



HAL
open science

Caractérisation de carburants alternatifs par chromatographie d'exclusion stérique et résonance magnétique nucléaire

Chantal Lorentz

► **To cite this version:**

Chantal Lorentz. Caractérisation de carburants alternatifs par chromatographie d'exclusion stérique et résonance magnétique nucléaire. Chimie analytique. 2010. dumas-00551821

HAL Id: dumas-00551821

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-00551821>

Submitted on 4 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Conservatoire National des Arts et Métiers
CENTRE REGIONAL ASSOCIE DE LYON**

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le diplôme d'

Ingénieur du Conservatoire National des Arts et Métiers

Spécialité : Mesure Analyse

Option : Sciences et techniques analytiques appliquées à la chimie et au vivant

Par

Chantal Lorentz

**Caractérisation de carburants alternatifs par
chromatographie d'exclusion stérique et résonance
magnétique nucléaire**

Soutenu le 16 novembre 2010

JURY

PRESIDENT:

Christine PERNELLE

**Professeur titulaire de la chaire de Génie
Analytique – CNAM Paris**

MEMBRES:

Daniel DERUAZ

Maître de Conférences

Jean FAVRE-BONVIN

Ingénieur de Recherche – CNAM LYON

Christophe GEANTET

Directeur de Recherche

Encadrant

Guy TOUSSAINT

Ingénieur

Co-encadrant

En préambule à ce mémoire, je souhaitais adresser ici tous mes remerciements aux personnes qui m'ont apporté leur aide et qui ont ainsi contribué à l'élaboration de ce mémoire.

Monsieur Christophe GEANTET, responsable du groupe de recherche RAFFINAGE du laboratoire IRCELYON qui m'a encouragée à finaliser mon cursus et soutenue tout au long de ce projet. Je lui adresse des remerciements spéciaux pour l'opportunité qu'il m'a donnée de ramener d'excellents souvenirs de Thaïlande. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance et mon amitié.

Un grand merci à Guy TOUSSAINT qui, depuis mon arrivée au sein de l'équipe, m'a transmis une partie de son savoir encyclopédique de la chromatographie, pour son aide à la réalisation de ce mémoire et ses précieux conseils.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail et au CNAM, institution qui m'a permis de poursuivre des études supérieures en parallèle à mon activité professionnelle dans les centres associés de Nancy, Strasbourg et Lyon.

Merci à Dorothée pour son aide en particulier dans le projet Franco-Thaïlandais et aux étudiants Thaïlandais de passage au laboratoire, pour leur dynamisme et leur sympathie.

Merci à Jérôme, Delphine, Son et Charles pour leur aide et leurs échantillons «lourds, très lourds».

A tous les permanents, mon collègue Emmanuel en particulier, et étudiants de l'équipe, je leur adresse une salve de remerciements pour leurs contacts chaleureux et j'y associe aussi tous mes collègues du Laboratoire IRCELYON.

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Etat de l'art.....	3
Partie I : Analyse des biocarburants par chromatographie d'exclusion stérique et résonance magnétique nucléaire	8
1 Caractérisation de biocarburants par chromatographie d'exclusion stérique :	8
1.1 Principe de la Chromatographie d'exclusion	8
1.2 Matériel utilisé.....	17
1.2.1 Conditions expérimentales.....	18
1.2.2 Choix du Solvant.....	18
1.2.3 Utilisation du détecteur RID	18
1.2.4 Choix des étalons de calibration	20
2 Caractérisation de biocarburants par Résonance Magnétique Nucléaire	25
2.1 Principe de la RMN.....	25
2.2 Caractérisation des d'huiles végétales et des biodiesels par RMN: Etude bibliographique.....	25
2.3 Spectromètre et conditions expérimentales utilisées.....	26
Partie II : Biocarburants issus de l'hydroconversion de l'huile de jatropha	28
1 L'huile de jatropha.....	30
2 Hydrotraitement des huiles végétales.....	31
2.1 Choix des catalyseurs	34
3 Analyse de l'huile de jatropha	35
3.1 Analyse par Chromatographie d'exclusion	35
3.2 Analyse par RMN de l'huile de jatropha initiale	36
4 Hydroconversion de l'huile de jatropha.	44
4.1 Introduction	44
4.2 Schémas et montages expérimentaux.....	44
4.2.1 Unité micro-pilote d'hydroconversion en flux continu	44
4.2.2 Autoclave : expérimentation en réacteur fermé.....	45
4.3 Catalyseurs: métaux supportés	46
4.4 Catalyseurs : catalyseurs sulfurés	58
5 Conclusion.....	63
Partie III : Analyses de produits pétroliers lourds et charbon	64
1 Méthodes de conversion des produits pétroliers lourds et charbons.....	64
1.1 Hydroconversion des produits pétroliers lourds.....	64
1.1.1 Procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant	66
1.1.2 Procédé d'hydroconversion en milieu dispersé : « slurry »	68
1.1.3 Composition des résidus sous vide	69
1.1.4 Les asphaltènes.....	70
1.1.5 Conversion des résidus sous vide	71
1.2 Liquéfaction de charbon.	72

1.2.1 Procédé de liquéfaction étudié au laboratoire.	73
1.2.2 Classification des familles de composés	74
2 Techniques et méthodes d'analyses de produits pétroliers non conventionnels.....	76
2.1 Méthodologie RMN : caractérisation de motifs structuraux	77
2.1.1 Méthode quantitative RMN haute résolution ¹ H	77
2.1.2 Méthodes quantitatives RMN haute résolution ¹³ C	79
2.2 Méthodologie SEC.....	96
3 Analyses de Résidus sous vide (RSV) et des asphaltènes de pétroles.	102
3.1 Analyses de RSV convertis par procédé « slurry » (catalyseur dispersé).....	102
3.2 Analyses d'asphaltènes extraits de RSV convertis en lit bouillonnants	106
4 Analyses de liquéfiats, d'asphaltènes et pré-asphaltènes de charbon.....	110
4.1.1 Les asphaltènes.....	116
4.1.2 Les Pré-asphaltènes	122
5 Conclusion.....	126
Conclusion générale.....	128
Bibliographie	131
ANNEXES.....	135
<u>ANNEXE I : Principe de la Résonance magnétique Nucléaire.</u>	136
<u>ANNEXE II : RMN solide</u>	146
<u>ANNEXE III : L'hydrotraitement</u>	153
<u>ANNEXE IV : Procédés de liquéfaction du charbon</u>	155

INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Principe de séparation en chromatographie d'exclusion stérique	9
Figure 2 : Mécanisme de séparation en SEC	10
Figure 3 : Élugramme type.....	11
Figure 4 : Elution et phénomènes d'interaction avec la phase stationnaire	12
Figure 5 : Calibration SEC classique.....	13
Figure 6 : Calibration SEC universelle	14
Figure 7 : Paramètres de distributions massiques en SEC	15
Figure 8 : Schéma d'une chaîne SEC.....	16
Figure 9 : Zone de linéarité des courbes de calibrations et gamme d'efficacité de séparation de polystyrènes données par PLgel en fonction de la tailles des pores	17
Figure 10 : Réponse du détecteur RID	19
Figure 11 : Réponses du réfractomètre différentiel en fonction des concentrations de différents alcanes (dodécane et octacosane) utilisés pour la calibration	20
Figure 12 : Superposition des élugrammes des étalons n-alcanes	21
Figure 13 : Courbe de calibration du système n-alcanes / THF	22
Figure 14 : Courbe de calibration du système PS/THF.....	24
Figure 15 : Production de biocarburants de première génération - source IFP	28
Figure 16 : Production de biocarburants de seconde génération - source IFP :.....	29
Figure 17 : Plants, fruits et graines de jatropha curcas.....	30
Figure 18 : Schéma synthétique des procédés d'hydrotraitement d'huiles végétales (source UOP/ENI).....	32
Figure 19 : schéma mécanistique de l'hydroconversion d'acides gras libres estérifiés...34	
Figure 20 : Distributions massiques obtenues par SEC des huiles de jatropha brutes ...35	
Figure 21 : Spectre RMN ¹ H de l'huile de jatropha brute.....	36
Figure 22: Spectre RMN ¹ H de l'huile de jatropha brute (agrandissement).....	37
Figure 23 : Spectre RMN ¹³ C de l'huile de jatropha (âgée) brute.....	39
Figure 24 : Spectre RMN ¹³ C de l'huile de jatropha brute (agrandissement).....	39
Figure 25 : Spectre ³¹ P de l'huile de jatropha brute phosphitylée	41
Figure 26 : Spectre ³¹ P de l'huile de jatropha phosphitylée (agrandissement)	42
Figure 27: unité micro-pilote d'hydroconversion	44
Figure 28: autoclave PARR	45
Figure 29: réaction d'hydrogénation de l'huile de jatropha à 150°C sur Pd/C.....	47
Figure 30 : Suivi de la réaction d'hydroconversion de jatropha par RMN ¹ H sur Pd/C à 340°C.....	49
Figure 31 : RMN ¹³ C du produit d'hydroconversion à 340°C sur Pd/C.....	50
Figure 32 : Analyses SEC des produits de l'hydroconversion de jatropha sur Pd/Al ₂ O ₃ à 340°C	51
Figure 33 : Analyses SEC de l'hydroconversion de jatropha sur Pd/Al ₂ O ₃ à 340°C	53
Figure 34 : RMN ¹ H des produits d'hydroconversion sur Pd/Al ₂ O ₃ à 340°C	54
Figure 35 : Suivi cinétique de l'hydroconversion su Pt/ASA.....	56
Figure 36 : Analyses SEC de catalyseurs sur support ASA.....	57
Figure 37 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 310°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ sulfurés : spectre ¹ H	60
Figure 38 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 345°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ sulfurés : spectre ¹ H	60

Figure 39 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 345°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al ₂ O ₃ sulfurés : spectre ¹³ C.....	61
Figure 40 : Distributions massiques des produits d'hydroconversion sur NiMoS/Al ₂ O ₃ à 310°C et 345°C.....	62
Figure 41 : Distributions massiques comparées des produits de conversion et d'un gazole standard.....	62
Figure 42 : Composition comparée d'un pétrole lourd (type Safaniyah - Arabie Saoudite) et d'un pétrole conventionnel (Brent) - Source IFP.....	65
Figure 43 : Procédés de raffinage de fractions pétrolières lourdes.....	66
Figure 44 : Procédé d'hydroconversion à lit bouillonnant.....	67
Figure 45 : Schéma d'un réacteur en lit bouillonnant triphasique.....	67
Figure 46 : Procédé d'hydroconversion "slurry".....	68
Figure 47 : Fractionnement SARA.....	69
Figure 48 : Représentation schématique de molécule-type d'asphaltènes.....	70
Figure 49 : Schéma d'agrégation des asphaltènes.....	71
Figure 50 : Rapport H/C et O/C en fonction du rang des charbons.....	72
Figure 51 : Diagramme de Van Krevelen et classement de différents charbons.....	72
Figure 52 : Schéma du procédé de liquéfaction du charbon CSTL.....	74
Figure 53 : Schéma de séparation des produits du liquéfaction du charbon.....	75
Figure 54 : Représentation 2D d'un charbon bitumineux.....	76
Figure 55 : Séquence impulsionnelle RMN ¹ H.....	78
Figure 56 : Spectre ¹ H d'un RSV.....	78
Figure 57 : Séquence impulsionnelle ¹³ C inverse-gated.....	81
Figure 58 : Spectre ¹³ C d'un résidu pétrolier sous vide (RSV).....	81
Figure 59 : Séquence GASPE : Gated Spin Echo.....	83
Figure 60 : Séquence CSE : Conventional Spin Echo.....	83
Figure 61 : Evolution de l'intensité des pics en fonction de τ et du type de carbone.....	85
Figure 62 : Caractérisation des carbones aromatiques d'un RSV.....	87
Figure 63 : Caractérisation des carbones aliphatiques d'un RSV.....	88
Figure 64 : Les trois principales réactions de craquage ayant une influence sur la rapport CH _{aro} /C _{quat-subst}	89
Figure 65 : Séquence d'acquisition RMN : MAS – Magic Angle spinning.....	91
Figure 66 : Séquence d'impulsion RMN en CPMAS.....	92
Figure 67 : Séquence d'impulsion RMN de déphasage dipolaire : CP-DD-MAS.....	94
Figure 68 : Elugramme d'un charbon liquéfié obtenu avec un système NMP et un système THF [38].....	97
Figure 69 : Calibration comparative d'étalons de polystyrène et d'hydrocarbures polycycliques dans du THF ou du NMP [44].....	100
Figure 70 : Spectre ¹³ C du RSV n°1 avant conversion.....	103
Figure 71 : Spectre ¹³ C du RSV n°1 après conversion.....	103
Figure 72 : Distributions massiques du RSV n°1 avant et après conversion.....	105
Figure 73 : Spectre RMN des asphaltènes extraits du RSV n°2.....	107
Figure 74 : Effet de la conversion sur la masse moléculaire moyenne des asphaltènes à 430°C.....	109
Figure 75 : Analyses élémentaires du charbon du liquéfiat et des produits extraits.....	110
Figure 76 : distributions massiques des fractions du liquéfiat de charbon.....	111
Figure 77 : Superposition des spectres RMN ³¹ P d'asphaltènes et de pré-asphaltènes normés par rapport à la quantité de référence interne.....	112

Figure 78 : Méthodologie RMN solide et RMN haute résolution pour l'analyse des asphaltènes et pré-asphaltènes de charbon	114
Figure 79: Spectre ^{13}C haute résolution quantitatif des asphaltènes de charbon.....	116
Figure 80 : Spectre ^{13}C MAS des asphaltènes de charbon.....	118
Figure 81 : Spectre ^{13}C CPMAS des asphaltènes de charbon	120
Figure 82 : Spectre ^{13}C en déphasage dipolaire des asphaltènes de charbon.....	121
Figure 83 : Spectre ^{13}C MAS des pré-asphaltènes de charbon.....	122
Figure 84 : Spectre ^{13}C CPMAS des pré-asphaltènes de charbon	123
Figure 85 : Spectre ^{13}C en déphasage dipolaire des pré-asphaltènes de charbon.....	124

INDEX DES TABLEAUX

Tableau I: Indices de réfraction des n-alcanes utilisés pour la calibration[6]	23
Tableau II : Paramètres RMN et conditions expérimentales	27
Tableau III : Composition chimique de l'huile de jatropha	31
Tableau IV : Composition de l'huile de jatropha obtenue par RMN ^1H	37
Tableau V : Tableau récapitulatif des déplacements chimiques.....	40
Tableau VI : Tableau des déplacements chimiques ^{31}P des composés oxygénés des huiles végétales	42
Tableau VII : Tableau des compositions des huiles de jatropha brutes	43
Tableau VIII : Tableau des déplacements chimiques RMN ^1H	79
Tableau IX : Déplacements chimiques RMN ^{13}C	82
Tableau X : Tableau d'équivalence de masses moléculaires des asphaltènes [46]	100
Tableau XI: Composition du résidu sous vide n°1	102
Tableau XII : Résultats RMN du RSV n°1	104
Tableau XIII : Indices calculés du RSV n°1	104
Tableau XIV : tableau des distributions massiques après conversion du RSV n° 1	105
Tableau XV : Composition du Résidu sous vide n°2	106
Tableau XVI : Résultats RMN des asphaltènes extraits de la charge	108
Tableau XVII : Indices RMN calculés des asphaltènes extraits du RSV n°2.....	108
Tableau XVIII: Masses moléculaires moyennes du résidus n°2.....	109
Tableau XIX : données de distributions massiques de extraits de liquéfiat de charbon	111
Tableau XX : Composition en oxygène des asphaltènes et pré-asphaltènes déterminée par RMN ^{31}P	113
Tableau XXI : Conditions expérimentales RMN ^{13}C à l'état solide	115
Tableau XXII : Résultats RMN ^{13}C haute résolution des asphaltènes de charbon.....	117
Tableau XXIII : Indices RMN calculés des asphaltènes.....	117
Tableau XXIV : résultats comparés RMN solide – RMN haute résolution pour les asphaltènes	122
Tableau XXV : Tableau récapitulatif des méthodes RMN et données obtenues sur les asphaltènes	125
Tableau XXVI : Tableau récapitulatif des méthodes RMN et données obtenues sur les pré- asphaltènes	125

Glossaire

CPMAS: *Cross Polarization Magic Angle Spinning*: polarisation croisée – rotation à l'angle magique

CSE : *conventional spin echo* : écho de spin conventionnel

CTL: *Coal to liquid*: liquéfaction du charbon

DD-CPMAS: *Dipolar Dephasing Magic Angle Spinning*: rotation à l'angle magique

DPP : 2 -chloro-4,4', 5,5'-tetraméthyl-1, 3,2-dioxaphospholane

EMHV : Biodiesel à base d'huile végétale

ETBE : Éthyl tertio-butyl éther

FAME : *free fatty acid methyl ester* : ester méthylique d'acide gras libre

GASPE : gated spin echo : echo de spin

HDN : hydrodésazotation

HDO : hydrodésoxygénation

HDS : hydrodésulfuration

IFP: Institut Français du Pétrole

MAS: Magic Angle Spinning: rotation à l'angle magique

NMP : N- méthylpyrrolidone

PMMA : polyméthylmethacrylate

PAH : *polyaromatic hydrocarbon* : hydrocarbures polycycliques

PS : polystyrène

RID: indice de refraction différentiel

RMN : résonance magnétique nucléaire

RSV : résidu sous vide

SEC : Size Exclusion Chromatography : chromatographie d'exclusion stérique

SRGO : *Straight Run Gas Oil*

THF : tétrahydrofurane

UV : ultraviolet

Introduction

Les axes de recherches de l'équipe de recherche « Raffinage et valorisation innovante des hydrocarbures » du laboratoire IRCELYON, portent sur les procédés catalytiques mis en jeu dans la production de carburants propres : hydrodésulfuration, l'hydroconversion catalytique, hydrodésoxygénation. Depuis quelques années, de nouvelles thématiques de valorisation de ressources non conventionnelles ou renouvelables en carburants alternatifs ont été intégrées dans ce projet de recherche. Ainsi, plusieurs études de traitement et de transformation de ces ressources ont été initiées au laboratoire :

- obtention de biocarburant à partir d'huiles végétales, de lignocellulose ou d'algues
- production de carburant de synthèse par liquéfaction du charbon
- valorisation de pétroles non conventionnels lourds, de résidus et de schistes bitumineux, en carburant.

Les processus chimiques mis en jeu dans ces transformations, sont basés sur des réactions catalytiques. Celles-ci sont étudiées au sein de l'équipe afin d'optimiser les conversions, de comprendre les mécanismes réactionnels et de trouver de nouvelles phases actives.

L'utilisation de ces ressources nouvelles, nécessite l'adaptation des outils analytiques. Ces outils spécialement dédiés à l'analyse de mélanges complexes que sont les biocarburants ou à des produits lourds comme le pétrole ou le charbon, doivent être développés.

Dans ce cadre, le travail de ce mémoire porte sur la caractérisation de produits issus de ces procédés par une technique analytique nouvellement installée au laboratoire : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC). En outre, la caractérisation par résonance magnétique nucléaire (RMN) exige l'utilisation de séquences impulsives

spécifiques de manière à obtenir des informations détaillées sur la composition de ces mélanges très complexes.

L'application de ces deux techniques analytiques est illustrée à travers deux études menées au laboratoire.

La première étude sur *l'hydroconversion d'huile de Jatropha* est menée dans le cadre d'un partenariat de recherche entre différentes Institutions de recherche françaises et thaïlandaises. Ce programme de recherche visant à valoriser les huiles végétales provenant de plants de Jatropha ou de caoutchoutier, implique deux laboratoires Français, l'IRCELYON à Villeurbanne et le LACCO à Poitiers, une université Thaïlandaise à Bangkok, la KMNUTB et un institut de recherche, le MTEC à Bangkok. Dans cette optique, l'huile de jatropha est convertie par hydrotraitement catalytique à haute température sous pression d'hydrogène dans le but d'obtenir un mélange d'hydrocarbures ayant les mêmes caractéristiques physico-chimiques qu'un gazole ou un kérosène. L'étude présentée ici est ciblée sur l'aspect analytique des produits de conversion de l'huile de jatropha et plus particulièrement sur la caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique et par résonance magnétique nucléaire haute résolution.

La seconde étude porte sur la mise au point et l'utilisation de ces mêmes techniques analytiques pour la caractérisation de produits pétroliers non conventionnels et de liquéfiat charbon. Ces ressources naturelles sont de plus en plus exploitées pour la production de carburants. Les procédés et plus particulièrement les catalyseurs utilisés pour réaliser la conversion de ces matières premières en mélanges d'hydrocarbures sont étudiés et développés au sein de l'équipe de recherche. La problématique spécifique à cette seconde étude est l'adaptation et la mise au point de ces techniques de caractérisation à l'analyse de milieu très complexes du point de vue de la nature chimique des molécules et de leurs masses moléculaires très hétérogènes et très élevées..

Etat de l'art

Le développement économique mondial des dernières décennies engendre une demande croissante en énergie notamment en carburants. Ces carburants sont principalement d'origine fossile (pétroles, charbons, gaz, etc.). Ces ressources étant épuisables à plus ou moins long terme, de plus en plus de procédés sont mis au point pour produire des carburants alternatifs à partir de ressources d'origine non fossiles et renouvelables, ou à partir de ressources fossiles non conventionnelles telles que les pétroles lourds ou le charbon.

Carburants issus de la biomasse

La Biomasse (plantes sucrières, déchets, bois, huiles végétales, algues, etc.) est ainsi utilisée comme source et matière première pour la production de biocarburants ou d'additifs à des carburants conventionnels.

Les carburants dits de première génération sont ceux actuellement sur le marché. Ils sont issus de plantes cultivées telles que céréales, betteraves, colza, ou tournesol, soja ou palmier à huile. Ils s'articulent selon deux filières principales :

- La filière bioéthanol ou filière « sucre » regroupe les agrocarburants produits par fermentation des sucres extraits de plantes sucrières (la betterave en France, la canne à sucre au Brésil, etc.) Le bioéthanol peut être directement mélangé à l'essence ou, plus fréquemment, transformé en ETBE (Éthyl tertiobuthyl éther) avant d'être incorporé à l'essence.

- la filière « huiles végétales » : après avoir été extraite de la plante, l'huile est transformée en EMHV (Ester méthylique d'huile végétale) par des procédés de transestérification. Le glycérol produit lors de cette réaction est éliminé et l'ester méthylique est utilisé comme additif au gazole. La fabrication de ces biocarburants est assurée majoritairement à partir d'huiles de colza, tournesol et soja, transformées dans

vingt-et-une unités industrielles d'estérification en France et quelques dizaines dans différents pays européens.

L'EMHV et l'ETBE sont les deux biocarburants les plus répandus en France et en Europe

Récemment, des unités pilotes fonctionnant avec des procédés d'hydroconversion ont été installées pour produire des carburants à partir de ces mêmes huiles végétales. Pour un coût un peu plus élevé que la transestérification, l'hydroconversion permet d'obtenir des gazoles mais surtout des kérosènes de très haute qualité (ce que la transestérification ne permet pas). Ceci pour permettre de répondre à la demande des aviateurs, qui se sont donnés des objectifs extrêmement ambitieux de réduction des gaz à effets de Serre (-50% en 2020) et d'emploi de carburants issus de ressources renouvelables.

Ces biocarburants ou plus précisément agrocarburants de première génération présentent néanmoins un certain nombre d'inconvénients :

- leur production nécessite beaucoup d'énergie. Le rendement énergétique de ces biocarburants est faible.
- La production des ressources (canne à sucre, colza, etc.) nécessite de très grandes surfaces cultivables. C'est une des raisons de la déforestation importante, au Brésil notamment. Cette pression sur les surfaces agricoles peut provoquer des pénuries alimentaires.
- L'utilisation de ressources alimentaires provoque une inflation des prix de ces ressources.

C'est à cause de tous ces inconvénients qu'une deuxième génération de biocarburants est développée actuellement, plus rentable et plus écologique.

Ces biocarburants sont **produits à partir de déchets végétaux et à base de cellulose ou ligno-cellulose** ou de ressources renouvelables n'entrant pas en compétition avec la filière alimentaire.

C'est par ce dernier point que l'utilisation de l'huile végétale extraite des plants de *Jatropha Curcas* est intéressante car elle n'est pas comestible et sa culture s'adapte très bien à des zones arides. Une partie de cette étude porte sur la valorisation par hydroconversion de cette huile.

La seconde partie de cette étude traite de la caractérisation de carburants alternatifs issus de ressources pétrolières non conventionnelles ou de charbon.

Carburants de synthèse à partir de charbon

La liquéfaction directe du charbon suivie d'une transformation des liquéfiats par hydrogénation permet de produire des carburants synthétiques répondant aux spécifications les plus sévères. Cette technologie, utilisée jusqu'à la fin de la seconde guerre mondiale, connaît un fort regain d'intérêt. En cours de démarrage en Chine, une première chaîne industrielle de liquéfaction du charbon produit plus de cinq barils de carburants par tonne de charbon traité. Cette chaîne comporte de nombreuses étapes, dont une unité d'hydrogénation des liquéfiats en lit bouillonnant. Néanmoins, pour répondre aux défis énergétique, économique, environnemental actuels et futurs, la filière *Coal to Liquid* (CTL) exige certaines améliorations. En effet, l'utilisation du charbon pour produire des carburants est en compétition avec son usage dans la production électrique qui offre de meilleurs rendements énergétiques (35 % au lieu de 20 %). Par ailleurs, les émissions de CO₂ de cette filière CTL sont en moyenne 2,3 fois plus importantes que la production de carburants par extraction et raffinage du pétrole.

Carburants issus de pétrole non conventionnel

La demande importante en hydrocarbures et les prix élevés rendent plus attractifs les sources non conventionnelles, schistes et sables bitumineux, autrefois considérées comme peu rentables. En effet certains sables du Canada renferment plus de pétrole que n'en contiennent tous les gisements d'Arabie saoudite. La transformation et la valorisation de ces ressources fossiles en pétrole nécessitent plusieurs étapes très coûteuses en énergie. Ce sont les mêmes procédés utilisés pour valoriser les résidus sous vide issus du raffinage du pétrole contenant un grand nombre de molécules d'hydrocarbures de masses moléculaires importantes.

Ces ressources naturelles et les biocarburants obtenus par différentes voies sont des mélanges d'hydrocarbures de composition et de nature chimique très variées et hétérogènes. L'analyse de ces mélanges complexes est un impératif pour tester l'efficacité des procédés et des catalyseurs et la qualité des carburants obtenus.

Problématique de l'analyse de biocarburants, et de milieux complexes

L'analyse exacte et détaillée de la composition moléculaire de fraction très complexe, et plus spécifiquement les mélanges d'hydrocarbures provenant de pétroles bruts, de résidus de distillats ou encore des produits de conversion est quasiment impossible. Les techniques analytiques existantes (chromatographies, spectroscopies, fractionnements, extractions, etc.) permettent d'obtenir des informations ciblées sur un ou plusieurs paramètres physico-chimiques caractérisant les mélanges ou certaines fractions des mélanges mais ne sont pas exhaustives. Il est donc essentiel de coupler et croiser les résultats obtenus par différentes techniques analytiques afin d'avoir une vision pertinente de l'ensemble des molécules de ces mélanges.

Cette étude porte plus spécifiquement sur la caractérisation de mélanges de molécules lourdes et difficilement volatilisables, qui sont qualifiées de matrices complexes. Plusieurs techniques analytiques permettent d'obtenir des informations moyennes et/ou partielles sur la composition et les groupements fonctionnels de ces mélanges complexes. On peut citer la spectroscopie infrarouge (IR) et la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) comme technique d'analyse des groupements fonctionnels. La chromatographie en phase gazeuse classique (GC) et bidimensionnelle (GC-2D) permet des analyses en composition. Lorsque ces techniques de chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse sont couplées à des détections par spectrométrie de masse, l'identification moléculaire des composés de ces matrices est possible. D'autres techniques telles que la Résonance paramagnétique électronique (RPE), des techniques d'analyses de surface (XPS : X-ray Photoelectron spectroscopy) permettent d'obtenir des informations sur l'environnement atomique et sur les fonctionnalités chimiques.

Dans cette étude, nous utiliserons deux techniques analytiques en milieu liquide, souvent combinées car très complémentaires du point de vue des caractéristiques physico-chimiques obtenues

- la première est une technique chromatographique, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), qui, de par son principe de séparation des molécules par effet de taille nous conduit aux distributions massiques des molécules des mélanges analysés.

- Par résonance magnétique nucléaire haute résolution, différents paramètres de composition (tels que les nombres de carbones aromatiques, aliphatiques, d'oléfiniques, etc.) peuvent être déterminés.

La combinaison de ces deux techniques n'est bien sûr pas suffisante pour représenter tous les paramètres physico-chimiques des mélanges complexes. Néanmoins une corrélation entre les distributions massiques et les informations structurales des mélanges ou de fractions des mélanges, permet de rendre compte de nombreuses caractéristiques physico-chimiques.

Dans le suivi d'une transformation chimique, telle que les conversions catalytiques présentées ici, l'analyse systématique des échantillons obtenus après réaction par chromatographie d'exclusion et par RMN permet de déduire des informations sur :

- le type de réaction catalytique mis en jeu lors de la conversion : hydrogénation, craquage, condensation, déshydrogénation, etc.
- la taille des molécules converties
- la composition des molécules converties (composés oxygénés, aromatiques, etc.)
- la structure des molécules converties (alcane linéaires, branchés, ...)

Ces informations sont capitales dans le choix et l'optimisation du catalyseur employé dans les différentes réactions de conversion utilisées dans la production de carburants alternatifs.

A travers l'étude de la conversion de deux types de ressources différentes (des huiles végétales et des résidus pétroliers lourds), nous allons installer, tester et appliquer des méthodes analytiques appropriées à ces types de composés et à leurs produits de conversion, à partir des méthodes décrites dans la littérature et spécifiques à ces deux techniques

Partie I : Analyse des biocarburants par chromatographie d'exclusion stérique et résonance magnétique nucléaire

1 Caractérisation de biocarburants par chromatographie d'exclusion stérique :

1.1 Principe de la Chromatographie d'exclusion

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC : size exclusion chromatography) est une technique de séparation de molécules selon leurs volumes hydrodynamiques en solution. Selon l'application et les milieux utilisés, cette technique est appelée différemment :

- milieux aqueux : filtration de gel (GFC : gel filtration chromatography)
- milieux organiques : perméation de gel (GPC : gel perméation chromatography)

Nous utiliserons le terme SEC dans cette étude.

Cette technique est très largement utilisée pour déterminer les poids moléculaires et les distributions massiques de polymères naturels ou synthétiques, de protéines, de nanoparticules. Elle est facile de mise en œuvre et l'élugramme (chromatogramme) peut être, en principe, directement corrélé avec les poids moléculaires des macromolécules.

Principe de séparation

La séparation des molécules est basée sur leurs volumes hydrodynamiques (V_h) ou leur rayon (R_h) et non sur leurs poids moléculaires. La séparation est réalisée en solution sur une colonne remplie d'une phase stationnaire poreuse (gel de polystyrène réticulé par du divinylbenzène, gel de silice,...). Les molécules de tailles importantes ne

pouvant pas entrer dans les pores de la phase stationnaire sont éluées plus rapidement que les molécules de tailles plus petites.

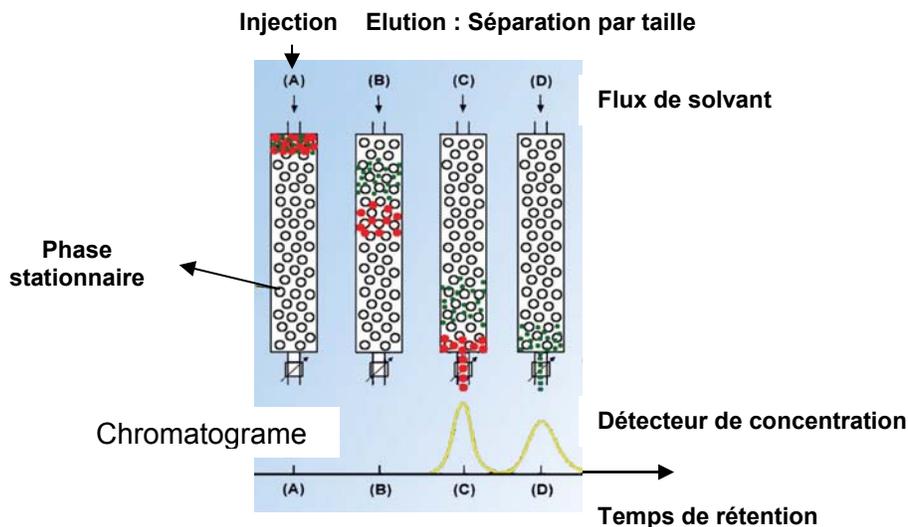


Figure 1 : Principe de séparation en chromatographie d'exclusion stérique

Contrairement à la séparation en chromatographie liquide haute performance (HPLC) aucune interaction entre les solutés et la phase stationnaire n'est mise en jeu. Seule la taille et la forme des molécules comptent.

Mécanisme de séparation

Le processus de séparation est basé sur la diminution d'entropie d'une macromolécule lorsqu'elle pénètre dans un pore de diamètre comparable à ses propres dimensions. Le nombre de conformations permises pour un polymère flexible diminue fortement à l'approche d'une paroi solide. Pour éviter ces régions de faible entropie, le polymère garde une distance de séparation entre son centre de gravité et l'interface solvant/gel qui est, en moyenne, de l'ordre du rayon hydrodynamique (R_h) de la macromolécule. Le rayon hydrodynamique est défini comme étant le rayon d'une sphère solide ayant des propriétés hydrodynamiques équivalentes à celles de la macromolécule, avec une valeur très proche de celle du rayon de giration (R_g). Le rayon de giration est obtenu en moyennant les distances de chaque atome au centre de masse, il peut être mesuré par des techniques de diffusion de lumières.

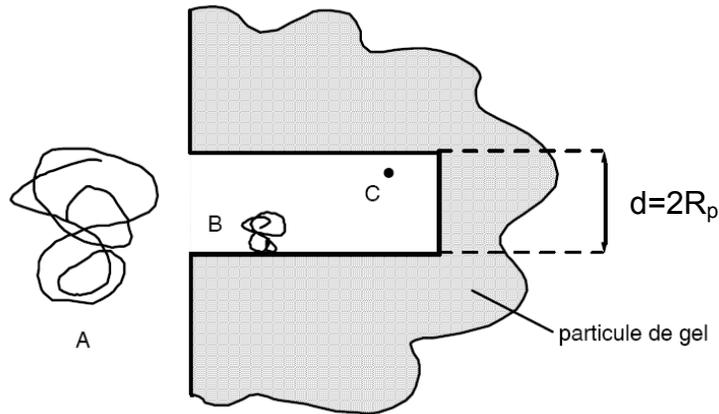


Figure 2 : Mécanisme de séparation en SEC

En fonction du rapport R_h/R_p , il est possible d'avoir soit une exclusion (A), une pénétration sélective (B) ou une perméation totale (C) de la macromolécule. Selon ce modèle, le volume accessible (V_{acc}) au polymère dans un pore cylindrique de rayon R_p est égal à : $V_{acc} = (1 - R_h/R_p)^2 \cdot V_p$ $R_h \leq R_p$ où V_p est le volume du pore.

Coefficient de partage

Le coefficient de partage (K_{SEC}) est déterminé par le rapport de concentrations de macromolécules dans la phase mobile (c_1) et dans les pores (c_2). Comme le nombre de macromolécules dans un pore est donné par $c_1 \times V_{acc}$, la concentration c_2 est égale à $(c_1 \times V_{acc})/V_p$, d'où : $K_{SEC} = c_2/c_1 = V_{acc}/V_p$

- $0 < K_{SEC} < 1$ si $R_h < R_p$
- $K_{SEC} = 0$ si $R_h \geq R_p$ pénétration nulle, volume d'exclusion totale
- $K = 1$ pénétration totale, volume de perméation
- $K > 1$ phénomène parasite d'adsorption

K_{SEC} représente le degré de pénétration dans le volume poreux

Volume d'élution

Le volume d'élution d'un soluté peut être exprimé ainsi :
 $V_e = V_0 + V_{acc} = V_0 + K_{SEC} \cdot V_p$ V_0 est le volume mort, soit le volume interstitiel entre les billes de la phase stationnaire.

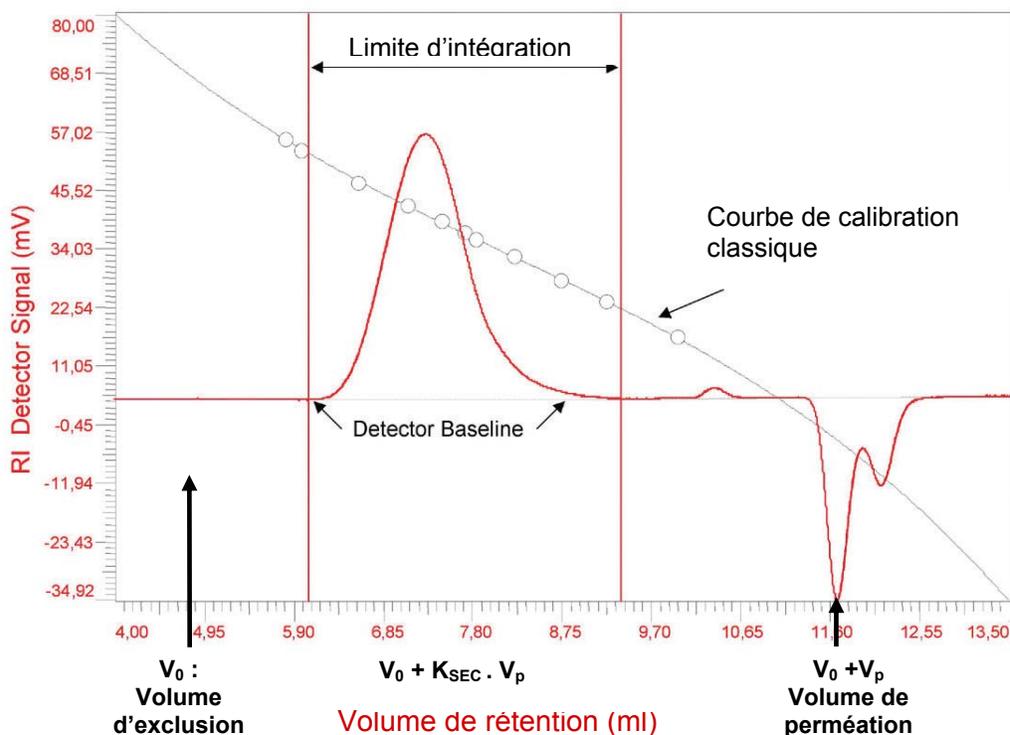


Figure 3 : Éluogramme type

Pour relier le volume d'élution au poids moléculaire, il est nécessaire de calibrer l'instrument avec des étalons de poids moléculaire connus.

Point de vue thermodynamique de la séparation

Du point de vue thermodynamique, le coefficient de partage à l'équilibre (K_i) dépend de la variation de l'énergie libre de l'espèce i lorsqu'elle passe de la phase mobile à la phase stationnaire:

$$K_i = \exp(-\Delta H_{i0}/RT) \cdot \exp(\Delta S_{i0}/R)$$

Où ΔH_{i0} et ΔS_{i0} sont, respectivement, les variations d'enthalpie et d'entropie à l'état infiniment dilué, aux conditions de pression et de température expérimentales.

Dans les conditions idéales d'exclusion stérique, $\Delta H_0 = 0$ et la partition des macromolécules entre la phase mobile et le solvant à l'intérieur des pores est d'origine purement entropique. Dans la pratique, il est souvent difficile d'éliminer complètement les interactions enthalpiques, surtout pour des substances très polaires comme certains additifs et des polymères chargés ou hydrosolubles. Les effets non-stériques peuvent, néanmoins, être

minimisés par un choix judicieux de l'éluant qui doit être un bon solvant pour les molécules à séparer et posséder un paramètre de solubilité proche de celui du matériau de remplissage.

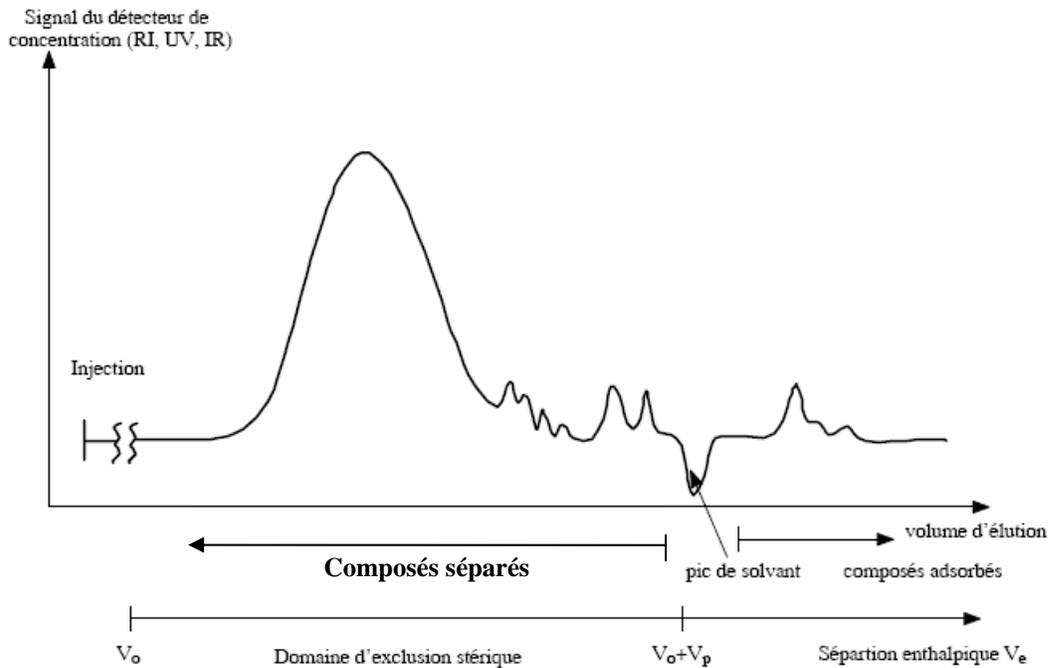


Figure 4 : Elution et phénomènes d'interaction avec la phase stationnaire

Phases stationnaires et colonnes

- Les particules, de taille uniforme et de diamètre variant de 20 μ m (colonne préparative) à 3 μ m (colonne analytique haute résolution), sont faites de polystyrène ou de polyméthylmethacrylate (PMMA) réticulé, ou de verre poreux. Les pores du gel doivent être de dimensions comparables à celles des molécules à séparer.

- Une taille unique de pores ne permet de couvrir qu'une gamme de séparation de moins d'une décade en poids moléculaire. Pour assurer une bonne séparation sur toute la gamme de poids moléculaire, il est souvent nécessaire de combiner plusieurs colonnes de différentes porosités en série, ou d'utiliser une colonne remplie avec un mélange de phases stationnaires de différentes porosités.

Détecteurs et mode de calibration

Il existe plusieurs types de systèmes permettant de détecter les molécules en sortie de systèmes chromatographiques. Certains détecteurs sont sensibles :

- au poids moléculaire comme les viscosimètres continus, ou à la taille des molécules tels les détecteurs à diffusion de la lumière.
- A la concentration des molécules : réfractomètre différentiel, détecteur ultraviolet,...

Ces détecteurs sont souvent mis en série sur une même chaîne afin d'apporter des informations complémentaires sur les macromolécules séparées et/ou de permettre de calibrer le système en combinant plusieurs grandeurs physico-chimiques (telles que la viscosité intrinsèque, les rayons hydrodynamiques, les rayons de giration des molécules)

Il est possible d'obtenir des informations sur la structure, la conformation, l'agrégation, et la composition des mélanges de macromolécules.

Calibration conventionnelle ou classique

La méthode la plus simple de calibration du système SEC est la calibration conventionnelle utilisant un détecteur à indice de réfraction différentiel. Cette méthode consiste à injecter une série d'étalons de poids moléculaires connus et d'établir une courbe de calibration des volumes (ou temps) d'éluion en fonction des poids moléculaires. Sur un même système chromatographique, différentes séries d'étalons auront des courbes de calibration spécifiques à la nature des étalons.

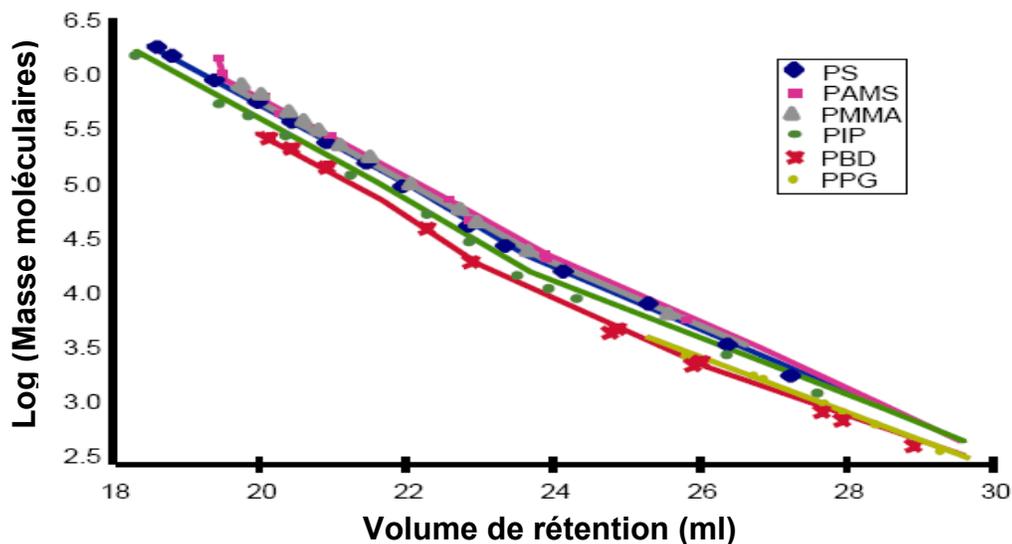


Figure 5 : Calibration SEC classique

Cette méthode est simple à mettre en oeuvre mais comporte quelques inconvénients :

- Les poids moléculaires d'échantillon de natures différentes des étalons ne seront pas « vraies », on exprime donc les masses moléculaires en équivalent –étalons.
- Cette méthode n'est pas informative sur des paramètres tels que l'état d'agrégation des molécules ni de la conformation de celles-ci.

-Elle est en général moins informative que les calibrations réalisées avec plusieurs détecteurs combinés.

- Le choix des étalons est limité à quelques types de polymères.

Calibration universelle

Pour s'affranchir de la contrainte du choix des étalons, Grubisic, Rempp, Benoît. et coll.[1] ont montré en 1967 qu'il était possible d'obtenir une calibration dite « universelle », indépendante de la nature chimique des étalons, grâce à la mesure de la viscosité intrinsèque des molécules. Le volume hydrodynamique étant proportionnel au produit : viscosité x masse moléculaire.

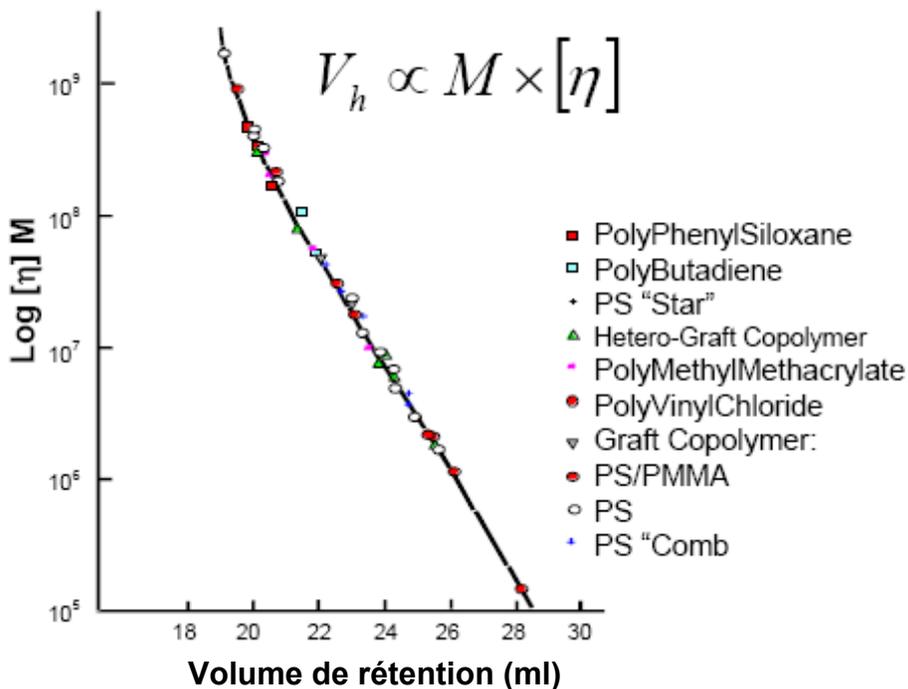


Figure 6 : Calibration SEC universelle

L'équation empirique de Mark-Houwink relie la viscosité intrinsèque d'un polymère à son poids moléculaire : $[\eta] = K \cdot M^a$.

Avec les constantes K et a spécifiques à un couple polymère-solvant à une température donnée qui sont disponibles dans la littérature.

Si les coefficients de Mark-Houwink pour le polymère "1" utilisé comme standard, et le polymère "2" à analyser sont connus (par exemple, à partir du Polymer Handbook), la relation $[\eta]_1 \cdot M_1 = [\eta]_2 \cdot M_2$

permet d'établir la courbe de calibration pour le polymère "2" à partir de celle obtenue expérimentalement avec le premier polymère. En effet :

$$[\eta]_1 \cdot M_1 = K_1 \cdot M_1^{1+a_1}$$

$$[\eta]_2 \cdot M_2 = K_2 \cdot M_2^{1+a_2}$$

L'égalité entre les deux expressions permet de déduire M_2 à partir de M_1

$$\log M_2 = 1/(1+a_2) \cdot \log(K_1/K_2) + (1+a_1)/(1+a_2) \cdot \log M_1$$

Néanmoins, dans le cas de molécules de type polymères branchés la méthode universelle montre quelques déviations, c'est pour cela que des détecteurs multiples sont préconisées pour caractériser ce genre de macromolécules (détecteurs à diffusion de lumière : Low-Angle Laser Light Scattering : LALLS ; Multi-Angle Laser Light Scattering : MALLS; Right-Angle Laser Light Scattering : RALLS).

Paramètres de distribution massique

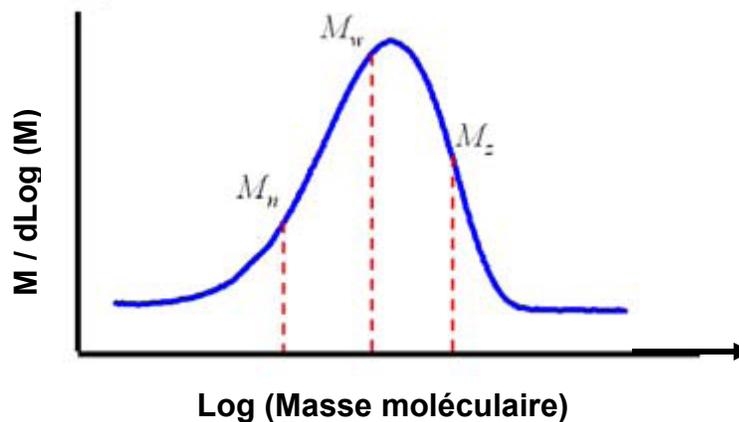


Figure 7 : Paramètres de distributions massiques en SEC

Il est d'usage en GPC de représenter la courbe de distribution pondérale sur une échelle logarithmique des masses molaires.

Distribution en nombre : M_n

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

Très sensible à la présence de petites quantités de macromolécules de faibles masses

Distribution en masse moyenne : M_w ou M_p

$$M_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i}$$

Distribution en masse z : M_z

$$M_z = \frac{\sum_i c_i M_i^2}{\sum_i c_i M_i}$$

Les macromolécules de fortes masses ont une influence prépondérante

L'indice de polydispersité ou polymolécularité $I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Il caractérise la largeur de la distribution

$I_p = 1$ pour les polymères à distribution très étroite

$I_p \approx 2,5$ pour les polymères industriels à distribution classique

$I_p > 2,5$ pour les polymères à distribution très large).

Schéma et fonctionnement d'une chaîne chromatographique

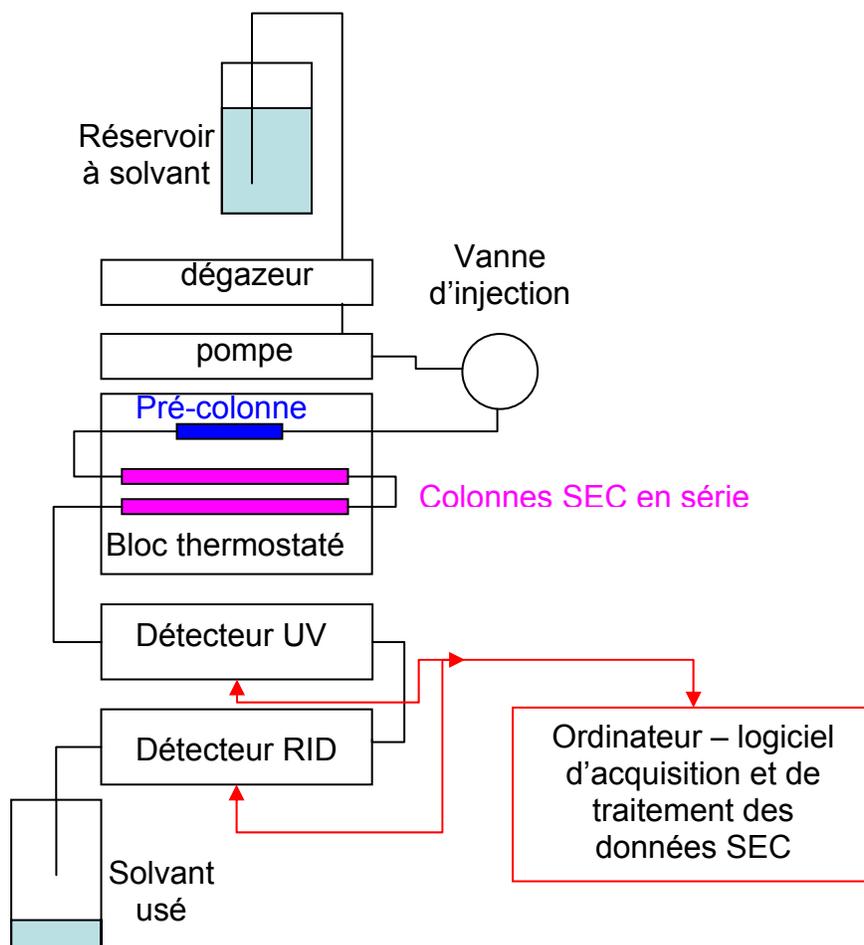


Figure 8 : Schéma d'une chaîne SEC

La phase mobile, préalablement dégazée pour éliminer les gaz dissous et assurer un signal stable sans bruit de fond, est aspirée dans le système chromatographique à l'aide d'une pompe isocratique. L'échantillon est injecté manuellement ou à l'aide d'un passeur d'échantillon. Il passe sur les différentes colonnes dans lesquelles les solutés sont séparés puis à travers le ou les différents détecteurs montés en série. Les signaux des détecteurs sont enregistrés et traités sur un logiciel dédié à la chromatographie.

