



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

Laboratoire de Chimie et Physique  $\ddot{E}$   
Approches Multi-échelles des milieux  
complexes  
Université de Lorraine



*Pétroléomique et bio-carburants.  
Applications de la méthode pétroléomique à d'autres  
champs d'investigation.*

**Frédéric Aubriet**

[frederic.aubriet@univ-lorraine.fr](mailto:frederic.aubriet@univ-lorraine.fr)



UNIVERSITÉ  
DE LORRAINE

École de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

**Les substances renouvelables**

**Les bio-carburants**

## Qu'est ce qu'un bio-carburant?

**Les bio-carburants sont issus de ressources correspondant à la fixation récente de carbone.**

- . Produit à partir de la biomasse (organismes vivants, plantes, résidus ou déchets agricoles, etc.);
- . Doivent être distingués des énergies fossiles (pétrole, charbon, etc.);
- . Sont issus de la conversion thermique, chimique ou biochimique de la biomasse pour produire des carburant solide, liquide ou gazeux;

**Plusieurs types de bio-carburants:**

- . Bio-carburant de première génération,
- . Bio-carburant de seconde génération,
- . etc.

## Bio-carburants de première génération

### Bio-éthanol



Fermentation → Ethanol

### Biodiesel

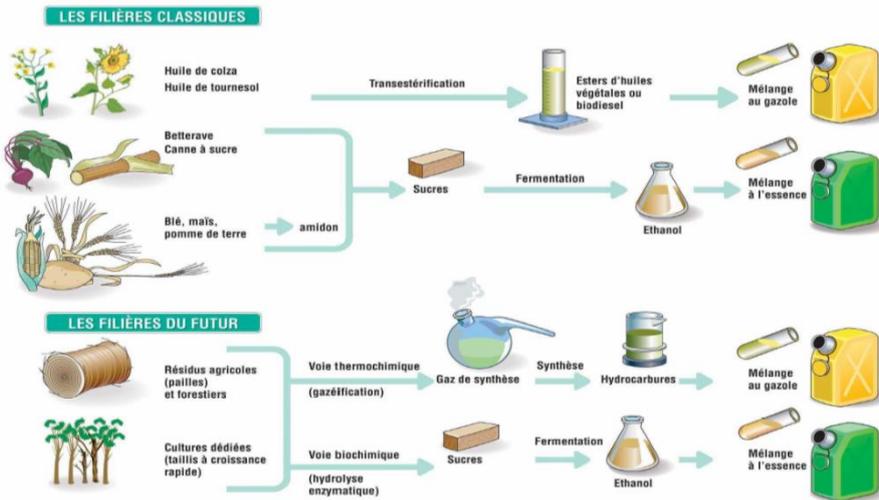


Trans esterification → Huile → Alkyl ester

**Inconvénients:** Utilisation de la ressource alimentaire humaine ou animal

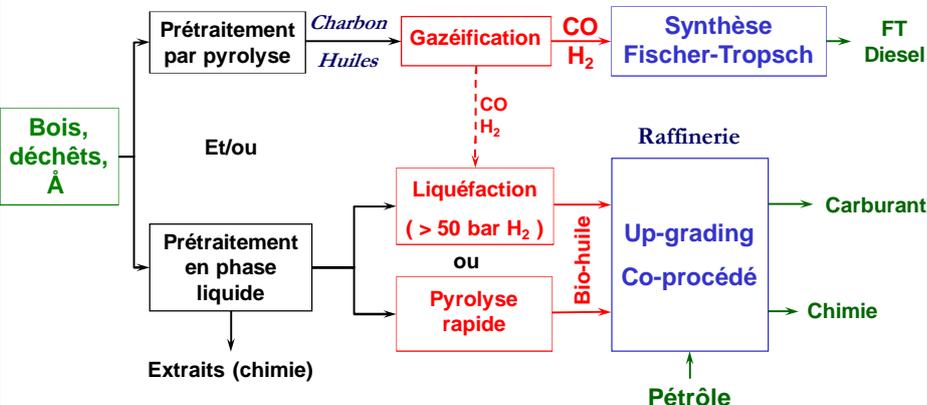


## Biocarburant de première et seconde génération



## Bio-carburant de seconde génération

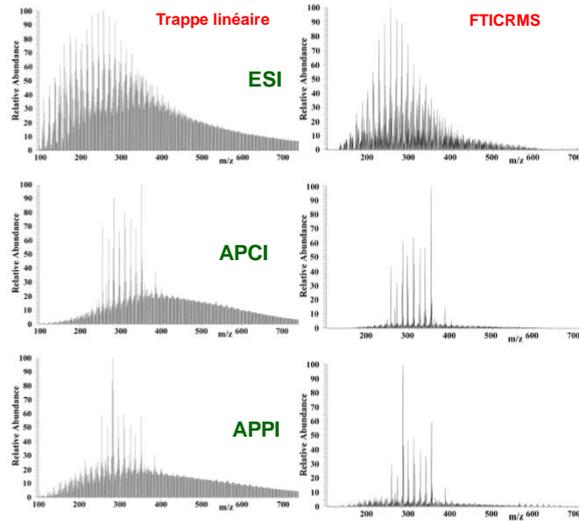
Utilisation de ressources non-alimentaires, de parties non comestible des végétaux (gazon, MG, Å), du bois, de déchets organiques (abattoir, déchets ménagers, Å)



# Biohuiles issues de la liquéfaction de déchets organiques

**Production de bio-huile**  
 Liquéfaction hydrothermale de la fraction organique de déchets solides (ordures ménagères) à 310°C pendant une heure.

**Analyse**  
 FTICRMS couplé à I<sup>2</sup>ESI, I<sup>2</sup>APCI et I<sup>2</sup>APPI après dissolution dans le dichlorométhane puis pour l'analyse ESI et APCI dans le méthanol. Pour les analyses APPI ajout de toluène



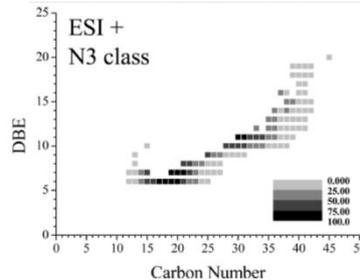
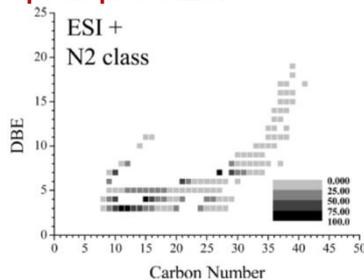
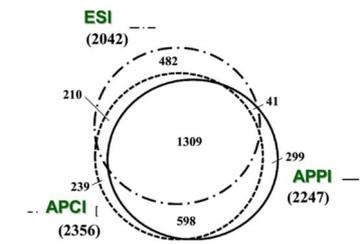
Chiarge, Leonardis, Fiorani, Reale, De Angelis *Energy Fuels* 2014, 28, 2019-2026

# Biohuiles issues de la liquéfaction de déchets organiques

**Distribution des espèces en fonction de la source d'ionisation**

Composés moins aromatiques et plus polaires en ESI

**Ions spécifiques à I<sup>2</sup>ESI**

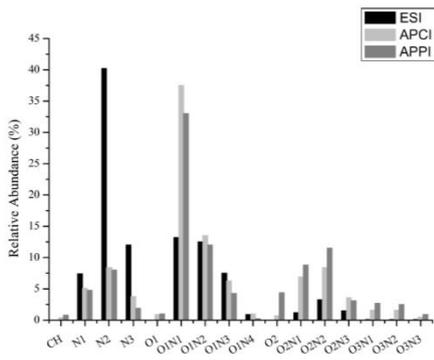


Chiarge, Leonardis, Fiorani, Reale, De Angelis *Energy Fuels* 2014, 28, 2019-2026

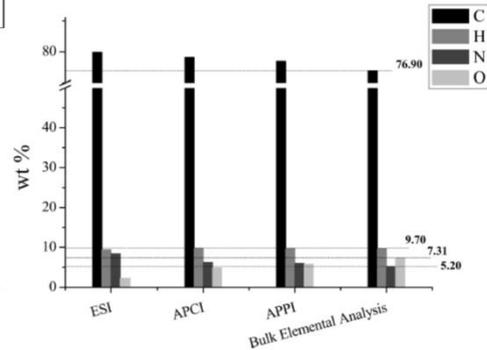
## Biohuiles issues de la liquéfaction de déchets organiques

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

### Distribution des espèces par classe de composés



### Information élémentaire vs Information obtenue par spectrométrie de masse



Chiarge, Leonardis, Fiorani, Reale, De Angelis *Energy Fuels* 2014, 28, 2019-2026

9

## Comparaison entre une bio-huile issue de la pyrolyse du bois et un fuel lourd

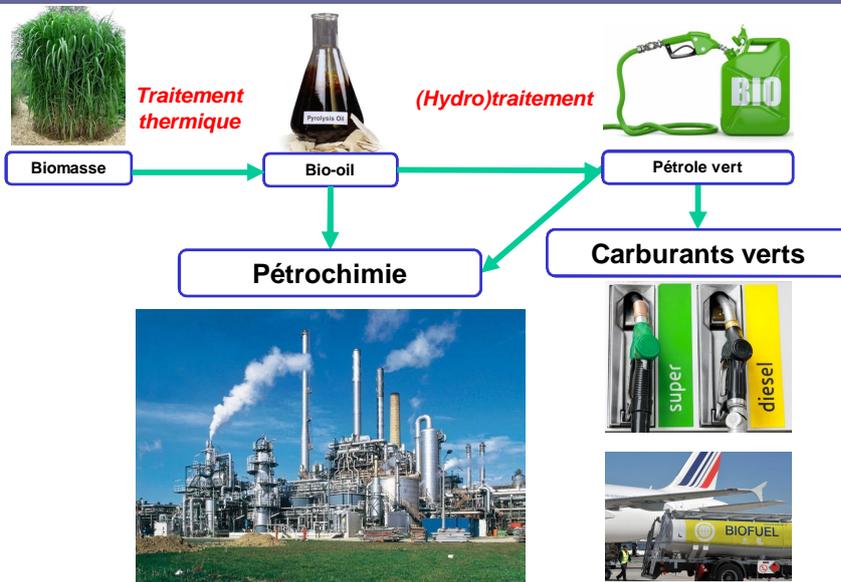
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

