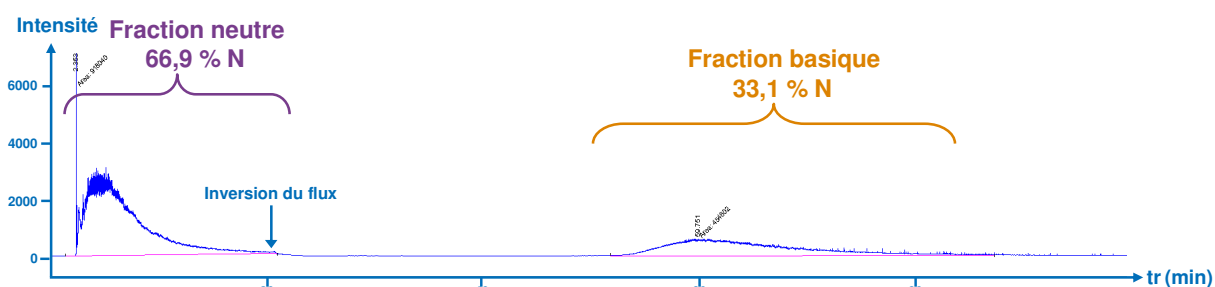
Cette comparaison met en avant un bon recouvrement entre les résultats pour six des onze échantillons analysés. Néanmoins, des différences sont notables pour cinq des échantillons. De plus, la méthode de potentiométrie est connue pour doser toutes les espèces basiques présentes dans l'échantillon ce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

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



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

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



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

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

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

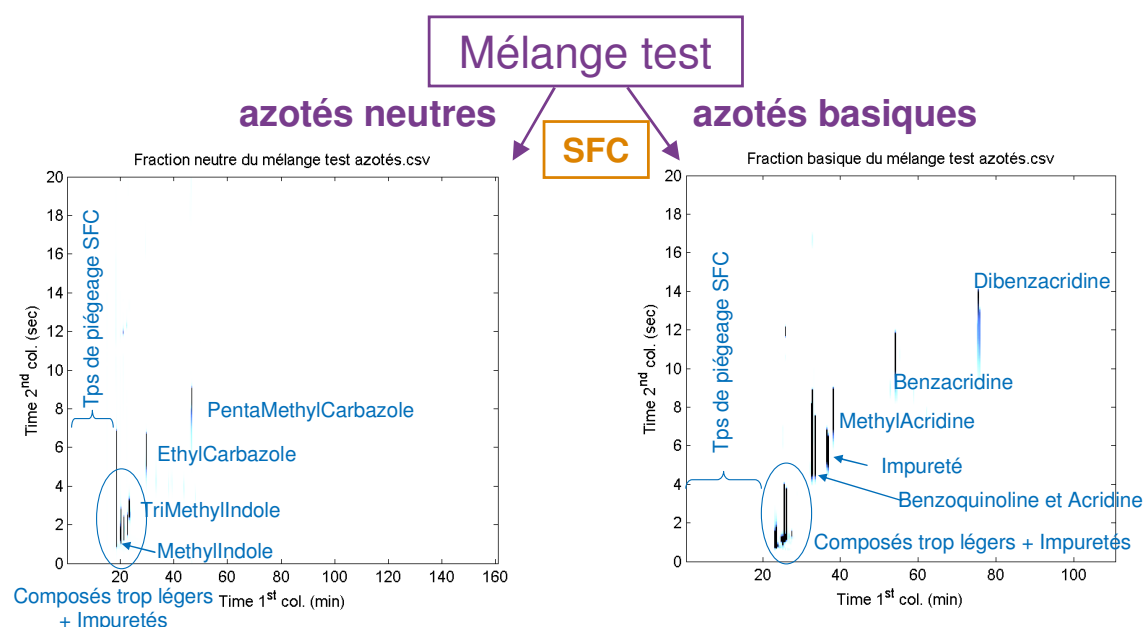
Des analyses ont été effectuées sur le montage SFC-GC×GC-NCD en ligne. La colonne utilisée en SFC est la colonne de silice vierge décrite dans les paragraphes précédents. Les conditions opératoires sont détaillées dans la partie 4.7. Les conditions d'élution totale avec la colonne de diamètre 0,53 mm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



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

### 8.1.3.1 Analyse du mélange test

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



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

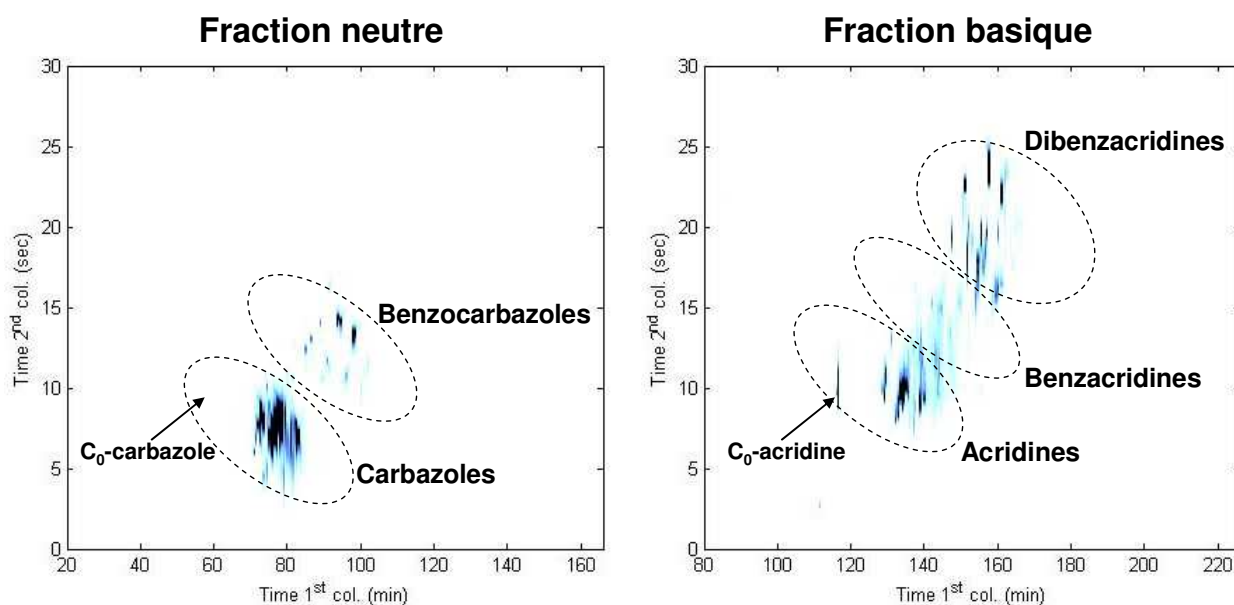
Cette étude sur mélange test met en avant le potentiel de notre montage SFC-GC×GC-NCD en ligne. Ce progrès apporte un gain de temps pour la séparation des composés azotés basiques et neutres par comparaison avec les séparations solide/liquide sur résine échangeuse d'ions. En effet, le temps d'analyse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

