

Dispositifs expérimentaux

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

4.1 SAR par chromatographie en phase liquide préparative

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

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

4.2 Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

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

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

4.3 Chimiluminescence

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

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

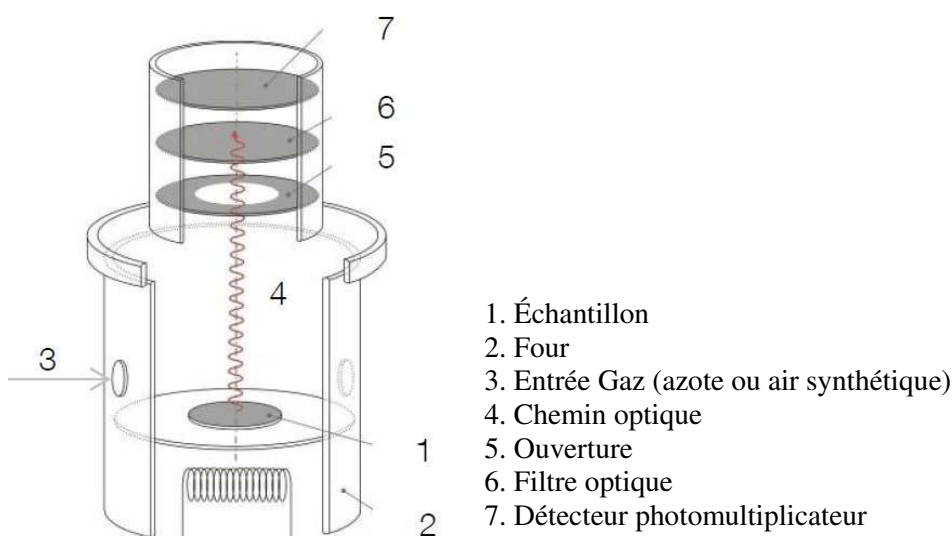


Figure 40 : Schéma simplifié des constituants de l'appareillage de chimiluminescence (ACL instruments).

4.4 Distillation simulée par chromatographie en phase gazeuse

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

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

4.5 Chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle

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

Le chromatographe utilisé pour les analyses GC×GC est un GC 6890 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) adapté en interne à la GC×GC avec un modulateur cryogénique à double jets de CO₂. Il est constitué d'un injecteur *on-column* (volume d'injection : 1 µL) programmable en température (90 °C à 400 °C avec une rampe de 100 °C/min), d'un four avec programmation de température (90 °C à 370 °C avec une rampe de 2 °C/min). Le chromatographe a été adapté pour effectuer une modulation cryogénique. La modulation est assurée par un automate développé à IFP Énergies nouvelles et contrôlée par ordinateur. Le logiciel HP Chem (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) permet le pilotage de l'appareillage et l'acquisition du signal du détecteur. Le traitement des données GC×GC est effectué à l'aide du logiciel 2DChrom.

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

Tableau 3 : Conditions opératoires de la GC×GC.

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

^a Diméthylpolysiloxane, Agilent Technologies, Santa Clara, USA

^b 50 % Phényl Polysilphénylène-siloxane, SGE, Milton Keynes, United Kingdom

^c (5% phényl)-méthylpolysiloxane, Agilent Technologies, Santa Clara, USA

4.6 Chromatographie en phase supercritique

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

Le montage est composé d'une pompe PU-2080-CO₂ (JASCO, Bouguenais, France) réglée à 2 mL/min. Un contrôleur de pression BP-2080-81 (JASCO, Bouguenais, France) garantit une pression constante de 250 bar en sortie du montage SFC et le CO₂ est refroidi à l'état liquide (-5 °C) avant pompage par un module à effet Peltier. Du CO₂ N48 (Air Liquide, Feyzin, France) est utilisé comme fluide supercritique. Le four d'un GC HP 5890 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) est utilisé pour réguler la température (T = 65 °C) de la colonne SFC et de la phase mobile. Deux vannes pneumatiques HPLC 6 voies (VICI), résistant à une pression maximale de 350 bar et à

