

# APPENDIXES

**Appendix A1.** Qualitative analysis of ketones by GC/MS with derivatization by DNPH

**Appendix A2.** Application of the GC×GC analysis described in chapter 4 to different samples

**Appendix A3.** Characterization of a coal-derived vacuum gas oil

**Appendix A4.** Application of the selected GC×GC analysis described in chapter 6 to different samples

**Appendix A5.** Multi-technical analytical approach applied to an upgraded bio-oil



## APPENDIX A1. QUALITATIVE ANALYSIS OF KETONES BY GC/MS WITH DERIVATIZATION BY DNP

### A1-1 Principe

L'objectif de ces travaux est de caractériser les cétones d'une coupe naphta de liquéfiat de charbon après dérivation. Pour ce faire des cartouches Sep-pak commercialisées par Waters sont utilisées (Figure A1-1). Celles-ci contiennent de la silice imprégnée de 2,4-DNPH (Di-nitro-phényl-hydrazine). Cette molécule est utilisée en chimie analytique pour la détection et le dosage des groupements carbonyles : aldéhydes et cétones avec lesquelles elle réagit pour donner un précipité d'hydrazone selon la réaction présentée en figure A1-2. Ce réactif est généralement utilisé en spectroscopie UV-visible (ASTM E411-05) pour quantifier ces groupements avec lesquels elle donne une coloration jaune (pour les carbonyles non conjugués) ou rouge (pour les carbonyles conjugués). En revanche, on n'observe pas de réaction avec les carboxyles (acides carboxyliques, esters, amides).

Les cartouches utilisées sont préconisées pour des matrices gazeuses. Celles-ci sont aspirées à travers l'adsorbant et désorbées par injection de solvant. Dans le cadre de ces travaux, des matrices liquides sont utilisées.

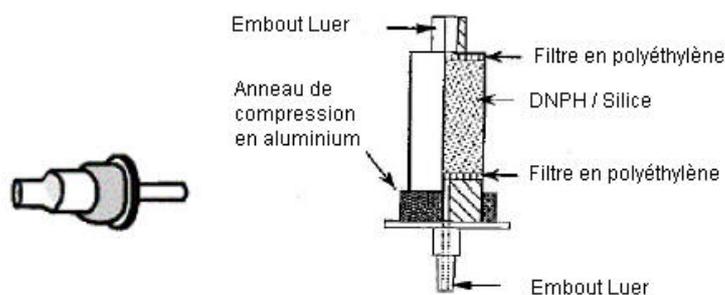


Figure A1-1. Cartouche Sep-Pak

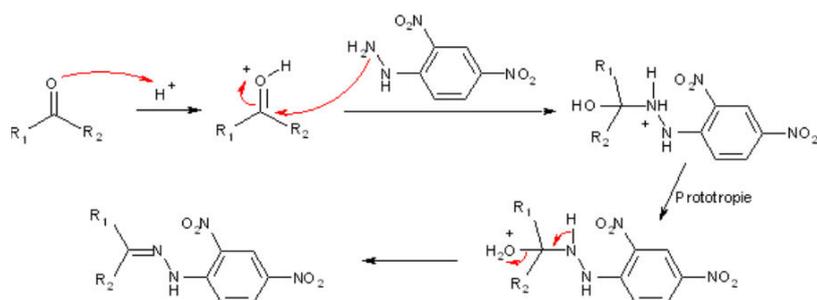
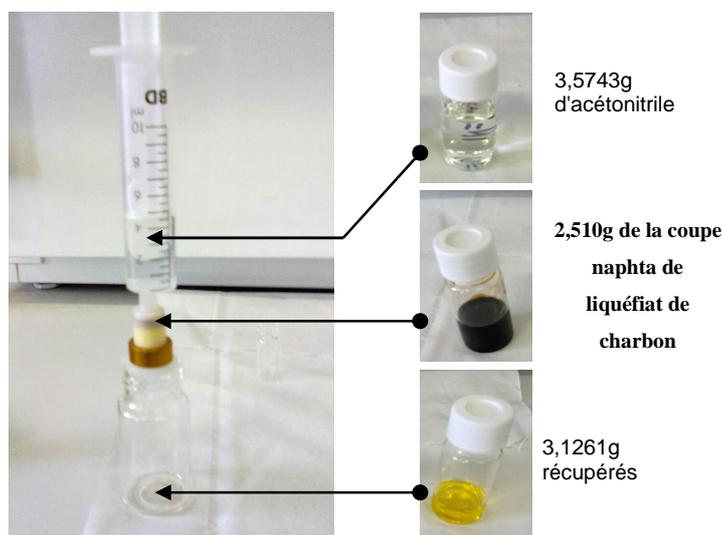


Figure A1-2. Réaction entre la DNPH et une cétone

## A1-2 Préparation d'échantillon

La coupe naphta du liquéfiat de charbon contenant 2,89% $m/m$  d'oxygène élémentaire a été utilisée comme échantillon de référence. Cet échantillon a été choisi car une analyse par spectroscopie UV montrait que 7% de l'oxygène élémentaire était représenté par les cétones. Une masse de 0,2636g a été prélevée à l'aide d'une seringue de 2mL et injectée dans la cartouche. Compte-tenu du faible volume, la totalité de l'échantillon injecté est piégé dans le support en silice. La réaction entre les carbonyles et la 2,4-DNPH imprégnée dans la silice a lieu pendant 30 minutes. Par la suite 3,5743g d'acétonitrile sont injectés et une fraction jaune est récupérée. Il semble fort probable à ce stade que des composés autres que des carbonyles aient pu être entraînés par le solvant. Le protocole opératoire est résumé à la figure A1-3.



## A1-3 Analyses par GC/MS

### A1-3-1 Conditions expérimentales

Dans le cadre de l'analyse de la fraction recueillie, une méthode par GC/MS a été développée. Une colonne DB-5 MS (95% Polydiméthyle siloxane, 5% phényle) est montée sur un GC Trace 2000 (Thermo, Italie). La température du four a été programmée de 30°C à 300°C avec une rampe de 2°C/min. Pour palier à la dilution, un injecteur *Splitless* est utilisé de manière à ce que la totalité de l'échantillon volatilisé soit injectée. Une température d'injection de 280°C a été jugée amplement suffisante pour volatiliser la totalité des

composés présents dans la coupe naphta. Concernant le spectromètre de masse quadrupole, une gamme allant de 10 à 700 Da a été choisie avec une température de source fixée à 200°C

### **A1-3-2 Résultats**

La figure A1-4 montre qu'il n'y a pas de pré-séparation des hydrazones par rapport au reste de la matrice puisque le profil obtenu est caractéristique de la coupe naphta totale. En revanche, les cétones qui coélueraient avec les hydrocarbures sans dérivation ont, après dérivation, un temps de rétention bien plus important puisque leur masse moléculaire est augmentée de 180g/mol. A partir de là, une zone d'éluion spécifique aux hydrazones et donc aux cétones apparaît. Notons que le même résultat aurait pu être obtenu par simple ajout de 2,4-DNPH dans la solution. Il est alors possible d'avoir une information plus précise qu'en spectroscopie UV-visible puisqu'un détail moléculaire qualitatif est accessible. Il serait possible d'avoir un détail quantitatif en vérifiant que tous les carbonyles soient dérivés et en utilisant un détecteur FID avec calcul de coefficients de réponse des hydrazones. Le tableau 1 résume les différentes espèces identifiées dans la fraction. Les pics des différentes hydrazones mentionnées dans le tableau sont présentés dans la figure A1-5 qui représente un zoom entre 87 et 106 minutes. Les hydrazones identifiées correspondent aux cétones linéaires de trois à six atomes de carbone et aux cétones cycliques de six à sept atomes de carbone.