	Bio-huile	Fuel lourd	Commentaires
Quantité d'eau (en masse %)	15-30	0.1	
pH	2.5		Acidité importante
Densité	1.2	0.94	
Composition élémentaire (%)			
C	54-58	85	
H	5.5-7.0	11	
O	35-40	1.0	Faible solubilité dans les HC
N	0-0.2	0.3	
S	<0.05	2.5	
Cendre	0-0.2	0.03	Problème de catalyseur
Pouvoir calorifique (MJ/kg)	16-19	40	
Solides (%)	0.2-1.0	1	
Résidu de distillation (%)	Jusqu'à 50	1	Instabilité thermique

Czernik, S.; Bridgwater, A. V. *Energy Fuels* 2004, 18, 590-598

10

## Des traitements nécessaires à un spectre d'applications important



## Les contraintes

### Pour le production de bio-carburant.

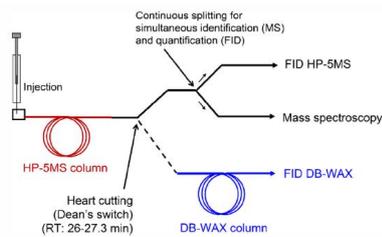
- . Nécessité d'éliminer l'oxygène, le soufre et l'azote;
- . Procédés catalytiques;
- . Connaître aux préalables la nature des espèces, évaluer l'efficacité du traitement, définir les espèces réfractaires

### Pour l'utilisation en pétrochimie

- . Nécessité de connaître la distribution des espèces et la nature de fonctions chimie des constituants de la bio-huiles (molécules poly-fonctionnelles, synthons de taille importante)

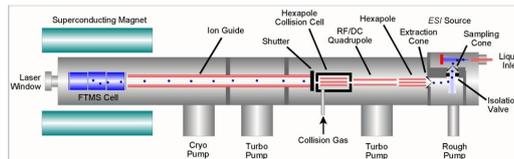
➤ **Analyse exhaustive par approche pétrochimique**

## GC\*GC

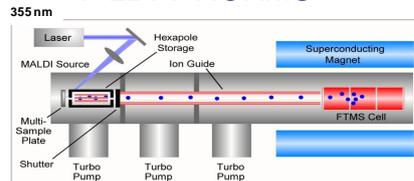


## FTICRMS

### ESI-FTICRMS



### LDI-FTICRMS



Aimant 9.4 T

## Negative ions

$[M - H]^-$

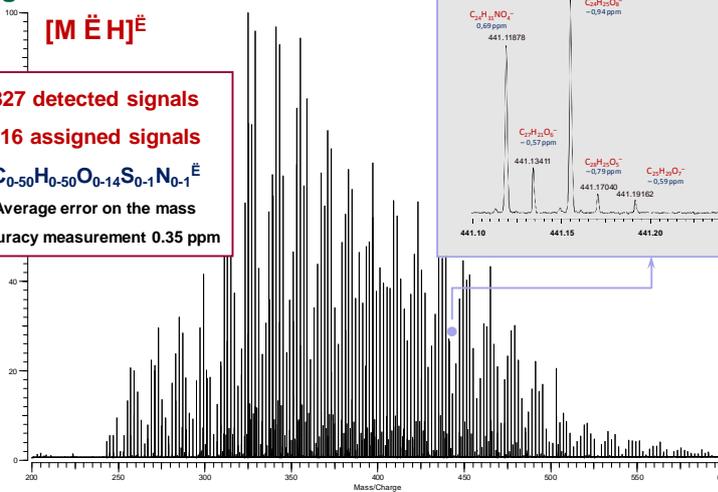
827 detected signals

816 assigned signals

$C_{0-50}H_{0-50}O_{0-14}S_{0-1}N_{0-1}$

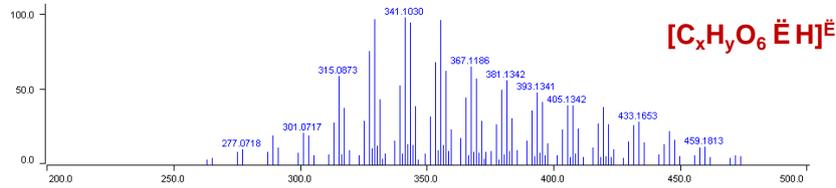
Average error on the mass

accuracy measurement 0.35 ppm

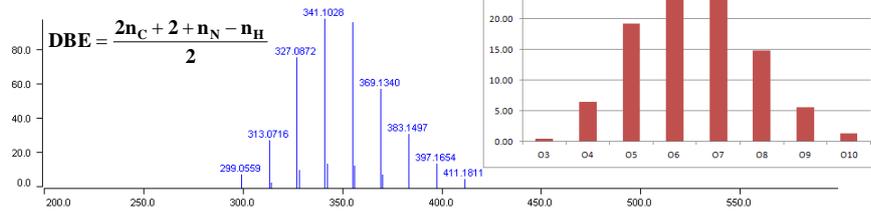


# Analyse d'une bio-oil par ESI-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

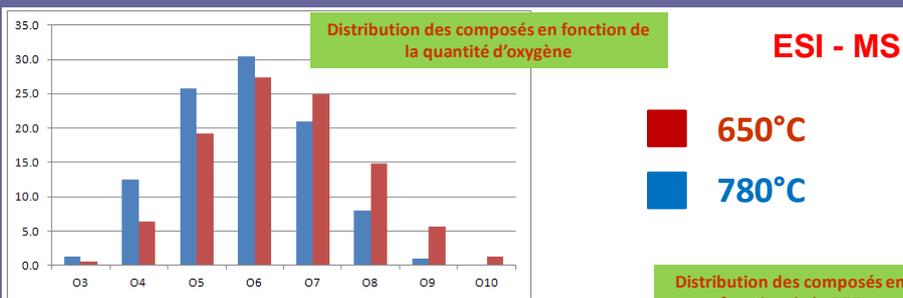


Pour une DBE de 11  
 $[C_{16-24}H_{12-28}O_6 - H]^+$

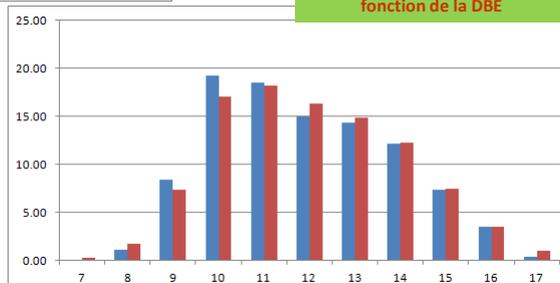


# Influence de la température de pyrolyse (pyrolyse lente)

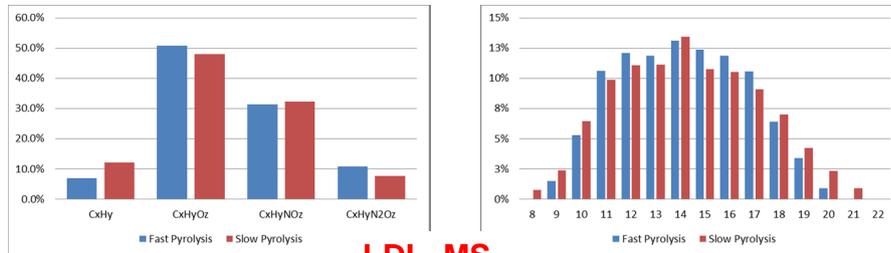
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



- Diminution de la quantité d'oxygène à haute température de pyrolyse
- Peu de modifications sur le nombre de saturations



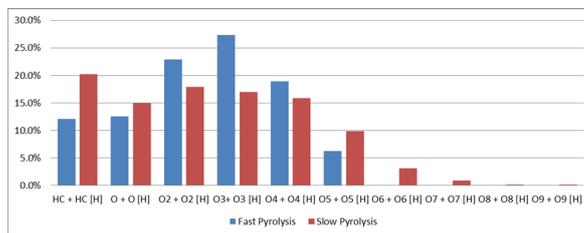
## Pyrolyse lente vs Pyrolyse rapide



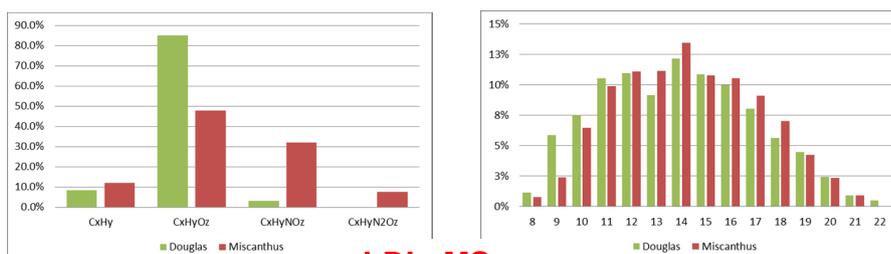
LDI - MS

### Pyrolysis rapide

- ~ espèces plus oxygénées;
- ~ Distributions moins large (DBE et #O)



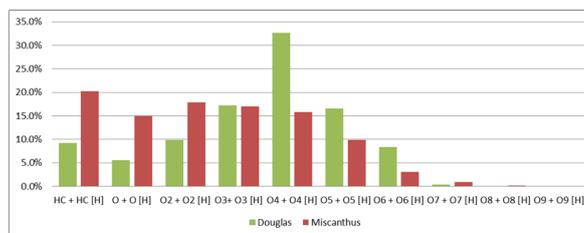
## Influence de la matière première Miscanthus vs Douglas

