

# AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

## Fang ZHENG

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ CHINOISE DU PÉTROLE (CHINE)  
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **14 décembre 2020 à 13h00**  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
**IPREM**

SUR LE SUJET SUIVANT :

**"Composition moléculaire et structure des composés métalliques présents dans les asphaltènes"**

JURY :

Carlos AFONSO, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE ROUEN  
Brice BOUYSSIERE, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Pierre GIUSTI, Ingénieur de Recherche - HDR, TOTAL RAFFINAGE CHIMIE  
Murray GRAY, Professeur, UNIVERSITÉ DE L'ALBERTA (CANADA)  
Charles-Philippe LIENEMANN, Ingénieur de Recherche - HDR, IFP ÉNERGIES NOUVELLES  
Quan SHI, Professeur, UNIVERSITÉ CHINOISE DU PÉTROLE (CHINE)

Pau, le 10 décembre 2020

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

p.o. Isabelle BARAILLE



UNIVERSITÉ  
DE PAU ET DES  
PAYS DE L'ADOUR  
Tél. : 05 59 40 70 00  
www.univ-pau.fr

Avenue de  
l'Université  
BP 576  
64012  
PAU Cedex

S. Mercier  
Directrice ED 211

### Résumé

L'asphaltène a de nombreux effets négatifs sur l'exploitation, le stockage, le transport et le raffinage du pétrole. En tant que fraction la plus complexe du pétrole, la structure et la composition des asphaltènes ont toujours été l'un des problèmes importants dans le domaine de la science pétrolière. Les asphaltènes contiennent la plupart des éléments métalliques du pétrole, qui n'ont pas été complètement caractérisés à ce jour. Une exploration approfondie de la composition des composés métalliques dans les asphaltènes permet non seulement de bien comprendre les métaux dans le pétrole, mais aide également à comprendre la structure et la composition des asphaltènes. Dans cette thèse, le bitume des sables bitumineux canadiens, les asphaltènes de pétrole lourd vénézuélien, la gilsonite de Qingchuan et les schistes marins immatures du Texas ont été considérés comme objets de recherche. La composition moléculaire des asphaltènes et des métaux à l'intérieur a été caractérisée à l'aide de la spectrométrie de masse à haute résolution ainsi que de méthodes de séparation efficaces. Diverses méthodes de dérivatisation chimique ont été utilisées pour traiter les asphaltènes pour définir l'existence de composés métalliques à l'intérieur et fournir des informations sur la composition des asphaltènes. Le contenu principal de ce travail comprend :

Le fractionnement par extraction par fluide supercritique (SFEF) a été utilisé pour séparer les résidus sous vide dérivés du bitume des sables bitumineux canadiens, et la spectrométrie de masse par résonance cyclotronique à ions de Fourier (FT-ICR MS) a été utilisée pour caractériser la composition moléculaire de chaque fraction en détail. Au fur et à mesure que les fractions SFEF devenaient plus lourdes, les gammes de masse des spectres de masse et les valeurs DBE des espèces d'hétéroatomes polaires augmentaient constamment. L'abondance des composés du groupe multifonctionnel et des vanadyl porphyrines a augmenté à mesure que la fraction SFEF devenait plus lourde. Dans la fraction de coupe finale, l'abondance relative des vanadyl porphyrines des espèces des classes  $N_4VO$  et  $N_5VO$  représentait 98%.

Une caractérisation détaillée de la composition moléculaire des porphyrines dans les schistes marins immatures du Texas a été réalisée. Des porphyrines de fer, des vanadyl porphyrines, des porphyrines de gallium et des porphyrines de nickel ont été détectées simultanément dans les échantillons de schiste. Trois nouvelles porphyrines de fer contenant de l'oxygène ont été découvertes, à savoir  $C_{18}H_{16}N_4FeO$ ,  $C_{18}H_{16}N_4FeO_2$  et  $C_{18}H_{16}N_4FeO_3$ . Des porphyrines de gallium ont été identifiées pour la première fois dans des échantillons de pétrole. La découverte de la porphyrine de gallium de pétrole et d'une variété de porphyrines contenant de l'oxygène nous a donné une nouvelle compréhension du chemin d'évolution des pétroporphyrines.

La composition moléculaire de la gilsonite de Qingchuan a été caractérisée par diverses techniques. Les métalloporphyrines dans la gilsonite ont été analysées en détail, ce qui a fourni une référence pour les informations de composition moléculaire de la gilsonite et a fourni un supplément pour l'analyse des pétroporphyrines à l'intérieur. La gamme de distribution des porphyrines contenant du soufre a élargi la compréhension de l'évolution des pétroporphyrines.

Le comportement d'agrégation et la voie de fragmentation de la porphyrine ont été caractérisés en détail par spectrométrie de masse à temps de vol couplée à la spectrométrie de mobilité ionique piégée (TIMS-TOF MS). D'après les spectres de mobilité des porphyrines obtenus à partir de TIMS, on pense qu'une partie considérable des composés de porphyrine dans les asphaltènes de pétrole existe sous forme d'agrégations. Les composés de porphyrine coordonnés, sous forme de  $N_5VO$  dans le pétrole ont été caractérisés en détail.

Une variété de méthodes de dérivatisation chimique ont été conçues pour traiter les asphaltènes afin de définir l'existence de composés métalliques à l'intérieur, y compris le traitement acide, l'hydroxylyse, la démétallation de l'acide méthanesulfonique et la silanisation. Les formes possibles de "non-porphyrine" ont également été confirmées. L'existence de composés métalliques de nickel et de vanadium dans les asphaltènes. Tous les composés de nickel et de vanadium dans les asphaltènes ont la structure centrale de la métalloporphyrine. Les porphyrines dans les asphaltènes ont un poids plus important et un degré de condensation plus élevé, et certaines d'entre elles existent sous la forme de composés de coordination avec d'autres ligands. De plus, les porphyrines dans les asphaltènes sont fortement associées aux molécules d'asphaltènes via des interactions intermoléculaires. L'association donne à ces porphyrines dans les asphaltènes une structure macromoléculaire apparente, et il leur est difficile d'être séparés, ionisés, vaporisés et détectés par UV.