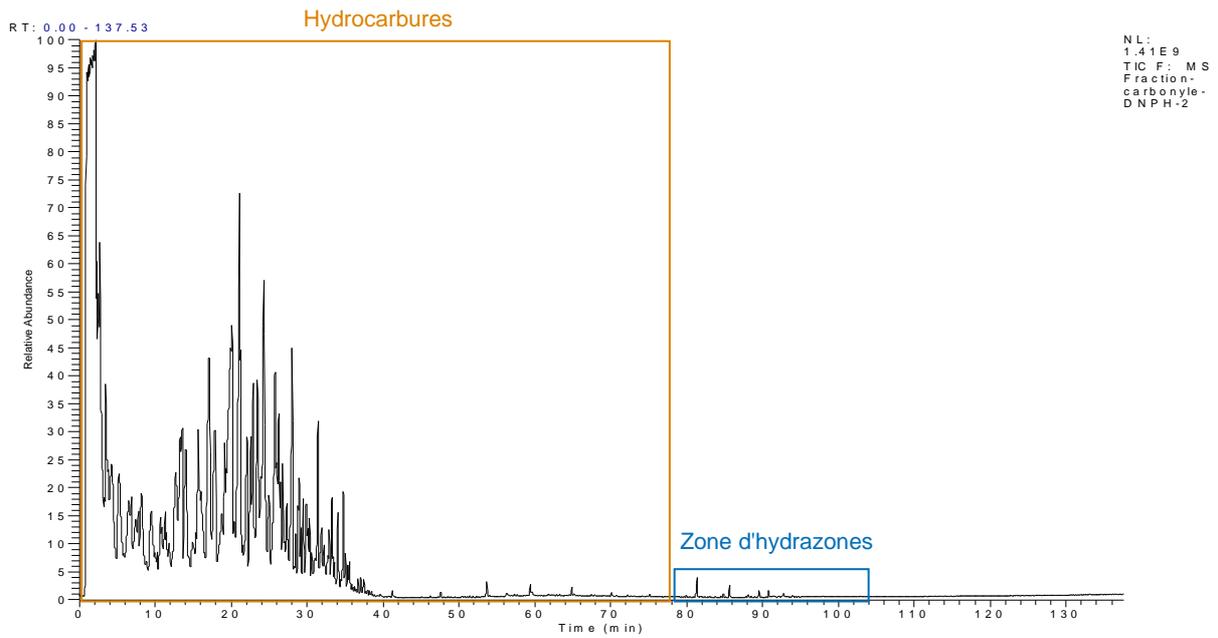


Figure A1-4. Chromatogramme GC/MS de la coupe naphtha de liquéfiant de charbon après dérivation

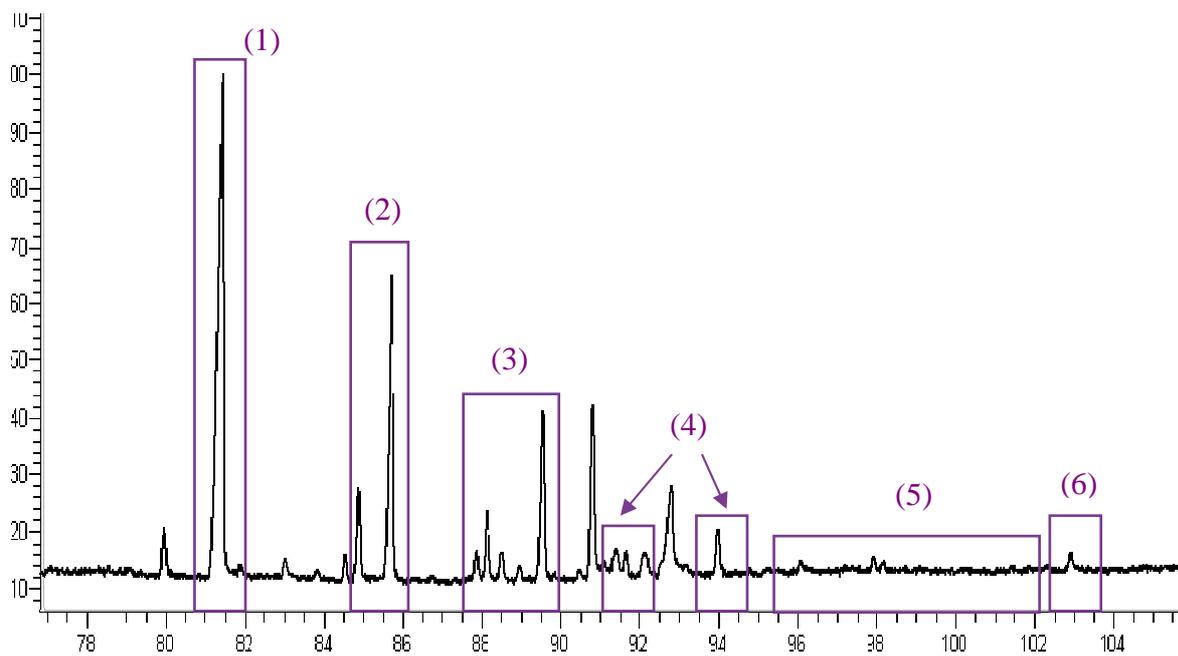
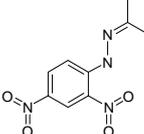
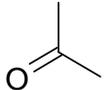
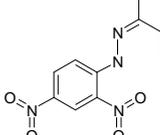
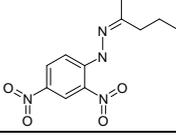
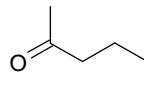
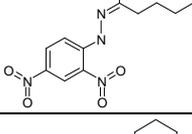
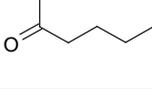
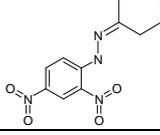
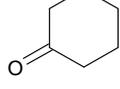
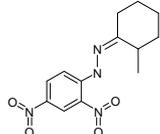
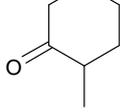


Figure A1-5. Identification des hydrazones dans la zone [84-107 min]. Les chiffres font référence au tableau 1.

Tableau 1. Hydrazones identifiées par GC/MS

| Numéro | Composé   | Structure hypothétique  | Masse (g/mol) | Temps de rétention (min)         | Carbonyles hypothétiques correspondants   |
|--------|---|---|---------------|----------------------------------|---|
| 1      | C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>  |    | 238           | 81,43                            |    |
| 2      | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   |    | 252           | 84,89<br>85,72                   |    |
| 3      | C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   |    | 266           | 87,85<br>88,12<br>88-89<br>89,55 |    |
| 4      | C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>   |    | 280           | 91,41<br>91,64<br>92,11<br>93,96 |    |
| 5      | C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> et<br>C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> |   | 278           | 96,10<br>97,94<br>98,17          |  |
| 6      | C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> et<br>C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> |  | 292           | 102,94                           |  |

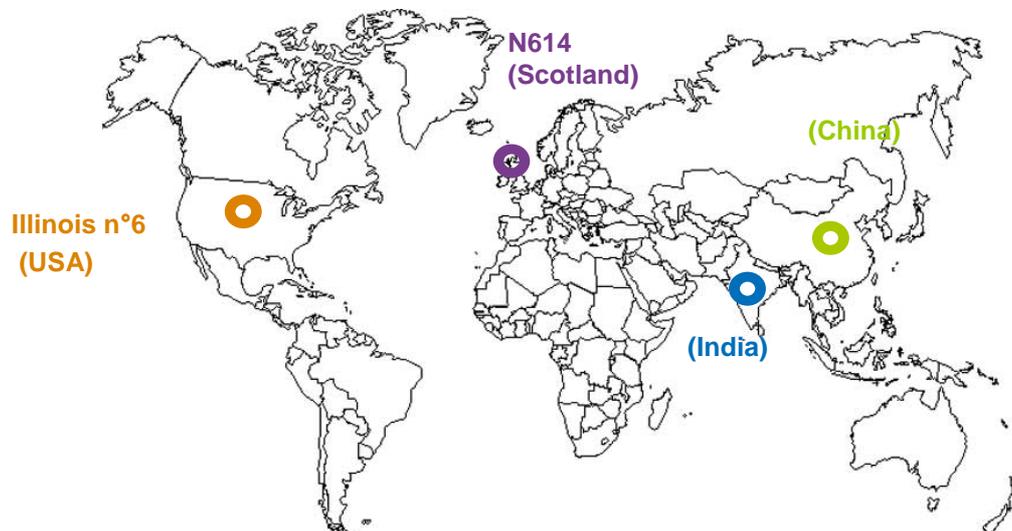
### A1-4 Conclusion

Ces expérimentations permettent d'obtenir une analyse détaillée des cétones dans la coupe naphta d'un liquéfiat de charbon par dérivation avec la 2,4-DNPH et analyse par GC/MS. Sans étape de dérivation, il est impossible d'identifier clairement ces composés dans les coupes naphtas. L'utilisation d'une cartouche n'était pas nécessaire puisqu'on ne fait pas d'extraction à proprement parler et qu'un simple ajout de 2,4-DNPH dans l'échantillon aurait suffi à dériver les cétones.