## 8.1.4 Analyses des couples charges/effluents

### 8.1.4.1 Heavy Cycle Oil (HCO)

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

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



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

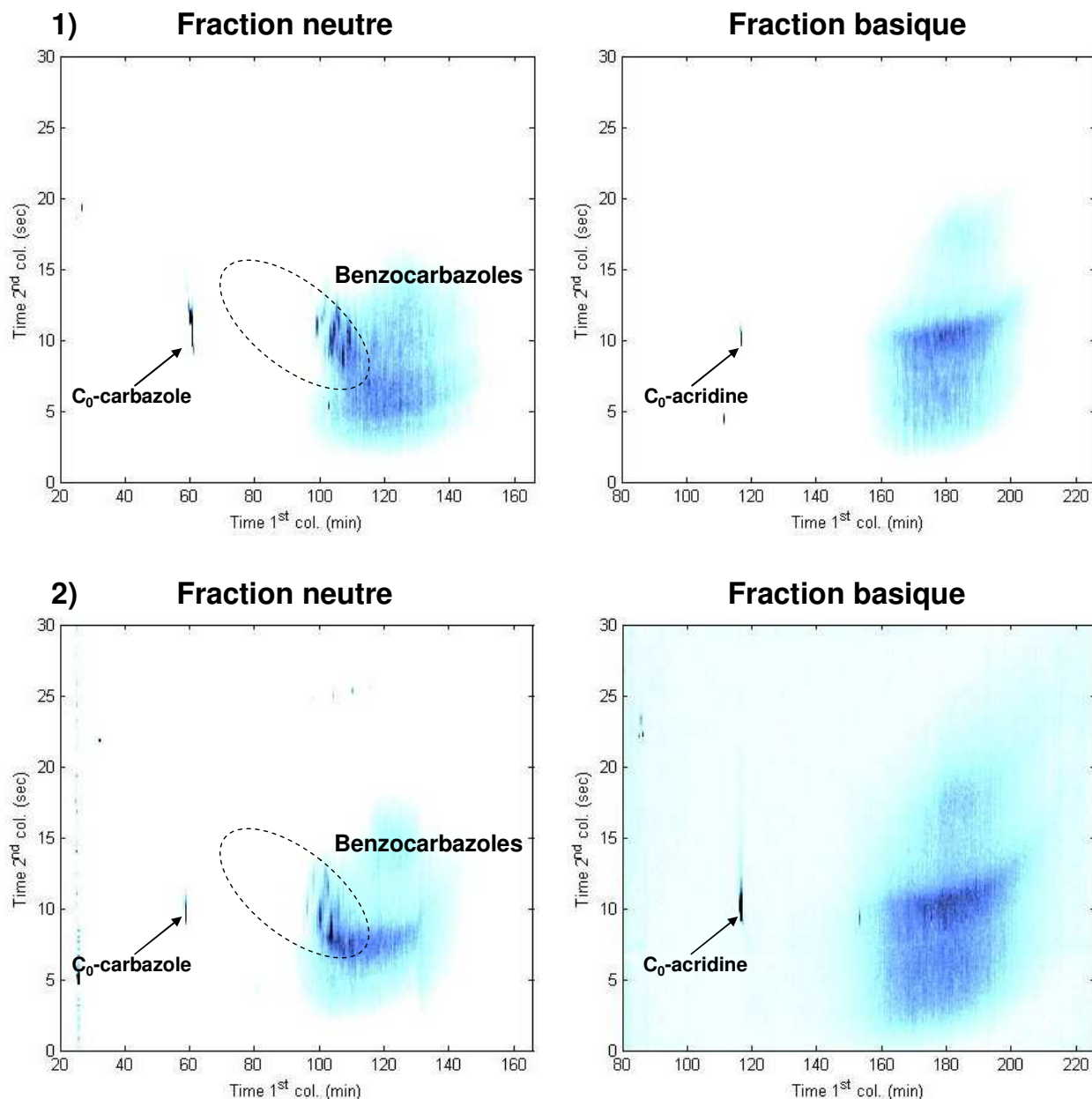
Ces premiers résultats mettent en avant l'intérêt d'une pré-séparation en amont des analyses GC×GC-NCD car les composés azotés neutres et basiques identifiés seraient coélus en son absence. Le gain de temps par la mise en place d'une analyse en ligne SFC-GC×GC-NCD est significatif.

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

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

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

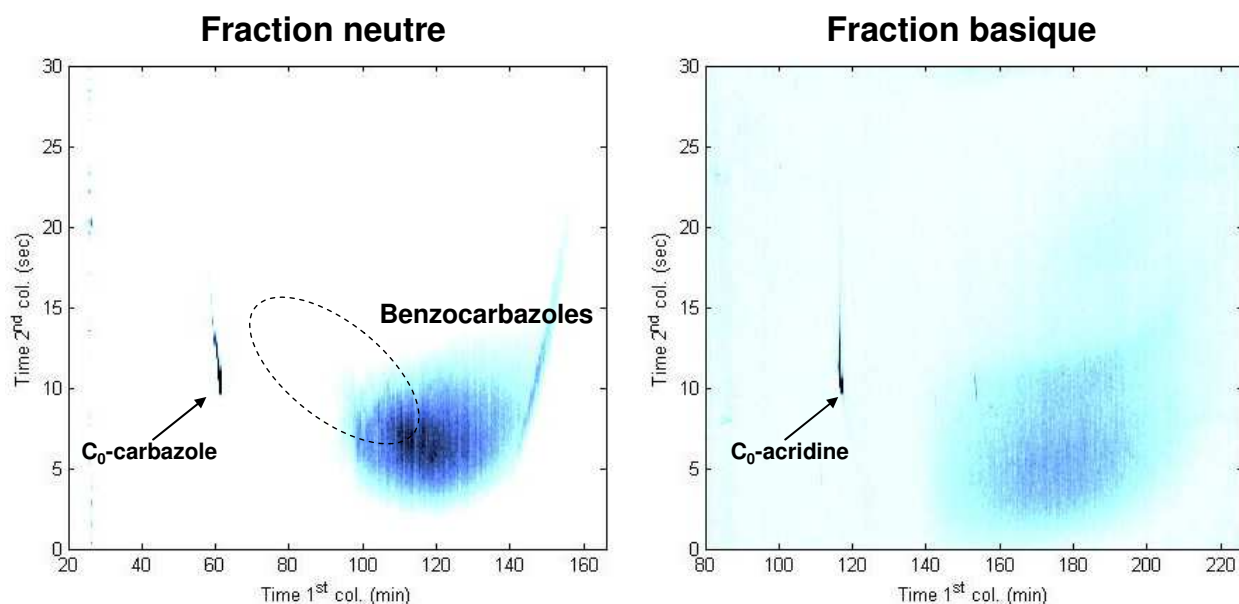
Tout d'abord, les fractions neutres du DSV et de sa résine séparées par SFC semblent similaires. On observe qualitativement l'absence de la famille des composés de type carbazole mais une forte concentration de composés appartenant à la famille des benzocarbazoles. Par ailleurs, aucune distinction par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



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

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

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



**Figure 79 : Chromatogrammes SFC-GC  $\times$  GC-NCD des fractions azotées neutre et basique de l'effluent SR1-H1 dopées avec le C<sub>0</sub>-carbazole et la C<sub>0</sub>-acridine (cf. conditions opératoires 4.7).**

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

Pour ces raisons, il a été décidé de tester une pré-séparation supplémentaire par SFC pour réduire la complexité de la matrice d'étude. L'objectif est d'ajouter une séparation par degré d'aromaticité en aval de la séparation sur colonne de silice. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Nocun *et al.* [205] qui sont parvenus à séparer les composés polyaromatiques par nombre de cycles aromatiques par chromatographie en phase liquide sur une phase stationnaire de silice greffée mercaptopropano-argent. Cette colonne a été testée en SFC associée à du CO<sub>2</sub> pur sur des composés modèles azotés contenant de 1 à 3 cycles aromatiques. La rétention de ces composés sur cette colonne s'est avérée trop forte car les composés ne sont toujours pas élués après une heure d'analyse. Afin de parvenir à l'éluion de ces composés par SFC, il serait nécessaire d'ajouter un modificateur polaire au CO<sub>2</sub> pur pour favoriser l'éluion des composés azotés polyaromatiques. Ces tests n'ont pas pu être effectués dans le cadre de la thèse mais sont une perspective intéressante pour parvenir à une meilleure séparation des composés azotés présents dans les DSV par GC $\times$ GC-NCD.

