



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **28 septembre 2020**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame GUILLEMANT Julie**

Titre de la thèse : *Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des gazoles et des gazoles sous vide pour la recherche de descripteurs de réactivité*

Résumé



Les gazoles (GO) et distillats sous vide (DSV) sont des matrices particulièrement complexes contenant des composés azotés neutres et basiques ainsi que des composés soufrés qui sont des impuretés et doivent être éliminés au cours d'un procédé d'hydrotraitement. Une caractérisation avancée des composés contenus à la fois dans les GO et les DSV est alors nécessaire pour rechercher des descripteurs de réactivité en hydrotraitement. Dans ce but, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées telles que la spectrométrie de masse de résonance cyclotronique de l'ion à Transformée de Fourier (FT-ICR/MS), la chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle (GC×GC) couplée à différents détecteurs (HRMS, NCD et SCD) ou encore la spectrométrie de mobilité ionique couplée à la chromatographie liquide ultra-haute performance (UHPLC). Dans un premier temps, 23 gazoles issus de différents procédés industriels ont tout d'abord été analysés par FT-ICR/MS via trois modes d'ionisation différents (ESI(+), ESI(-) et APPI(+)). Ceci a permis de mettre en avant des différences de composition entre les échantillons issus de divers procédés et également de suivre l'évolution des espèces azotées et soufrées au cours de l'hydrotraitement. Les analyses FT-ICR/MS générant des tableaux de données particulièrement complexes, des approches chimiométriques (ACP et HCA) ont été utilisées afin d'explorer au mieux ces données et ont permis d'aboutir à un classement des individus et d'identifier les variables à l'origine des différences entre gazoles. En particulier, une fusion des données des trois modes a été réalisée pour évaluer simultanément l'impact des composés azotés et soufrés dans la description des individus par le biais de l'analyse PARAFAC. Ces échantillons ont ensuite été analysés par GC×GC-NCD, GC×GC-SCD et GC×GC/HRMS afin d'obtenir les teneurs de différentes familles azotées et soufrées et d'évaluer la pertinence de la FT-ICR/MS comme outil pseudo-quantitatif pour suivre l'évolution des espèces au cours de l'hydrotraitement. Des modèles de prédiction ont été développés à l'aide de la régression linéaire multiple (MLR) en s'appuyant sur les données de la FT-ICR/MS afin de déterminer les coefficients de réponse d'ionisation des composés azotés et soufrés dans les gazoles. Enfin, un travail similaire a été réalisé en analysant par FT-ICR/MS une base de 18 gazoles sous vide via les trois modes d'ionisation ainsi qu'en réalisant une exploitation chimiométrique de ces données. De plus, les fractions azotées issues de plusieurs charges DSV et d'effluents ont été analysées par UHPLC-IM-Qq-ToF afin d'apporter une information structurale sur la nature des isomères contenus dans ces échantillons et leur évolution au cours de l'hydrotraitement.

Mots-clés : gazoles, distillats sous vide, spectrométrie de masse, analyses multi-variées, chromatographie gazeuse bi-dimensionnelle, mobilité ionique, hydrotraitement