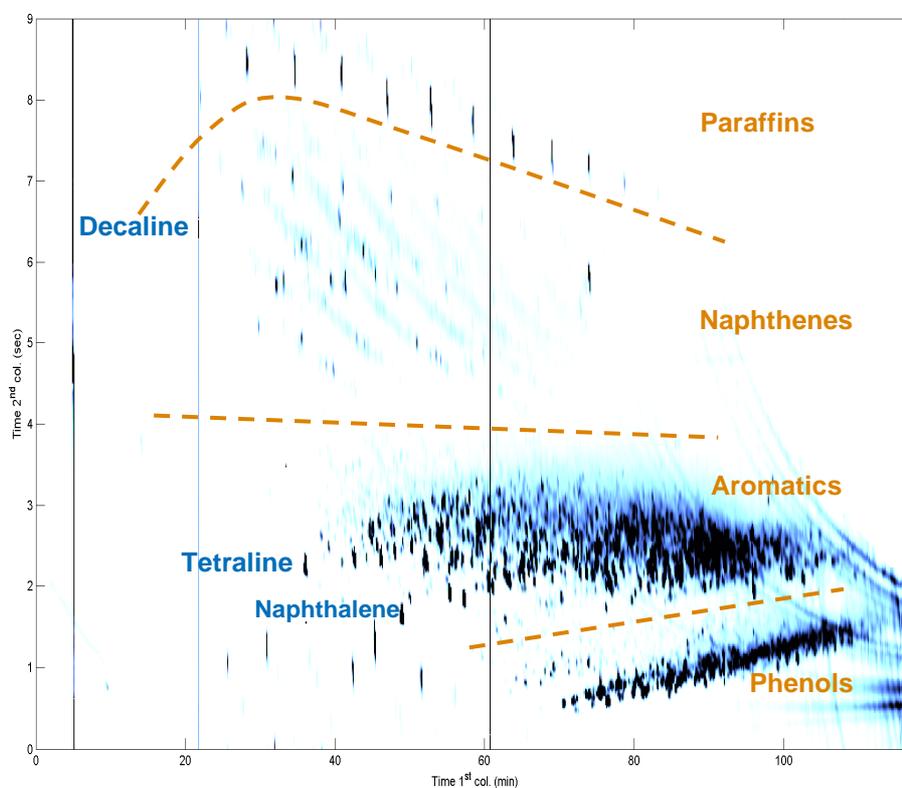
Ces résultats qualitatifs pourraient être complétés par une étude quantitative. Un étalon devrait être introduit en solution pour vérifier que la dérivation est totale. De plus, les droites de linéarité des dérivés de cétones devraient être tracées et les coefficients de

réponse au détecteur FID calculés pour obtenir une quantification fiable. Une intégration de ces résultats dans Carburane pourrait mener à une méthode d'analyse détaillée des cétones en matrice hydrocarbure. En revanche, celle-ci ne sera pas adaptée à des matrices telles que les coupes gazoles et DSV de liquéfiats de charbon ou liquéfiats de biomasse upgradés qui ont des points d'ébullition plus importants. En effet, les espèces séparées dans notre cas coéluraient avec des aromatiques plus lourds dans le cas d'une matrice de type gazole.

**APPENDIX A2. APPLICATION OF THE GC×GC ANALYSIS DESCRIBED IN CHAPTER 4 TO DIFFERENT SAMPLES**



**Figure A2-1. Origins of the five direct coal liquefaction products**



**Figure A2-2. GC×GC analysis of Illinois N°6 coal liquefaction product obtained from (Boiling points range [230-350°C]. (1.91%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25µm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm ×0.1µm)**

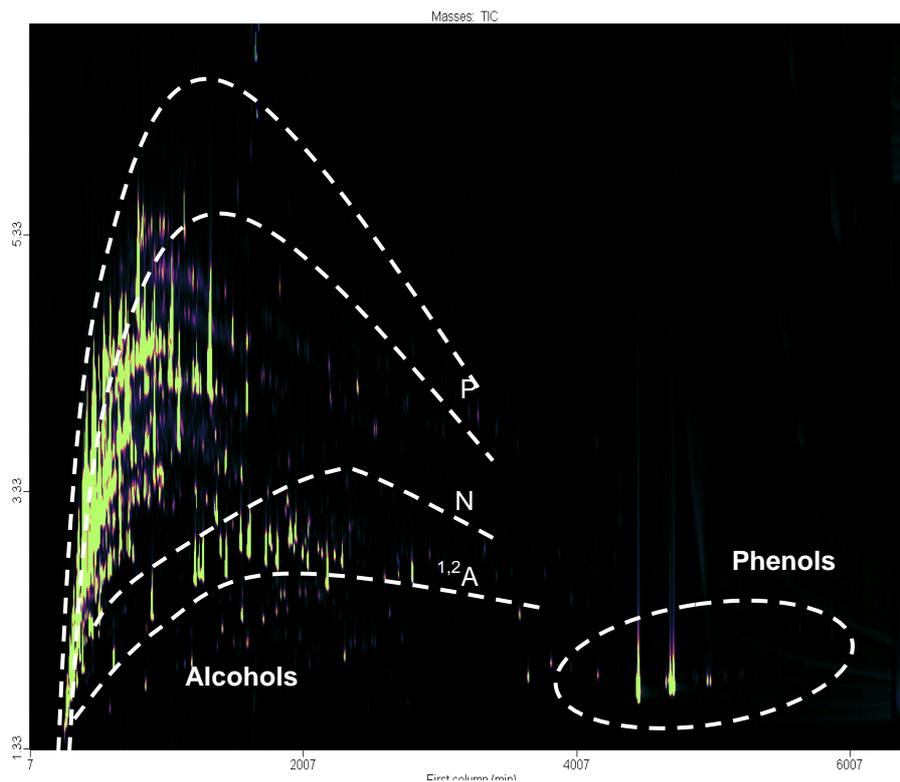


Figure A2-2. GCxGC analysis of a product obtained from direct liquefaction of an indian coal (Boiling points range [IBP-177°C]. (0.84%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25μm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm × 0.1μm). P = paraffins, N = naphthenes, A = aromatics with i rings, O = oxygenated compounds

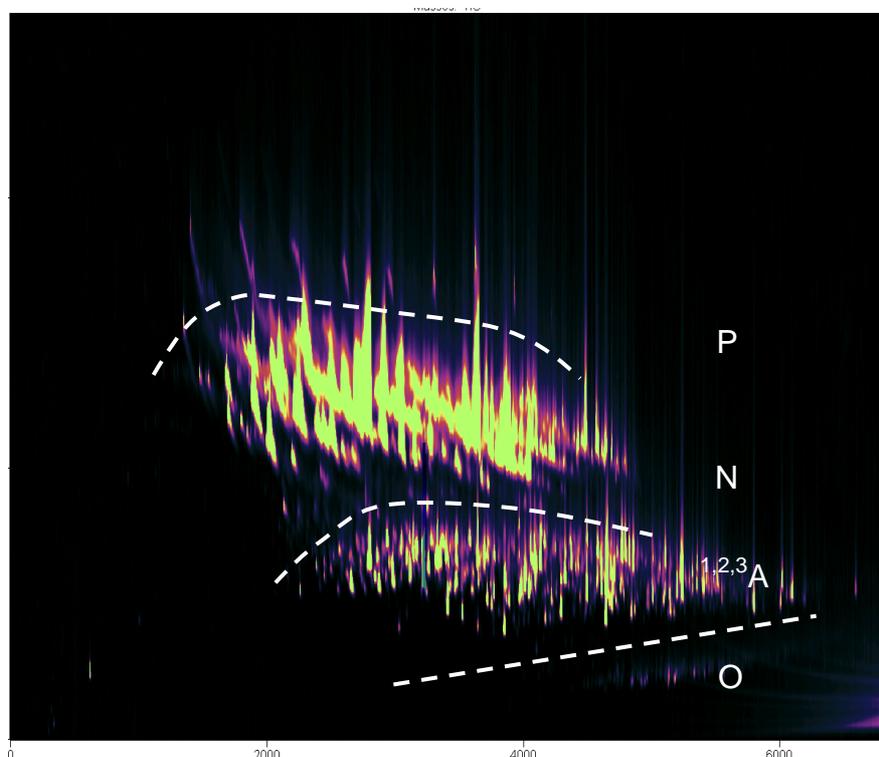


Figure A2-3. GCxGC analysis of a product obtained from direct liquefaction of an indian coal (Boiling points range [232-343°C]. (Bellow 0.2%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25μm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm × 0.1μm). P = paraffins, N = naphthenes, A = aromatics with i rings, O = oxygenated compounds