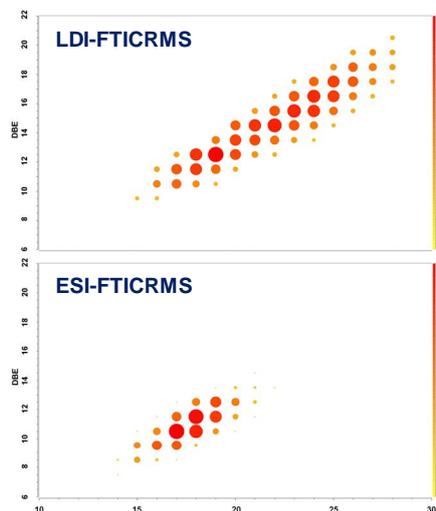


LDI - MS

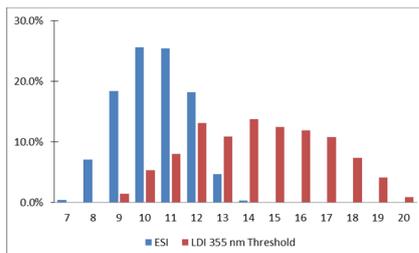
### Avec le Douglas

- ~ espèces plus saturées;
- ~ Moins d'espèces azotées et plus oxygénées





## Composés C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>3</sub>



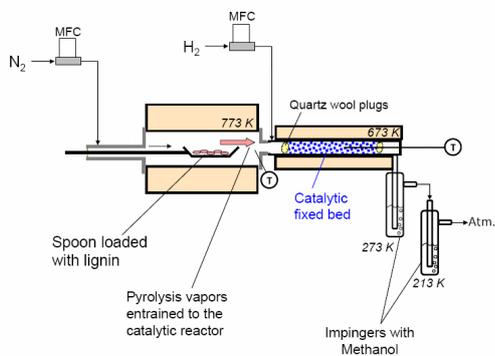
## Utilisation de catalyseurs d'hydrodésoxygénation

### Traitement en ligne

Table 1. Main Characteristics of the Catalysts<sup>43</sup>

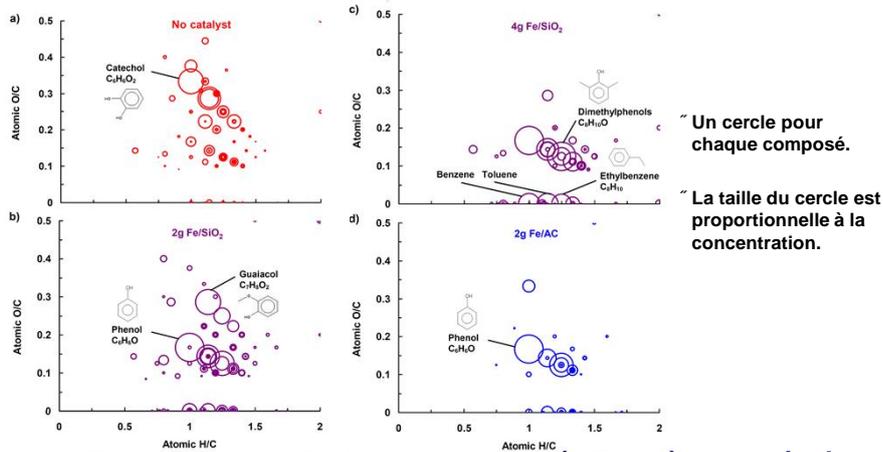
sample name	support	iron load (wt %) <sup>a</sup>	iron crystallite size (nm) <sup>b</sup>	BET surface area (m <sup>2</sup> /g) <sup>c</sup>
Fe/SiO <sub>2</sub>	silica (Aerolyst 3039, Degussa)	14.7	17	130
Fe/AC	activated carbon (Norit RX-3)	11.1	20	1200

<sup>a</sup>Analyzed by ICP/MS, calculated for reduced iron. <sup>b</sup>By XRD analysis based on Scherrer's equation at  $2\theta = 44.6^\circ$  ( $K = 0.9$ ). <sup>c</sup>Analyzed by N<sub>2</sub> sorption after iron impregnation and calcination under argon.



Olcese, R.; Carré, V.; Aubriet, F.; Dufour, A. *Energy Fuels* 2013, 27, 2135-2145

## Examen des bio-oils hydrotraités par GC\*GC



~ Un cercle pour chaque composé.  
~ La taille du cercle est proportionnelle à la concentration.

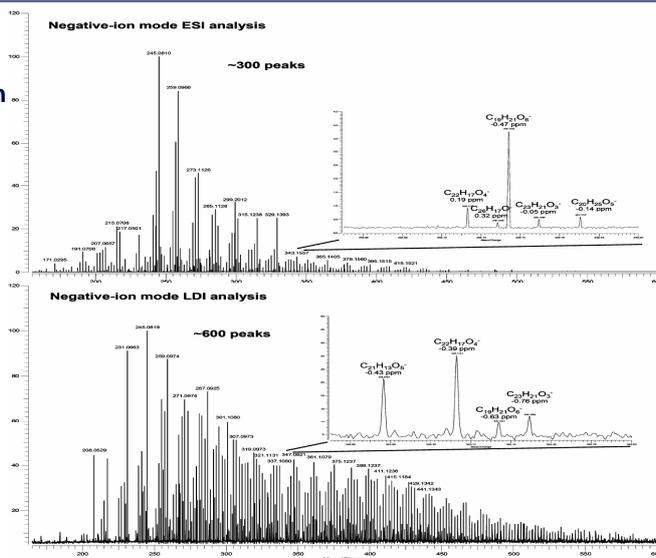
- Diminution significative de la quantité d'oxygène au sein des espèces volatiles : efficacité du traitement HDO
- Formation de composés peu polaires

➤ Ionisation peu efficace en ESI 21

## Analyse des bio-huiles par ESI et LDI-FTICRMS

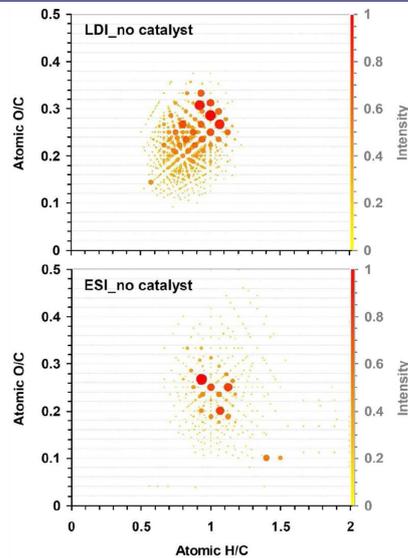
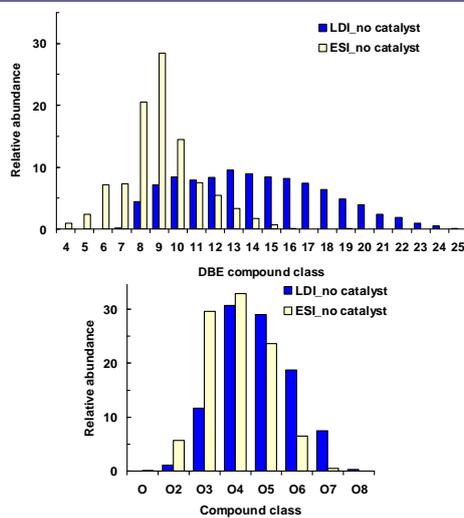
• ESI : compétition d'ionisation en fonction de la polarité des composés.

• LDI : ionisation efficace des composés sur une large gamme de polarité sans fragmentation.



# Etude des bio-huiles brutes en ESI et LDI-FTICRMS

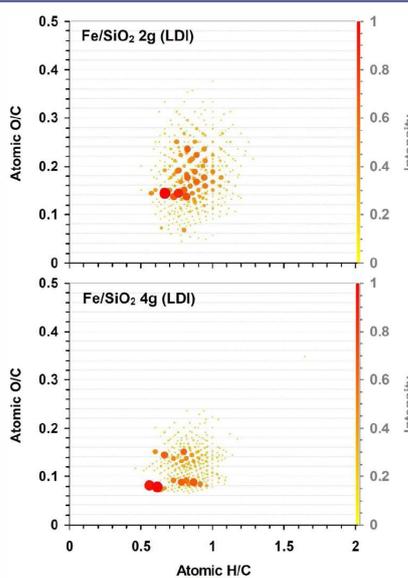
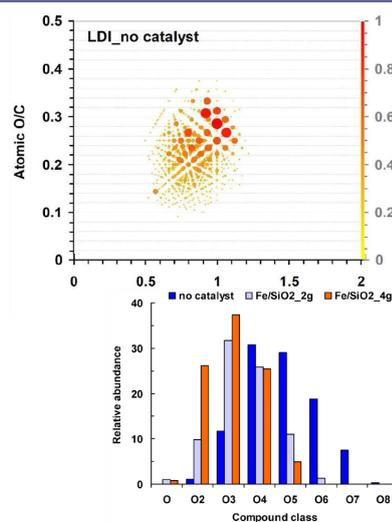
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



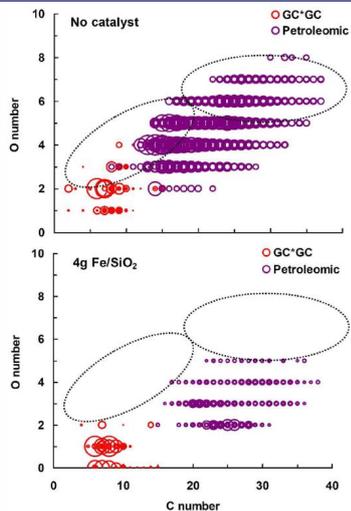
23

# Etude de l'efficacité du traitement HDO par LDI-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



## Complémentarité entre GC\*GC et les analyses pétroliennes FTICRMS



L'aire de chaque cercle est fonction de la concentration pour l'analyse GC\*GC et de l'abondance relative en LDI-FTICRMS

### GC\*GC

- " Information quantitative;
- " Information sur les isomères;
- " Espèces volatils.

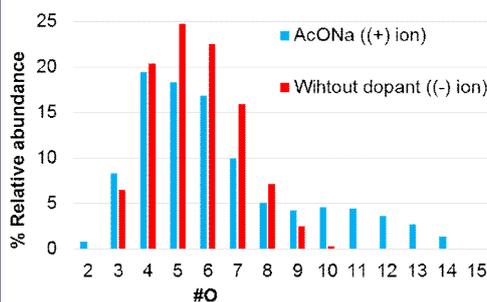
### LDI-FTICRMS

- " Détection des espèces lourdes;
- " Information sur les espèces fortement oxygénées.

