

# Élution totale par GC×GC-HT

---

La première étape de ce travail de thèse est de parvenir à l'élution 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'élution totale des fractions résines par GC×GC-HT est décrite. La validation analytique de la méthode développée et l'analyse de diverses fractions résines sont également présentées.

## 6.1 Stabilité des fractions résines de DSV

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

### 6.1.1 Chimiluminescence

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

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

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

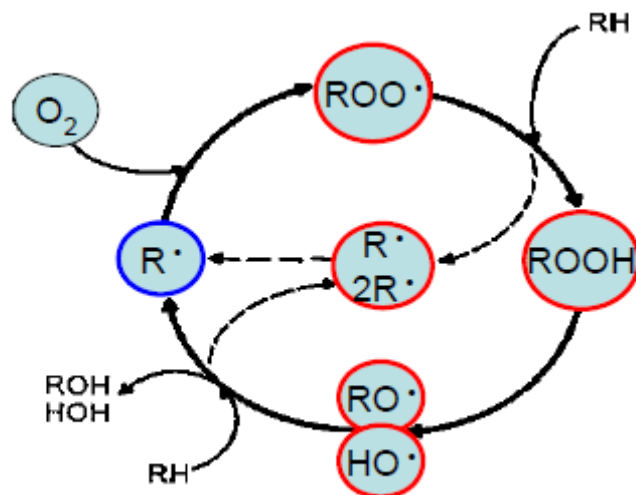


Figure 43 : Schéma simplifié du cycle d'oxydation des composés organiques (ACL instruments).

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

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

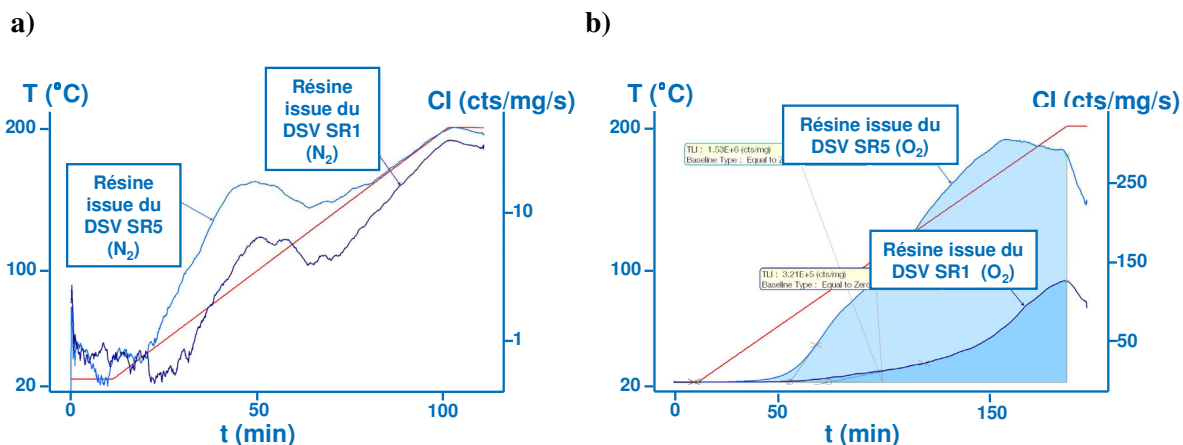


Figure 44 : Analyses par chimiluminescence sur les fractions résines "fraîches" issues des DSV SR1 et SR5 a) sous atmosphère inerte, b) sous atmosphère oxydante (air synthétique). La courbe rouge représente le gradient de température de l'analyse (voir conditions opératoires 4.3).

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

### 6.1.2 Spectroscopie infrarouge par réflexion totale atténuée

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

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

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

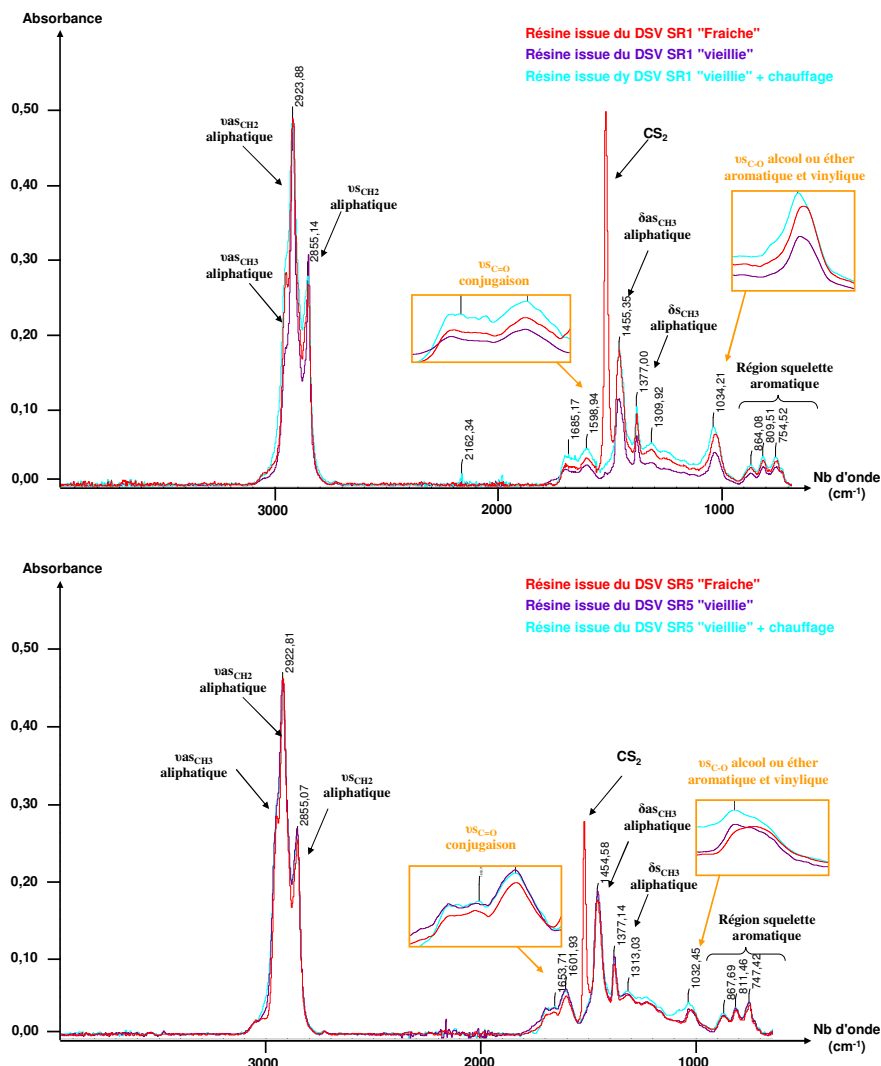


Figure 45 : Spectres ATR-IR issus du suivi dans le temps de la stabilité des résines issues du DSV SR1 et du DSV SR5.