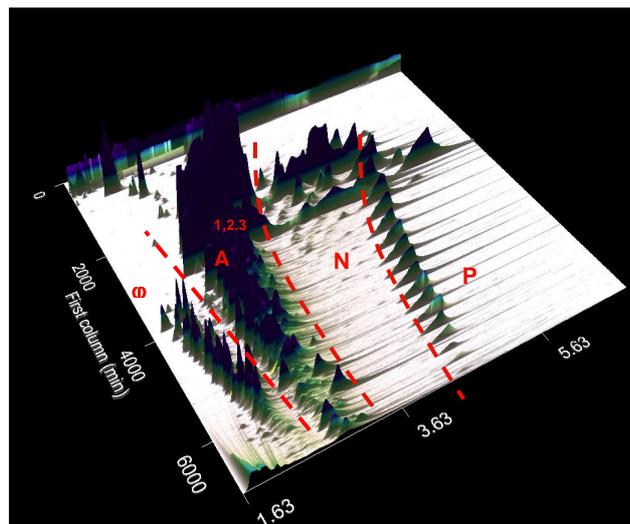
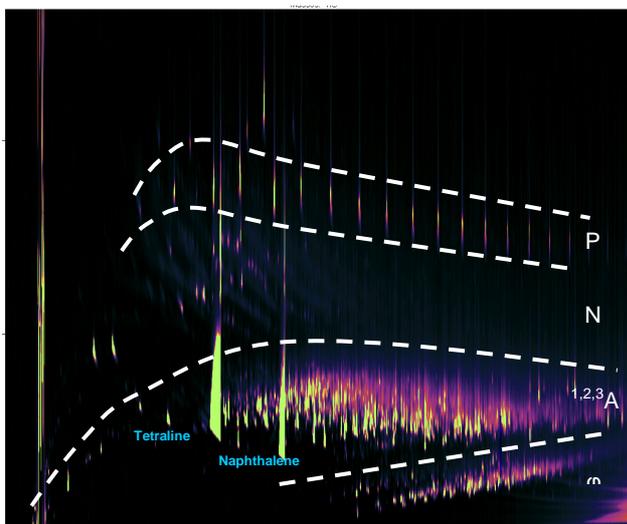


Figure A2-4. GCxGC chromatograms of a Scottish coal liquefaction product N614. (Boiling points range [215-343°C]. (1.25%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25µm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm × 0.1µm) P = paraffins, N = naphthenes, A = aromatics with i rings, O = oxygenated compounds

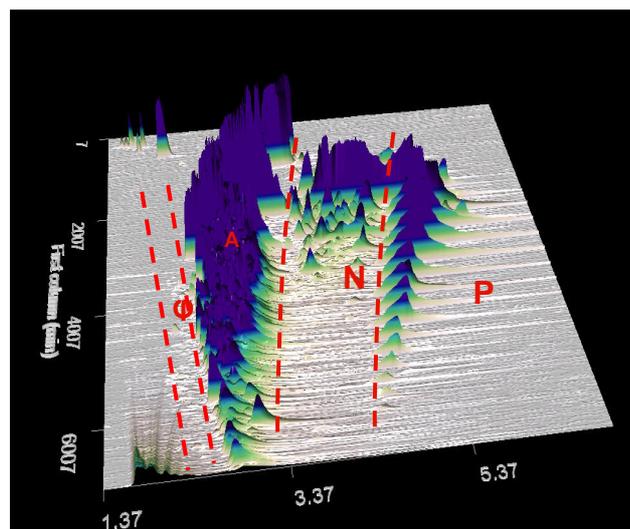
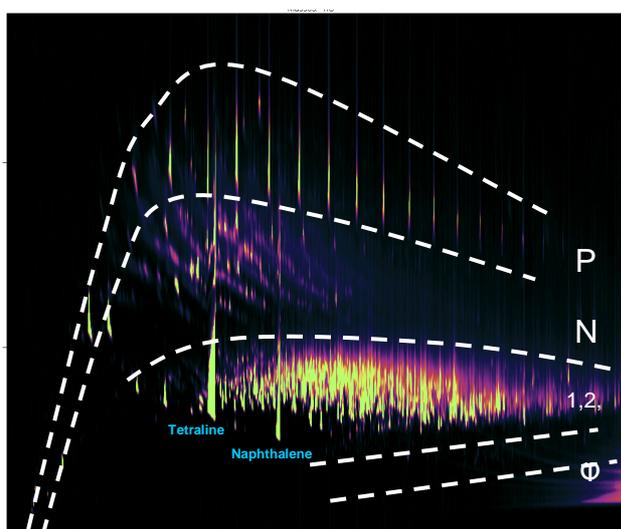


Figure A2-5. GCxGC chromatograms of a Scottish coal liquefaction product (N614) after upgrading. (Boiling points range [215-343°C]. (1.25%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25µm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm × 0.1µm). P = paraffins, N = naphthenes, A = aromatics with i rings, O = oxygenated compounds



### **A3-1. Optimisation par GC×GC-FID**

#### **A3-1-1. Méthodologie**

Afin de parvenir à une spéciation de l'oxygène au sein de cette matrice ex-charbon, nous partirons des travaux déjà effectués dans les chapitre 2, 3 et 4. En effet ces travaux ont déjà permis l'identification et la quantification de la majorité des composés oxygénés des coupes naphta et gazole issues de la distillation de liquéfiats de charbon. On procède donc en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, plusieurs mélanges tests représentatifs de la coupe DSV de liquéfiat de charbon ont été préparés : un mélange de composés aromatiques, un mélange de composés oxygénés type coupe gazole, et un mélange de composés oxygénés plus lourds (Tableau A3-1). Les mélanges test nous permettent d'anticiper le chromatogramme obtenu avec l'échantillon réel. En effet on peut délimiter des zones pour chaque famille et ainsi faciliter l'identification sur le mélange réel.

A l'aide de ces différents mélanges test, on investigue plusieurs types de montage GC×GC (orthogonaux et non-orthogonaux). On détaillera par la suite les résultats obtenus pour chacun des 5 montages testés pour l'analyse de la coupe DSV de liquéfiat de charbon de référence. L'analyse élémentaire de ce mélange obtenu par liquéfaction directe du charbon a été réalisée lors de divers travaux au sein d'IFPEN ( Tableau A3-2). Elle montre une teneur relativement élevée en oxygène et en azote.

**Tableau A3-1. Composition des mélanges test**

| N° | Composé             | Formule |
|----|---------------------|---------|
| 1  | Triméthyl Phénol    |         |
| 2  | Ethyl Phénol        |         |
| 3  | Tertbutyl Crésol    |         |
| 4  | Naphtol             |         |
| 5  | Dibenzofurane       |         |
| 6  | Fluorenol           |         |
| 7  | Catéchol            |         |
| 8  | Benzorésorcinol     |         |
| 1  | Méthoxy naphtol     |         |
| 2  | Phénantrol          |         |
| 3  | Di tert amyl phénol |         |

| N° | Composé               | Formule |
|----|-----------------------|---------|
| 1  | Octadécylbenzene      |         |
| 2  | Eicosylbenzene        |         |
| 3  | Didodécylbenzene      |         |
| 4  | Octabiphényl          |         |
| 5  | Décylbiphényl         |         |
| 6  | Anthracène            |         |
| 7  | Tert-butyl Anthracène |         |
| 8  | Pyrène                |         |
| 9  | Benzanthracène        |         |
| 10 | Pérylène              |         |
| 11 | Dibenzanthracène      |         |

**Tableau A3-2. Analyse élémentaire de l'échantillon**

| Éléments | Carbone | Hydrogène | Souffre | Azote  | Oxygène |
|----------|---------|-----------|---------|--------|---------|
| % m/m    | 88,66   | 8,80      | 0,0228  | 0,6148 | 1,90    |

### A3-1-2. Matériels et méthodes

Le chromatographe utilisé lors de cette étude est un modèle 6890 d'Agilent technologies que l'on peut coupler soit avec un Détecteur à Ionisation de Flamme (FID) soit un spectromètre de masse de à temps de vol (ToF/MS). Les spectres de masse obtenus sont comparés à ceux de la base de données NIST (National Institute of Standards and Technology) (version 2.0 2008). La correspondance entre ces deux spectres de masse

permet, dans le bon cas de figure, la caractérisation de l'analyte. L'ionisation a été effectuée à 70 eV, la fréquence d'acquisition a été établie à 100 Hz pour des masses comprises entre 45 et 750 amu. Le logiciel Chroma TOF (LECO) a permis le contrôle du chromatographe et du détecteur ainsi que la récupération et le traitement des données. Ce chromatographe est constitué d'un injecteur type split/splitless et d'un four programmable en température. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur et son débit est adapté en fonction des conditions cinétiques optimales de la première colonne. La modulation est assurée par un quadruple jet cryogénique utilisant l'azote liquide comme fluide refroidissant.