une température de 75 °C sont utilisées : la première permet l'injection des échantillons (boucle d'un volume calibré de 20 μ L) et la seconde d'inverser le flux (*backflush*) de phase mobile dans la colonne SFC. La détection en sortie de colonne SFC est réalisée soit à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) dont la température a été fixée à 350 °C (débits d'hydrogène, d'air et d'hélium respectivement de 35 mL/min, 400 mL/min et 35 mL/min) soit à l'aide d'un détecteur à chimiluminescence de l'azote (NCD) dont la température a été fixée à 900 °C et les débits d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sont respectivement de 8 mL/min, 10 mL/min et 30 mL/min. La détente du CO₂ est réalisée à l'aide d'un restricteur intégral après division de flux (environ 1:100) en amont du détecteur [197]. Le restricteur intégral, dont le rôle est de maintenir le CO₂ à l'état supercritique jusqu'au détecteur et de transférer quantitativement les solutés en assurant la transition de l'état supercritique à l'état gazeux, est préparé à l'aide d'un capillaire de silice fondu de 0,05 mm de diamètre interne et son débit est préférablement ajusté entre 10 et 20 mL/min. La sortie du restricteur est placée directement dans le détecteur afin d'éviter la précipitation des solutés lors de la détente. Le logiciel HP Chem (Agilent Technologies, Santa Clara, USA) permet le pilotage de l'appareillage et l'acquisition du signal du détecteur. Le système chromatographique utilisé est représenté Figure 41.

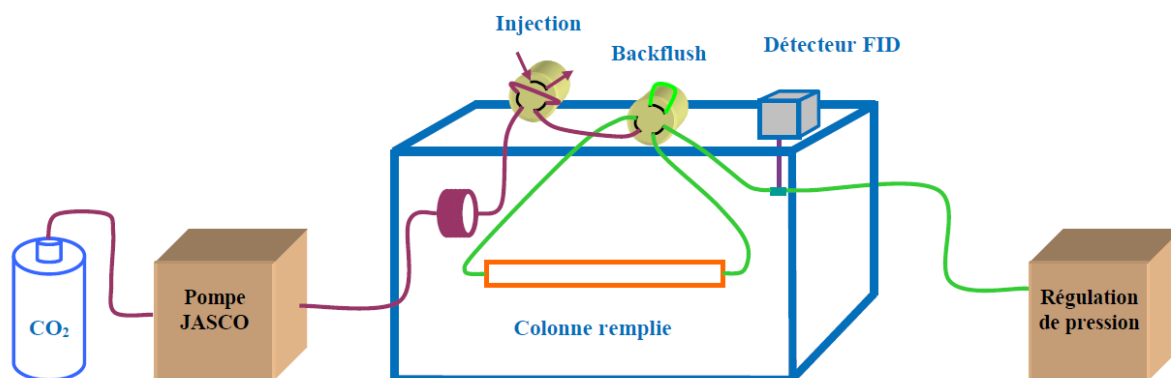
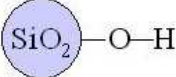
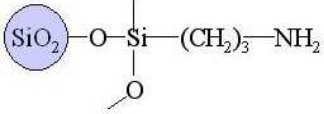
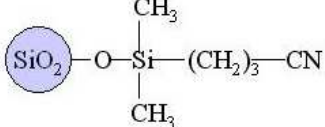


Figure 41 : Système chromatographique SFC-FID [4].

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

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

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

^a Fabricant : Sepax Technologies, Newark, Delaware, USA

4.7 Couplage multidimensionnel : SFC-GC×GC-NCD

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

Le montage SFC-GC×GC-NCD a été adapté à partir des travaux de thèse de T. Dutriez [4]. La partie SFC est utilisée dans les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.6. Une interface permet de stocker jusqu'à six fractions issues de la SFC dans une enceinte thermostatée ($T = 65\text{ °C}$) avant de les diriger vers la GC×GC couplée soit avec un détecteur FID soit avec un détecteur NCD. Un restricteur intégral est placé à l'interface entre la SFC et la GC×GC et permet d'injecter les fractions dans l'injecteur splitless du GC×GC. Un liner à simple gorge est utilisé pour limiter la discrimination des composés lourds et le restricteur plonge à une profondeur de 4 cm dans l'injecteur chauffé à 250 °C afin d'éviter la précipitation des analytes. Le débit du restricteur est fixé entre 10 et 20 mL/min afin de favoriser la refocalisation des composés en tête de colonne. Les solutés sont, en effet, piégés en tête de la colonne capillaire de première dimension de la GC×GC par refroidissement du four de la GC×GC avec de l'azote cryogénique ($T = -30\text{ °C}$). Après refocalisation, la vanne de purge de l'injecteur est ouverte pour chasser le CO_2 résiduel et éviter la présence de CO_2 lors de l'analyse de GC×GC et la température du four est augmentée jusqu'à la température de l'analyse de GC×GC ($T_{\text{initiale}} = 90\text{ °C}$) avec une rampe de 10 °C/min . Les conditions opératoires décrites dans le paragraphe 4.5 sont alors utilisées pour l'analyse des fractions issues de SFC. Un schéma simplifié du montage est représenté Figure 42.

