

Techniques de caractérisation des DSV

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

3.1 Analyses élémentaires

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

3.1.1 Carbone et hydrogène

La méthode de combustion (ASTM D5291) permet de mesurer le ratio H/C d'une coupe pétrolière. Les produits de la réaction (CO_2 et H_2O) sont quantifiés par un analyseur. Par ailleurs, deux méthodes RMN (ASTM D4808 et D7171) permettent également de quantifier l'hydrogène contenu dans un échantillon.

3.1.2 Azote organique

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

3.1.3 Azote basique

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

3.1.4 Soufre

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

3.1.5 Oxygène

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

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

3.2 Fractionnement des DSV

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

3.2.1 Séparation par famille chimique

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

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

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

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

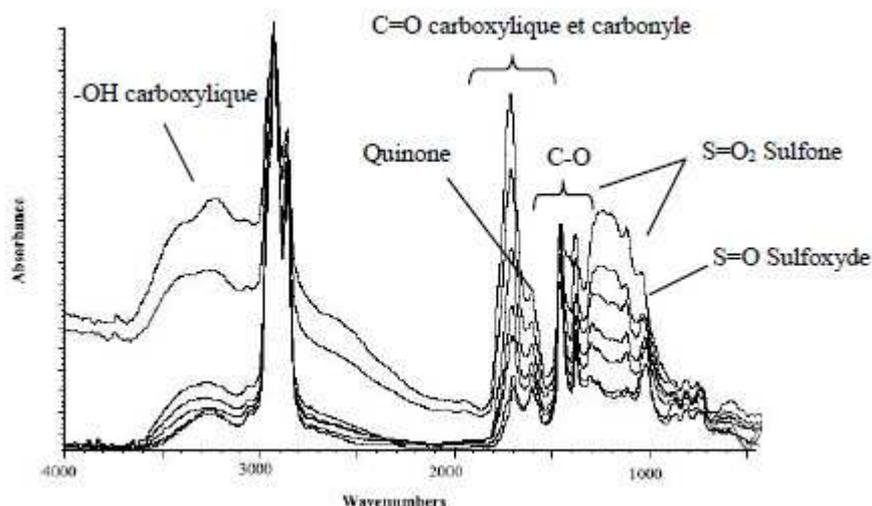


Figure 13 : Évolution des spectres FTIR de la fraction résine d'une huile brute exposée à la lumière pendant deux mois [73].

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

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

3.2.2 Pré-séparation entre composés soufrés et matrice hydrocarbonée

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

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

Récemment, une chromatographie par échange de ligands sur PdCl₂ a été appliquée sur des DSV par Ma *et al.* [77]. La fraction PAH (composés hydrocarbonés aromatiques) est éluée par un mélange de dichlorométhane/cyclohexane tandis que la fraction PASH (composés hydrocarbonés aromatiques soufrés) est éluée par ajout d'isopropanol [78]. Ce type de colonne permet la rétention spécifique des composés aromatiques soufrés. L'analyse de cette fraction par GC×GC/MS simplifie l'identification des composés aromatiques soufrés du fait de la réduction de la matrice d'étude. Cependant, Rudzinsky *et al.* [79] ont montré que la sélectivité des phases Pd(II) est faible pour les composés soufrés peu aromatiques. De ce fait, pour les fractions les plus lourdes telles que les résidus sous vide [80], certains PASH comme les thiophènes sans cycle aromatique condensé sont élués avec la fraction PAH.

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

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

3.2.3 Pré-séparation entre composés azotés basiques et neutres

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

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

3.2.3.1 Extraction liquide/liquide et extraction solide/liquide

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

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

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

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

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

3.2.3.2 Séparation HPLC

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

L'équipe de Carlsson [102] a étudié les mécanismes de rétention des composés azotés neutres (*i.e.* de type carbazole) et basiques (*i.e.* de type acridine) en NPLC sur deux colonnes : une phase stationnaire de silice greffée aminopropyle (-NH₂) et une phase stationnaire de silice greffée diméthylaminopropyle (-N(CH₃)₂). Les mécanismes de rétention entre les groupements -NH₂ et les composés azotés étudiés peuvent alors être de trois

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

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

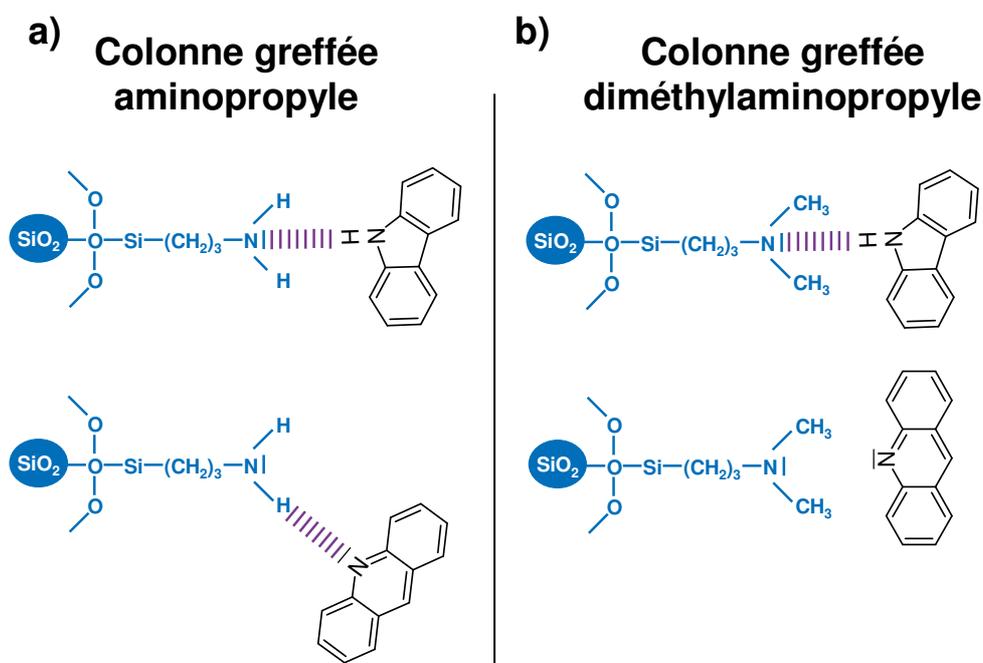


Figure 14 : Représentation simplifiée des liaisons H possibles entre a) la phase de silice greffée aminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole et b) la phase de silice greffée diméthylaminopropyle et les composés azotés de types acridine et carbazole.