### 6.1.3 Conclusions

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

## 6.2 Développement de la GC×GC-HT

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

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

### 6.2.1 Choix du jeu de colonnes

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

### 6.2.2 Choix de la géométrie des colonnes

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

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

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

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

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

$V_s$  est le volume de la phase stationnaire

$V_m$  est le volume de la phase mobile

$ID$  est le diamètre interne de la colonne

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

$\beta$  est le rapport de phase

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

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

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

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

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

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

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

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

### 6.3.1 Éluion des composés lourds

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

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

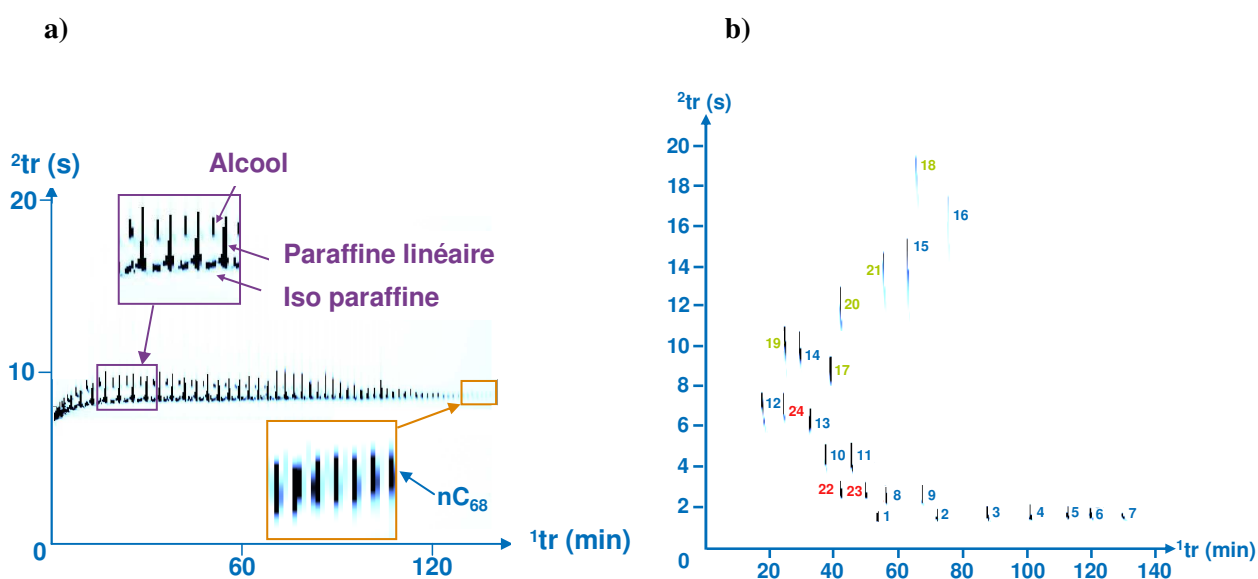


Figure 46 : a) Chromatogramme GC×GC-HT de la cire Fischer Tropsch et b) du mélange test MT 1 (cf. 5.1.1).

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

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

### 6.3.2 Fidélité

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

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

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

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

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

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

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

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



### 6.3.3 Linéarité

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

### 6.3.4 Facteurs de réponse

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

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

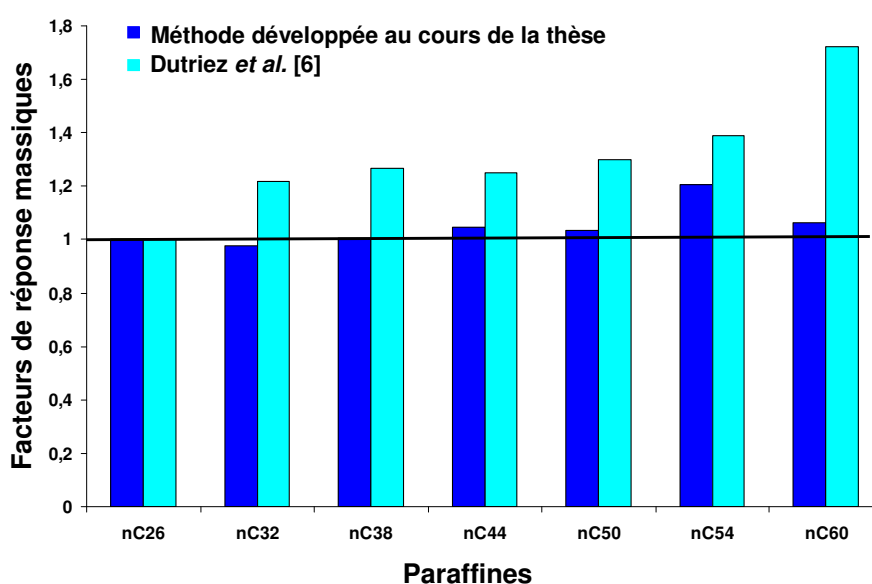


Figure 47 : Facteurs de réponse massiques obtenus au cours de la thèse et dans les travaux de Dutriez et al. [4].

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

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

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

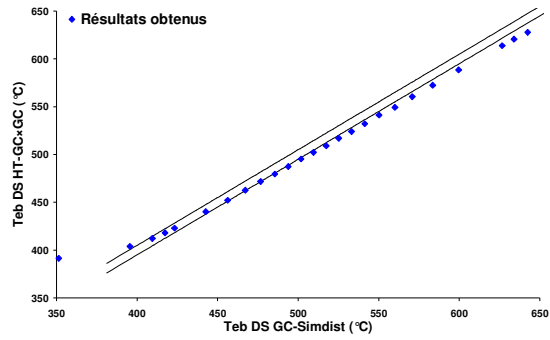
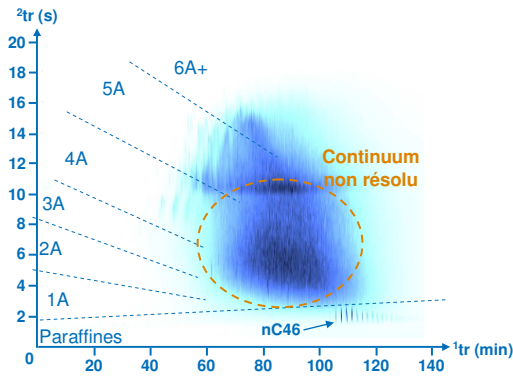
L'introduction d'un facteur correctif de la discrimination pour une meilleure quantification des DSV à l'aide de notre montage analytique ne semble donc pas nécessaire. En effet, les facteurs de réponse varient également pour les composés d'une même famille chimique. Pour notre étude, il a donc été considéré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

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

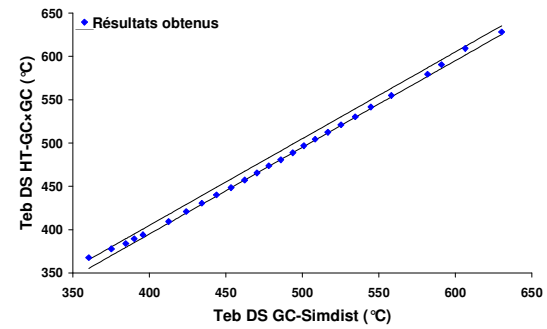
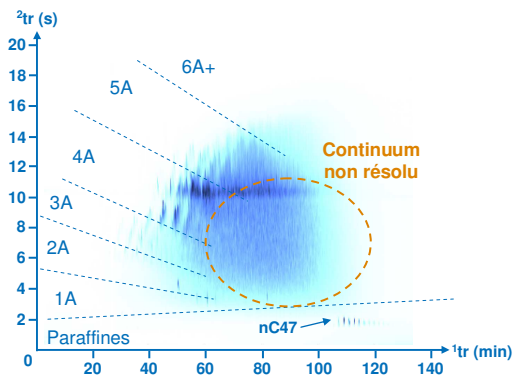
## 6.4 Applications à l'étude des résines de DSV