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

## 8.2 FT-ICR/MS

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

### 8.2.1 Méthodologie


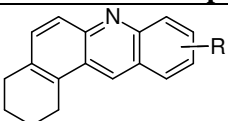

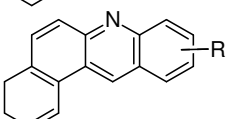

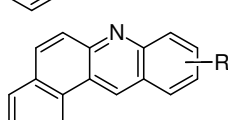

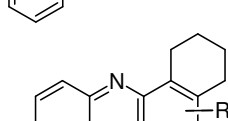
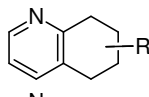
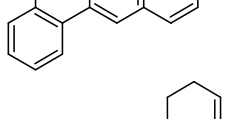
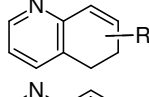
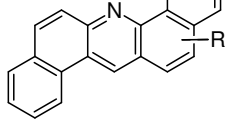
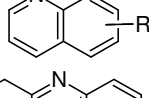
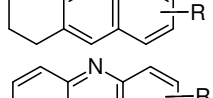
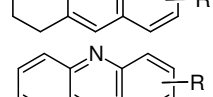
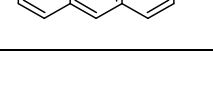
#### 8.2.1.1 ESI(+) : analyse des composés azotés basiques

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

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

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

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

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

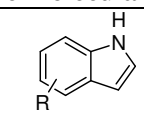
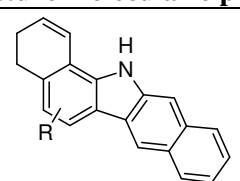
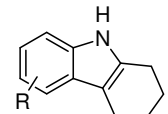
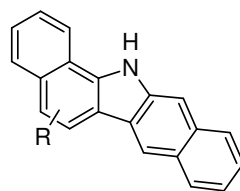
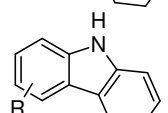
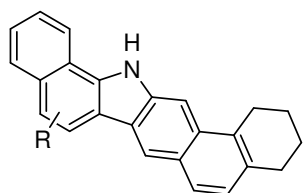
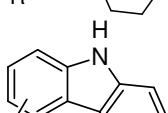
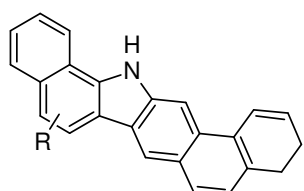
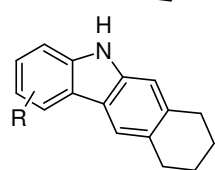
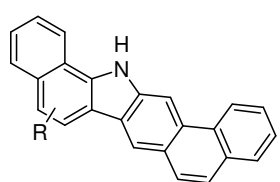
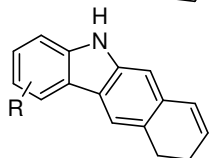
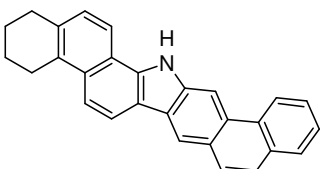
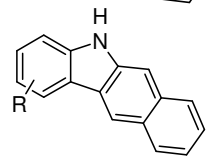
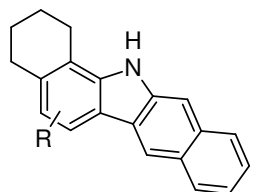
### 8.2.1.2 ESI(-) analyse des composés azotés neutres

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

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

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

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

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

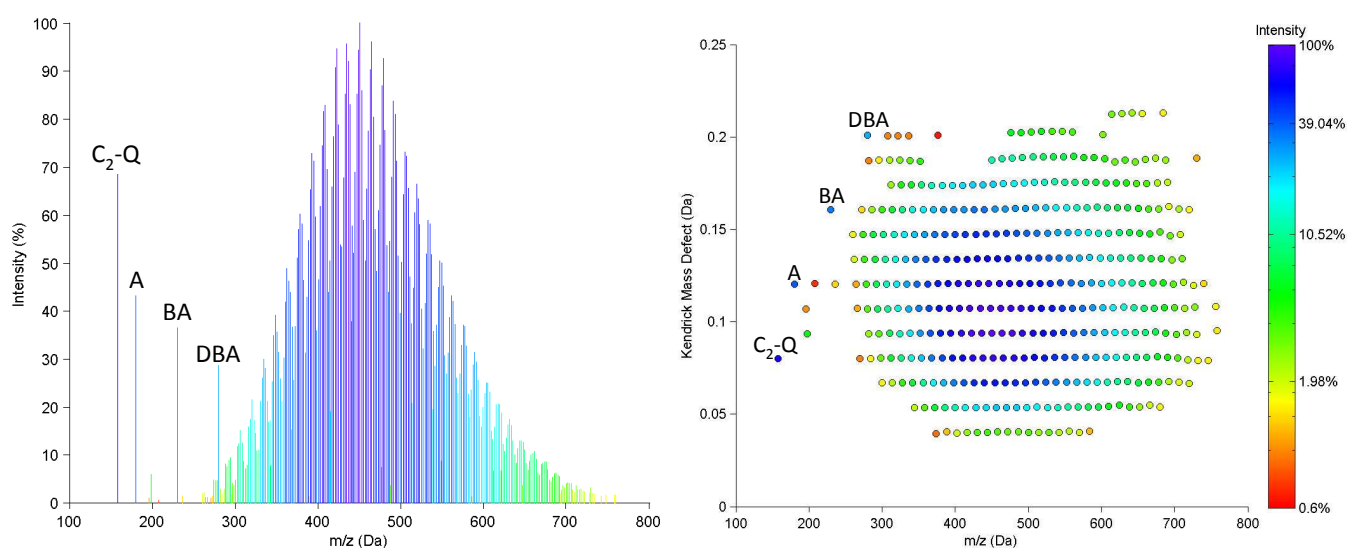
### 8.2.1.3 Vers l'obtention d'une méthode semi-quantitative

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



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

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



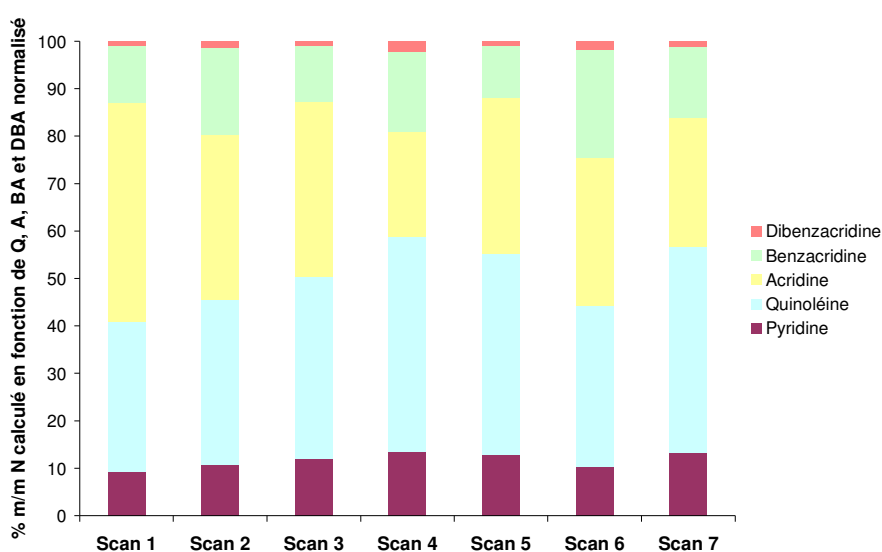
**Figure 80 : Spectre de masse et diagramme de Kendrick de la famille N<sub>1</sub> du DSV SR1 dopé avec la 2,6-diméthylquinoléine, l'acridine, la benz(c)acridine et la dibenz(c,g)acridine.**