### Suivi du traitement HDO

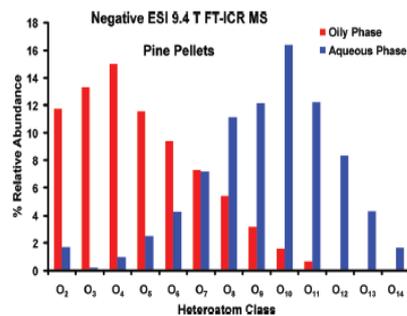
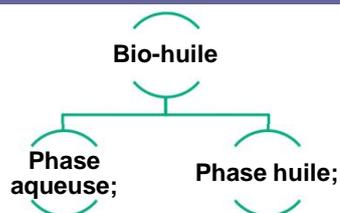
- " Mise en évidence de l'élimination d'oxygène.

## Fractionnement des bio-huiles phase aqueuse et phase huileuse



- Pas de séparation préalable
- Ions négatifs : phase huileuse
- Ions positifs : deux phases
- Distribution relative des deux phases

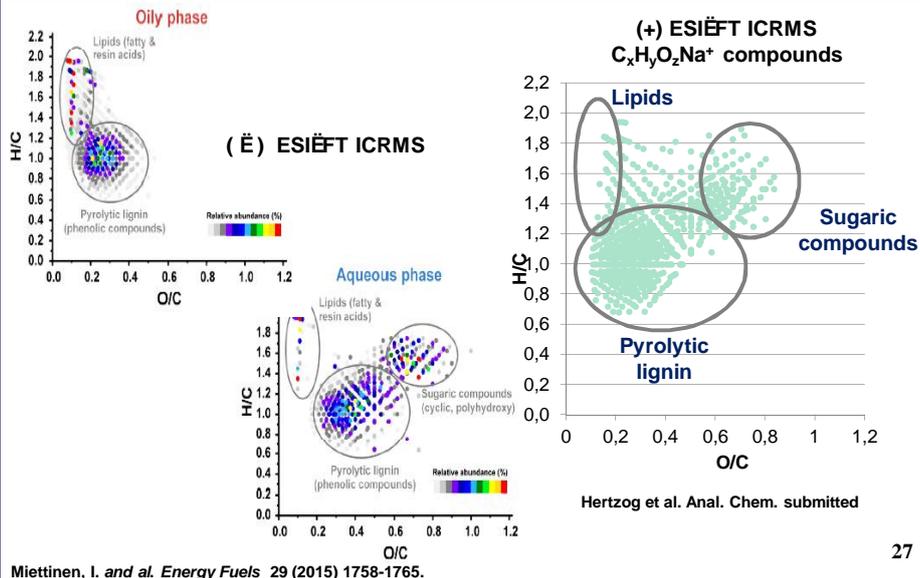
Hertzog et al. Anal. Chem. submitted



Jarvis, J. M. et al. Energy Fuels 26, 3810-3815 (2012). 26

## Fractionnement des bio-huiles phase aqueuse Æ phase huileuse

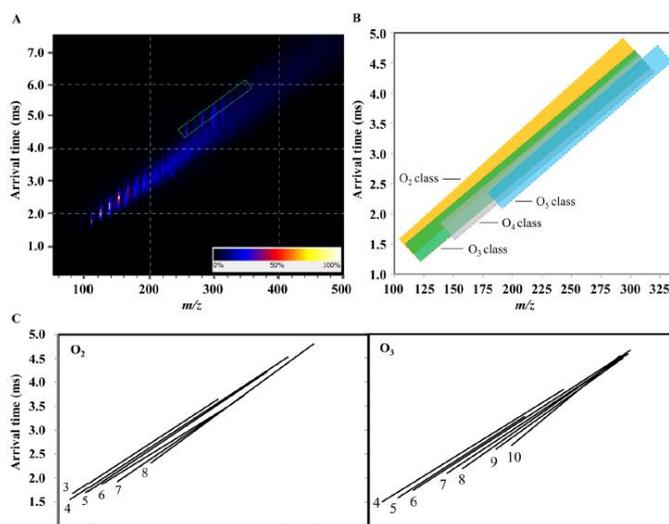
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



27

## Mobilité ionique Æ Une alternative à la très haute résolution

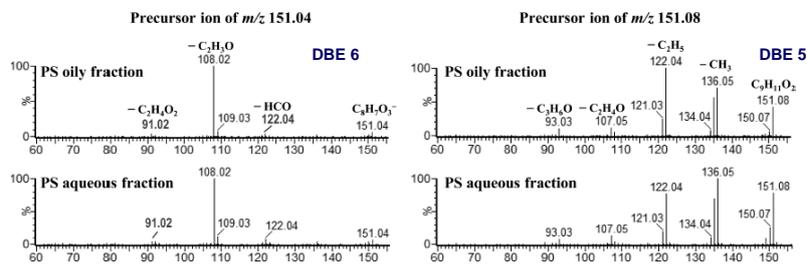
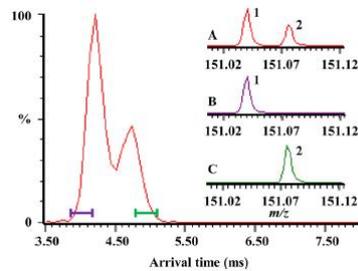
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Dhungana, B. and al. *Energy Fuels* 29 (2015) 744-753.

28

# Mobilité ionique È Une alternative à la très haute résolution



Dhungana, B. and al. *Energy Fuels* 29 (2015) 744-753.

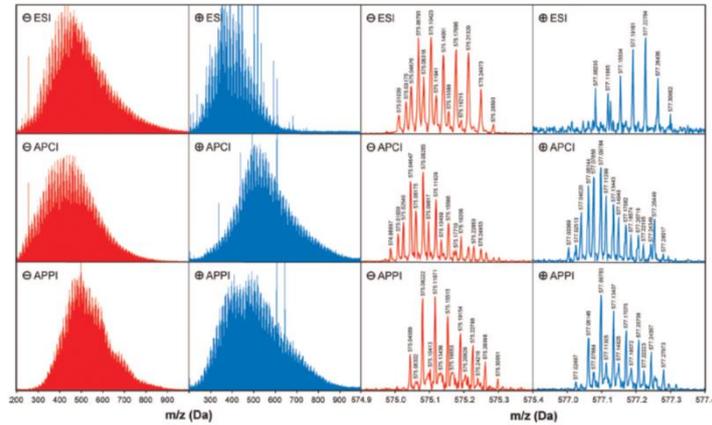
## Etude des NOM

### Matières organiques naturelles

*Associée à la dégradation de la matière organique (lignine par exemple) associe des composés aromatiques, insaturés, oxygénés, soufrés, phosphorés et azotés comme par exemple les HAP, les acides humiques et fulviques,...*

## NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

Nécessité d'avoir recours à différentes sources d'ionisation (ESI, APCI et APPI)

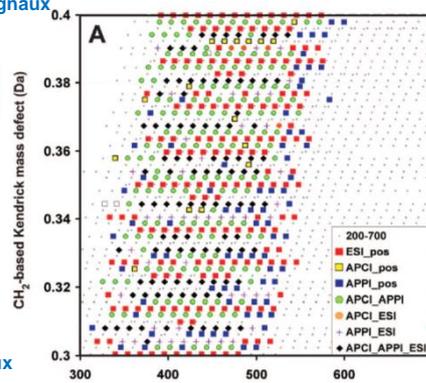
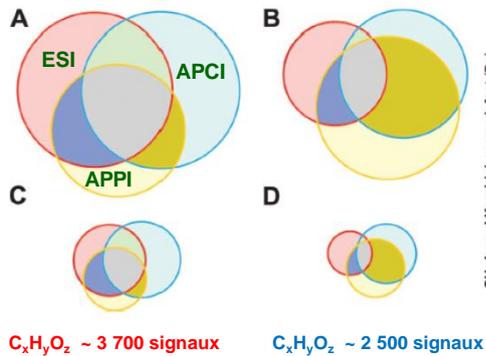


N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B.P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue *Anal. Chem.* (2008) 80: 8909-8919

31

## NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

Ions négatifs ~ 16 000 signaux Ions positifs ~ 12 000 signaux



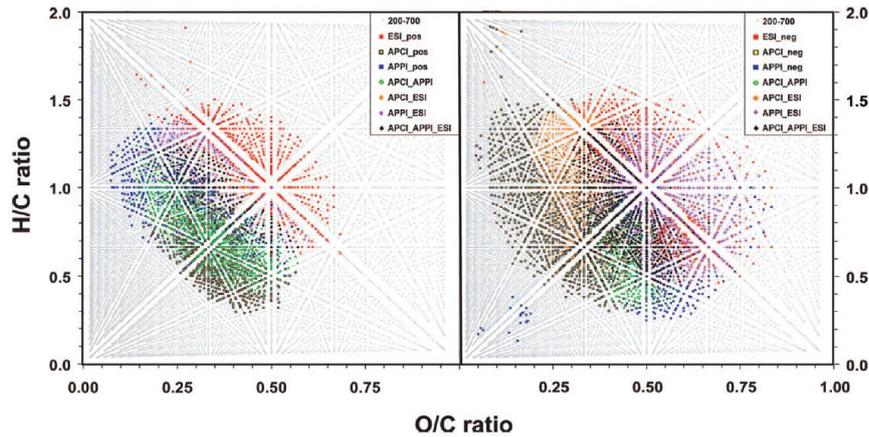
N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B.P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue *Anal. Chem.* (2008) 80: 8909-8919

32

# NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

## Sélectivité du mode d'ionisation

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

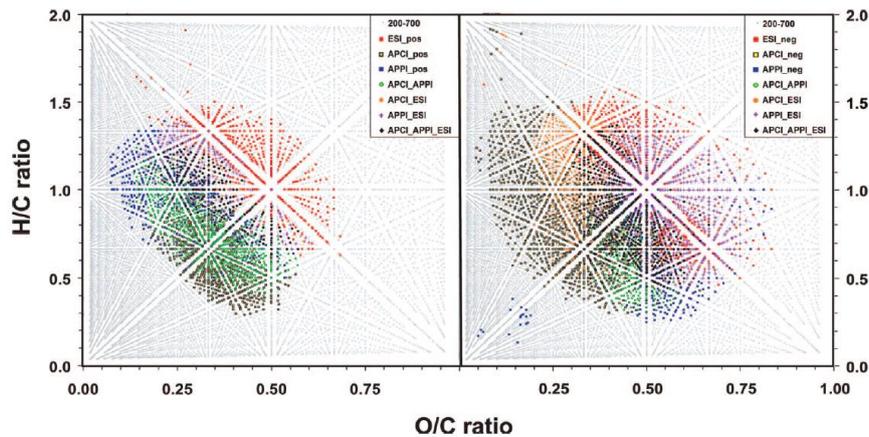


N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B.P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue *Anal. Chem.* (2008) 80: 8909-8919