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

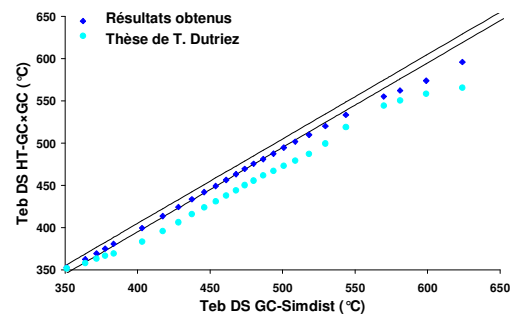
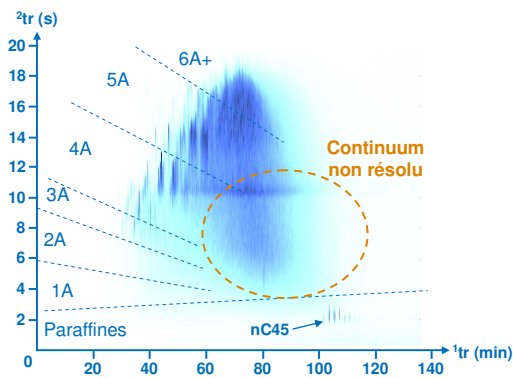
**a) Résine issue du DSV SR1**



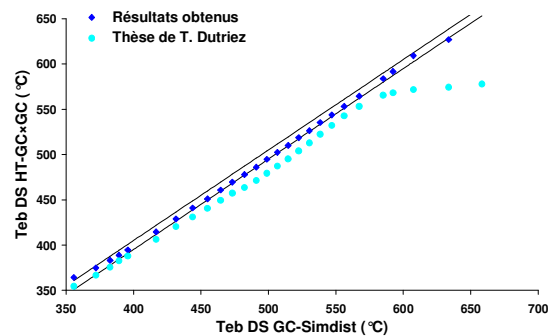
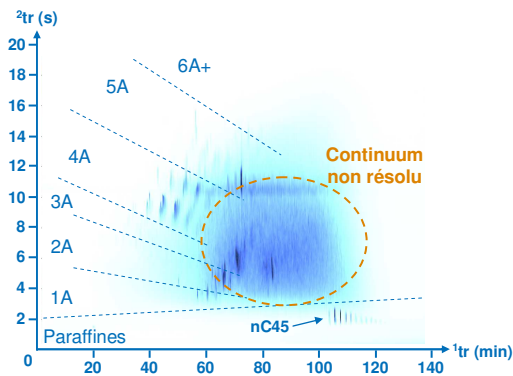
**b) Résine issue du DSV SR3**



**c) Résine issue du DSV SR4**



**d) Résine issue du DSV SR5**



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

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

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

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

## 6.5 Conclusions

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

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



# 7 Caractérisation des composés soufrés

---

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

## 7.1 GC×GC-HT-SCD

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

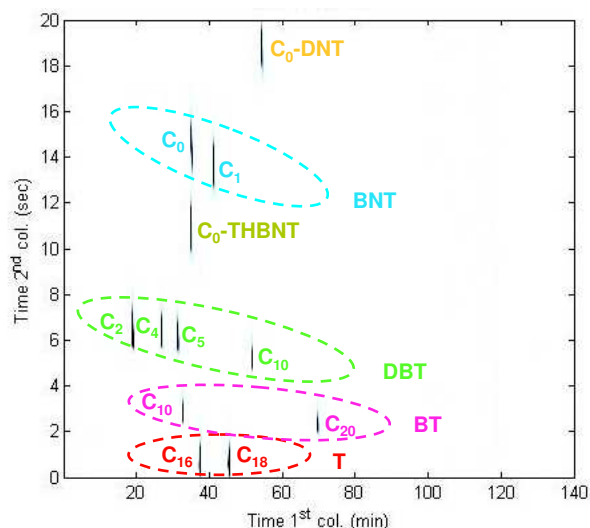
### 7.1.1 Développement de la méthode GC×GC-HT-SCD

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

#### 7.1.1.1 Analyse du mélange test

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

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

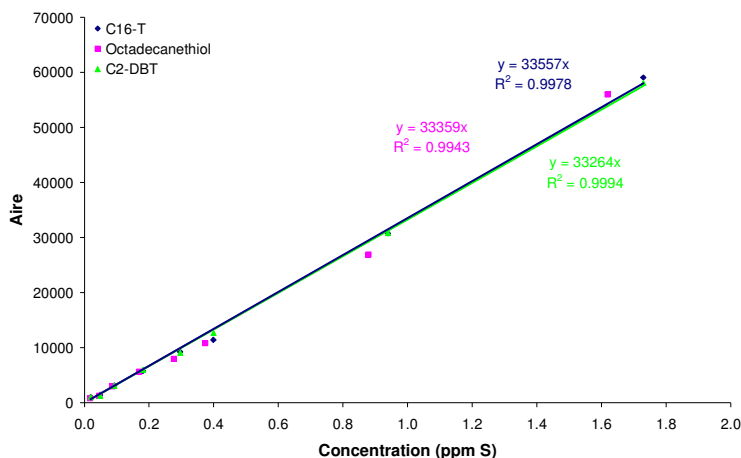


**Figure 49 :** Chromatogramme GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D : BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2°C/min) du mélange test MT S (cf. 5.1.2).

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

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





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

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

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


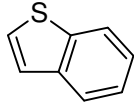
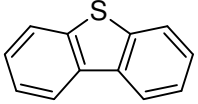
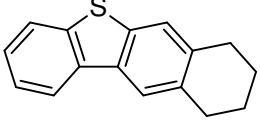
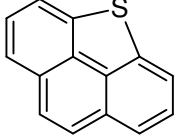
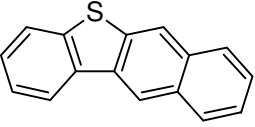
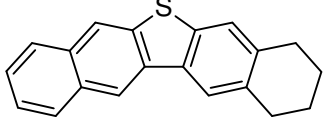
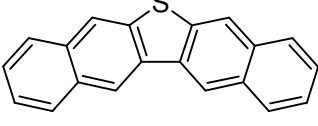
### 7.1.2.1 Détermination d'un masque d'intégration par famille chimique

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

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

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

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

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

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

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

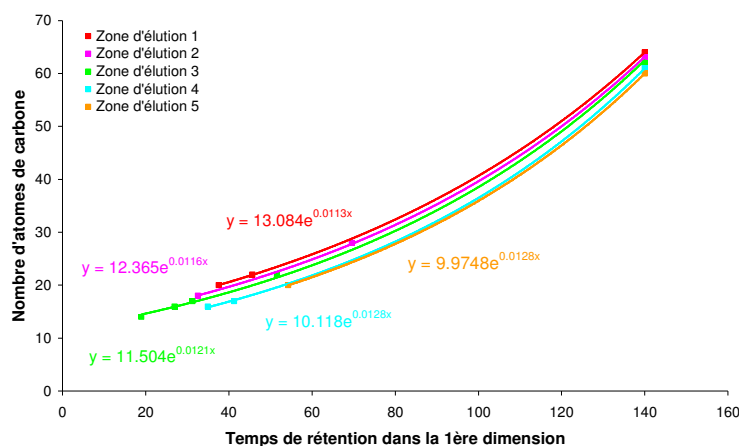
Tout d'abord, on suppose que la zone d'élution 1 ne contient que des composés thiophéniques, la zone 2 des composés benzothiophéniques, la zone 3 des composés dibenzothiophéniques, la zone 4 des composés benzonaphthothiophéniques et la zone 5 des composés dinaphthothiophéniques. Puis, les composés du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