1.2 Matériel utilisé

-Colonnes

Notre système SEC est dédié spécifiquement à la caractérisation de produits pétroliers lourds (résidus atmosphériques, ou résidus sous vide) mais aussi à des bio-huiles (contenant des lignines) et des huiles végétales (triglycérides). Ces produits sont en général des mélanges très complexes et dont les masses moléculaires sont comprises entre 100 à 10000 g.mol⁻¹.

Nous utilisons des colonnes fournies par le fabricant PLgel dédiées à la séparation de composés organiques. Les particules de la phase stationnaire (Polystyrène réticulé par du divinylbenzène) ont des tailles de particules fixes et contrôlées de 5µm, avec des pores de 50 et 500Å respectivement pour les 2 colonnes montées en série.

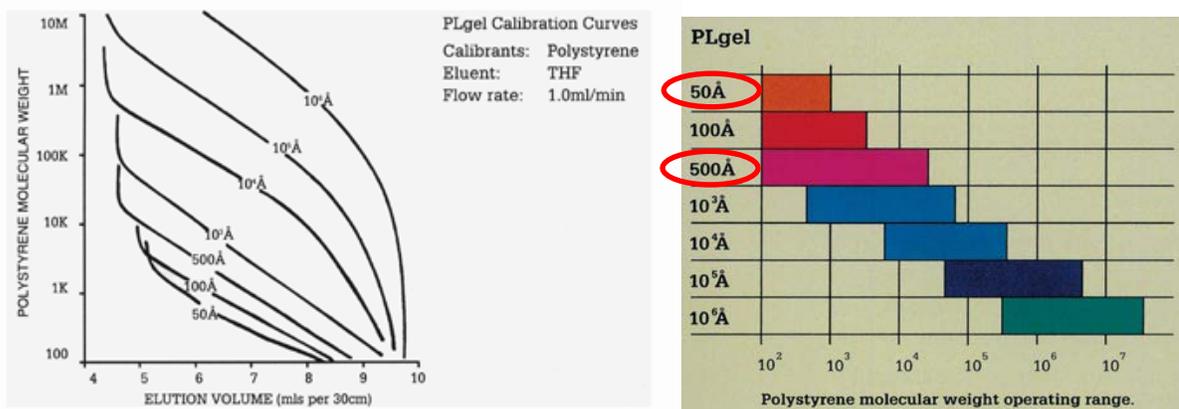


Figure 9 : Zone de linéarité des courbes de calibrations et gamme d'efficacité de séparation de polystyrènes données par PLgel en fonction de la tailles des pores

1.2.1 Conditions expérimentales

Pré-colonne : Plgel 5 μ m Guard 50x7.5mm

Colonnes : PLgel 5 μ m 50Å + PLgel 5 μ m 500 Å en série 300x 7.5 mm

Phase mobile : THF

Débit : 1ml/minute

Température des colonnes et RID : 35°C

Détecteur : UV + RID (35°C)

1.2.2 Choix du Solvant

Le tétrahydrofurane (THF) est très souvent utilisé comme solvant d'élution en chromatographie d'exclusion stérique car sa polarité permet de solubiliser à la fois des composés aliphatiques polaires (acides carboxyliques), non polaires (alcanes et chaînes paraffiniques) et des composés polyaromatiques. Néanmoins ce solvant présente deux inconvénients majeurs :

- La solubilisation de très grosses molécules est délicate, des phénomènes d'agrégations ou de précipitations sont observés.
- L'utilisation de THF donne lieu à des interactions entre la surface de la phase stationnaire et des molécules aromatiques. Ces molécules montrent donc des retards d'élution, les pics sortent à des temps d'élution plus longs que le temps de perméation total.[2]

Nous utiliserons toutefois le THF car les huiles végétales et les produits de conversion obtenus restent tout à fait appropriés à la solubilisation et à la séparation chromatographique dans ce solvant.

Un paragraphe portant sur l'utilisation de différents solvants et les problèmes liés à la stabilité et à l'agrégation des molécules issues du pétrole est détaillé dans la troisième partie de ce mémoire.

1.2.3 Utilisation du détecteur RID

Le détecteur RID est un détecteur de concentration. Le signal (R_i) dépend uniquement de celle-ci et non pas de la taille des molécules ou de leur poids moléculaire. Il est proportionnel à la différence d'indice de réfraction (Δn_i) de l'échantillon par rapport au solvant d'élution.

$$R_i = \frac{dV_i}{dn} \Delta n_i + B \quad \text{où } \frac{dV_i}{dn} \text{ est défini comme constante de calibration } \alpha$$

Ainsi la concentration c_i est donné par :

$$c_i = \frac{1_i (V_i - V_{ref})}{\alpha \frac{dn}{dc}}$$

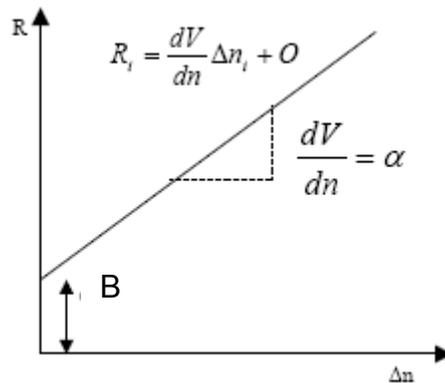


Figure 10 : Réponse du détecteur RID

$\frac{dn}{dc}$ est l'incrément d'indice de réfraction. Ce paramètre représente l'augmentation de l'indice de réfraction de la solution par rapport à celui du solvant. La connaissance de ce paramètre est importante pour la chromatographie d'exclusion stérique. Il peut être trouvé dans la littérature ou peut être déterminé expérimentalement.

A titre d'exemple, la figure ci-dessous montre les valeurs $\frac{dn_i}{dc}$ pour deux alcanes linéaires : le dodécane ($C_{12}H_{26}$) et l'octacosane ($C_{28}H_{58}$).

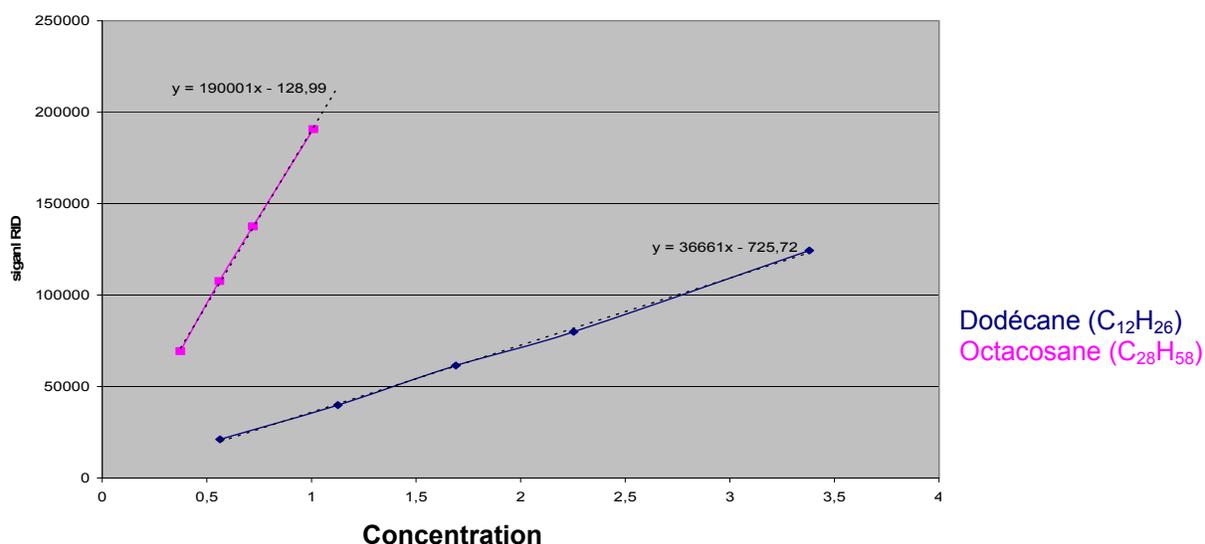


Figure 11 : Réponses du réfractomètre différentiel en fonction des concentrations de différents alcanes (dodécane et octacosane) utilisés pour la calibration

Nous utiliserons ce détecteur pour calibrer notre système chromatographique à l'aide de molécules étalons.

1.2.4 Choix des étalons de calibration

Les deux parties de ce mémoire portent sur l'étude de carburants alternatifs mais le type de molécules issus de l'hydroconversion d'huile végétales et celles provenant des traitements du pétrole ou charbon, ne sont pas identiques et n'ont pas la même nature chimique. Dans le premier cas, les molécules sont majoritairement des hydrocarbures linéaires et dans le second cas, les mélanges étudiés sont fortement aromatiques.

Le détecteur RID étant universel mais pas absolu, nous sommes amenés à utiliser deux systèmes de calibration, pour lesquels les molécules étalons s'apparentent structurellement aux molécules à caractériser. Le but est de s'approcher au maximum des masses moléculaires vraies.

Système d'étalonnage en alcanes linéaires / THF

Après des essais préliminaires et selon l'étude bibliographique, nous constatons que les produits de réaction que nous obtenons après hydroconversion de l'huile de jatropha, sont très majoritairement des alcanes linéaires. Nous choisissons donc

d'établir une courbe de calibration en utilisant comme étalons, des alcanes linéaires. Peu de références bibliographiques relèvent cette façon de procéder, les étalons généralement utilisés sont les polystyrènes. Néanmoins deux études de composition de mélanges issus de coupes pétrolières proposent une calibration par des standards de n-alcanes. Carbognani et coll. [3] calibrent leur système chromatographique avec des n-alcanes de C₃₂ à C₆₀ par une interpolation linéaire. Guieze et [4] compare deux étalons de calibration pour un même système de séparation SEC : des n-alcanes de C₄ à C₄₀ d'une part et des composés aromatiques d'autre part. Dans ces deux calibrations une courbe d'étalonnage sous forme d'un polynôme de degré 3 a été utilisée.

Notre étalonnage en masses moléculaires est effectué à partir de la détection RID car ces molécules ne comportent pas de groupements chromophores et sont « invisibles » à la détection UV. Notre calibration débute avec le n-octane (C₈H₁₈=114.22g/mol) et notre limite supérieure est le n-pentacontane (C₅₀H₁₀₂, MM=703.34g/mol). Des alcanes linéaires de poids moléculaires supérieurs sont difficilement solubles dans notre solvant, le tétrahydrofur.

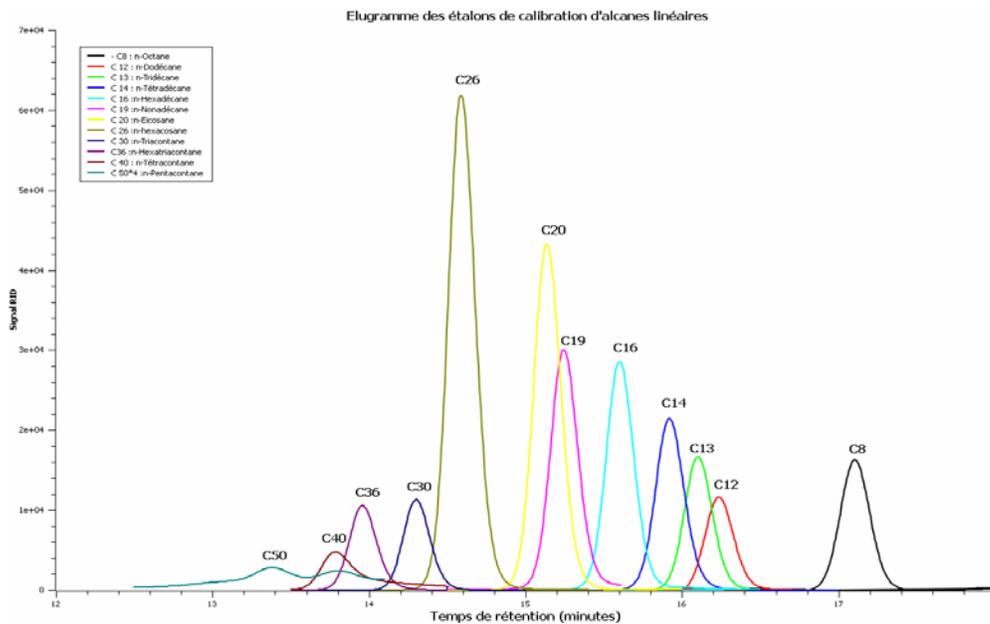


Figure 12 : Superposition des éluogrammes des étalons n-alcanes

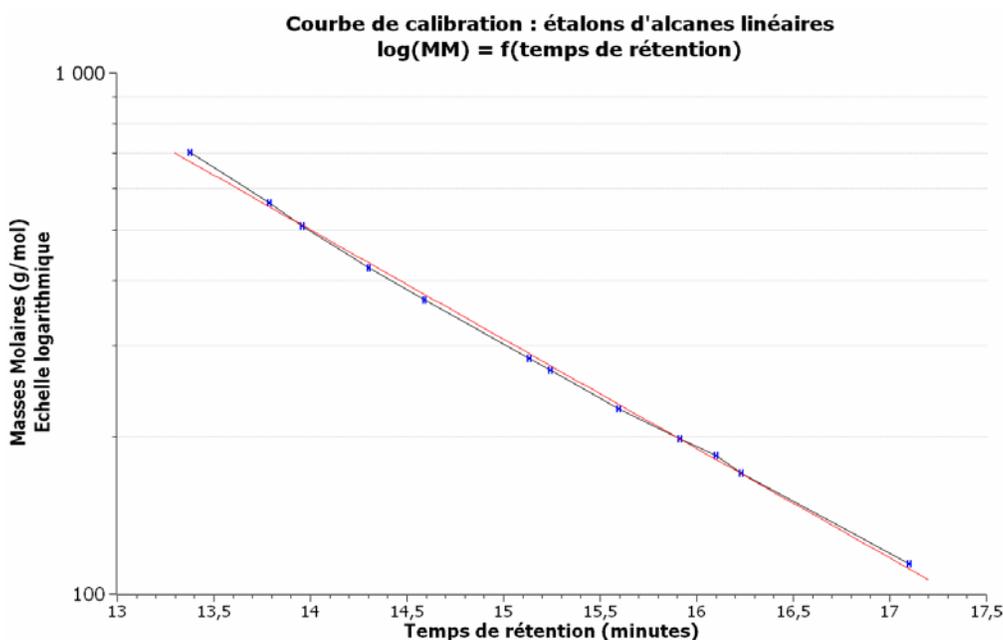


Figure 13 : Courbe de calibration du système n-alcane / THF

Nous constatons une très bonne linéarité du temps de rétention des alcanes linéaires en fonction du logarithme de la masse molaire de chaque composé. La régression linéaire obtenue est : **Log(MM) = - 0.210. t_R + 5.637**

De x = 13,3783 à x = 17,1032

$$A = -0,210 \pm 0,002$$

$$B = 5,637 \pm 0,040$$

Sur une gamme de masses molaires comprise entre : 114 et 703 g.mol⁻¹

Remarques :

- Tous les pics détectés ont une polydispersité de 1.
- L'indice de réfraction du n-octane est plus faible que celui de la phase mobile. Le pic est négatif mais pour des commodités graphiques il a été inversé.
- Le décane n'est pas utilisable pour cette courbe, car son indice de réfraction est quasiment identique à celui de la phase mobile, le THF. Aucun signal n'est donc détecté.

La figure montre la superposition des éluogrammes des différents étalons de n-alcane. On note qu'à concentration égale, l'intensité des pics varie suivant l'incrément d'indice de réfraction.[5]

n-alcane	Masses moléculaires (g.mol⁻¹)	indice de réfraction à 20°C
C ₈ H ₁₈ : n-Octane	114	1,3974
C ₁₀ H ₂₂ : n-décane	142	1,4102
C ₁₂ H ₂₆ : n-Dodécane	170	1,4216
C ₁₃ H ₂₈ : n-Tridécane	184	1,4256
C ₁₄ H ₃₀ : n-Tétradécane	198	1,4290
C ₁₆ H ₃₄ : n-Hexadécane	226	1,4345
C ₁₉ H ₄₀ : n-Nonadécane	268	1,4409
C ₂₀ H ₄₂ : n-Eicosane	282	1,4425
		indice de réfraction à 60°C
C ₂₆ H ₅₄ : n-hexacosane	367	1,4357
		indice de réfraction à 70°C
C ₃₀ H ₆₂ : n-Triacontane	423	1,4352
C ₃₆ H ₇₄ : n-Hexatriacontane	507	
C ₄₀ H ₈₂ : n-Tétracontane	563	
C ₅₀ H ₁₀₂ : n-Pentacontane	703	1,4380
		indice de réfraction à 25°C
THF : tétrahydrofurane	72	1.4072

Tableau I: Indices de réfraction des n-alcane utilisés pour la calibration[6]

Système d'étalonnage en polystyrène / THF

Pour l'étude de produits pétroliers lourds et liquéfiats de charbon, nous utilisons un étalonnage réalisé avec des échantillons de polystyrène de masses moléculaires définies. Ce système PS/THF est très souvent utilisé pour l'analyse de fractions pétrolières. Cependant les masses moyennes données par cet étalonnage ne seront pas exactes car les structures et les volumes hydrodynamiques des molécules à analyser et ceux des motifs polystyrènes sont trop éloignés. Une étude bibliographique sur ce problème est présentée dans la troisième partie de ce mémoire.

Dans nos analyses nous ne tiendrons que très peu compte des valeurs des masses moléculaires trouvées. Par contre, ces analyses SEC seront tout de même très informatives sur l'évolution des produits, notamment une diminution de masses moléculaires des molécules au cours des réactions de conversion étudiées.

Etalons de calibration :

Pour ces applications, nous utilisons une calibration établie avec des échantillons de polystyrène dont les masses exactes sont comprises entre : 162 et 19640g.mol⁻¹. Le kit de calibration est fourni par la société Varian.

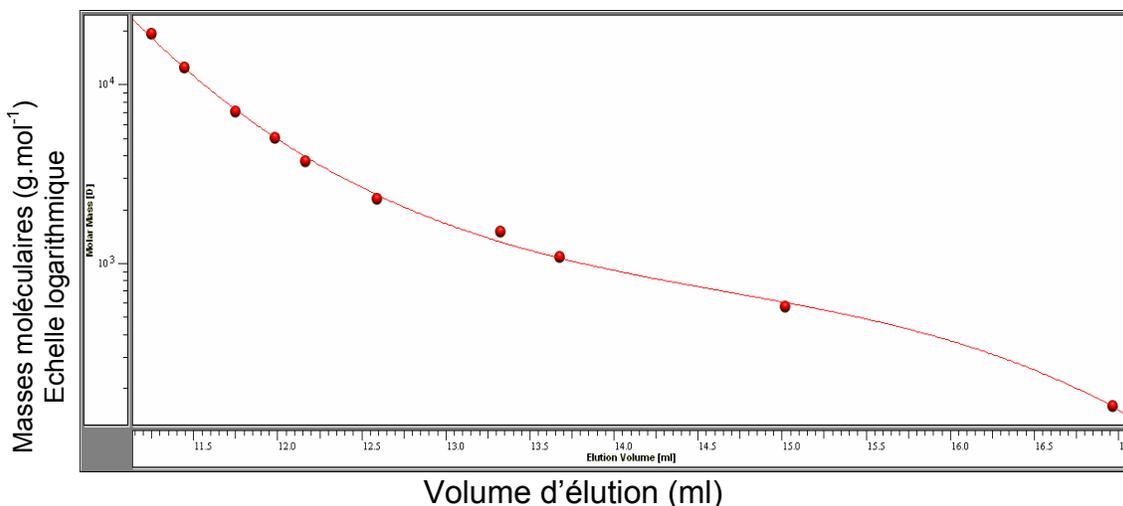


Figure 14 : Courbe de calibration du système PS/THF

Les étalons sont tous des polystyrène, l'incrément d'indice de réfraction $\frac{dn}{dc}$ est donc le même pour tous les échantillons mêmes si les masses moléculaires sont différentes. A concentration égale, les pics chromatographiques en détection RID de deux étalons de masses différentes ont la même réponse en intensité.

La courbe de calibration établie avec le détecteur RID par les étalons de calibration est ajustée par un polynôme d'ordre 3 :

$$\text{Log(MM)} = -0.021 \times t_R^3 + 0.927 \times t_R^2 - 13.773 \times t_R + 71.851$$

Mesures de répétabilité :

Afin de tester la répétabilité des mesures des temps de rétention des pics, plusieurs injections successives d'étalons d'hexadécane ont été réalisées : Le temps moyen d'éluion de ce composé sur notre système est de 15.61 minutes avec un écart type de mesure de temps de 0.01 minutes. Cette écart-type reporté sur la courbe de calibration, entraîne une faible variation des masses moléculaires. La précision des mesures de temps est suffisante pour négliger l'erreur répercutée sur les distributions massiques.

2 Caractérisation de biocarburants par Résonance Magnétique Nucléaire

2.1 Principe de la RMN

Le principe de la résonance magnétique nucléaire est détaillé dans l'annexe I et II

2.2 Caractérisation des d'huiles végétales et des biodiesels par RMN: Etude bibliographique

Déterminations de composition d'huiles végétales, de triglycérides et de biodiesels par RMN ^1H et ^{13}C

Les propriétés physico-chimiques des huiles sont grandement dépendantes de la composition et de la nature des chaînes alkyl des triglycérides. Par des méthodes de chromatographie en phase gazeuse, il est aisé de déterminer la composition en mono-, di- ou triglycérides de ces huiles, mais le nombre d'insaturations contenues dans ces chaînes est plus facilement déductible par spectrométrie RMN ^1H par simple intégration des spectres RMN ^1H des différents pics caractéristiques des protons) [7]

D'autres auteurs utilisent la spectrométrie RMN ^{13}C pour déterminer également la composition des huiles en acide gras libre.

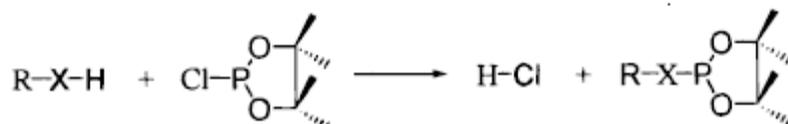
Il est à noter que l'observation RMN ^{13}C quantitative requiert des conditions d'acquisitions spectrales rigoureuses, notamment pour l'affranchissement des transferts de magnétisation NOE, la relaxation totale des spins, etc....

De part leur rapidité et leur simplicité de mise en œuvre, les analyses RMN ^1H permettent de suivre des expériences de transestérification d'huiles végétales pour la production de biodiesel [8, 9], ainsi que le contrôle de la qualité de ce dernier [10].

Caractérisations de composés oxygénés par RMN ³¹P dans des huiles végétales

Nous avons vu que l'analyse de la qualité et de la composition d'huiles par RMN est largement utilisée notamment par RMN ¹H et ¹³C. Pour quantifier les composés comportant une fonction alcool ou acide carboxylique, une autre méthode simple et quantitative par observation RMN ³¹P [11-13], a été développée pour s'affranchir des 2 inconvénients majeurs de l'observation RMN ¹³C et ¹H : la faible sensibilité de l'observation ¹³C et les superpositions de pics en RMN ¹H.

Cette méthode est basée sur la dérivatisation des protons labiles des groupes fonctionnels de type alcool (-OH), acides carboxyliques (-COOH)... par du **2-chloro-4,4,5,5-tetramethyldioxaphospholane (DPP)** selon la réaction ci-dessous :



Ce réactif permet une réaction rapide et quantitative avec les protons labiles. L'observation RMN ³¹P permettra d'identifier et quantifier, par l'ajout d'une référence interne, les différents types de protons labiles contenu dans les huiles, car le noyau ³¹P a l'avantage d'être très sensibles en RMN, d'être abondant (100%), et d'avoir une gamme de déplacements chimiques très étendue permettant ainsi une bonne séparation de signaux ayant des environnements proches. Néanmoins, cette technique ne permet que la mise en évidence et la quantification de protons labiles (type OH), les groupements fonctionnels oxygénés de type aldéhyde, cétone, et ester ne sont pas observés. Ces réactions de phosphorylation sont tout aussi effectives avec les protons des fonctions thiol (SH) ou amine (NH)

Par cette méthode il sera possible de déterminer la composition d'acides gras libres, de mono-, de di- glycérol et de stérols présents dans les huiles végétales de façon comparables à d'autres techniques analytiques telles que la GC ou la HPLC.

2.3 Spectromètre et conditions expérimentales utilisées

Caractéristique du spectromètre RMN haute résolution:

Spectromètre : Bruker

Modèle : AVANCE 250

Sonde utilisée : QNP 5mm

Paramètres d'acquisition des spectres :

Paramètre spectral	RMN ¹ H	RMN ¹³ C	RMN ³¹ P
Fréquence de résonance (MHz)	250.13	62.90	101.25
Fenêtre spectrale (ppm)	20.7	240	400
Nombre de scans	16 à 64	128 à 1028	256 à 512
Programme d'impulsions (Bruker)	zg30	zgig30	zgig30
Temps d'acquisition	6.3	2.2	0.8
décali de relaxation (s)	2	2	6
Déplacement chimique du solvant CHCl ₃ résiduel (ppm)	7.3	77.7	/

Tableau II : Paramètres RMN et conditions expérimentales

Préparation des tubes :

- Analyses RMN ¹³C et ¹H

Préparation dans du chloroforme deutéré : CDCl₃ (1%TMS)- fournisseur : Sigma Aldrich

- Analyses RMN ³¹P :

Réactif de phosphorylation : 2-chloro-4,4', 5,5'-tetraméthyl-1, 3,2-dioxaphospholane (DPP) 95% - Fournisseur : Aldrich

Référence interne : Cyclohexanol / pyridine [C] = 0.153mol/l

Pyridine : 100% anhydre – fournisseur : Aldrich

Cyclohexanol : fournisseur : Sigma – Aldrich

- Procédure de phosphorylation :

15 à 50mg d'échantillon à analyser sont pesés exactement dans le tube RMN 5mm puis dissous dans 200µl de mélange pyridine/ CDCl₃ (1/1) si la dissolution n'est pas totale, 100µl de ce mélange sont rajoutés. La référence interne est ensuite ajoutée (100µl) puis le réactif DPP. Le tube est bien agité, puis laissé au repos de 30 minutes à 1h avant d'être analysé dans le spectromètre.

Partie II : Biocarburants issus de l'hydroconversion de l'huile de jatropha

Les carburants alternatifs dits *de première génération* ont été mis sur le marché il y a une quinzaine d'années sous forme de mélanges de carburants conventionnels et d'hydrocarbures obtenus par traitement des ressources agricoles.

Deux voies majeures ont été développées :

- Le bioéthanol, provenant de la fermentation de sucres (de sucres de canne, de betteraves sucrières, de céréales, ...) sont ajoutés à des essences.
- Les biodiesels produits à partir d'huiles végétales (EMHV) telles que l'huile de soja, de palme ou de colza, sont principalement des esters méthyliques d'acide gras (Fatty acid methyl ester : FAME), obtenus par transestérification des molécules de triglycérides contenues dans ces huiles. Cependant, ces biocarburants ont l'inconvénient majeur d'être en compétition directe avec la production de ressources alimentaires ou d'avoir de mauvais bilans énergétiques et environnementaux

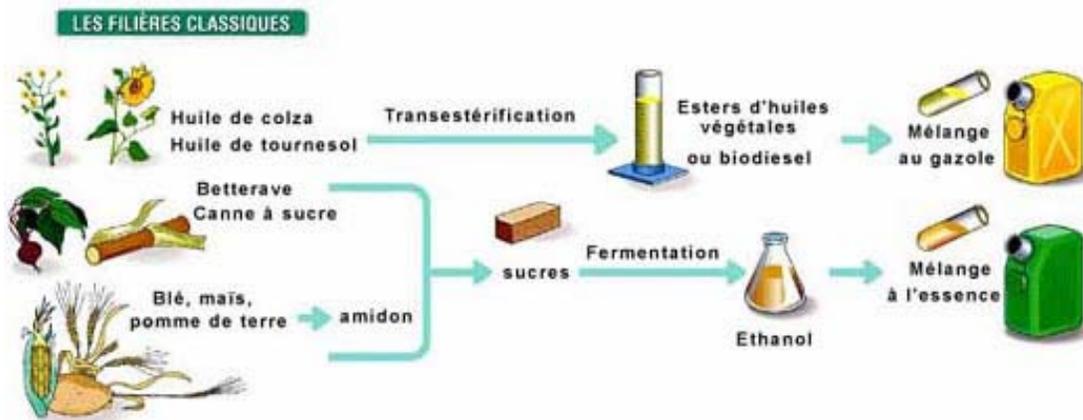


Figure 15 : Production de biocarburants de première génération - source IFP

La seconde génération de biocarburants palliant certains de ces défauts a été développée par la suite, à partir de résidus agricoles et forestiers (paille, bois, etc...),

de plantes à croissance rapide et non alimentaires (Jatropha Curcas par exemple) ou de surplus agricoles (huiles de colza ou de tournesol).



Figure 16 : Production de biocarburants de seconde génération - source IFP :

La voie utilisant des résidus agricoles transforme ceux-ci dans un premier temps en huile par pyrolyse rapide puis les composés oxygénés sont éliminés pour obtenir des mélanges d'hydrocarbures analogues à des coupes pétrolières. Ce traitement appelé hydrodésoxygénation (HDO) permet d'obtenir des biocarburants proches de la composition d'un gazole pétrolier.

Depuis quelques années, les études et recherches s'orientent vers la production de biocarburants de troisième génération à partir de micro algues. La culture de ces algues productrices d'huile (triglycérides) avec des rendements 30 à 100 fois supérieurs aux plantes oléagineuses pourraient être une solution intéressante à la production de biocarburants alternatifs.

L'objectif de cette étude est d'utiliser l'huile de Jatropha pour produire des hydrocarbures stables et ne contenant pas de molécules oxygénées, non pas par transestérification mais par un procédé d'hydrotraitement. Les produits obtenus par ce type de procédé ont l'avantage d'avoir des propriétés physico-chimiques proches de celles des carburants conventionnels (gazole, kérosène, essence, ...), d'avoir un indice de cétane élevé et de contenir très peu soufre. De plus, l'huile extraite des plants de Jatropha curcas n'étant pas comestible, cette voie d'hydrotraitement est une alternative de production de biocarburant de seconde génération.

1 L'huile de jatropha.

Jatropha Curcas est un arbuste de la famille des *Euphorbiaceae* poussant en général dans des zones sub-tropicales mais s'adaptant très bien à des milieux arides ou semi-arides. Cette plante se cultive sous différentes variétés (150 environ) dans de nombreux pays d'Afrique, en Inde, en Thaïlande, ou encore au Brésil avec de très bons rendements : 2 à 5 tonnes de graines par hectare [14]

Les graines non comestibles de Jatropha Curcas produites par cette plante contiennent environ 30 à 40% d'huile [15]. Cette huile peut être extraite par extraction à l'hexane ou par pression et centrifugation des graines broyées [16].



Figure 17 : Plants, fruits et graines de jatropha curcas

La composition chimique de l'huile de jatropha, exprimée en acide gras libre correspondant aux chaînes des triglycérides est donnée dans le tableau 3 d'après différentes études [17-20]. Ces acides gras libres sont en majeure partie sous forme de triglycérides (~85%) mais une partie est présente sous formes d'acides gras libres (~10 à 15%), ce qui rend cette huile impropre à la consommation. Cette acidité est croissante avec le vieillissement de l'huile, due à son oxydation. Par ailleurs on trouve d'autres composés tels que des stérols (2 à 5%), de la curcine (ou curcasine), substance très toxique et des traces d'acide cyanhydrique.

Acides gras libres	Nom de l'acide	formule	Structure*	% poids
laurique	Dodécanoïque	$C_{12}H_{24}O_2$	12 : 0	0 - 0.3
palmitique	hexadécanoïque	$C_{16}H_{32}O_2$	16 : 0	13.4 – 15.3
palmitoleique	hexadécénoïque	$C_{16}H_{30}O_2$	16 : 1	0 – 1.3
stéarique	octadécanoïque	$C_{18}H_{36}O_2$	18 : 0	3.7 – 9.8
oléique	cis-9-Octadécénoïque	$C_{18}H_{34}O_2$	18 : 1	32.8 – 49.0
linoléique	cis-9, cis-12-Octadécadiénoïque	$C_{18}H_{32}O_2$	18 : 2	28.6 - 47.3
Arachidique	Eïcosanoïque	$C_{20}H_{40}O_2$	20 : 0	0 - 4.7
Autres acides				0 – 1.9

* : nombre de carbone dans la chaîne : nombre d'insaturations

Tableau III : Composition chimique de l'huile de jatropha

2 Hydrotraitement des huiles végétales

La société finlandaise NESTE OIL spécialisée dans les carburants propres, a proposé en 2005 un procédé industriel de production de diesel, appelé NExBTL, basé sur l'hydrogénation d'huiles végétales. Ce carburant « renouvelable », à faible émission de CO_2 lors de sa production, et de haute qualité pour le transport, est produit par conversion des triglycérides d'un mélange de différentes huiles végétales (colza, palme, soja) et d'huiles animales. Ce procédé n'utilise pas l'huile de jatropha mais des huiles alimentaires.

UOP, société spécialisée dans les catalyseurs et les procédés, a produit en 2008 un kérosène à partir d'huile de jatropha par un procédé d'hydrotraitement (nommé ECOFINING) développé avec la société italienne ENI.

Dans ces deux cas, le procédé catalytique permet d'obtenir des gazoles « verts » totalement désoxygénés, par conversion complète des triglycérides et acides gras libres des huiles végétales en hydrocarbures paraffiniques. Ces derniers sont isomérisés par la suite pour assurer une bonne qualité de carburant. Du propane et des

hydrocarbures légers (coupe naphta) pouvant être valorisés ultérieurement, sont coproduits ainsi que des oxydes de carbone et de l'eau.

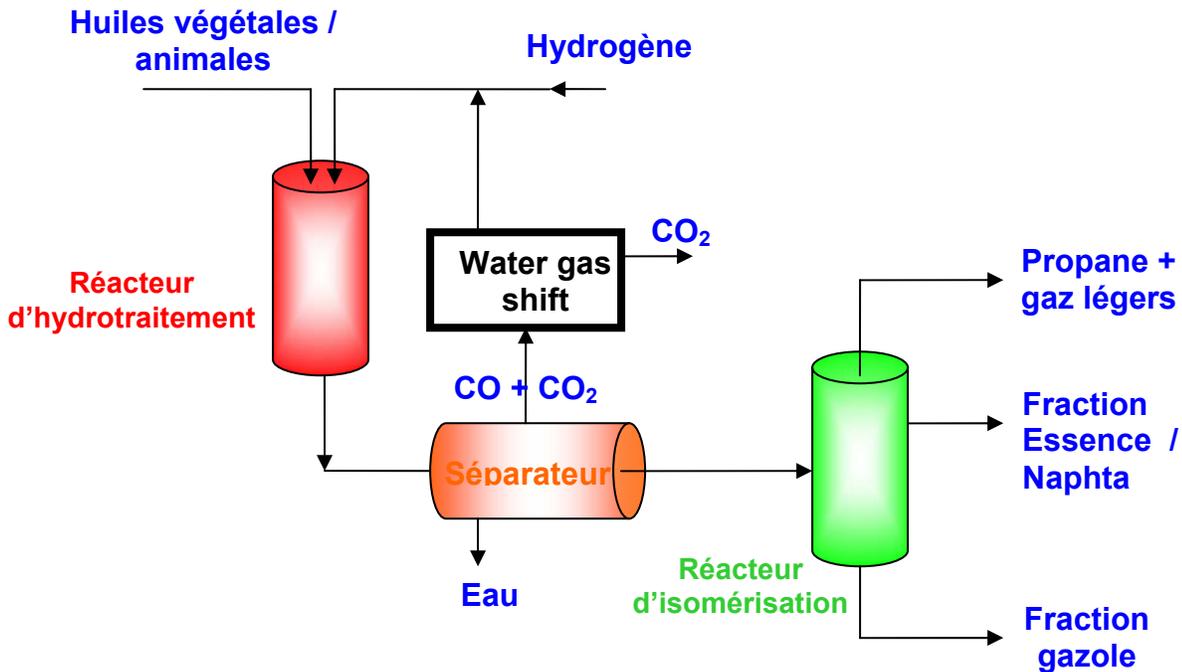


Figure 18 : Schéma synthétique des procédés d'hydrotraitement d'huiles végétales (source UOP/ENI)

Plusieurs réactions chimiques sont mises en jeu lors de ces procédés catalytiques d'hydrotraitement des triglycérides et acides gras libres. Ces réactions se font en général sous pression d'hydrogène à des températures comprises entre 300°C et 360°C.

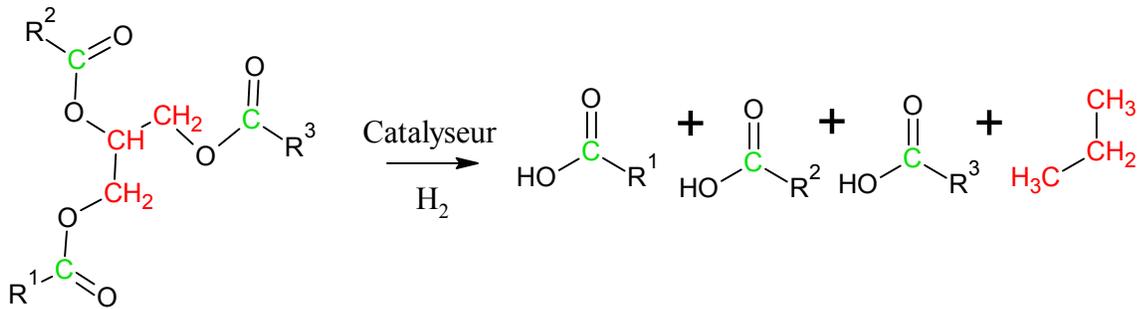
L'hydrotraitement d'huiles végétales est étudié dans nombres de publications, différant les unes des autres par le choix du catalyseur utilisé, par les conditions de pressions et températures de réaction ou par la nature des huiles traitées.

Les premiers travaux de Anjo et coll.[21] de 1983 portent sur un traitement en deux étapes d'une huile de Soja afin d'obtenir un diesel « vert » en passant par une hydrogénation catalytique préliminaire sur du Ni/SiO₂ puis un craquage catalytique sur une alumine (Al₂O₃-η) à des températures supérieures à 400°C.

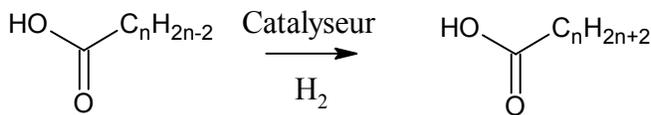
Différents systèmes catalytiques ont été étudiés sur des huiles pures ou diluées (métaux réduits sur support ou systèmes bimétalliques sulfurés sur support). La conversion de ces huiles mélangées à des coupes pétrolières (gazoles en général) dans des procédés

de désulfuration – désoxygénation ont montré des résultats probants. Les réactions mises en jeu au cours de l'hydrotraitement sont les suivantes :

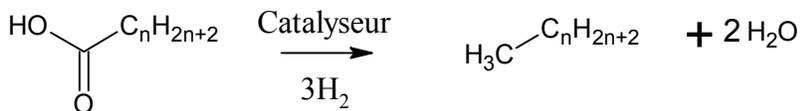
- Réaction de coupure des triglycérides en acides gras libres :



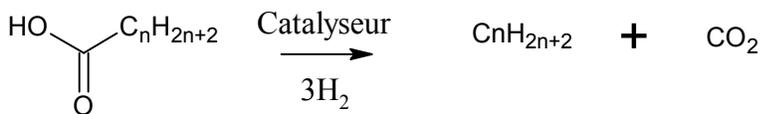
- Réaction d'hydrogénation des insaturations des chaînes alkyles :



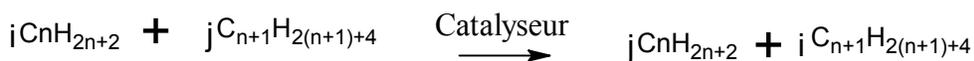
- Réaction d'hydrodésoxygénation



- Réaction de décarboxylation



- Réaction d'isomérisation



- Réaction de cyclisation à partir d'oléfines



- Réaction dite de « Water Gas Shift »



Lors du processus de conversion, ces réactions peuvent être successives, simultanées, et concurrentes, comme le montre le schéma réactionnel proposé par Senol et coll.[22] si bien qu'à l'issue de la réaction, le nombre de produits formés peut

être assez important. Néanmoins, selon le choix du catalyseur et de ses propriétés catalytiques, une voie de conversion préférentielle peut être privilégiée.

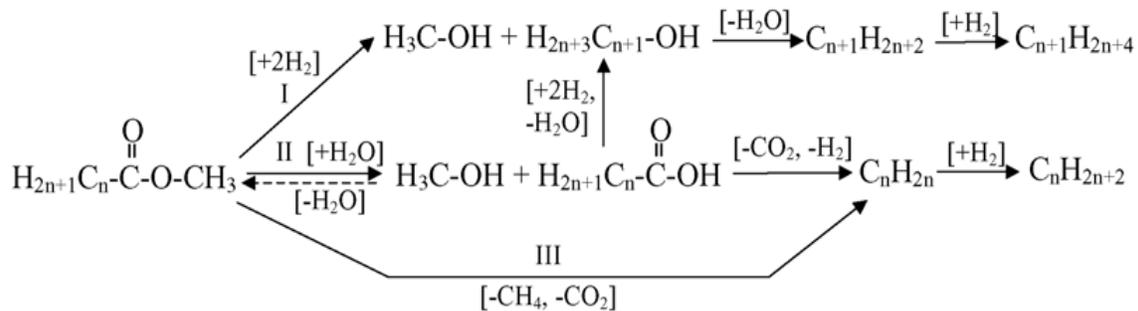


Figure 19 : schéma mécanistique de l'hydroconversion d'acides gras libres estérifiés

2.1 Choix des catalyseurs

Dans la littérature, plusieurs types de systèmes catalytiques sont utilisés. Dans notre étude nous avons testé la conversion de l'huile de jatropha avec deux systèmes :

- un système métal réduit sur support.

Pour combiner les propriétés hydrogénantes des métaux réduits de types palladium, platine ou iridium, avec les propriétés acides des supports (alumine, silice-alumine). Ces systèmes mènent ainsi à des réactions d'hydrogénation et à des réactions de craquage catalytiques des molécules d'hydrocarbures.

- un système métaux sulfurés sur support.

Les sulfures de métaux de transition supportés sur des oxydes tels que l'alumine sont les catalyseurs utilisés dans l'hydrotraitement des coupes pétrolières. Ces catalyseurs contiennent généralement au moins un élément du groupe VIII ou du groupe VI de la classification périodique ou une combinaison de plusieurs éléments issus de ces mêmes groupes, déposés sur un support oxyde, amorphe (tel une phase alumine) comme par exemple les solides CoMo/Al₂O₃ ; NiMo/Al₂O₃ ou NiW/Al₂O₃. Pour permettre aux catalyseurs d'être actifs pour les différentes réactions de l'hydrotraitement, à savoir l'hydrodésulfuration, l'hydrodézotation ou la démétallisation et l'hydrogénation, il est indispensable de procéder à une sulfuration des métaux dans le but de générer la phase active de type sulfure mixte.

3 Analyse de l'huile de jatropha

Nous disposons de deux huiles brutes différentes pour effectuer les essais de conversion par hydrotraitement. Le vieillissement de ces huiles entraîne une détérioration de leurs qualités, les triglycérides se décomposant en acides gras libres.

Afin de caractériser la composition de ces huiles, nous analysons celles-ci par chromatographie d'exclusion stérique et par les techniques RMN haute résolution multi nucléaires décrites précédemment.

3.1 Analyse par Chromatographie d'exclusion

L'analyse SEC est réalisée dans les conditions décrites dans la première partie. Les distributions massiques sont obtenues grâce à la calibration établie avec les étalons d'alcane linéaires dans le THF

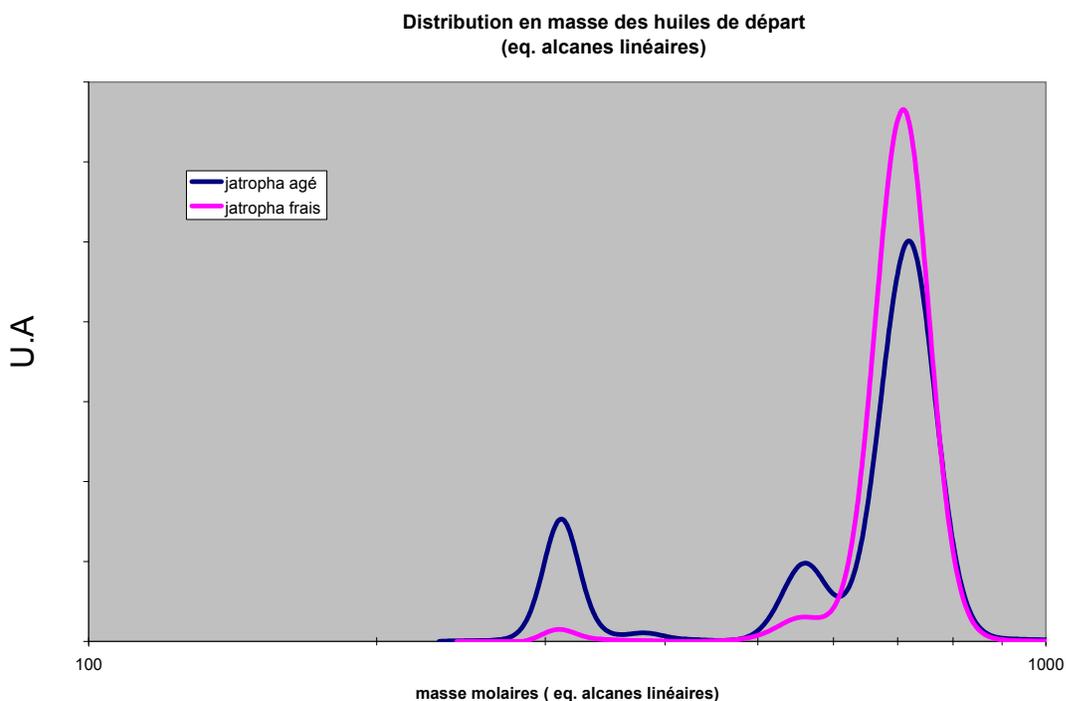


Figure 20 : Distributions massiques obtenues par SEC des huiles de jatropha brutes

La distribution massique de ces huiles montre la présence de trois types de molécules :

- les molécules dont la masse est centrée autour de 720 g/mol (équivalent alcanes linéaires) présentent, dans les deux huiles, la majeure partie de la composition. Ce pic est attribué aux triglycérides de l'huile, même si la masse molaire exacte des triglycérides est plus élevée ($MM = 885.4 \text{ g.mol}^{-1}$ pour le glycérol trioléate). L'origine de ce décalage provient de la différence de volumes hydrodynamiques (et donc de temps de rétentions chromatographiques) entre les triglycérides et les molécules d'alcane linéaires servant d'étalons de calibration.
- Les molécules dont la masse molaire moyenne est centrée autour de 550 g.mol^{-1} (eq. Alcanes linéaires), sont identifiées comme des diglycérides présents dans les huiles.
- Les molécules centrées autour de la masse de 350g/mol sont représentatives des acides gras libres.

On peut noter que, pour l'huile fraîche, la proportion d'acides gras libres et de diglycérides est moindre que dans une huile plus âgée.

Les chromatogrammes ne montrent pas la présence d'oligomères de triglycérides comme c'est le cas dans certaines huiles [23, 24].

3.2 Analyse par RMN de l'huile de jatropha initiale

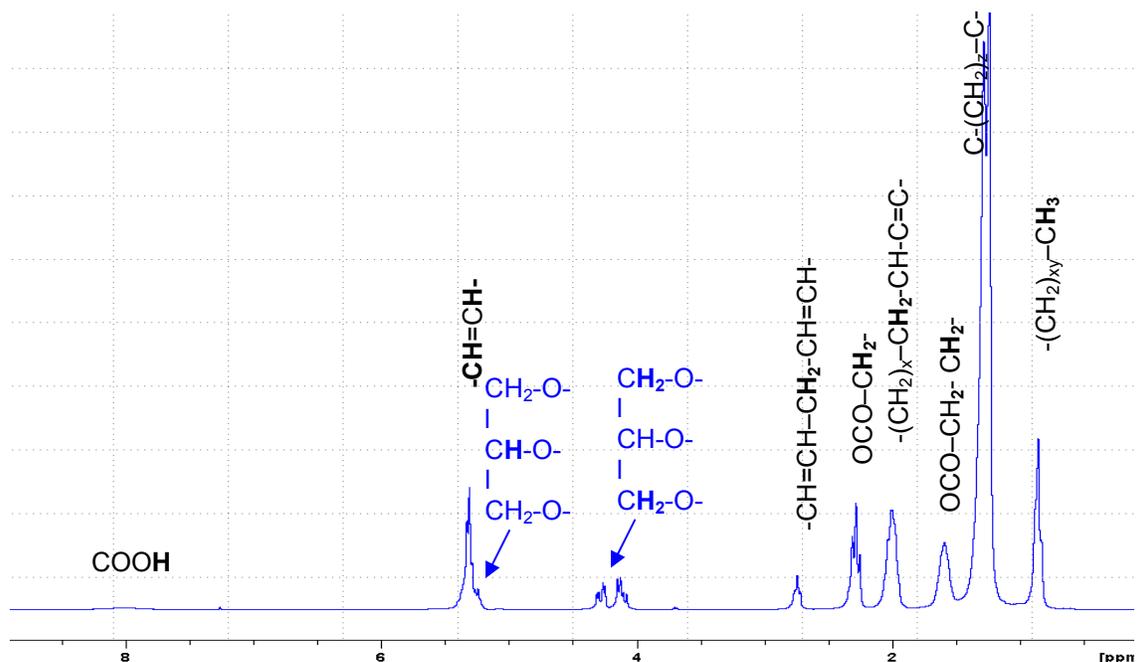


Figure 21 : Spectre RMN ^1H de l'huile de jatropha brute

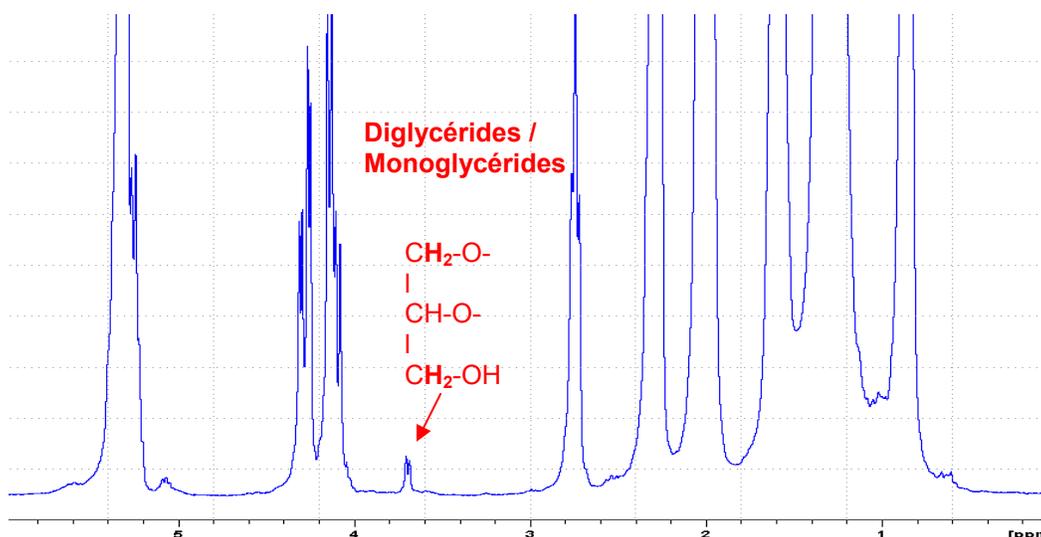


Figure 22: Spectre RMN 1H de l'huile de jatropha brute (agrandissement)

L'identification de tous ces pics (voir tableau V), nous permet de caractériser la composition des huiles en utilisant les intégrales des pics et des massifs de ce spectre RMN 1H .

	Huile de Jatropha âgée
Acidité : Exprimée en mg de KOH/g d'huile	20,8 %
% insaturations par chaîne alkyle	97 %
Double liaisons conjuguées par chaîne alkyle	28 %
% diglycérides	1%

Tableau IV : Composition de l'huile de jatropha obtenue par RMN 1H

Calcul des rapports de composition :

- Acidité calculée par RMN 1H

Par dosage acido-basique (norme ASTM D5555-95(2001)), l'acidité de l'huile de jatropha exprimée en milligramme de potasse nécessaire pour neutraliser un gramme d'huile est de $30\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}$

Si on exprime cette valeur en équivalent d'acide oléique ($M=282.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), on obtient 0.2118g acide /g huile, soit 21%

Par intégration du pic RMN des acides gras libres et du pic des groupements méthyle de fin de chaînes alkyles, on obtient 20.8%

$$I_{\text{COOH}} / I_{\text{CH}_3} \times 1/3 = 20.8\%$$

Ces valeurs d'acidité mesurées par deux techniques différentes sont très proches ce qui valide notre méthode d'estimation de l'acidité par RMN ^1H . Néanmoins, nous nous sommes basé sur le pic des protons acides et donc labiles et dépendant du pH du milieu. Pour effectuer des mesures plus rigoureuses, le choix d'un autre pic spécifique des acides gras libres et non communs avec les triglycérides serait plus approprié [10]. Une troisième technique de détermination de l'acidité par phosphorylation et analyse RMN ^{31}P est décrite plus loin.