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

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

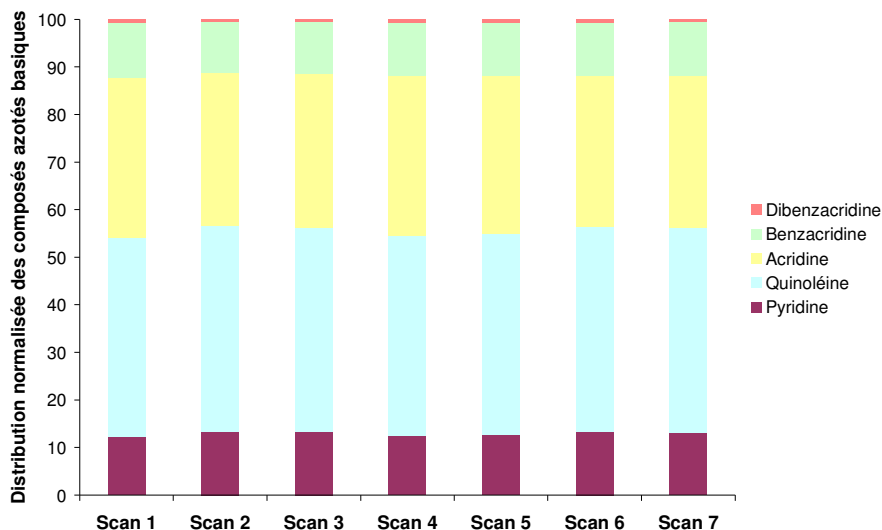
Intensité (%)	Scan 1	Scan 2	Scan 3	Scan 4	Scan 5	Scan 6	Scan 7
2,6-diméthylquinoléine (C <sub>2</sub> -Q)	69	49	40	26	32	17	13
Acridine (A)	43	25	22	30	22	10	11
Benz(c)acridine (BA)	37	17	24	14	25	5	8
Dibenz(a,c)acridine (DBA)	29	10	18	7	19	4	6

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



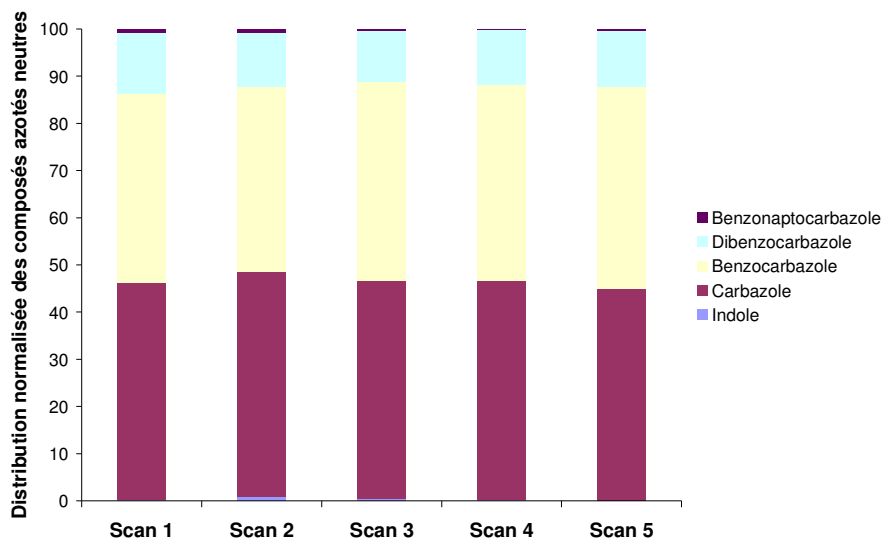
**Figure 81 : Quantification par famille chimique calculée à partir des intensités des quatre dopants pour chacun des scans du DSV SR1.**

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



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

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



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

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

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

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

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

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

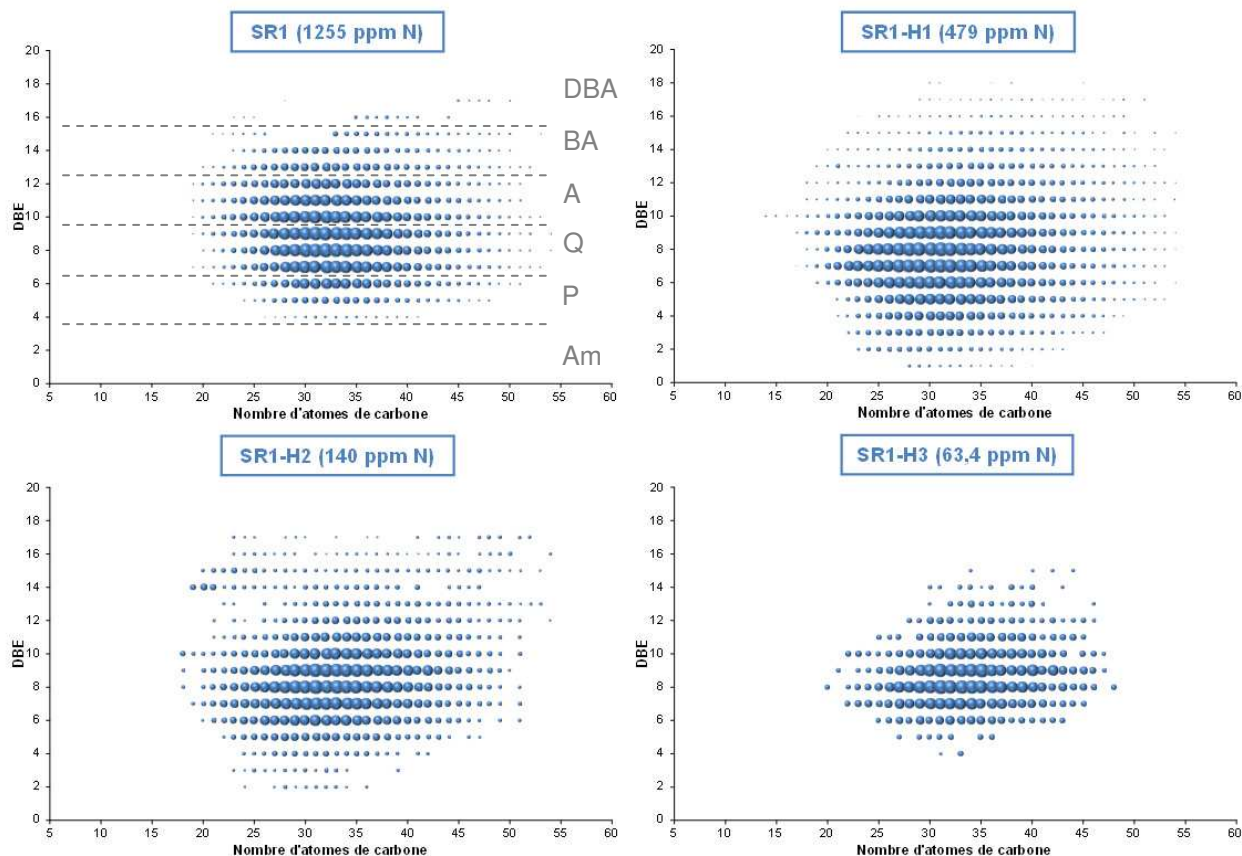
#### a Étude de deux couples charge/effluents