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

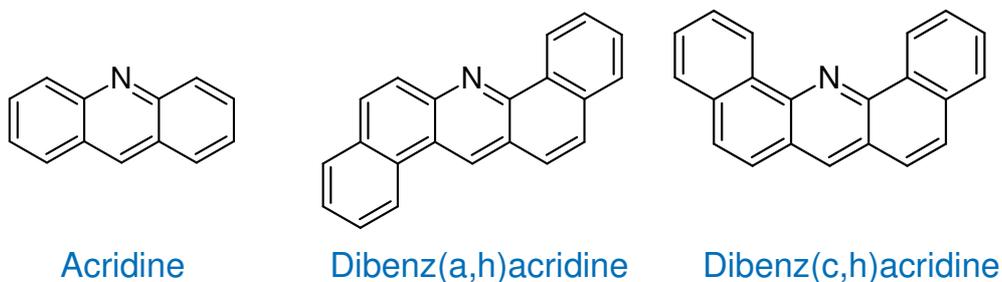


Figure 15 : Représentation de l'acridine et de l'encombrement stérique engendré par la présence de noyaux benzéniques autour de l'atome d'azote de la dibenz(a,h)acridine et de la dibenz(c,h)acridine.

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

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

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

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

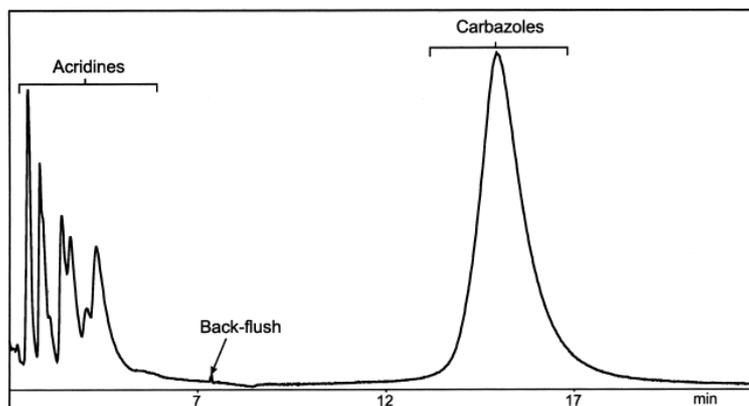


Figure 16 : Chromatogramme HPLC-UV (254 nm) d'un liquéfiat de charbon issu du procédé SRC obtenu en régime isocratique d'hexane/MTBE (1:1) sur une colonne de silice greffée diméthylaminopropyle [108].

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

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

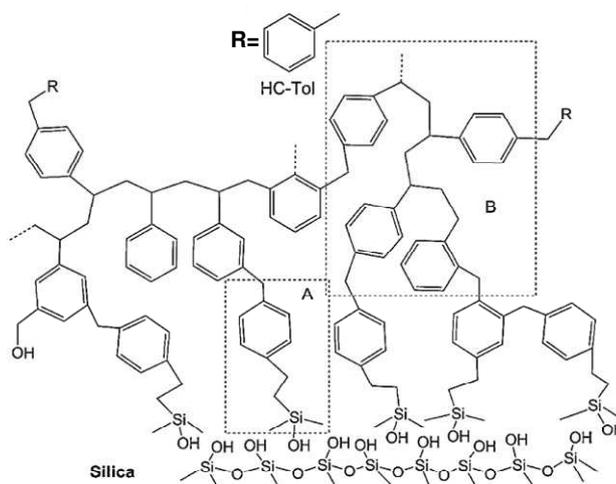


Figure 17 : Schéma de la phase stationnaire de la colonne *HyperCrosslinked-Toluene* [109].

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

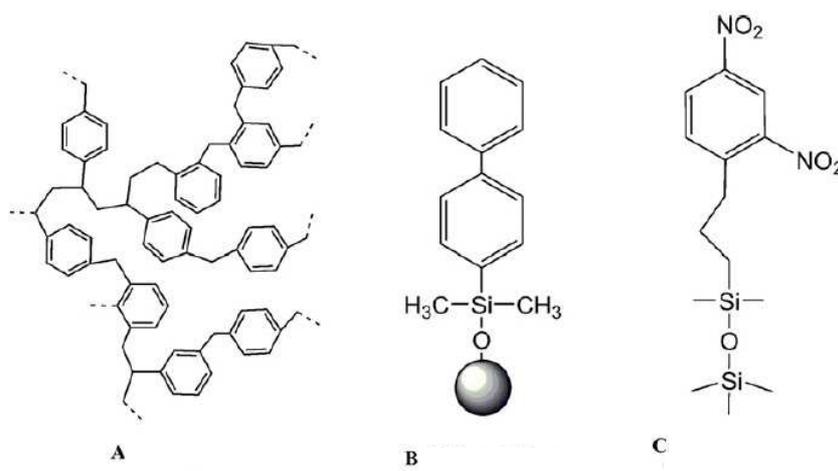


Figure 18 : Schéma des phases stationnaires des colonnes A) HGN, B) Biphényle et C) dinitroanilinopropyle [110].

