

Poste de thèse à IFP Energies nouvelles (IFPEN) Solaize

Exploitation chimiométrique des données d'analyse moléculaire (FT-ICR/MS) des GO et VGO pour la recherche de descripteurs de réactivité

Pour produire des carburants de manière eco-responsable il faut optimiser les procédés de raffinage. Pour ce faire une description moléculaire détaillée de ces matrices complexes est nécessaire afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu, ceci dans le but de proposer des nouveaux schémas de raffinage et de développer de nouveaux catalyseurs plus performants. L'analyse moléculaire des essences et des gazoles peut être réalisée par des méthodes de chromatographie gazeuse et permet d'avoir une information riche et détaillée. Néanmoins, l'alourdissement des bruts pétroliers nécessite également de valoriser des produits plus lourds comme les VGO (Vacuum Gas Oil), pour lesquels il est difficile d'avoir ce même niveau d'information avec les techniques analytiques usuelles. Il est donc nécessaire de développer des méthodes d'analyses permettant de lever ce verrou. La spectrométrie de masse à très haute résolution, la FT-ICR/MS doit permettre de répondre à cette question. En effet cette technique permet d'avoir une cartographie des molécules présentes au sein de matrices complexes (détection simultanée de plusieurs milliers de composés) grâce à une résolution élevée (200 à 1000k) et à une précision en masse importante (<1ppm). De plus l'utilisation de différentes sources d'ionisation (ESI(+), ESI(-), APPI(+)) permet de cartographier spécifiquement certaines espèces (Azotés basiques et neutres, oxygénés, soufrés, ...).

Ainsi le sujet de recherche proposé vise à utiliser cette technique pour avoir accès à une cartographie la plus complète des matrices pétrolières de type VGO. L'utilisation de modèles chimiométriques et statistiques permettront de traiter toute l'information analytique et d'extraire l'information pertinente (recherche de propriétés macroscopiques, recherche de descripteurs de la réactivité,...). Pour valider cette approche une première étude sur matrice GO, sur laquelle des méthodes de références existent, sera effectuée et permettra de développer des modèles en constituant une base GO de différentes origines et provenant de différents procédés. Cette méthode sera ensuite transposée sur des matrices VGO avec comme objectifs de cartographier moléculairement ces charges, de remonter à leurs propriétés macroscopiques et in fine de prédire leur réactivité en hydrotraitement.

Contact : [florian.albrieux@ifpen.fr](mailto:florian.albrieux@ifpen.fr)

PhD position at IFP Energies nouvelles (IFPEN) Solaize

Chemometrics analysis of FT-ICR/MS data on Diesel Fuel and Vacuum Gas Oil for reactivity descriptors research

In order to produce eco-friendly carburants, it appears challenging to improve refining processes significantly. In that way, a thorough description of complex petroleum fractions is adamant in order to have a better understanding of the chemical mechanisms governing the product upgrading. These investigations can help to characterize more precisely the refining process and to propose more efficient catalysts. The molecular characterization of gasoline and diesel can be thoroughly provided by the use of mono- or multi- dimensional gas chromatography. Nevertheless, for heavier petroleum fractions, characterized by a complex mixture of high molecular weight species, as for instance VGO

(Vacuum Gas Oil), the detailed molecular characterization is still an important analytical challenge. Currently global analyses can be performed in order to have access to the bulk properties of this kind of products (Simulated distillation, Sulphur quantification, Total Nitrogen quantification, Basic Nitrogen titration,...). If these data allow us to distinguish the reactivity of different feeds (petroleum fractions), it still remains not possible to predict the reactivity of these feeds. Consequently, a more detailed knowledge on the molecular composition is needed, not easily provided by gas chromatography approaches. The high resolution mass spectrometry (FT-ICR/MS) with a resolution power up to 200k and mass accuracy less than 1ppm allows to have access at a molecular level of more than thousands compounds. The use of different ion sources (APPI, ESI+/-) can give access to different classes of compounds such as basic and neutral nitrogen, sulphur and oxygenated compounds.

The subject of this thesis focuses on the use of FT-ICR/MS in combination with statistical analysis (Chemometrics,...) to extract the pertinent information and to find the meaningful descriptors of the reactivity for hydrotreatment process of VGO. To validate this approach, the first part of the thesis will be focused on GO matrix, where standard methods exist (gas chromatography as previously mentioned). A library of different GO from different refining processes and origins will be constituted in the aim of developing chemometrics models (extract of bulk properties, research of reactivity descriptors,...). This method will be further applied to VGO matrix to have a molecular mapping by family of the sample, to estimate the bulk properties and finally to extract relevant descriptors of the reactivity in the hydrotreating process.

Contact : [florian.albrieux@ifpen.fr](mailto:florian.albrieux@ifpen.fr)