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

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

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

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



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

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

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

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

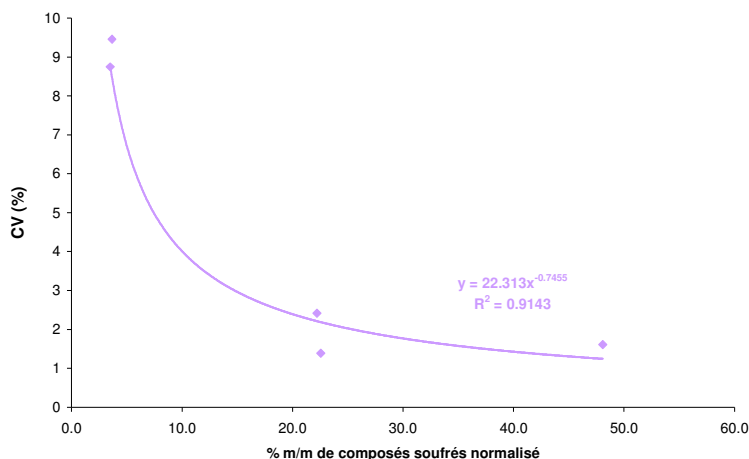
La répétabilité de notre méthode de quantification a été évaluée afin de s'assurer de la représentativité de notre démarche pour tous les échantillons analysés. Pour cela, le DSV SR1 a été injecté 5 fois sur notre montage et le même masque d'intégration a été appliqué à chacun des chromatogrammes. Les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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

CV est le coefficient de variation

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

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

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

où IC est l'intervalle de confiance

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

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

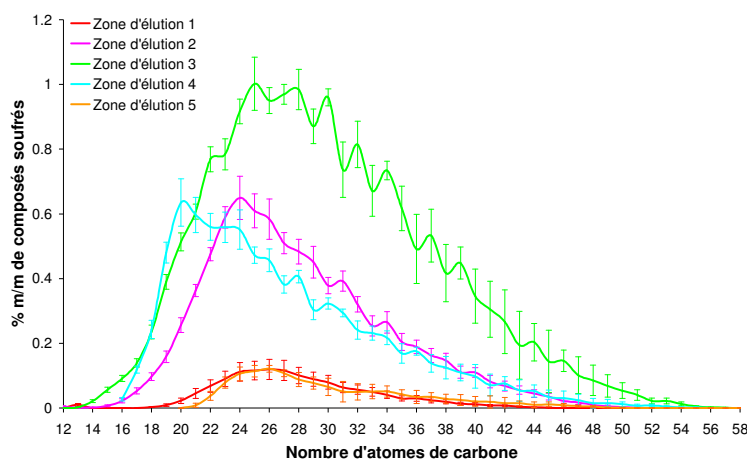
% m/m de composés soufrés normalisé est la valeur de la zone exprimée en pourcentage massique de composés soufrés normalisé

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

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

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

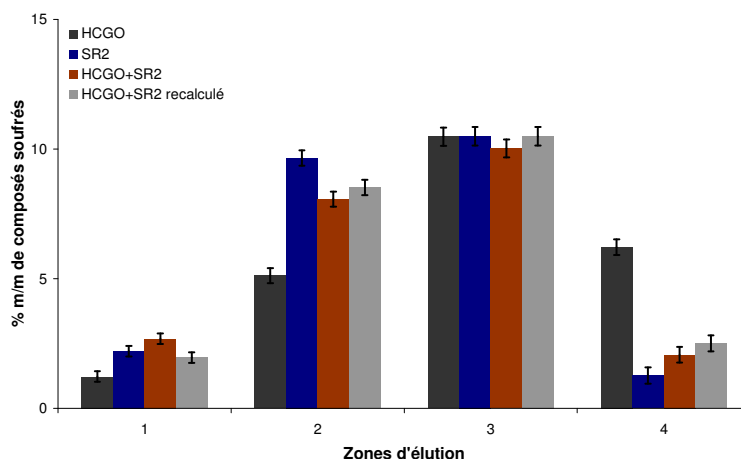
Ensuite, le découpage systématique par nombre d'atomes de carbone a été effectué pour les cinq chromatogrammes et les intervalles de confiance par zone d'élution et par nombre d'atomes de carbone ont été déterminés pour le DSV SR1. La Figure 53 illustre ces résultats. Les intervalles de confiance sont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



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

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

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



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

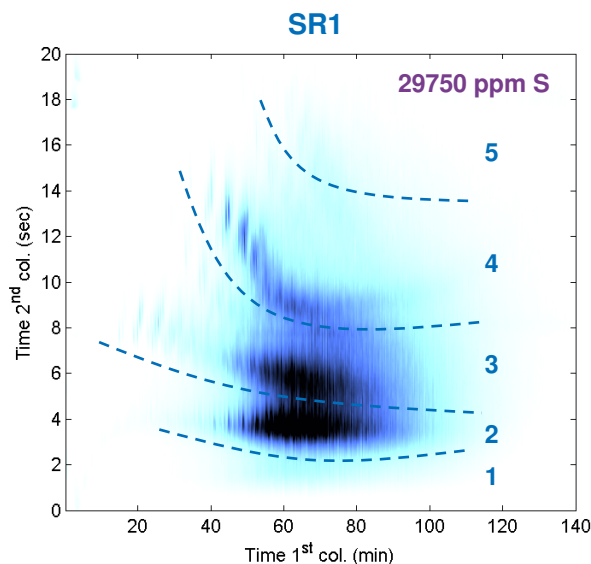
La méthodologie de quantification est donc applicable pour l'étude de DSV et d'effluents d'hydrotraitement. Ainsi, les échantillons pourront être comparés entre eux et des tendances quant à la réactivité des composés soufrés en hydrotraitement pourront être dressées.