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

3.2.3.3 SFC

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

De nombreux auteurs [114, 115] comparent la SFC sur colonne remplie polaire associée au CO₂ pur à la NPLC avec l'hexane pour phase mobile bien que le CO₂ ait un moment dipolaire induit qui lui confère des interactions avec les phases stationnaires polaires. Parcher *et al.* [116] ont d'ailleurs démontré que les phases

stationnaires en SFC adsorbent le CO₂ supercritique mais également les modificateurs polaires dans le cas de systèmes binaires. Cependant, l'effet de cette modification de la phase stationnaire est incertain. Taylor *et al.* [114] suggèrent que le mécanisme de rétention principal en SFC provient des interactions entre les composés et l'entité la plus polaire du système chromatographique. De ce fait, cette équipe propose de tester en priorité les colonnes de silice qui sont bien plus économiques que les phases stationnaires de silice greffée car la phase mobile a un rôle prédominant dans les mécanismes de rétention des composés.

Lesellier *et al.* [115, 117, 118] ont mis au point une classification des colonnes remplies pour une séparation SFC avec une phase mobile supercritique CO₂/MeOH (90/10). Cette classification est une tâche ardue. Elle est basée sur un modèle de paramètres de solvation permettant d'évaluer l'intensité de cinq types d'interactions : π - π , dipôle-dipôle, liaisons hydrogènes (accepteur ou donneur) et interactions de dispersion (Figure 19).

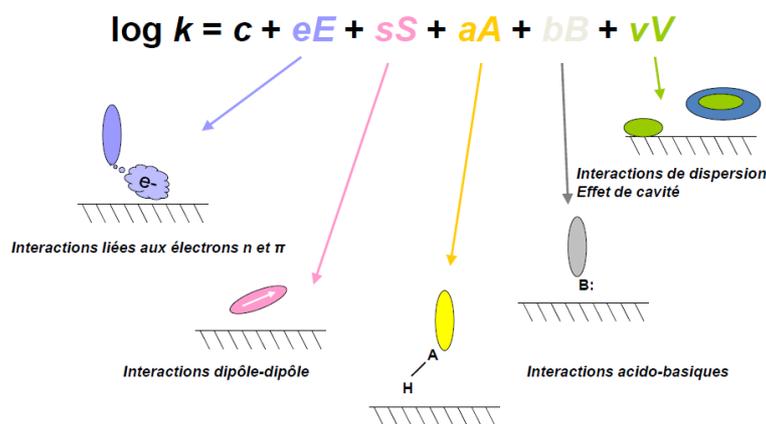


Figure 19 : Représentation des interactions mesurées par Lesellier *et al.* [119].

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

Cette équipe a utilisé des modificateurs polaires qui rendent difficile l'utilisation du détecteur FID. De ce fait, cette étude est une base de réflexion pour le choix des colonnes à tester pour notre développement mais certains résultats pourraient différer du fait de l'utilisation de CO₂ pur. Par ailleurs, l'utilisation de CO₂ pur peut entraîner l'adsorption des composés les plus polaires sur les phases stationnaires.

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

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

3.3 Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

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

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

3.3.1 Principe

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

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

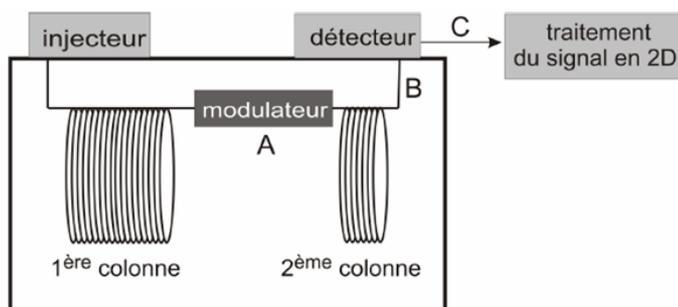


Figure 20 : Schéma de principe de la GCxGC [123].

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

3.3.1.1 Modulateurs

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

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

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

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

ω est la largeur du pic dans la première dimension

Il existe deux types de modulateurs :

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

Dans le domaine pétrolier, le modulateur à deux jets cryogéniques de dioxyde de carbone [126] est couramment utilisé du fait de sa robustesse et de son fonctionnement simple (Figure 21). Il est constitué de deux électrovannes distantes l'une de l'autre de quelques centimètres qui fonctionnent en opposition de phase. Les analytes sont piégés et focalisés en début de deuxième colonne par l'application d'une détente endothermique de CO₂ (a), puis désorbés lors de la suppression du jet de CO₂ et de l'exposition à la chaleur du four (b). Le CO₂ permet une température de modulation comprise entre -60 °C et -30 °C en fonction du diamètre du capillaire utilisé pour la détente [127].

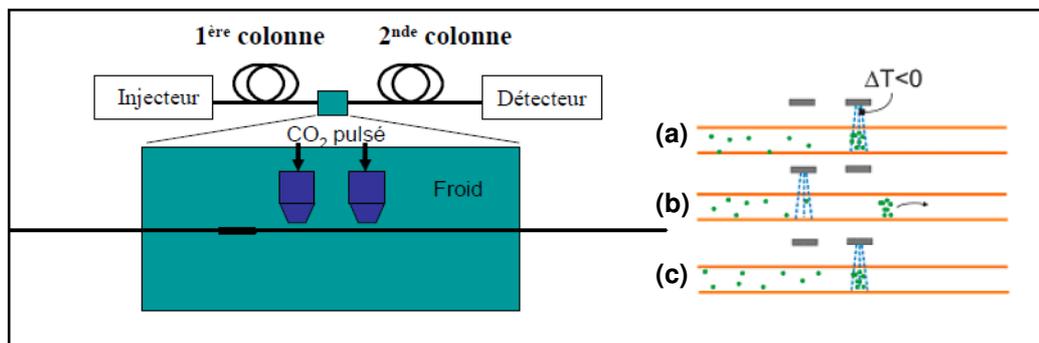


Figure 21 : Schéma de principe du modulateur à double jet cryogénique de CO₂ avec les différentes étapes de la modulation [128].