- Proportion d'insaturations par chaîne alkyle calculée par RMN

Par intégration du pic des groupements CH des doubles liaisons (-CH=CH-) à 5.3 ppm et du pic des groupements CH_3 communs à toutes les chaînes alkyles, on établit le rapport en tenant compte du nombre de protons de chaque groupe :

$$\% \text{ insaturations par chaîne alkyle} = \frac{\frac{I_{5.3}}{2}}{\frac{I_{\text{CH}_3}}{3}} = 97\%$$

Pratiquement chaque chaîne alkyle de ces triglycérides, des diglycérides ou des acides gras libres comporte donc au moins une insaturation. Ce rapport est élevé mais il ne tient pas compte des chaînes comportant plusieurs insaturations (comme l'acide linoléique)

- Proportion de doubles liaisons conjuguées par chaînes alkyles calculée par RMN

Par intégration du pic des groupements CH_2 , des doubles liaisons conjugués (-CH=CH- CH_2 -CH=CH-) à 2.74 ppm, et du pic des groupements CH_3 communs à toutes les chaînes alkyles, on établit le rapport en tenant compte du nombre de protons de chaque groupe :

$$\% \text{ doubles liaisons conjugués par chaînes alkyles} = \frac{\frac{I_{2.74}}{2}}{\frac{I_{\text{CH}_3}}{3}} = 28\%$$

Quasiment un tiers des chaînes alkyles comportent une double liaison conjuguée. Ce rapport peut représenter la composition en acide linoléique

Ces résultats sont montrés à titre d'exemple, mais bien d'autres paramètres et rapports de composition sont déductibles des spectres RMN ^1H des huiles végétales.

Tout comme pour les spectres RMN ^1H , l'exploitation des spectres RMN ^{13}C enregistrés en utilisant des conditions expérimentales quantitatives, permet d'obtenir des rapports de composition des différents constituants des huiles végétales.

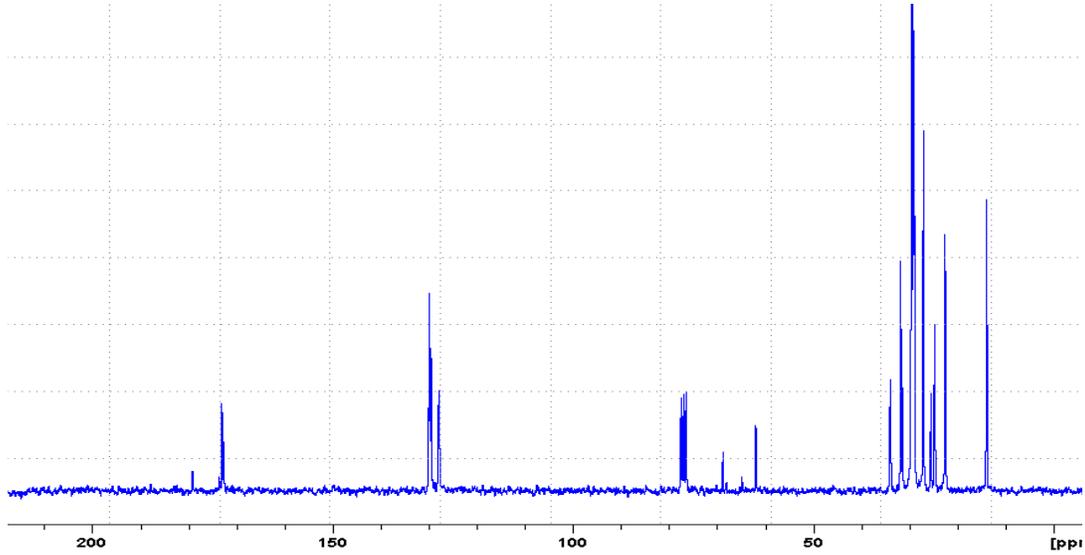


Figure 23 : Spectre RMN ^{13}C de l'huile de jatropha (âgée) brute

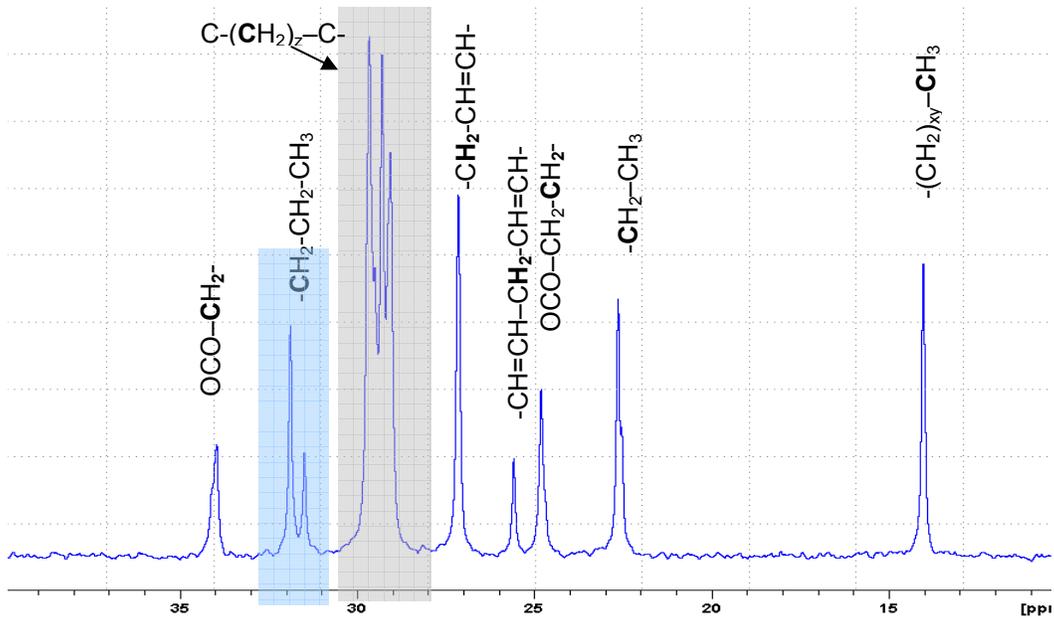


Figure 24 : Spectre RMN ^{13}C de l'huile de jatropha brute (agrandissement)

Identification des protons	$\delta^1\text{H}$ (ppm)	Identification des carbones	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)
Fonction acide			
COOH	8.0	COOH	179.2
Insaturations			
-CH=CH-	5.32	-CH=CH-	130.1 à 127.8
Esters des triglycérides			
-OCH ₂ -CHO-CH ₂ O-	5.25	O-C=O-	173.2 ; 173.1 ; 172.8
-OCH ₂ -CHO-CH ₂ O-	4.2	-OCH ₂ -CHO-CH ₂ O-	68.9
		-OCH ₂ -CHO-CH ₂ O-	62.5
Double liaisons conjuguées			
-CH=CH-CH ₂ -CH=CH-	2.74	-CH=CH-CH ₂ -CH=CH-	25.6
Chaînes alkyles			
-OCO-CH ₂ -	2.28	-OCO-CH ₂ -	34.0
-(CH ₂) _x -CH ₂ -CH-C=C-	2.0	-(CH ₂) _x -CH ₂ -CH-C=C-	27.2
-OCO-CH ₂ -CH ₂ -	1.59	-OCO-CH ₂ -CH ₂ -	24.8
-(CH ₂) _z -C-	1.26	-(CH ₂) _z -	29.7 à 29.0
		-CH ₂ -CH ₃	22.6
-(CH ₂) _{xy} -CH ₃	0.85	-(CH ₂) _{xy} -CH ₃	14.0

Tableau V : Tableau récapitulatif des déplacements chimiques

Détermination de la composition en composés oxygénés de l'huile de jatropha par RMN ^{31}P

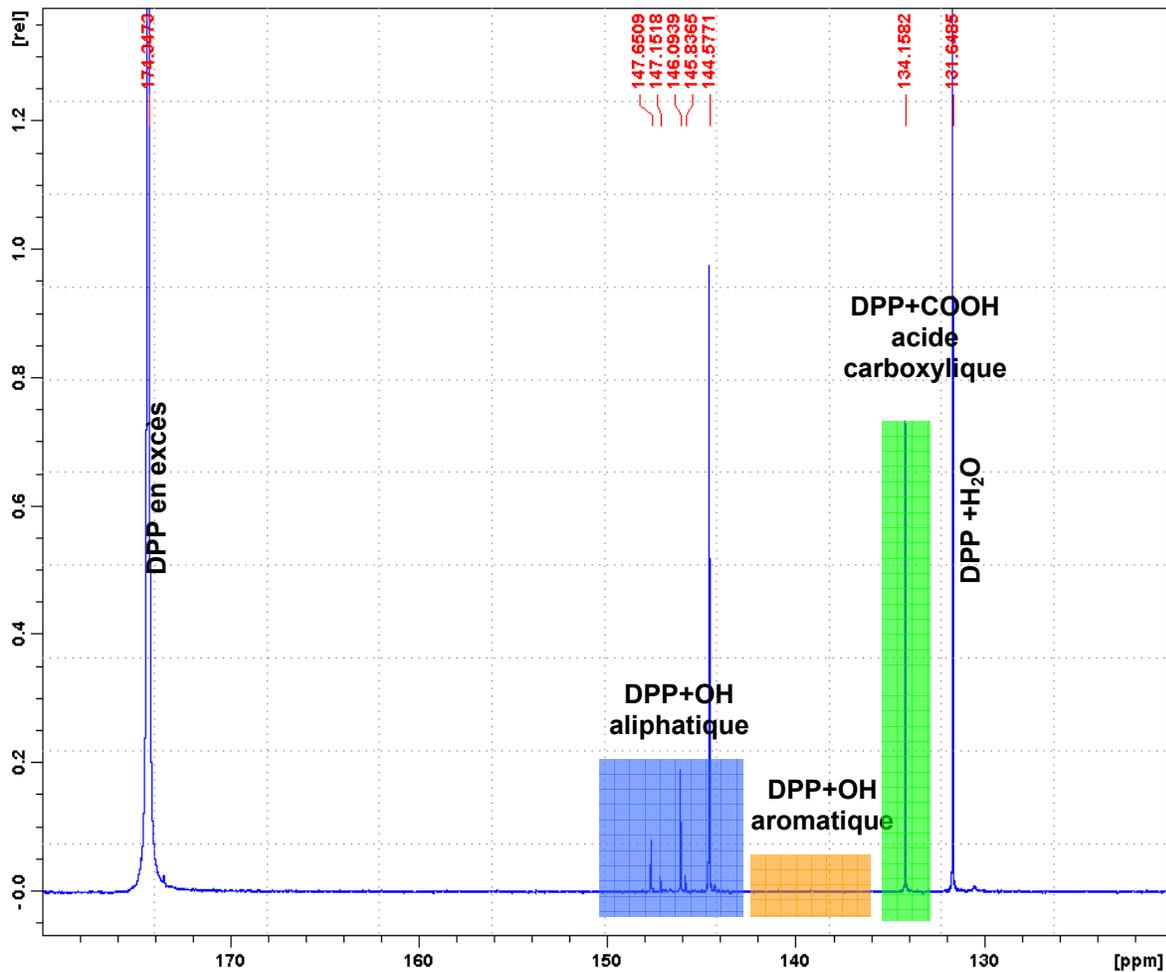


Figure 25 : Spectre ^{31}P de l'huile de jatropha brute phosphitylée

On note trois zones sur le spectre permettant de dissocier les groupements OH labiles :

- La région entre 150 ppm et 143 ppm : où le DPP est lié à des groupements OH provenant d'alcools aliphatiques.
- La région entre 142 ppm et 136 ppm : où le DPP est lié avec des OH aromatiques, de types phénoliques
- et la région plus étroite, autour de 134 ppm, caractéristique de la combinaison du DPP avec des acides carboxyliques.

Agrandissement entre 150 ppm et 132 ppm

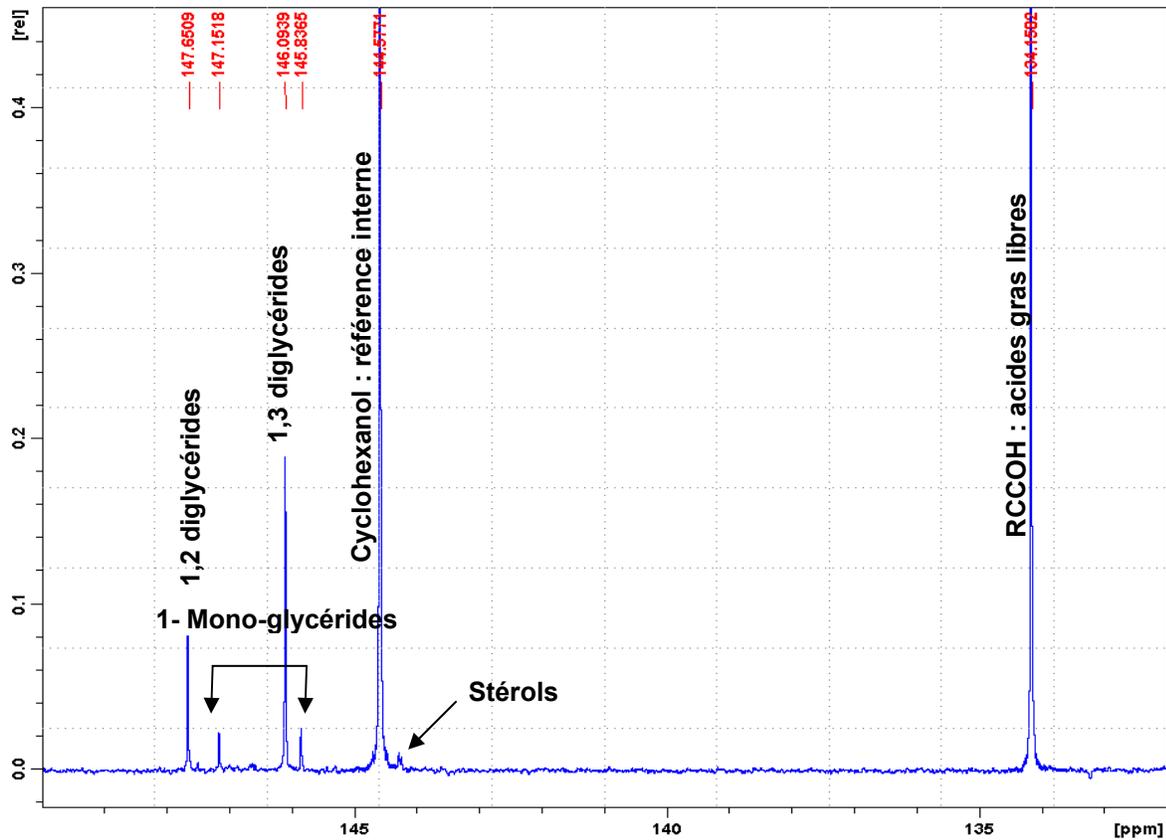


Figure 26 : Spectre ^{31}P de l'huile de jatropha phosphatylée (agrandissement)

Travaux de DAYRIT et coll [11]			Travaux de Spyro et Days[13]		Huiles de jatropha (selon Dayrit)
Type de composés	Composés de référence	RMN ^{31}P (ppm)	Composés de référence	RMN ^{31}P (ppm)	RMN ^{31}P (ppm)
1-monoglyceride	1-monooleine	146,7 et 147,5	1-monolaurine	146,8 et 148,5	145,8 et 147,2
2-monoglyceride	2-monooleine	148	2-monolaurine	148,9	/
1,2-diglyceride	1,2-dioleine	148,2	1,2-dipalmitine	149	147,6
1,3-diglyceride	1,3-dioleine	146,7	1,3-dipalmitine	147,5	146,1
stérol	béta-sitostérol	145	cholestérol	145,7	144,3
Acides gras libres	acide stéarique	134,8	acide laurique	135,6	134,16

Tableau VI : Tableau des déplacements chimiques ^{31}P des composés oxygénés des huiles végétales

Les attributions des pics RMN ^{31}P faites par Spyros et coll. sont remises en question dans la publication de Dayrit et coll. On peut noter une légère différence de 0,3 à 1 ppm

entre les déplacements chimiques de Dayrit et coll. et ceux trouvés dans cette étude. Nous adoptons l'attribution faites par Dayrit et coll. pour les composants de l'huile de jatropha.

Le léger décalage dans les déplacements chimiques est dû, d'après nos constatations, à de légères variations de pH (fonction de la quantité de pyridine et de l'acidité de l'huile).

La présence de 2-monoglycérol n'est détectée dans aucune des deux huiles étudiées.

Analyse RMN ^{31}P quantitative :

Grâce à l'ajout d'une référence interne (le cyclohexanol) en quantité connue dans le tube RMN avant la réaction de phosphorylation, nous pouvons déduire des informations quantitatives sur la composition des huiles étudiées en considérant les intégrales des pics attribués ci-dessus.

Il est à noter que l'acquisition des spectres RMN ^{31}P est effectuée à l'aide d'une séquence d'impulsion s'affranchissant des effets NOE (tout comme pour l'expérimentation en RMN ^{13}C) de façon à obtenir des spectres quantifiables.

Composés dosés	Jatropha n°1 (âgée)	jatropha n°2 (fraîche)
Acidité : (mg de KOH/g d'huile)	20,44	0,95
stérois (mg bêta-sitostérol /g d'huile)	4,90	3,35
1,2-diglycérides (mg de glycérol 1,2-dioléate /g d'huile)	28,96	6,69
1,3-diglycérides (mg de glycérol 1,3-dioléate /g d'huile)	71,30	17,57
1- Monoglycérides/* (mg de glycérol 1-oléate /g d'huile)	5,00 4,64	0,02 0,23

Tableau VII : Tableau des compositions des huiles de jatropha brutes

* 2 pics sont identifiés pour ce composé : les calculs sont faits sur les intégrales de chacun de ces pics.

4 Hydroconversion de l'huile de jatropha.

4.1 Introduction

Pour réaliser les expériences de conversion de l'huile de jatropha, nous avons utilisé deux types de montages permettant de travailler sous pression d'hydrogène et à différentes températures :

- Un montage conçu pour travailler en flux dynamique de réactifs : le micro-pilote.
- Un réacteur fermé pour travailler en régime statique : l'autoclave

4.2 Schémas et montages expérimentaux

4.2.1 Unité micro-pilote d'hydroconversion en flux continu

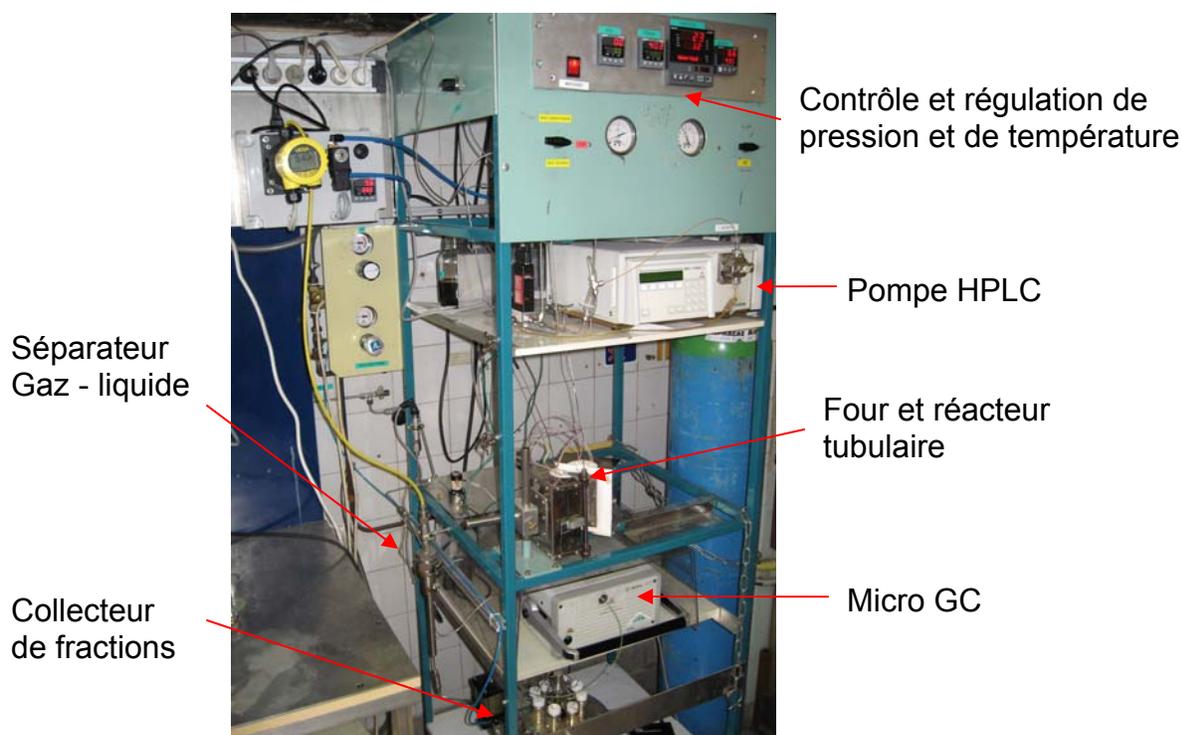


Figure 27: unité micro-pilote d'hydroconversion

L'huile pure ou préalablement diluée est introduite dans le circuit par une pompe de type HPLC (débit : 0.1 à 0.2 ml.min⁻¹). L'hydrogène sous pression (40 bars) est introduit en amont du réacteur tubulaire dans lequel se trouve le catalyseur. Les flux des

deux fluides sont cocourants Le débit du gaz est réglé à $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Le réacteur est chauffé dans un four. Après passage des réactifs sur le catalyseur, le milieu réactionnel est séparé dans un séparateur gaz liquide. En sortie de séparateur, les échantillons sont recueillis grâce à un collecteur de fractions. La phase gazeuse est analysée en continu grâce à un micro GC (chromatographe en phase gazeuse) équipé de colonnes capables de séparer et quantifier les gaz formés pendant la réaction : hydrocarbures de C_1 à C_6 , CO_2 et CO . La nature et la quantité des gaz formés sont capitales dans l'identification des mécanismes de réaction et établir un bilan matière.

Les échantillons sont analysés par différentes techniques analytiques dont la chromatographie d'exclusion stérique, et la RMN haute résolution présentée dans ce mémoire, mais aussi par chromatographie en phase gazeuse classique et bidimensionnelle (non présentée)

4.2.2 Autoclave : expérimentation en réacteur fermé

Le dispositif expérimental pour réaliser les essais d'hydrotraitement en autoclave est montré dans la figure 28.



Figure 28: autoclave PARR

Le mélange réactionnel (huile de jatropha pure ou diluée dans un solvant organique tel que le décane ou le dodécane) ainsi que le catalyseur solide sont placés dans le réacteur (d'une contenance totale de 300ml). Celui-ci est placé sur le dispositif d'autoclave et est fermé hermétiquement. Après un balayage en azote pour inerte le système, on introduit 40 à 50 bars d'hydrogène en maintenant une agitation mécanique dans le réacteur. L'autoclave est alors chauffé à la température de réaction choisie (300 à 340°). Durant la réaction, des prélèvements de gaz sont effectués grâce à une vanne de prélèvement qui plonge dans le mélange. Les gaz prélevés au cours de la réaction, sont analysés ultérieurement sur un microGC afin de déterminer les concentrations en gaz formés.

Lorsque la température dans le réacteur atteint 300°C, la pression autogène est alors de 80 à 90 bars.

4.3 Catalyseurs: métaux supportés

Dans cette étude, nous testons différents catalyseurs ayant de bonnes propriétés hydrogénantes.

Une étude préliminaire (non montrée) d'hydrotraitement de l'huile de jatropha est menée sur le micro-pilote afin de tester différents paramètres influençant la réaction :

- la température, testée entre 300 et 380 °C
- l'effet de dilution de l'huile dans un solvant

Le catalyseur choisi pour cette étape est à base de palladium (préalablement réduit sous hydrogène) supporté sur une phase alumine : Pd/Al₂O₃.

Puis différents essais ont été réalisés en autoclave avec d'autres catalyseurs palladium sur charbon (Pd/C) et platine-iridium sur silice-alumine (Pt-Ir/Silice – Alumine) afin d'évaluer l'effet de la nature du support.

Suivi de réaction d'hydrogénation par RMN ¹H et SEC sur catalyseurs Pd/C en autoclave

Afin d'établir le mécanisme de coupure des triglycérides, différents essais ont été menés en variant la températures et le temps de réaction. La figure ci-dessous montre que la première étape dans le processus d'hydroconversion de l'huile de jatropha est l'hydrogénation des insaturations des chaînes alkyles. Cette réaction a été réalisée à

150°C, une température donc bien inférieure aux températures de réaction de conversion des triglycérides.

Les distributions massiques obtenues en SEC, ne montrent qu'un faible déplacement de masses des composés (principalement des triglycérides) vers des masses moléculaires plus élevées. Elles mettent donc en évidence qu'il n'y a pas eu de réaction de coupure de chaînes triglycérides. Les masses plus importantes des triglycérides saturés montrent que leur volume hydrodynamique est plus important dû à la rigidité accrue des trois branches.

Par contre, les spectres RMN ^1H montrent une hydrogénation complète des insaturations des chaînes alkyles des triglycérides et des acides gras libres présents dans l'huile initiale. Le pic noté I (protons des insaturations $-\text{HC}=\text{CH}-$) et le pic noté A (groupement CH_2 en alpha des insaturations) et le pic B ($-\text{CH}-$ entre deux insaturations sur la même chaîne alkyle) ont totalement disparu après réaction à 150°C

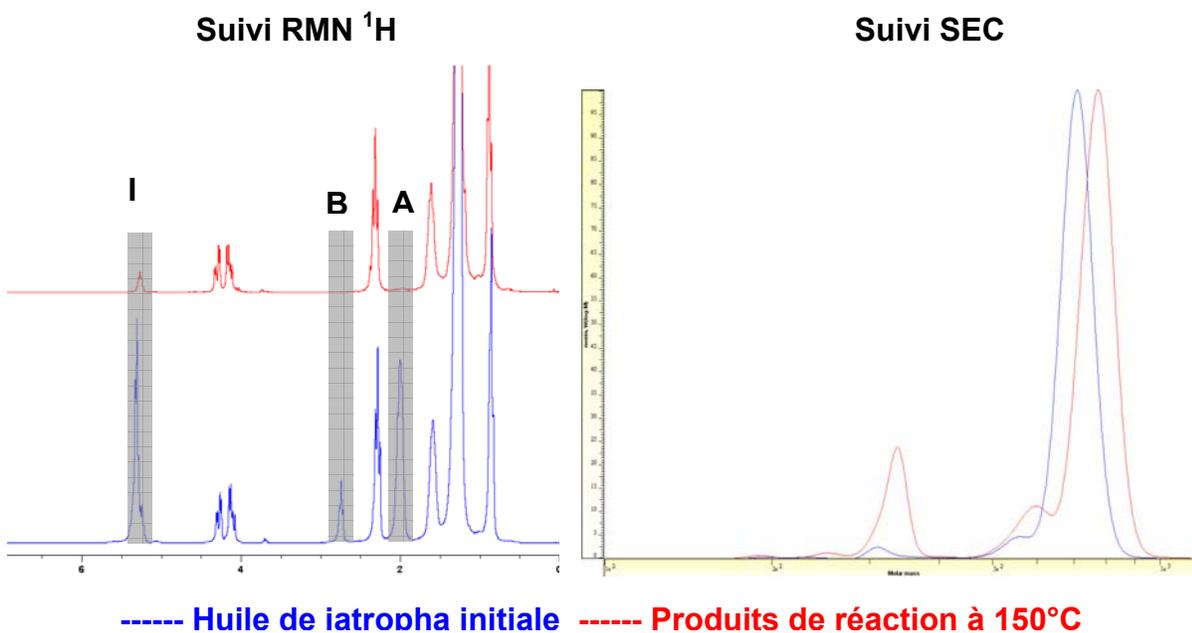
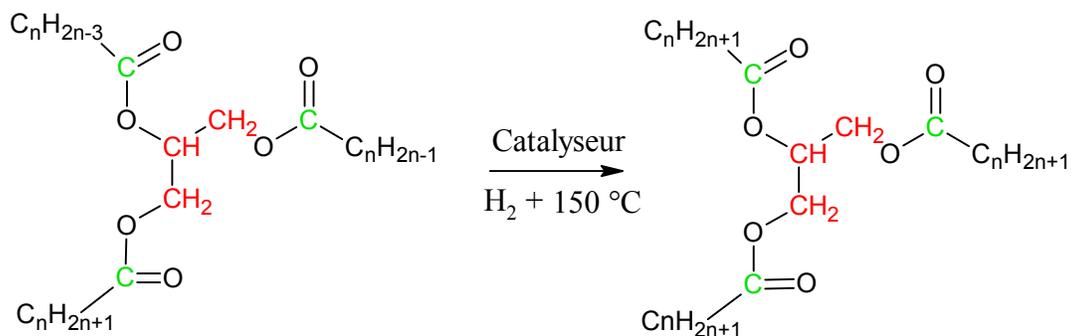


Figure 29: réaction d'hydrogénation de l'huile de jatropha à 150°C sur Pd/C

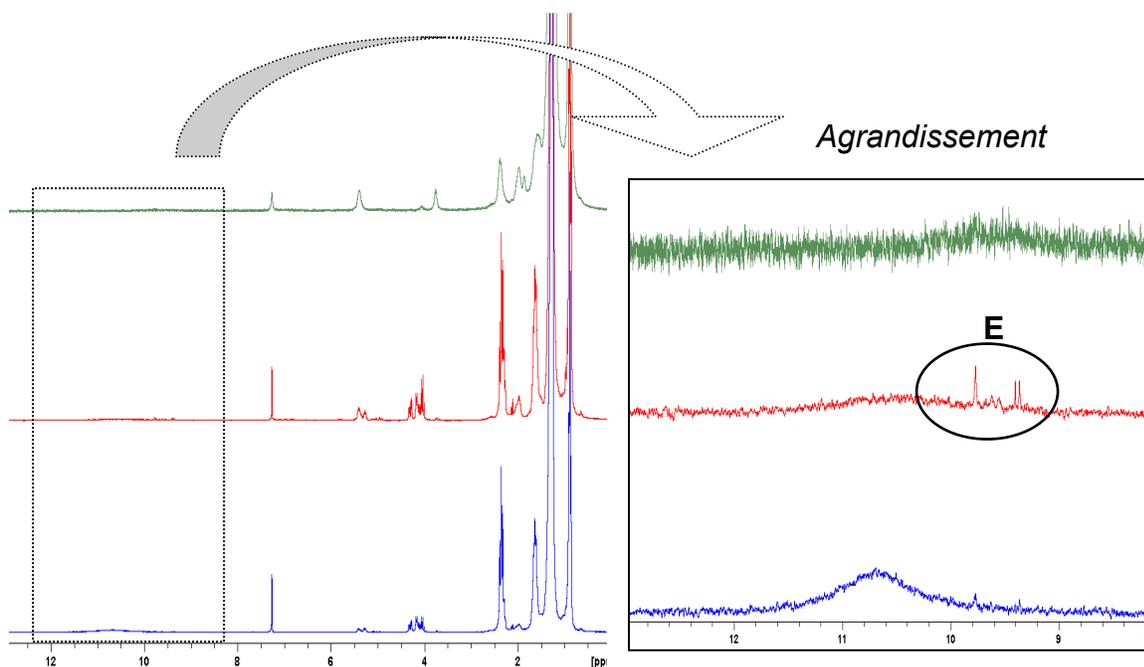
Cette réaction d'hydrogénation des insaturations des chaînes alkyles est la première étape réactionnelle lors de la montée en température sous hydrogène. Les essais réalisés avec les autres catalyseurs à base de métaux réduits sur supports montrent le même schéma réactionnel.



Remarque : l'huile de jatropha brute est liquide. Après hydrogénation des insaturations, le produit obtenu est tout a fait solide (température de fusion proche de 60-65°C)

Suivi de réaction d'hydroconversion à 340°C par RMN ¹H et SEC sur catalyseur Pd/C en autoclave

L'expérimentation sur ce catalyseur Pd/C est poursuivie en augmentant la température de réaction et en prélevant des échantillons à différentes durées d'expérience.

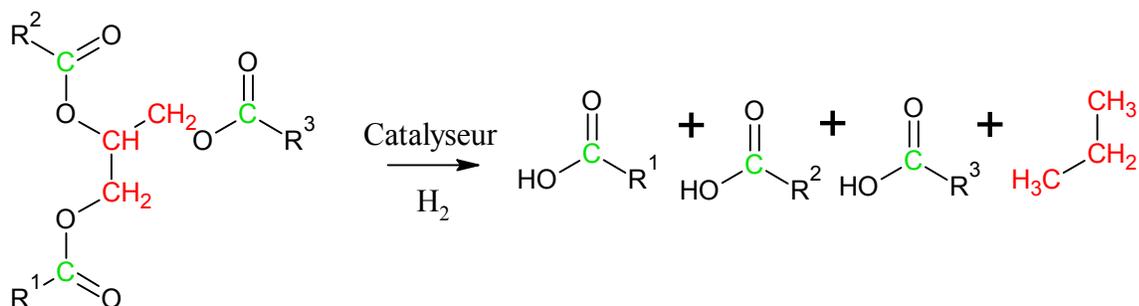


- Produits de réaction à 340°C après la montée en température
- Produits de réaction à 340°C pendant 2h
- Produits de réaction à 340°C pendant 20h

Figure 30 : Suivi de la réaction d'hydroconversion de jatropha par RMN ^1H sur Pd/C à 340°C

Après l'étape d'hydrogénation, le suivi RMN ^1H permet d'observer les étapes réactionnelles successives et la formation de nouveaux composés issus de la rupture des triglycérides.

- Après la montée en température, (spectre bleu), la RMN met en évidence un signal très large à 10.5 ppm attribué aux protons labiles des **acides gras libres**. Cette étape est donc bien la première étape de l'hydroconversion.



- Lorsque le temps d'expérience est prolongé, des signaux fins, notés E, apparaissent. D'après les déplacements chimiques observés, ces signaux sont attribués à des fonctions **aldéhyde**. On peut noter que le schéma réactionnel montré par Senol (figure 19) et établi avec un catalyseur sulfuré, ne présente pas de composé intermédiaire contenant de fonction aldéhyde.
- Après 20h à 340°C , le spectre ne montre plus aucun signal caractéristique des fonctions triglycérides ou oxygénées. On note la présence d'eau. Les pics des groupements CH_3 et CH_2 provenant des chaînes alkyles, et donc des alcanes formés sont largement majoritaires.

Afin de confirmer la formation unique de chaînes alcanes, une analyse RMN ^{13}C est effectuée sur le produit en fin de réaction.

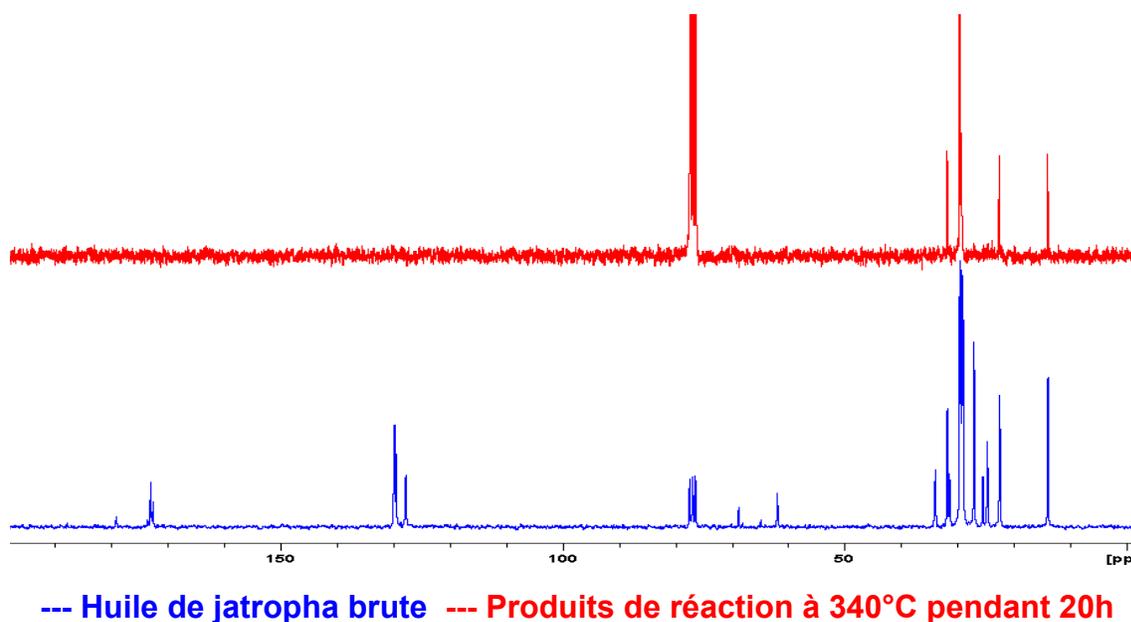


Figure 31 : RMN ^{13}C du produit d'hydroconversion à 340°C sur Pd/C

Les cinq pics de ce spectre (en rouge) sont caractéristiques **d'alcane strictement linéaires**. Aucun alcane branché n'est détecté, ce catalyseur ne donne pas lieu à des réactions d'isomérisation.

Cependant, les produits recueillis après les réactions de conversion sont des pâtes et des solides, or les alcanes linéaires sont liquides jusqu'à un nombre de carbones d'environ 30. Des composés plus lourds sont donc formés.

Donc d'après les analyses RMN ^1H et ^{13}C , les seuls produits formés sont des alcanes linéaires. Mais de part la diversité des longueurs de chaînes des triglycérides de départ, l'obtention d'un seul et même composé à l'issue de la conversion est improbable. C'est donc par l'analyse SEC que nous pouvons observer la diversité des produits formés de par leur taille et masses variables.

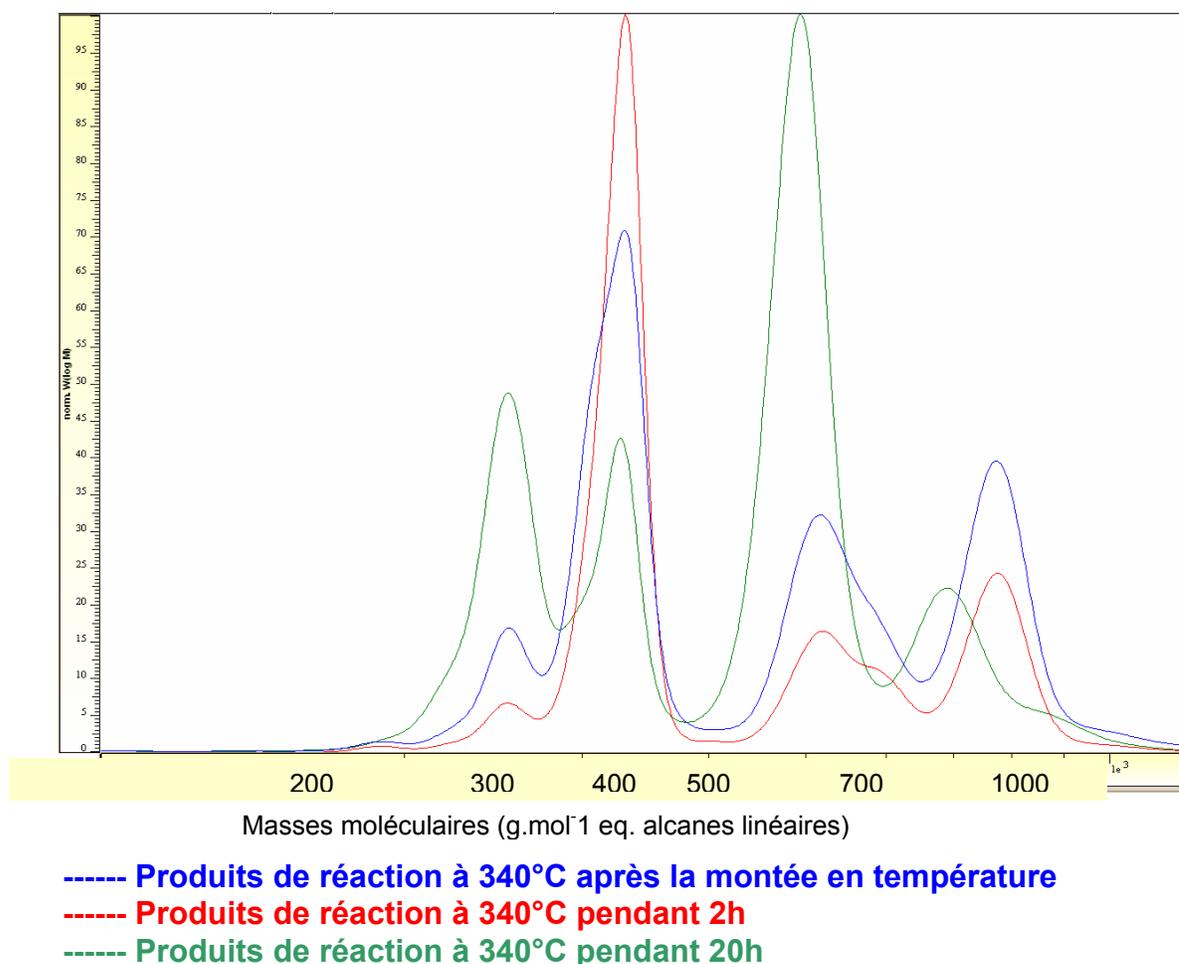


Figure 32 : Analyses SEC des produits de l'hydroconversion de jatropha sur Pd/Al₂O₃ à 340°C

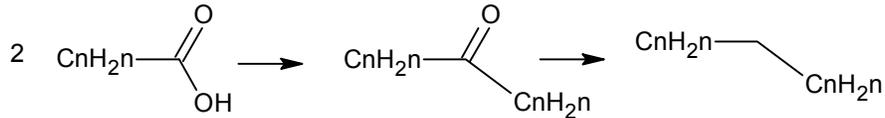
L'analyse SEC nous montre non pas une seule masse caractéristique des produits formés, mais on note plusieurs bandes fines de polydispersité proche de 1, centrées autour des masses 250g.mol⁻¹, 300 g.mol⁻¹ et 500 g.mol⁻¹. La bande à 750-800 g.mol⁻¹ étant celle des triglycérides de l'huile, elle diminue au cours de la conversion.

On note la disparition de la bande autour de 300 g.mol⁻¹, attribuée aux acides gras libres libérés lors de la coupure des triglycérides. Ces acides gras libres forment ensuite, par différents intermédiaires des alcanes, bande à 250 g.mol⁻¹. Cette masse correspond aux masses moléculaires moyennes d'alcanes de C₁₅ à C₁₉ (212 g.mol⁻¹ à 268g.mol⁻¹).

On note la formation de produits dont la masse est d'environ 450 à 500 g.mol⁻¹. Comme les signatures RMN sont celles d'alcanes linéaires, cette bande est attribuée à

des composés linéaires en C₃₅ à C₃₉. (Ce résultat est confirmé par des analyses en chromatographie gazeuse).

Ainsi, nous mettons en évidence que sur ce catalyseur Pd/C et dans nos conditions expérimentales, la conversion d'huile mène à des réactions de condensations de chaînes alcanes. Ces chaînes paraffines se forment par l'intermédiaire de cétones qui sont ensuite décarbonylées.



Le produit final obtenu après conversion totale des triglycérides est un mélange d'alcane de deux types :

- Une distribution d'alcane linéaires de C₁₆ à C₁₉ correspondant à la longueur des chaînes alkyles des triglycérides initiaux.
- Une distribution autour de C₃₅ à C₃₉ correspondant aux chaînes alkyles condensées entre elles.

L'analyse SEC permet donc, grâce à une calibration en n-alcane, d'estimer les masses exactes des composés du mélange obtenu après conversion. L'analyse RMN permet l'identification et la caractérisation structurale de ces composés.

Suivi de réaction d'hydroconversion par RMN ^1H et SEC sur catalyseurs Pd/Al₂O₃ en continu sur le micro-pilote

Un autre catalyseur, du palladium réduit sur alumine Pd/Al₂O₃, est testé. Ce test est effectué en continu sur l'unité micro-pilote à 340°C. Les produits obtenus en sortie de réacteur sont biphasiques : un solide blanc et une phase liquide sont recueillis dans les flacons. Ces deux phases sont analysées par RMN et SEC afin de voir si ce catalyseur conduit aux mêmes produits identifiés précédemment.

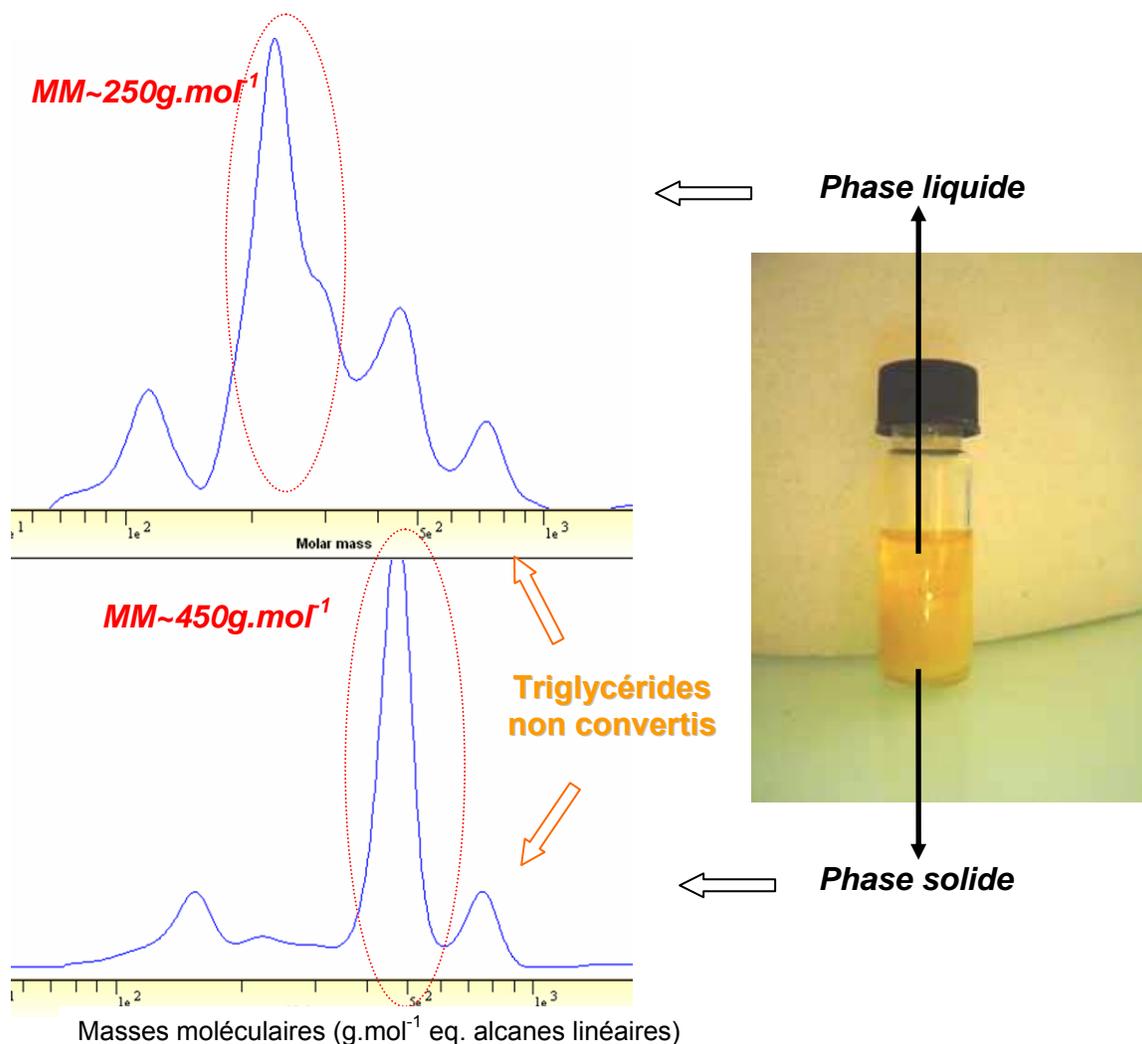


Figure 33 : Analyses SEC de l'hydroconversion de jatropha sur Pd/Al₂O₃ à 340°C

Par les analyses SEC, nous observons ce même processus de condensation de chaînes et de formation de paraffines.

On peut noter que l'échantillon analysé contenait encore des triglycérides non convertis. En effet au cours de l'expérience, la formation de solide dans le système a

provoqué des bouchages et des instabilités dans le flux des gaz et réactifs. La conversion n'a donc pas été complète.

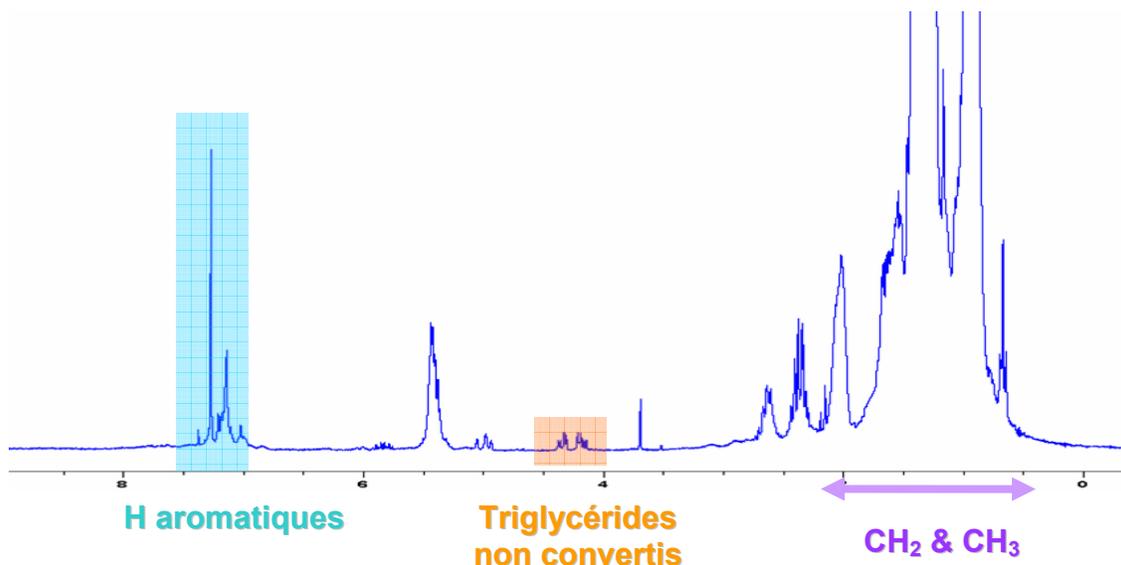


Figure 34 : RMN 1H des produits d'hydroconversion sur Pd/Al $_2$ O $_3$ à 340°C

L'analyse RMN montre bien la présence de ces triglycérides en faible quantité par rapport aux pics des groupement CH $_2$ et CH $_3$ des alcanes. D'autres pics en faible proportion sont observables de 7 à 7.5ppm environ. Ces signaux sont caractéristiques de protons aromatiques. Cette expérience d'hydroconversion sur Pd/Al $_2$ O $_3$ met en évidence une autre réaction parallèle : la cyclisation des chaînes insaturées.



La formation de ces composés aromatiques est confirmée par des analyses en chromatographie bidimensionnelle (non présentée.)

Effet de la température sur la réaction d'hydroconversion sur un catalyseur Pd/Al $_2$ O $_3$ en continu sur le micro-pilote

D'autres essais sont réalisés avec ce même catalyseur. Les résultats ne sont pas montrés mais résumés ici :

- A 300°C : la quantité de chaînes paraffines est plus importante. Cette température plus basse est favorable à la réaction de condensation de chaînes.

- A 380°C : la quantité de paraffines est plus faible qu'à 340°C, mais le nombre de molécules aromatiques est plus important, les réactions de cyclisation et de déshydrogénation sont donc favorisées à plus haute température. D'autre part, à cette température, des réactions de craquage des molécules d'hydrocarbures en alcanes plus légers sont observables.

Effet d'un support acide sur la réaction d'hydroconversion en autoclave :

Jusqu'à présent, différents métaux ont été testés pour l'hydroconversion. La formation de paraffines lourdes a été constatée dans tous les essais. Ces chaînes ne sont pas souhaitables car l'objectif premier est d'obtenir un mélange d'hydrocarbures semblable à une coupe gazole (C₁₀ à C₂₀). Les catalyseurs testés étaient supportés sur une phase alumine. En modifiant la nature de ce support, nous voulons orienter les réactions vers des coupures de ces paraffines. Pour ce faire, nous choisissons un support de catalyseur plus acide que l'alumine, un support silice-alumine amorphe.

Les différents catalyseurs testés sont :

- 1%Platine / silice – Alumine amorphe (Pt/ASA)
- 0.5%Platine – 0.5%Iridium / silice – Alumine amorphe (Pt-Ir/ASA)
- 1%Iridium / silice – Alumine amorphe (Ir/ASA)

Les réactions ont été réalisées en autoclave à 340°C. L'huile est diluée à 50% avec un solvant (le dodécane). Les réactions sont maintenues à température pendant 5 heures. Un prélèvement est effectué toutes les heures.

Analyse SEC

L'exemple suivant montre un suivi cinétique par analyses SEC de la réaction d'hydroconversion menée sur le catalyseur Pt/ASA. En fin de réaction, tous les triglycérides sont transformés en acides gras libres. Mais l'expérience n'a pas été menée jusqu'au bout de la conversion de ces acides libres en alcanes.

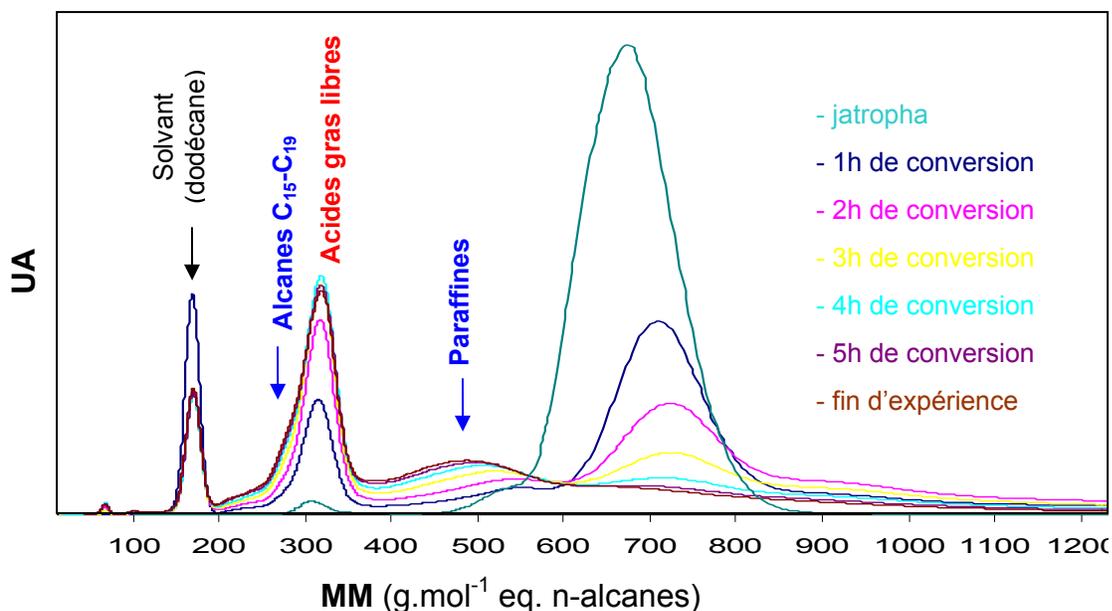


Figure 35 : Suivi cinétique de l'hydroconversion su Pt/ASA

Les distributions massiques mettent en évidence la formation d'alcane linéaires C₁₅ à C₁₉ (identifiés par chromatographie en phase gaz) et des chaînes paraffines

Analyses RMN :

Les analyses RMN n'ont pas été effectuées sur les produits obtenus à l'issue des expériences car celles-ci ont été réalisées dans un solvant organique (dodécane ou décane). En RMN, les signaux de ce solvant masque les pics des produits formés. Cependant la caractérisation des produits formés et le suivi cinétique de la réaction d'hydroconversion ont pu être faits par des analyses en chromatographie classique ou bidimensionnelle (GC-2D-MS). Ces analyses ont montré la formation d'acides gras libres, de produits ayant des fonctions cétones ou aldéhydes et des alcanes linéaires à l'issue de la réaction.