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

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

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

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



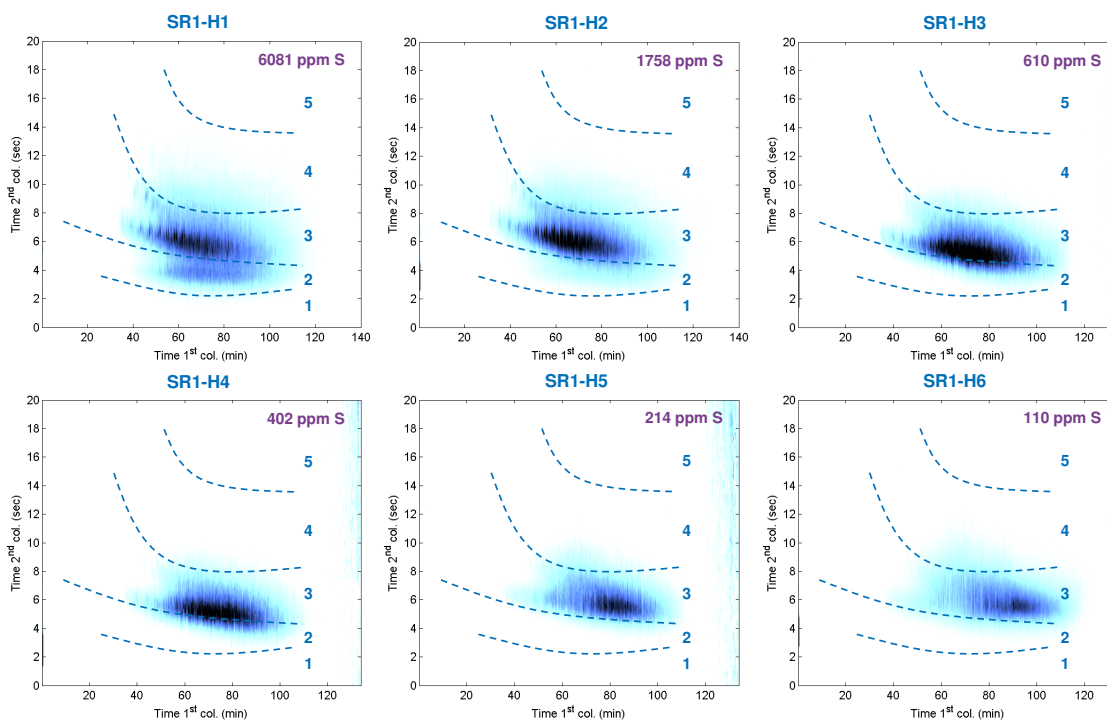
**Figure 55 : Chromatogramme GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370 °C @ 2 °C/min) du DSV SR1 découpé en cinq zones d'éluion.**

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

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

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





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

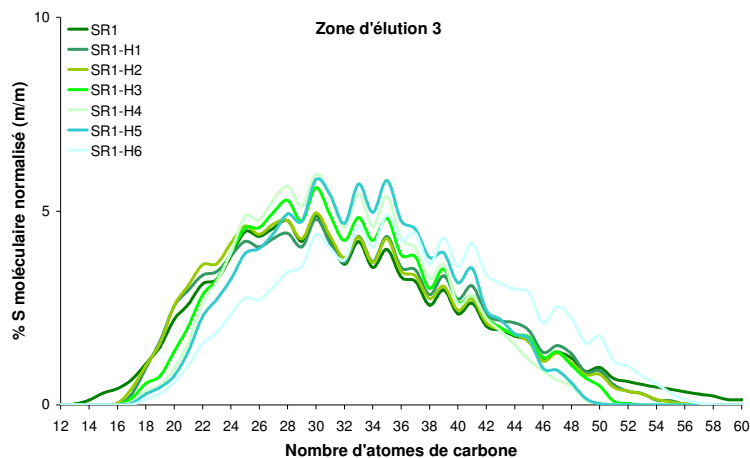
**Tableau 21 : Quantification par zone d'élution du DSV SR1 et de ses effluents hydrotraités exprimée en pourcentage massique de composés soufrés et en considérant les intervalles de confiance calculés.**

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

- : valeur inférieure à la limite de quantification

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

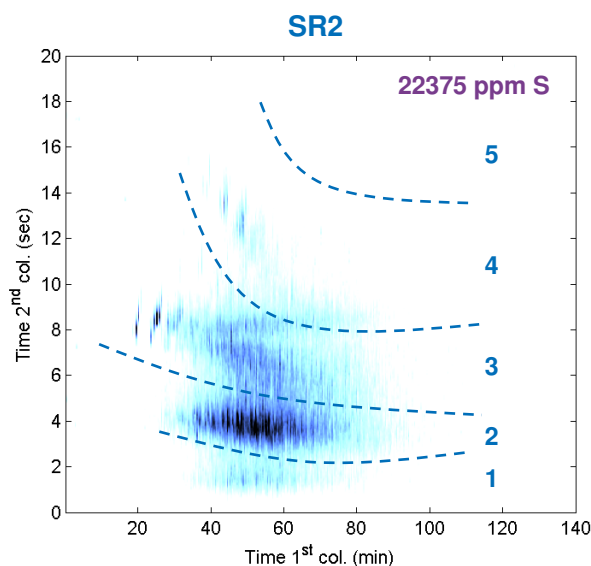
La quantification par nombre d'atomes de carbone a été appliquée pour la zone d'élution 3 car les effluents ne contiennent pas des teneurs suffisamment élevées dans les zones d'élution 2 et 4 pour envisager des comparaisons entre les différents échantillons. Afin de s'affranchir de la teneur globale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



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

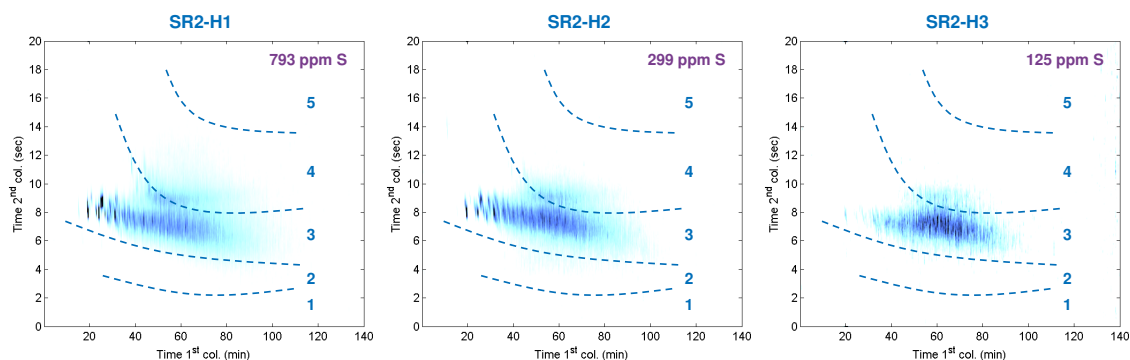
### 7.1.3.2 SR2 et ses effluents d'hydrotraitement

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



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

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



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

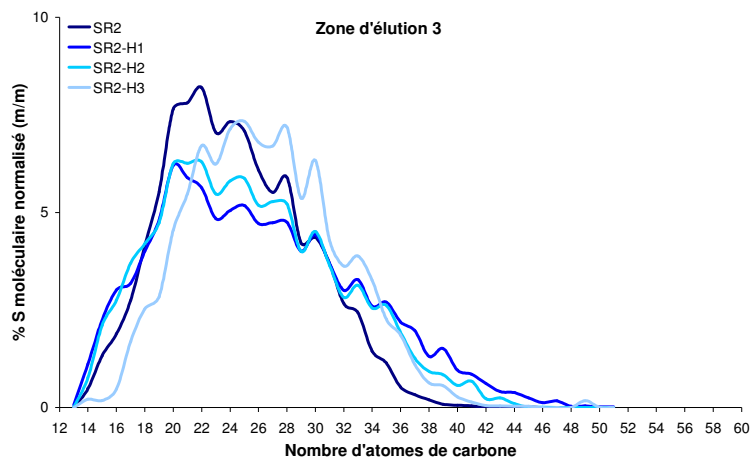
Le DSV SR2 et ses effluents hydrotraités ont été quantifiés à l'aide de la méthode mise en place. Les résultats de la quantification par zone d'éluion exprimés en pourcentage massique de composés soufrés sont disponibles dans le Tableau 22.