# NOM associés aux acides fulviques de la rivière Sunwanee

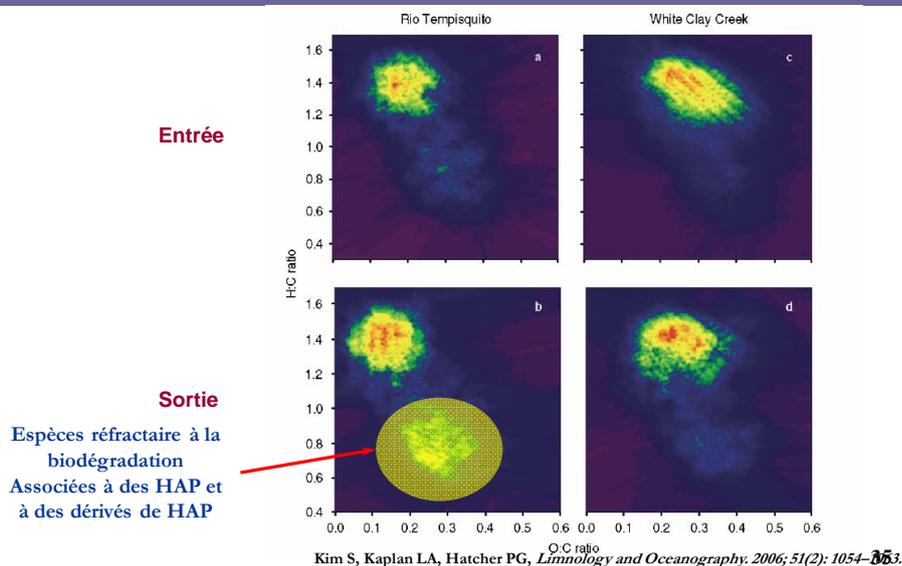
## Sélectivité du mode d'ionisation

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

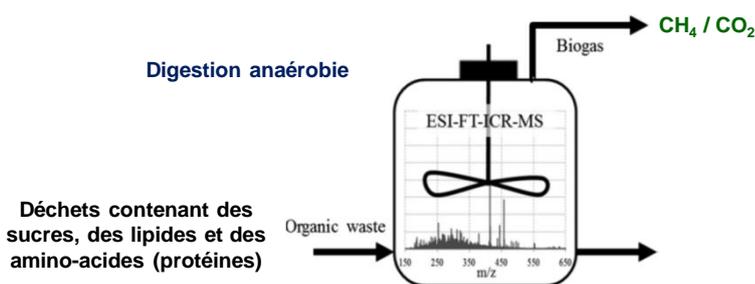


N. Hertkorn, M. Frommberger, M. Witt, B.P. Koch, P. Schmitt-Kopplin, E.M. Perdue *Anal. Chem.* (2008) 80: 8909-8919

## Comparaison de DOM extrait de bioréacteurs Etude de biodégradation



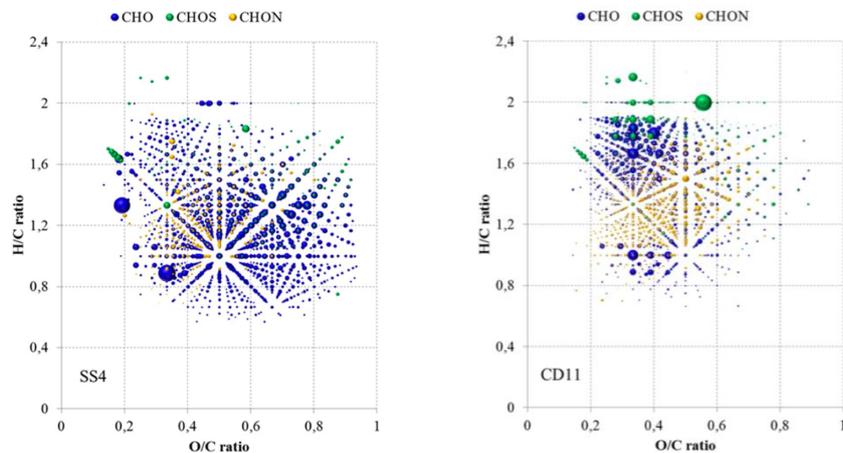
## DOM présent dans des bioréacteurs pour le production de syngaz



**Connaissance de la nature des DOM est importante pour l'optimisation de la production de biogaz**

- Deux types de réacteurs (cogénérateur CD) et un digesteur d'eaux usées (SS)
- Deux types de déchets
  - “ pour CD déchets d'abattoir
  - “ pour SS boues de décantation primaire de station de purification

## DOM présent dans les de bioréacteurs pour le développement de syngaz



S.S. Yekta, M. Gonsior, P. Schmitt-Kopplin, B.H. Svensson, *Environ. Sci. Technol.* 2012; 46: 12711-12719. 37

## Analyse associant un fractionnement préalable

**La complexité des échantillons associés à l'analyse de la matière organique dissoute et les propriétés physico-chimiques très différentes des composés présents peut apparaître comme un caractère limitant à l'analyse directe.**

**En effet, on peut avoir:**

- . des phénomènes de suppression de signaux (rendement de minéralisation différents en fonction des propriétés physico-chimiques des composés présents
- . résolution en masse insuffisante pour séparer l'ensemble des contributions même avec des appareils à champs très élevés.

**Solution : réaliser un fractionnement préalable**

## Séparation: fraction hydrophile et fraction hydrophobe

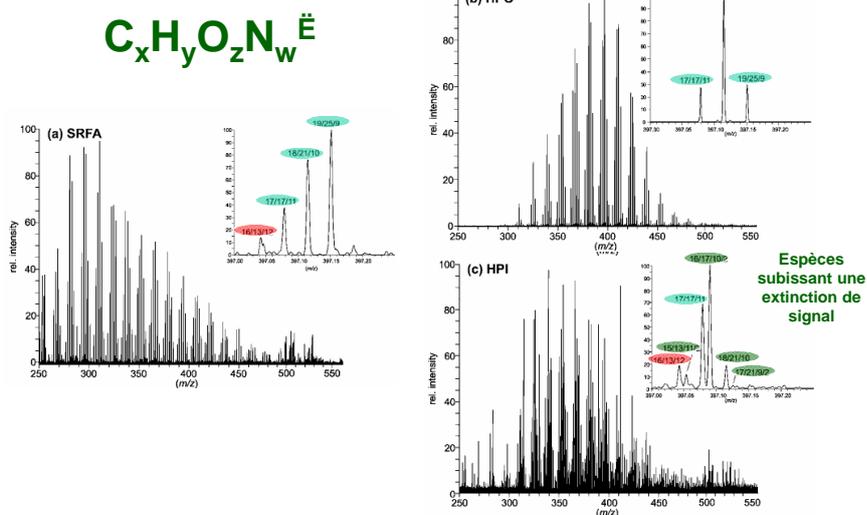
*Après élimination de la matière colloïdale*

- Utilisation d'une résine XAD-8
- Elution par mélange CH<sub>3</sub>CN . H<sub>2</sub>O (75/25) fraction hydrophobe HPO
- Procédure multi-étapes associant l'utilisation d'acide acétique fraction hydrophile HPI.
- Analyse FTICRMS ionisation électrospray en mode d'ionisation négatif

## Application à l'étude des acides humiques et fulviques.

T. Reemtsma, A. These, M. Linscheid, J. Leenheer, A. Spitz *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 1430-1437.

39



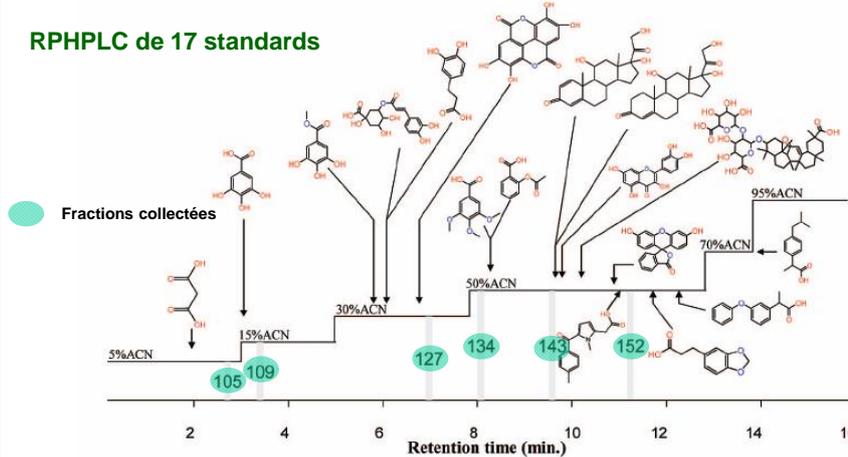
T. Reemtsma, A. These, M. Linscheid, J. Leenheer, A. Spitz *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 1430-1437.

40

# Fractionnement par chromatographie en phase inverse

## Colonne chromatographique greffée phényl gradient AcCN

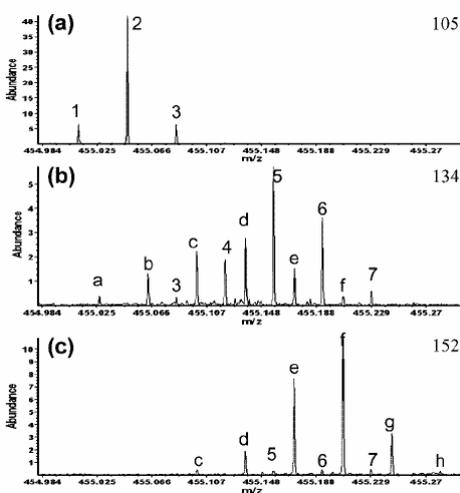
### RPHPLC de 17 standards



A.C. Stenson *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 2060-2065.