De toute évidence, nous observons les mêmes réactions, c'est-à-dire condensation de chaînes et le passage par de composés aldéhydes ou cétones, quelque soit le support de catalyseur utilisé. (silice - alumine ou alumine).

Effet du métal sur la réaction d'hydroconversion

Les analyses SEC des produits obtenus en fin d'expériences réalisées avec différents métaux réduits (figure 36) montrent les mêmes résultats que ceux obtenus

avec le catalyseur Pt/ASA. La nature du métal influe peu sur la nature des produits obtenus. Par contre, les vitesses de conversion ne sont pas identiques d'un métal à un autre (non montré).

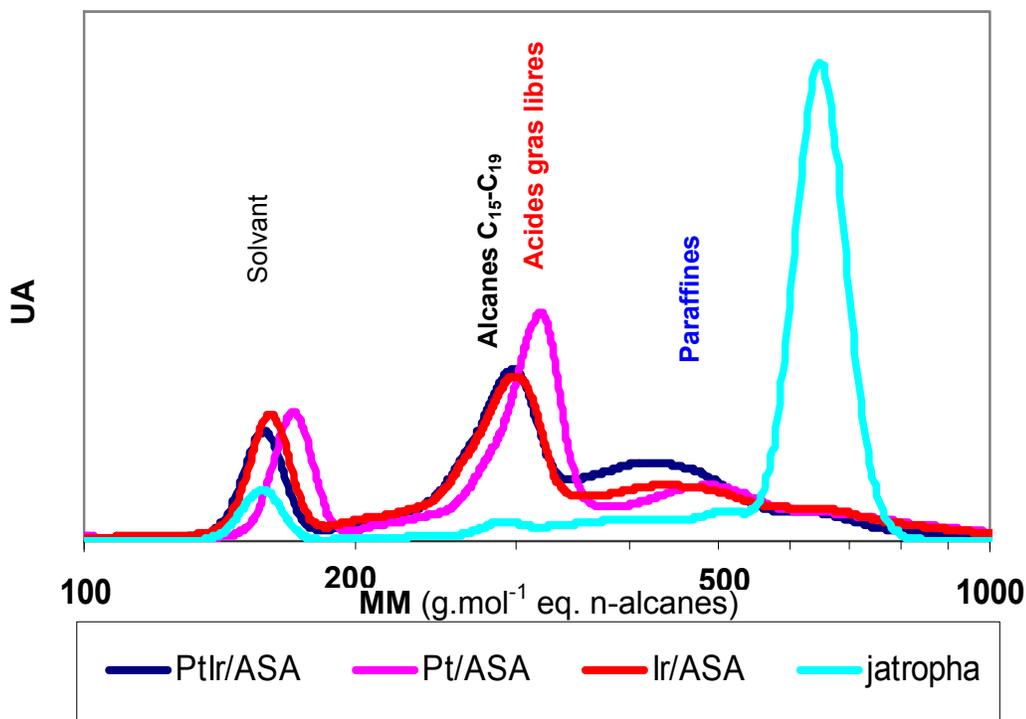


Figure 36 : Analyses SEC de catalyseurs sur support ASA

Conclusion

D'un point de vue méthodologique, la combinaison des deux techniques SEC et RMN multinucléaires sont tout à fait complémentaires :

- La chromatographie SEC nous a permis à la fois de discriminer différents composés ayant la même signature RMN mais aussi d'approcher les masses moléculaires exactes des composés formés, ceci grâce à un étalonnage en n-alcanes.
- Grâce aux informations issues des caractérisations RMN, nous avons mis en évidence la formation de composés intermédiaires : aldéhydes, cétones. Ces composés intermédiaires nous indiquent les mécanismes de formation des n-alcanes.
- Les réactions de conversion avec ce type de catalyseurs (métaux réduits sur supports) conduisent à des mélanges d'alcanes linéaires. Ces hydrocarbures

de C₁₅ à C₁₉ ne seraient pas adaptés à une utilisation directe en tant que carburant. Une étape d'isomérisation des chaînes est nécessaire.

- Les paraffines en C₃₅ à C₃₉ formées doivent être aussi valorisée en molécules d'hydrocarbures plus petites et plus isomérisées pour pouvoir être utilisées en tant que carburants alternatifs (procédés de craquage après synthèse Fischer-Tropsch).

Ce type de catalyseur, n'étant pas optimum pour l'obtention de coupe d'hydrocarbures de type gazole à partir d'huiles végétales, nous orientons nos expériences d'hydroconversion vers l'emploi d'un catalyseur à base de métaux sulfurés.

4.4 Catalyseurs : catalyseurs sulfurés

Les expériences montrées dans cette partie, sont réalisées en réacteur dynamique de type lit fixe (micro-pilote). Le catalyseur testé est un catalyseur bimétallique (nickel – molybdène) sur une phase alumine de composition suivante : NiO/MoO₃/Al₂O₃ (3 / 14 / 83 g/g).

Préparation du catalyseur :

- Après broyage, le catalyseur est tamisé pour obtenir une taille de particules comprise entre 80µm et 125µm puis sulfuré pendant 4 heures à 400°C dans un flux de 15% H₂S/H₂ à 4 L.h⁻¹.
- 0.5 g de catalyseur sulfuré, placé au centre dans un réacteur tubulaire, sont maintenus de part et d'autre par du carbure de silicium inerte (également tamisé entre 80 et 125 µm)
- du diméthylsulfure (DMDS) est ajouté à l'huile de jatropha initiale (à une concentration de 500 ppm) afin de maintenir un taux de soufre sur le catalyseur et d'éviter sa désactivation.

Les résultats de deux expériences réalisées à des températures différentes avec de l'huile pures, sont montrés ici :

L'expérience réalisée à 310°C a conduit à une conversion incomplète des triglycérides. Les analyses RMN (figure 37) montrent les signaux caractéristiques des fonctions triglycérides. On observe également la présence de fonctions aldéhydes tout comme nous l'avons noté pour les conversions sur métaux nobles réduits. Certains chemins réactionnels de conversion sont donc communs aux deux catalyseurs. Les signaux des groupements CH₂ et CH₃ (observés également en RMN ¹³C non montré) indiquent la très forte proportion d'alcane linéaires dans le mélange obtenu à l'issue de la conversion.

Par contre, avec ce catalyseur, la composition et la nature des produits formés diffèrent par plusieurs caractéristiques :

- les insaturations : Les signaux des protons des insaturations sont toujours observables après conversion. Le catalyseur NiMo/Al₂O₃ n'est donc pas aussi efficace dans la réaction d'hydrogénation des insaturations.
- l'aromaticité : La RMN ¹H montre sans conteste la formation de composés aromatiques même à basse température (310°C). Sur les catalyseurs à base de métaux réduits, ce phénomène est observé à haute température (380°C).

Dans les mêmes conditions expérimentales, les produits formés à 345°C, présentent ces mêmes caractéristiques (figure 38). Néanmoins la quantité de composés aromatiques est plus importante comparée à l'intensité totale des protons. D'après les déplacements chimiques en RMN ¹³C (figure 39), ces composés sont monoaromatiques ou polyaromatiques. La présence de nombreux pics dans la zone de déplacement chimique des carbones aliphatiques démontre que des réactions d'isomérisation et de craquage de molécules d'alcane se produisent lors de la conversion.

A l'inverse, le nombre d'insaturations, bien qu'observable, est moins important qu'à 310°C. A cette température, la conversion est totale, il n'y plus de trace de composés oxygénés (acides carboxyliques, aldéhydes, etc.)

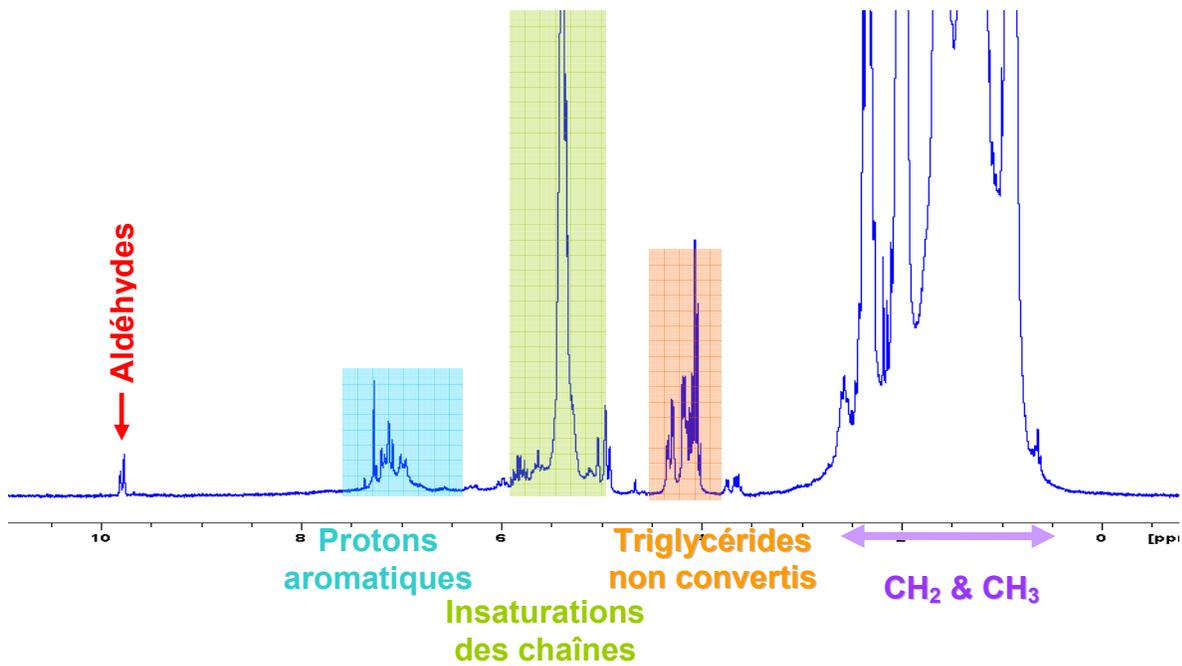


Figure 37 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 310°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfurés : spectre ¹H

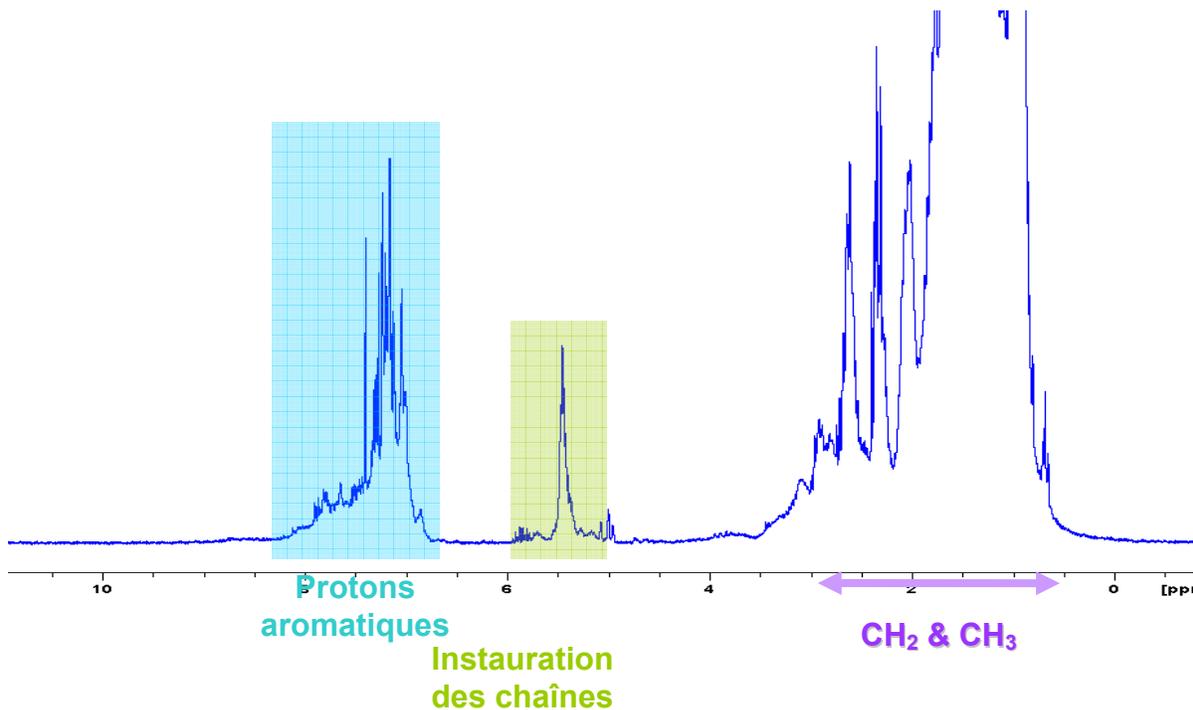


Figure 38 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 345°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfurés : spectre ¹H

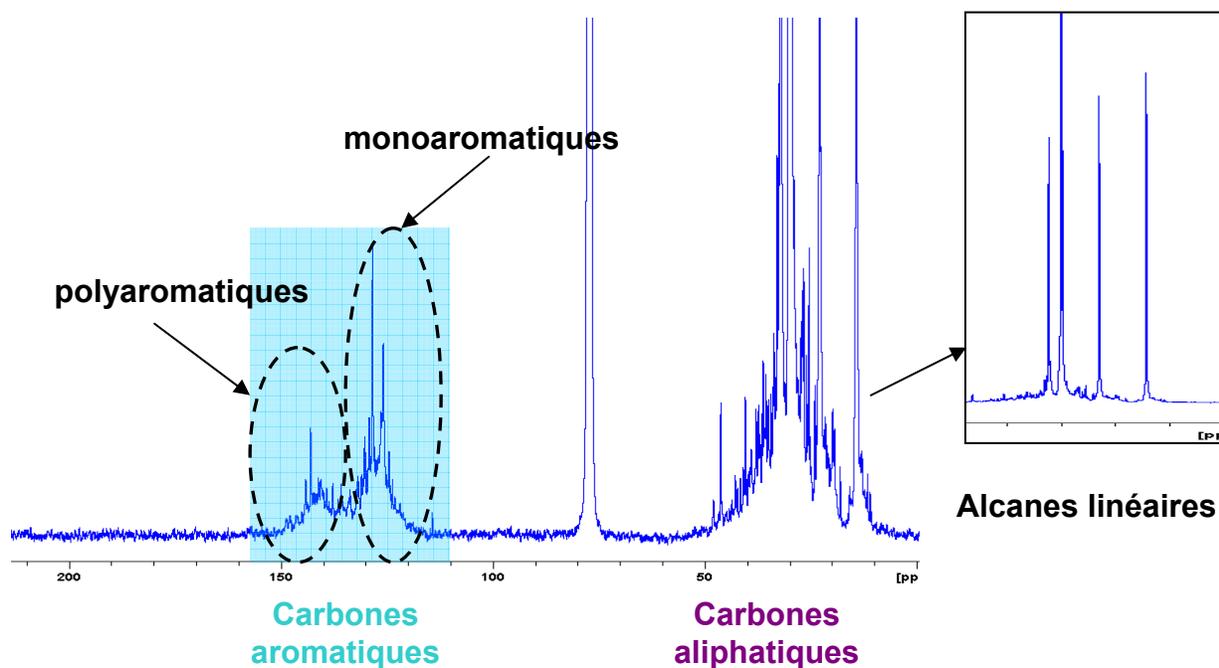


Figure 39 : Hydroconversion de l'huile de jatropha à 345°C en continu sur le micro-pilote sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃ sulfurés : spectre ¹³C

Les distributions massiques obtenues par SEC, sont comprises entre 100 et 500 g.mol⁻¹(eq. alcanes linéaires). Ces distributions sont très larges, seuls les masses attribuées aux acides carboxyliques résiduels et aux alcanes linéaires sont accentuées dans l'analyse des produits obtenues à 310°C.

La superposition des distributions massiques des produits convertis et d'un mélange gazeux (figure 41), montre une grande similitude des profils et des polydispersités très proches. La nature chimique des composés des gazoles et les produits de conversion peuvent être comparés à l'aide des résultats d'analyses chromatographiques (GC-2D notamment)

Limites de la calibration en alcanes linéaires : Nous avons vu que la calibration du système chromatographique SEC en n-alcanes permettait d'obtenir une bonne estimation des masses des composés linéaires car les composés analysés étaient de même structure que les étalons. Dans le cas de ces mélanges composés à la fois d'alcanes ou alcènes linéaires et de composés aromatiques, les masses relevées ne sont plus exactes mais simplement exprimées en équivalent n-alcanes.

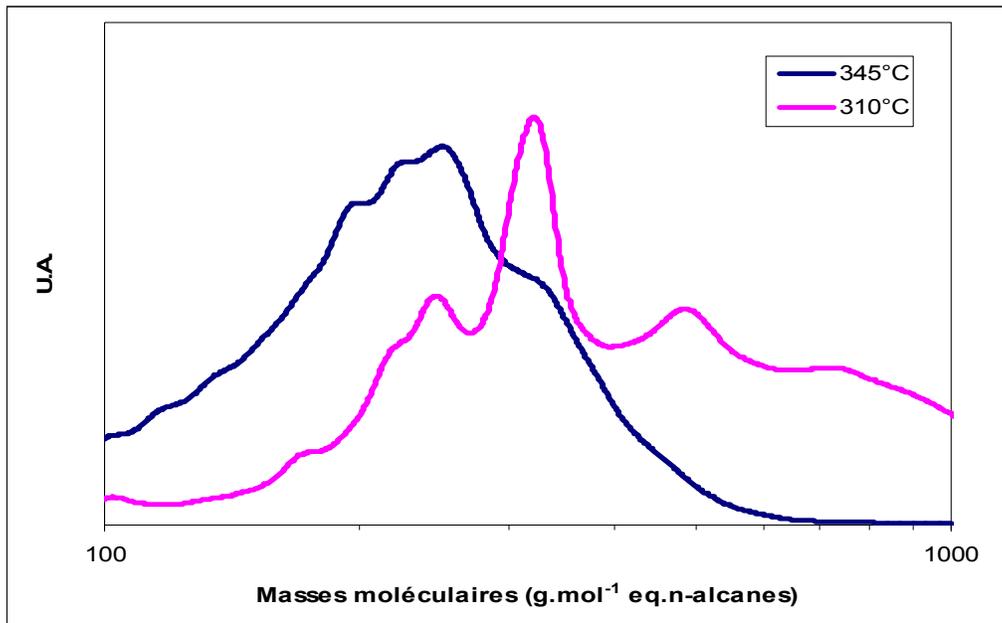


Figure 40 : Distributions massiques des produits d'hydroconversion sur NiMoS/Al₂O₃ à 310°C et 345°C

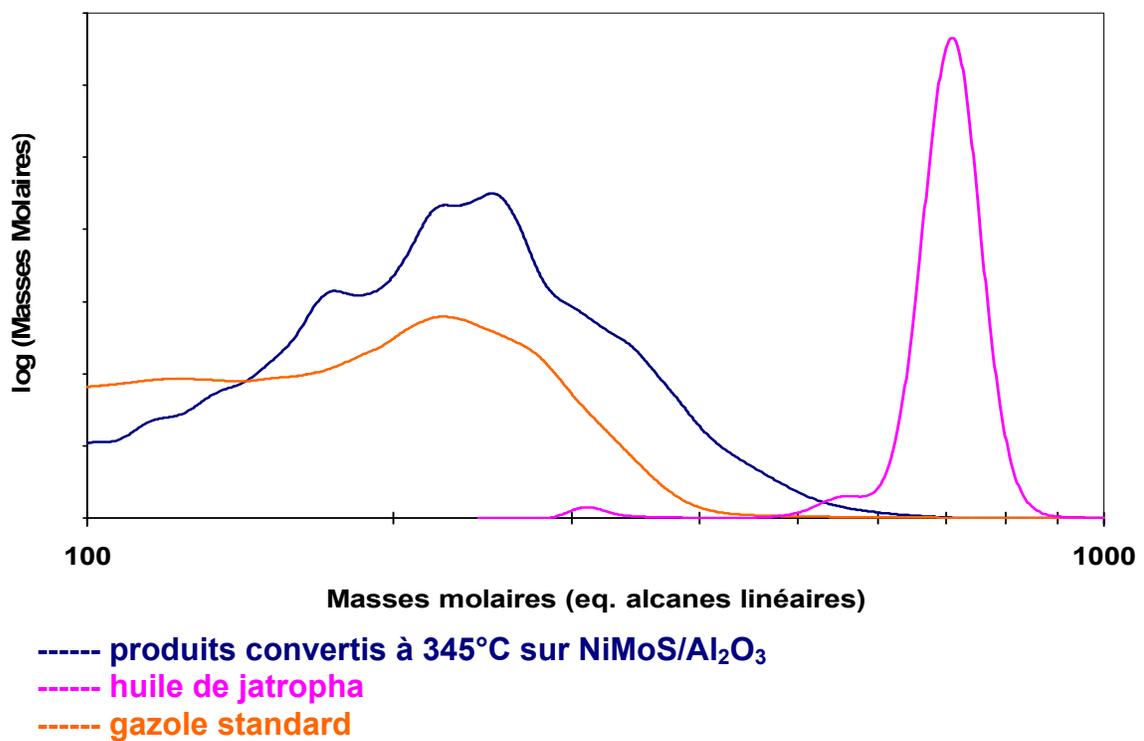


Figure 41 : Distributions massiques comparées des produits de conversion et d'un gazole standard

5 Conclusion

Dans cette étude d'hydroconversion d'huile de jatropha nous avons testé différents catalyseurs pour réaliser la transformation des triglycérides en un mélange d'hydrocarbures dont les propriétés physico-chimiques sont proches d'un carburant de type gazole.

Afin de tester l'efficacité des procédés de conversion utilisés, nous nous sommes appuyés sur les résultats obtenus par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et par RMN haute résolution ^1H et ^{13}C .

Le choix approprié d'une calibration classique en n-alcanes pour notre système chromatographique nous a permis d'obtenir des distributions massiques approchant les masses exactes des constituants des mélanges issus des réactions de conversion. Ceci nous a permis de mettre en évidence la formation de chaînes paraffiniques issues de la condensation d'acide gras libre.

Par caractérisation RMN haute résolution, nous avons dans un premier temps établi la composition des huiles végétales à travers l'observation de différents noyaux : ^1H , ^{13}C et ^{31}P . Les analyses effectuées sur les produits de conversion ont mis en évidence la formation d'intermédiaires réactionnels (acides gras libres, aldéhydes, cétones, etc.) lorsque la conversion est incomplète, et la formation d'alcanes linéaires, ou de composés aromatiques à l'issue de la conversion.

Selon le catalyseur employé, nous avons pu identifier les réactions mises en jeu lors de la conversion telles que l'hydrogénation des insaturations, la condensation en chaînes paraffiniques, la cyclisation des oléfines, l'isomérisation et le craquage des alcanes.

Ces analyses SEC et RMN ont été complétées dans cette étude, par les résultats d'autres techniques analytiques complémentaires, chromatographiques principalement. Néanmoins et uniquement à l'aide de ces deux techniques, nous avons pu obtenir une vision précise des processus et mécanismes réactionnels de la conversion d'huile végétale telle que l'huile de jatropha.

Partie III : Analyses de produits pétroliers lourds et charbon

La troisième partie de ce mémoire porte sur la mise au point de techniques analytiques (RMN et SEC) pour la caractérisation de produits pétroliers lourds, de liquéfiats de charbon ou encore de biomasse. Ces produits, sources de carburants non conventionnels, sont de plus en plus étudiés afin de les utiliser dans des procédés de raffinage existants ou en développement. En effet, la diminution des ressources mondiales en pétrole conventionnel et l'augmentation de la demande en carburant contraignent les industries pétrolières à exploiter ces ressources, plus réfractaires au processus de raffinage et/ou de conversion en carburant.

1 Méthodes de conversion des produits pétroliers lourds et charbons

1.1 Hydroconversion des produits pétroliers lourds.

Le pétrole non conventionnel n'a pas de définition officielle mais il regroupe généralement :

- les huiles extra lourdes
- les sables asphaltiques
- les schistes bitumineux
- le pétrole sous une forme conventionnelle dans des environnements hostiles : zones polaires et offshore profond

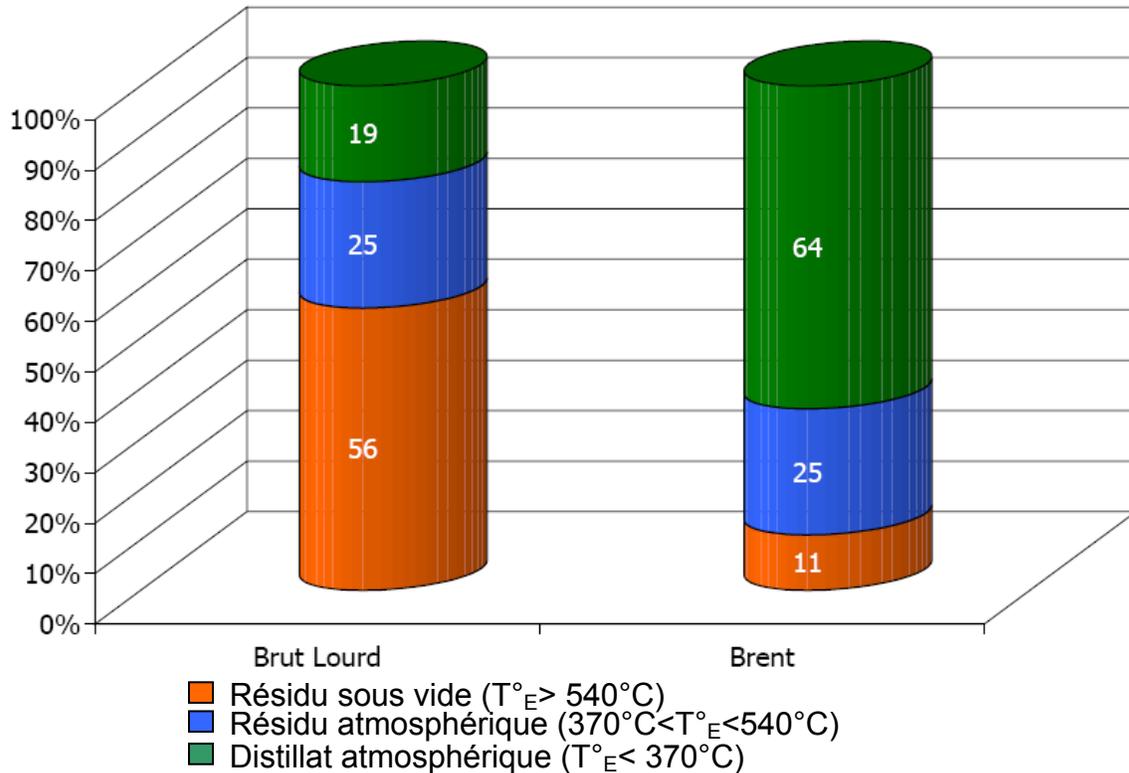


Figure 42 : Composition comparée d'un pétrole lourd (type Safaniyah - Arabie Saoudite) et d'un pétrole conventionnel (Brent) - Source IFP

Comme le montre la composition de ces pétroles non conventionnels, les fractions lourdes sont majoritaires ; elles se composent de molécules d'hydrocarbures ayant des températures d'ébullition supérieures à 350°C , des viscosités élevées, une forte proportion de molécules polyaromatiques et des teneurs importantes en hétéro-éléments (soufre, azote, métaux).

A l'issue des processus de raffinage de ces charges lourdes, la quantité de résidus sous vide (RSV) (coupe $540^{\circ+}$) est donc plus importante que pour des charges conventionnelles. C'est pourquoi les industries du pétrole développent des procédés de conversion pour valoriser ces molécules lourdes en les transformant en fractions plus légères.

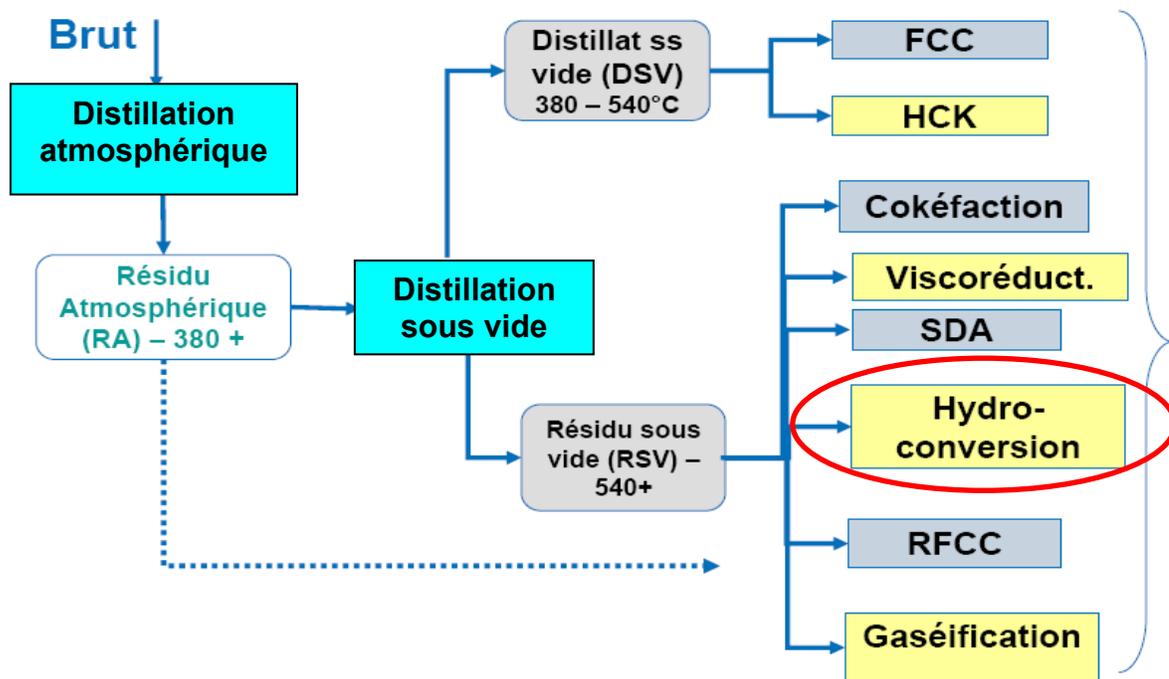


Figure 43 : Procédés de raffinage de fractions pétrolières lourdes

Ces procédés dits d'hydroconversion consistent à traiter une coupe lourde de pétrole sous pression d'hydrogène à haute température et en présence d'un catalyseur. Industriellement, il existe quatre technologies qui diffèrent de part le nombre de réacteurs utilisés et leur configuration. On distingue les réacteurs dit « en lit fixe, mobile, bouillonnant ou entraîné »

Dans cette étude, nous caractériserons les produits issus de conversions réalisées dans des pilotes et autoclaves installés au laboratoire ou à l'Institut Français du Pétrole. Ces pilotes sont conçus pour des hydroconversions en lit bouillonnant ou en procédé en mode « slurry »

1.1.1 Procédé d'hydroconversion en lit bouillonnant

Les réacteurs en lit bouillonnant sont destinés au traitement des résidus à teneurs particulièrement élevées en métaux (supérieur à 300ppm) et autres impuretés (sables bitumineux,...). Dans le réacteur, les fluides circulent en courant ascendant et maintiennent le catalyseur solide en suspension. Les conditions opératoires sont très

sévères, la pression d'hydrogène pouvant aller jusqu'à 150bars et la température jusqu'à 450°C. Ce procédé permet d'atteindre des niveaux de conversion du RSV 540⁺ qui peuvent être supérieurs à 80%.

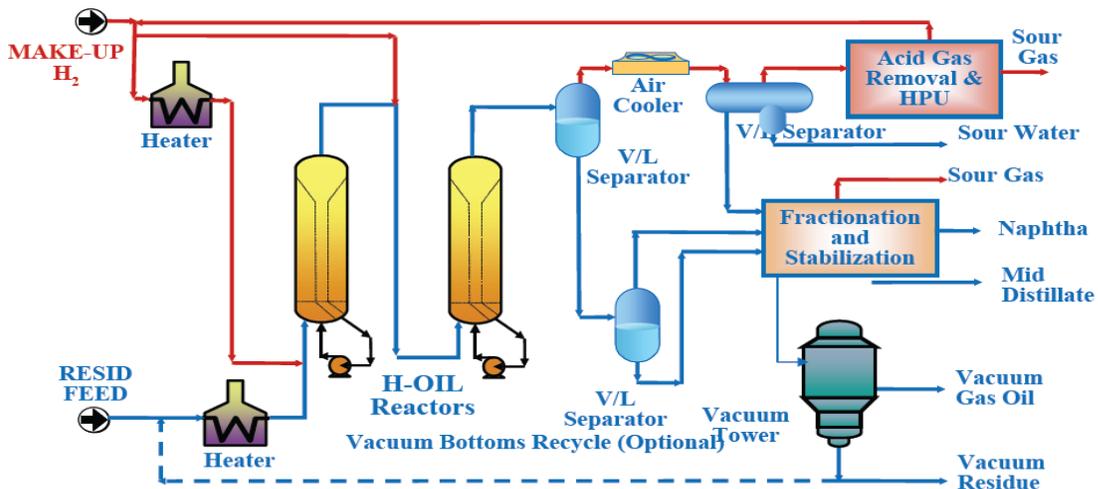


Figure 44 : Procédé d'hydroconversion à lit bouillonnant

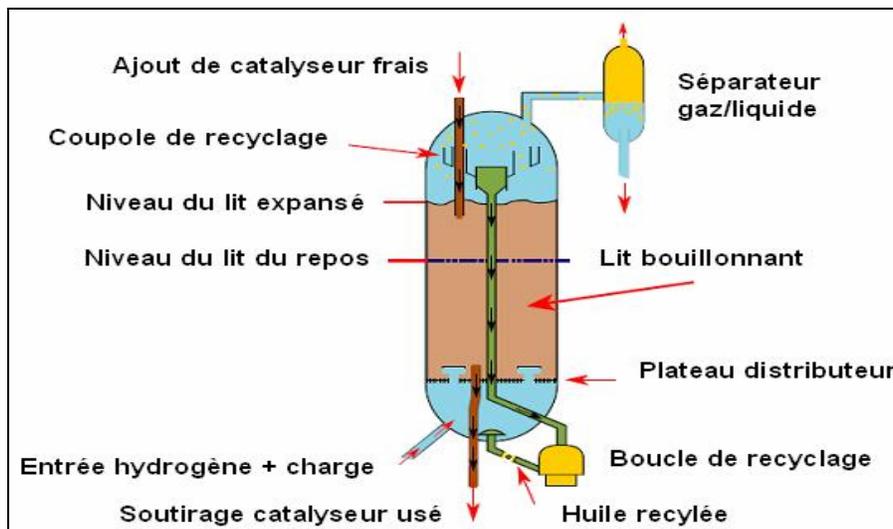


Figure 45 : Schéma d'un réacteur en lit bouillonnant triphasique

La nature du catalyseur influe beaucoup la conversion. Les catalyseurs d'hydroconversion classiques sont des catalyseurs supportés (sur alumine) qui contiennent du molybdène (ou tungstène), promu par un métal sulfuré (cobalt ou nickel) tel le NiMoS/Al₂O₃. Le domaine de température étudié s'étend de 350°C à 410°C

1.1.2 Procédé d'hydroconversion en milieu dispersé : « slurry »

Dans ce type de procédé, le catalyseur est ajouté sous forme de précurseur (sel métallique, acide phosphomolybdique, composés soufrés ou autres composés organométalliques) et dispersé dans la charge. En condition de réaction, ce précurseur se décompose en nanoparticules (sulfures métalliques), phase active des catalyseurs d'hydroconversion des résidus.

Les taux de conversion peuvent atteindre 90% sous de forte pression d'hydrogène (100à 200bars) et à des températures de 400°C à 450°C

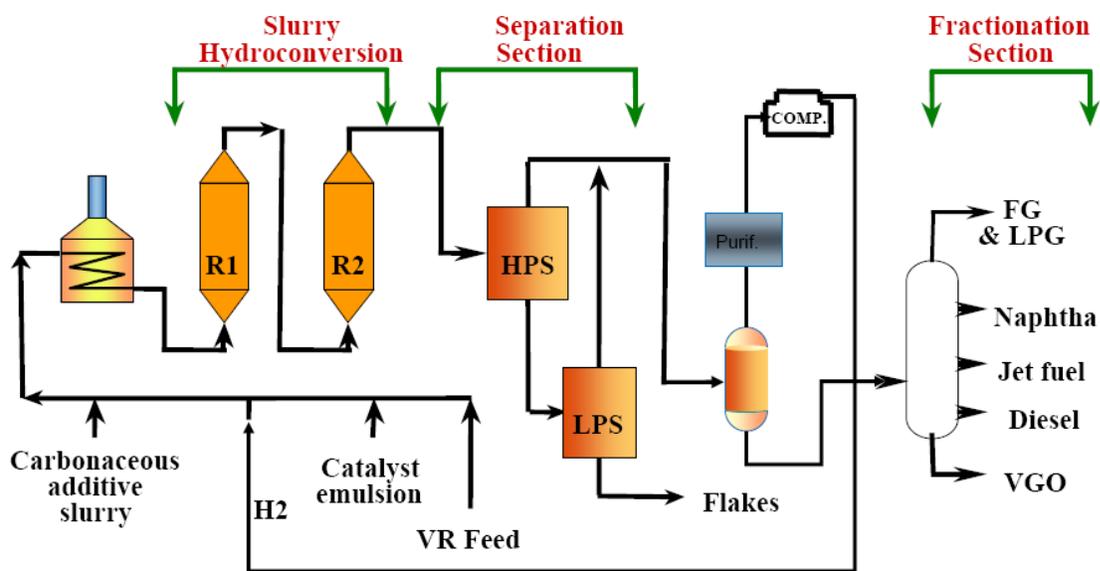


Figure 46 : Procédé d'hydroconversion "slurry"

1.1.3 Composition des résidus sous vide

Les résidus sont constitués de molécules très complexes selon la composition élémentaire suivante :

- carbones : 84 - 87%
- hydrogènes : 11 - 14 %.
- hétéroéléments : soufre de 2 à 6%, azote de 0.5 à 1%
- métaux : nickel et vanadium : 300 à 500ppm

La majorité des molécules présente des groupements de cycles aromatiques (à 6 cycles au moins) reliés par des chaînes paraffiniques. Elles contiennent plus de 60% de carbones dans des chaînes insaturées. Le rapport atomique H/C est donc faible.

Ces résidus sous vide représentent la coupe 540°C⁺ du pétrole. Ils sont composés de deux familles de composés: les maltènes et les asphaltènes, obtenus par fractionnement SARA. Ce fractionnement consiste à séparer les constituants du pétrole en quatre fractions: les **Saturés**, les **Aromatiques**, les **Résines** et les **Asphaltènes**. Leur proportion peut varier en fonction de l'origine du pétrole brut.

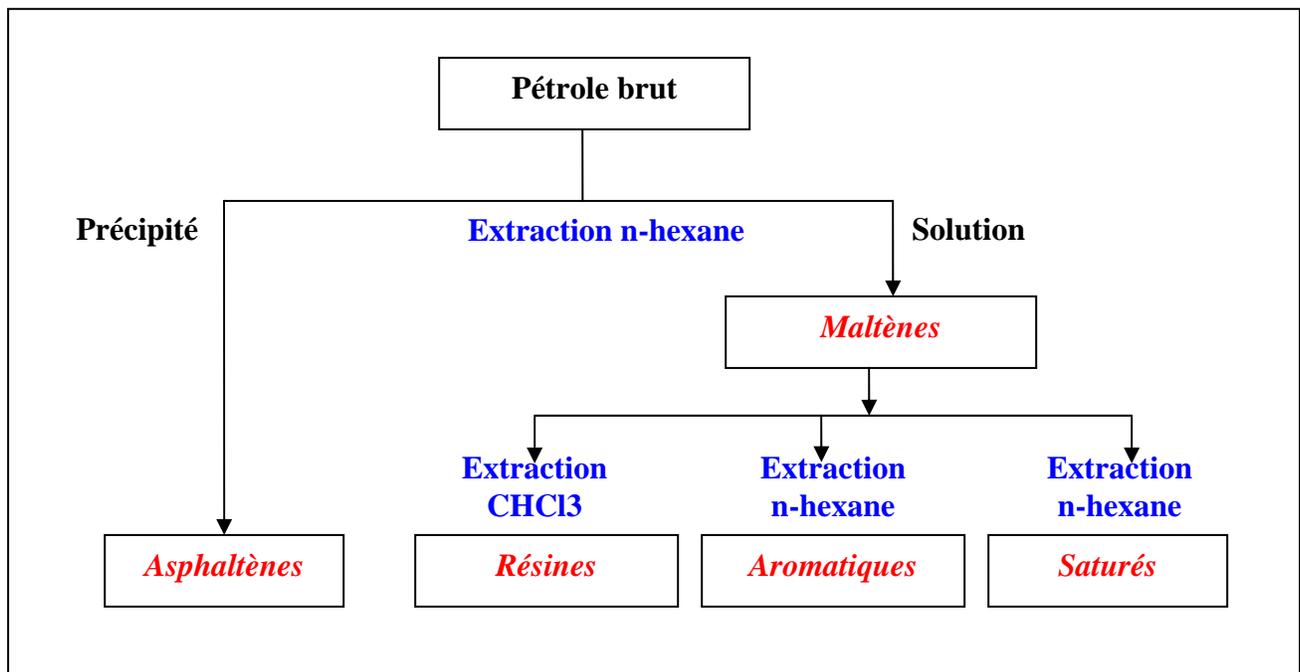


Figure 47 : Fractionnement SARA

Les asphaltènes et résines ont tendance à s'organiser dans le mélange d'hydrocarbures sous forme de micelles dispersées. Ils restent concentrés dans les

coupes pétrolières les plus lourdes, non distillables (RSV) et constituent le principal obstacle aux opérations de conversion profonde des produits pétroliers car ils peuvent précipiter et ils contiennent des teneurs non négligeables de métaux lourds (nickel ou vanadium principalement), poison des catalyseurs de d'hydroconversion.

1.1.4 Les asphaltènes

Les asphaltènes sont principalement composés de parties aromatiques polycondensées (jusqu'à 5 noyaux aromatiques) liées par des chaînes aliphatiques, et de groupes polaires [25, 26].

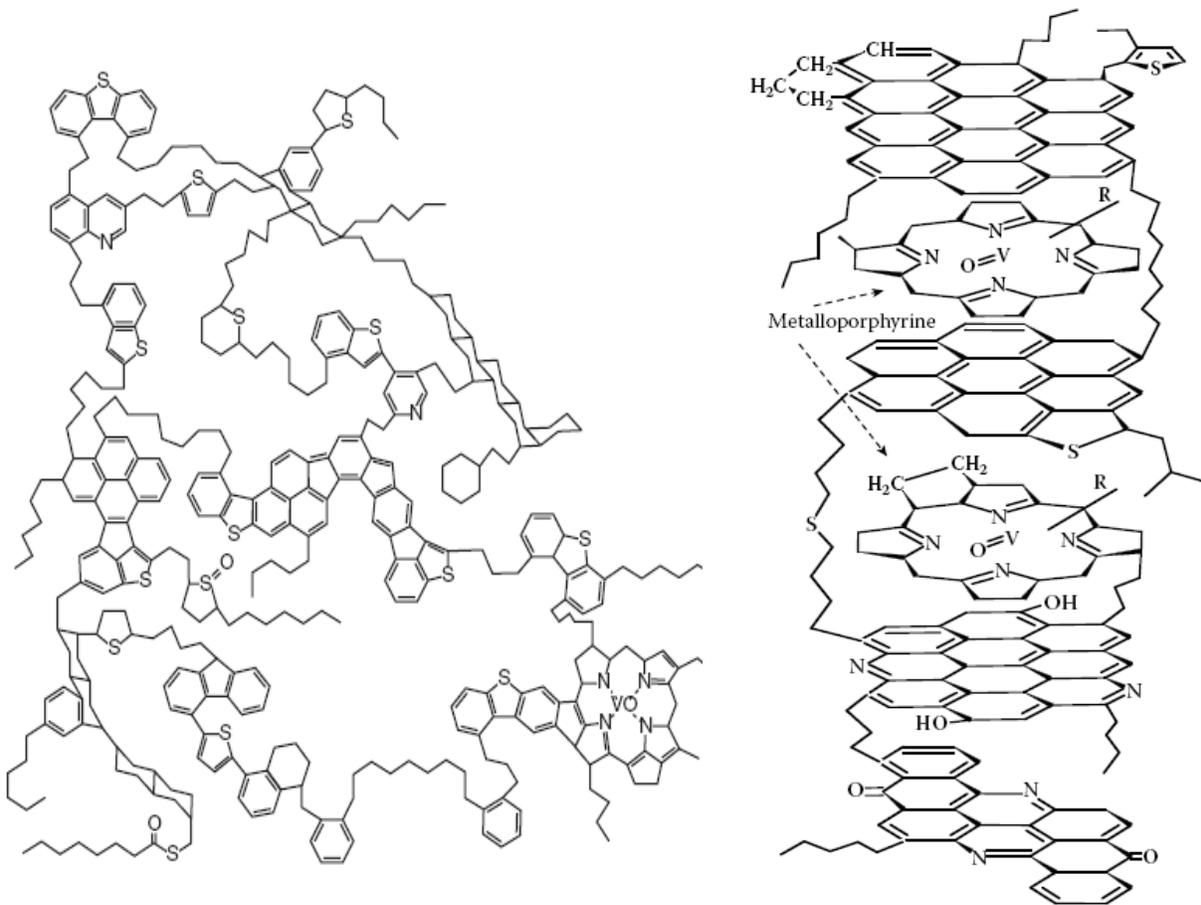


Figure 48 : Représentation schématique de molécule-type d'asphaltènes

La mesure de ces masses molaires est très controversée car elle dépend des conditions opératoires (solvants, pression et température). D'après Merdrignac et coll.[27], la structure des asphaltènes agrégés semble changer selon l'environnement.

Lorsque les asphaltènes sont dispersés dans des solvants non polaires (paraffiniques), les molécules flocculent et s'agrègent entre elles de façon irréversible.[28]. Dans des solvants polaires, ces molécules d'asphaltènes s'auto-arrangent et forment des micelles [29, 30]

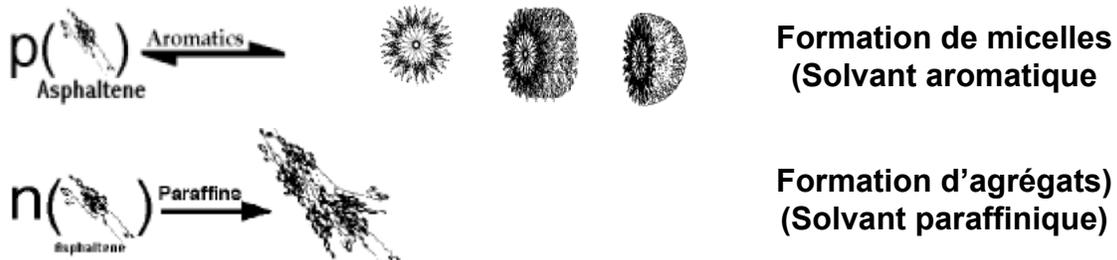


Figure 49 : Schéma d'agrégation des asphaltènes

C'est ainsi que les masses de ces molécules trouvées dans la littérature sont de l'ordre de 700 à 3000 g.mol⁻¹ pour des monomères d'asphaltènes, les masses des agrégats peuvent atteindre des masses de 2000000 g.mol⁻¹.

Un grand nombre de techniques analytiques ont été utilisées pour obtenir des données structurales (Infrarouge, RMN, RPE, spectrométrie de masse, ...), de composition (analyses élémentaires, ICP,...) ou de tailles de moléculaires (ultracentrifugation, SEC, microscopie électronique, diffraction de rayon X ou neutronique, techniques de diffusion de lumière, etc....) dans le but de modéliser ces molécules complexes, de comprendre les mécanismes réactionnels qui les affectent et ainsi d'optimiser les conditions de conversion de charges contenant un grand nombre de ces asphaltènes.

1.1.5 Conversion des résidus sous vide

Les bruts lourds dont la teneur en asphaltènes est importante sont difficiles à traiter et à transformer. Les asphaltènes posent des problèmes lors des transformations thermiques et catalytiques des bruts lourds, particulièrement en hydroconversion. Durant l'hydroconversion, les asphaltènes subissent une multitude de réactions impliquant à la fois le craquage et l'hydrogénation, avec des changements dans leur structure

1.2 Liquéfaction de charbon.

A la différence du pétrole, le charbon résulte de la décomposition dans l'eau, à l'abri de l'air, de débris de végétaux terrestres. On distingue et on classe les charbons en fonction de leur degré d'évolution (houillification) : tourbe-> lignite-> houille -> anthracite. La teneur en carbone est croissante avec le degré de houillification (75% : tourbe, 95% : anthracite). La teneur en oxygène varie en sens inverse de 20 à 2% environ. Les teneurs en azote (1 à 1.5%) et en soufre (1 à 3 %) varient nettement moins et de manière plus indépendante du rang

Rang	Type	H/C (ato)	O/C (ato)
↑	Anthracite	0,39	0,01
	Bitumineux gras	0,55	0,05
	Bitumineux sec	0,73	0,10
	Sub-bitumineux	0,85	0,13
	Lignite	0,85	0,23
	Tourbe	1,03	0,45

Figure 50 : Rapport H/C et O/C en fonction du rang des charbons

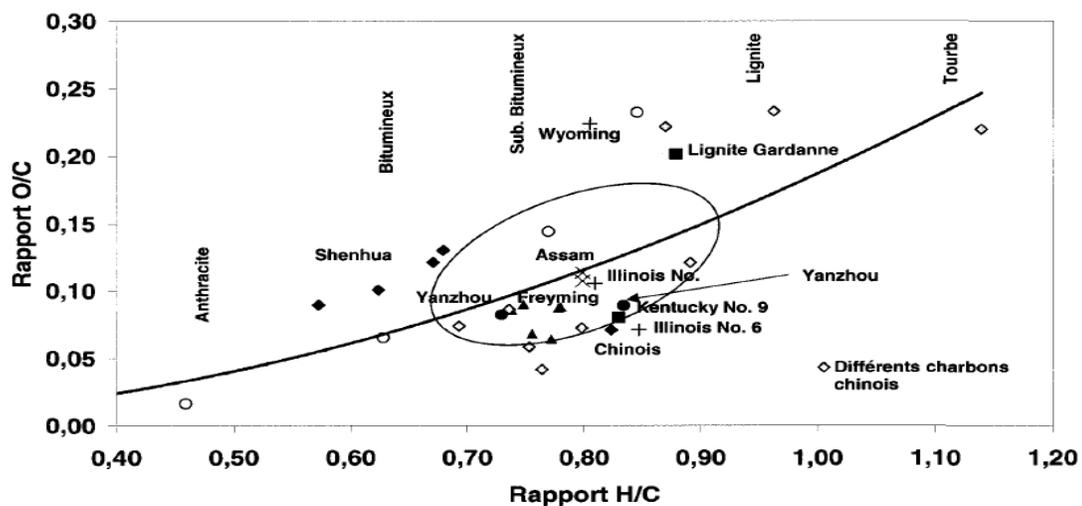


Figure 51 : Diagramme de Van Krevelen et classement de différents charbons

Il existe diverses façons de traiter le charbon pour obtenir de l'énergie. Celle qui est étudiée au laboratoire, est l'hydroconversion, ou liquéfaction directe. Certains procédés ont deux étapes. La première consiste à liquéfier le charbon alors que la deuxième consiste à retraiter le liquéfiat formé. En effet, une unique étape n'est

généralement pas suffisante pour obtenir les spécifications voulues. La deuxième étape permet d'obtenir un liquéfiat assez propre pour être purifié ensuite dans les procédés d'hydrotraitement classiques (HDS, HDN et HDO), et de fournir des produits incorporables dans les carburants. Industriellement, la liquéfaction du charbon est réalisée avec ou en l'absence de catalyseur. En principe, la présence de catalyseur permet d'améliorer nettement le rendement en liquéfiat

Le principe de l'hydroliquéfaction est d'hydrogéner sous pression de 100 à 200 bars et à une température de 300 à 450°C un mélange constitué de charbon broyé et un solvant ayant des propriétés de donneurs d'hydrogène (tétraline, méthyl-naphtalène ou un Vacuum Gas Oil) en présence ou non de catalyseur.

La liquéfaction se décompose en plusieurs étapes :

- la solvolyse : décomposition par dissolution ;
- l'hydrogénolyse : décomposition par hydrogénation.

1.2.1 Procédé de liquéfaction étudié au laboratoire.

Le procédé appelé CTSL (*Catalytic two stage liquefaction*), développé par la société HTI est étudié au laboratoire (figure 52). C'est un procédé en deux étapes permettant une hydroliquéfaction à basse température (réacteur d - figure 52) puis une conversion à plus haute température (réacteur e - figure 52).

Pour la première étape de solvolyse réalisée à 300°C, la tétraline, solvant ayant de bonnes propriétés de donneur d'hydrogène, est utilisée comme solvant de dissolution de 90% de charbon environ.

La seconde étape de conversion est faite à 400°C sous hydrogène dans un réacteur à lit bouillonnant. Les catalyseurs utilisés dans ce procédé sont des catalyseurs bimodaux supportés courants en hydrotraitement (NiMo ou CoMo / Al₂O₃...).