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

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

- : valeur inférieure à la limite de quantification

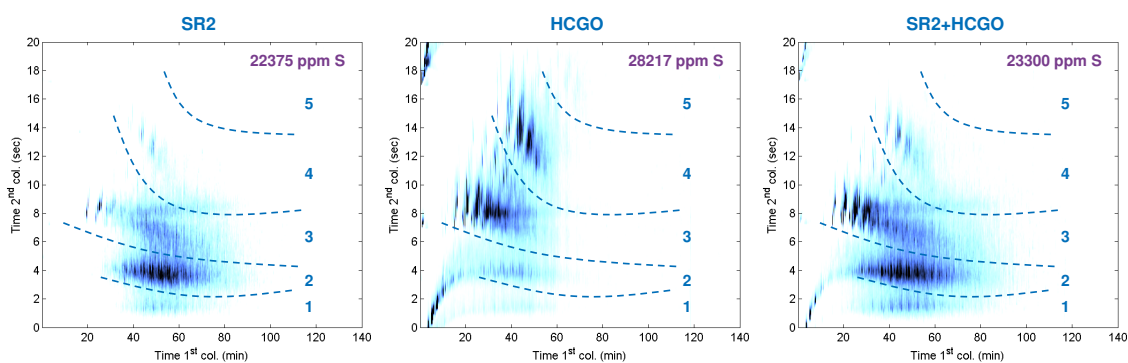
La quantification par nombre d'atomes de carbone a été appliquée pour la zone d'éluion 3 car les effluents ne contiennent pas des teneurs suffisamment élevées dans la zone d'éluion 4 pour envisager des comparaisons entre les différents échantillons. Afin de s'affranchir de la teneur globale et pouvoir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



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

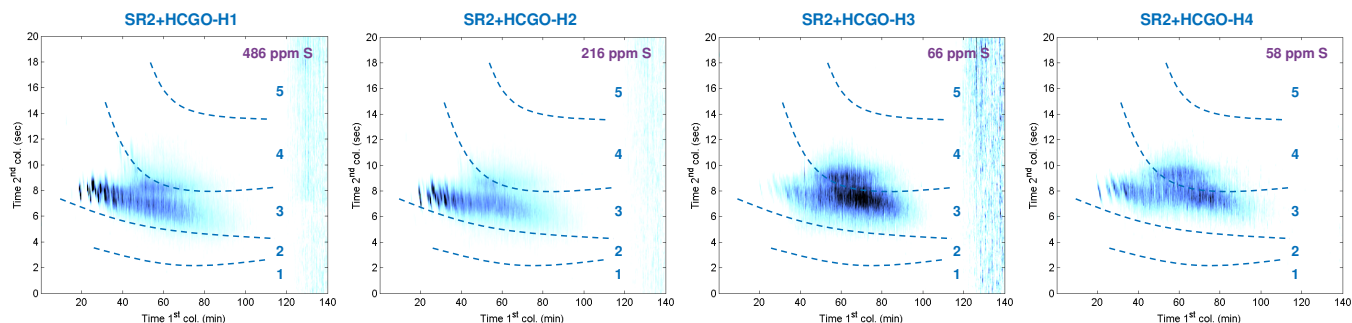
### 7.1.3.3 SR2+HCGO et ses effluents d'hydrotraitement

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



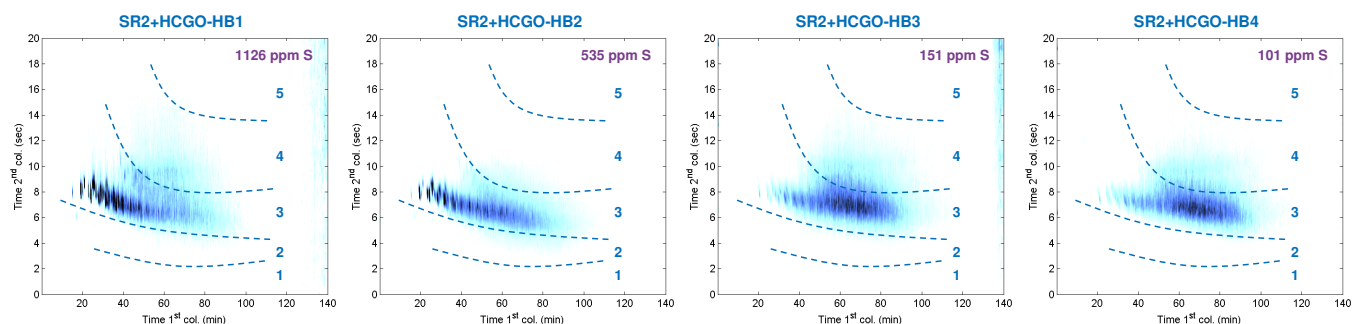
**Figure 61 : Chromatogrammes GC×GC-HT-SCD (<sup>1</sup>D : DB1-HT 10 m × 0,53 mm × 0,15 μm ; <sup>2</sup>D BPX-50 1 m × 0,2 mm × 0,05 μm ; Gaz vecteur : He ; Four : 90 °C → 370°C @ 2 °C/min) des DSV SR2, HCGO et SR2+HCGO découpés en cinq zones d'élution.**

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



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

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



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

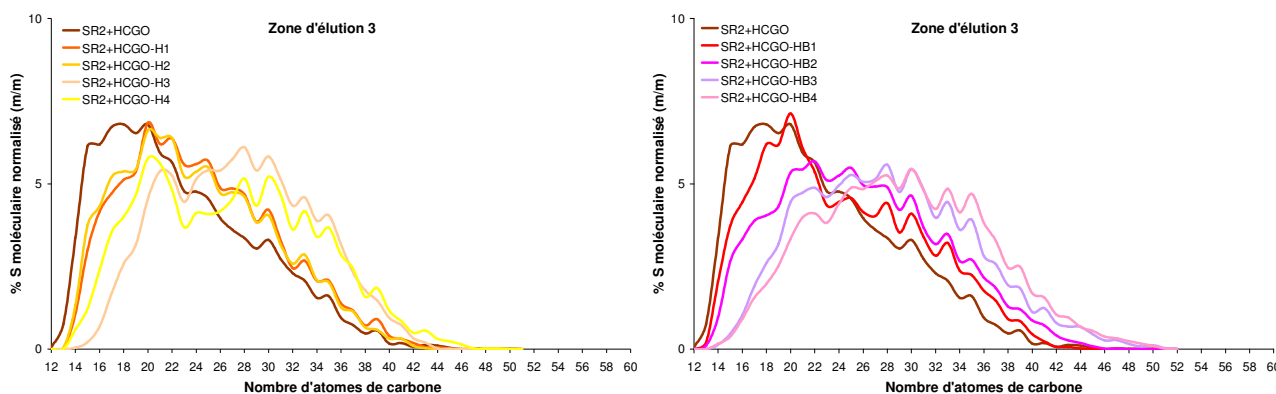
Le DSV SR2, le HCGO et le DSV SR2+HCGO ainsi que ses effluents hydrotraités ont été quantifiés à l'aide de la méthode mise en place. Les résultats de la quantification par zone d'élution exprimés en pourcentage massique de composés soufrés sont disponibles dans le Tableau 23 et seront discutés par la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