##### Série SR1

###### *Diagrammes de Kendrick*

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

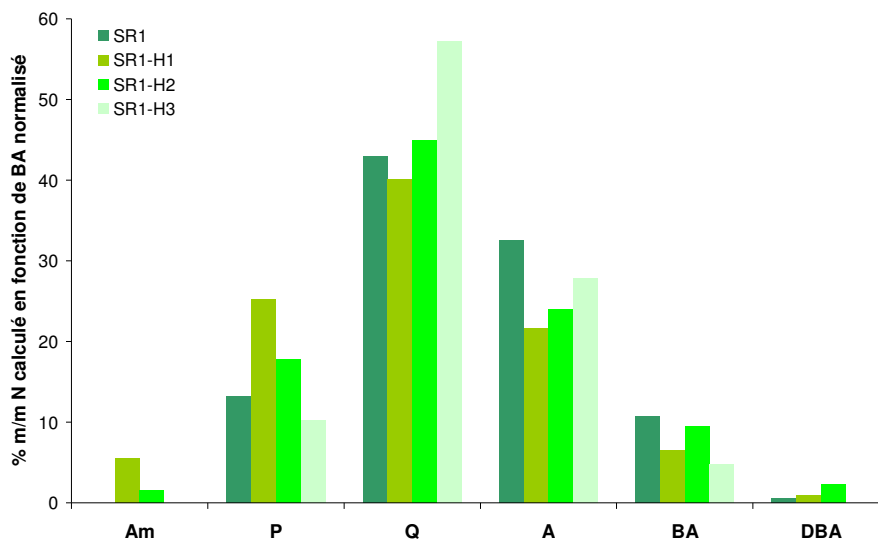
- du DSV SR1 se situent à des DBE compris entre 4 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 19 et 54 atomes de carbone
- de l'effluent SR1-H1 se situent à des DBE compris entre 1 et 18 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 54 atomes de carbone
- de l'effluent SR1-H2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



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

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

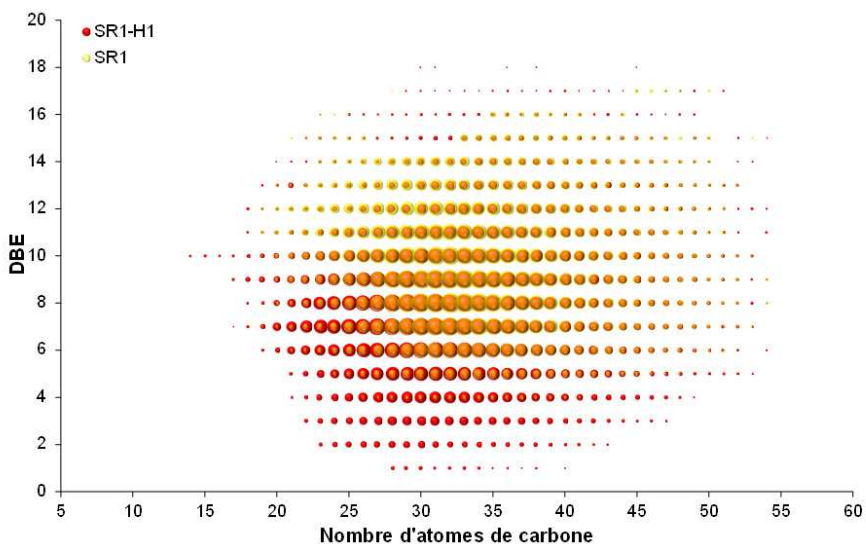
Dans un premier temps, une étude semi quantitative par famille chimique est effectuée pour le DSV SR1 et ses effluents en se basant sur le découpage détaillé dans le paragraphe 8.2.1 (Figure 85). Comme l'a montré l'étude de répétabilité, on ne s'intéresse pas aux valeurs absolues mais aux variations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



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

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

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



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

- Pour les DBE compris entre 1 et 5

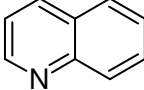
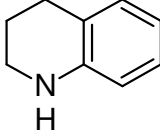
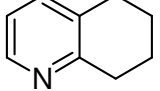
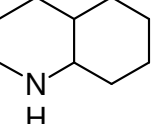
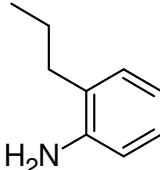
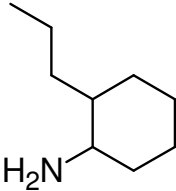
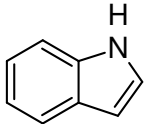
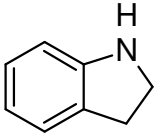
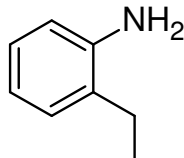
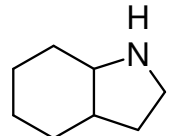
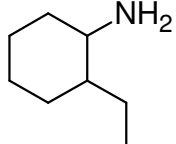
Des composés possédant des DBE compris entre 1 et 5 sont présents majoritairement dans les effluents d'hydrotraitement SR1-H1 et SR1-H2. Ce comportement est en accord avec la littérature qui montre que

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

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

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

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

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

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



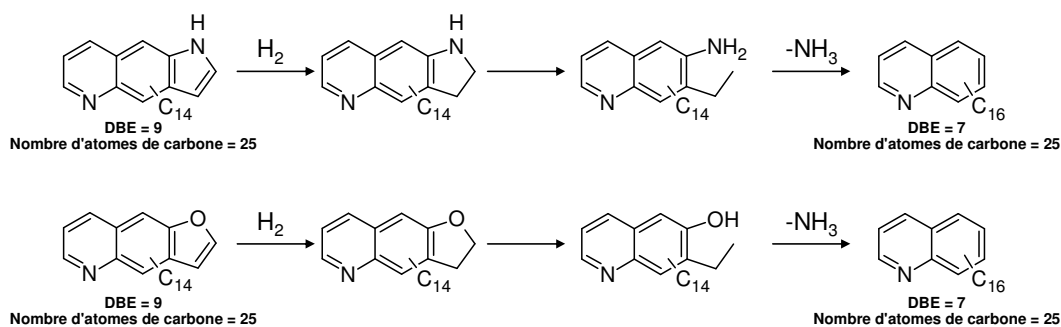
Néanmoins, aucune conclusion quant à l'origine de ces composés n'est possible. En effet, ces derniers peuvent être issus de l'hydrogénation des composés azotés basiques d'origine mais également de celle des composés azotés neutres [196] (Figure 85).

- Pour les DBE compris entre 6 et 14

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

- Pour les DBE compris entre 15 et 18

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



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

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

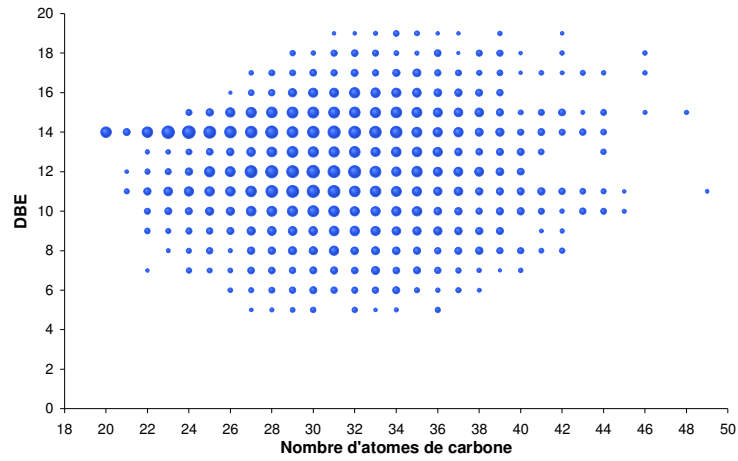


Figure 88 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1O_1$  du DSV SR1.