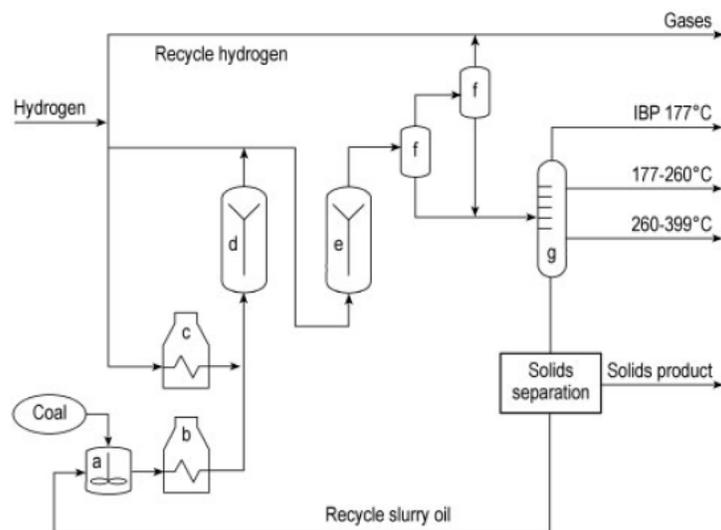


Figure 52 : Schéma du procédé de liquéfaction du charbon CSTL

A l'issu du procédé, et après distillation du liquéfiat converti, différentes coupes sont obtenues et fractionnées en fonction des températures d'ébullition des composés

Coupe distillat moyen : 215-343°C	Coupe VGO : 343-524°C	Coupe résidu : 524+°C :
--	--	--

Différents catalyseurs d'hydroconversion sont développés et testés au laboratoire. Dans ce cadre, les analyses RMN et la chromatographie SEC sont des outils importants pour caractériser à la fois les liquéfiat obtenus dans la première étape et les différentes coupes issues de la conversion. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux produits les plus lourds, contenus dans la coupe 524+ et notamment les asphaltènes et préasphaltènes.

1.2.2 Classification des familles de composés

Les produits de la liquéfaction sont classés en différentes familles de produits en fonction de leur propriétés de solubilité dans différents solvant et donc en fonction de leurs caractéristiques structurales.

- les **huiles** solubles dans l'hexane / heptane dont les masses moléculaires se situent autour de **400 g/mol** ;
- les **asphaltènes** solubles dans le toluène / benzène et insolubles dans le hexane / heptane dont les masses moléculaires se situent autour de **750g/mol** ;

- les **préasphaltènes** solubles dans la quinoléine / THF et insolubles dans le toluène / benzène et hexane / heptane dont les masses moléculaires se situent autour de **1500 g/mol**.

La figure ci-dessous présente ces différentes extractions menées sur les produits obtenus lors de la liquéfaction.

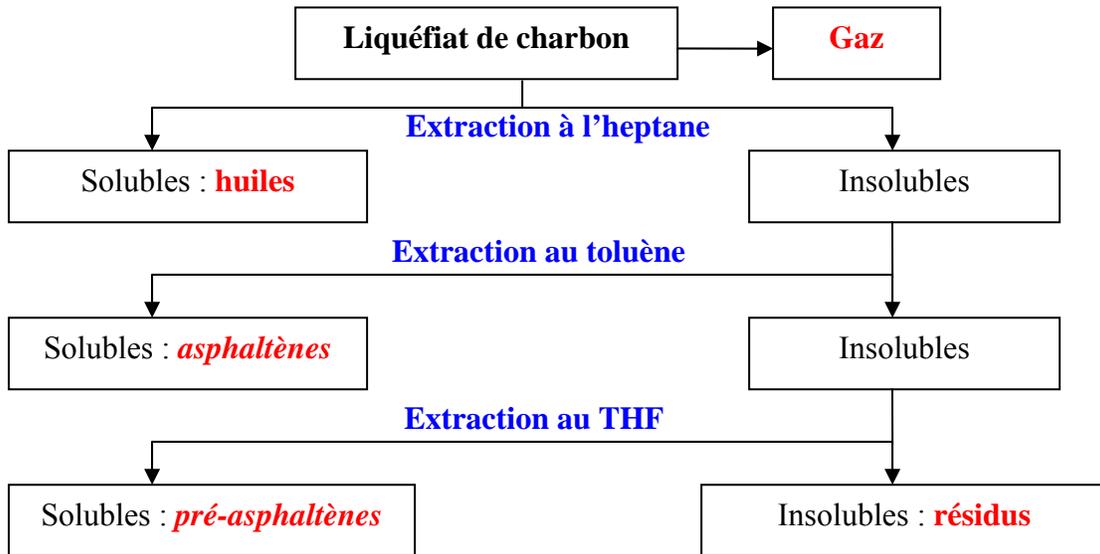


Figure 53 : Schéma de séparation des produits de la liquéfaction du charbon

Les molécules de charbon de différentes origines ont été modélisées à partir de données expérimentales de caractérisation (figure 48), mais aucune structure de molécules d'asphaltènes ou de pré-asphaltènes n'a été décrite dans la littérature.

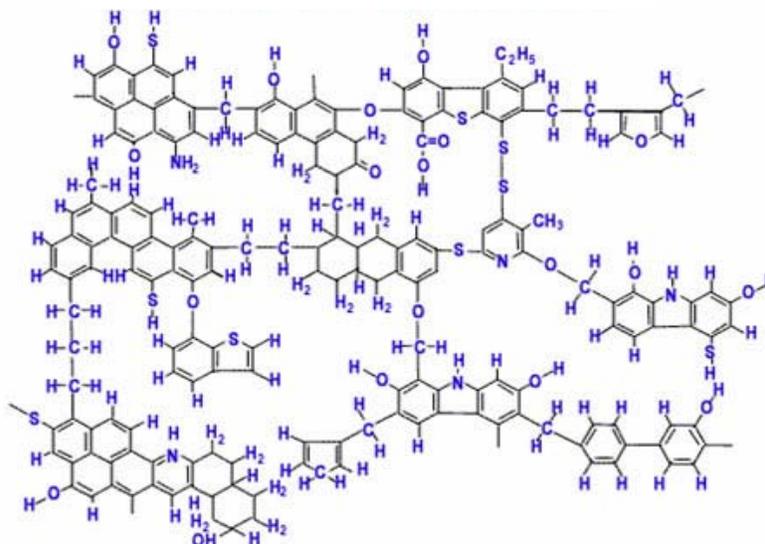


Figure 54 : Représentation 2D d'un charbon bitumineux

2 Techniques et méthodes d'analyses de produits pétroliers non conventionnels

De part leurs diversités de composition et de propriétés physico-chimiques, ces produits lourds devront être analysés par des techniques de caractérisation différentes de celles utilisées habituellement pour l'analyse de pétrole conventionnel. En effet, l'utilisation de techniques telle que la chromatographie en phase gazeuse ne permet pas d'obtenir un résultat représentatif de la composition moléculaire des fractions lourdes. Ainsi la chromatographie d'exclusion stérique est plus appropriée à l'étude des molécules de tailles et poids moléculaires importants.

La RMN est un moyen de caractériser les molécules par leur groupements fonctionnel ou hybridation de carbones (aromatiques, aliphatiques, fonction alcool, etc.). En s'inspirant de la littérature, j'ai appliqué et optimisé des séquences impulsionsnelles RMN à l'étude de nos produits pétroliers. Ces caractérisations RMN ^1H et ^{13}C , sont préférentiellement et principalement réalisées en milieu liquide, mais une partie des

composés issus du charbon, insolubles et instables dans des solvants usuels, ont été caractérisés par RMN ^{13}C à l'état solide.

2.1 Méthodologie RMN : caractérisation de motifs structuraux

La spectrométrie RMN ^1H et ^{13}C à l'état liquide (haute résolution) ou à l'état solide est une technique largement utilisée pour les analyses de produits pétroliers, de part sa facilité de mise en œuvre (rapidité, sans prétraitement de l'échantillon, fiabilité des résultats).

Ces analyses quantitatives ^1H et ^{13}C fournissent un jeu de paramètres structuraux, qui combinés aux résultats obtenus par des techniques complémentaires, caractérisent un échantillon. Des paramètres tels que :

- l'aromaticité des molécules,
- les degrés de substitution des carbones,
- les degrés de condensation des cycles aromatiques,
- la longueur des chaînes alkyles portées par les cycles, ...

sont représentatifs des molécules d'une fraction lourdes. Ils sont utilisés pour modéliser la composition et la nature des molécules. Ces paramètres sont aussi des points de comparaison de l'état des molécules d'un mélange après des procédés d'hydroconversion, ou d'hydrocraquage.

Nous utiliserons des techniques RMN à l'état liquide (haute résolution) pour caractériser les produits lourds pouvant être dissous dans un solvant et des techniques RMN à l'état solide pour caractériser des produits présentant des solubilité délicates ou des problèmes de précipitation dans divers solvants comme c'est le cas pour les molécules d'asphaltènes ou de pré-asphaltènes de charbon.

2.1.1 Méthode quantitative RMN haute résolution ^1H

L'abondance, la sensibilité et la réceptivité du noyau ^1H permet d'accéder rapidement à des paramètres structuraux des molécules

Durant l'expérimentation, il est cependant important de vérifier certains paramètres (temps de relaxation entre chaque impulsion par exemple) de façon à pouvoir quantifier

par intégration des signaux. Ces surfaces de pics sont directement proportionnelles au nombre de protons ainsi les pourcentages relatifs des différents signaux sont équivalents à des pourcentage en atome.

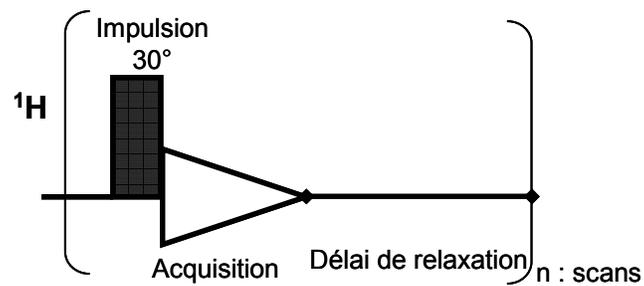


Figure 55 : Séquence impulsionnelle RMN ^1H

Une analyse quantitative monodimensionnelle permet d'identifier les différents protons présents dans les molécules. Néanmoins, de part la complexité et la variété des molécules, les spectres obtenus ne sont que très peu résolus. Les spectres RMN ^1H des produits lourds montrent en général des signaux très larges (largeur de plusieurs ppm), dûs à la superposition des signaux provenant d'une multitude de composés différents.

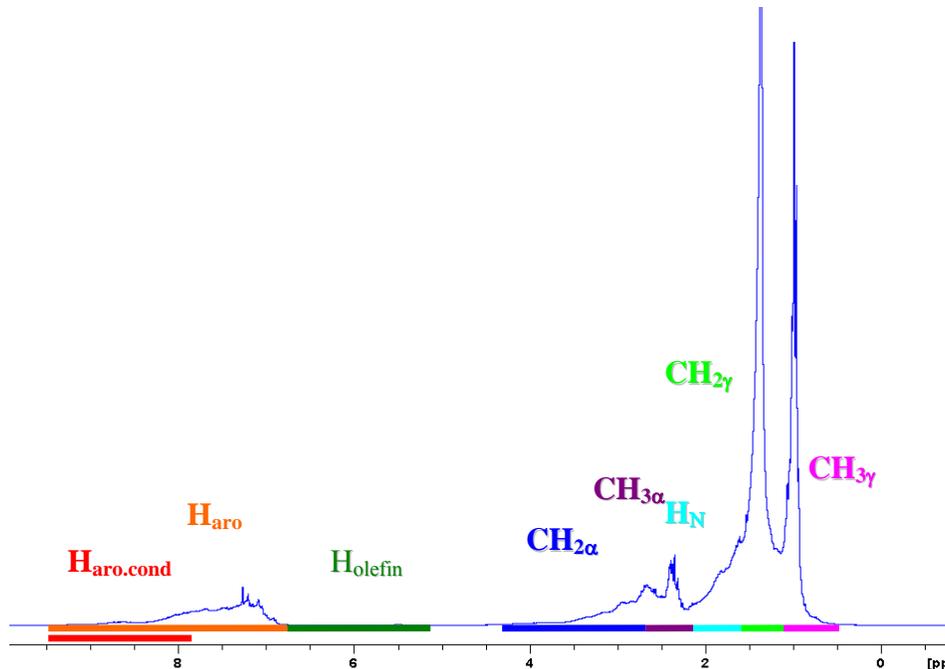


Figure 56 : Spectre ^1H d'un RSV

Les informations structurales seront déduites d'un découpage arbitraire basé sur les déplacements chimiques caractéristiques des groupements fonctionnels. Les différents protons sont identifiés sur une largeur spectrale de 0 à 15ppm [31, 32]

Un certain nombre de paramètres structuraux peuvent être déduit de l'analyse de ces spectres ^1H tel que l'aromaticité des composés du mélange.

Cependant, par la seule observation RMN ^1H , les informations structurales obtenues ne sont pas suffisantes pour caractériser un produit lourd. Il est impératif de corrélérer ces paramètres à ceux obtenus par RMN ^{13}C .

Types de protons	déplacements chimiques	abréviations
Protons portés par des cycles aromatiques	9.0 – 6.5ppm	H_{aro}
Protons portés par des cycles aromatiques condensés (di ou polyaromatiques)	9.0 - 7.4ppm	$\text{H}_{\text{aro.cond.}}$
Oléfines : -CH=CH-	6.5 – 5ppm	$\text{H}_{\text{olefine}}$
CH_2 en position α de cycles aromatiques	4.5 – 2.65ppm	$\text{CH}_{2\alpha}$
CH_3 en position α de cycles aromatiques	2.65 – 2.0ppm	$\text{CH}_{3\alpha}$
CH ou CH_2 naphténiques et iso-paraffine	2.0 – 1.4ppm	H_{N}
CH_2	1.4 – 1.0ppm	$\text{CH}_{2\gamma}$
CH_3	1.0 - 0.5ppm	$\text{CH}_{3\gamma}$

Tableau VIII : Tableau des déplacements chimiques RMN ^1H

2.1.2 Méthodes quantitatives RMN haute résolution ^{13}C

Malgré la faible abondance naturelle des noyaux ^{13}C (1.1%), la RMN haute résolution de ce noyau est très informative pour caractériser des produits pétroliers.

- la gamme de déplacement chimique est étendue sur environ 200ppm (au lieu de 15ppm pour les spectres ^1H)
- Tous les noyaux ^{13}C sont détectés, y compris les carbones ne portant pas d'hydrogène.
- Grâce à des séquences impulsionnelles plus élaborées, appelées **édition de spectres**, (*spectral editing*), une sélection des différents types de carbone (CH, CH_2 , $\text{C}_{\text{quaternaire}}$,...) peut être réalisée de façon quantitative.

Spectres RMN ^{13}C quantitatifs :

Les spectres monodimensionnels ^{13}C doivent être acquis en utilisant des conditions expérimentales spécifiques :

- Un découplage sur la voie ^1H est utilisé lors de l'acquisition du spectre afin d'éliminer l'éclatement des raies dû aux couplages scalaires $J_{\text{C-H}}$. L'information sur la multiplicité (carbone CH, CH_2 , etc.) est par conséquent perdue mais les spectres sont simplifiés.
- Ce découplage est appliqué durant l'acquisition du signal (technique appelée *Inverse-Gated-Decoupling*) : Ceci permet d'éliminer les phénomènes de relaxation spatiales entre 2 noyaux (appelés effet NOE : *Nuclear Overhauser Effect*) qui modifient l'intensité des signaux.
- Une attention particulière est à porter sur le délai de relaxation qui doit être suffisamment long pour que les différents types de carbones soient tout à fait relaxés entre chaque scans. De plus, un agent de relaxation (élément paramagnétique tel que le fer ou chrome sous forme d'acetylacetonate : $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ou $\text{Cr}(\text{acac})_3$) est ajouté lors de la préparation des échantillons dans le but de faciliter la relaxation notamment des carbones quaternaires, qui ont des temps de relaxation longitudinal T_1 pouvant atteindre quelques dizaines de secondes.

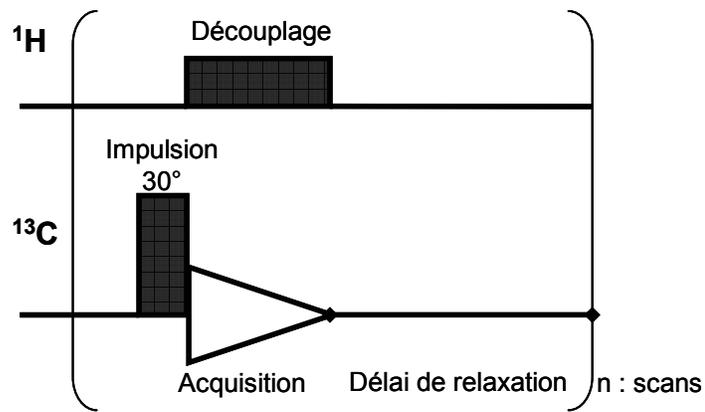


Figure 57 : Séquence impulsionnelle ^{13}C inverse-gated

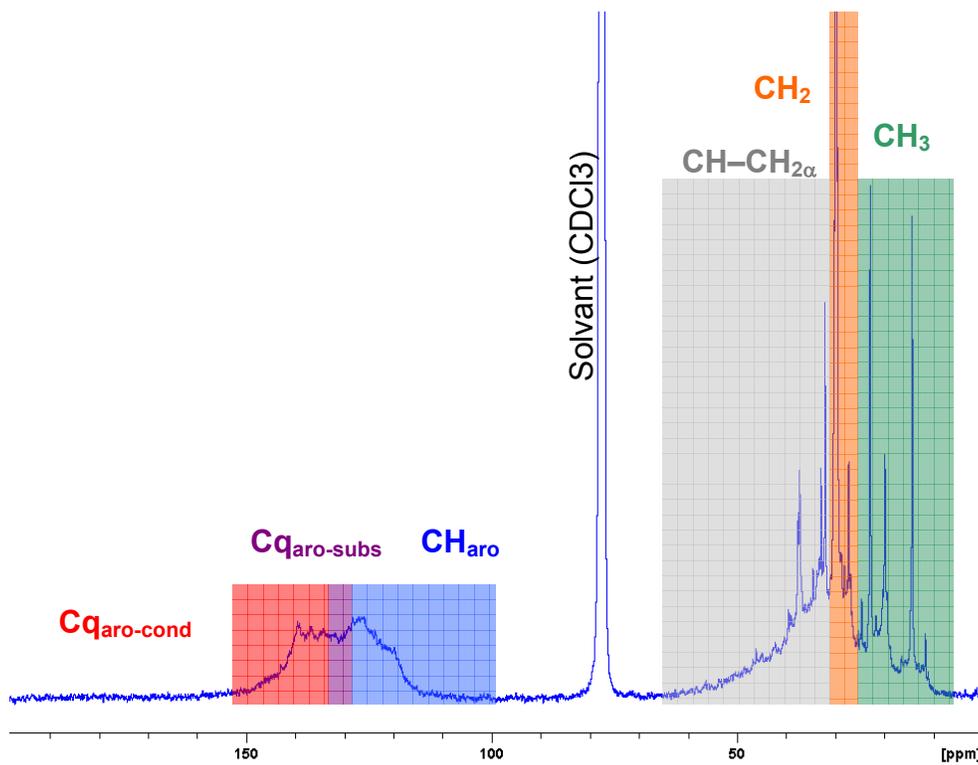


Figure 58 : Spectre ^{13}C d'un résidu pétrolier sous vide (RSV)

Ce spectre peut se découper en plusieurs régions caractéristiques du type de carbone et de son hybridation

Déplacements chimiques (ppm)	Attributions	symboles	
100 - 160	Carbones aromatiques	C_{aro}	
100 - 129.5	Carbones aromatiques protonés	CH_{aro}	
129.5- 133	Carbones aromatiques quaternaires substitués	C_{qaro}-subs.	
133 - 160	Carbones aromatiques quaternaires condensés	C_{qaro}-cond	
5 - 70	Carbones aliphatiques	C_{ali}	
5 - 25	CH ₃ aliphatiques	CH₃	
25 - 30	CH ₂ aliphatiques	CH₂	
30 – 70	CH et CH ₂ en a de cycle	CH – CH_{2α}	

Tableau IX : Déplacements chimiques RMN ¹³C

L'information principale tirée de cette analyse est la teneur en carbones aromatiques et aliphatiques des molécules du résidu sous vide.

$$C_{\text{aro}} (\%) = 100 \times (I_{100-160}) / I_{5-160}$$

$$C_{\text{ali}} (\%) = 10 \times (I_{5-70}) / I_{5-160}$$

Pour quantifier les différents types de carbones, nous n'utiliserons pas le découpage par région de déplacements chimiques, mais la technique d'édition de spectre décrite ci-dessous.

Techniques d'édition de spectres par RMN ¹³C

La méthode testée et optimisée sur le spectromètre du laboratoire, est celle décrite dans la publication de Méthode de Michel Bouquet et Alain Bailleul du Centre de Recherche de Total à Harfleur en 1986 [33], elle même basée sur la méthode de Cookson et coll.[34, 35].

Cette méthode a pour but de différencier et de quantifier les différents types de carbones des molécules, donc de retrouver l'information de la multiplicité. Elle est largement utilisée dans laboratoires de recherches de l'industrie pétrolière pour caractériser les résidus, bitumes, et autres charges lourdes [35, 36]

Les techniques impulsionnelles mises en œuvre jouent sur le couplage scalaire J_{C-H} et son évolution temporellement lors de la séquence d'impulsion.

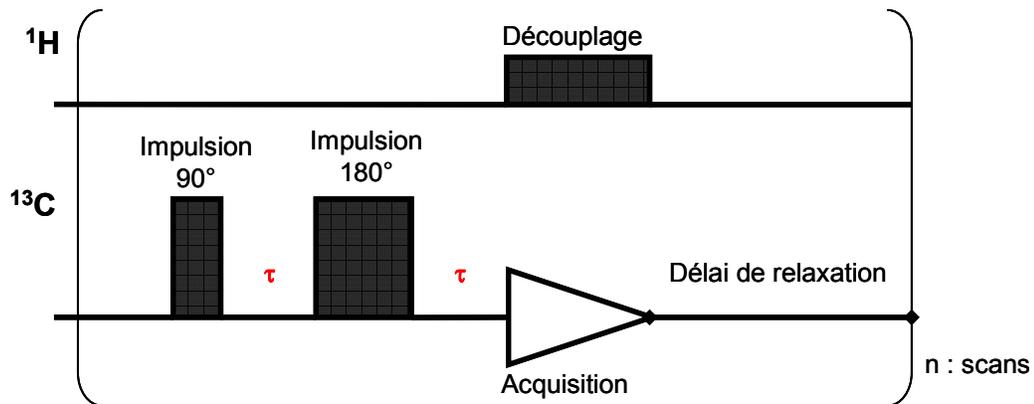


Figure 59 : Séquence GASPE : Gated Spin Echo

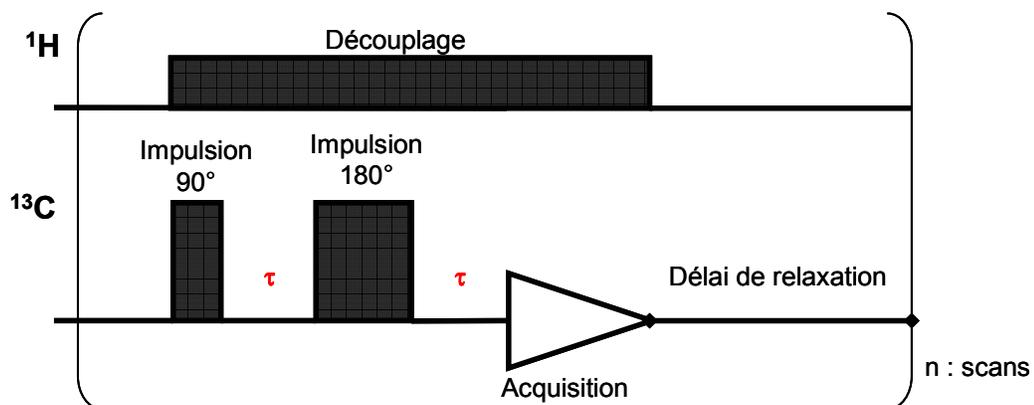
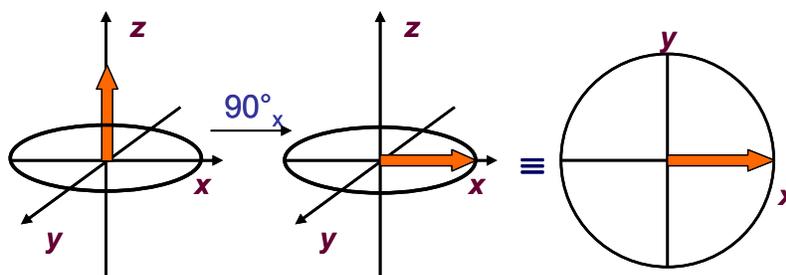


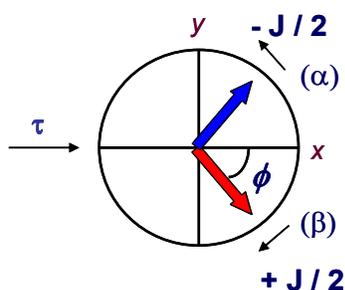
Figure 60 : Séquence CSE : Conventional Spin Echo

Évolution du couplage J_{C-H} durant la séquence d'impulsion GASPE :

1. Dans un premier temps, une impulsion radiofréquence fait basculer l'aimantation de tous les noyaux ^{13}C dans le plan de détection xOy



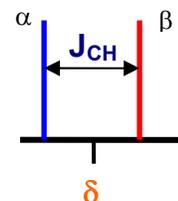
2. Durant le temps τ , les aimantations des noyaux évoluent selon les différentes interactions perçues par les noyaux. Ainsi les différents carbones subiront un « marquage » de déplacements chimiques, c'est-à-dire la fréquence de précession de l'aimantation d'un noyau donné lors du retour à l'équilibre. Les noyaux de carbones liés chimiquement à un ou plusieurs protons subiront second un « marquage » en fonction de la valeur de la constante de couplage scalaire de ces noyaux.



δ : déplacement chimique - fréquence de résonance du carbone (Hz)

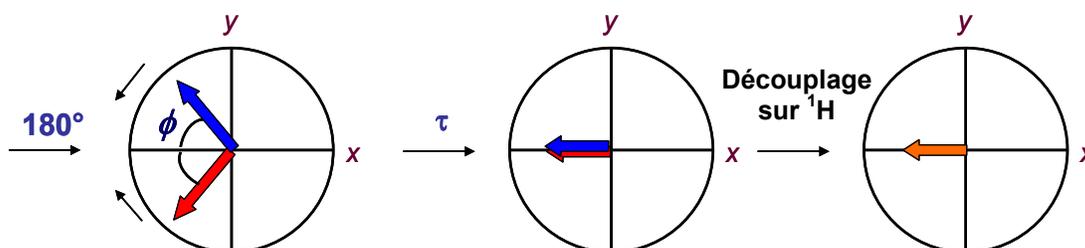
J_{CH} : couplage scalaire (en Hz) d'un groupe CH

Sous l'effet de J_{CH} , les 2 aimantations évoluent d'un angle $\phi = \pi \cdot \tau \cdot J_{CH}$



3. Après cette période d'évolution, on applique une nouvelle impulsion radiofréquence sur les carbones qui aura pour effet d'inverser les aimantations qui vont donc se refocaliser durant le second temps τ .

4. Après cette seconde évolution, le spectre ^{13}C est acquis sous un découplage appliqué sur le canal proton. Ceci permet d'éliminer le « marquage » en multiplicité et de simplifier le spectre ainsi acquis.



Par cette technique impulsionnelle et par un choix judicieux de la durée τ dans la séquence, il va être possible de différencier les types de carbones : C_{quat} , CH, CH_2 ,

CH₃. En effet, selon la multiplicité du carbone portant les protons, le signal détecté va être en phase (pic positif) ou en antiphase (pic négatif). Les carbones n'étant pas couplés scalairement à des protons ne subiront aucune modification de leur phase.

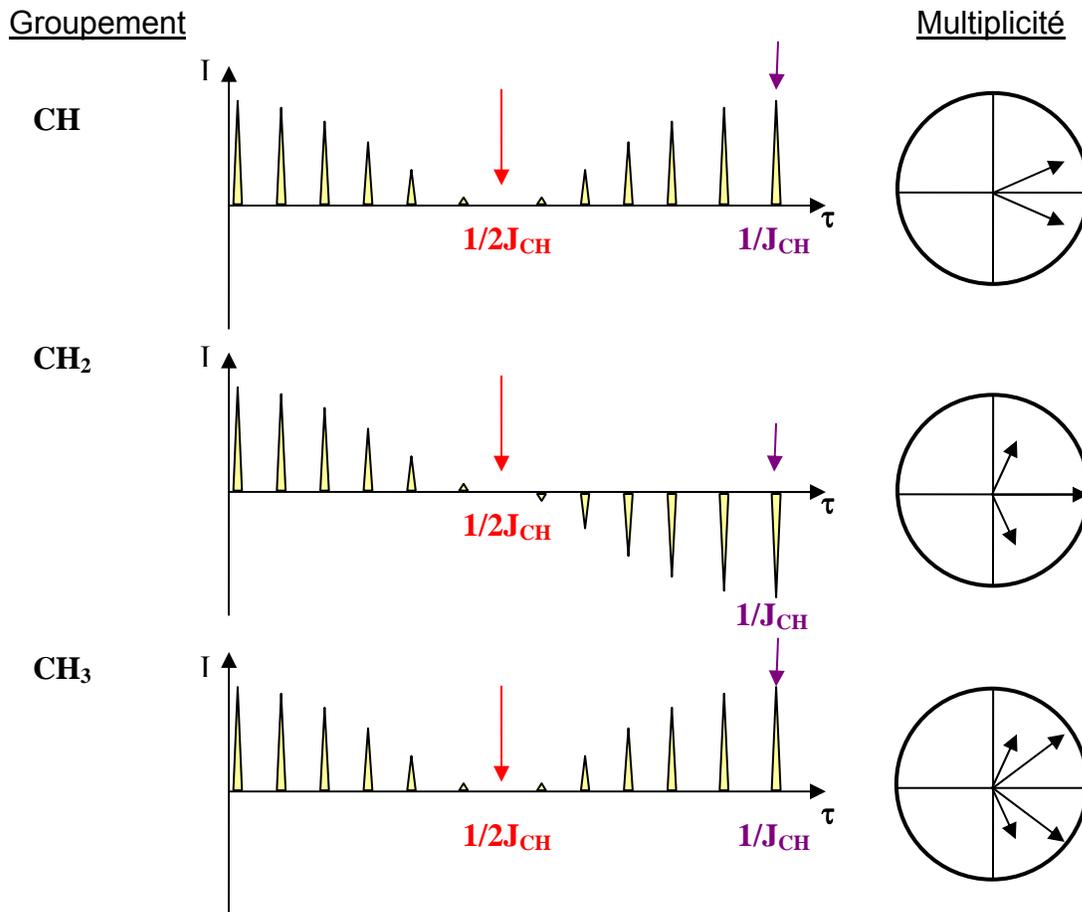


Figure 61 : Evolution de l'intensité des pics en fonction de τ et du type de carbone

Ainsi :

- Avec $\tau = 1/2 J_{CH}$: on obtient un spectre ne montrant que les signaux de carbones quaternaires.
- Avec $\tau = 1/J_{CH}$: on obtient un spectre, avec les pics des carbones quaternaires et les groupements CH₂ en phase positive (pics positifs) et les groupements CH et CH₃ en phase opposée (pics négatifs)

L'information des multiplicités est ainsi retrouvée tout en conservant un spectre ¹³C découplé.

Remarque :

- Les séquences RMN DEPT (Ditorsion *Enhancement by Polarization Transfert*), sont basées sur le même principe mais elles annulent les signaux des carbones quaternaires.

Quantification par la technique d'édition de spectres :

Les spectres acquis avec ces techniques GASPE sont quantitatifs (les effets des couplages lointains J^2_{CH} ou J^3_{CH} plus faibles sont négligés).

Il est cependant indispensable d'effectuer pour chaque expérience GASPE, une expérience CSE (*conventional spin echo*) avec des paramètres d'acquisition strictement identiques. Cette séquence est identique à la séquence GASPE, seul le découplage 1H est appliqué et maintenu durant les impulsions en ^{13}C . Le « marquage » en multiplicité ne pourra donc pas se faire, et toutes les intensités de pics seront positives. Ce spectre CSE sert de référence.

Les valeurs des couplages scalaires J_{CH} des différents types de carbones ne sont pas identiques. Ainsi

$J_{CH} = 160\text{Hz}$ en moyenne pour les carbones aromatiques

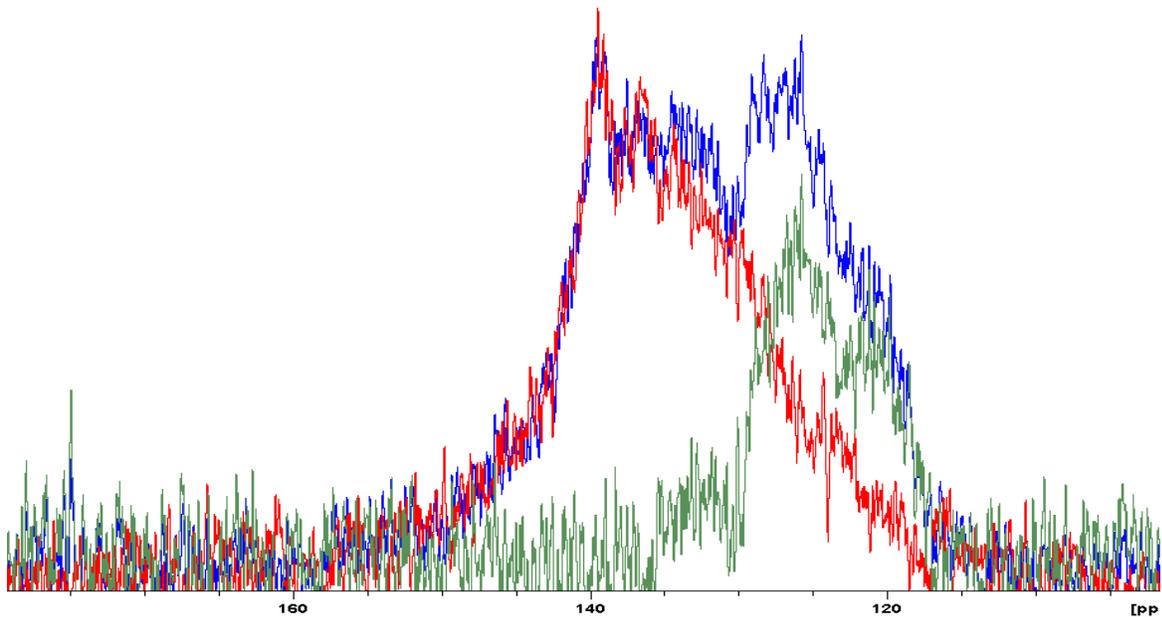
$J_{CH} = 125\text{Hz}$ en moyenne pour les carbones aliphatiques

Une combinaison de plusieurs expériences sera nécessaire pour déduire les informations quantitatives recherchées.

- Pour caractériser les **carbones aromatiques**, deux expériences seront nécessaires afin de discriminer les carbones protonés et les carbones quaternaires :

Expérience	τ	J (Hz)	Durée τ	informations
CSE	1/J	160	3.125ms	Spectre référence pour les carbones aromatiques
GASPE	1/J	160	3.125ms	C-quat- aro

La quantité de carbones quaternaires protonés (CH_{aro}) est calculée par différence de spectre.



Séquence CSE : spectre de référence : CH_{aro} + C_{qaro}

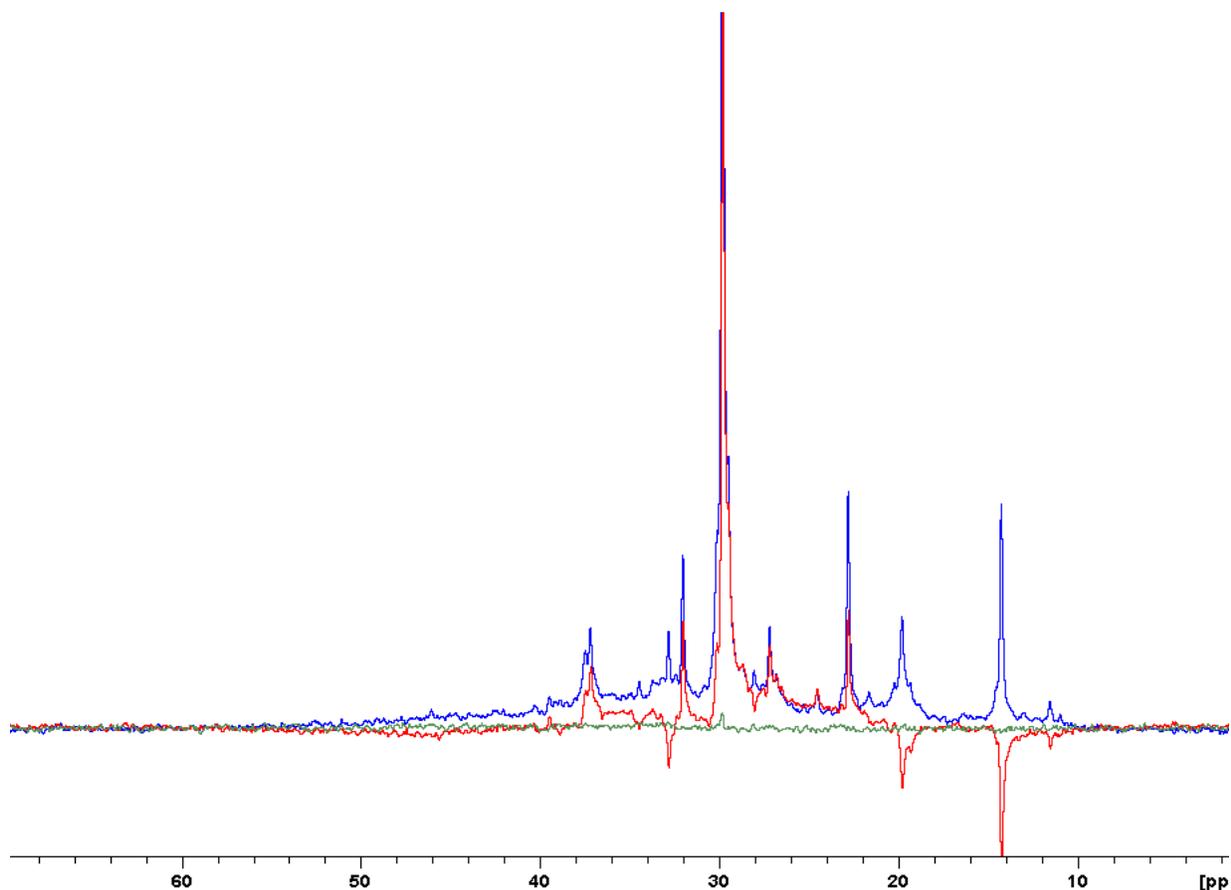
Séquence GASPE : C_{qaro} uniquement

Différence : CSE - GASPE : CH_{aro} obtenu par différence de spectres

Figure 62 : Caractérisation des carbones aromatiques d'un RSV

- Pour caractériser les carbones aliphatiques, un jeu des trois expériences est nécessaire pour distinguer tous les types de carbones :

Expérience	τ	J (Hz)	Durée τ	informations
CSE	1/J	125	8ms	Spectre référence pour les carbones aliphatiques
GASPE	1/J	125	8ms	CH₂ : pics positifs CH+ CH₃ : pics négatifs
GASPE	1/2J	125	4ms	C_{-quat}· ali



Séquence CSE : spectre de référence : CH₃+CH₂+CH+ C_qali

Séquence GASPE avec 1/J: CH₂ (positif) et CH+CH₃ (négatif)

Séquence GASPE avec 1/2J : C_qali

Figure 63 : Caractérisation des carbones aliphatiques d'un RSV

La quantité de groupements CH₂ est calculée par la différence : (CSE-GASPE)/2 – GASPE

La quantité de groupements CH + CH₃ est calculée par la différence : (CSE-GASPE)/2

La quantification des CH et CH₃ saturés est réalisées par découpage du spectre obtenu

La zone entre 70 et 25ppm est attribuée aux CH tandis que la zone entre 25 et 0ppm est attribuée aux CH₃.

Au sein des carbones aromatiques, on distingue, par un découpage de zone de déplacements chimiques les différents types de carbones:

La séquence en GASPE à 3.125ms montre les carbones quaternaires aromatiques seuls. La délimitation entre C_{quaternaires-condensés} et C_{quaternaires-substitués} se situe à 132,5ppm.

A partir des résultats bruts d'analyse, il est possible de calculer différents rapports/indices :

- **Le rapport $CH_{\text{aro}}/C_{\text{quat-sub}}$**

Le rapport $CH_{\text{aro}}/C_{\text{quat-sub}}$ permet de connaître le degré de substitution des carbones aromatiques. CH_{aro} représente les carbones aromatiques non substitués et $C_{\text{quat-sub}}$ représente la proportion de carbones quaternaires substitués.

L'augmentation du rapport $CH_{\text{aro}}/C_{\text{quat-sub}}$ peut être interprétée par trois réactions principales de craquage :

- la réaction de désalkylation
- la réaction de craquage de structures aromatiques adjacentes
- la réaction d'élimination de la partie naphténiqne des naphténo-aromatiques.

La ci-dessous schématise les trois réactions concernées :

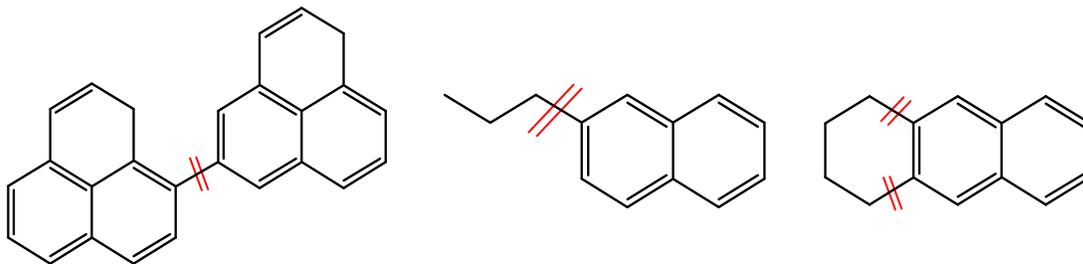


Figure 64 : Les trois principales réactions de craquage ayant une influence sur la rapport $CH_{\text{aro}}/C_{\text{quat-subst}}$

- **Le rapport CH_2/CH_3**

Le rapport CH_2/CH_3 donne une indication sur la longueur de chaîne moyenne. Plus celui-ci est élevé, plus la longueur de chaîne moyenne est importante.

- **Les indices de substitution et de condensation**

Ces indices se calculent uniquement à partir des données des carbones aromatiques

Indice de substitution :
$$SI = \frac{C_{\text{quat.subst.}}}{C_{\text{aro.total}} - C_{\text{quat.cond.}}}$$

Indice de condensation :
$$CI = \frac{C_{\text{aro.total}} - C_{\text{quat.cond.}}}{C_{\text{aro-total}}}$$

Méthodologie RMN solide

Certains composés pétroliers lourds posent de vrais problèmes de solubilisation ou de stabilité dans les solvants. La formation d'agrégats, de précipités peuvent perturber les analyses et donc fausser les résultats quantitatifs obtenus par ces techniques d'édition de spectres. Afin de s'affranchir de ces problèmes, nous utiliserons des techniques de RMN solide que nous appliquerons spécifiquement à l'analyse d'asphaltènes et de pré-asphaltènes de charbon.

Dans la littérature de nombreux travaux portent sur la mise au point de séquence impulsionnelle pour obtenir des informations quantitatives à partir de spectres ^{13}C . Les techniques les plus souvent utilisées sont la polarisation croisée associée à la rotation à l'angle magique (CPMAS) et le déphasage dipolaire combiné à la polarisation croisée (DD-CPMAS). Ces techniques permettent d'obtenir les informations suivantes :

- le facteur d'aromaticité des molécules dans l'échantillon : carbones aromatiques / carbones aliphatiques
- le rapport de carbones protonés aromatiques / carbones quaternaires aromatiques

La discrimination entre carbones primaires, secondaires, tertiaires ou même quaternaires au sein des groupements aliphatiques est plus délicate pour des mélanges complexes de molécules comme les asphaltènes. Ces techniques ainsi que différentes adaptations séquentielles existent et sont appliquées dans la détermination structurale de solide tels que des polymères. Cependant, du fait de la complexité de nos mélanges et des limites technologiques du spectromètre, nous n'avons pas engagé d'essais de caractérisations des ces carbones aliphatiques.

Les principales interactions observées en RMN solide et sa spécificité sont décrites dans l'Annexe II

Méthodes quantitatives RMN Solide ^{13}C

Technique de rotation à l'angle magique : MAS (Magic Angle Spinning) ou SPMAS (Single Pulse Magic Angle Spinning)

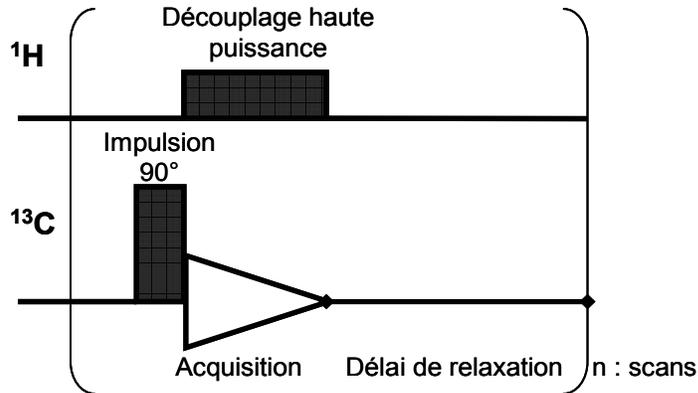


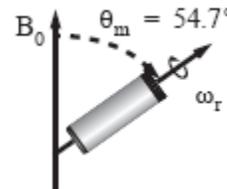
Figure 65 : Séquence d'acquisition RMN : MAS – Magic Angle spinning

La rotation à l'angle magique permet d'éliminer toutes les interactions magnétiques nucléaires qui dépendent de $(3\cos^2\theta - 1)$. θ est l'angle entre le champ magnétique statique et la position du rotor contenant l'échantillon à analyser.

$$3\cos^2\theta - 1 = 0 \text{ quand } \theta = 54,7^\circ \text{ ou } 54^\circ 44'$$

Ces interactions sont :

- les interactions dipolaires
- l'anisotropie de déplacement chimique
- les interactions quadripolaires



Cependant, la vitesse de rotation de l'échantillon sur lui-même doit être suffisamment grande pour éliminer les interactions résiduelles.

Le découplage haute puissance appliqué sur les protons lors de l'acquisition permet d'éliminer les interactions internucléaires tels que les couplages scalaires : J (faibles $\sim < 200\text{Hz}$) et surtout les couplages dipolaires (importants jusqu'à 50KHz).

Cette séquence est la technique de référence si on veut quantifier le nombre et le type de carbones d'une molécule ou d'un mélange. Cependant, plusieurs inconvénients rendent cette expérience peu commode à utiliser.

- faible sensibilité de la technique due à la faible abondance du carbone ^{13}C (1%)
- très long temps de relaxation : certains types de carbones (carbones quaternaires notamment) ont des temps de relaxation T_1 très longs (plusieurs dizaines de secondes). Le temps de récupération entre chaque impulsion doit être suffisamment long pour que tous les types de carbones soit revenus à leur état relaxé pour que le spectre soit quantitatif.

- Le découplage haute puissance sur la voie proton provoque des distorsions de la ligne de base, difficiles à éliminer.

Les expériences MAS sont réalisées sur les échantillons d'asphaltènes de charbon qui ont été caractérisés par RMN haute résolution préalablement. On appliquera les mêmes conditions expérimentales pour analyser les préasphaltènes, fractions insolubles donc non caractérisables par RMN haute résolution.

Technique de polarisation croisée avec rotation à l'angle magique : CPMAS – détermination de l'aromaticité des asphaltènes.

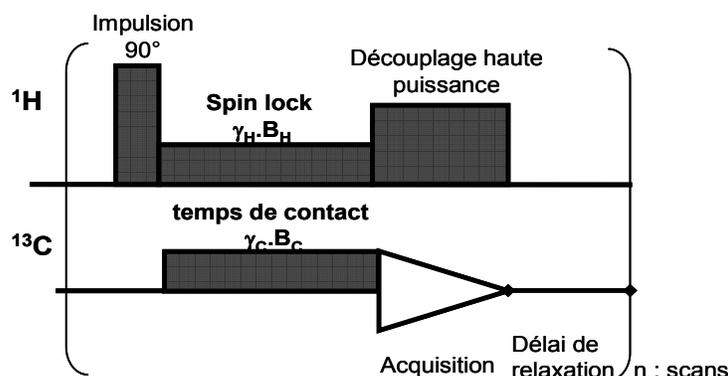


Figure 66 : Séquence d'impulsion RMN en CPMAS

La technique de polarisation croisée (CPMAS) est une technique fréquemment employée en RMN solide, notamment pour caractériser des noyaux peu sensibles ou faiblement abondants. Ces noyaux tels que le ^{13}C ou le ^{29}Si , doivent être entourés de noyaux sensibles et abondants tels que le ^1H ou le ^{19}F

Cette technique permet d'augmenter l'aimantation d'un noyau peu abondant (^{13}C) grâce à la plus forte capacité de polarisation d'un noyau abondant (^1H) et amène ainsi un gain en sensibilité de la détection RMN

Durant la séquence CPMAS, et juste après la première impulsion proton qui permet de créer une polarisation de ces protons, deux champs radiofréquences sont maintenus à la fois sur les protons (appelé *spin lock*) et sur les noyaux de carbones, selon les conditions dites de Hartmann-Hahn définie dans l'équation :

$$\gamma_{\text{H}} \cdot B_{\text{H}} = \gamma_{\text{C}} \cdot B_{\text{C}} \pm k \cdot \nu$$

Où γ_C et γ_H sont les rapports gyromagnétiques du proton et du carbone respectivement

B_H et B_C sont les champs radiofréquences appliqués sur chaque voie

ν : Fréquence de rotation de l'échantillon (Hz)

k : nombre entier

La durée d'application des champs est appelée **temps de contact**. Durant ce temps, la polarisation des protons est transférée sur les carbones. Ce transfert est d'autant plus efficace que les conditions de Hartmann-Hahn sont bien réglées.

Ce transfert de polarisation est basé sur l'interaction dipolaire (spatiale) entre les 2 noyaux mis en jeu. Le taux de transfert dépend de la force de cette interaction :

- si le couplage dipolaire $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ est fort, le transfert sera d'autant plus rapide.
- une proximité rapprochée des 2 noyaux favorise aussi ce transfert.

Techniquement, les conditions de Hartmann-Hahn sont ajustées en fixant la puissance du champ radiofréquence (RF) appliquée aux protons et en variant la puissance du champ RF appliquée au carbones.

Les avantages de cette technique sont multiples :

- **Les délais de récupération plus courts entre chaque impulsion-acquisition** : En effet, la relaxation mise en jeu en polarisation croisée est celle du noyau abondant (^1H) et non pas celle du carbone. Celle-ci est beaucoup plus rapide que celle du carbones ($T_1(^1\text{H}) \ll T_1(^{13}\text{C})$) ce qui permet de raccourcir le temps d'analyse ou d'accumuler plus d'acquisitions pour un spectre.

- **Un gain en sensibilité** qui correspond au rapport des rapports gyromagnétiques des deux noyaux : ($\gamma_H/\gamma_C \sim 4$, pour les noyaux ^1H et ^{13}C)

- **Absence de signaux de sonde**

- **Elle permet potentiellement de discriminer les types de noyaux** : en effet les signaux des noyaux de carbones proches de protons seront plus intenses que les carbones non protonés. Cette dernière propriété permet aussi de

- **Déterminer la connectivité ou la proximité des noyaux dans les solides.**

Le principal inconvénient de cette technique est la **perte de la quantitatativité** par rapport à un spectre MAS classique.

Dans cette étude nous allons essayer de mettre au point des expériences CPMAS dont la quantification se rapproche au maximum de celle des expériences MAS, en jouant sur

les paramètres contrôlant le transfert de la polarisation entre les protons et les noyaux de carbones. Nous allons ainsi comparer la quantification des deux méthodes MAS et CPMAS appliquées aux asphaltènes et pré-asphaltènes, en se basant sur le facteur d'aromaticité calculé à partir des spectres.

Technique de déphasage dipolaire DD-MAS – détermination du taux de carbones quaternaires des asphaltènes.

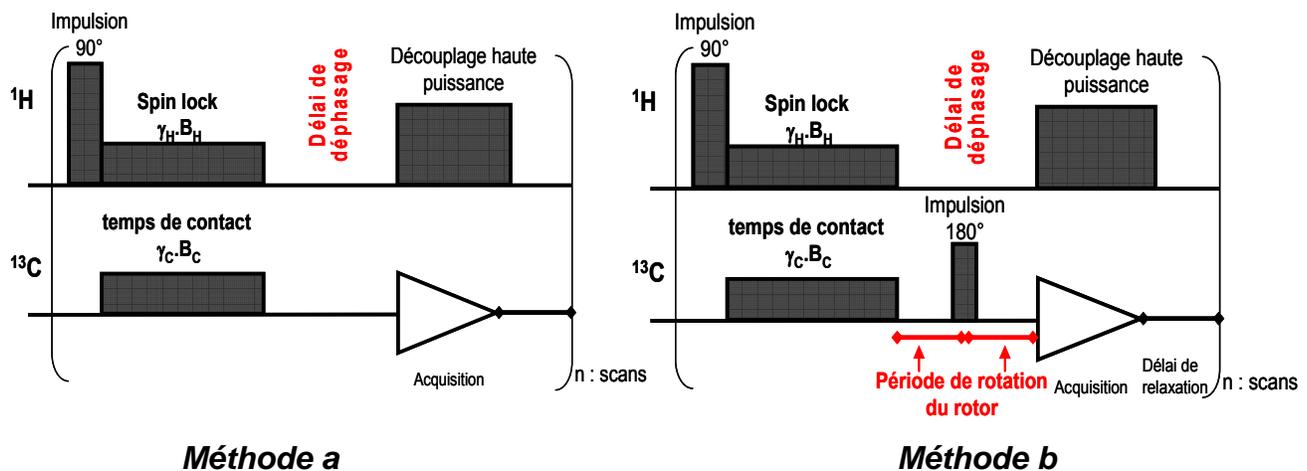


Figure 67 : Séquence d'impulsion RMN de déphasage dipolaire : CP-DD-MAS

Une modification assez simple sur la séquence de polarisation croisée permet de différencier les carbones quaternaires des carbones liés à des protons. Durant le délai placé entre la fin du temps de contact et le début du découplage haute puissance des protons, la magnétisation des carbones ayant une fort couplage avec des protons décroît très rapidement contrairement à celle des carbones faiblement couplés à des protons.