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

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

- : valeur inférieure à la limite de quantification

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



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

#### 7.1.4 Lien avec la réactivité en HDT

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

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

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

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

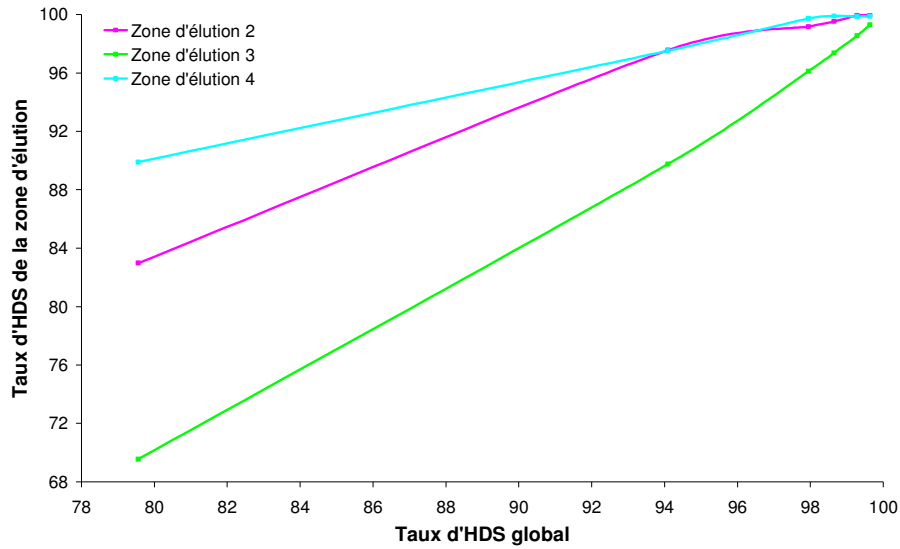
Pour chacune des séries d'effluents étudiées, les composés soufrés sont élués majoritairement dans la zone d'élution 3, contenant les DBT et les THBNT. De plus, à mesure que la conversion des composés soufrés augmente (*e.g.* effluents SR1-H2 à SR1-H6), la zone d'élution 3 devient prépondérante. Cette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

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

Ces valeurs ont été évaluées à partir des équations suivantes :

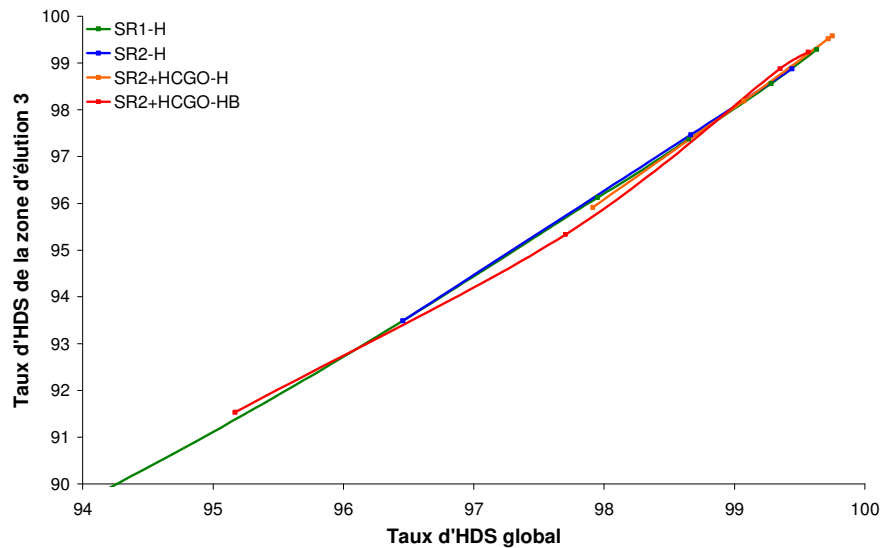
$$\text{Taux HDS global} = \frac{\text{ppm de S dans le DSV} - \text{ppm de S dans l'effluent}}{\text{ppm de S dans le DSV}} \times 100 \quad \text{Eq. 8}$$

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



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

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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

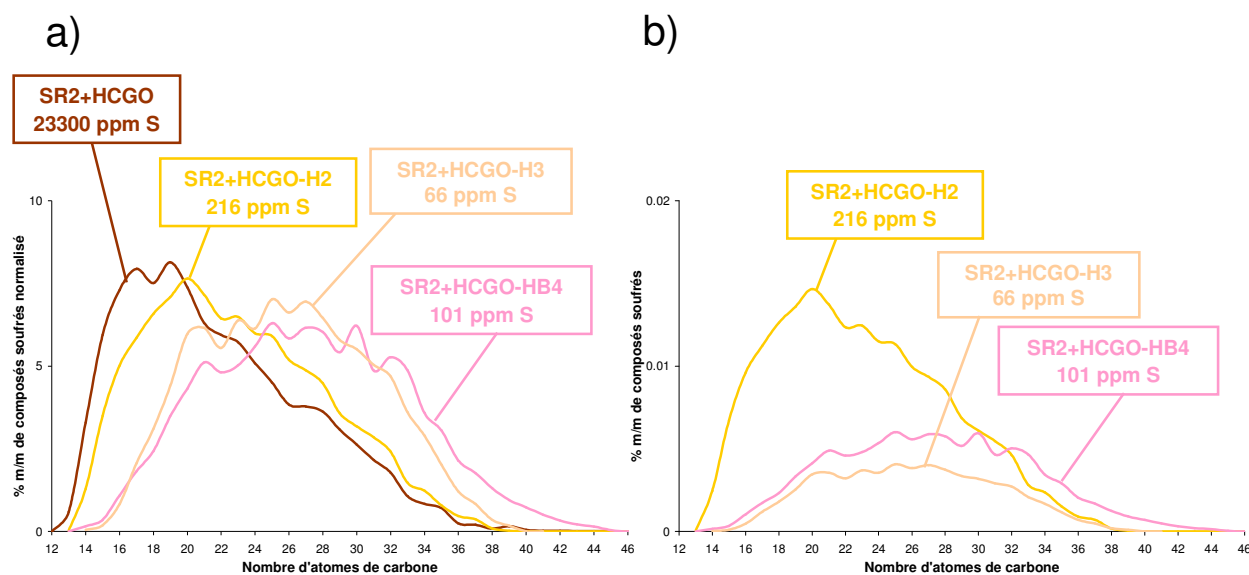
Afin de pouvoir comparer les performances des catalyseurs HDT<sub>A</sub> (*i.e.* catalyseur NiMo sur alumine) et HDT<sub>C</sub> (*i.e.* catalyseur NiMo sur alumine plus actif de 10°C que le catalyseur HDT<sub>A</sub> en raison d'une meilleure dispersion de la phase active), des comparaisons ont été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