### Série SR2

#### Diagrammes de Kendrick

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

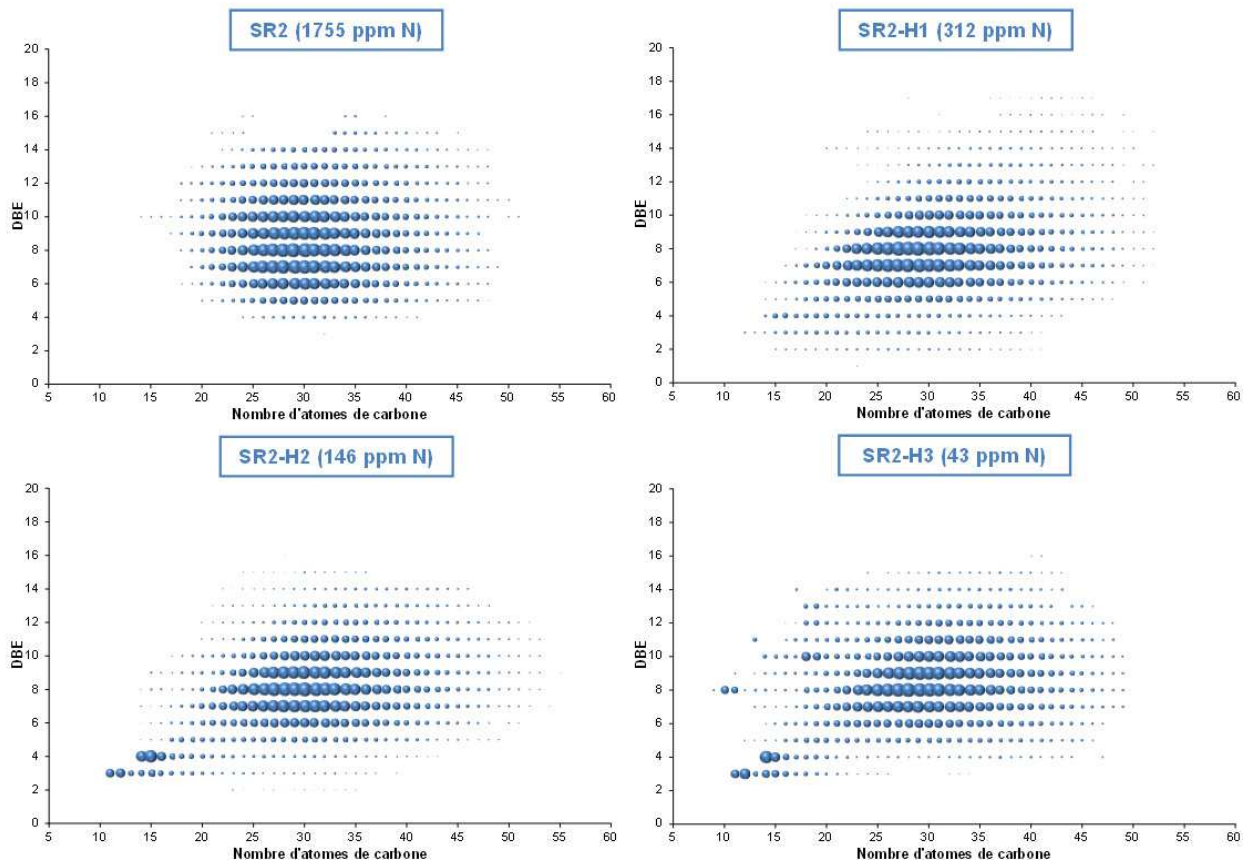


Figure 89 : Diagrammes ESI(+) reliant l'abondance relative des composés à leur DBE et à leur nombre d'atomes de carbone pour la famille  $N_1$  du DSV SR2 et de ses effluents.

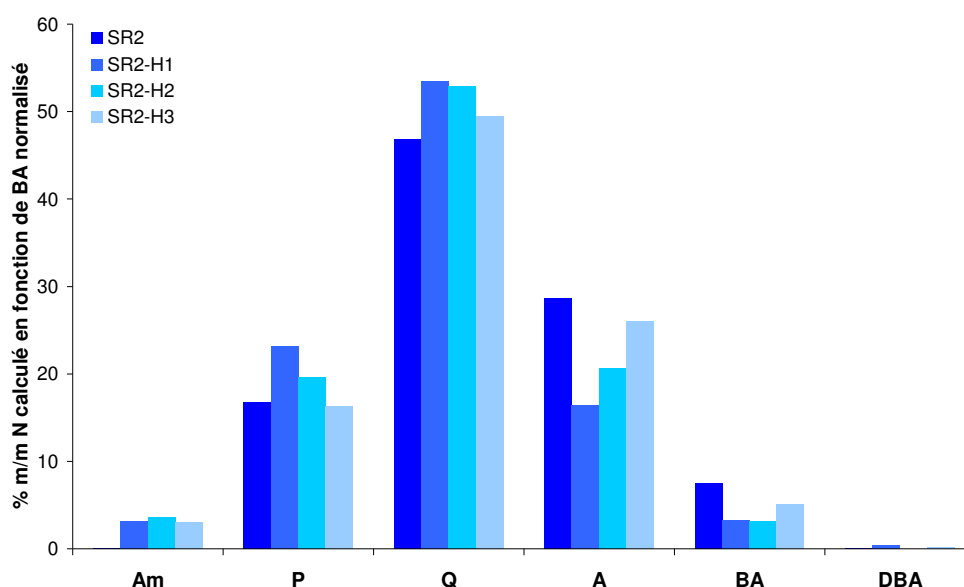
Les DBE ainsi que le nombre d'atome de carbone minimum et maximum pour chacun des échantillons de la série SR1-H sont détaillés dans le Tableau 32 et seront discutés par la suite.

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

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

#### Analyse semi-quantitative par famille chimique

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



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

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

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

- Pour les DBE compris entre 2 et 7

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

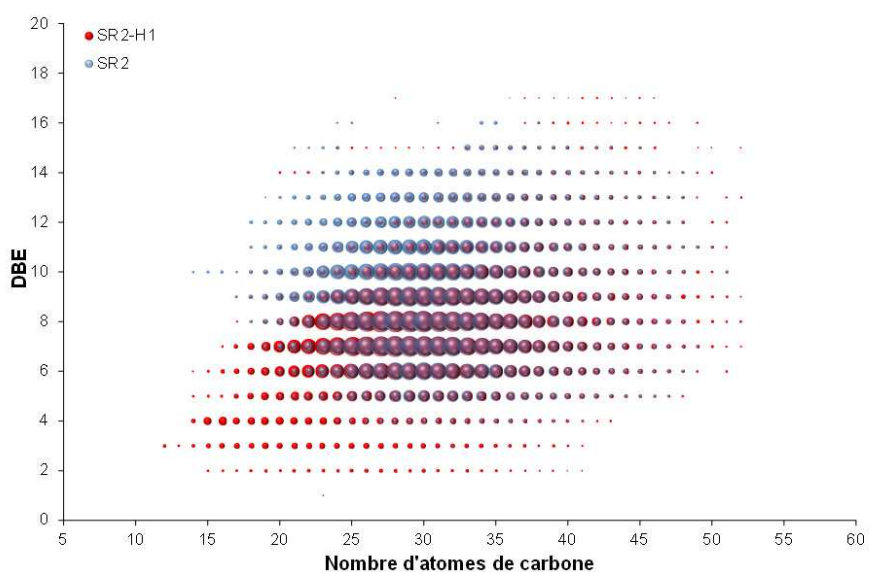
l'hydrogénation mais également au craquage des chaînes alkyles dans les conditions opératoires d'hydrotraitement du DSV SR2. Cependant, les effluents étudiés pour la charge SR1 sont les effluents 370 °C+. Ainsi, ces composés faiblement alkylés pourraient être présents dans les effluents totaux. Dans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