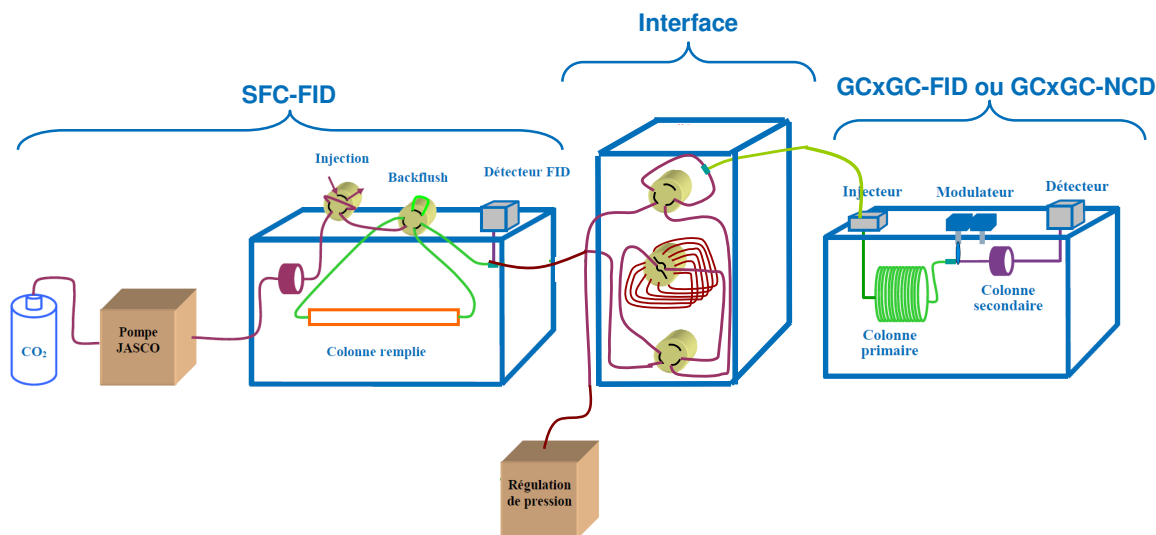


Figure 42 : Schéma simplifié du montage SFC-GC×GC (adaptée à partir de [4]).

4.8 FT-ICR/MS

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

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

4.8.1 Analyse de composés soufrés

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

4.8.1.1 Protocole de dérivation des composés soufrés

20 mg d'échantillon contenant entre 1 et 3 % m/m de soufre sont pesés dans un flacon de 20 mL. Dans le cas d'un échantillon contenant moins de 1 % m/m de soufre, la quantité prélevée est ajustée afin d'obtenir une concentration massique similaire. Puis, 0,2 g d'une solution de dibenzothiophène diluée dans du méthanol à 180 ppm m/m de soufre sont ajoutés. La quantité de dibenzothiophène dopé a été adaptée pour être dans le même ordre de grandeur que les composés soufrés présents dans l'échantillon. Enfin, 0,2 g de tétrafluoroborate d'argent (AgBF_4), 6 mL de dichloroéthane et 62 μL d'iodométhane sont additionnés à la préparation. La solution est agitée pendant 48 heures à température ambiante. Puis, cette solution est filtrée et rincée 2 à 3 fois avec 3 mL de dichloroéthane. Cette solution est évaporée sous vide à 50 °C et 50 mbar jusqu'à obtenir une huile. Cette huile, qui contient les espèces soufrées méthylées de l'échantillon, est reprise dans 10 mL d'un mélange éthanol/toluène