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

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

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

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



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

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

## 7.2 FT-ICR/MS

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

### 7.2.1 Méthodologie


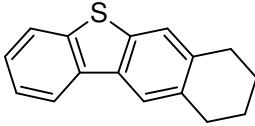

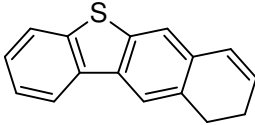

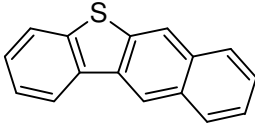
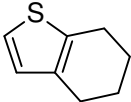
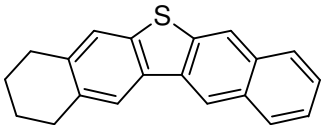
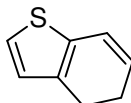
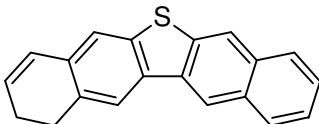
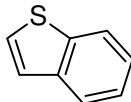
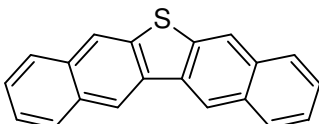
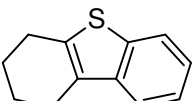
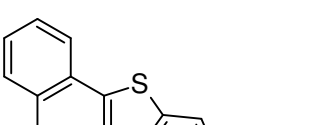
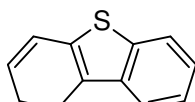
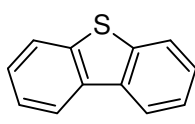
Comme le montre la littérature (*cf.* 3.4.2), les composés soufrés sont difficilement ionisés à partir d'une source electrospray. Il convient donc de méthyler ces composés dans le but de les ioniser efficacement. Le protocole de méthylation est détaillé dans la partie 4.8.1.1.

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

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

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

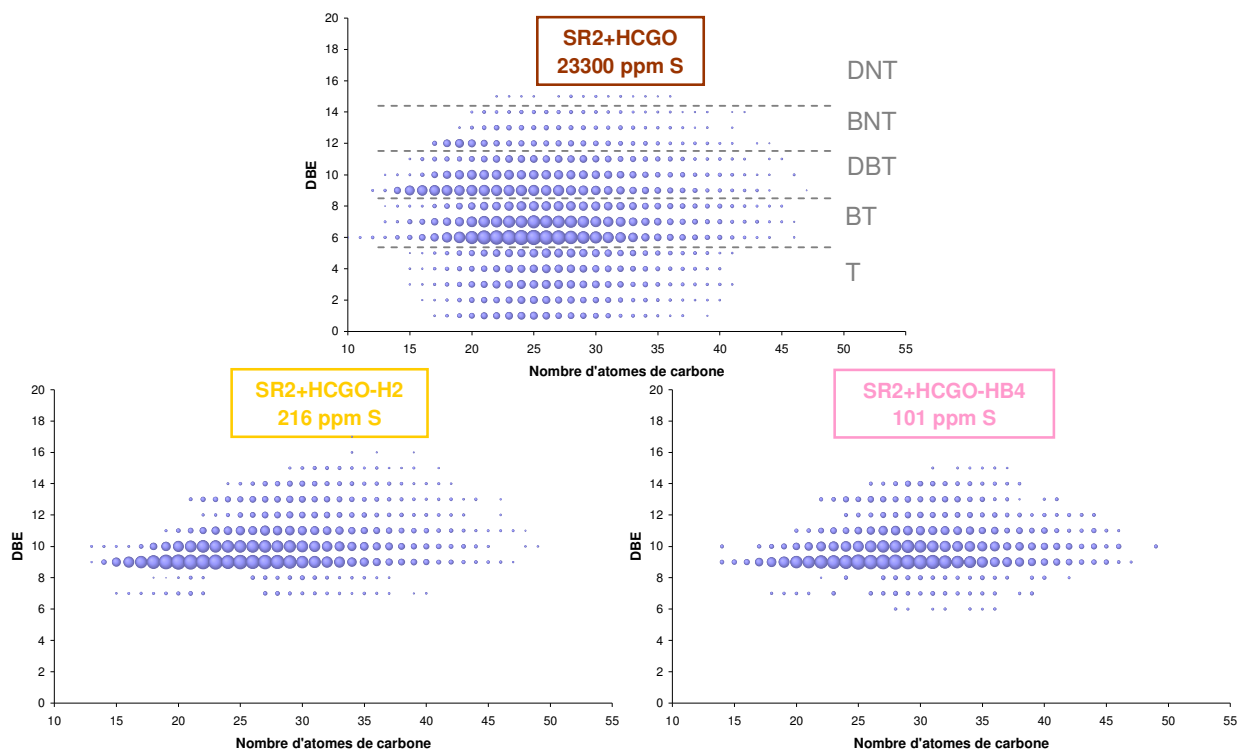
**Tableau 25 : Types de structures moléculaires et DBE associées de composés soufrés pouvant être détectés en ESI(+) après méthylation.**

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

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

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

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



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

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

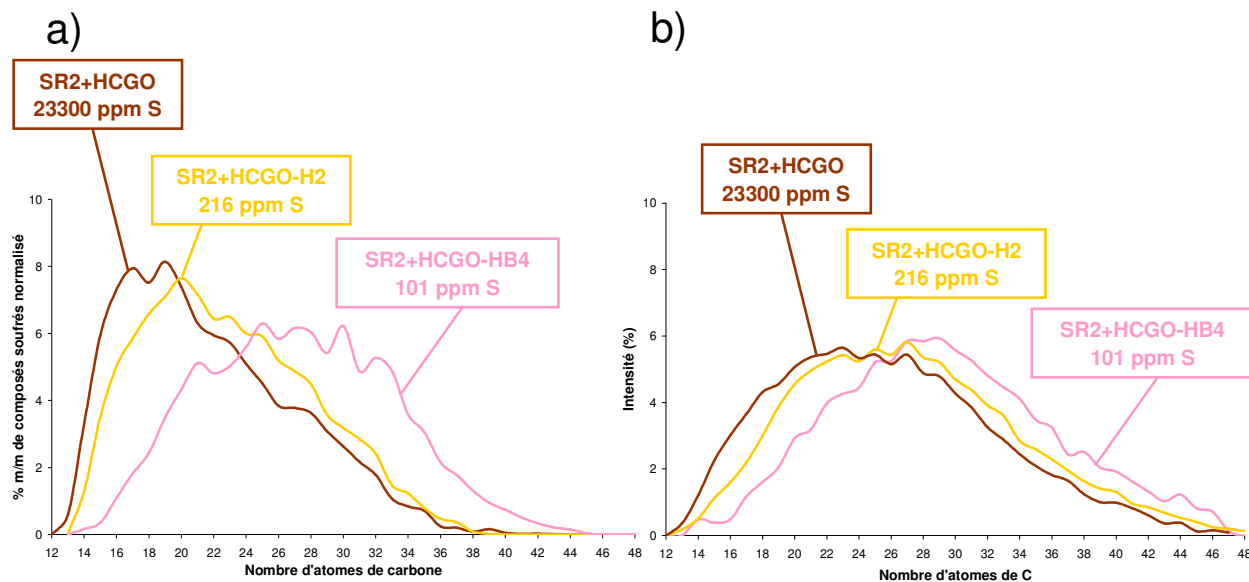
**Tableau 26 : Quantification relative de la distribution en composés soufrés normalisée.**

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

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

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

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



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

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

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

### 7.3 Conclusions et perspectives

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

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

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

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

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