Cette technique porte différentes appellations et abréviations :

- NQS (*non quaternary suppression*)
- ID (*interrupted decoupling*)
- **DD (*dipolar dephasing*)**

La durée de déphasage peut être choisie de façon à éliminer totalement la magnétisation des groupements CH et CH₂ alors que celle des carbones quaternaires ou des groupes carbonyles ne sera que peu affectée. Le signal des groupements

aliphatiques CH₃, ayant un couplage dipolaire hétéronucléaire faible dû à la rotation interne du groupement sur lui-même, est rarement supprimé.

Des temps de 30 à 50 microsecondes sont appliqués lorsque la fréquence de rotation de l'échantillon est comprise entre 3 et 6kHz. Pour des fréquences de rotation plus élevées, les couplages dipolaires hétéronucléaires (¹H – ¹³C) sont plus forts, la durée du déphasage doit être allongée. Les durées de déphasage des différents types de carbones sont de l'ordre de 200μs pour les carbones quaternaires, 80μs pour les CH₃, et 20μs pour les CH₃ et CH

La méthode (b) est une méthode de refocalisation de l'aimantation par une impulsion à 180° synchronisée avec la vitesse de rotation du rotor, elle permet un meilleur phasage du spectre.

De façon à pouvoir estimer la quantité de carbones quaternaires par rapport à la totalité des carbones, il est impératif d'obtenir deux spectres :

- le premier « spectre plein » qui montre tous les carbones,
- le second « déphasé » qui montre uniquement les carbones quaternaires.

On pourra, par soustraction du « spectre plein » avec le spectre « déphasé » obtenir les carbones protonés.

Expérimentalement, ceci se fait en utilisant strictement la même séquence, mais en découplant les protons pendant le délai de déphasage pour le « spectre plein » et en coupant le découplage pendant le délai pour le spectre « déphasé »

Dans le cas de nos échantillons d'asphaltènes et de pré-asphaltènes, nous utiliserons cette technique pour caractériser plus finement les types de carbones aromatiques présents dans les solides (C_{quat,aro} et CH_{aro}). La présence de signaux dus aux CH₃ empêche l'estimation des carbones aliphatiques.

2.2 Méthodologie SEC

La séparation des molécules contenues dans les produits pétroliers lourds, résidus de distillation, asphaltènes ou liquéfiats de charbon en fonction de leur volume hydrodynamique est une technique très souvent utilisée de part sa facilité de mise en œuvre. Néanmoins, plusieurs difficultés et limitations ont été mises en évidence dans la littérature pour ces mélanges d'hydrocarbures.

La spécificité des mélanges, leurs caractéristiques physico-chimiques (solubilité, aromaticité, formes, tailles et volume hydrodynamiques des molécules) sont des paramètres dont il faut tenir compte.

Choix du solvant

Le choix du solvant d'élution du système chromatographique est un sujet controversé dans la littérature sur la caractérisation d'asphaltènes par SEC. En effet la distribution des poids moléculaires obtenus par SEC peut être fortement influencée par le choix du solvant d'élution. (tétrahydrofurane (THF), N-méthyl pyrrolidinone (NMP), mais aussi benzène, toluène, chloroforme ou mélanges THF/triéthylamine, THF/méthanol, etc).

Dans le cas spécifique des asphaltènes, le solvant est choisi en fonction de sa polarité et de sa force de solvation, car ces molécules forment très facilement des agrégats.

Dans la littérature, deux propositions s'opposent quant au choix et à l'utilisation des solvants et à leurs effets sur la distribution de poids moléculaires [37].

Le système utilisant le THF est amplement rencontré dans les publications mais Kandiyoti et coll. propose d'utiliser le NMP et conteste vivement l'utilisation du THF[38].

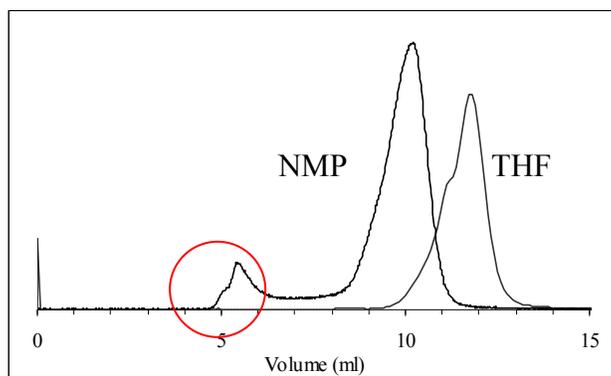


Figure 68 : Elugramme d'un charbon liquéfié obtenu avec un système NMP et un système THF [38]

Les élugrammes et les distributions massiques obtenues en phase NMP, sont toutes bimodales, c'est-à-dire qu'elles présentent toutes un pic en début d'élugramme. Celles obtenues en phase THF ne montrent pas ces mêmes pics en début d'élugramme mais la distribution principale est déplacée vers les temps de rétention plus long (donc des masses plus faibles).

L'exploitation de ces élugrammes mène leurs auteurs à des interprétations tout à fait différentes voire opposées quant aux masses moléculaires, et aux structures des asphaltènes étudiés.

Utilisation du NMP

Le principal reproche fait à l'utilisation du THF ou de la pyridine est que la force de solvation de ces solvants est insuffisante pour dissoudre les molécules mêmes à faible concentration. Ceci provoque la précipitation de composés polaires ou de tailles très importantes dans le système chromatographique et les rendraient inobservables lors de la détection d'où l'absence du pic en début d'élugramme). De plus, la faible solvation des asphaltènes dans ces solvants rend les interactions avec la phase stationnaire de la colonne plus importantes et conduit ainsi à des temps de rétention plus longs (donc des poids moléculaires plus faibles)

Les pics en début d'élugramme (et en dehors de la zone de linéarité du système chromatographique) sont d'après lui, des molécules de très grand poids moléculaires ayant des structures tridimensionnelles contrairement aux structures planes ou quasi planes des molécules qui éluent plus tardivement.

Kandiyoti et coll. montrent par des techniques de détection par spectrométrie de masse (Maldi-MS) [39, 40] que la calibration par des étalons polystyrène donne des résultats en poids moléculaires acceptables. Pour ceci, il a réalisé un fractionnement d'échantillon de charbon par SEC préparative, et a comparé les masses obtenues pour les différentes fractions par SEC (Polystyrène) et par Maldi-MS.

Utilisation du THF

En 2006, Mullins et coll.[41, 42] propose des interprétations différentes des articles de Kandiyoti et de ces propres travaux sur le sujet [43].

Mullins remet en cause le choix du solvant NMP pour des raisons de floculations, d'agrégaions et d'auto-assemblages des molécules d'asphaltènes. La distribution bimodale montrée par Kandiyoti et coll. (avec du NMP ou avec du toluène) est due à des agrégats d'asphaltènes [44], ce qui aboutit à des distributions massiques proches de 10^6 g/mol pour ces agrégats et à des molécules proches de 10^3 g/mol lorsqu'elles ne sont pas agrégées. Preuve en est, que lors de l'utilisation de THF, les distributions ne montrent aucunes molécules « géantes », et que par conséquent le THF est un bien meilleur solvant pour les asphaltènes.

Dans la plupart des travaux publiés, le THF est utilisé en tant que solvant d'élution et de dissolution des échantillons. C'est un solvant idéal pour dissoudre les molécules apolaires (fractions pétrolières légères). Mais de nombreux auteurs montrent ou signalent des phénomènes d'agrégaion des ces molécules, qui perturbent l'interprétation des résultats sur ces types de molécules.

Phénomènes d'agrégaion des asphaltènes : solubilité des asphaltènes.

Les phénomènes d'association, d'agrégaion de molécules sont plus ou moins favorisés selon le solvant utilisé, la concentration des asphaltènes, la température[27].

La nature même des molécules d'asphaltènes (archipel ou continental) influe sur ces phénomènes. Ainsi les asphaltènes de charbons plus petits et contenant moins de chaînes alkyles substituées sur les systèmes aromatiques se comportent différemment que les molécules d'asphaltènes de pétrole.

L'agrégaion et la solubilité de ces molécules sont balancées par les effets de différentes interactions intramoléculaires mais surtout intermoléculaires :

- attractions de type Van Der Waals des systèmes aromatiques (liaison $\pi-\pi$)

- répulsions stériques des chaînes alkyles
- attractions électrostatiques dues à la polarité des molécules (présence d'hétéro éléments et de métaux complexés)

Choix des étalons de calibrations

L'utilisation d'étalons de calibration est nécessaire pour calibrer le temps de rétention des composés en fonction des masses molaires. Cependant le choix de la nature de ces étalons est souvent discuté[45]

Idéalement, la structure moléculaire des étalons doit être proches des structures moléculaires des composés du mélange, de façon à subir les mêmes mécanismes de séparation. Ainsi les distributions massiques des échantillons analysés s'ajustent sensiblement aux masses réelles. Par contre ceci est un peu plus problématique dans le cas de fractions pétrolières lourdes et surtout des extraits d'asphaltènes de charbon ou de pétroles.

La majorité des travaux publiés utilisant la SEC sur des produits lourds mentionne une calibration faite avec des étalons de polystyrène. Néanmoins, certains auteurs montrent que les masses trouvées avec des étalons PS ne sont pas représentatives des « vraies » masses molaires des molécules du mélange.

1. Hansen et coll.[44] ont comparé les courbes de calibrations avec des étalons PS/THF et PS/NMP. Sur ces deux calibrations, il a porté les poids moléculaires de différents hydrocarbures polycycliques (PAH) qui sont représentatifs de structures moléculaires présents dans les asphaltènes autres résidus lourds (naphtalène, phénanthrène, fluorène, fluoranthene, Benz(a)anthracene, benzo(b)fluorene, coronene)

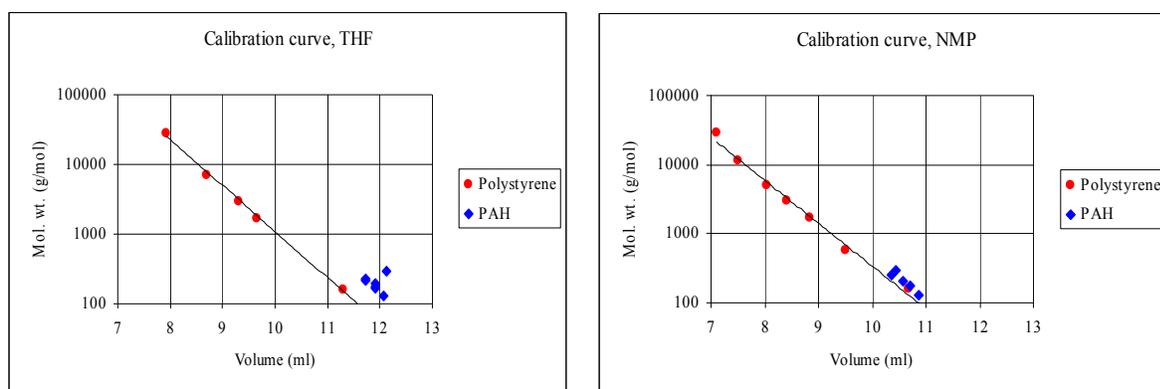


Figure 69 : Calibration comparative d'étalons de polystyrène et d'hydrocarbures polycycliques dans du THF ou du NMP [44]

Dans le cas des PAH, les masses trouvées sont plus proches des masses équivalentes PS lorsqu'on utilise un système PS/NMP plutôt que le système PS/THF.

2. Afin de tenir compte de la différence de structure moléculaire et donc de rétentions différentes entre étalons PS et asphaltènes Rietjens et coll. [46] propose une alternative de calibration. Il se base sur des travaux réalisés par Reerink et Lijzenga [47] qui ont corrélés les volumes d'élution des asphaltènes à ceux des polystyrènes. Les distributions en poids moléculaires des échantillons sont ainsi corrigées par la fonction suivante de façon à tenir compte des différences de volumes hydrodynamiques :

Fonction de correction de la calibration PS : $\log(MM_{PS}) = -1.157xV_e + 7.182$

Correction of molecular weights according to Reerink and Lijzenga

Molecular weight calibration curve	Molecular weight corrected according to Reerink and Lijzenga
250	201
500	545
1000	1479
2000	4013
5000	15,015

Tableau X : Tableau d'équivalence de masses moléculaires des asphaltènes [46]

Malgré ce facteur de correction, l'auteur rapporte aussi des différences de temps d'élution des composés aromatiques et asphaltènes : A masse molaire identique, les

composés péricondensés (pyrène et coronène) éluent plus tardivement que les composés catacondensés (naphtalène et anthracène).

Choix des colonnes : Interactions avec la phase stationnaire.

La phase stationnaire des colonnes SEC pour des applications de séparation de produits pétroliers, est en général constituée de billes de polymères de poly-(styrène-divinylbenzene). Ces phases ne s'avèrent malheureusement pas inertes lors de la séparation de molécules de types asphaltènes. De nombreuses publications évoquent des phénomènes d'adsorption de molécules sur les phases stationnaires ce qui a pour effet de retenir plus longtemps ces molécules dans le système chromatographique et donc d'obtenir des masses plus faibles. La distribution massique globale de l'échantillon s'en trouve ainsi faussée.

Conclusions

Les masses moléculaires moyennes des asphaltènes trouvées dans la littérature sont très variées et disparates, en fonction du système solvant / étalon et du type de détection utilisés dans les systèmes chromatographiques.

L'interprétation et l'exploitation des élugrammes d'échantillons d'asphaltènes sont très ardues, certains auteurs estiment que la SEC n'est pas une technique appropriée pour l'analyse quantitative des tailles et distributions des asphaltènes[48]

Conditions utilisées : (Voir partie I)

- Solvant : THF

Bien que le THF entraîne des phénomènes d'agrégation de molécules, ce solvant possède le meilleur pouvoir de solvatation des produits pétroliers lourds.

- Détecteurs : RID
- Etalons de calibration : kit de calibration de polystyrène

3 Analyses de Résidus sous vide (RSV) et des asphaltènes de pétroles.

Dans cet exemple nous montrerons les résultats d'analyses RMN et SEC d'un résidu sous vide avant et après hydroconversion dans un réacteur « slurry ».

Dans un second exemple, nous ciblerons les analyses effectuées sur les asphaltènes extraits de la charge RSV convertie en lit bouillonnant.

3.1 Analyses de RSV convertis par procédé « slurry » (catalyseur dispersé)

L'objectif de la conversion est de réduire sensiblement les masses moléculaires et par conséquent les températures d'ébullition des composés de ces charges, de façon à pouvoir les valoriser et les retraiter dans d'autres procédés de raffinage.

Les réactions de conversion sont effectuées en autoclave sous 120bars (introduit à température initiale ambiante) d'hydrogène. Le catalyseur est mélangé à la charge sous sa forme précurseur : le naphthénate de molybdène ([Mo] = 600ppm) La température de réaction est de 430°C et est maintenue pendant 1h.

Les caractéristiques physico-chimiques du résidu initial de type Safaniya sont résumées dans le tableau suivant :

Densité à 15°C	1.055
CCR: (%pds) Conradson Carbon residue	25.61
Ni (ppm)	70
V (ppm)	215
N (ppm)	1529
S (%pds)	5.58
Saturés (%pds)	85.4
Aromatiques (%pds)	
Résines (%pds)	
Asphaltènes C7 (%pds)	14.6
Coupe 540°C ⁺ (%pds)	95

Tableau XI: Composition du résidu sous vide n°1

En fin de réaction, les taux de conversion atteints lors de ces essais sont de l'ordre de 50% de fraction de 500°C+ converties en fraction 500°C-.

Analyses RMN ^{13}C du résidu sous vide

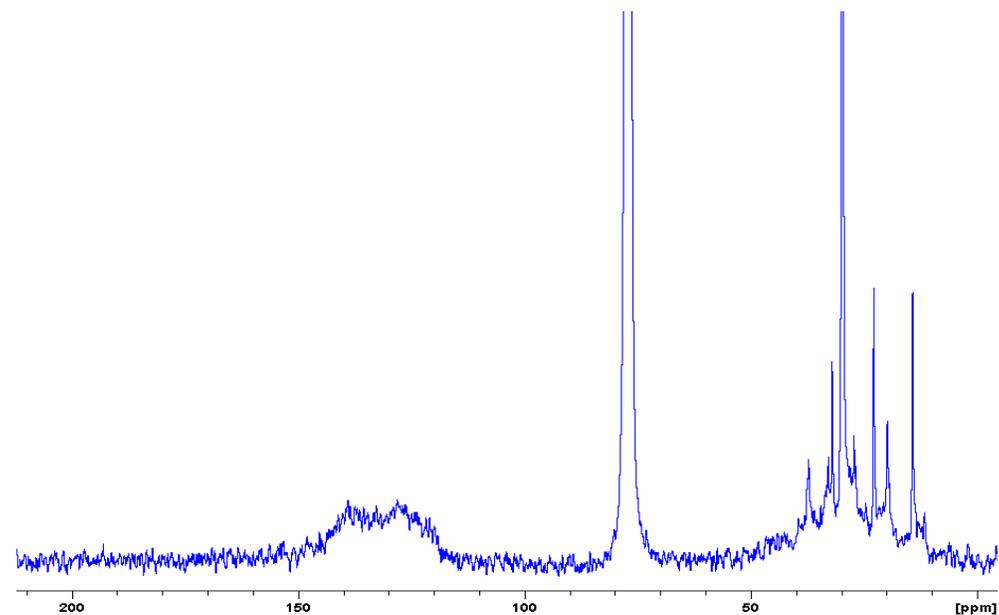


Figure 70 : Spectre ^{13}C du RSV n°1 avant conversion

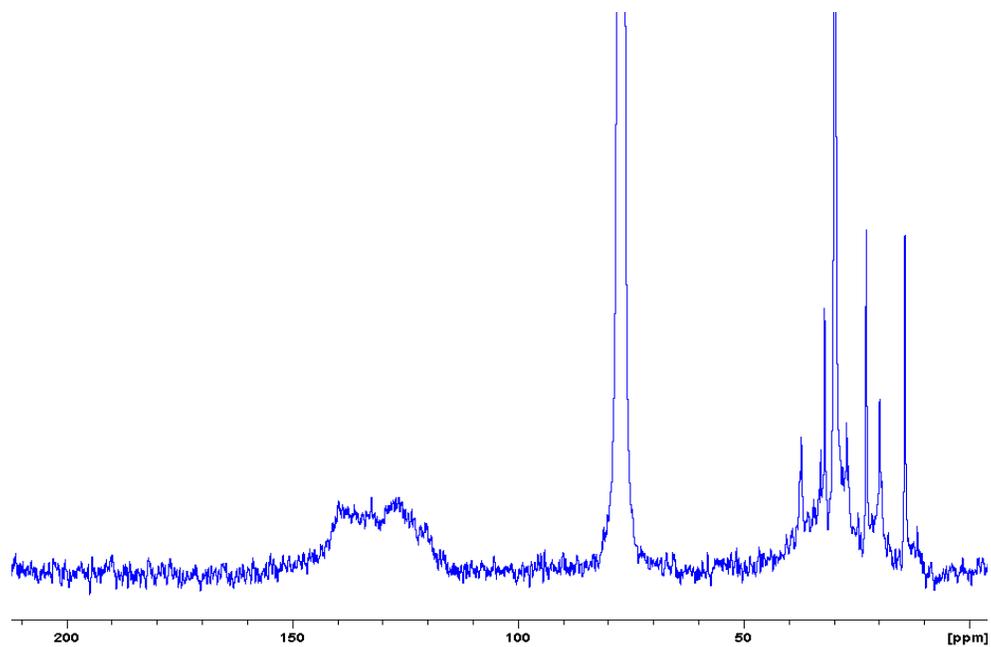


Figure 71 : Spectre ^{13}C du RSV n°1 après conversion

RSV				RSV converti			
carbone	%		%	carbone	%		%
C_{aromatiques}	37.8	C_{quat.cond.}	12.0	C_{aromatiques}	37.4	C_{quat.cond.}	9.0
		C_{quat.subst.}	13.5			C_{quat.subst.}	13.4
		CH_{aro}	12.3			CH_{aro}	15.0
C_{aliphatiques}	62.2	CH₃	9.8	C_{aliphatiques}	62.6	CH₃	11.3
		CH₂	36.5			CH₂	34.7
		CH	13.0			CH	12.8
		C_{quat.}	3.0			C_{quat.}	3.7

Tableau XII : Résultats RMN du RSV n°1

Les analyses RMN détaillées ne montrent pas beaucoup de changements dans les types de carbones des résidus après conversion. Le spectres sont sensiblement les mêmes On note une légère augmentation du taux d'hydrogénation des carbones aromatiques.

indices	RSV	RSV converti
Facteur d'aromaticité	0,61	0,60
CH_{aro}/C_{quat.subst.}	0,91	1,12
Indice de substitution : SI	0,52	0,47
Indice de condensation : CI	0,68	0,76
CH₂/CH₃	3,72	3,07

Tableau XIII : Indices calculés du RSV n°1

Néanmoins les indices définis d'après les rapports des types de carbones traduisent les réactions chimiques qui s'opèrent durant la conversion telles que :

- L'hydrogénation des cycles aromatiques
- La diminution de la longueur des chaînes alkyles aliphatiques : ceci implique des coupures de chaînes
- Ces coupures de chaînes alkyles sont aussi visibles par la diminution du taux de substitution des cycles aromatiques.

Ces indicateurs restent cependant muets sur la taille des molécules converties, c'est pour cela que la distribution massique établie par SEC est complémentaire à tous ces résultats.

Analyses SEC des résidus avant et après conversion

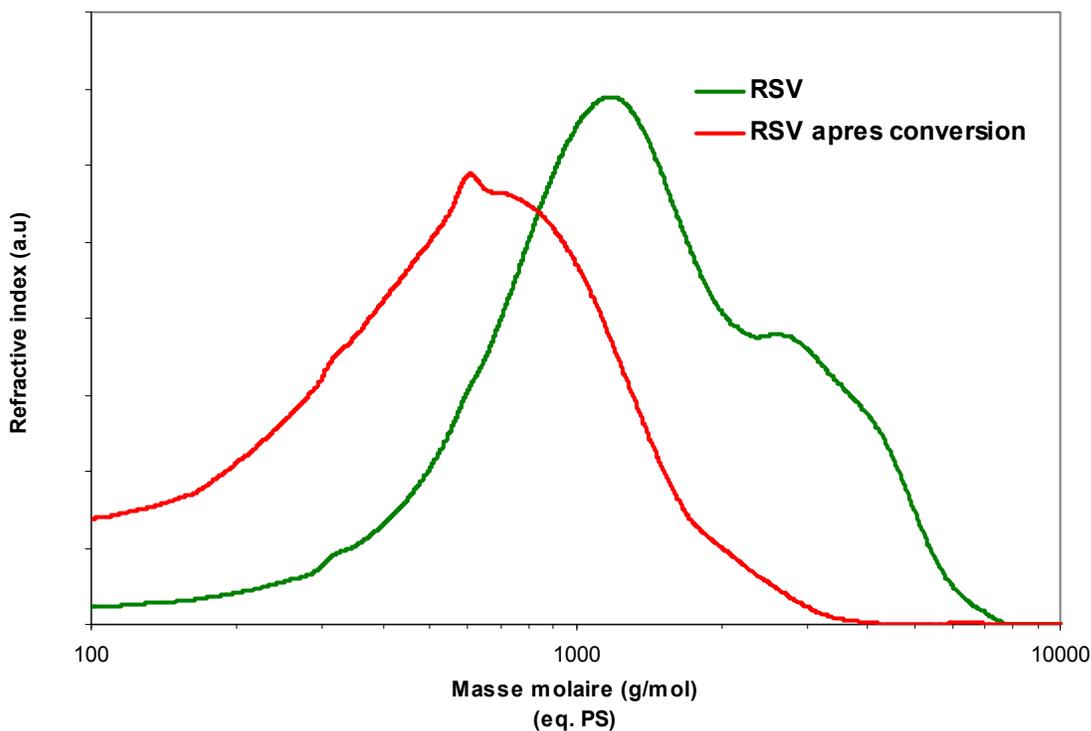


Figure 72 : Distributions massiques du RSV n°1 avant et après conversion

Contrairement aux analyses RMN, les distributions massiques des résidus sont notablement différentes. Après conversion, les masses moyennes en nombre et en poids moléculaires sont sensiblement plus faibles.

Temps de réaction	Conversion des 500+ * (%pds)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	polydispersité
Charge	0	1687	985	1.71
1h	50	693	414	1,54

Tableau XIV : tableau des distributions massiques après conversion du RSV n° 1

3.2 Analyses d'asphaltènes extraits de RSV convertis en lit bouillonnants

Sur ce second exemple, le résidu étudié est un peu plus « léger » que dans le premier exemple. Nous montrerons les effets de la conversion sur les molécules les plus lourdes et réfractaires au traitement que sont les asphaltènes. Ces fractions sont extraites des résidus avant et après conversion

La conversion de ce second résidu est réalisée dans un réacteur en lit bouillonnant dans les conditions suivantes : 2h de réaction à 430°C sur un catalyseur NiMo/Al₂O₃ (4,5%poids de NiO et 10%pds de MoO₃) sulfurés sous pression d'hydrogène.

La charge étudiée dans cet exemple est un résidu sous vide RSV Safaniya dont les caractéristiques physico-chimiques et la composition sont les suivantes :

Densité à 15°C	1,0277
CCR: (%pds) Conradson Carbon residue	20,14
Ni (ppm)	42,3
V (ppm)	143,2
N (ppm)	3724
S (%pds)	4,94
Saturés (%pds)	11,2
Aromatiques (%pds)	40,3
Résines (%pds)	33,9
Asphaltènes C7 (%pds)	12,4
Coupe 520°C ⁺ (%pds)	83,97

Tableau XV : Composition du Résidu sous vide n°2

Le taux de conversion en fin d'essai est de 85% de charge 520°C⁺, convertie en 520°C⁻. Dans ces conditions 79% des molécules asphaltènes sont converties.

Les analyses RMN haute résolution obtenues par la technique d'édition de spectres ¹³C et par RMN ¹³C quantitative montrent une différence plus significative en matière de composition structurale des molécules que dans l'exemple précédent. Les conditions expérimentales et la charge initiale RSV ne sont pas identiques.

Les asphaltènes sont extraits de ces charges initiales ou converties par précipitation puis sont analysés par RMN haute résolution. Les asphaltènes de pétrole ne posent pas de problème de solubilité dans le chloroforme.

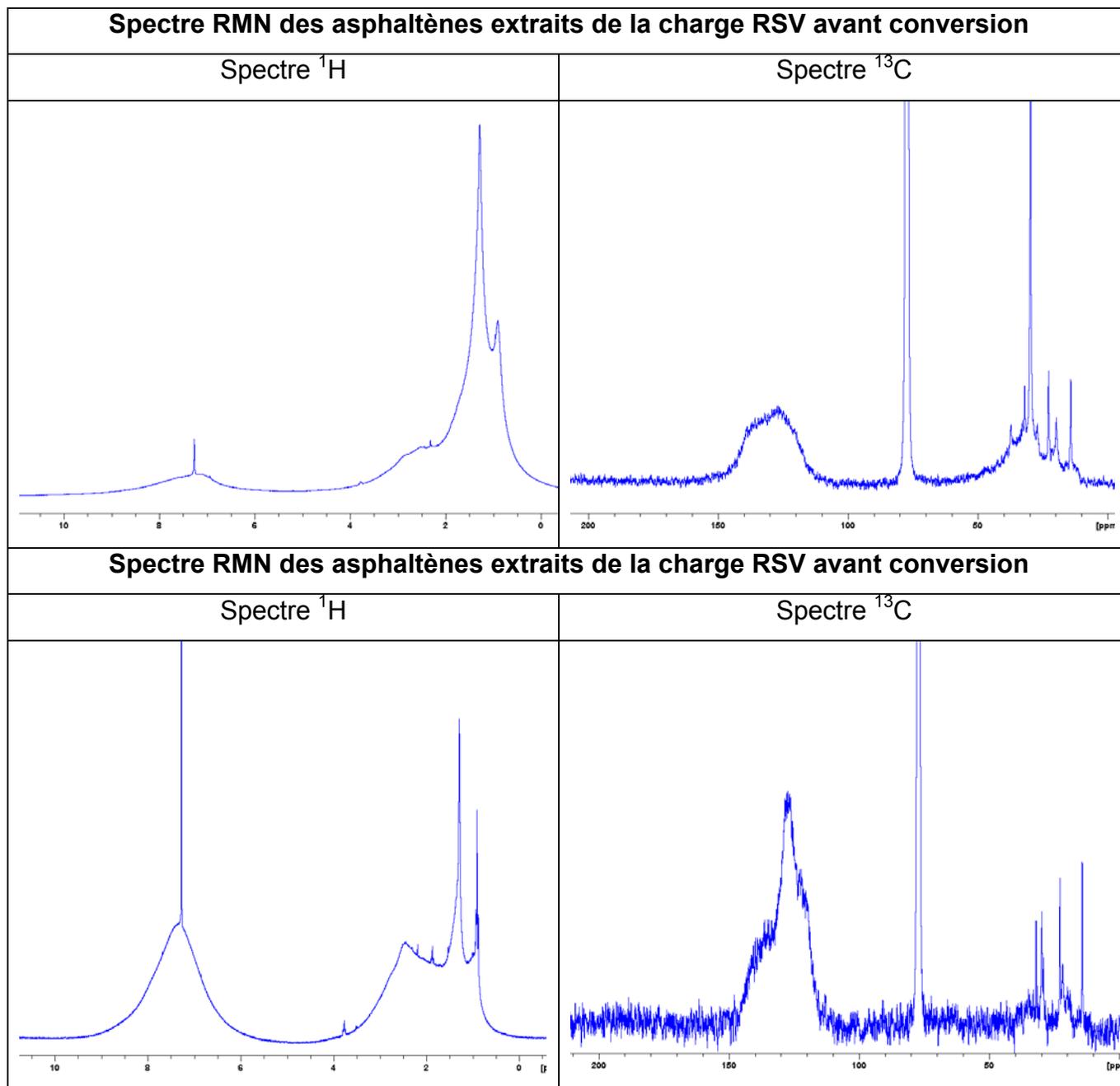


Figure 73 : Spectre RMN des asphaltènes extraits du RSV n°2

Asphaltènes de RSV				Asphaltènes de RSV converti			
carbone	%		%	carbone	%		%
C_{aromatiques}	49	C_{quat.cond.}	18	C_{aromatiques}	85	C_{quat.cond.}	30
		C_{quat.subst.}	22			C_{quat.subst.}	24
		CH_{aro}	10			CH_{aro}	31
C_{aliphatiques}	51	CH₃	10	C_{aliphatiques}	15	CH₃	5
		CH₂	33			CH₂	8
		CH	8			CH	2
		C_{quat.}	0			C_{quat.}	0

Tableau XVI : Résultats RMN des asphaltènes extraits de la charge

Les spectres et les compositions structurales tirées de la série d'analyses RMN ¹³C, montrent une évolution notable des molécules de la fraction asphaltènes. Celles-ci sont donc très affectées par le procédé de conversion auquel a été soumis le RSV.

indices	Asphaltènes de RSV	Asphaltènes de RSV convertis
Facteur d'aromaticité : C_{aro}/C_{ali}	0,96	5,6
CH/C_{quat.subst.}	0,45	1,29
Indices de substitution : SI	0,71	0,44
Indices de condensation : CI	0,63	0,65
CH₂/CH₃	3,3	1,6

Tableau XVII : Indices RMN calculés des asphaltènes extraits du RSV n°2

Les indicateurs de comparaison calculés dans le tableau ci-dessus montrent que :

- Les asphaltènes convertis ou résiduels sont des molécules très aromatiques
- La longueur des chaînes alkyles est bien plus faible après conversion
- Le degré de substitution des cycles aromatiques est moindre, il y a donc eu une rupture de liaison des chaînes alkyles des carbones quaternaires aromatiques.

Ceci peut être mis en parallèle avec l'augmentation du nombre de carbones aromatiques protonés (CH_{aro})

- Par contre le degré de condensation des cycles aromatiques est identique : les groupements de cycles sont donc moins affectés. Il y a eu peu de réactions d'ouverture de cycles aromatiques.

Les analyses RMN amènent à penser que les molécules d'asphaltènes ont diminué en taille lors de la conversion. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique confirmera cette hypothèse sur ces asphaltènes extraits des RSV.

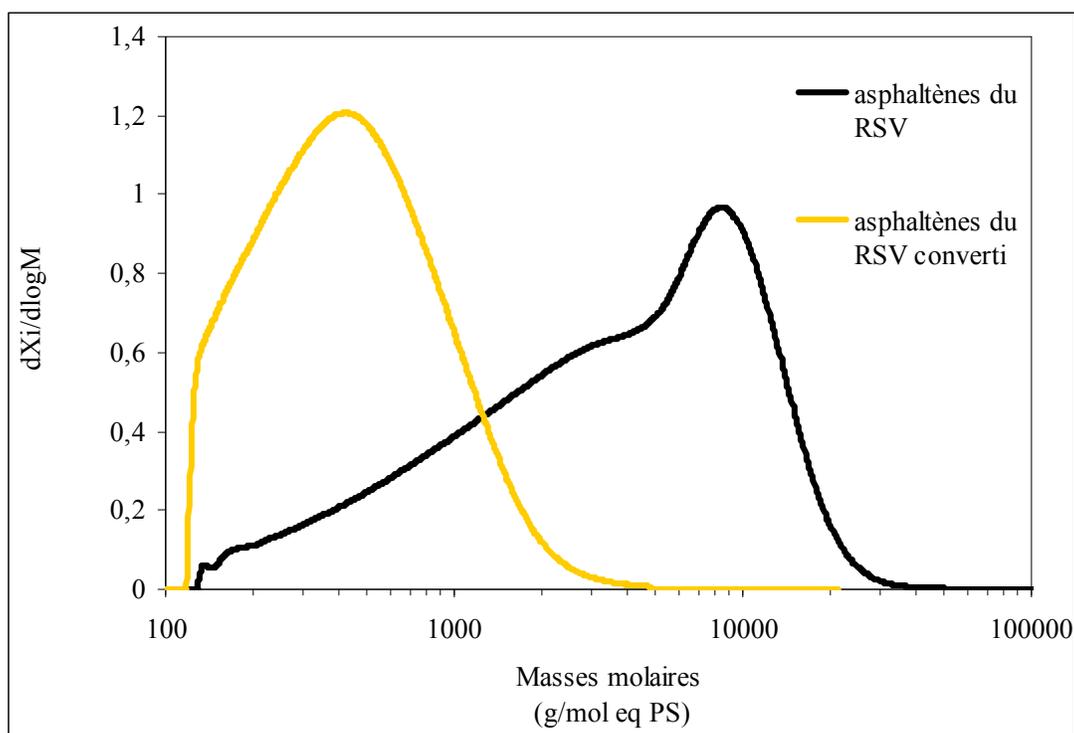


Figure 74 : Effet de la conversion sur la masse moléculaire moyenne des asphaltènes à 430°C

Temps de réaction	Conversion des 520+ * (%pds)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	polydispersité
Charge	0	5819	1823	3,2
2h	85	623	406	1,5

Tableau XVIII: Masses moléculaires moyennes du résidu n°2

* X520+ * (%pds) est le taux de conversion de en coupe 520+ c'est-à-dire en molécule ayant des températures d'ébullition supérieure à 520°C.

Les distributions en masses moléculaires des deux échantillons montrent une modification très nette de la taille des molécules après conversion. Les asphaltènes de masses initiales très importantes (jusqu'à 20000 g.mol⁻¹) sont convertis en molécules de masses moléculaires 10 fois moindres. La polydispersité après conversion est plus faible et la distribution est centrée vers 400 g.mol⁻¹, la conversion mène donc à des molécules de masses moléculaires plus homogènes. La distribution massique obtenue est comparable à celle des coupes pétrolières SRGO (Straight Run Gas Oil) recueillies en sortie de distillation atmosphérique mais non désulfurées. Cependant la structure des molécules identifiées par RMN est très éloignée de celle des molécules d'un SRGO.

4 Analyses de liquéfiats, d'asphaltènes et pré-asphaltènes de charbon

Dans ce chapitre, nous analyserons les asphaltènes et les pré-asphaltènes issus d'un liquéfiat de charbon. Ces différents composés présentent des solubilités différentes dans les solvants voire des problèmes de solubilisation. Nous serons amené à utiliser des techniques RMN à l'état solide complémentaires aux analyses décrites jusque là, afin de caractériser tous les composants et produits issus du procédé de liquéfaction.

%pds	C %	H %	O %	N %	S %
Charbon initial (bitumineux)	75-85	4-6	5-15	1-2	1-5
Liquéfiat effluent du premier réacteur	88-90	8-10	1-3	0-1	0-1
Asphaltènes	88.0	7.05	3.88	1.65	<0.2
Pré-asphaltènes	85.2	6.17	6.39	1.88	0.32

Figure 75 : Analyses élémentaires du charbon du liquéfiat et des produits extraits

On peut noter d'après l'analyse élémentaire ci-dessus que ces produits contiennent une quantité non négligeable d'oxygène. Ces composés oxygénés se trouvent majoritairement dans les molécules les plus lourdes du liquéfiat (pré-asphaltènes). Grâce à la technique de phosphitylation suivi d'un analyse RMN ³¹P, il

nous est possible de quantifier et de caractériser en partie les molécules contenant ces hétéroéléments sous forme d'OH.

Distributions massiques obtenues par SEC des constituants de liquéfiats de charbon

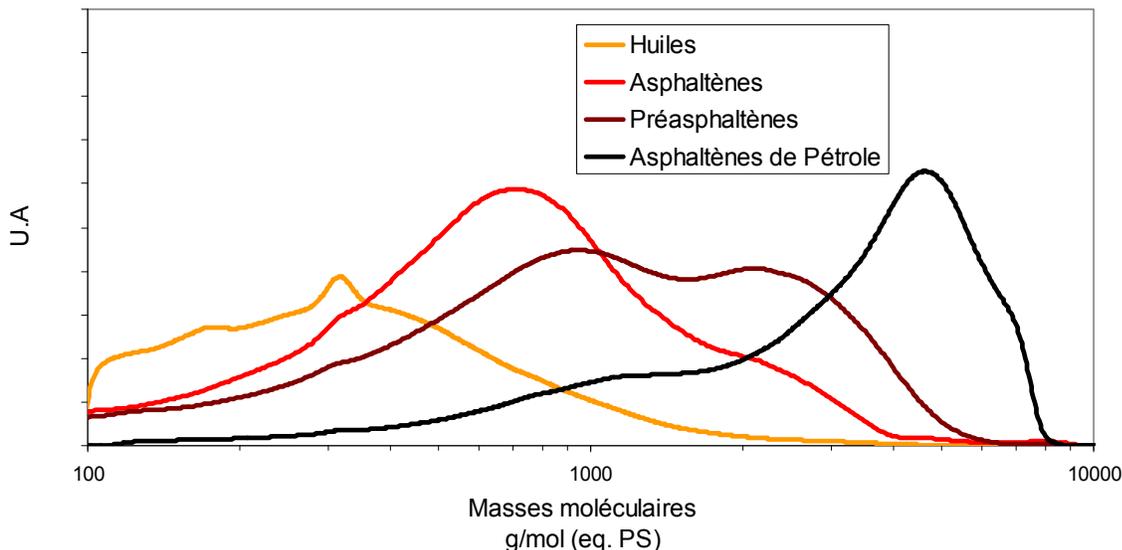


Figure 76 : distributions massiques des fractions du liquéfiate de charbon

fractions	M _w (g.mol ⁻¹)	M _n (g.mol ⁻¹)	polydispersité
Asphaltènes de charbon	874	497	1.76
Pré-asphaltènes de charbon	1439	673	2.13
Asphaltènes de pétrole	3419	1804	1.89

Tableau XIX : données de distributions massiques de extraits de liquéfiate de charbon

Les distributions en masses moléculaires des différentes fractions à caractériser montrent que les pré-asphaltènes ont les masses moléculaires les plus importantes du liquéfiate.

Contrairement aux asphaltènes de pétrole, les asphaltènes et pré-asphaltènes de charbon ont des masses moléculaires moyennes plus faibles. La structure des molécules est donc différente.

Caractérisation des fonctions oxygénées des asphaltènes et pré-asphaltènes par RMN

^{31}P

Contrairement aux asphaltènes de pétrole, les liquéfiats et tous les extraits d'asphaltènes et préasphaltènes de charbon contiennent des hétéroéléments et notamment de l'oxygène. Nous allons donc appliquer la technique de phosphorylation décrite pour les bio-huiles précédemment à ce type de composés extrait du charbon.

Préparation des échantillons :

La méthode suivie est celle décrite précédemment pour les huiles végétales :

- Une dizaine de milligrammes d'échantillon est dissout dans 200 μl de mélange pyridine/ CDCl_3 (1:1). On ajoute 100 μl de référence interne (cyclohexanol dans pyridine) et finalement le réactif de phosphorylation est ajouté (100 μl)

Pour la préparation des tubes contenant les pré-asphaltènes, la dissolution nécessite l'ajout d'une plus grande quantité de pyridine (300 μl)

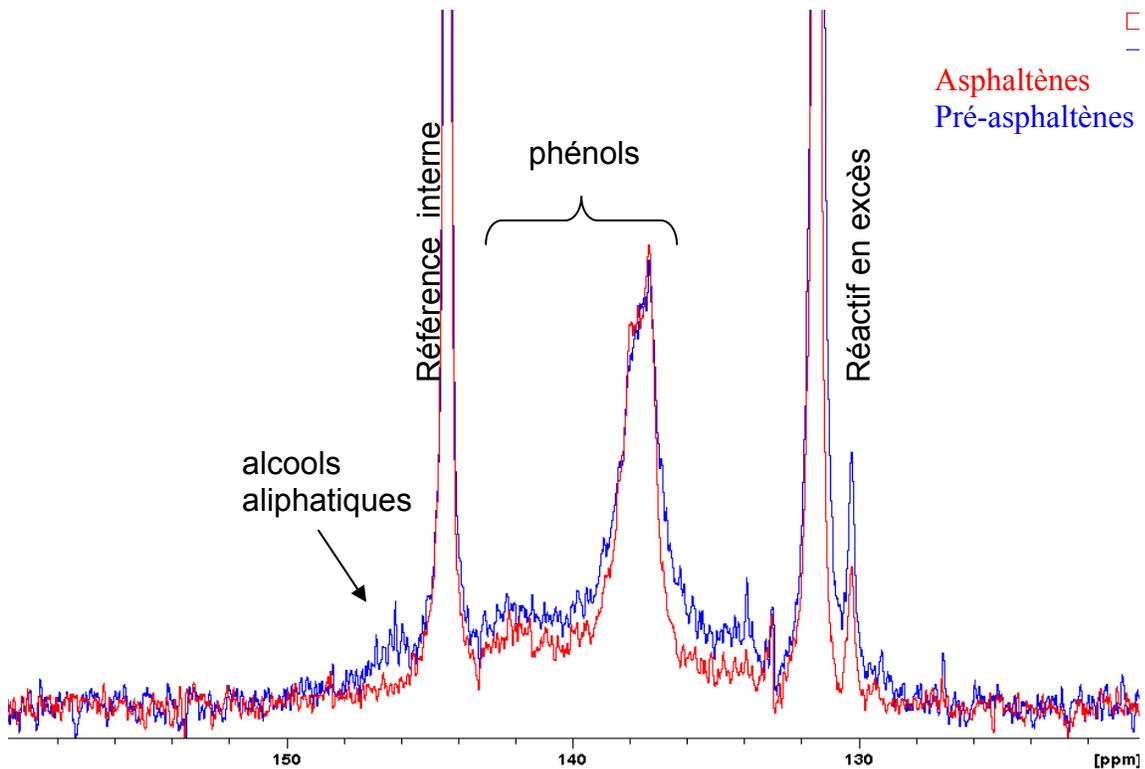


Figure 77 : Superposition des spectres RMN ^{31}P d'asphaltènes et de pré-asphaltènes normés par rapport à la quantité de référence interne.

La superposition des spectres ^{31}P montre le fond continu sur toute la région regroupant les composés oxygénés sous forme de phénol. Seul un massif entre 136 et

140ppm se dégage plus intensément. D'après la littérature, ce massif est attribué à des unités phénoliques de type guaiacol ou diméthylphénol. Ce fond continu est plus intense et plus large dans le cas des pré-asphaltènes que dans celui des asphaltènes, ce qui est cohérent avec des concentrations plus importantes de composés oxygénés dans les pré-asphaltènes.

Par ailleurs, on observe dans le spectre des pré-asphaltènes, un groupement de pics à 147ppm (à gauche de la référence interne), attribué à des OH de type alcools aliphatiques. Ces pics ne se retrouvent pas dans les asphaltènes.

	Oxygène (O%pds) Déterminé par RMN	% oxygène total par CHONS
Asphaltènes	1.1	3.88
Pré Asphaltènes	1.9	6.39

Tableau XX : Composition en oxygène des asphaltènes et pré-asphaltènes déterminée par RMN ³¹P

Par cette technique de phosphorylation quantitative, nous trouvons qu'un tiers des atomes d'oxygène des asphaltènes sont sous forme de groupements OH pouvant réagir avec le réactif DPP. Les autres atomes d'oxygène sont contenus dans d'autres types de fonctions : cétones, éthers, etc.

Dans les asphaltènes, la quantité d'atomes d'oxygène sous forme d'OH est du même ordre (un tiers). Ces données structurales sont importantes notamment pour des études de modélisation de ces deux familles de composés.

Analyses RMN ^{13}C haute résolution et à l'état solide

Les asphaltènes de charbon sont solubles et stables dans le chloroforme (solvant pour les analyses RMN haute résolution). Par contre, les pré-asphaltènes ne sont que très peu solubles et précipitent dans ce solvant. Comme il n'est pas possible d'obtenir une solution stable et homogène, nous analyserons cette fraction en utilisant la RMN à l'état solide. Afin de valider la quantification des méthodes RMN ^{13}C solide, nous analysons également la fraction des asphaltènes en RMN solide et comparons ces résultats avec ceux obtenus par analyses des asphaltènes par les techniques RMN haute résolution.

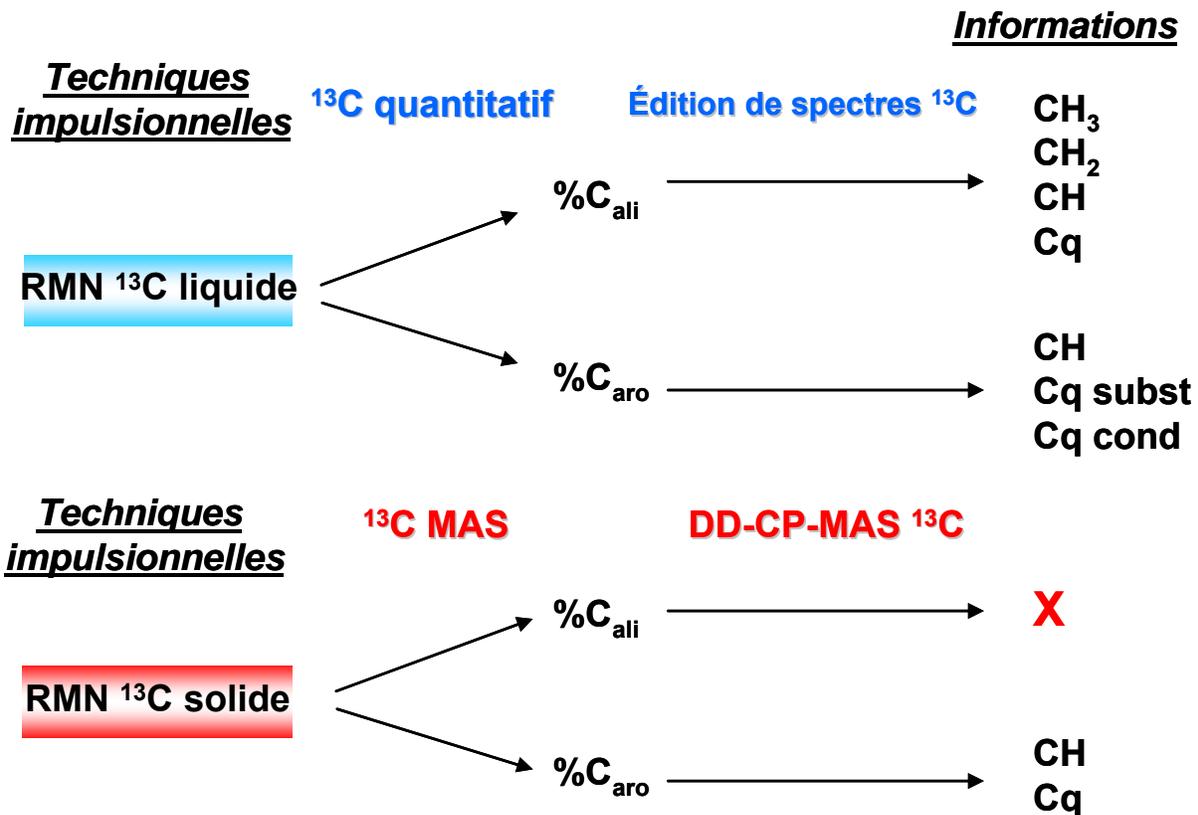


Figure 78 : Méthodologie RMN solide et RMN haute résolution pour l'analyse des asphaltènes et pré-asphaltènes de charbon

Paramètres RMN	MAS	CPMAS	DD-CPMAS
Spectromètre	DSX400	DSX400	DSX400
Sonde	CPMAS 4mm	CPMAS 4mm	CPMAS 4mm
Vitesse de rotation	12Khz	12KHz	12KHz
Fréquence spectrale	100.62102MHz	100.62102MHz	100.62102MHz
Impulsion ^{13}C	$4\mu\text{s} (= \pi/2)$	/	$7.5\mu\text{s}(=\pi)$
Impulsion ^1H	/	$3.05\mu\text{s} (= \pi/2)$	$3.05\mu\text{s} = \pi/2$
Temps de contact	/	1ms	1ms
Temps de récupération	120 secondes	5secondes	5secondes
Durée d'acquisition	283ms	35.4ms	35.4ms
Durée de déphasage dipolaire	/	/	$50\mu\text{s}$
Nombres d'accumulation (scans)	512	8000	4000

Tableau XXI : Conditions expérimentales RMN ^{13}C à l'état solide

Les réglages et optimisations d'expériences sont réalisés sur des échantillons de glycine (enrichi en ^{13}C) ou d'adamantane.

Le temps de contact pour les expériences CPMAS et DD-CPMAS est fixé à 1milliseconde. Cette durée est ajustée de façon à ce que le transfert de polarisation entre les protons et les carbonnes se fasse sans discrimination de type de carbonnes.

Réglage de la polarisation croisée

De nombreux essais ont été réalisés sur des composés de référence ou directement sur les asphaltènes afin d'optimiser les paramètres RMN de la séquence de polarisation croisée dans le but d'obtenir des spectres quasi-quantitatifs. Nous avons ainsi réalisé différentes expériences :

- en variant le temps de contact (durée de la polarisation croisée)
- en modulant l'amplitude du champ radiofréquence appliqué sur la voie ^1H pendant la polarisation croisée.
- en modulant l'amplitude du champ RF appliqué sur la voie ^{13}C pendant la polarisation croisée.
- en variant le type de découplage ^1H appliqué lors de l'acquisition.

Toutes ces modifications et combinaisons ont mené à des améliorations de l'intensité des signaux, donc une meilleure sensibilité de la méthode, mais paradoxalement ont aussi conduit à une plus forte discrimination entre les types de carbone. C'est-à-dire que les signaux des carbones de types aliphatiques étaient nettement plus intenses par rapport aux carbones quaternaires. Comme nous recherchions avant tout, un jeu de paramètres où les carbones pouvaient être quantifiés, ces modifications n'ont pas été appliquées.

Les meilleures conditions de transfert trouvées (résumés dans le tableau ci dessus) ont été appliquées lors des analyses sur les asphaltènes et préasphaltènes.

4.1.1 Les asphaltènes

Comme nous l'avons noté précédemment, les molécules d'asphaltènes de charbon ont l'avantage d'être solubles dans les solvants usuels, le chloroforme en l'occurrence pour réaliser les expériences RMN ^{13}C . Nous allons, sur la base des résultats obtenus par l'édition des spectres ^{13}C haute résolution, tenter de retrouver certaines de ces mêmes informations par RMN solide.

Analyses RMN ^{13}C haute résolution des asphaltènes de charbon :

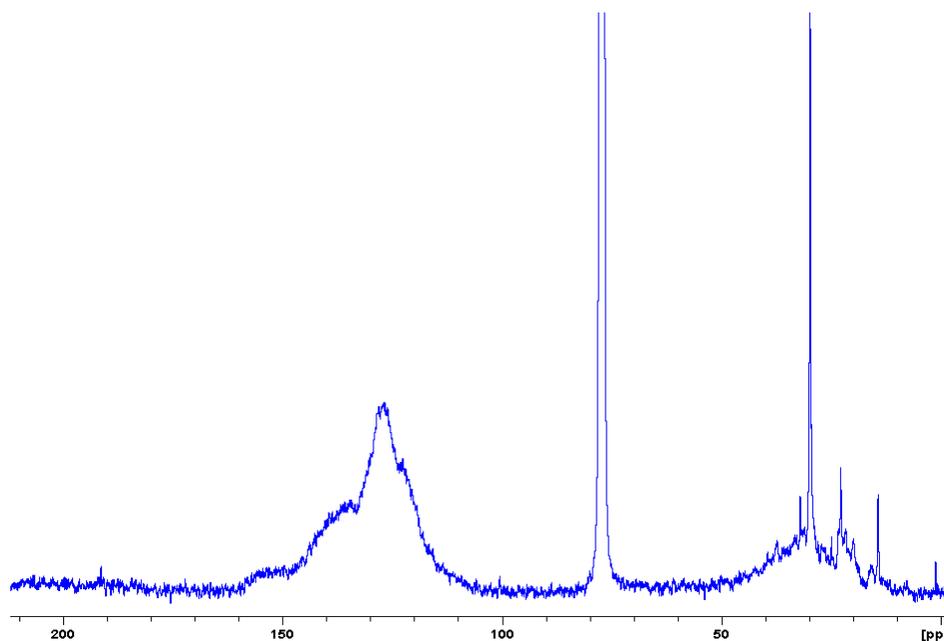


Figure 79: Spectre ^{13}C haute résolution quantitatif des asphaltènes de charbon

Grâce aux d'acquisitions quantitatives et les techniques d'édition de spectre, les différents types de carbones sont quantifiés :

carbone	%		%
C_{aromatiques}	68,3	C_{quat.cond.}	27,1
		C_{quat.subs.}	22,1
		CH_{aro}	19,1
C_{aliphatiques}	31,7	CH₃	10,2
		CH₂	14,1
		CH	7,4
		C_{quat.}	0

Tableau XXII : Résultats RMN ¹³C haute résolution des asphaltènes de charbon

indices	Asphaltènes de charbon	Asphaltènes de RSV (pétrole)
Facteur d'aromaticité : C_{aro}/C_{ali}	2.15	0.96
CH_{aro}/C_{quat.subst.}	0,86	0,45
Indice de substitution : SI	0,54	0,71
Indice de condensation : CI	0,60	0,63
CH₂/CH₃	1.38	3.3

Tableau XXIII : Indices RMN calculés des asphaltènes

Comparativement aux asphaltènes de pétroles, ces indices montrent bien des différences dans la structure des molécules d'asphaltènes de charbon.