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

L'utilisation de fluides cryogéniques entraîne des coûts de fonctionnement plus élevés. De ce fait, les recherches actuelles s'orientent vers l'utilisation de modulateurs microfluidiques ou de modulateurs cryogéniques sans fluide cryogénique, telle que la modulation à N₂ avec refroidissement par un réfrigérant développé par Zoex.

3.3.1.2 Colonnes et phases stationnaires

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

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

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

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

3.3.1.3 Détecteurs

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

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

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

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

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

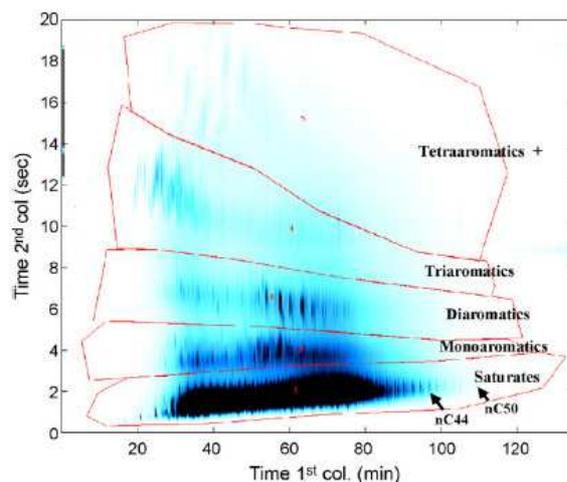


Figure 22 : Chromatogramme GC×GC-HT-FID d'un distillat sous vide obtenu en mode normal. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [138].

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

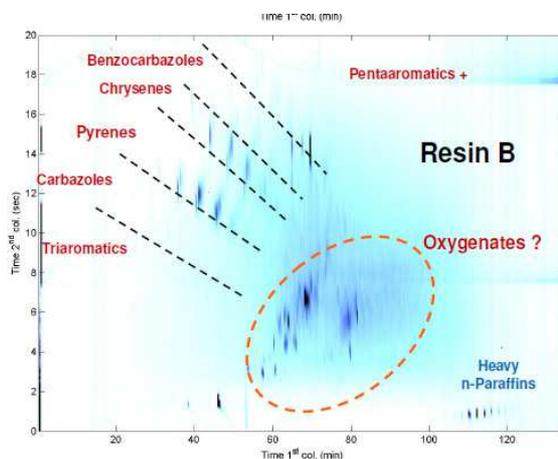


Figure 23 : Chromatogramme de GC×GC-HT-FID de la fraction résine du DSV SR5. Colonne de 1ère dimension : DB1-HT (10 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (0,5 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Gaz vecteur : He. Débit = 1,2 mL/min. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [140].

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

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

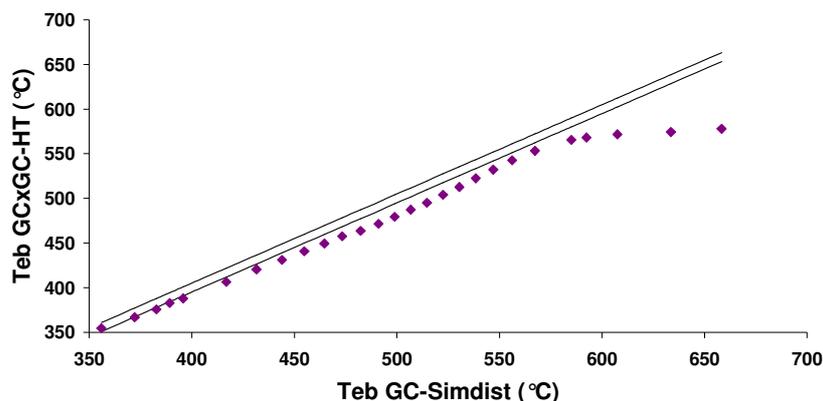


Figure 24 : Diagramme de parité des DS GC×GC-HT-FID et GC-SimDist de la résine SR5 [140]. Les barres d'erreur de la GC-SimDist sont représentées par les deux droites.

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

3.3.3 Spéciation du soufre

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

3.3.3.1 Choix du détecteur

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

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

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

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

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

Le principe de fonctionnement du détecteur SCD est le suivant : la combustion oxydante d'espèces soufrées entraîne la formation de dioxyde de soufre qui n'est pas une espèce chimiluminescente. Une flamme réductrice, riche en hydrogène, permet de convertir le dioxyde de soufre en espèces chimiluminescentes, majoritairement du SO* [150]. Le mécanisme de cette réaction est encore peu connu. Une dernière réaction avec l'ozone permet de former du dioxyde de soufre dans un état excité (SO₂*) qui se désexcite en émettant des photons détectés à l'aide d'un photomultiplicateur (Figure 25). Le rayonnement est détecté dans l'ultraviolet avec une intensité maximale à 360 nm [151].

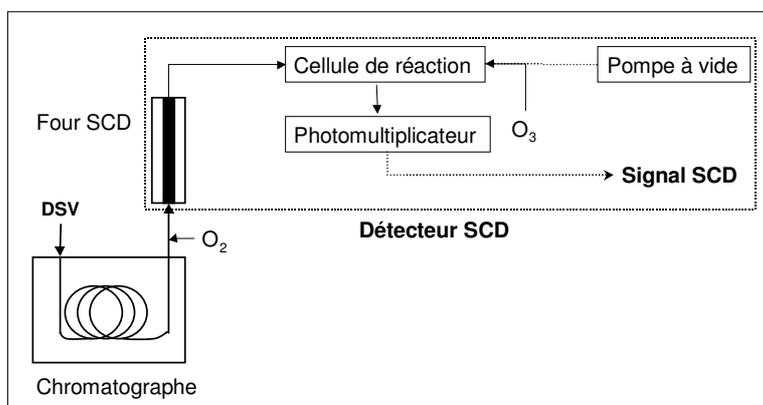


Figure 25 : Schéma de principe du détecteur SCD.

