

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Rémi MOULIAN

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **21 septembre 2020 à 15h00**
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**
Amphithéâtre de l'IPREM

SUR LE SUJET SUIVANT :

"Caractérisation des espèces métalliques présentes dans les asphaltènes. Etude de leurs interactions dans les coupes pétrolières lourdes appliquée à l'hydrodémétallation"

JURY :

Brice BOUYSSIERE, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Hervé CARRIER, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

Jan H. CHRISTENSEN, Professeur, UNIVERSITÉ DE COPENHAGUE (DANEMARK)

Caroline MANGOTE, Docteur, TOTAL RAFFINAGE CHIMIE

Mariella MOLDOVAN, Docteur, UNIVERSITÉ D'OVIEDO (ESPAGNE)

Ryan RODGERS, Professeur, UNIVERSITÉ D'ÉTAT DE FLORIDE (ETATS-UNIS)

Sylvain VERDIER, Docteur, SOCIÉTÉ HALDOR TOPSOE (DANEMARK)

Pau, le 08 septembre 2020

Le Président et,
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la
Recherche

p.o. Isabelle BARAILLE



Tél. : 05 59 40 70 00
www.univ-pau.fr

Avenue de
l'Université
BP 576
64012
PAU Cedex

S. Mercier, Directrice ED 211

MOULIAN Rémi

Caractérisation des espèces métalliques présentes dans les asphaltènes. Etude de leurs interactions dans les coupes pétrolières lourdes appliquée à l'hydrodémétallation

Titre en anglais :

Characterization of metal species of asphaltenes and their interactions in heavy oil cuts applied to hydrodemetallation

Résumé en français :

La présence d'hétéroatomes et de métaux dans les fractions lourdes du pétrole brut peut entraîner la désactivation des catalyseurs d'hydrotraitement et d'hydrocraquage. Les métaux les plus difficile à éliminer de leur matrice sont concentrés dans les asphaltènes. Ces travaux de thèse visent à obtenir une meilleure connaissance des métaux contenues dans les asphaltènes et de leur environnement chimique afin d'optimiser le processus de raffinage.

Des techniques de séparation telles que la *Gel Permeation Chromatography* (GPC), l'*High Performance Thin Layer Chromatography* (HPTLC) qui a été développée et la séparation solide/liquide ont été combinées à des techniques d'analyse élémentaires telles que l'*Inductively Coupled Plasma High Resolution Mass Spectrometry* (ICP MS) ou la spectrométrie de masse moléculaire à résonance cyclotronique ionique pour la caractérisation des fractions lourdes du pétrole brut.

Dans une première partie, les profils de volume hydrodynamique des espèces qui contiennent du vanadium et du soufre, ont été déterminés par GPC précédés d'une extraction solide/liquide suivis d'une détection en ligne par ICP-MS et par *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry* (FT-ICR MS). Il apparaît que plus la taille des agrégats est importante, plus les composés sont aliphatiques. Cependant malgré le couplage de deux techniques de séparation, les porphyrines de vanadium contenues dans les agrégats de grandes tailles n'ont pas pu être caractérisés car inaccessibles lors de l'ionisation.

Ensuite des analyses similaires ont été menées mais cette fois-ci par HPTLC qui permet une séparation des échantillons pétroliers par polarité. L'HPTLC a ainsi été couplée à une séparation solide liquide suivie d'une analyse élémentaire et moléculaire. Une méthode de séparation par HPTLC en une seule étape de migration a été développée. Cette méthode a permis d'isoler les porphyrines libres de celles agrégées. Cependant les molécules contenant le vanadium dans les fractions qui sont restées au point de dépôt n'ont pas pu être ionisées par *Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation* (MALDI)-FT-ICR-MS.

Pour finir, une méthode a été développée à base de dopage avec de l'argent. Il apparaît que doper un échantillon d'asphaltène avec de l'argent permet de désagréger une partie du vanadium contenu dans les agrégats de grandes tailles. Par la suite cette méthode pourrait permettre une analyse beaucoup plus poussée des composés présents dans cette fraction.

Résumé en anglais :

The presence of heteroatoms and metals in heavy fractions of crude oil can lead to the deactivation of hydrotreating and hydrocracking catalysts. The metals that are most difficult to remove from their matrix are concentrated in asphaltenes. The aim of this thesis work is to gain a better understanding of the metals contained in asphaltenes and their chemical environment in order to optimize the refining process.

Separation techniques such as Gel Permeation Chromatography (GPC), High Performance Thin Layer Chromatography (HPTLC) which has been developed and solid/liquid separation have been combined with elemental analysis techniques such as Inductively Coupled Plasma High Resolution Mass Spectrometry (ICP MS) or Ion Cyclotron Resonance Molecular Mass Spectrometry (ICR MS) for the characterization of heavy crude oil fractions.

In a first part, the hydrodynamic volume profiles of species containing vanadium and sulphur were determined by GPC preceded by solid/liquid extraction followed by on-line detection by ICP-MS and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS). It appears that the larger the size of the aggregates, the more aliphatic the compounds are. However, despite the coupling of two separation techniques, the vanadium porphyrins contained in the large aggregates could not be characterised because they were inaccessible during ionisation.

Similar analyses were then carried out but this time by HPTLC which allows separation of the oil samples by polarity. HPTLC was thus coupled to a solid-liquid separation followed by an elemental and molecular analysis. A method of separation by HPTLC in a single migration step has been developed. This method made it possible to isolate free porphyrins from aggregated porphyrins. However, the vanadium-containing molecules in the fractions that remained at the deposition point could not be ionised by Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation (MALDI)-FT-ICR-MS.

Finally, a method was developed based on doping with silver. It appears that spiking a sample of asphaltene with silver can disaggregate some of the vanadium contained in the larger aggregates. Subsequently this method could allow much more detailed analysis of the compounds present in this fraction.