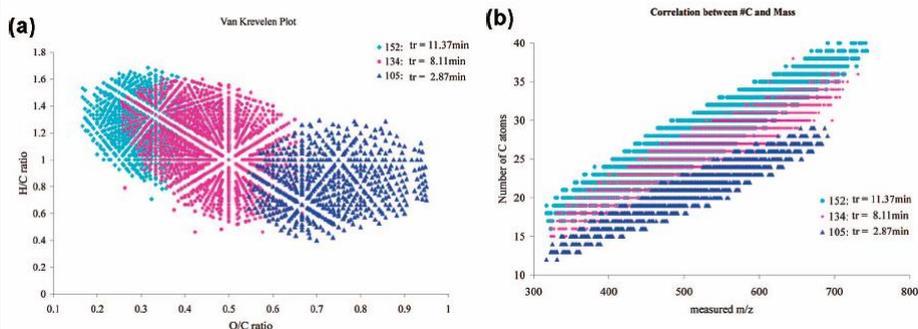
# Analyse des fractions collectées

## Analyse ESI-FTICRMS en mode négatif



peak	la	frc 105	frc 134	frc 152	DBE <sup>d</sup>	C	H	O
1	455.0107				12	17	12	15
a			455.0257		16	21	12	12
2	455.0471				11	18	16	14
b			455.0619		15	22	16	11
3	455.0835		455.0817		10	19	20	13
c			455.0982	455.0982	14	23	20	10
4			455.1194		9	20	24	12
d			455.1346	455.1347	13	24	24	9
5			455.1558	455.1557	8	21	28	11
e			455.1711	455.1711	12	25	28	8
6			455.1922	455.1923	7	22	32	10
f			455.2075	455.2075	11	26	32	7
7			455.2286	455.2286	6	23	36	9
g				455.2439	10	27	36	6
h				455.2805	9	28	40	5

A.C. Stenson *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 2060-2065.

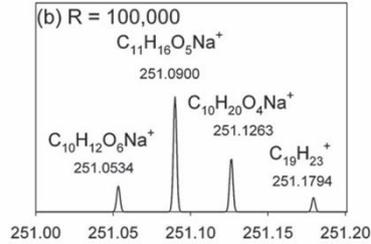
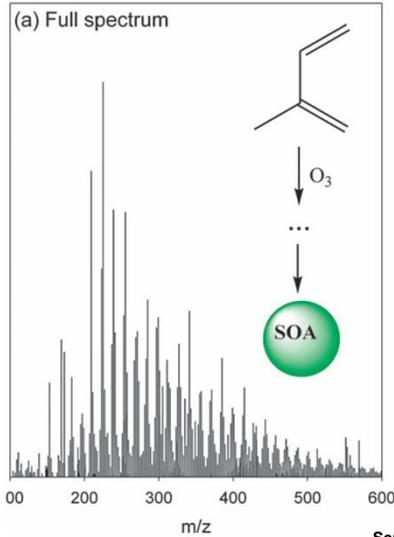


A.C. Stenson *Environ. Sci. Technol.* (2008) 42: 2060-2065.

## Aérosols organiques secondaires Pollution outdoor

### Les aérosols associés à D-pinène

## Le cas des aérosols organiques secondaires de Isoprène



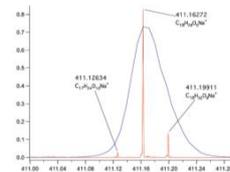
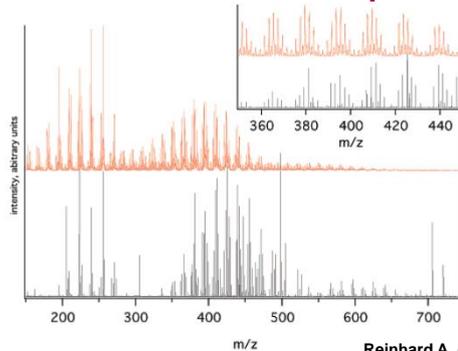
### Analyse ESI Orbitrap MS



Sergey A. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, 3612-3629  
45

## SOA de $\alpha$ -pinène

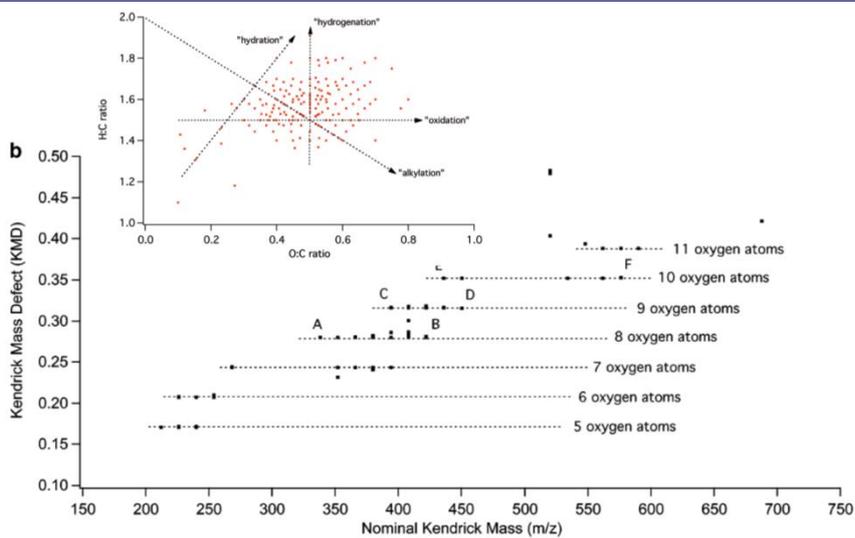
Les aérosols organiques secondaires représentent près de 50 % de la quantité de particules atmosphériques, ils sont produits par différents processus (oxydation par  $\text{O}_3$  ou les radicaux hydroxyles) à partir de molécules gazeuses issues des activités humaines ou produites naturellement



Reinhard A. et al., *Anal. Chem.*, 2007,79, 4074-4082  
46

# SOA de $\alpha$ -pinène

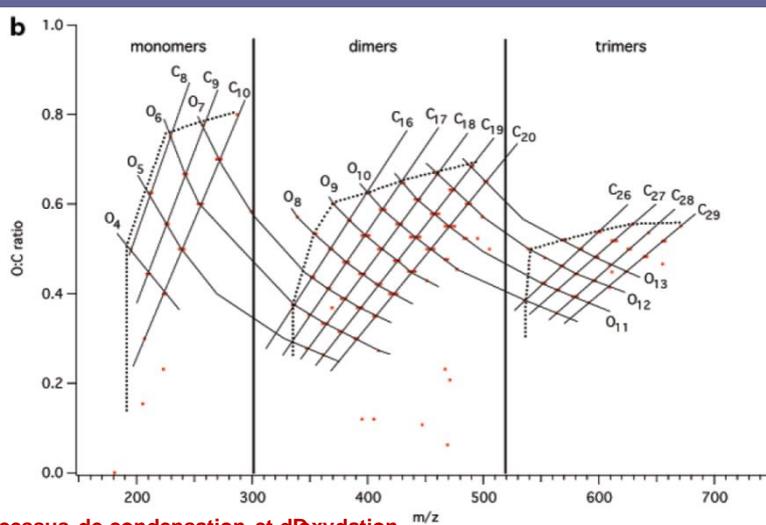
Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Reinhard A. et al., *Anal. Chem.*, 2007,79, 4074-4082  
47

# SOA de $\alpha$ -pinène

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Processus de condensation et d'oxydation

Reinhard A. et al., *Anal. Chem.*, 2007,79, 4074-4082  
48

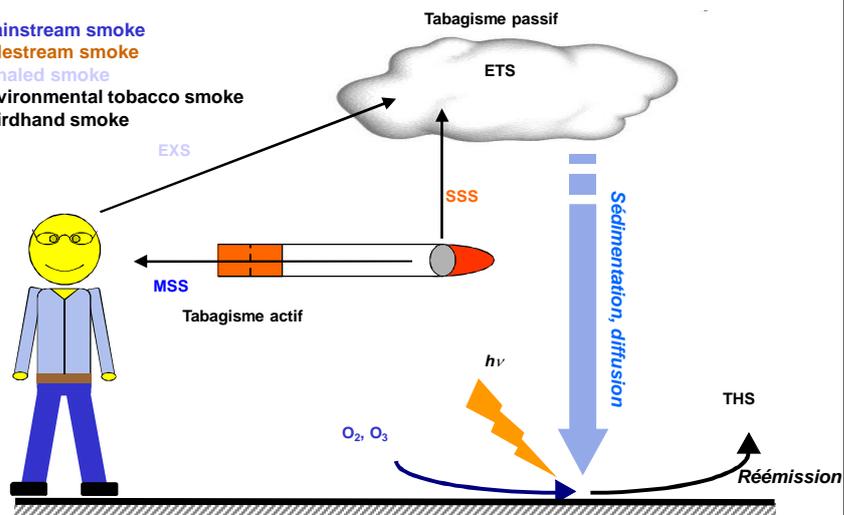
# Etude de produits de combustion de substances naturelles

## Pollution indoor

### Les fumées de cigarette

## Les différents types de fumées

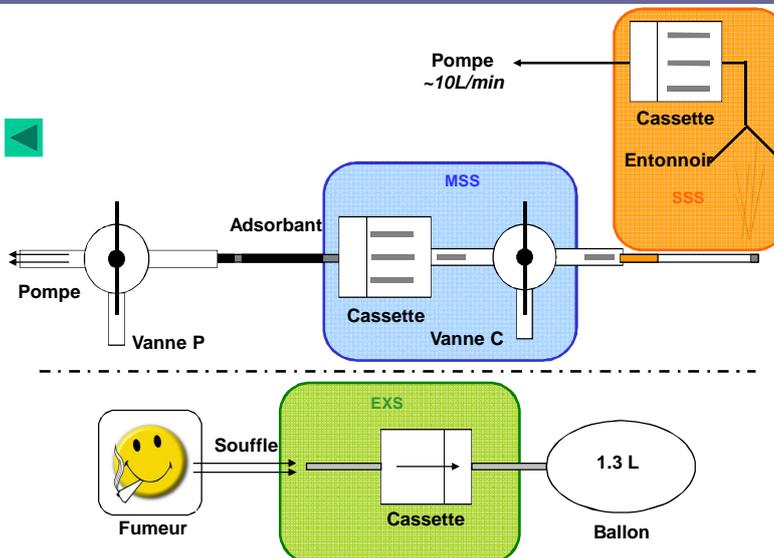
- MSS : Mainstream smoke
- SSS : Sidestream smoke
- EXS : Exhaled smoke
- ETS : Environmental tobacco smoke
- THS : Thirdhand smoke