Plusieurs montages ont été étudiés au cours de cette étude. Dans les tableaux A3-3 et A3-4, sont regroupées toutes les informations sur chacun des jeux de colonnes investigués. Les conditions chromatographiques sont invariantes pour chacun des jeux de colonnes : Température d'injecteur 350 °C, injection en splitless, température de détecteur 320°C, programmation du four de 100°C à la température maximum d'utilisation des colonnes utilisés avec une rampe de 2°C/ min

**Tableau A3-3. Colones chromatographiques utilisées dans le cadre de l'étude**

| <i>Colonne</i> | <i>Phase stationnaire</i>      | <i>Température maximum (°C)</i> |
|----------------|--------------------------------|---------------------------------|
| Solgelwax      | Polyethylene Glycol            | 300                             |
| MXT-1          | dimethyl polysiloxane          | 430                             |
| Rtx 200        | Trifluoropropyl                | 340                             |
| IL 59          | Inconnue                       | 300                             |
| DB- 5          | (5%-Phenyl)-methylpolysiloxane | 325                             |

**Tableau A3-4. Montages étudiés en GCxGC**

| <i>Colonne 1<sup>ère</sup> Dimension</i> |      |        |        | <i>Colonne 2<sup>nd</sup> Dimension</i> |       |        |        | <i>Intérêt</i>  |
|--|------|--------|--------|---|-------|--------|--------|---|
| Phase                                    | L(m) | D (mm) | E (µm) | Phase                                   | L(m)  | D (mm) | E (µm) |   |
| Solgelwax                                | 10   | 0,25   | 0,25   | DB 5                                    | 1     | 0,1    | 0,1    | Bon résultat pour les coupes légères                      |
| MXT 1                                    | 17,5 | 0,18   | 0,4    | Rtx 200                                 | 1,250 | 0,1    | 0,1    | Bon résultat pour les matrices ex-biomasse                |
| MXT 1                                    | 17,5 | 0,18   | 0,4    | IL 59                                   | 1     | 0,1    | 0,08   | 2 <sup>nd</sup> colonne ionique plus stable thermiquement |
| Rtx 200                                  | 30   | 0,25   | 0,25   | DB 5                                    | 1     | 0,25   | 0,1    | Montage non orthogonal                                    |
| IL 59                                    | 30   | 0,25   | 0,25   | Rtx 200                                 | 0,6   | 0,25   | 0,1    | Aucunes données sur ce type de montage                    |

### **A3-1-3. Résultats**

Pour chacun des montages étudiés, les raisons ayant encouragé le choix de colonnes ainsi que les résultats obtenus seront explicités. Par la suite, des conclusions seront tirées des résultats obtenus par injection de mélanges tests et réels.

#### **A3-1-3-1. Montages normaux**

##### Choix des jeux de colonnes :

Deux montages orthogonaux ont été testés au cours de ces travaux. Dans les deux cas, la première dimension était une colonne métallique MXT-1. Cette colonne possède une phase stationnaire en polydimethyl siloxane identique à celle des colonnes DB-1 qui sont plus communément utilisées. La particularité de ces colonnes métalliques réside dans leur grande stabilité à haute température. L'intérêt de l'utilisation d'une telle colonne apolaire est l'obtention d'une séparation par volatilité en première dimension.

En seconde dimension, deux colonnes polaires ont été employées. Dans un premier temps, une Rtx-200 est associée à la MXT-1. Ce montage a en effet déjà été consacré à l'étude d'échantillon ex-biomasse dans le chapitre 6. Les résultats démontraient qu'on parvenait à une séparation correcte entre composés aromatiques et oxygénés.

Le second montage orthogonal mettait en jeu une colonne à liquide ionique. Ces colonnes sont composées d'une phase stationnaire formée de cations et d'anions (Cf. figure A3-1) ce qui leur confère une selectivité particulière envers les hétéroéléments.

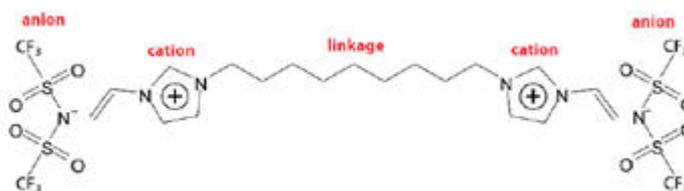


Figure A3-1: Phase stationnaire de la colonne SLB-IL100

#### MXT-1×Rtx 200 :

Ce montage a permis de mettre en avant plusieurs points : tout d'abord l'absence de composés penta-aromatiques. En effet, grâce au mélange test, le pyrène (tetra-aromatique) a pu être identifié comme composé majoritaire et aucun composé plus polaire n'apparaît dans le chromatogramme de l'échantillon réel (Figure A3-2). L'autre point important de ce montage a été l'identification des paraffines en injectant un étalon (paraffine C<sub>28</sub>). Ainsi notre matrice contient des paraffines qui comptent entre 20 et 32 atomes de carbone.

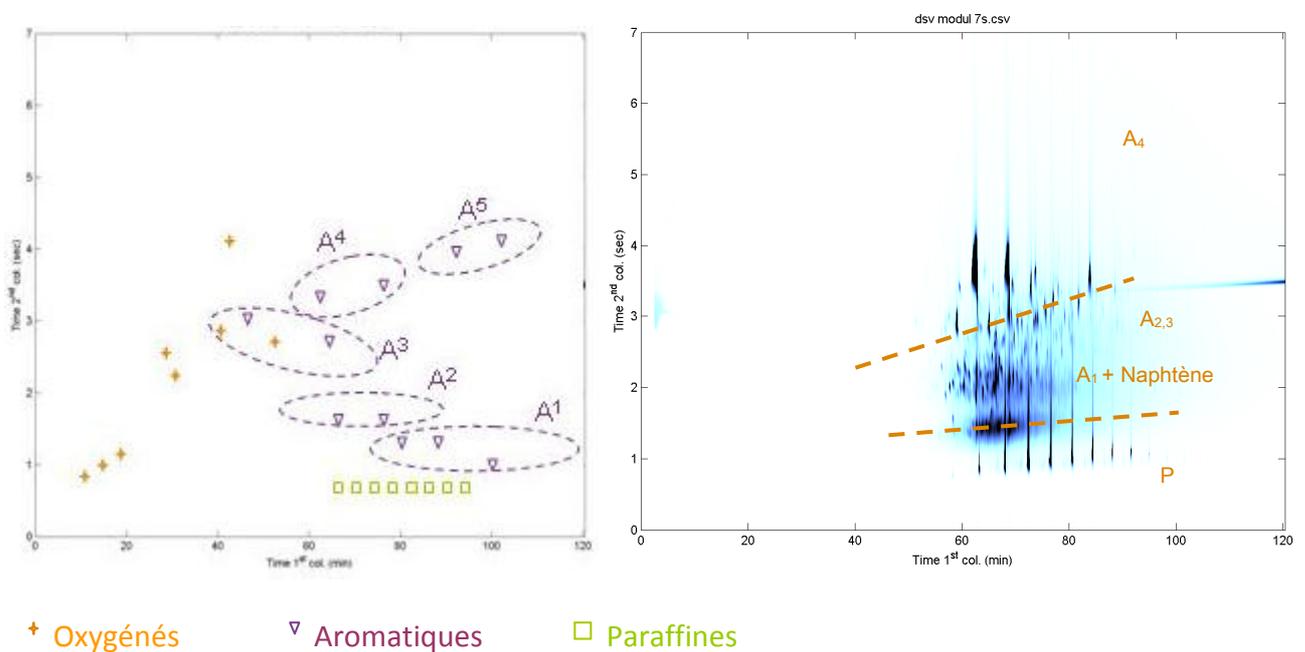
Cependant, comme cela a déjà été remarqué et analysé dans l'état de l'art, ce montage orthogonal ne permet pas de séparer les analytes oxygénés. En effet les molécules di aromatiques tels que les biphényles se retrouvent dans la même zone que les espèces oxygénées. Cette combinaison de colonne est peu adaptée à notre problématique. Notons, une trainée des pics correspondant aux paraffines due à la modulation réalisée par azote liquide.