- Pour les DBE compris entre 8 et 13

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

- Pour les DBE supérieurs à 14

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



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

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

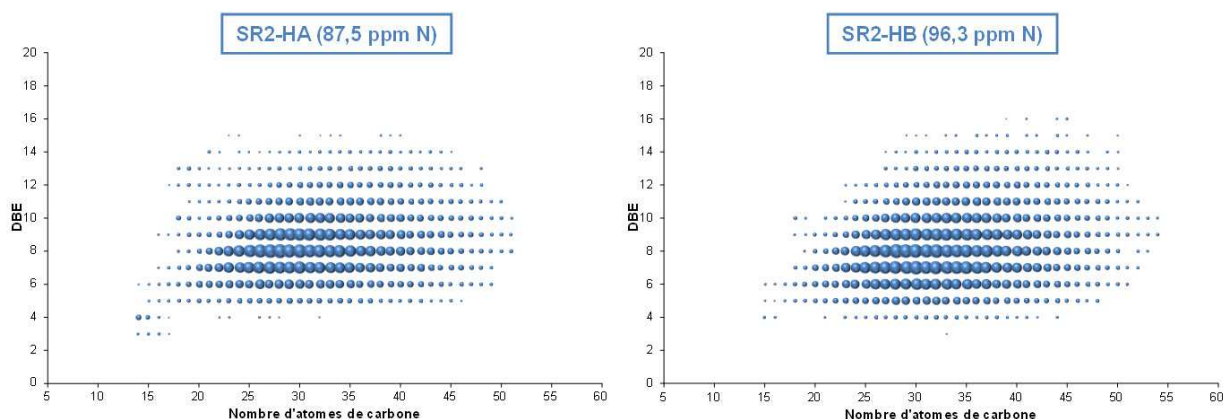
Enfin, deux effluents issus de la charge SR2 hydrotraitée par des catalyseurs différents mais correspondant au même taux d'HDN ont également été analysés par FT-ICR/MS pour comparer les réactivités en HDN des composés azotés basiques en fonction de ces deux types de catalyseurs : HDT<sub>A</sub> et HDT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

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

### Diagrammes de Kendrick

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

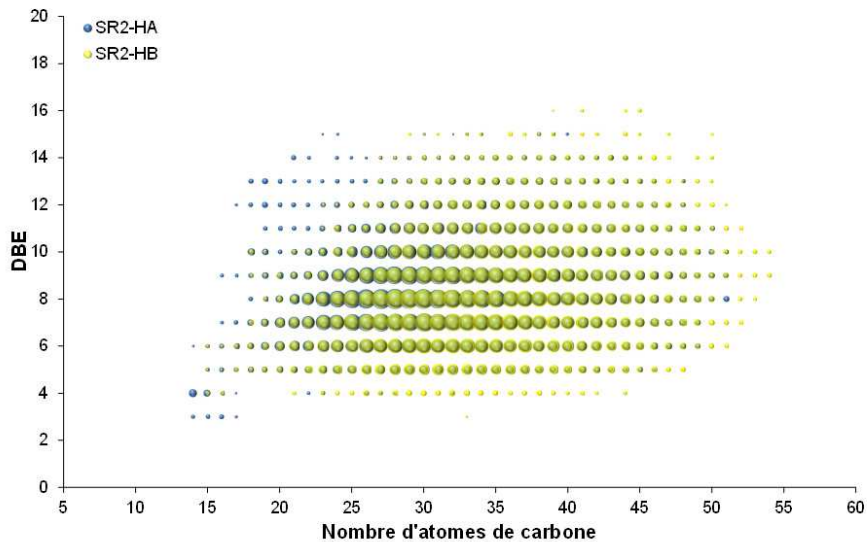
- de l'effluent SR2-HA se situent à des DBE comprises entre 3 et 15 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 51 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-HB se situent à des DBE comprises entre 3 et 16 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 54 atomes de carbone



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

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

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



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

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

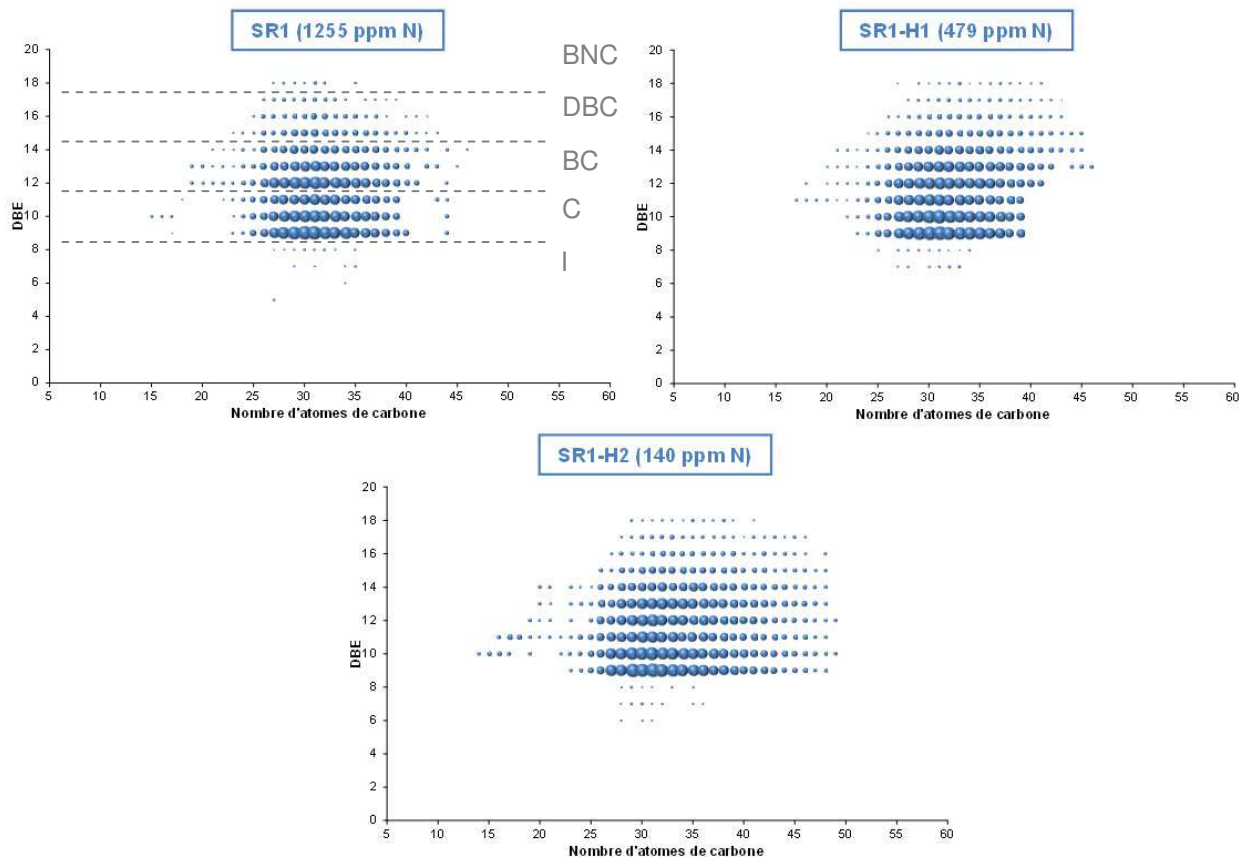
#### 8.2.2.2 Analyse des composés azotés neutres en ESI(-)