On note que ces dernières sont :

- des molécules plus aromatiques que celles du pétrole
- que les cycles aromatiques sont moins substitués, donc plus hydrogénés.
- Mais que le degré de condensation de ces cycles est le même, c'est-à-dire que le nombre de cycles condensé est le même pour les deux types d'asphaltènes.
- D'autre part les chaînes alkyles portées par les cycles aromatiques sont beaucoup plus courtes.

Analyses RMN ^{13}C solide des asphaltènes de charbon :
- Spectre MAS

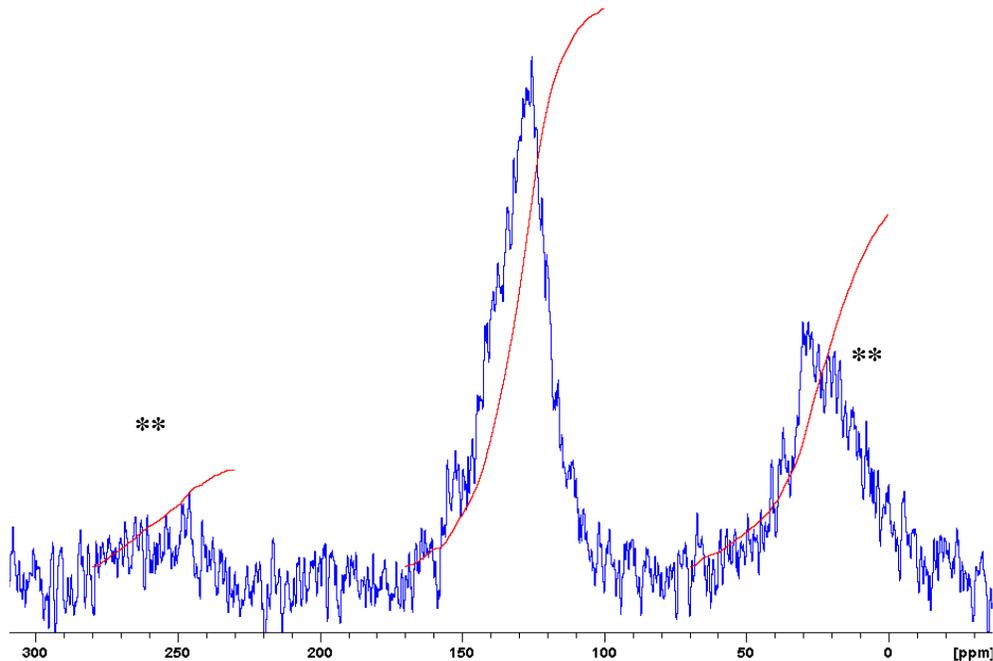


Figure 80 : Spectre ^{13}C MAS des asphaltènes de charbon

** : bandes de rotation

L'analyse MAS est réalisée à une fréquence de rotation de 12KHz. Les carbones aliphatiques ayant des tenseurs de déplacement chimiques (anisotropies : CSA) plus faibles que cette fréquence de rotation, ne présentent pas de bandes de rotation. Par contre, pour les carbones d'hybridation sp^2 (types aromatiques), les valeurs de ces tenseurs sont plus grandes. De fait, les spectres présentent des bandes de rotation, distantes de 12KHz de part et d'autre du pic isotrope de déplacement chimique des carbones aromatiques. Ceci pose un problème au niveau de l'intégration du pic des carbones aliphatiques car une bande de rotation est située sous ce massif. Pour estimer les valeurs des intégrales de chaque massif, nous considérons que le tenseur est symétrique (ce qui n'est pas le cas pour tous les carbones), pour pouvoir soustraire la valeur de l'intégrale de la bande de rotation à la valeur de l'intégrale des carbones aliphatiques.

Idéalement, des fréquences de rotation d'échantillon supérieures à 14KHz devraient être utilisées pour pouvoir s'affranchir de ces bandes de rotation encombrantes mais dans notre cas, l'ancienneté de la sonde RMN utilisée nous limite techniquement dans ce choix.

Par intégration de ce spectre, nous obtenons :

Caro	69%
Cali	31%

Ces valeurs sont très proches des valeurs trouvées pour l'analyse RMN haute résolution ^{13}C .

Néanmoins ce spectre est très bruité car peu d'accumulations (de scans) ont été réalisées sur cette expérience (pour 512 scans, le temps d'acquisition a été de plus de 17 heures). Cette technique MAS n'est donc pas idéale pour analyser de tel solide mais elle nous a permis de comparer les valeurs d'aromaticité obtenues par RMN haute résolution et celles obtenues par RMN solide. Nous allons dans un second temps utiliser la technique de polarisation croisée, bien plus sensible et plus rapide, afin de voir si cette quantitatativité recherchée est conservée.

- Spectre CPMAS

De nombreuses publications portant sur l'analyse par CPMAS de charbons[49], bitumes[50] ou produits pétroliers lourds et insolubles[51], montrent des résultats de valeurs d'aromaticité. Les auteurs précisent souvent que ces valeurs d'aromaticité sont sous-estimées car la technique de CPMAS fait ressortir les signaux des carbones protonés au détriment de ceux non protonés[52].

En tenant compte de cet aspect, nous avons réalisé, après optimisation de la séquence, les expériences CPMAS sur les asphaltènes pour estimer la différence d'aromaticité obtenue avec ces deux méthodes.

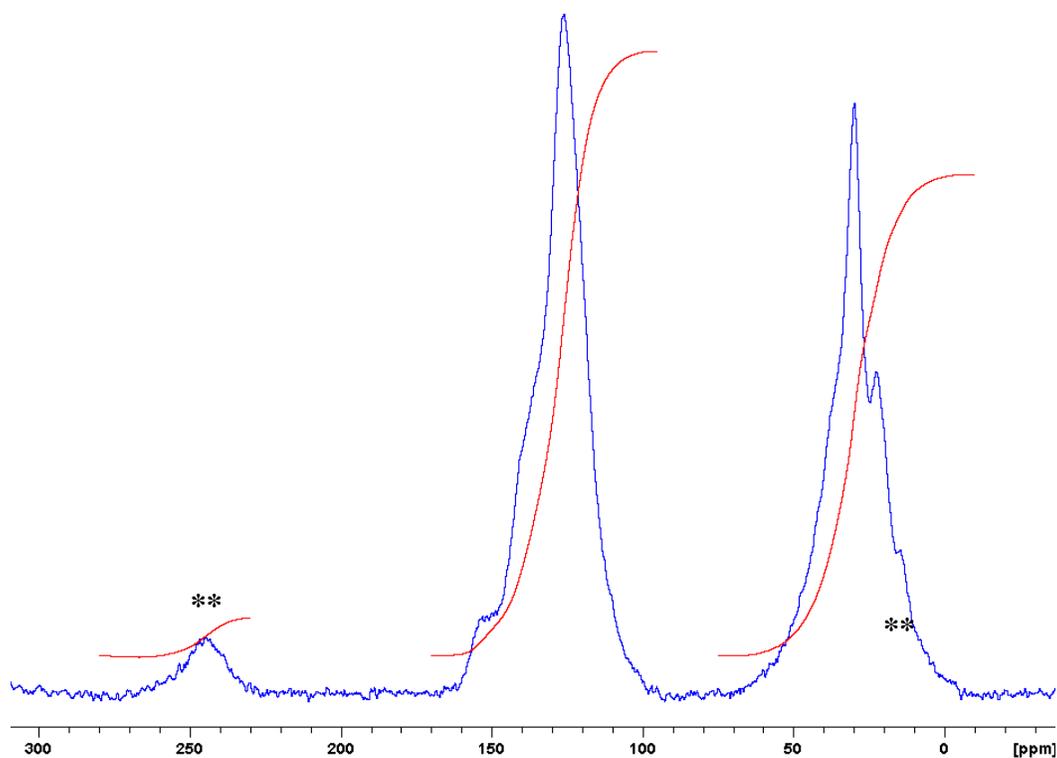


Figure 81 : Spectre ^{13}C CPMAS des asphaltènes de charbon

** : bandes de rotation

Le spectre obtenu en 11h d'accumulation (8000 scans) est très bien résolu. Pour le calcul de l'aromaticité, nous tenons compte, tout comme pour l'exploitation du spectre MA, de la valeur des aires des bandes de rotation.

Par intégration de ce spectre, nous obtenons :

Caro	58%
Cali	42%

Les résultats montrent une différence de 11% entre l'aromaticité trouvée par les techniques quantitatives MAS ou RMN haute résolution et la technique CPMAS. Tout comme les auteurs des travaux cités précédemment, nous constatons que l'aromaticité calculée sur la base de spectre CPMAS est sous estimée. En conséquence de quoi, nous utiliserons la technique MAS comme unique technique quantitative en RMN à l'état solide. Les expériences CPMAS seront utilisées pour des analyses qualitatives nécessitant une bonne sensibilité.

- Spectre CP-DD-MAS

Bien que la technique CPMAS ne soit pas quantitative sur l'indice d'aromaticité, nous allons utiliser la technique de déphasage dipolaire associée à la polarisation croisée pour estimer le taux de carbones protonés au sein du massif de carbones aromatiques.

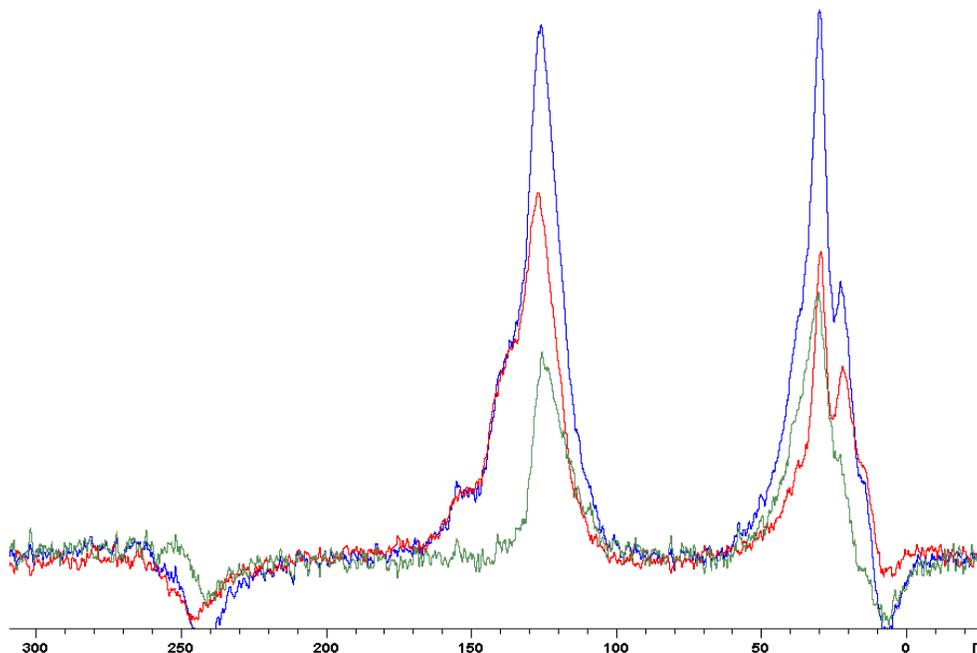


Figure 82 : Spectre ^{13}C en déphasage dipolaire des asphaltènes de charbon

- En bleu : le spectre avec un déphasage dipolaire non effectif – spectre de référence : $\text{C}_{\text{quaternaires aromatiques}} + \text{CH}_{\text{aromatiques}}$
- En rouge : le spectre avec un déphasage dipolaire effectif : $\text{C}_{\text{quaternaires aromatiques}}$
- En vert : différence des 2 spectres : $\text{CH}_{\text{aromatiques}}$

Le spectre déphasé montre, en plus des carbones quaternaires aromatiques, des signaux dans la zone des carbones aliphatiques provenant de groupes CH_3 mobiles. Par intégration du massif des carbones aromatiques des spectres de référence, du spectre déphasé et du spectre de la différence, on obtient :

	RMN solide DD-CPMAS	RMN haute résolution Edition de spectre
$C_{\text{quat. aro}}$	72%	72%
CH_{aro}	28%	28%

Tableau XXIV : résultats comparés RMN solide – RMN haute résolution pour les asphaltènes

On constate que les valeurs trouvées par la technique RMN solide est identique à celles trouvées en milieu liquide.

4.1.2 Les Pré-asphaltènes

Sur cet échantillon aucun point de comparaison avec de la RMN haute résolution n'est possible du fait de l'instabilité des pré-asphaltènes dans les solvants. Par contre, nous appliquerons les mêmes séquences utilisées lors de l'analyse des asphaltènes.

- *spectre MAS*

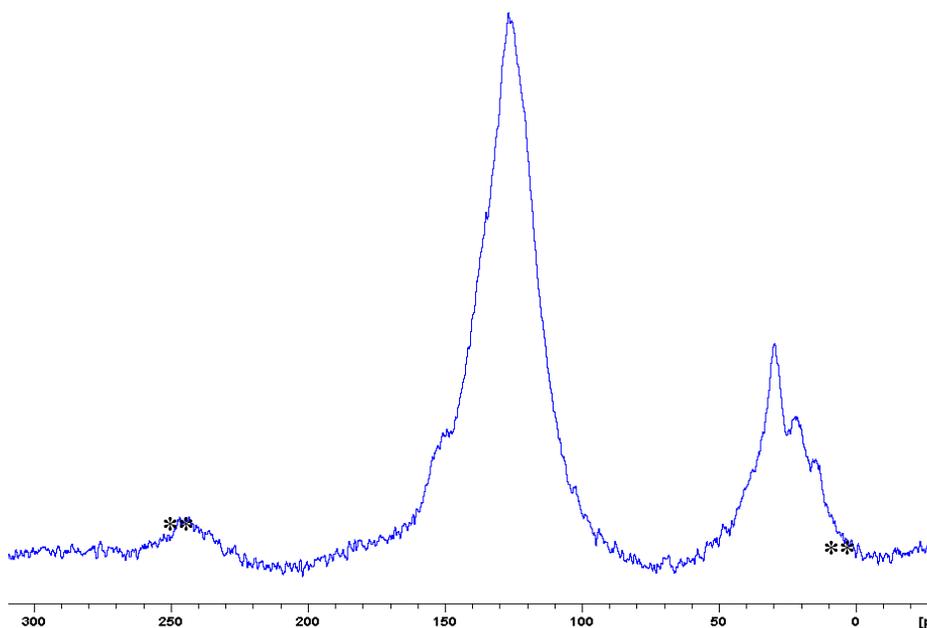


Figure 83 : Spectre ^{13}C MAS des pré-asphaltènes de charbon

** : bandes de rotation

Caro **81%**

Cali **19%**

L'aromaticité des pré-asphaltènes est donc plus importante. Ces molécules contiennent presque exclusivement des carbones d'hybridation sp^2 .

- Spectre CPMAS :

En appliquant les mêmes conditions expérimentales que pour celles utilisées pour les asphaltènes, on obtient un rapport

Caro **63%**

Cali **37%**

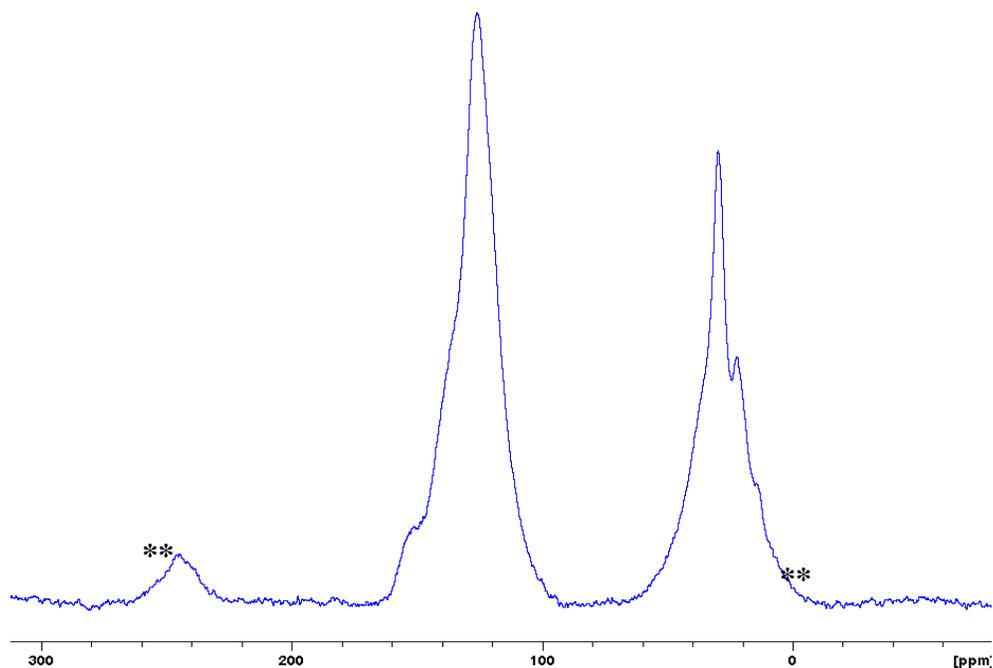


Figure 84 : Spectre ^{13}C CPMAS des pré-asphaltènes de charbon

** : bandes de rotation

Par comparaison avec l'expérience MAS, nous observons une différence encore plus marquée sur les valeurs d'aromaticité obtenues (+ 18%). Cette valeur confirme donc que la technique CPMAS n'est pas utilisable pour quantifier la composition structurale de ces produits riches en carbones aromatiques.

- Spectre CP –DD-MAS :

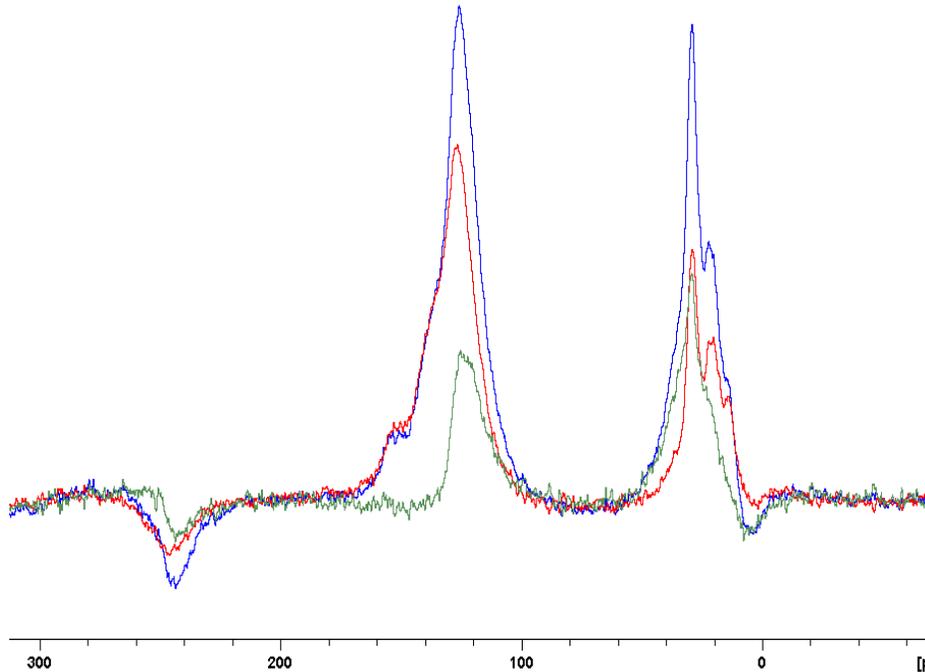


Figure 85 : Spectre ^{13}C en déphasage dipolaire des pré-asphaltènes de charbon

- En bleu : le spectre avec un déphasage dipolaire non effectif – spectre de référence : $\text{C}_{\text{quaternaires aromatiques}} + \text{CH}_{\text{aromatiques}}$
- En rouge : le spectre avec un déphasage dipolaire effectif : $\text{C}_{\text{quaternaires aromatiques}}$
- En vert : différence des 2 spectres : $\text{CH}_{\text{aromatiques}}$

	%
$\text{C}_{\text{quat.aro}}$	79
CH_{aro}	21

Les résultats obtenus par RMN montre une aromaticité plus importante dans la structure des molécules de pré-asphaltènes que pour des molécules d'asphaltènes, ainsi qu'un nombre de carbones quaternaires aromatiques plus important. Par contre, nous ne pouvons pas estimer au sein de ces carbones quaternaires aromatiques, le rapport de carbones substitués par rapport aux carbones condensés.

composition	Techniques RMN haute résolution	Asphaltènes	Techniques RMN solide	Asphaltènes
%C _{ali}	Spectre ¹³ C quantitatif	68.3	¹³ C MAS	69
%C _{aro}		31.7		31
%C _{quat.-aro}	Edition de spectres	72	DD-CP-MAS	72
%CH _{aro}		28		28
%O	Phosphitylation - ³¹ P	1.9	X	X

Tableau XXV : Tableau récapitulatif des méthodes RMN et données obtenues sur les asphaltènes

composition	Techniques RMN haute résolution	Pré-asphaltènes	Techniques RMN solide	Pré-asphaltènes
%C _{ali}	Spectre ¹³ C quantitatif	X	¹³ C MAS	81
%C _{aro}		X		19
%C _{quat.-aro}	Edition de spectres	X	DD-CP-MAS	79
%CH _{aro}		X		21
%O	Phosphitylation - ³¹ P	2.7	X	X

Tableau XXVI : Tableau récapitulatif des méthodes RMN et données obtenues sur les pré- asphaltènes

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré à travers différents exemples, l'intérêt de combiner des analyses par chromatographie d'exclusion stérique et des caractérisations par résonance magnétique nucléaire afin de caractériser la structure (taille) et la nature des molécules de mélanges complexes comme les produits pétroliers lourds. Ces deux techniques ne sont bien sur pas suffisantes pour décrire toute la complexité de ces mélanges, mais elles permettent de suivre, d'établir et des comprendre les processus chimiques qui ont lieu lors de réactions de conversion.

Les compositions structurales obtenues par RMN haute résolution ou à l'état solide, combinées aux informations de tailles obtenues par SEC peuvent être intégrées dans des calculs de modélisation de structure de molécules. Celles-ci pouvant être représentative de tous les paramètres physico-chimiques de l'ensemble de la charge.

L'application de la chromatographie d'exclusion à l'étude de charges pétrolières lourdes reste tout de même contrainte à différentes limitations. Les interactions des molécules avec la phase stationnaire ainsi que les phénomènes d'agrégation des molécules en sont les principales. Dans cette étude, nous n'avons que très peu tenu compte de ces complications mais une étude plus détaillée de ces interactions sur notre système chromatographique est envisagée afin d'approcher au mieux les valeurs exactes des masses des molécules des charges pétrolières lourdes. De fait, nous n'avons pas tenté de déterminer les masses moléculaires exactes des composés de ces mélanges complexes, mais nous avons utilisé la chromatographie d'exclusion stérique comme outil de comparaison relatif des échantillons.

Au moyen de l'outil RMN et grâce à des séquences impulsionsnelles spécifiques, en milieu liquide ou à l'état solide, nous avons vu qu'il était possible de caractériser les atomes de carbones des molécules par leur type d'hybridation et de connectivité et de caractériser partiellement certains hétéro éléments. Ces séquences impulsionsnelles ont été installées et testées sur les spectromètres du laboratoire pour les études de résidus et de charges lourdes. Nous avons vu que l'adaptation de techniques de caractérisation par RMN solide pouvait être complémentaire aux techniques RMN haute résolution d'édition de spectres pour l'analyses de produits instables ou difficilement solubles. Une attention particulière est cependant à porter aux conditions expérimentales utilisées, de

façon à obtenir des données quantitatives tant en RMN haute résolution qu'en RMN à l'état solide. Nous avons ainsi constaté qu'il n'était pas possible d'obtenir des spectres ^{13}C quantitatifs avec la technique de polarisation croisée bien que très commode à mettre en œuvre.

Conclusion générale

Les nouvelles générations de carburants alternatifs sont issues de ressources renouvelables comme les huiles végétales non alimentaires ou de ressources fossiles non conventionnelles telles que les pétroles lourds ou le liquéfiat de charbon. La conversion de ces ressources en carburants nécessite d'adapter et/ou de développer des procédés catalytiques issus des unités de raffinage.

Les techniques analytiques permettant de caractériser ces ressources ainsi que les produits issus des procédés de conversion doivent, elles aussi, être adaptées aux spécificités de celles-ci. Ce sont généralement des mélanges très hétérogènes, composés d'une variété très importante de molécules de polarités, de masses moléculaires et de structures différentes. Ainsi, nous avons mis en place et adapté les deux techniques analytiques qui sont la chromatographie d'exclusion stérique et la résonance magnétique nucléaire à l'étude de ces matrices complexes.

A travers deux études de conversion catalytique réalisées sur des huiles végétales dans un premier cas, et sur des sources d'hydrocarbures non conventionnelles dans un second exemple, nous avons pu mettre en évidence l'intérêt et l'apport de ces deux techniques analytiques

Les techniques impulsionsnelles quantitatives RMN haute résolution mises en place pour la caractérisation de résidus pétroliers lourds et fractions issues de liquéfiat de charbon, permettent de détailler la composition structurale d'échantillon de masses moléculaires très hétérogènes. Les indices calculés à partir de ces compositions permettent de dégager des schémas réactionnels et voies préférentielles lors des processus de conversion. De plus, et afin de caractériser des fractions lourdes, instables ou insolubles, nous avons mis en place et vérifié la quantification de quelques techniques impulsionsnelles de RMN à l'état solide.

Ces résultats sont combinés aux informations issues des distributions massiques obtenues par SEC. Pour établir ces distributions, nous avons adapté notre système de calibration classique de façon à approcher au mieux des masses exactes des molécules

à analyser. Nous avons ainsi validé une calibration en n-alcanes pour l'étude de la conversion de l'huile de jatropha et utilisé un système de calibration en polystyrène pour l'analyse de produits pétroliers.

Chacune de ces techniques contribue donc à l'analyse des matrices complexes comme le sont les carburants alternatifs ou leurs sources.

Ces développements analytiques font désormais partie des techniques analytiques de routine employées au sein du groupe Raffinage du laboratoire IRCELYON.

Bibliographie

1. Grubisic, Z., P. Rempp, and H. Benoit, *A universal calibration for gel permeation chromatography*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters, 1967. **5**(9): p. 753-759.
2. Herod, A.A. and R. Kandiyoti, *Fractionation by planar chromatography of a coal tar pitch for characterisation by size-exclusion chromatography, UV fluorescence and direct-probe mass spectrometry*. Journal of Chromatography A, 1995. **708**(1): p. 143-160.
3. Carbognani, L., *Fast monitoring of C₂₀---C₁₆₀ crude oil alkanes by size-exclusion chromatography-evaporative light scattering detection performed with silica columns*. Journal of Chromatography A, 1997. **788**(1-2): p. 63-73.
4. Guieze, P. and J.M. Williams, *Determination of the molar mass of petroleum distillation residues using gel permeation chromatography*. Journal of Chromatography A, 1984. **312**: p. 261-272.
5. Wagner, H.L. and C.A.J. Hoeve, *Effect of molecular weight on the refractive increment of polyethylene and n-alkanes*. Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics, 1971. **9**(10): p. 1763-1776.
6. *CRC handbook of chemistry and physics*. 1977.
7. Miyake, Y., K. Yokomizo, and N. Matsuzaki, *Determination of unsaturated fatty acid composition by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. **75**(9): p. 1091-1094.
8. Gelbard, G., et al., *¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1995. **72**(10): p. 1239-1241.
9. Costa Neto, P., et al., *Quantification of soybean oil ethanolysis with ¹H NMR*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2004. **81**(12): p. 1111-1114.
10. Satyarthi, J.K., D. Srinivas, and P. Ratnasamy, *Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by ¹H NMR Spectroscopy*. Energy & Fuels, 2009. **23**(4): p. 2273-2277.
11. Dayrit, F.M., et al., *Analysis of Monoglycerides, Diglycerides, Sterols, and Free Fatty Acids in Coconut (Cocos nucifera L.) Oil by ³¹P NMR Spectroscopy*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. **56**(14): p. 5765-5769.
12. Dais, P., et al., *Comparison of Analytical Methodologies Based on ¹H and ³¹P NMR Spectroscopy with Conventional Methods of Analysis for the Determination of Some Olive Oil Constituents*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2007. **55**(3): p. 577-584.
13. Spyros, A. and P. Dais, *Application of ³¹P NMR Spectroscopy in Food Analysis. 1. Quantitative Determination of the Mono- and Diglyceride Composition of Olive Oils*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2000. **48**(3): p. 802-805.

14. Vyas, A.P., N. Subrahmanyam, and P.A. Patel, *Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using KNO₃/Al₂O₃ solid catalyst*. Fuel, 2009. **88**(4): p. 625-628.
15. Henning, R.K., *selection and multiplication of high yielding Jatropha curcas L. Plants and economic key points for viable jatropha oil production cost*. 2007.
16. Forson, F.K., E.K. Oduro, and E. Hammond-Donkoh, *Performance of jatropha oil blends in a diesel engine*. Renewable Energy, 2004. **29**(7): p. 1135-1145.
17. Gübitz, G.M., M. Mittelbach, and M. Trabi, *Exploitation of the tropical oil seed plant Jatropha curcas L*. Bioresource Technology, 1999. **67**(1): p. 73-82.
18. Chhetri, A., et al., *Non-Edible Plant Oils as New Sources for Biodiesel Production*. International Journal of Molecular Sciences, 2008. **9**(2): p. 169-180.
19. Kpoviessi, D.S.S., et al., *Propriétés physico-chimiques et composition de l'huile non conventionnelle de pourghère (Jatropha curcas) de différentes régions du Bénin*. Comptes Rendus Chimie. **7**(10-11): p. 1007-1012.
20. Achten, W.M.J., et al., *Jatropha bio-diesel production and use*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(12): p. 1063-1084.
21. J. Anjos, W.G.Y.L.a.R.F., *Catalytic decomposition of vegetable oil*. Applied Catalysis, 1983. **5**.
22. Senol, O.I., T.R. Viljava, and A.O.I. Krause, *Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/[gamma]-Al₂O₃ and CoMo/[gamma]-Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today, 2005. **100**(3-4): p. 331-335.
23. Gertz, C., *Determination of polymerized (dimeric and oligomeric) triglycerides content at low level*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2001. **103**(3): p. 181-184.
24. Gomes, T. and F. Caponio, *Evaluation of the State of Oxidation of OliveâPomace Oils. Influence of the Refining Process*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1998. **46**(3): p. 1137-1142.
25. Speight, J.G., *The chemistry and technology of petroleum*. 1999: CRC Press.
26. Yen, T.F., *Structure of Petroleum Asphaltene and Its Significance*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 1974. **1**(4): p. 447 - 463.
27. Marques, J., et al., *Séparation des asphaltènes par nano et ultrafiltration - Comparaison avec la méthode de floculation*. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, 2008. **63**(1): p. 139-149.
28. Abedi, S.J., S. Seyfaie, and J.M. Shaw, *UNUSUAL RETROGRADE CONDENSATION AND ASPHALTENE PRECIPITATION IN A MODEL HEAVY OIL SYSTEM*. Petroleum Science and Technology, 1998. **16**(3): p. 209 - 226.
29. Speight, J.G., *A review of: E. Y. Sheu and O. C. Mullins. Asphaltenes: Fundamentals and Applications*. ISBN 0-306-45191-3. New York: Plenum Press, 1995. 236 pp. + index. \$79.50. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 1996. **18**(8): p. 965 - 966.
30. Yen, T.F. and G.V. Chilingarian, *A Review of sphaltenes and Asphalts*,. Fuel Science and Technology International, 1996. **14**(1): p. 343 - 343.
31. Bansal, V., et al., *Detailed Hydrocarbon Characterization of RFCC Feed Stocks by NMR Spectroscopic Techniques*. Energy & Fuels, 2007. **21**(2): p. 1024-1029.
32. Wandas, R., *Structural Characterization of Asphaltenes from Raw and Desulfurized Vacuum Residue and Correlation Between Asphaltene Content and the Tendency of Sediment Formation in H-oil Heavy Products*. Petroleum Science and Technology, 2007. **25**(1): p. 153 - 168.

33. Bouquet, M. and A. Bailleul, *Routine method for quantitative ¹³C n.m.r. spectra editing and providing structural patterns: Application to every kind of petroleum fractions including residues and asphaltenes*. Fuel, 1986. **65**(9): p. 1240-1246.
34. Cookson, D.J. and B.E. Smith, *Determination of structural characteristics of saturates from diesel and kerosine fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry*. Analytical Chemistry, 1985. **57**(4): p. 864-871.
35. Rousseau, B. and A.H. Fuchs, *Determination of average molecular weights of high-boiling aromatic oil fractions by ¹³C and ¹H nuclear magnetic resonance*. Fuel, 1989. **68**(9): p. 1158-1161.
36. Adhvaryu, A., et al., *Thermo-oxidative stability studies on some new generation API group II and III base oils*. Fuel, 2002. **81**(6): p. 785-791.
37. Artok, L., et al., *Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene Energy & Fuels*, 1999. **13**(2): p. 287-296.
38. Johnson, B.R., et al., *N-methyl-2-pyrrolidinone as a mobile phase in the size-exclusion chromatography of coal derivatives*. Journal of Chromatography A, 1997. **758**(1): p. 65-74.
39. Herod, A.A., Y. Zhuo, and R. Kandiyoti, *Size-exclusion chromatography of large molecules from coal liquids, petroleum residues, soots, biomass tars and humic substances*. Journal of Biochemical and Biophysical Methods, 2003. **56**(1-3): p. 335-361.
40. Suelves, I., et al., *Chromatographic separations enabling the structural characterisation of heavy petroleum residues*. Fuel, 2003. **82**(1): p. 1-14.
41. Badre, S., et al., *Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen*. Fuel, 2006. **85**(1): p. 1-11.
42. Mullins, O.C., *Rebuttal to comment by professors Herod, Kandiyoti, and Bartle on "Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen"*. Fuel, 2007. **86**(1-2): p. 309-312.
43. Herod, A.A., K.D. Bartle, and R. Kandiyoti, *Comment on a Paper by Mullins, Martinez-Haya, and Marshall – Contrasting Perspective on Asphaltene Molecular Weight. This Comment vs the Overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti*. Energy & Fuels, 2008. **22**(6): p. 4312-4317.
44. Birgit E. Hansen, O.M., Nigel R. Trner, and S.I.A. uErling H. Stenby, *SIZE EXCLUSION CHROMATOGRAPHY IN THE ANALYSIS OF PITCH*.
45. Karaca, F., et al., *The size exclusion chromatography calibration of [']Mixed-A' and [']Mixed-D' columns using various polymers and compounds: An application to coal-derived materials*. Analytica Chimica Acta, 2005. **547**(1): p. 78-82.
46. Rietjens, M. and M. Nieuwpoort, *An analysis of crude oil-acid reaction products by size-exclusion chromatography*. Fuel, 2001. **80**(1): p. 33-40.
47. Reerink, H. and J. Lijzenga, *Gel-permeation chromatography calibration curve for asphaltenes and bituminous resins*. Analytical Chemistry, 1975. **47**(13): p. 2160-2167.
48. Behrouzi, M. and P.F. Luckham, *Limitations of Size-Exclusion Chromatography in Analyzing Petroleum Asphaltenes: A Proof by Atomic Force Microscopy*. Energy & Fuels, 2008. **22**(3): p. 1792-1798.
49. Huai, H., et al., *¹³C Solid-state n.m.r. spectra of Shanxi coals*. Fuel, 1996. **75**(1): p. 71-77.
50. Storm, D.A., et al., *Molecular Representations of Ratawi and Alaska North Slope Asphaltenes Based on Liquid- and Solid-State NMR*. Energy & Fuels, 1994. **8**(3): p. 561-566.

51. Kelemen, S.R., et al., *Direct Characterization of Kerogen by X-ray and Solid-State ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Methods*. Energy & Fuels, 2007. **21**(3): p. 1548-1561.
52. Bouhadda, Y., et al., *Determination of Algerian Hassi-Messaoud asphaltene aromaticity with different solid-state NMR sequences*. Fuel, 2010. **89**(2): p. 522-526.

ANNEXES

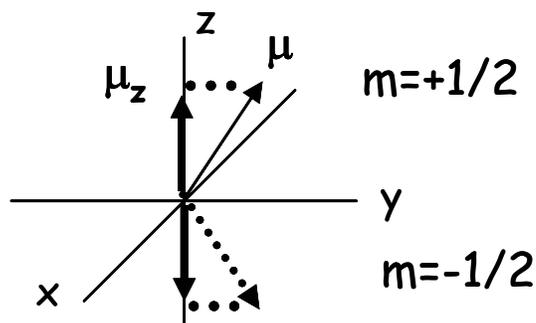
ANNEXE I : Principe de la Résonance magnétique Nucléaire.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui se base sur une interaction particulière, celle qui existe entre la composante magnétique d'une radiation électromagnétique et le moment magnétique que possède certains noyaux (moment magnétique nucléaire).

1. Le noyau. Moment magnétique nucléaire

Le noyau est constitué de Z (numéro atomique) protons et de N neutrons. Le numéro atomique A est la somme Z+N. Chaque noyau possède un moment magnétique classique μ et un moment angulaire nucléaire I (ou moment de spin) reliés par l'équation $\mu = \gamma \cdot I$, où γ est le rapport gyromagnétique, c'est une constante de chaque noyau. D'après la théorie quantique, le moment magnétique nucléaire, ainsi que le moment cinétique sont quantifiés et on associe à I un nombre quantique I, encore appelé nombre quantique de spin, ou spin nucléaire, de telle sorte que :

$$I = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$



Les valeurs de I dépendent du nombre de protons et de neutrons dans le noyau à l'état fondamental. Dans les conditions RMN et en général dans les réactions chimiques, le noyau se trouve à l'état fondamental.

Noyaux	A/Z	Nombre quantique de spin (I)	Moment angulaire I
$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$	Pair/pair	0	non magnétique
$^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{15}\text{N},$ $^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}, ^{103}\text{Rh}$	A pair Z pair ou impair	1/2, 3/2, 5/2, ...	magnétique
$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$	A pair Z impair	1, 2, 3, ...	magnétique

De plus, quand I est supérieur à $\frac{1}{2}$, les noyaux possèdent en plus une distribution de charge non sphérique. Ceci est à l'origine d'un moment électrique quadripolaire, eQ, où e est l'unité de charge et Q est une mesure de la déviation de la distribution de charge (excentricité).

2. Les états énergétiques

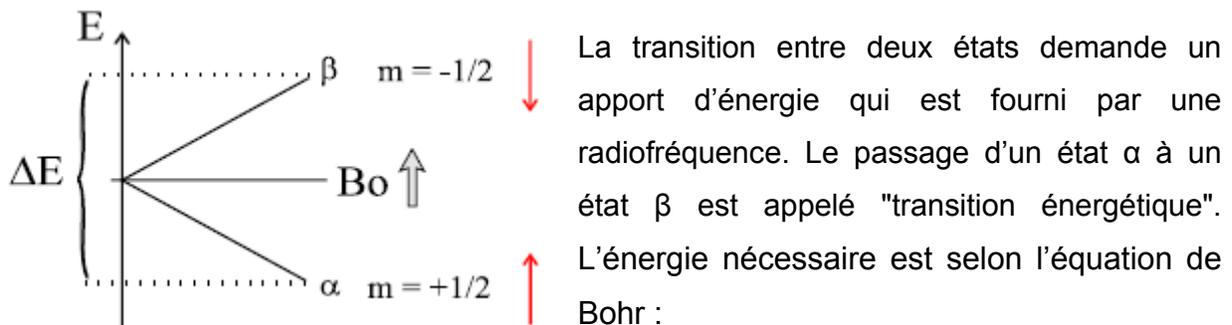
Soumis à un champ magnétique B_0 , un noyau de spin I non nul peut prendre $2I+1$ orientations par rapport à la direction de ce champ.

Pour exemple, le proton (^1H) qui possède un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ prend 2 orientations, celles-ci correspondent au nombre quantique m :

$m = +\frac{1}{2}$ lorsque le spin nucléaire est dans la même direction que le champ appliqué, il est alors dans un état énergétique favorable α .

$m = -\frac{1}{2}$ lorsque le spin nucléaire a une orientation antiparallèle au champ appliqué. Il est alors dans une position énergétique défavorable β .

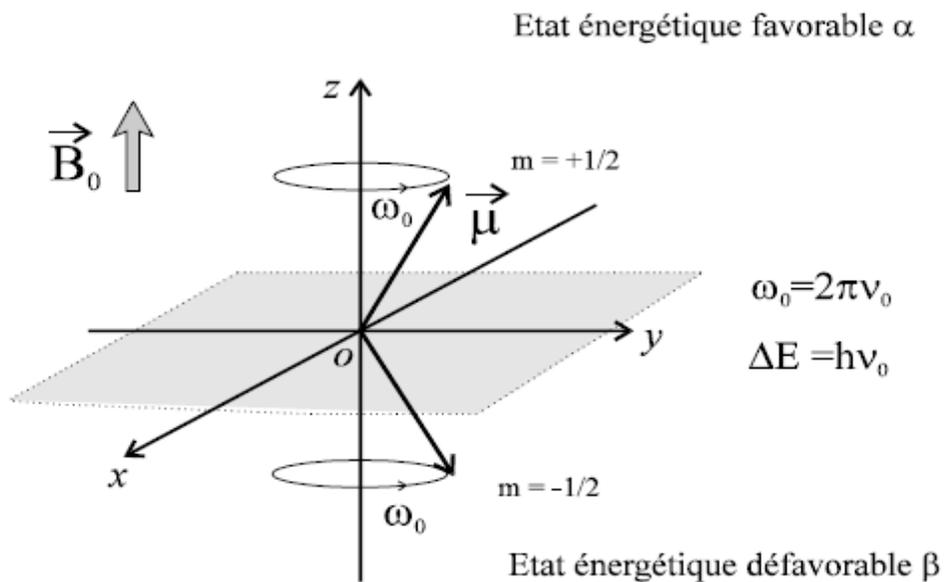
L'équation de Boltzmann $N\beta/N\alpha = \exp(-\Delta E/kT)$ définit le rapport des noyaux dans les deux états d'énergies.



$\Delta E = (h\gamma B_0)/2\pi = h\nu_0$ où h est la constante de Plank,
 γ le rapport gyromagnétique du noyau excité
 B_0 l'intensité du champ magnétique

1.3 Fréquence de précession

Le noyau peut être représenté par un vecteur de moment magnétique μ (avec une direction et une intensité). Ce moment magnétique tourne, autour d'un axe dirigé suivant la direction du champ appliqué B_0 , à la vitesse $\omega_0 = 2\pi\nu_0$, ou ν_0 est la **fréquence de Larmor** du noyau, elle est également appelée **fréquence de précession**, celle-ci est fonction du champ B_0 . ($\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$)



1.3 La résonance

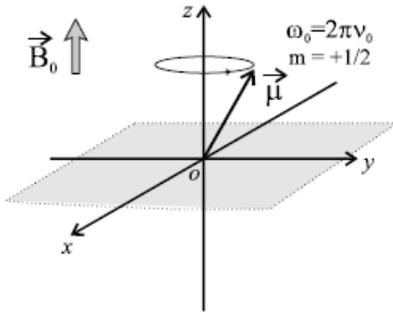
La résonance consiste donc au passage du noyau d'un état énergétique favorable α (suivant la direction B_0) à un état énergétique défavorable β (antiparallèle à B_0). Cette transition est induite par l'application ponctuelle d'un champ magnétique B_1 perpendiculaire à B_0 et de radiofréquence (RF) choisie νB_1 . Pour avoir résonance du noyau, il faut que la RF appliquée soit égale à la fréquence de précession du noyau : $\nu B_1 = \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$. L'arrêt de l'application de la RF va permettre le retour à l'équilibre des noyaux, c'est le phénomène de relaxation

Représentation vectorielle de l'application d'une radiofréquence B_1 sur un vecteur moment magnétique μ représentant un spin nucléaire de proton. La résonance est obtenue quand la RF appliquée ν_1 est égale à la fréquence de précession du noyau ν_0 .

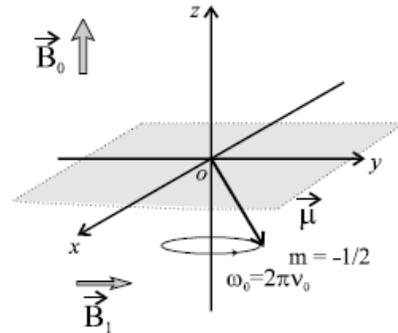
Condition de résonance :

$$\Delta E = h \nu_0 = h \gamma_H B_0 / 2\pi$$

$$\nu_0 = \gamma_H B_0 / 2\pi = \nu_{B1}$$



Relaxation
← →
Résonance



Dans une molécule, tous les protons ne sont pas équivalents et par conséquent les fréquences de précession sont différentes. C'est pourquoi la RF B_1 est appliquée avec une large bande de fréquences ce qui permet d'atteindre la résonance pour chaque noyau.

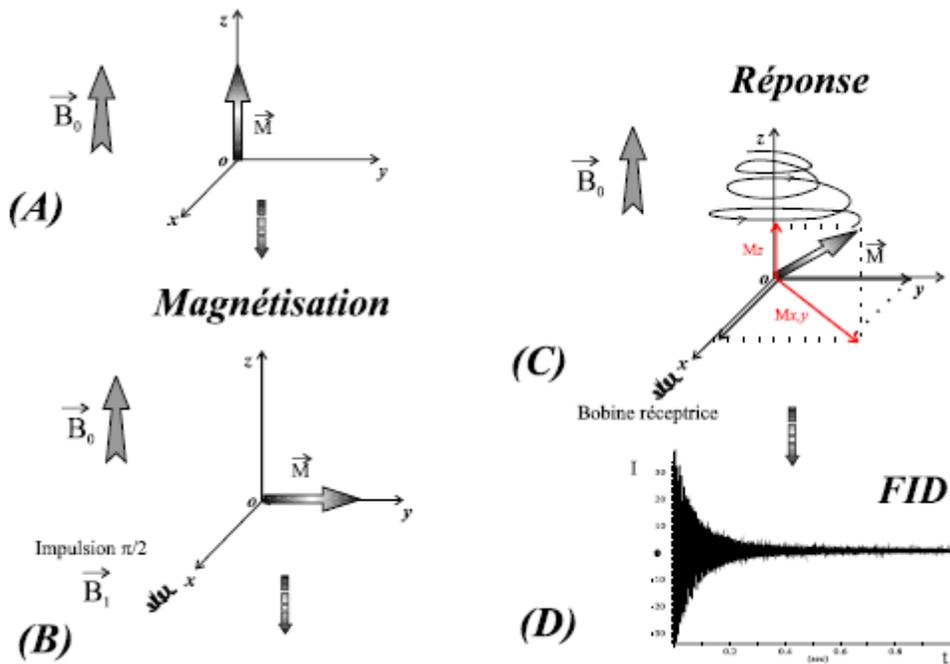
4. Principe général

Dans cette partie nous nous intéresserons aux moments magnétiques totaux qui sont définis comme la magnétisation macroscopique, \mathbf{M} . Celle-ci représente la somme des moments magnétiques des noyaux parallèles et antiparallèles. La population des noyaux dans un état α étant plus grande que la population β , la magnétisation \mathbf{M} est donc orientée suivant la direction du champ B_0

La magnétisation macroscopique \mathbf{M} est, dans un champ intense B_0 , parallèle à ce dernier, elle est appelée dans ce cas magnétisation longitudinale. L'application d'une RF dont la composante magnétique (externe) B_1 est perpendiculaire au champ B_0 provoque le basculement de cette magnétisation sur un plan xoy pour donner la magnétisation transversale, c'est le principe de l'impulsion RMN ou pulse.

L'application de cette radiofréquence choisie sera de courte durée (quelques microsecondes). Les noyaux, dans une position énergétique défavorable, tendent à revenir dans leur position initiale à l'équilibre. La magnétisation transversale va revenir à l'équilibre en oscillant autour de l'axe à la fréquence de précession des noyaux. Cette fréquence est

spécifique de chaque espèce de noyaux et dépend de l'environnement électronique (densité électronique) de ces derniers.



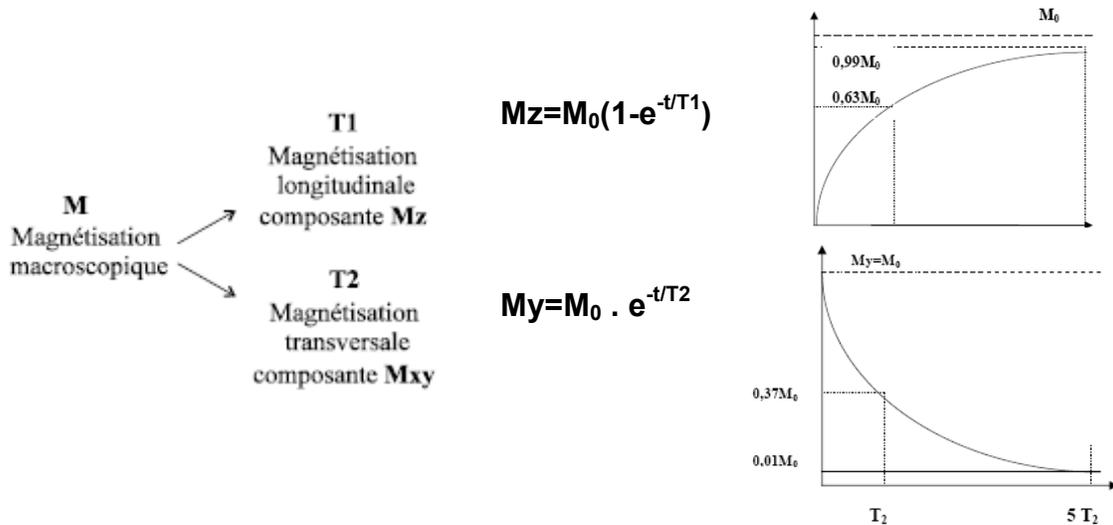
Représentation schématique de l'application d'une radiofréquence B_1 sur la magnétisation macroscopique.

5. La relaxation

L'arrêt de l'application de B_1 va permettre à la magnétisation transversale de revenir à sa position initiale le long de l'axe z avec une fréquence de précession spécifique et pendant un certain temps T .

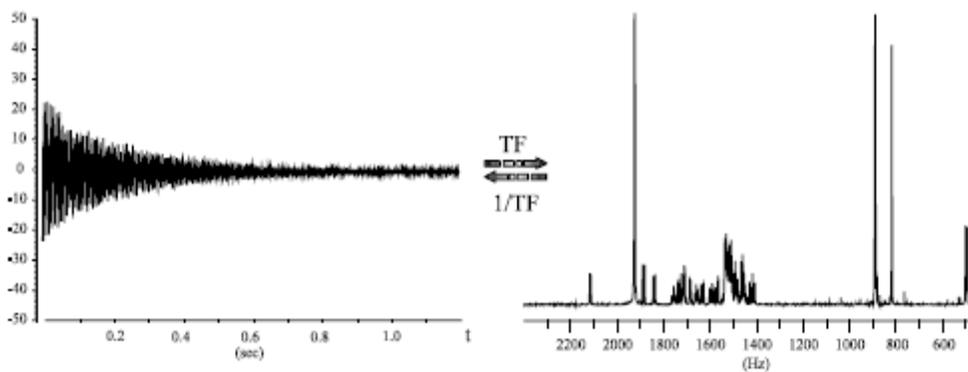
La projection du vecteur de magnétisation sur le plan xoy qui correspond à la magnétisation transversale décroît en fonction du temps. Cette décroissance peut être mesurée et correspond au temps de relaxation transversale T_2 .

De la même manière, la composante M_z représente la magnétisation longitudinale qui peut être mesurée et elle correspond au temps T_1 .



L'oscillation des noyaux provoque un champ électromagnétique qui est capté par un récepteur situé suivant l'axe y. Le signal obtenu s'appelle une FID décroissance d'induction libre. Ce signal est tout à fait comparable à celui produit par un guitariste qui pince une corde de sa guitare, le son résultant, de fréquence constante, a une intensité qui diminue en fonction du temps.

Ce signal ($S = f(t)$) n'est pas exploitable en tant que tel, c'est pourquoi il est transformé en fonction d'une fréquence. C'est la transformée de Fourier qui permet d'obtenir le spectre connu $I = f(\text{Hz})$.



La transformée de Fourier permet de transformer la FID totale qui est une fonction du temps $S = f(t)$ en un spectrogramme qui est une fonction de fréquence (Hz). Chaque signal correspond à une fréquence de précession d'un noyau donné

La FID finale est en fait, constituée d'une superposition de sinusoïdes amorties, chacune d'elles correspondant à un type de noyau. Il y a donc autant de sinusoïdes que de signaux RMN

6. Les paramètres importants –Les interactions en RMN

6.1 L'effet Zeeman

L'interaction des moments magnétiques nucléaires avec le champ statique est appelée effet Zeeman

6.2 Référencement et échelle de déplacement chimique.

Cette valeur définie (δ) la position du signal sur l'axe des fréquences (axe x du spectre), la valeur sera mesurée par rapport au signal référence par la relation suivante :

$$\delta = (v - v_{\text{ref}} / v_{\text{ref}}) \times 10^6$$

v_{ref} correspond au déplacement chimique des protons du TMS. (Tétramethylsilane). Les protons du TMS ont la particularité d'être dans un environnement dont la densité électronique est la plus forte. La fréquence de résonance est calculée pour un rapport gyromagnétique $\gamma_{\text{H}} = 26.752 \times 10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et avec l'intensité (en Tesla) du champ magnétique B_0 de l'appareil utilisé. Par exemple dans un champ B_0 de 9.4 T la fréquence de résonance des protons du TMS se trouve à

$$v_{\text{ref}} = \gamma_{\text{H}} \times B_0 / 2\pi = (26.752 \times 10^7 \times 9.4) / 2\pi = 400.22 \text{ MHz.}$$

Par définition le déplacement chimique $\delta_{\text{T.M.S.}} = 0 \text{ ppm.}$

v : correspond à la fréquence de résonance du signal observé

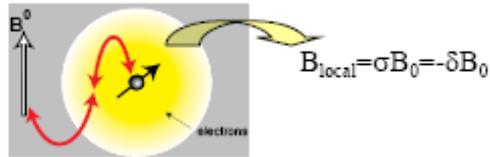
Les fréquences v , et v_{ref} sont très grandes (MHz) c'est pourquoi δ est exprimé en ppm.