#### MXT-1×IL-59:

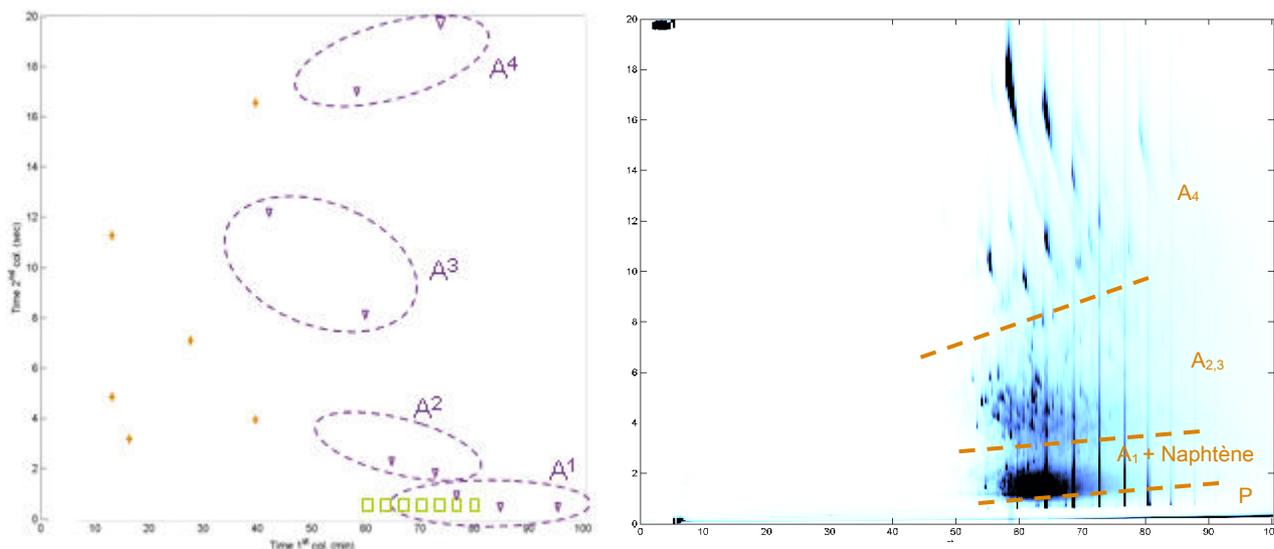
La seconde colonne utilisée étant plus polaire, la séparation entre les composés et l'occupation de l'espace 2D devraient être améliorées. Ainsi les composés aromatiques du mélange test couvrent beaucoup mieux l'espace chromatographique sur la seconde dimension (Figure A3-3). Cependant, il en est de même avec les composés oxygénés qui ne

sont pas cantonnés à une zone précise. Sur le chromatogramme de l'échantillon réel de référence des composés oxygénés coéluent avec le reste de la matrice. Ce jeu de colonnes permet juste une bonne séparation des composés aromatiques avec 3 ou 4 cycles. Il est donc envisageable d'utiliser ce montage avec un détecteur TOF/MS pour une identification de certaines espèces aromatiques.

Cependant ce montage orthogonal montre, une fois de plus, les limites de cette configuration : les composés oxygénés ne sont pas isolés et coéluent avec les aromatiques. D'autres montages à contre courant des notions d'orthogonalité sont alors testés.



**Figure A3-2. Chromatogramme obtenu avec le montage MXT-1× Rtx 200 (à gauche mélange test, à droite échantillon S7359)**



+ Oxygénés     
 ▽ Aromatiques     
 □ Paraffines

**Figure A3-3. Chromatogramme obtenu avec le montage MXT-1x IL 59 (à gauche mélange test, à droite échantillon S7359)**

### A3-1-3-2. Montages inverses

#### Choix des jeux de colonnes

Comme les montages normaux ne permettent pas de résoudre l'ensemble des coélutions entre composés aromatiques et oxygénés, il a été décidé dans un premier temps de coupler une colonne polaire en première dimension à une colonne apolaire en seconde. Ainsi les mécanismes de rétention en première dimension tiendront compte de la polarité des composés et les espèces focalisées par le modulateur différeront tellement en terme de volatilité qu'une séparation par points d'ébullition sera obtenue en seconde dimension.

Le montage Solgelwax × DB-5 a déjà été utilisé dans le chapitre 2 et les résultats avaient démontré une bonne séparation entre hydrocarbures et oxygénés dans un gazole issu de la liquéfaction du charbon. Ce montage a donc été adapté aux hauts points d'ébullition de la coupe DSV en réduisant la longueur de première dimension (10m au lieu de 30m), en adaptant la programmation en température, et en augmentant la période de modulation (15 secondes). L'idée est ici de pallier à la faible température d'opération maximale de la phase polyéthylène glycol en jouant sur la longueur de la colonne.

Un second montage inverse est investigué et met en jeu une colonne moyennement polaire (Rtx-200) en première dimension couplée avec une colonne apolaire (DB- 5). En inversant par rapport au montage orthogonal testé précédemment, la polarité des composés en plus de leur point d'ébullition sur la première dimension est prise en compte.

Enfin dans la littérature, très peu de données sur les couplages entre deux colonnes polaires sont disponibles. Pour tester ce type de couplage à contre-courant des notions d'orthogonalité, une colonne ionique polaire est placée en première dimension et une Rtx-200 en seconde dimension. Bien que polairexpolaire, cette combinaison de colonne fait intervenir deux mécanismes de rétention bien différents (van der Waals et ionique).

#### Solgelwax × DB-5 :

Ce montage inverse nous permet de parfaitement séparer les paraffines du reste de la matrice sans coélutions avec les naphthènes (Figure A3-4). De plus, comme lors de l'étude des coupes gazole et naphtha, on remarque la même organisation du chromatogramme avec une première zone regroupant les aromatiques puis une seconde qui devrait contenir nos composés oxygénés cibles.

Cependant, à partir de 250°C la colonne Solgelwax n'est plus stable et la phase stationnaire se décroche de la colonne (phénomène de ressuage de la colonne). De ce fait le chromatogramme est totalement brouillé dans la zone d'intérêt. Ce montage bien qu'efficace en termes de séparation entre oxygénés et aromatiques, n'est pas utilisable dans le cas de cette coupe lourde. Une colonne de polarité similaire ayant une meilleure tenue en température aurait sûrement permis de répondre à la problématique de séparation.

#### Rtx 200 × DB-5 :

A partir des mélanges tests, on remarque que ce couplage délimite les deux familles: oxygénés et aromatiques. En effet même sans optimiser les conditions opératoires (période de modulation et longueur de colonne), les composés oxygénés semblent éluer plus rapidement sur la seconde dimension que les différents aromatiques.

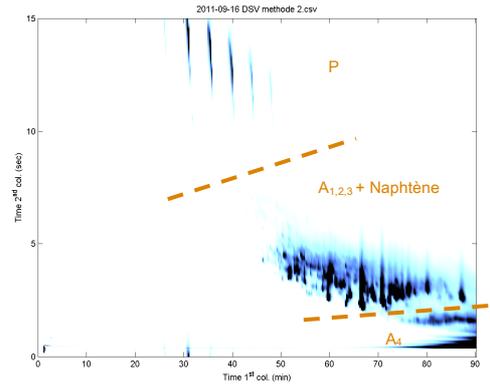
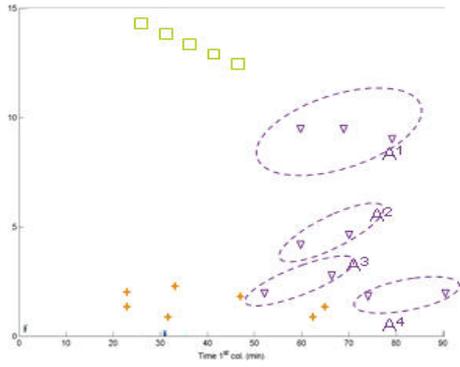
Cependant en étudiant le chromatogramme de l'échantillon de référence, on remarque que notre mélange test d'oxygénés n'est pas représentatif de notre matrice. En effet ces

derniers ne sont pas assez alkylés pour donner une représentation correcte du DSV (FigureA3-5).