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

##### a Série SR1

###### *Diagrammes de Kendrick*

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



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

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

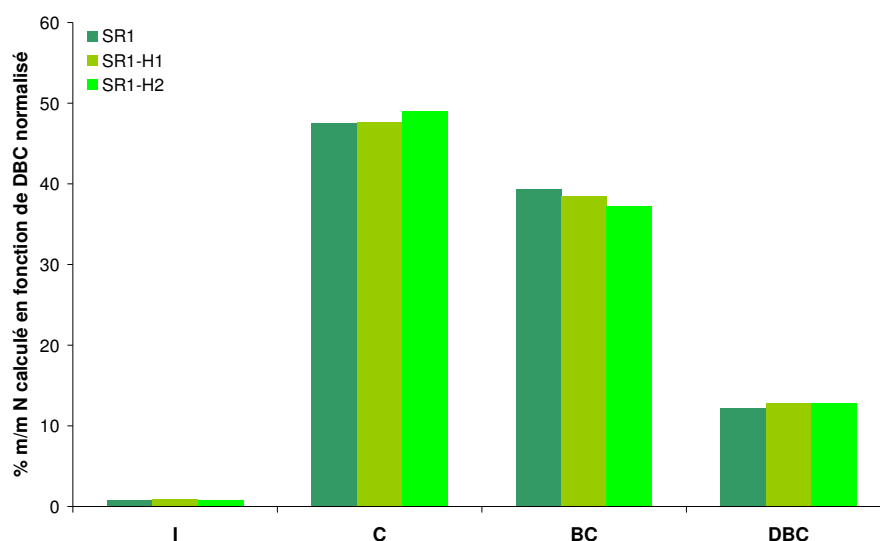
**Tableau 33 : DBE et nombre d'atomes de carbone minimum et maximum pour les diagrammes ESI(-) du DSV SR1 et ses effluents d'hydrotraitement.**

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

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

### Analyse semi-quantitative par famille chimique

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



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

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

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

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

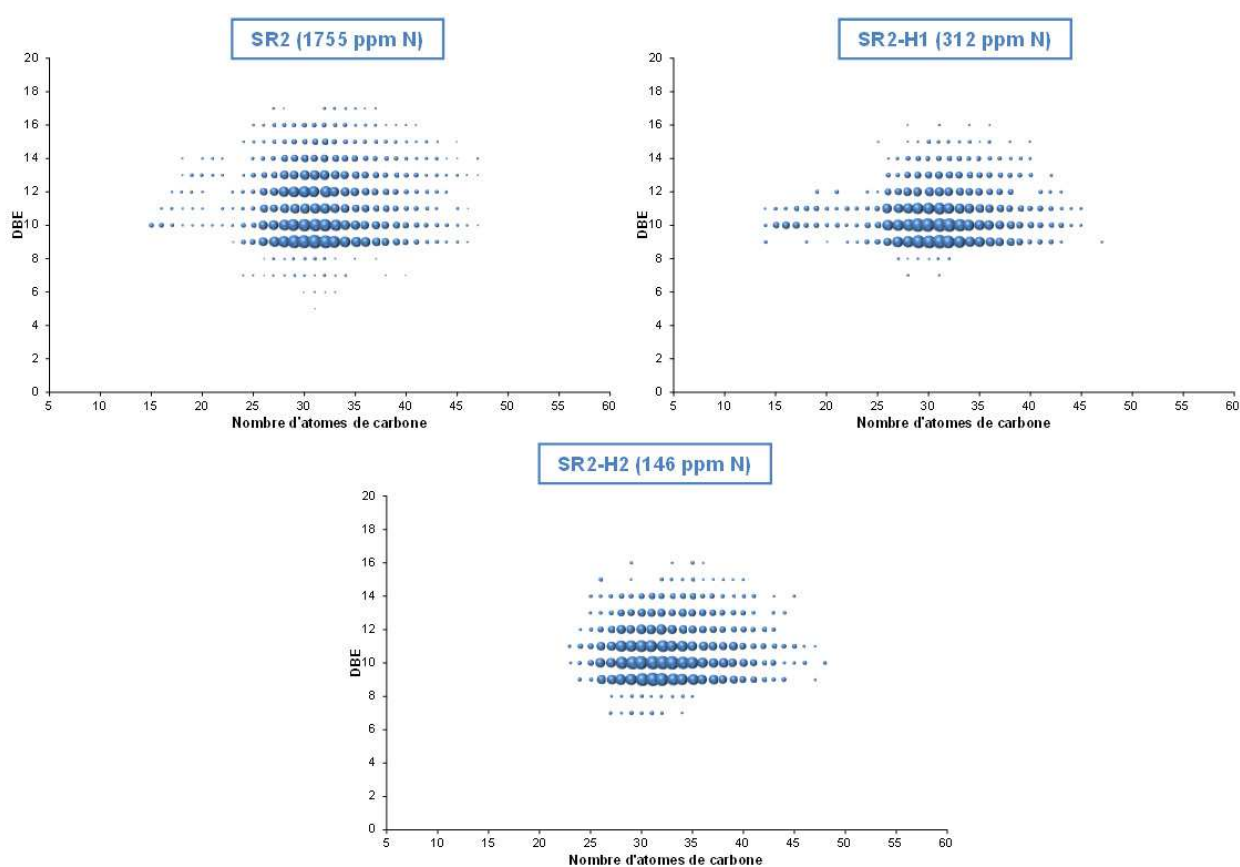


## b Série SR2

### Diagrammes de Kendrick

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

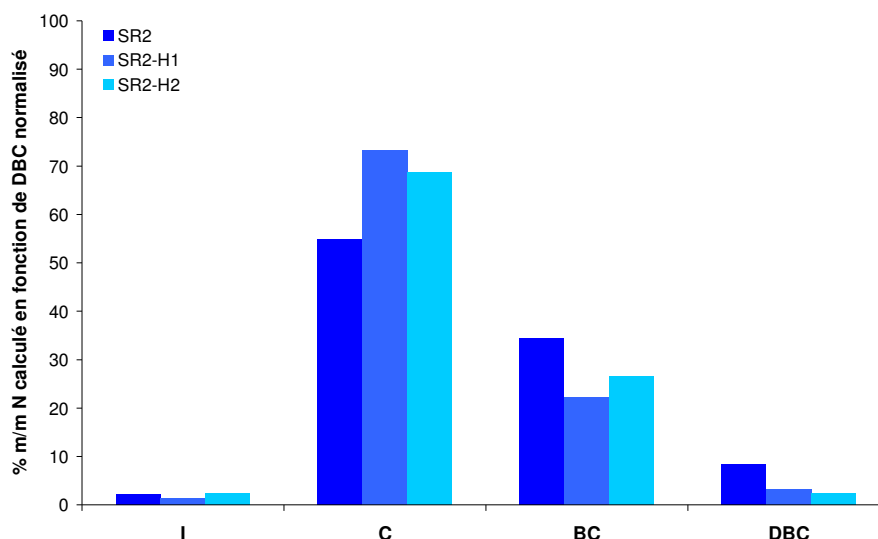
- du DSV SR2 se situent à des DBE comprises entre 6 et 17 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 15 et 47 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-H1 se situent à des DBE comprises entre 7 et 16 avec des nombres d'atomes de carbone compris entre 14 et 47 atomes de carbone
- de l'effluent SR2-H3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



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

### Analyse semi-quantitative par famille chimique

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



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

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

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

### **8.3 Conclusions et perspectives**

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

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

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

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