6.3 Le déplacement chimique

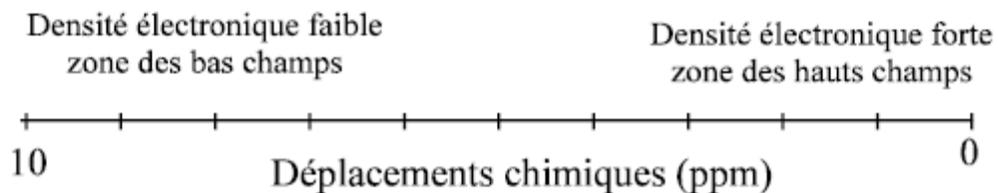
Les noyaux atomiques sont entourés d'un nuage électronique. Ces électrons en mouvement sont influencés par le champ statique et génèrent leur propre champ magnétique qui fait écran au champ statique. La densité électronique est responsable du « blindage » ou du « déblindage » des atomes observés. Pour évaluer celle-ci, il faut prendre en compte les propriétés électro-attractives ou électro-répulsives des atomes et des groupements chimiques (sulfate, phosphate etc. ...). Cette notion est décrite par la

constante d'écran magnétique σ , cette constante dépend de la place du noyau dans la molécule mais également du milieu dans lequel la molécule se trouve. Le champ statique effectif sera alors plus faible que le champ réel appliqué

$$\mathbf{B}_{\text{eff}} = \mathbf{B}_0 (1 - \sigma).$$



Le caractère électro-attractif induit un "déblindage" des atomes observés, *a contrario*, un groupement électro-répulseur induit un blindage par augmentation de la densité électronique autour des noyaux observés. Cette notion est également importante puisqu'au plus un proton est « déblindé » plus la radiofréquence B_1 nécessaire à faire basculer la magnétisation transversale sera élevée et inversement. Sur un spectre RMN cela se traduit par deux zones, une zone dite des hauts champs magnétiques et l'autre des bas champs magnétiques.



6.4 Les couplages scalaires : couplages indirects spin-spin – couplages J

On parle de couplage indirect dans le cas où les moments magnétiques nucléaires de deux noyaux sont couplés à travers leurs électrons. Le terme prépondérant contribuant au couplage J est le contact de Fermi, c'est-à-dire le terme décrivant le recouvrement des orbitales électroniques des deux atomes couplés. C'est pourquoi cette interaction n'est présente qu'à travers les liaisons chimiques. Les énergies mises en jeu sont en général faibles par rapport aux autres interactions, elles sont couramment de l'ordre du Hertz (liaison N-C) à quelques centaines de Hertz (liaison C-H). En RMN solide, ces interactions sont souvent trop faibles pour être observées directement, mais en RMN haute résolution les couplages J à travers plusieurs liaisons sont exploités pour tirer des informations structurales et conformationnelles sur des angles de torsion par exemple.

Règle de multiplicité de raies

- Un noyau de spin I décompose les raies de résonance de ses voisins en $(2I+1)$ raies de transition. Si le noyau est couplé avec n noyaux voisins équivalents de spin I, on aura **$(2nI+1)$** raies.
- Lorsqu'on a plusieurs types de noyaux équivalents n et n', on obtient : $(2nI+1)*(2n'I+1)$ raies
- Si les spins $I = \frac{1}{2}$ pour les noyaux (Cas de ^1H ; ^{31}P ; ^{13}C), les intensités relatives des raies suivent la règle du triangle de Pascal :

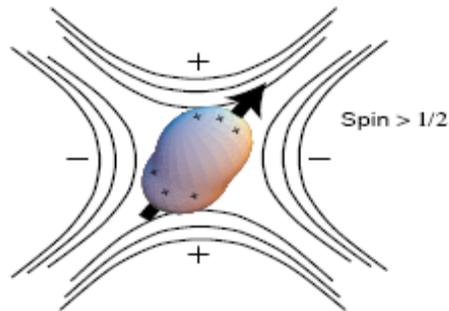
	Intensités des raies	Forme di signal
n=0	1	singulet
n=1	1 1	doublet
n=2	1 2 1	triplet
n=3	1 3 3 1	quadruplet
n=4	1 4 6 4 1	quintuplet

6.5 Les interactions dipolaires : couplage directe entre spin

L'**interaction magnétique dipôle-dipôle**, aussi appelée **couplage dipolaire**, fait référence à l'interaction directe entre deux dipôles magnétiques. Le couplage dipôle-dipôle est très utile pour les études structurales moléculaires, puisqu'il dépend seulement de constantes physiques connues et de l'inverse de la distance internucléaire au cube. L'estimation de ce couplage procure un moyen spectroscopique direct à la distance entre noyaux et donc à la forme géométrique de la molécule. Bien que les couplages dipolaires magnétiques internucléaires contiennent beaucoup d'information structurale, dans une solution isotrope, ils sont moyennés à zéro en raison de la diffusion rotationnelle (mouvement brownien). Cependant, leur effet sur la relaxation nucléaire de spin donne des effets Overhauser nucléaires (NOE)

6.6 Les interactions quadripolaires

Lorsque le nombre de spin I est supérieur à $\frac{1}{2}$, le noyau possède un moment électrique quadripolaire dû à une distribution non sphérique des charges. Ce moment quadripolaire interagit avec le gradient de champ électrique local.



En général, cette interaction est la plus importante après l'effet Zeeman mais elle est nulle dans le cas d'environnement locaux de symétrie sphérique.

Cette interaction est d'autant plus forte que l'atome possède plus d'électrons, elle agit sur la relaxation et élargit fortement les raies.

Les noyaux quadripolaires relaxent en général très rapidement conduisant à des raies larges. En milieu solide, les spectres peuvent être très complexes mais très informatifs sur l'environnement et la symétrie des noyaux observés.

Référence

La RMN : Concepts et méthodes. *Daniel Canet, Jean-Claude Boudel et Emmanuelle Canet Soulas*. Dunod, Paris, 2002. Chapitres 2 et 4.

SpinChoregraphy : Basic steps in high resolution NMR. *Ray Freeman*. OxfordUniversity Press, Oxford, 1998. Chapitres 1, 2 et 3.

Spin dynamics : basic of nuclear magnetic resonance. *Malcolm H. Levitt*. Wiley, Chichester, 2001. Part. 3 et chapitre 16.

Principles of Nuclear Magnetic Resonance in one and two dimensions. *Richard R. Ernst, Geoffrey Bodenhausen and Alexander Wokaun*. Oxford University Press, Oxford, 1987. Chapitres 2 et 3.

ANNEXE II : RMN solide

La RMN à l'état solide est utilisée dans bien des applications : caractérisations de matériaux, sciences des polymères, études d'interactions et résolution structurales dans les systèmes biologiques

Bien que des interactions additionnelles élargissant et compliquant les spectres, apparaissent à l'état solide, celles peuvent être très utiles pour comprendre la structure des solides. En milieu liquide, ces mêmes interactions sont moyennées grâce au mouvement brownien des molécules.

1. Anisotropie de déplacement chimique

L'environnement électronique d'un noyau n'est pas isotrope en général. De ce fait le déplacement chimique résultant de cet environnement électronique ne l'est pas non plus. La constante d'écrantage σ dépend donc de l'orientation de la molécule portant le noyau par rapport au champ magnétique B_0 . Le tenseur d'anisotropie magnétique s est symétrique

$$\begin{bmatrix} \text{Beff}_x \\ \text{Beff}_y \\ \text{Beff}_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{bmatrix}$$

Par un choix judicieux d'un système de coordonnées, le tenseur de déplacement chimique ne contient que les éléments diagonaux s suivants : σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz} . On nomme ce système le système d'axe principal. Pour le tenseur d'écrantage, l'axe z est dirigé dans la direction de la densité électronique la plus importante :

$$(\sigma_{zz} > \sigma_{yy} > \sigma_{xx})$$

La trace du tenseur est ainsi : $\sigma = (\sigma_{zz} + \sigma_{yy} + \sigma_{xx})/3$ et correspond à la valeur du déplacement chimique isotrope, qui est celui observé un milieu liquide.

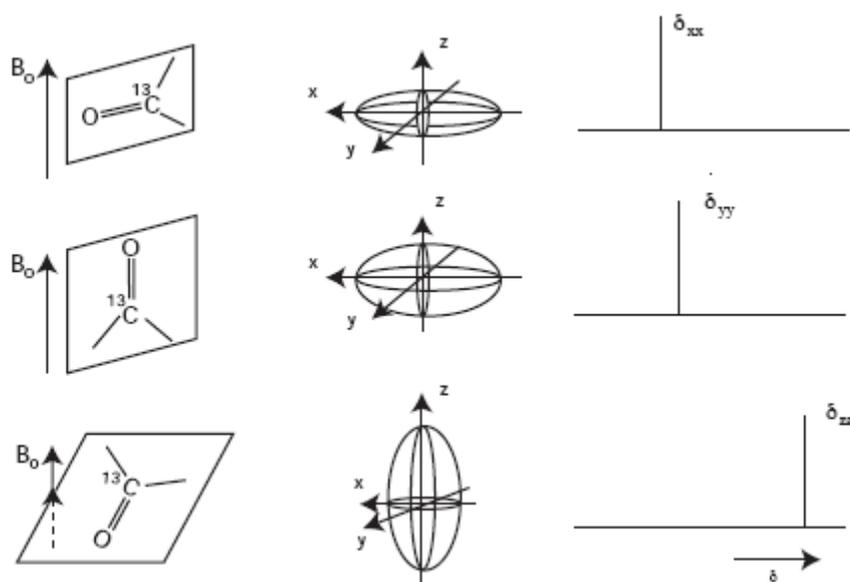
Le paramètre d'anisotropie δ reflète la déviation par rapport à une symétrie cubique :

$$\delta = (\sigma_{zz} - (\sigma/3))$$

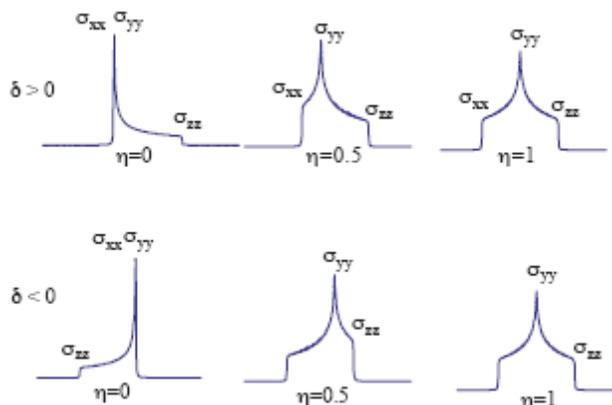
et le paramètre n représente l'asymétrie reflétant la déviation par rapport à une symétrie axiale.

$$\eta = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) / \delta$$

L'orientation du tenseur de déplacement chimique est figurée ci-dessous.



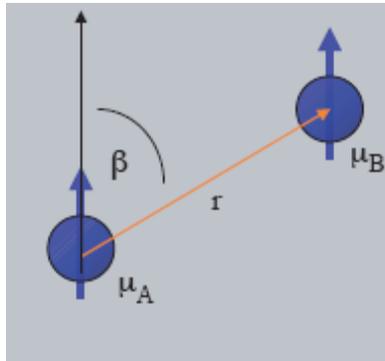
Dans une poudre non cristalline, les noyaux sont orientés aléatoirement et l'observation du tenseur de déplacement chimique est une moyenne statistique de toutes les orientations possibles des noyaux dans le champ magnétique. La forme de raies du spectres de la poudre est caractéristique de la magnitude de l'anisotropie δ et le l'asymétrie η .



2. Le couplage dipolaire.

Les couplages dipolaires dépendent :

- de l'orientation des vecteurs qui connectent deux noyaux par rapport au champ magnétique. dé
- de la distance qui séparent ces deux noyaux
- des rapports gyromagnétiques des deux noyaux



A l'état solide, cette rotation rapide n'existe pas et le couplage dipolaire donne lieu à des éclatements de raies qui peuvent être supérieures à 10KHz.

Mathématiquement, cette interaction dipolaire hétéronucléaire ou homonucléaire est fonction d'un terme angulaire : $(\cos^2\beta-1)$ et de la constante de couplage D

$D = (\mu_0/4\pi) \times \hbar \gamma_i \gamma_s / r_{is}^3$ pour les couplages hétéronucléaires

$D = (\mu_0/4\pi) \times \hbar \gamma_i^2 / r_{is}^3$ pour les couplages homonucléaires

Des couplages à longues distances (pas uniquement entre noyaux voisins) sont souvent observables.

En solution, les couplages dipolaires sont moyennés à zéro du fait de la rotation rapide des molécules. Cependant et dans certains cas, cette interaction peut être mesurée par l'intermédiaire de la relaxation de spin : c'est l'effet NOE « Nuclear Overhauser Effect » (proportionnelle à $1/r^6$)

3. Le couplage scalaire.

Le couplage scalaire J ne change quasiment pas des valeurs observées en solution. Par contre pour améliorer la résolution (et la sensibilité) des spectres RMN solide il est nécessaire de supprimer les effets de ce couplages par des séquences de découplages.

4. le couplage quadripolaire

Les noyaux de spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$ possèdent un moment électrique quadripolaire Q dû à une distribution non sphérique des charges autour du noyau. Ce moment quadripolaire interagit avec le gradient de champ électrique créé par la distribution des charges électriques proches du noyau. Cette interaction locale rend compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau.

L'Hamiltonien quadripolaire décrivant l'interaction entre le moment quadripolaire électrique et le gradient de champ électrique V , dans le cas où l'axe de quantification est celui de B_0 , peut s'écrire dans son système d'axes propres:

$$H_Q = \frac{eV_{zz}Q}{4I(2I-1)\hbar} \left(3I_z^2 - I^2 + \frac{1}{2}\eta_Q(I_x^2 - I_y^2) \right)$$

e : charge de l'électron

h : la constante de Planck

Q , le moment quadripolaire du noyau

η_Q le paramètre d'asymétrie défini par

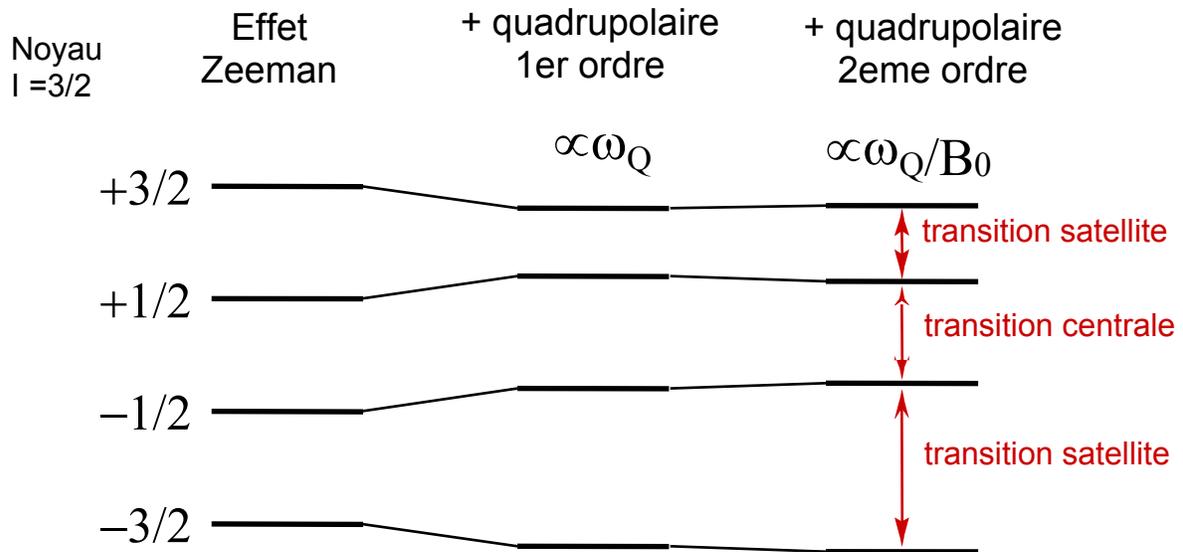
$$\eta_Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (0 < \eta_Q < 1)$$

V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les composantes du tenseur d'interaction quadripolaire exprimées dans son système d'axes propres, vérifiant les relations : $V_{yy} < V_{xx} < V_{zz}$ et $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$.

On peut définir la fréquence quadripolaire $\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)\hbar}$ où la constante de couplage ν_Q (CQ) peut prendre des valeurs de l'ordre de plusieurs centaines de kHz (plusieurs MHz) et l'interaction quadripolaire est alors responsable d'un fort élargissement des raies de résonance en RMN du solide

Pour des noyaux de spin demi-entier, les effets du premier ordre sont indépendants du champ magnétique B_0 et sont nuls pour les transitions symétriques $\langle m, -m \rangle$ (entre les niveaux $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ et multi-quanta). De plus, les transitions satellites $\langle m, m-1 \rangle$ sont symétriques et s'étalent sur une gamme de fréquences donnée par $\pm(1-2m)\nu_Q$. Enfin, la dépendance angulaire est du même type que pour le couplage dipolaire et l'anisotropie de déplacement chimique.

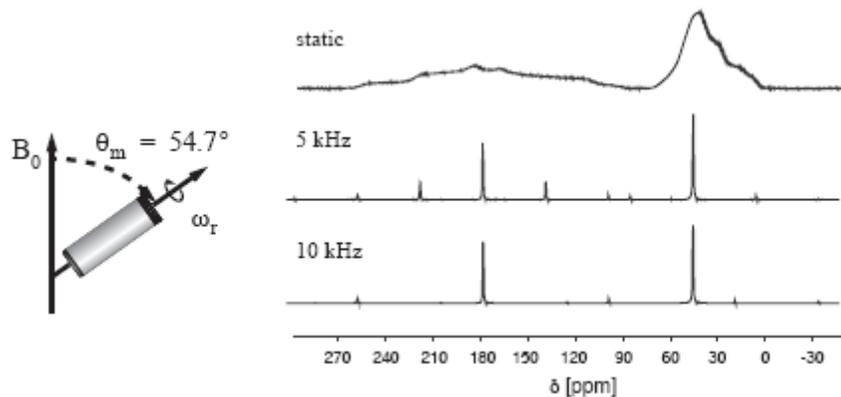
Lorsque l'anisotropie est importante, on travaille essentiellement avec la transition centrale. Les effets du second ordre affectent toutes les transitions, sont inversement proportionnels au champ magnétique B_0 , mais ne sont visibles sur les spectres RMN que pour des couplages quadripolaires forts.



L'effet quadrupolaire est anisotrope, puisqu'il dépend des directions des gradients de champ quadrupolaires. Il induit des effets de premier ordre en perturbation sur les transitions satellites indépendants de ν_0 , et des effets de second ordre en perturbation variant en $1/\nu_0$ sur toutes les transitions.

5. La rotation à l'angle magique

Les interactions anisotropes citées précédemment, ont dans leur terme mathématique un terme de dépendance angulaire qui augmente la magnitude des interactions et par conséquent les raies subissent une fort élargissement. Lorsque l'échantillon est orienté et mis en rotation à une valeur d'angle de 54.74° (appelé angle magique), ce terme mathématique s'annule et le spectre présente des raies plus fines.

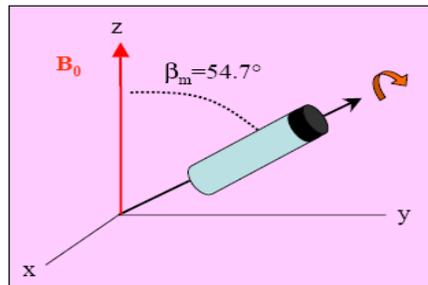


A des vitesses de rotation faibles, des bandes de rotation apparaissent, séparées de la valeur de la fréquence de rotation (en Hz) et décrivant l'enveloppe du tenseur de déplacement chimique.

A hautes vitesses (fréquences supérieures à l'anisotropie de déplacement chimiques), le spectre est simplifié au maximum et le déplacement des pics observés correspond aux déplacements chimiques isotropes.

La rotation à l'angle magique permet en outre, de supprimer en grande partie les couplages dipolaires homonucléaires et de supprimer les interactions quadripolaires du 1^{er} ordre.

Rotation de l'échantillon à l'angle magique



$$\omega_{rot} > \text{anisotropie}^{-1}$$

(5 à 50 kHz)

Suppression des interactions « solides »

$$\omega_{\sigma} = \omega_0 \left\{ 1 - \sigma_{iso} - \frac{2\Delta\sigma}{3} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta_{\sigma}}{2} \cos 2\alpha \sin^2 \beta \right) \right\}$$

$$\omega_D = \omega_0 \pm \hbar \frac{\gamma_A \gamma_B}{r_{AB}^3} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} \right)$$

$$\omega_Q = \omega_0 \pm \frac{3e^2 Qq}{4\hbar} \left(\frac{3 \cos^2 \beta - 1}{2} + \frac{\eta_Q}{2} \cos 2\alpha \sin^2 \beta \right)$$

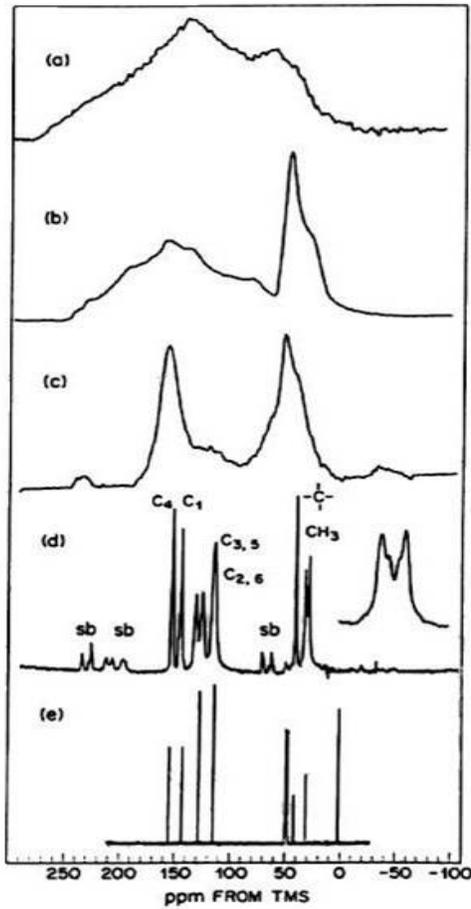
$$\langle \omega \rangle_{rot} = \omega_{\sigma} + \omega_J$$

203

6. Le découplage

Dans les solides, la présence abondante de protons conduit à un réseau dense de couplage dipolaire fort qui ne peut cependant pas être moyenné entièrement par la rotation à l'angle magique. De ce fait, il est nécessaire d'appliquer des techniques impulsionnelles additionnelles (tel que le découplage hétéronucléaire) pour s'affranchir des couplage dipolaires. En solide, ce couplage dipolaire D est cent à mille fois plus important que les couplages scalaires J observables en liquide. Par conséquent, les puissances de découplage appliquées en MAS sur les protons sont beaucoup plus

intenses. Il existe plusieurs types de découplages hautes puissances : par onde continue (continuous wave), par TPPM (two-pulse phase modulated technique), etc



Statique

e avec découplage basse puissance

ie avec découplage haute puissance

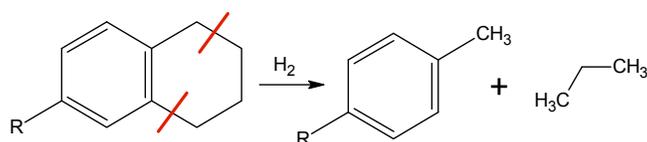
S + découplage haute puissance

è spectre en solution

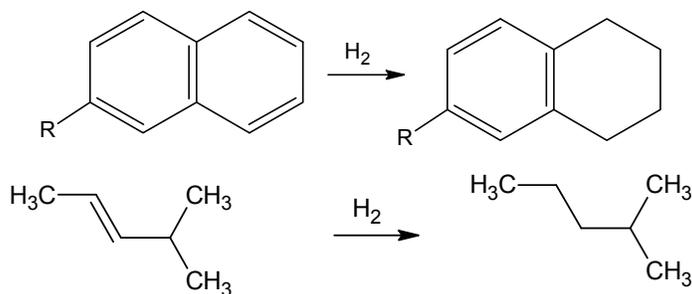
ANNEXE III : L'hydrotraitement

Le terme Hydrotraitement employé dans la chimie des produits pétroliers, englobe en réalité plusieurs réactions chimiques :

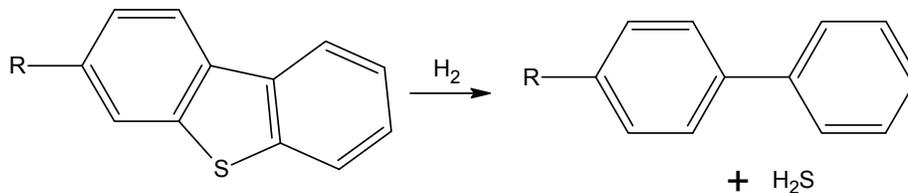
- **l'hydrocraquage** : diminution des tailles des molécules hydrocarbonées par rupture de liaisons C-C



- **l'hydrogénation** : saturation des oléfines et des cycles aromatiques



- **Elimination des hétéro-éléments** (hydrodésulfuration, hydrodésoxygénation, hydrodésazotation)



Ce procédé est mis en œuvre pour améliorer la qualité des carburants et obtenir un mélange d'hydrocarbures susceptibles d'avoir des propriétés physico-chimiques optimales pour la combustion.

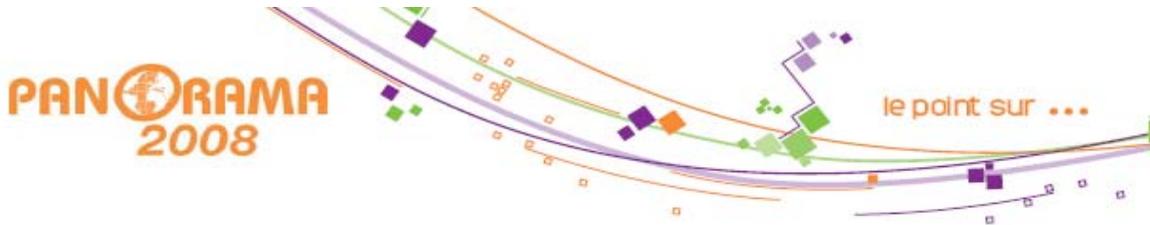
Toutes ces réactions se font en générale, en parallèle dans un même réacteur catalytique sous pression d'hydrogène. Pour ce faire, les catalyseurs utilisés doivent assurer une double fonction : le craquage et l'hydrogénation

Ces catalyseurs bimodaux sont généralement des métaux supportés sur des matrices. Cette dernière possède une certaine acidité, facilitant ainsi le craquage des molécules ; les supports les plus usuels sont des phases d'alumine (Al_2O_3), silice - alumine ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). Les métaux supportés (à hauteur de 1 à 10% en poids sur ces supports) peuvent être de 2 types :

- des métaux nobles, tels que le platine, le palladium permettent une hydrogénation aisée de molécules oléfiniques ou aromatiques. Toutefois, ces métaux sont très facilement empoisonnés par des hétéro-éléments tels que le soufre ce qui rend ces catalyseurs inutilisables pour l'hydrotraitement de produits à forte concentration en hydrocarbures soufrés.
- Des métaux non nobles combinés entre eux tels que du molybdène, tungstène, nickel, cobalt, utilisés sous forme sulfurés. Ce type de catalyseur est particulièrement utilisé pour les mélanges à fortes teneuses en produits soufrés.

ANNEXE IV : Procédés de liquéfaction du charbon

Référence : revue Panorama 2008 /IFP –Energies nouvelles -2008



La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

Une première tranche de liquéfaction de charbon, permettant de produire 20 000 barils par jour de carburant automobile, va démarrer courant 2008 en Chine à Shenhua (Mongolie intérieure, région d'Ercos). D'autres projets plus ambitieux sont également annoncés en Chine à l'horizon 2020. Compte tenu du plafonnement de la production pétrolière annoncé à moyen terme, cette filière pourrait être amenée à se développer régionalement dans les 20 prochaines années afin de satisfaire à une demande en carburant toujours croissante.

Un peu d'histoire

Dès l'origine, la liquéfaction du charbon (*Coal to Liquid*, ou CtL) s'est appuyée sur deux voies de conception radicalement différentes :

- une voie dite "directe", basée sur les travaux de Bergius entre 1910 et 1927 en Allemagne ;
- et une voie dite "indirecte", basée sur un brevet BASF de 1913 et les travaux de deux chimistes allemands, Hans Fischer et Franz Tropsch, qui réussissent dès 1922 à produire des carburants à partir de charbon, en passant par un produit intermédiaire, le "gaz de synthèse" (mélange H_2+CO) suivi d'une étape de synthèse sur catalyseur au fer.

Au cours de la seconde guerre mondiale, une application industrielle à grande échelle – au total environ 120 000 barils par jour (b/j) principalement basés sur la liquéfaction directe – permettra à l'Allemagne en guerre d'alimenter la quasi-totalité des avions de la Luftwaffe grâce au charbon de la Ruhr malgré les restrictions imposées par les alliés sur l'approvisionnement en brut. Enfin, c'est à partir de 1955 que la Sasol (une société pétrochimique sud-africaine) installera progressivement dans ce pays une capacité de production de près de 190 000 b/j selon le procédé de liquéfaction indirecte, alimentée par les gisements charbonniers locaux (5 % des réserves mondiales) pour faire face à l'embargo international lié au régime de l'apartheid.

On voit donc clairement qu'à ses origines, seul un contexte géopolitique particulier, comme un embargo,

permettait de justifier cette filière ; le prix de revient des carburants de synthèse étant en effet beaucoup plus élevé que celui des carburants à base de pétrole, principalement à cause de la hauteur des investissements nécessaires et du coût – alors faible – du pétrole brut.

Enfin, il faut se rappeler que la production de carburants de synthèse à partir de gaz naturel (filiale GtL) qui connaît aujourd'hui un certain développement, ainsi que la filière BtL de production de biocarburants diesel dits de deuxième génération, sont basées sur la même synthèse de Fischer-Tropsch que la filière CtL.

Description des technologies disponibles

Les schémas de procédé

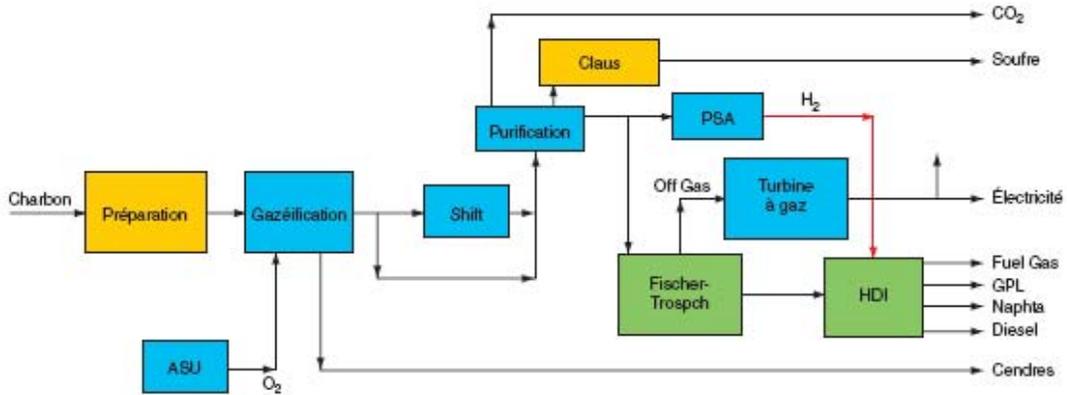
Voie indirecte

Aujourd'hui, à l'exception de l'unité de Shenhua, en Chine, qui doit démarrer en 2008, le seul complexe de liquéfaction du charbon en opération est basé sur la voie indirecte (figure 1). Il est opéré en Afrique du Sud par Sasol.

Ce procédé, très robuste, permet d'utiliser non seulement des charbons classiques, de type bitumineux et subbitumineux, mais également des charbons peu matures comme les lignites, ou même de la biomasse. Après une étape de préparation, le charbon est transformé en gaz de synthèse sous oxygène pur. Le ratio H_2/CO de ce gaz, compris entre 0,5 et 0,8, est ajusté à la valeur requise par le réacteur Fischer-

La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

Fig. 1 - Schéma de principe d'une unité de liquéfaction de charbon - voie indirecte

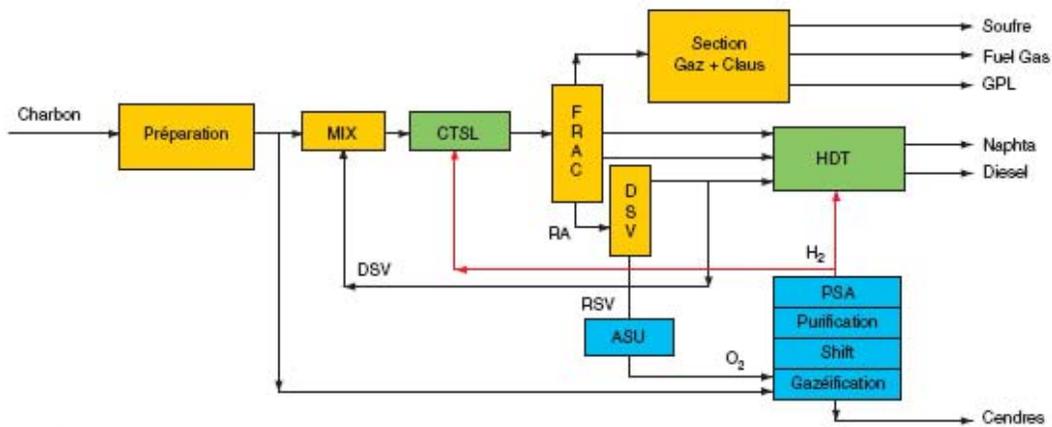


Source : IFP/IEE

Tableau 1

	Charbon (type bitumineux/ subbitumineux)	Diesel voie directe (après HDT)	Diesel voie directe (après HDK)	Diesel voie indirecte	Diesel Europe
% H (% pds)	4,5/5,0	13,0/13,5	13,5/14,0	15	Environ 13,5
Densité à 15 °C		0,860/0,870	0,820/0,830	0,770-0,780	0,820 < d < 0,845
Cétane		40-45	50-55	> 65	> 51

Fig. 2 - Schéma de principe d'une unité de liquéfaction de charbon - voie directe



Source : IFP/IEE

La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

Tropsch (classiquement $H_2/CO = 2$) au moyen d'un réacteur de Shift, puis débarrassé de ses impuretés. Le produit du réacteur Fischer-Tropsch est envoyé dans une section d'isomérisation ou d'hydrocraquage isomérisant (HDI) permettant d'amener les propriétés à froid du produit final aux spécifications en vigueur. Classiquement, on obtient une sélectivité de 30 % environ de naphta paraffinique, excellente charge de vapocraquage (pétrochimie) pour 70 % de diesel de très haut indice de cétane sans aucune impureté, car uniquement constitué de molécules paraffiniques (tableau 1).

Voie directe

Ce procédé de liquéfaction se limite aux charbons de types bitumineux et subbitumineux, qui représentent à peu près 80 % des réserves actuelles (figure 2).

Le charbon préalablement réduit en poudre est mélangé au distillat sous vide produit dans l'unité (donneur d'hydrogène), avant d'être envoyé dans une section d'hydrocraquage comportant généralement deux réacteurs. Après séparation des produits et hydrotraitement partiel, l'essentiel du distillat sous vide est renvoyé au réacteur tandis que le diesel (généralement en mélange avec le naphta), de nature naphthéno-aromatique, est envoyé soit dans un hydrotraitement sévère (HDT), soit dans un hydrocraquage (HCK), afin de l'amener aux spécifications en vigueur (notamment de cétane et de densité). L'hydrogène nécessaire à la réaction est fourni par une section de gazéification du charbon ou à partir de gaz naturel par vaporeformage, selon les disponibilités sur place et les coûts des matières premières.

Le naphta hydrotraité peut soit servir de base comme charge de vapocraquage pour la pétrochimie, soit être envoyé dans une unité de réformage catalytique pour fabriquer un composant de l'essence.

Comparaison des performances des deux voies

Les deux voies diffèrent notablement par la qualité du carburant diesel produit :

- le diesel ex-voie directe présente des caractéristiques naphthéniques, ce qui, même après une hydrogénation relativement poussée (voire éventuellement un hydrocraquage) livre un produit de densité élevée et dont l'indice de cétane est inférieur à la spécification européenne. Amener le produit à l'indice de cétane souhaité nécessite d'ajouter une étape d'hydrocraquage, mais ceci entraîne une dégradation significative du rendement en diesel et une hausse importante des investissements ;

- la voie indirecte conduit au contraire à une surqualité du diesel produit (de nature purement paraffinique donc nettement au-dessus des spécifications requises) qui n'est pas réellement valorisée par le marché.

Il est à noter que l'IFP est le seul bailleur de licence disposant à la fois des deux technologies de liquéfaction, directe et indirecte.

Les deux voies de liquéfaction posent un problème inverse de qualité des produits. C'est pourquoi, dans certains projets, la complémentarité des produits amène à considérer l'association des deux voies, le mélange d'un diesel naphthénique et d'un diesel paraffinique nous amenant au plus près des spécifications requises, sans surqualité. C'est ce schéma qui a été retenu par exemple pour un projet aux Philippines.

Il est important de souligner que la liquéfaction du charbon est avant tout un problème de teneur en hydrogène (tableau 1).

La composition du charbon, pauvre en hydrogène, ne permet pas d'obtenir un diesel de qualité commerciale sans un apport massif en hydrogène. Quand la seule source d'énergie primaire disponible est le charbon (ce qui est généralement le cas d'une usine installée à proximité immédiate de la mine), cet hydrogène supplémentaire est apporté en gazéifiant des volumes de charbon supplémentaires.

Performances économiques de la filière

En supposant que tout l'hydrogène nécessaire au complexe est produit à partir du charbon, les rendements en naphta et diesel obtenus atteignent classiquement :

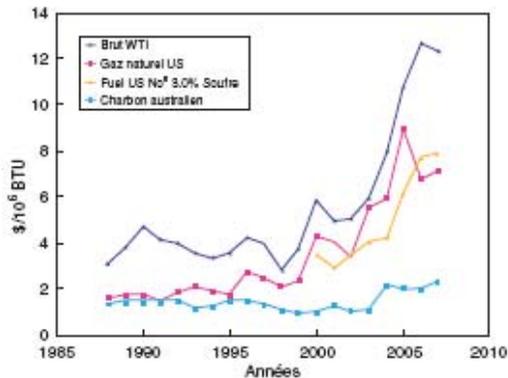
- voie directe : 3,5 barils par tonne (b/t) de matière organique du charbon (charbon sec hors cendres, *moisture and ash free* ou MAF en anglais) ;
- voie indirecte : 2,5 b/t de charbon MAF.

Les performances économiques de la filière charbon sont étroitement liées au prix dudit charbon, qui reste relativement bon marché par rapport aux autres sources d'énergie et largement indépendant du cours du brut, comme illustré par la figure 3.

La figure 4 montre une évaluation du taux de retour sur investissement (après impôts) d'une usine de liquéfaction de charbon basée sur la technologie indirecte en fonction du prix du brut de référence (Brent), pour une unité de grande taille. L'écart entre les courbes montre l'influence du prix du charbon sur la

La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

Fig. 3 - Prix des combustibles (par unité d'énergie)



Source : IFP d'après données annuelles Platts

rentabilité de l'usine, qui sera préférentiellement implantée "sur le carreau de la mine" pour éviter les coûts de transport du charbon, beaucoup plus onéreux que ceux des produits du complexe (liquides donc facilement transportables). Les investissements sont évalués à une hauteur de 110 000 \$ par b/j de produit fini (base : USA début 2007) pour les technologies de liquéfaction démontrées industriellement, soit, pour une unité de 50 000 b/j, plus de 5 milliards de dollars, c'est-à-dire à peu près le prix d'une raffinerie de pétrole complète produisant trois fois plus de carburants. La réduction des investissements, notamment en jouant sur l'effet de taille unitaire des installations, est l'un des principaux axes de progrès de cette filière. À cet égard,

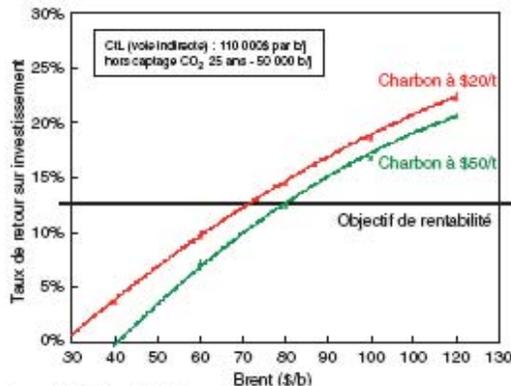
on rappellera que la récente augmentation du prix de l'acier (+ 80 % en 4 ans) sur laquelle est bâtie l'unité a eu un effet considérable sur l'économie de la filière CtL, comme elle l'a eu sur d'autres filières, GtL et raffinage notamment. Avec les procédés actuels, on estime que le seuil de rentabilité serait atteint pour un charbon à 20 \$/t à condition que le baril de pétrole se maintienne autour de 70 \$/b, une valeur qui a été largement dépassée en spot au cours de l'année 2007. Il est à noter que le coût de 20 \$/t de charbon est effectivement atteint dans les mines les plus performantes, mais reste largement inférieur aux prix internationaux. En conséquence, de tels projets ne peuvent concerner, dans un premier temps, que des pays disposant d'une abondante ressource locale en charbon, ayant de surcroît de gros besoins en carburants liquides.

En ce qui concerne la liquéfaction directe, ses performances économiques sont voisines de celles de la filière indirecte.

Émissions de gaz à effet de serre de la filière liquéfaction du charbon

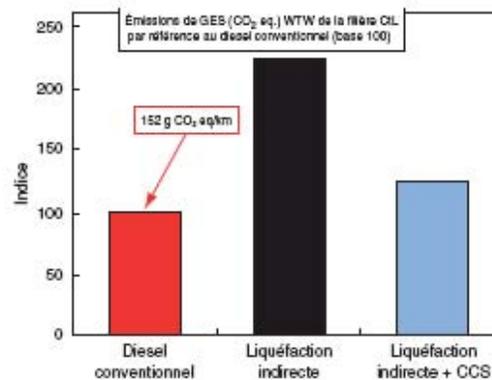
Il ne serait pas réaliste d'aborder la liquéfaction du charbon sans évoquer la problématique des gaz à effet de serre (figure 5). Les émissions globales du puits à la roue (en anglais *well-to-wheel*) de la filière de liquéfaction indirecte représentent environ 230 % des émissions du diesel conventionnel (pétrolier), ce qui revient à dire que moins de la moitié du carbone contenu dans le charbon parvient dans le réservoir du véhicule, la majorité étant transformée en CO₂ dès l'usine de liquéfaction, essentiellement au cours de

Fig. 4 - Performances économiques de la liquéfaction de charbon



Source : IFP/DEE bases Q1 2007

Fig. 5 - ACV de la filière de liquéfaction indirecte



Source : Etude WTW JRC ELGAR CONCAWE 2006

La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

l'étape de production d'hydrogène intégrée dans le complexe pour rectifier le faible rapport H/C des charbons par rapport à celui requis par la production de diesel (pour mémoire, dans la filière pétrole, le carbone est transféré au réservoir à plus de 90 %). Ce surcroît de pollution étant bien évidemment inacceptable dans un contexte international de réduction des gaz à effet de serre, il est admis que cette filière de liquéfaction du charbon ne pourra connaître un développement significatif (en dehors des quelques projets annoncés dans des pays en voie de développement non signataires du protocole de Kyoto) qu'à la condition expresse soit d'intégrer le captage et le stockage du carbone (CCS en anglais), soit d'utiliser un hydrogène produit à l'extérieur de l'usine à partir de sources n'émettant pas de gaz à effet de serre. Dans les unités de liquéfaction indirecte, basées sur une gazéification, le captage du CO₂ peut se faire dans des conditions économiques relativement favorables grâce à la pression élevée et aux fortes concentrations en CO₂ au niveau de l'absorbeur. Dans ces conditions, le bilan du puits à la roue se rapproche considérablement du diesel conventionnel (mais reste légèrement plus défavorable avec 125 % des émissions de carbone).

Quels sont les projets en vue ?

Les deux à trois dernières années ont vu fleurir un grand nombre de projets de liquéfaction du charbon liés soit à l'amélioration de la rentabilité de la filière (renchérissement du prix du pétrole brut), soit à des stratégies visant à renforcer la sécurité d'approvisionnement énergétique. Il est à noter que ces

projets sont actuellement à différents stades du processus de décision, et que tous ne seront pas construits.

Outre le projet de liquéfaction directe de Shenhua de 20 000 b/j (démarrage en 2008) et son extension à 50 000 b/j prévue pour 2015, la Chine a annoncé des projets considérables portant sur un total de 700 000 b/j (voies directe et indirecte) d'ici 2020.

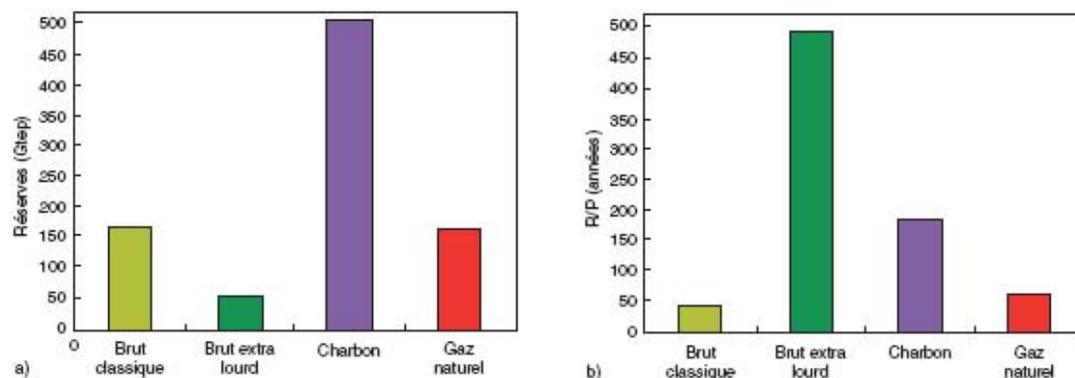
Par ailleurs, la société H&WB Corp. aux Philippines a annoncé un projet d'une capacité de 60 000 b/j basé sur un schéma associant voie directe et voie indirecte (schéma hybride).

De son côté, la société Sasol a dans ses cartons une extension de capacité de 80 000 b/j soit en Afrique du Sud, soit en Inde.

Enfin, on dénombre aux États-Unis un minimum de six projets de liquéfaction pour une capacité ultime cumulée de près de 150 000 b/j. Certains de ces projets sont déjà parvenus au stade de la demande d'autorisation administrative, d'autres sont simplement en cours d'étude de faisabilité. Le total de ces capacités converge avec les données de l'Agence internationale de l'énergie, qui évalue à 750 000 b/j la capacité mondiale de production de liquéfiats à l'horizon 2030, pour l'essentiel localisés en Chine (source : IEA - World Energy Outlook 2006).

On voit donc qu'en dehors de l'Afrique du Sud, où seules des conditions géopolitiques particulières ont pu justifier, dans les années 50, le déploiement d'une capacité significative de liquéfaction, l'augmentation considérable du prix du brut ces dernières années, ainsi que la prise de conscience du plafonnement probable de

Fig. 6 - Réserves d'hydrocarbures (monde)



Source : IFF/DEE

La liquéfaction du charbon : où en est-on aujourd'hui ?

sa production, ont conduit les gouvernements et certaines compagnies à considérer des projets d'envergure ; les technologies de liquéfaction ayant par ailleurs atteint récemment des seuils de rentabilité économique acceptables. Néanmoins, selon toute probabilité, cette capacité de liquéfaction est appelée à rester longtemps marginale vis-à-vis de l'approvisionnement en brut : il faut garder en tête que 750 000 b/j représentent en effet moins de 1 % de la capacité de raffinage mondial, ou quatre raffineries de taille moyenne.

Conclusion : pourquoi s'intéresser aujourd'hui à la liquéfaction du charbon ?

Sur la base d'un scénario moyen pour la période 2006-2030 (3,1 % de taux de croissance annuelle selon le *Department of Energy* des États-Unis, et une population mondiale de plus de 8 milliards d'êtres humains en 2030 selon l'ONU), des études récentes et convergentes estiment que le nombre de véhicules à moteur en circulation dans le monde pourrait doubler d'ici 2030 et donc la consommation de carburants continuer sur un rythme de croissance annuel élevé. L'une des causes est la très faible élasticité de la demande en carburants vis-à-vis du prix du pétrole brut. Certes, ces projections tendanciennes ne prennent en compte ni les éventuels changements de comportement individuel, ni les possibles mesures gouvernementales en faveur de la réduction des gaz à effet de serre, ni l'introduction des biocarburants, ni le potentiel offert par des technologies économes telles que la motorisation hybride, voire 100 % électrique. Mais on peut penser que la tendance fondamentale pour les années à venir reste bien une augmentation de la demande mondiale en carburants.

Dans ce contexte, le charbon, dont les réserves sont encore abondantes tant en volume (près de 500 milliards de tonnes équivalent pétrole (Gtep), soit 3,5 fois les réserves pétrolières) qu'en termes d'années de production (plus de 150 ans au rythme actuel) représente une solution crédible pour assurer un complément d'approvisionnement pour les transports.

À cet égard, la période actuelle, où la courbe des prix pétroliers et celle du prix de revient des carburants ex-charbon se croisent, peut être considérée comme une

période charnière : pour la première fois en 2006, et plus encore en 2007, on peut considérer que la filière CtL a atteint le seuil de rentabilité économique. Elle devrait pouvoir le conserver dans les années à venir si les progrès de la technologie sont suffisants pour compenser le prix de l'élimination du CO₂ coproduit, et l'augmentation préoccupante des coûts d'investissements liés notamment à la flambée du prix de l'acier.

Malgré des coûts de production élevés et un bilan environnemental critiquable, des projets CtL devraient émerger dans les pays disposant d'importantes ressources charbonnières et fortement importateurs de pétrole. Dans beaucoup de cas, le souci de sécuriser une partie de l'approvisionnement énergétique par une ressource locale semble passer devant les critères purement économiques. Il n'est pas surprenant que la Chine, devenue importatrice nette de pétrole mais disposant de vastes réserves charbonnières à un coût imbattable (coût de production à partir de 5 \$/t dans les meilleures mines), se soit récemment lancée dans des projets de ce type. D'autres pays présentant le même profil énergétique pourraient lui emboîter le pas : en témoignent les projets actuellement à l'étude aux États-Unis, ainsi qu'en Inde et aux Philippines.

Mais tant en raison des coûts de production prohibitifs des liquéfiats – quand le charbon est acheté au prix international – que de la concurrence avec la filière électrique, qui absorbe à ce jour la quasi-totalité de la production de charbon, on ne prévoit pas un développement massif du CtL dans les 20 prochaines années ; le développement de cette filière devrait rester limité et centré sur quelques zones géographiques.

Il n'en reste pas moins que compte tenu de la problématique de réchauffement climatique global et au vu des émissions records de gaz à effet de serre "de la mine à la roue" (230 % de la filière pétrolière classique), un développement même partiel de la filière CtL nous paraît indissociable de la filière de captage et de stockage du CO₂ afin d'assurer la demande énergétique mondiale tout en limitant les effets sur l'environnement dans un contexte de développement durable.

*Pierre Marion - pierre.marion@ifp.fr
Manuscrit transmis en décembre 2007*

IFP (Siège social)
1 et 4, avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison Cedex - France
Tél : + 33 1 47 52 60 00 - Fax : + 33 1 47 62 70 00

IFP-Lyon
Rond-point de l'échangeur de Solaise
BP 3 - 69360 Solaise - France
Tél : + 33 4 78 02 20 20 - Fax : + 33 4 78 02 20 15



www.ifp.fr

RESUME

L'utilisation de ressources non conventionnelles dans des procédés catalytiques de production de carburants alternatifs nécessite une adaptation des techniques analytiques de caractérisation pour la compréhension. En effet, les molécules de ces ressources sont très diverses par leur nature chimique, très hétérogènes par leurs masses moléculaires et compositions chimiques et ont été peu étudiées par le passé

La chromatographie d'exclusion stérique est ainsi employée et adaptée à l'analyse de produits de conversion d'huile végétale. L'adaptation du système de chromatographie, notamment par le choix des étalons de calibration, permet une identification aisée des molécules formées lors de la conversion d'huile de jatropha. La caractérisation multinucléaire par résonance magnétique nucléaire de ces mélanges complexes d'hydrocarbures permet l'identification structurale et l'analyse en composition de ces produits

Ces deux techniques analytiques sont adaptées dans une seconde étude, à la valorisation de pétrole non conventionnel, de résidus pétroliers lourds et de liquéfiats de charbon en carburants alternatifs. Pour ces caractérisations, des séquences impulsives RMN spécifiques sont testées et optimisées pour permettre une quantification structurale de la composition des milieux complexes. Ces séquences ont été appliquées à l'analyse de résidus sous vide et d'asphaltènes issus de coupes pétrolières en milieu liquide ainsi qu'à l'analyse d'asphaltènes et préasphaltènes issus de liquéfiat de charbon en milieu solide.

Mots clés : chromatographie d'exclusion stérique, résonance magnétique nucléaire, carburants alternatifs, jatropha curcas, résidus lourds, pétrole non conventionnel, liquéfiat de charbon, hydroconversion catalytique.

SUMMARY

Size Exclusion Chromatography and High Resolution and Solid State NMR analysis are combined to study hydroconversion products.

In a first part, several catalysts were examined to produce biofuel from jatropha oil. By using an n-alkanes standards calibration for SEC, and high resolution NMR, fuel composition and structural identification were easily determined.

These two analytical tools were also applied to characterisation of heavy molecular hydrocarbons from non conventional crude oils, liquid coals and derived products such as asphaltenes and pre-asphaltenes. Specific NMR pulse sequences were tested and applied to liquid or solid compounds for quantitatively determination of aromatic and aliphatic carbons.

Key words: size exclusion chromatography, nuclear magnetic resonance, biofuel, jatropha curcas, vacuum residue, non conventional oil, coal liquids, catalytic hydroconversion.