L'analyse par ce montage conduit donc à une zone de coélution entre aromatiques et oxygénés. Aucune optimisation n'a donc été envisagée à partir de ce couplage.

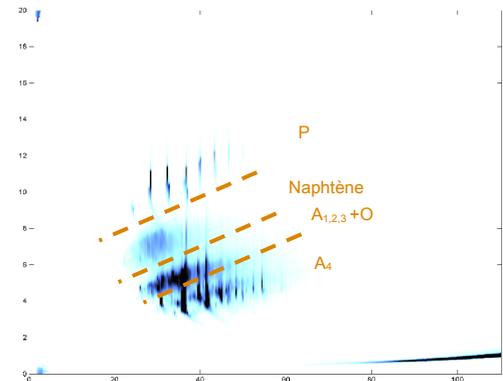
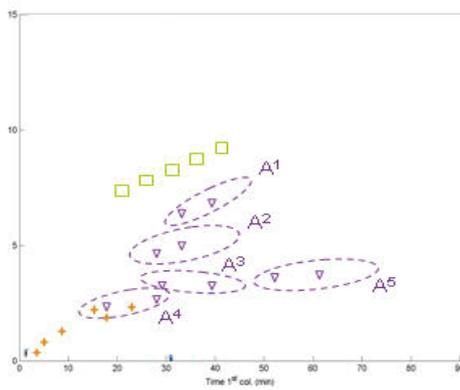
#### Il-59 × Rtx 200 :

Les résultats obtenus avec ce montage non conventionnel, mettent en avant plusieurs zones d'élution (Figure A3-6). Le fait de prendre en compte la polarité des composés dans les deux dimensions, a permis de séparer les paraffines, et les différents aromatiques en fonction de leur nombre de cycle. Enfin une dernière zone correspondant à des espèces azotés apparait (Zone N). Cette famille chimique sera étudiée par la suite à l'aide d'un spectromètre de masse ToF/MS à la place du détecteur FID.



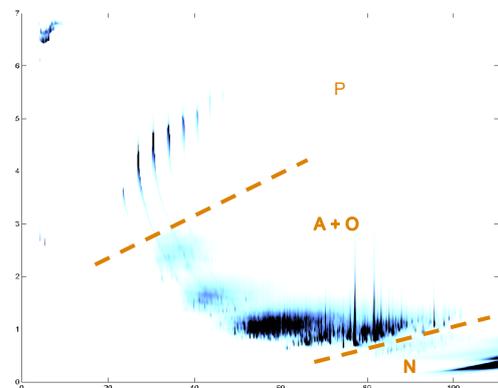
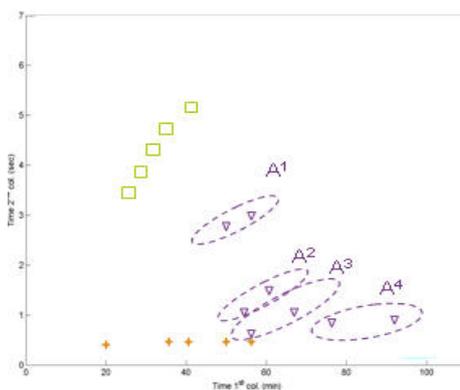
+ Oxygénés    ▽ Aromatiques    □ Paraffines

Figure A3-4. Chromatogramme obtenu avec le montage Solgelwax x Rtx 200 (à gauche mélange test, à droite échantillon S7359)



+ Oxygénés    ▽ Aromatiques    □ Paraffines

Figure A3-5. Chromatogramme obtenu avec le montage Rtx 200 x DB-5 (à gauche mélange test, à droite échantillon S7359)



+ Oxygénés    ▽ Aromatiques    □ Paraffines

Figure A3-6. Chromatogramme obtenu avec le montage IL-59 x Rtx 200 (à gauche mélange test, à droite échantillon S7359)

## A3-2- Identification par GC×GC-ToF/MS

Bien que les résultats à l'aide du détecteur FID ne soient pas concluants et qu'aucun des montages testés, en configuration normale ou inverse, ne parviennent à lever les verrous techniques du sujet (coélution entre aromatiques et oxygénés, aucune colonne pour remplacer solgelwax dans la gamme de température étudiée), deux couplages sont réalisés entre GC×GC et spectrométrie de masse.

### A3-2-1. Montage MXT-1 × IL-59

- Les conditions opératoires utilisées sont les même que lors de l'acquisition avec le détecteur FID. L'intérêt de ce montage est d'avoir un meilleur détail des espèces aromatiques présentes dans la matrice. En effet à l'aide de ce montage il est possible d'isoler les composés tri et tétra aromatiques (Figure A3-7). Le pyrène et l'antracène, ainsi que plusieurs de leurs dérivés alkylés sont mis en évidence. Concernant les mono et di aromatiques, ils ne sont clairement identifiables du fait des coélutions avec le reste des composés de l'échantillon de référence

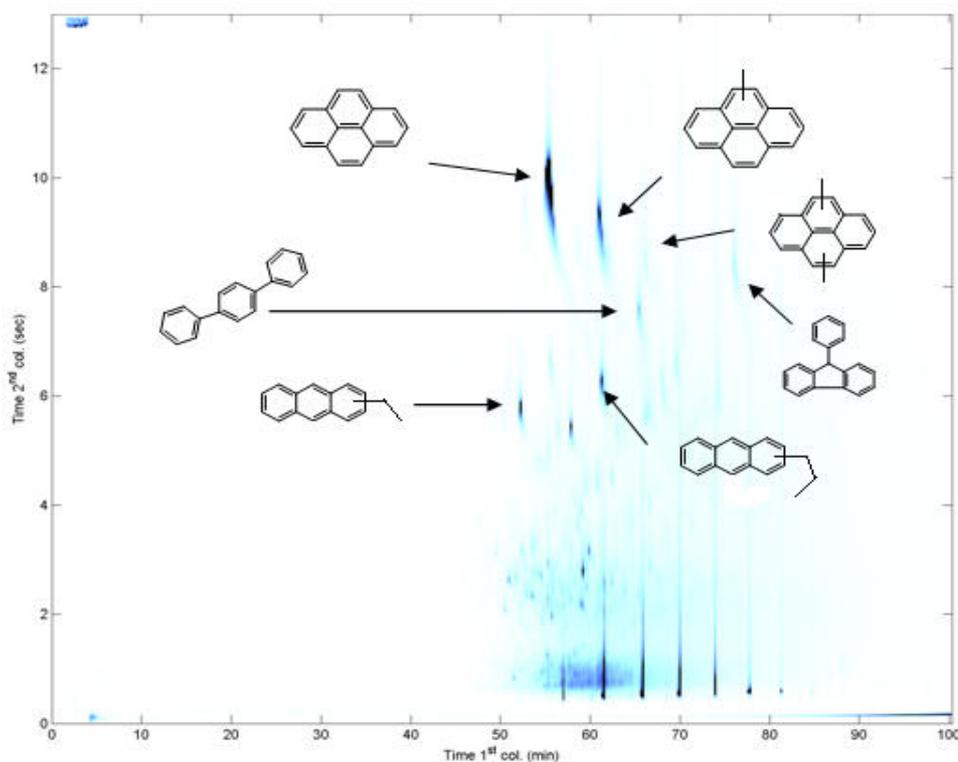
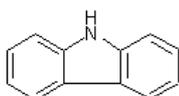


Figure A3-7. Chromatogramme échantillon S7359 et espèces identifiés par ToF/MS

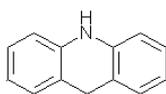
### A3-2-2. Montage IL-59 x Rtx 200

Comme pour le montage précédent, les mêmes conditions opératoires que lors de l'acquisition FID sont utilisées (Figure A3-8). Ce montage nous a permis de caractériser les espèces de la zone correspondant aux espèces polaires. Trois familles d'espèces azotées sont ainsi identifiées : les carbazoles, les indoles et les acridines. On a ainsi pu distinguer trois familles :