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

4.8.1.2 Analyse ESI(+) des composés soufrés dérivés

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

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

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

4.8.2 Analyse de composés azotés

4.8.2.1 Analyse ESI(+) des composés azotés basiques

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

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

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

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

4.8.2.2 Analyse ESI(-) des composés azotés neutres

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

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

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

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

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

5 Échantillons analysés

5.1 Mélanges tests

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

5.1.1 Mélange test 1 (MT 1)

Un mélange test (MT 1) comprenant des composés hydrocarbonés, soufrés et azotés représentatifs de la composition des DSV et des résines de DSV a été préparé afin d'optimiser les conditions opératoires de la GC×GC-FID (Tableau 5). Ces composés ont été commandés auprès de Chiron (Trondheim, Norway), Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA) et du Pr. J. Andersson (University of Munster, Germany). Les composés ont été dilués dans le disulfure de carbone (CS₂) à cinq concentrations différentes comprises entre 5 et 120 ppm m/m par composé.

Tableau 5 : Composition du mélange test MT 1.

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

5.1.2 Mélange test soufré (MT S)

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

Tableau 6 : Composition du mélange test soufré MT S.

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

5.1.3 Mélange test azoté (MT N)

Plusieurs composés azotés représentatifs de la composition des DSV et des résines de DSV ont été analysés individuellement et en mélange afin d'identifier leur temps de rétention en SFC-FID (Tableau 7). Ces composés ont été commandés auprès de LGC Standards (Molsheim, France) et Sigma-Aldrich (Saint Louis, USA). Les composés ont été dilués dans le disulfure de carbone (CS₂).

Tableau 7 : Composés azotés du mélange test MT N.

Azotés basiques			Azotés neutres		
N _b 3	2-sec-butylaniline		N _n 2	9-éthylcarbazole	
N _b 4	Aniline		N _n 3	1,2,5-triméthylpyrrole	
N _b 5	3-éthylaniline		N _n 4	1,4,5,8,9-pentaméthylcarbazole	
N _b 6	Dibenz(a,c)acridine		N _n 5	2,3,7-triméthylindole	
N _b 8	Benzo(h)quinoléine		N _n 6	6-méthylindole	
N _b 9	Quinoléine				
N _b 10	4-éthylpyridine				
N _b 11	6-méthylquinoléine				
N _b 12	Acridine				
N _b 13	9-méthylacridine				
N _b 14	Benz(a)acridine				

5.2 Échantillons de type DSV

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

5.2.1 Charges

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

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

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

^a déterminé suivant la norme NF ISO12185

^b déterminé suivant la norme NF ISO 20846 ou ISO20884

^c déterminé suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^d déterminé suivant la norme ASTM D2896

^e déterminé suivant la norme ASTM D2887

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

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

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

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

^a déterminé suivant la norme ASTM D5291

^b déterminé suivant la norme MO 0099 LA (méthode interne société SGS)

^c déterminé suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^d déterminé suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

5.2.2 Effluents

5.2.2.1 Effluents issus de la charge SR1

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

Tableau 10 : Teneurs en soufre et en azote des effluents de l'essai sur l'enchaînement HDT_A+HDT_B (charge SR1).

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

^a teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^b teneur en azote basique déterminée suivant la norme ASTM D2886

^c teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

5.2.2.2 Effluents issus de la charge SR2

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

Tableau 11 : Conditions opératoires de l'essai sur le catalyseur HDT_A sur la charge SR2.

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

^a teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^b teneur en azote basique déterminée suivant la norme ASTM D2886

^c teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

nd : non déterminé

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

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

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

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

^a teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^b teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