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

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

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

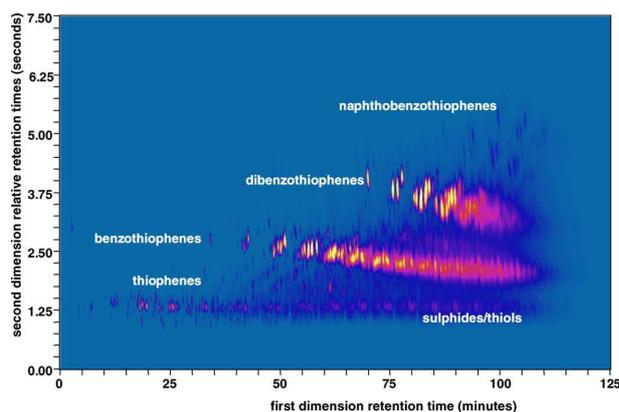


Figure 26 : Chromatogramme de GC×GC-SCD d'un gazole. Colonne de 1ère dimension : DB1 (10 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (17,5cm × 0,1 mm × 0,05 μm). Gaz vecteur : He. P = 100 kPa. T=35 °C + 2 °C/min → 300 °C [148].

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

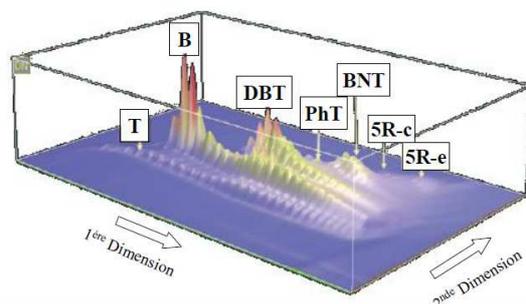


Figure 27 : Chromatogramme GC×GC-SCD d'un distillat sous vide contenant des thiophènes (T), benzothiophènes (B), dibenzothiophènes (DBT), phénanthrothiophènes (PhT), benzonaphthothiophènes (BNT), composés thiophéniques tétraaromatiques condensés (5R-c) et des composés thiophéniques tétraaromatiques non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

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

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

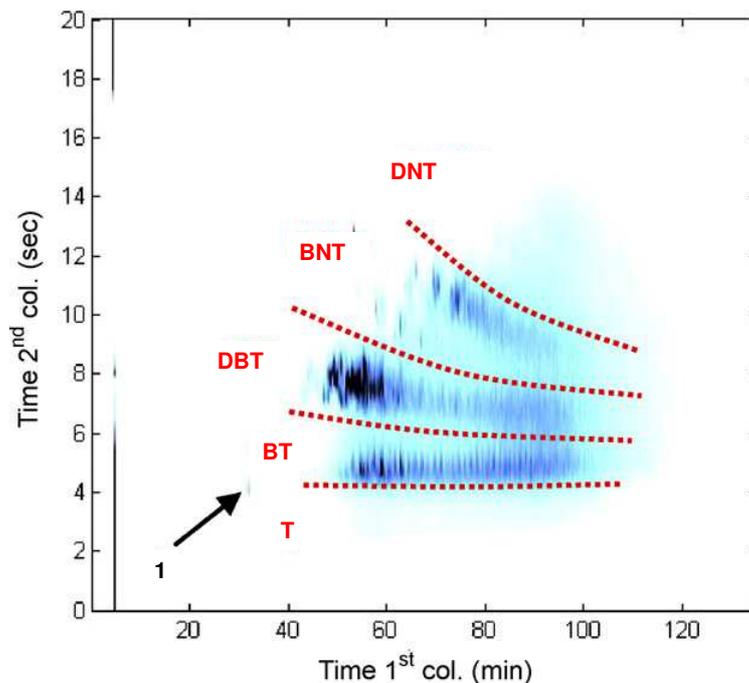


Figure 28 : Chromatogramme de GCxGC-SCD d'un DSV dopé avec du Me_4H_6 dibenzothiophène (I). T : thiophène, BT : benzothiophène, DBT : dibenzothiophène, BNT : benzonaphthothiophène et DNT : dinaphthothiophène. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,2 m × 0,1 mm × 0,1 μm). Pmod = 20 s. P = 100 kPa. T = 100 °C + 2 °C/min → 370 °C [133].

3.3.4 Spéciation de l'azote

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

3.3.4.1 Choix du détecteur

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

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

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

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

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



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

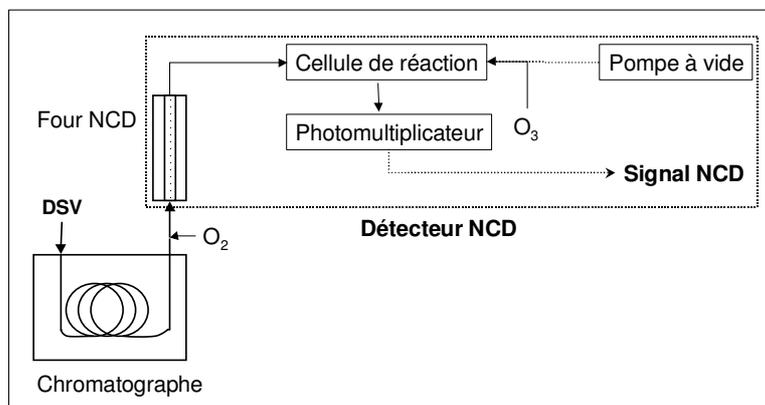


Figure 29 : Schéma de principe d'un détecteur NCD.