Thèse Sébastien Schramm, Metz 2012

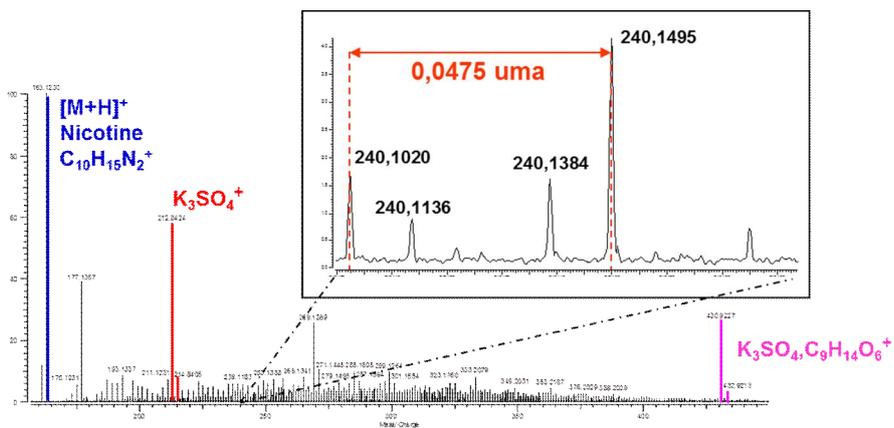
# Prélèvements

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

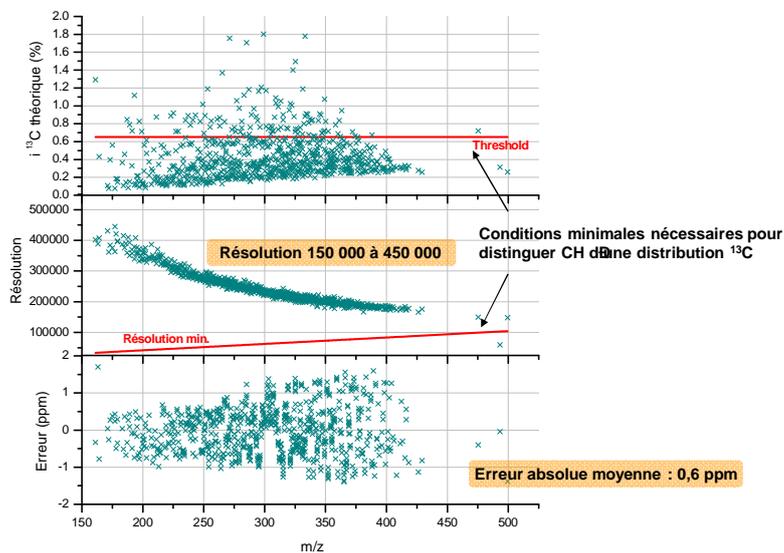


# Analyse LDI-FTICRMS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

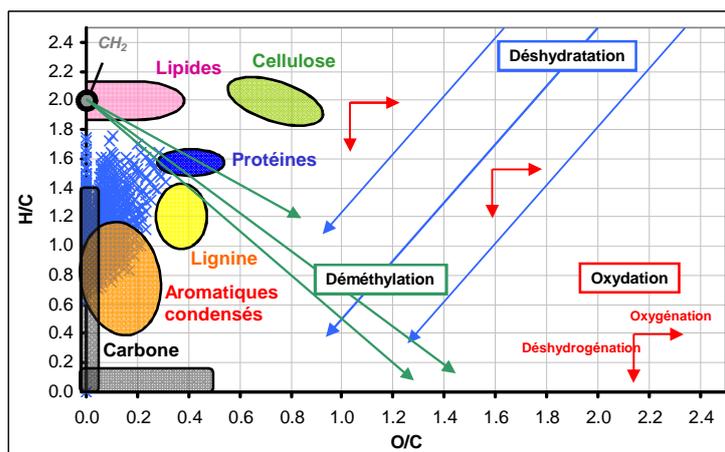


## Performances en LDI-FTICRMS



53

## Diagramme de Van Krevelen



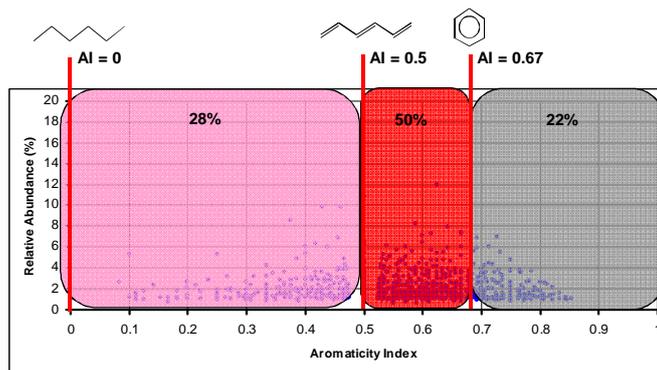
Molécules carbonées dans la zone des aromatiques condensés

54

## Indice d'aromaticité

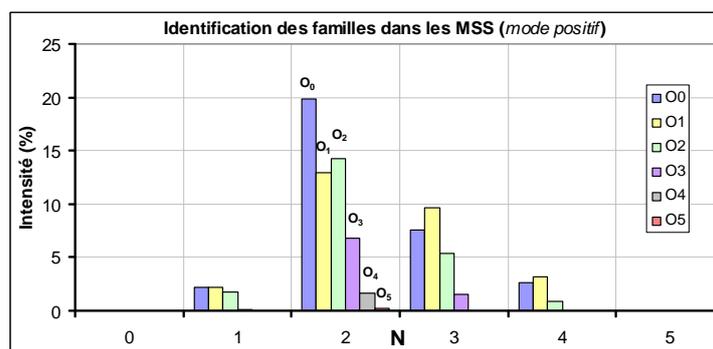
$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$$

$$AI = \frac{1 + C - O - S - 0.5H}{C - O - S - N - P}$$



55

## Etude par familles chimiques

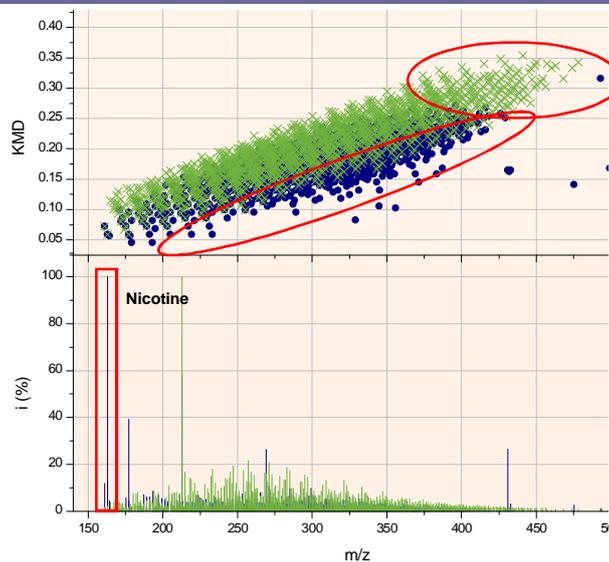


Molécules organiques essentiellement azotées avec ou sans atomes d'oxygène

56

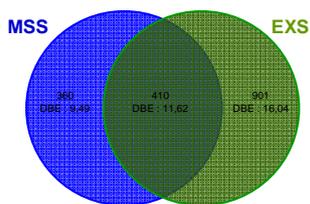
# MSS / EXS

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

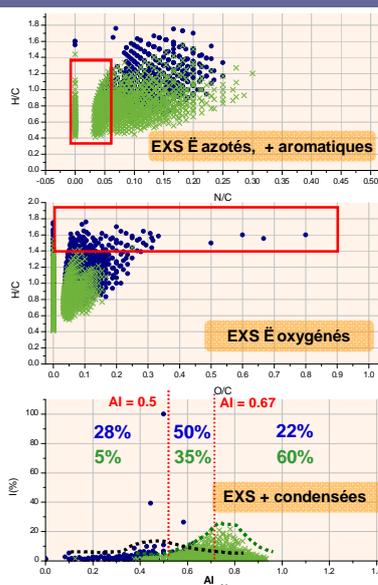


# MSS / EXS (2)

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

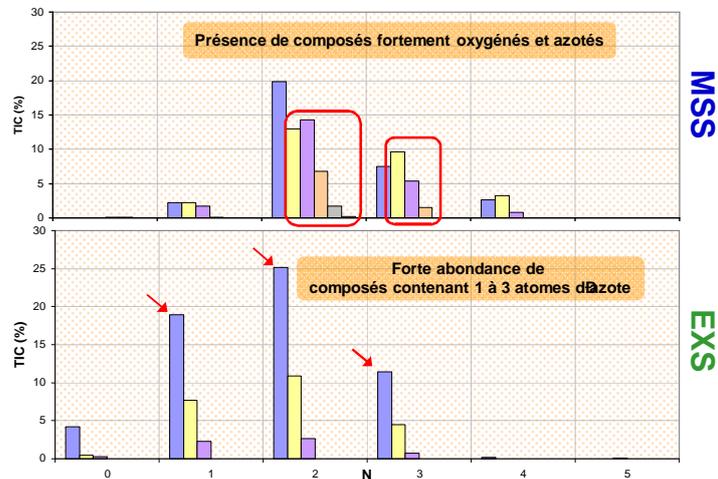


- Rapports H/C fortement différents
- Taux d'oxygène fortement différent
- Aromatiques condensés très présents dans les EXS
- 901 composés spécifiques aux EXS