5.2.2.3 Effluents de la charge SR2+HCGO

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

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

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

^a teneur en azote déterminée suivant la norme NF 07058 ou ASTM D4629

^b teneur en soufre déterminée suivant la norme NF ISO 20884 ou ISO 20846

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

Partie C : Résultats et discussion

6 Éluion totale par GC×GC-HT

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

6.1 Stabilité des fractions résines de DSV

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

6.1.1 Chimiluminescence

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

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

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

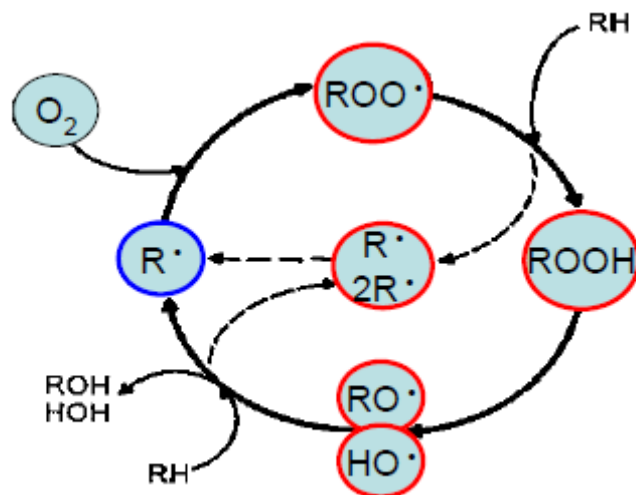


Figure 43 : Schéma simplifié du cycle d'oxydation des composés organiques (ACL instruments).

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

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

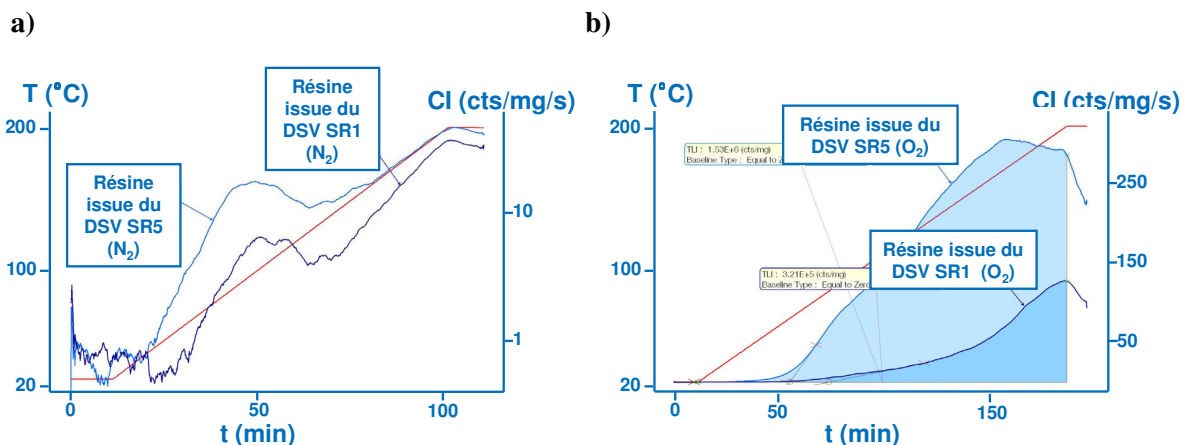


Figure 44 : Analyses par chimiluminescence sur les fractions résines "fraîches" issues des DSV SR1 et SR5 a) sous atmosphère inerte, b) sous atmosphère oxydante (air synthétique). La courbe rouge représente le gradient de température de l'analyse (voir conditions opératoires 4.3).

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

6.1.2 Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

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

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

La Figure 45 montre que le CS₂ est présent sur le spectre des résines "fraîches". En effet, les fractions résines en sortie de fractionnement SAR sont resolubilisées dans du CS₂ qui est ensuite évaporé *via* un chauffage modéré. Au cours de nos analyses, nous ne sommes pas parvenus à éliminer les traces de CS₂ présentes dans les échantillons analysés. Après trois mois de conservation, pour les deux fractions résines, les bandes d'absorption du squelette hydrocarboné se sont intensifiées. Cette tendance est surprenante car les chaînes aliphatiques ne sont pas censées évoluer lors de l'oxydation. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échantillon est difficile à prélever et à étaler ce qui rend le contact et donc l'analyse peu reproductible. Une normalisation des spectres au niveau des bandes d'absorption des chaînes aliphatiques a donc été effectuée. Par comparaison avec les résultats de la littérature (*cf.* 3.2.1), l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption des liaisons C=O et C-O ne semble pas significative (Figure 45). De plus, pour la résine issue du DSV SR1, les bandes d'absorption des liaisons C=O et C-O sont plus intenses pour la résine "fraîche" que pour la résine "vieille". Les variations observées pourraient donc être dues à la reproductibilité de la méthode et non à la présence d'oxydation.