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

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

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

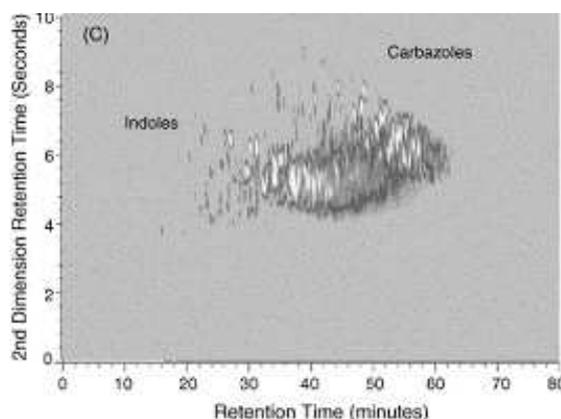


Figure 30 : Chromatogramme GC×GC-NCD d'une coupe gazole contenant des dérivés azotés de l'indole et du carbazole. Colonne de 1ère dimension : SPB-5 (30 m × 0,25 mm × 1,0 μm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (3,0 m × 0,25 mm × 0,25 μm). Gaz vecteur : He. P = 310 kPa. T = 60 °C + 3 °C/min → 300 °C [155].

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

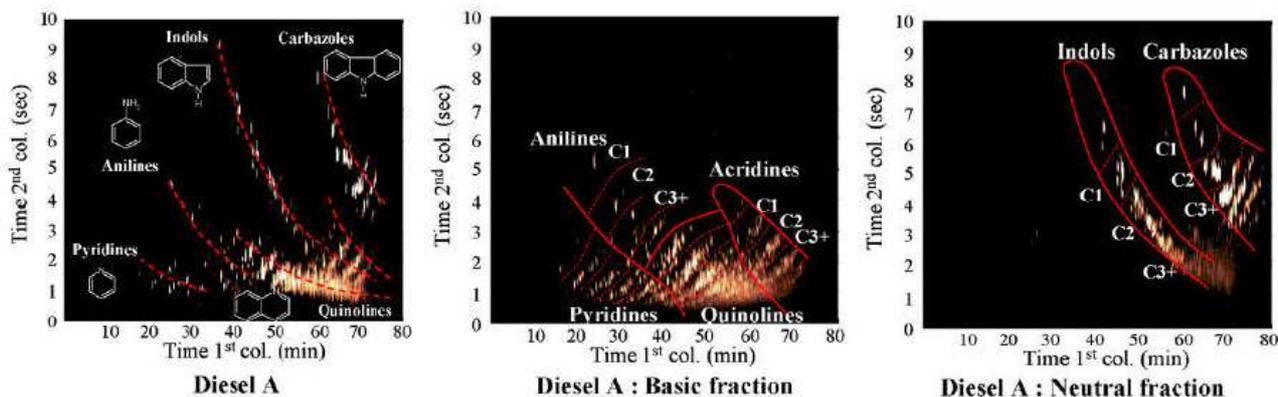


Figure 31 : Chromatogrammes GCxGC-NCD d'un gazole, de sa fraction basique et de sa fraction neutre [84].

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

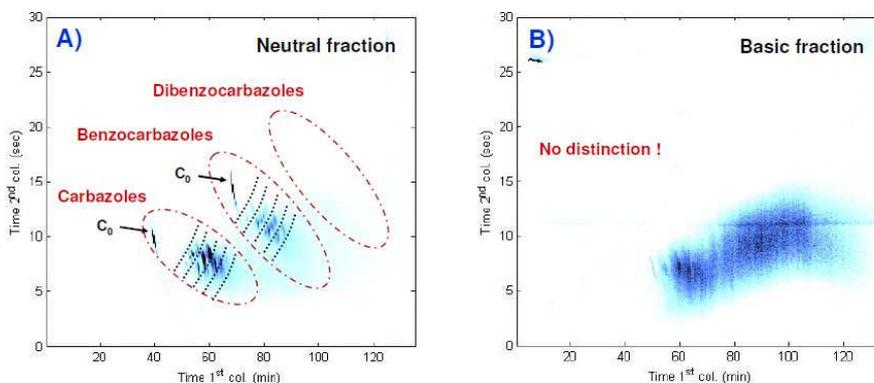


Figure 32 : Chromatogrammes GCxGC-NCD A) de la fraction neutre et B) de la fraction basique d'un DSV de distillation directe. Colonne de 1ère dimension : DB5-HT (30 m × 0,32 mm × 0,1 µm). Colonne de 2ème dimension : BPX-50 (1,5 m × 0,1 mm × 0,1 µm). Gaz vecteur : He. P = 220 kPa. T=90 °C + 3 °C/min →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

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

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

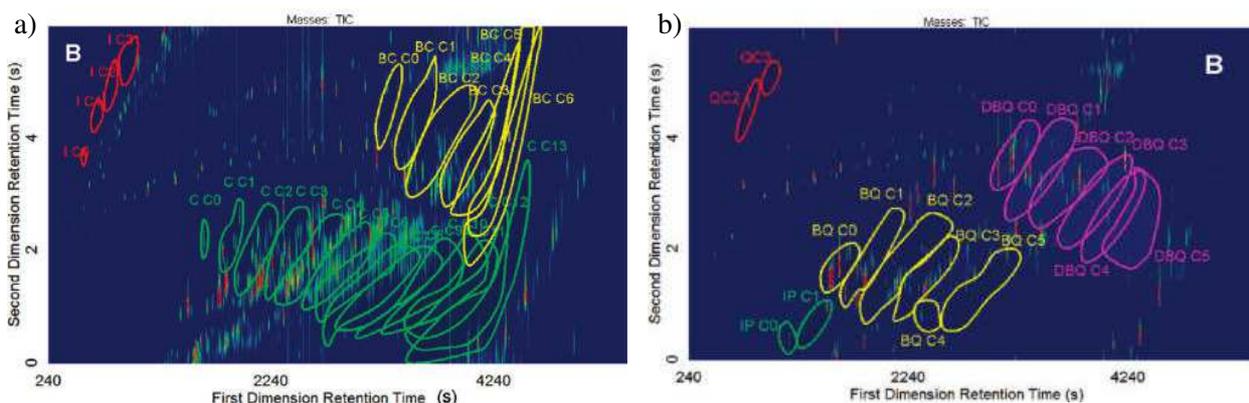


Figure 33 : Chromatogrammes GC×GC-TOF/MS a) de la fraction neutre et b) de la fraction basique de la résine d'un gazole lourd. IC : alkyle-indole, CC : alkyle-carbazole, BCC : alkyle-benzocarbazole, QC : alkyle-quinoléine, IP : indène-pyridine, BQC : alkyle-benzoquinoléine et DBQC : alkyl-dibenzoquinoléine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