### MSS / EXS (3)

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



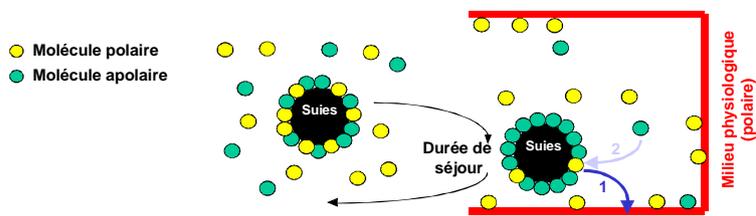
- Forte abondance des composés oxygénés et azotés dans les MSS
- Forte abondance de composés hétérocycliques aromatiques condensés dans les EXS

### MSS / EXS interprétations

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

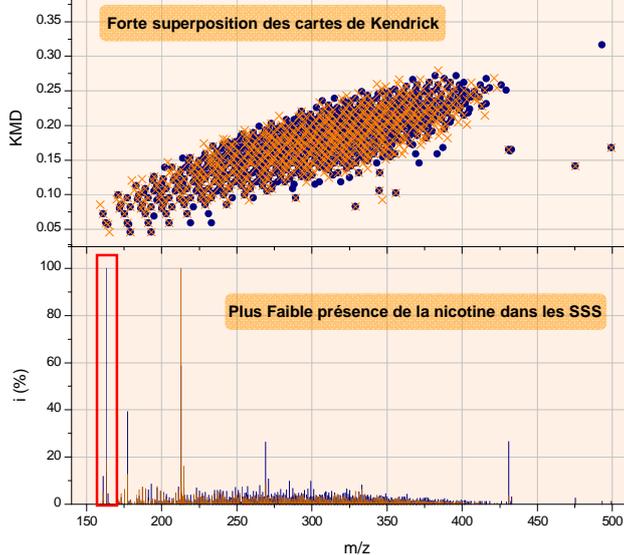
	Aromaticité	Taux d'azote	Taux d'oxygène
MSS	-	+	+
EXS	+	-	-

Plus faible polarité des composés présents dans les EXS



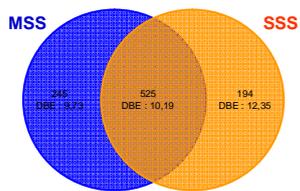
Rétention préférentielle des molécules polaires dans l'organisme  
Enrichissement en molécules moins polaires

## MSS/SSS (1)

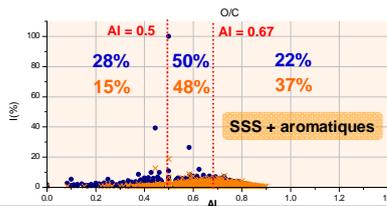
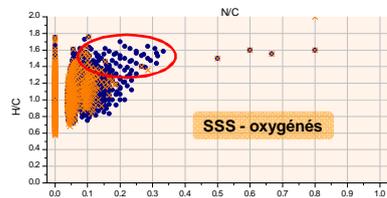
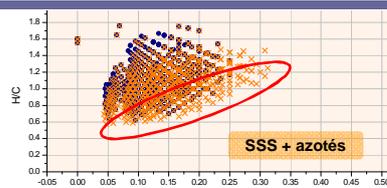


61

## MSS/SSS (2)

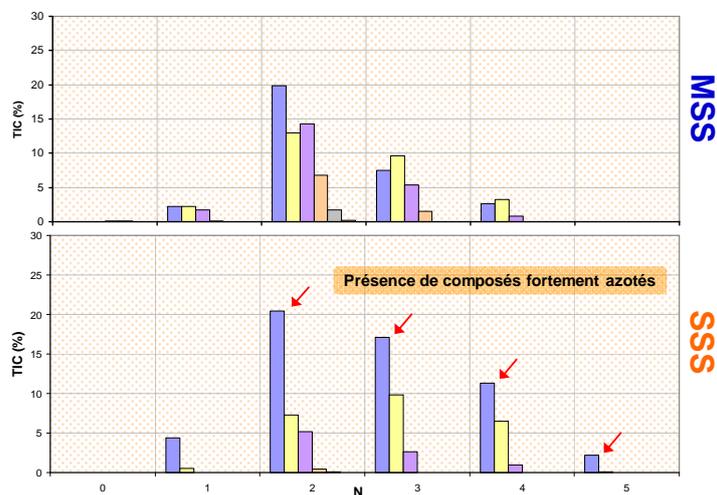


- Compositions chimiques des fumées relativement différentes
- Grand nombre de molécules aromatiques



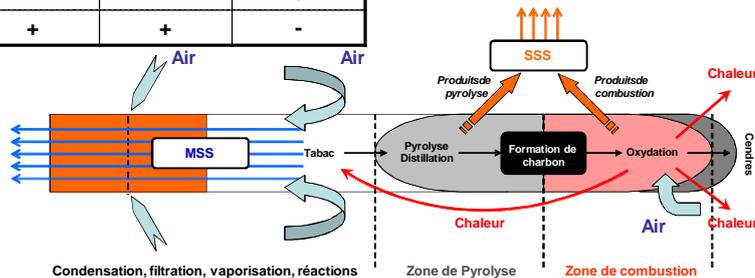
62

### MSS/SSS (3)



### MSS/SSS interprétations

	Aromaticité	Taux d'azote	Taux d'oxygène
<b>MSS</b>	-	-	+
<b>SSS</b>	+	+	-



**Entre deux bouffées :**

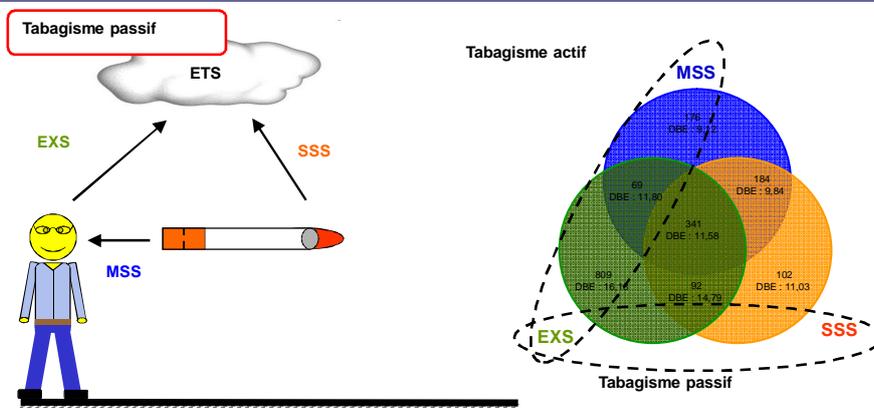
- **Apport en oxygène faible**
- **Prépondérance des produits de pyrolyse**
- **Augmentation de l'aromaticité (déshydrogénation)**
- **Diminution du taux d'oxygène/molécule (déshydratation)**
- **Azotes piégés dans des systèmes aromatiques**

- Zone de distillation limitée**
- **Peu de transfert tabac-fumée**

**Au cours d'une bouffée :**

- **Apport en oxygène**
- **Produits de pyrolyse + combustion**
- **Production importante de NOx**
- Passage des fumées au travers du tabac**
- **Phénomènes d'échanges tabac-fumée**
- **composés plus aliphatiques**
- **Incorporation d'air dans les fumées**
- **Réactions d'oxydations avec les espèces réactives de la fumée**

## Tabagisme actif/passif



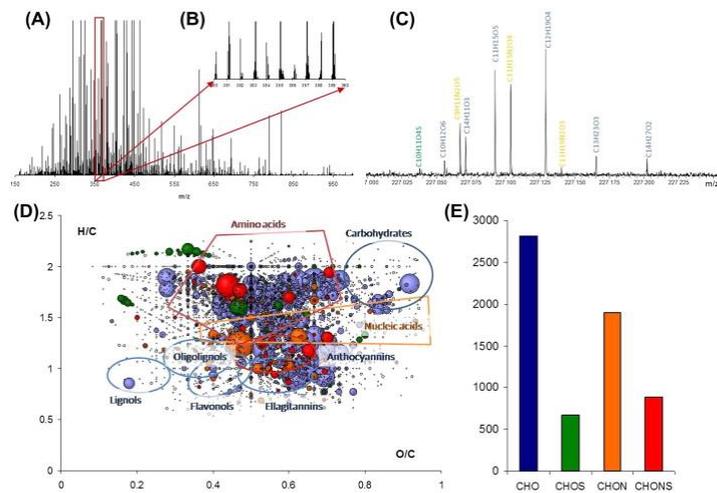
- **Tabagisme passif**  
*Exposition à des molécules fortement aromatiques, faiblement oxygénées*
- **Tabagisme actif**  
*Exposition à des molécules aromatiques et oxygénées, exposition aux molécules polaires.*

## Métabolomique

### Application à la viticulture

# Etude d'un moût de raisin

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016

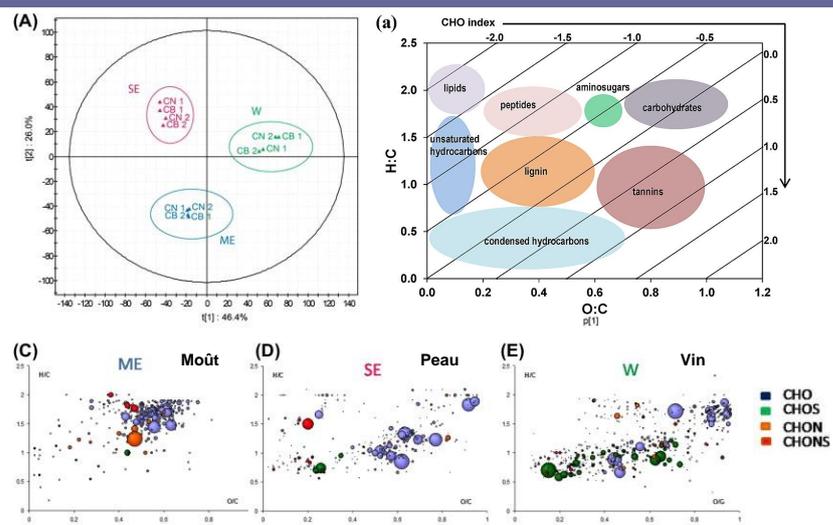


Roullier-Gall C, Food Chemistry, 152 (2014) 100-107

67

# Vinification

Ecole de Printemps de la SFSM 22 - 25 Mars 2016



Roullier-Gall C, Food Chemistry, 152 (2014) 100-107

68