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

3.4 FT-ICR/MS

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

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

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

3.4.1 Principe

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

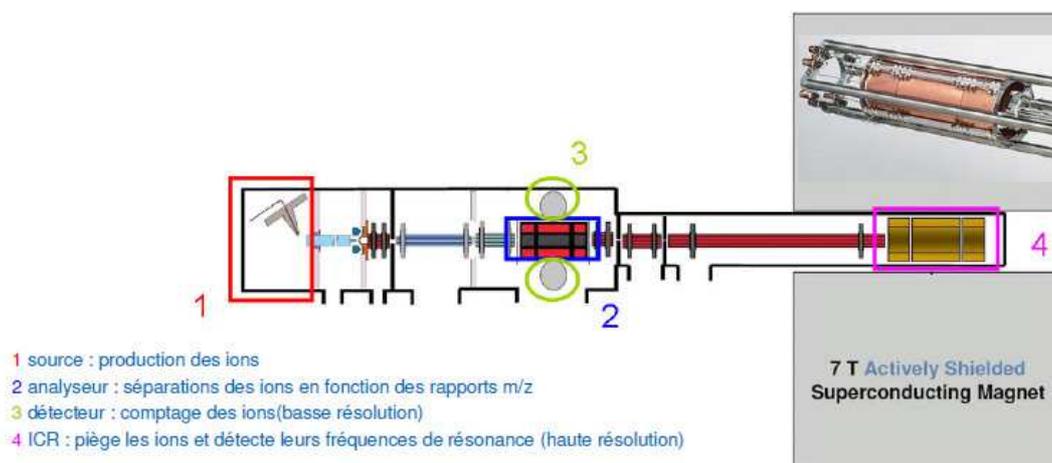


Figure 34 : Schéma du spectromètre de masse ThermoScientific LTQ-FT-Ultra.

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

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

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

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

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

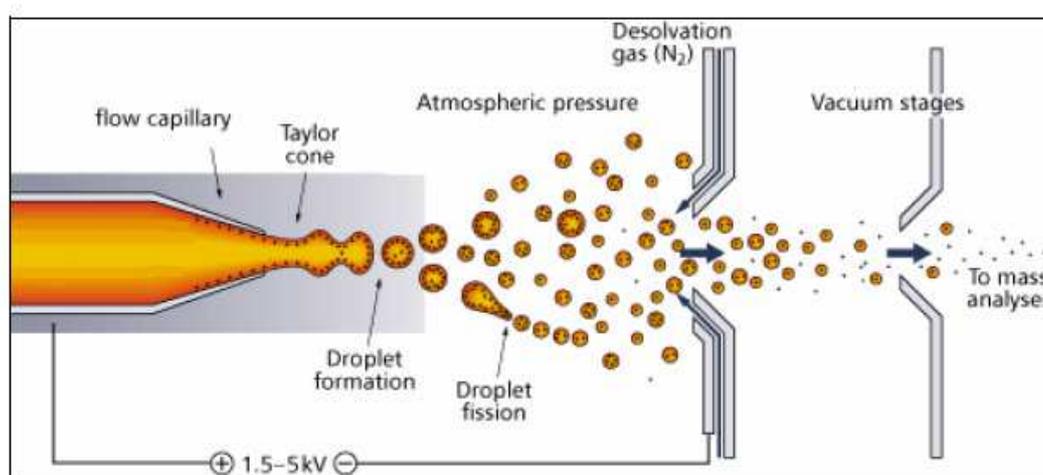


Figure 35 : Schéma de fonctionnement de la source electrospray (d'après la Royal Society of Chemistry).

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

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

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

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

Les mélanges étudiés étant complexes, le spectre de masse est riche en informations et fait apparaître une dizaine de milliers d'ions. Il est donc indispensable de structurer cette information pour en extraire des données synthétiques sur les types de composés. Ainsi, les composés sont classés par nombre d'atomes de carbone, fonctionnalités chimiques ou composition hétéroatomique. Le concept proposé par Kendrick [180, 181], qui utilise la répétition du groupement -CH₂ (masse 14,01565 u) dans les produits pétroliers (*i.e.* variation du degré d'alkylation) pour définir la masse de Kendrick, permet de structurer les informations obtenues (Équation 1):

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

La normalisation de la masse du groupement -CH₂ à un nombre entier permet de calculer le défaut de masse (*i.e.* partie décimale de la masse mesurée) de Kendrick (*Kendrick Mass Defect* (KMD)) comme étant la différence de l'entier le plus proche de la valeur de la masse de Kendrick et la valeur de cette dernière (Équation 2) :

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

Ce traitement permet d'isoler les composés par famille chimique et d'obtenir alors un diagramme de Kendrick sur lequel chaque point correspond à un composé qui est classé en fonction de son rapport m/z et de son défaut de masse de Kendrick. Cela permet donc de classer les ions observés en fonction d'informations moléculaires associées à la formule brute que sont le degré d'alkylation et le nombre d'insaturation (ou l'aromaticité). Des composés ayant le même nombre d'insaturations, d'hétéroéléments, de noyaux aromatiques, de doubles liaisons, mais ayant un nombre différent de groupements -CH₂ auront alors le même défaut de masse (KMD). Ce traitement est effectué automatiquement à l'aide du logiciel "Kendrick Inside" développé à IFP Énergies nouvelles (Figure 36) [182].

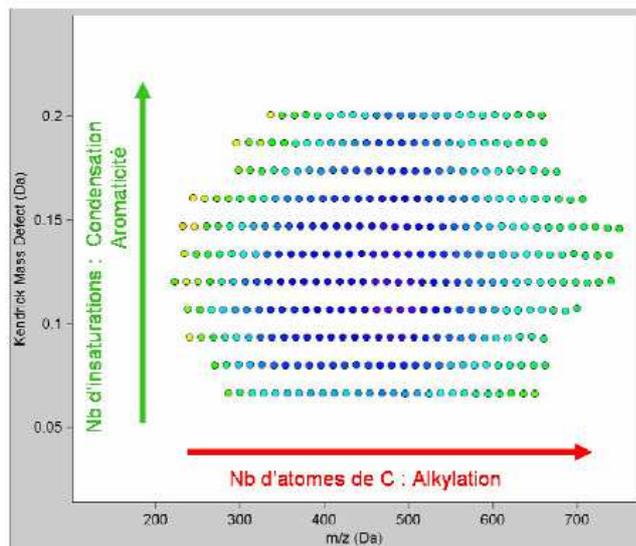


Figure 36 : Diagramme de Kendrick type obtenu à partir du traitement des données par le logiciel Kendrick Inside.

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

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

3.4.2 Spéciation du soufre

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

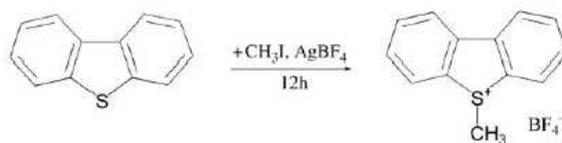


Figure 37 : Méthylation du dibenzothiophène [80].

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

3.4.3 Spéciation de l'azote

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

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

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

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

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

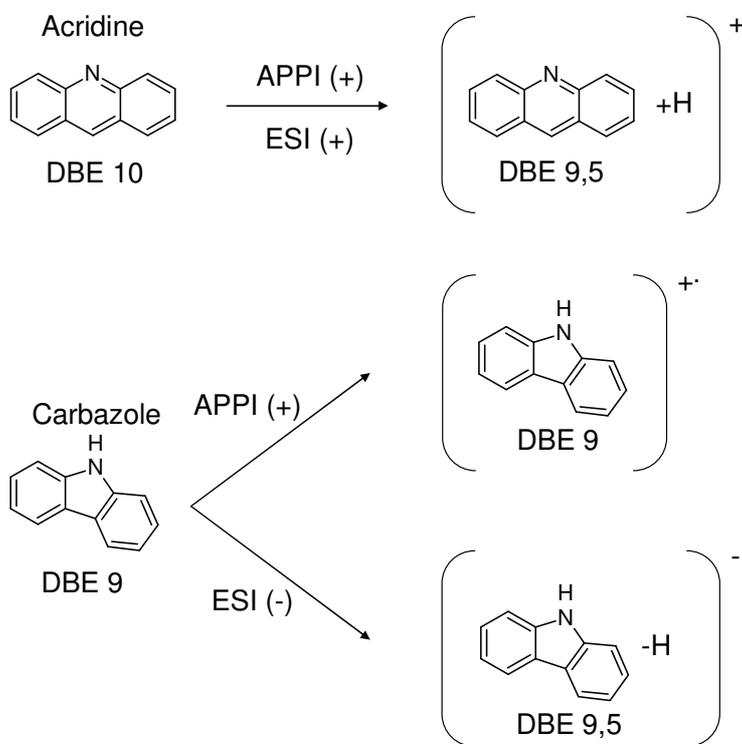


Figure 38: Mécanismes d'ionisation en ESI et APPI pour l'acridine (composé azoté basique) et le carbazole (composé azoté neutre) [188].

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

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

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

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

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

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

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

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

Kekäläinen *et al.* [192] ont mené une étude similaire par ESI(+) et ESI(-) sur des gazoles afin d'étudier l'efficacité de l'hydrotraitement et ainsi de déterminer les composés réfractaires, éliminés et créés par ce procédé de conversion. Pour les composés basiques, la famille chimique majoritaire est la famille N₁ que ce soit dans le gazole initial ou dans le gazole hydrotraité. Cette observation met en évidence le caractère réfractaire des composés azotés basiques. Par ailleurs, les espèces basiques à l'exception de la famille O₁S₁ présentes dans le gazole contenant plus d'un hétéroélément ont été éliminées par l'étape d'hydrotraitement. De même, la famille chimique

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

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

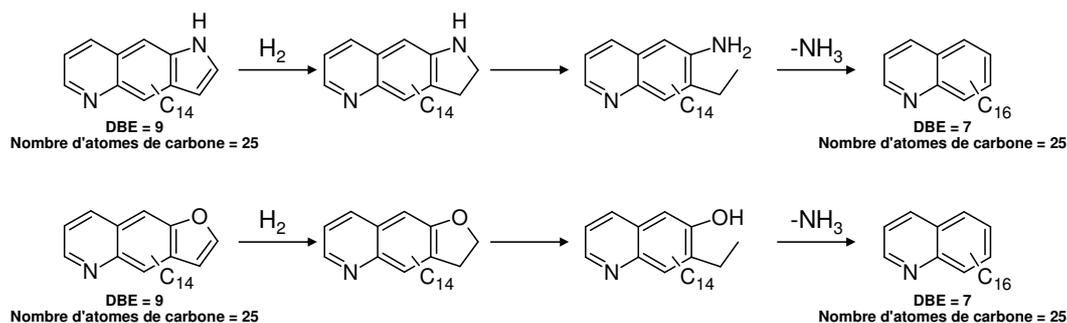


Figure 39 : Mécanismes d'hydrogénation des composés de type N_2 et N_1O_1 en composés de type N_1 [193].

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

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

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

3.5 Conclusions et démarche méthodologique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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