Les carbazoles



Les indoles



Les acridines

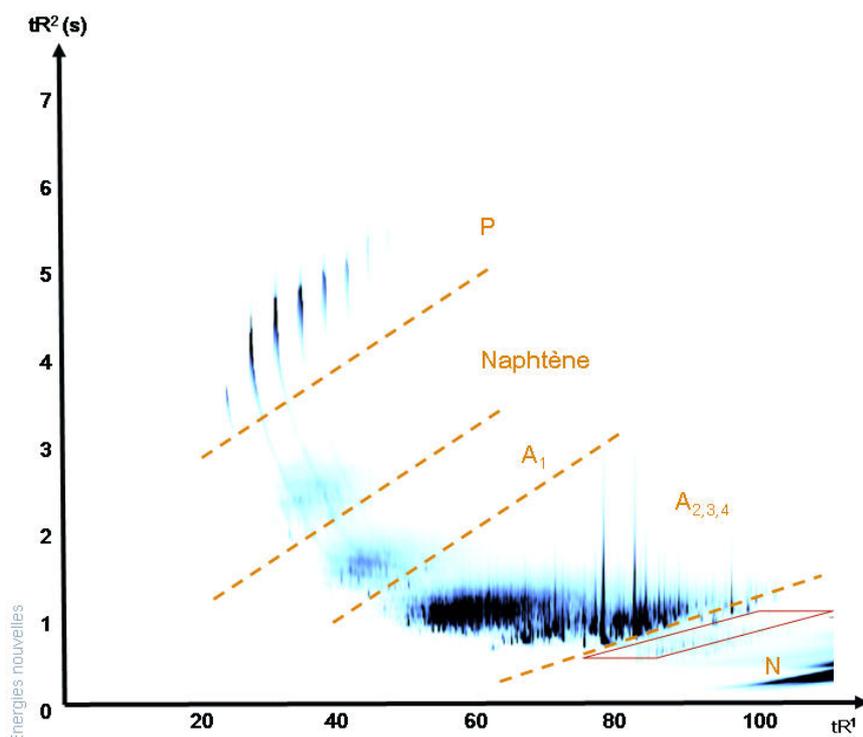
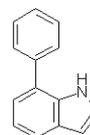


Figure A3-8. Chromatogramme échantillon S7359 par IL-59 x Rtx 200

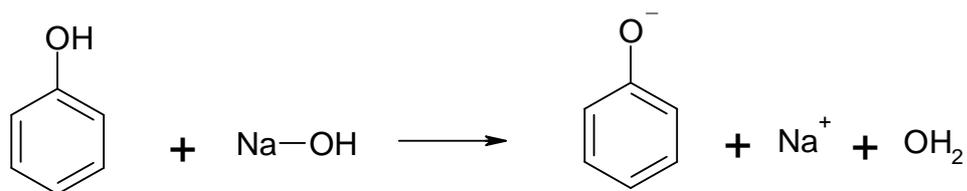
### A3-3. Pré-séparation en amont de la GC×GC

Aucun jeu de colonne n'a permis de lever les verrous scientifiques, à savoir d'isoler les composés oxygénés du reste de la matrice. C'est pourquoi il est nécessaire de mettre en place une troisième dimension de séparation en amont de la GC×GC. Malheureusement la pompe SFC ayant été retournée en usine, une autre pré-séparation a été envisagée. En effet, les travaux de Pauls et al. montrent que les extractions liquide-liquide permettent de séparer des composés phénoliques d'une coupe gazole de liquéfiat de charbon. Ainsi, dans un second temps, des extractions liquide-liquide ont été réalisées afin d'isoler les phénols avant injection en GC×GC.

Les extractions liquide-liquide ont été envisagées pour extraire les composés phénoliques du reste de la matrice hydrocarbonée. Pour cela un protocole a été adapté d'une publication de Richard E. Pauls.

#### A3-3-1. Protocole d'extraction

On introduit 5 mL d'une solution DSV mélangé à part égal avec du toluène dans l'ampoule à décanter de 60 mL, on ajoute 10 mL de solution de NaOH à 10% (densité > 1,0g/mL). La réaction suivante se produit alors :



Après décantation, on récupère la phase aqueuse qui est la phase inférieure. En effet le DSV a une densité de 1,0434 et le toluène de 0,86. La densité de notre mélange est donc:

$$\frac{(4,52 + 4,36)}{(4,52 \times 1,04) + (4,36 \times 0,86)} = 0,95 \text{ g/mL}$$

Notre matrice hydrocarbure est donc plus légère, et la phase contenant les phénolates est en dessous. Une fois la phase aqueuse récupérée, elle est traitée par de l'acide sulfurique à 20 % pour neutraliser les ions phénolates.

### A3-3-2. Analyse GC×GC de la fraction phénolique

Une fois la fraction phénolique isolée, on analyse cette dernière à l'aide d'un montage couplant une colonne PONA (17.5m×0.2mm×0.5µm) en première dimension à une Rtx-200 (1.2m×0.1mm×0.1µm) en seconde dimension. L'injection en *splitless* est réalisé à 370 °C et le four a une programmation de 2°C/min à partir de 120 °C jusqu'à 340 °C. Le détecteur à ionisation de flamme mesure le signal à 320 °C. On obtient alors un chromatogramme simplifié par rapport à celui de l'échantillon total (Figure A3-9). En effet, si on compare ce dernier à celui enregistré pour l'analyse de l'échantillon S7359 avec le même montage, on remarque une nette diminution du nombre de composés.

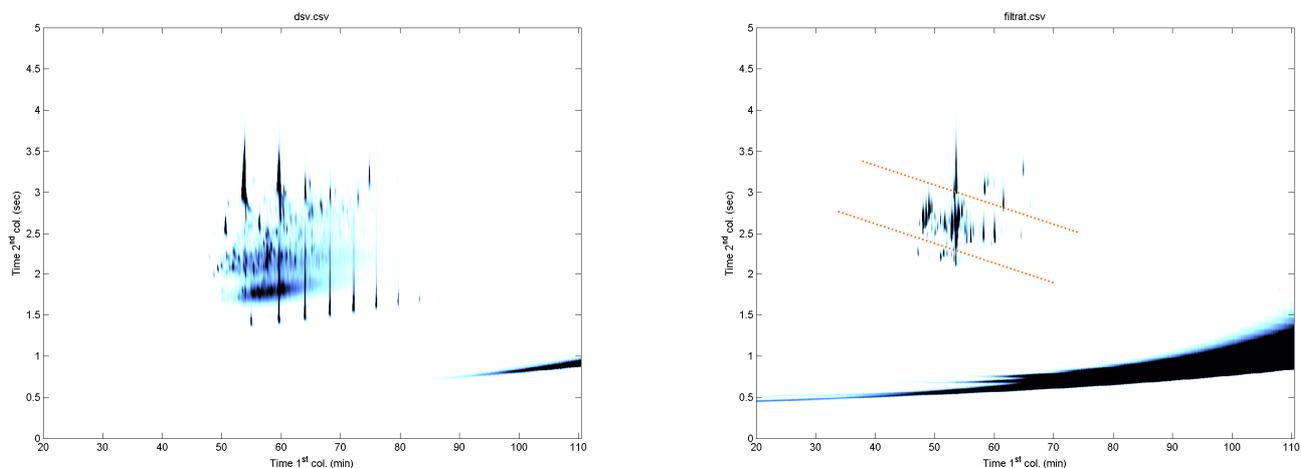


Figure A3-9. Chromatogrammes DSV (à gauche) et filtrat (à droite) Montage PONA×Rtx 200.

Une analyse qualitative à l'aide d'un montage GC×GC-ToF/MS permet pour la première fois de mettre en avant la présence de composés de type phénoliques tels que les naphthols et les méthoxynaphthols. Cette méthode de pré séparation a donc permis une grande simplification de la matrice étudiée, ainsi qu'une première analyse qualitative de phénols issus de ces échantillons. Cependant au vu de la complexité de l'automatisation de cette méthode, aucune étude approfondie n'a été envisagée.

## A3-4. Démarche analytique multi-techniques

En complément des analyses GC×GC, plusieurs études utilisant d'autres techniques analytiques ont été menées afin d'étendre la connaissance sur ces échantillons. Cette approche multi techniques permet donc soit de corréler certains résultats ou bien d'obtenir des informations plus précises afin d'affiner les résultats comme pour le chapitre 4.

### A3-4-1. Analyse par FT-ICR/MS

Dans le cadre des travaux de J. Ponthus à IFPEN en FT-ICR/MS, la coupe 350°C+ de l'échantillon S7359 a été étudiée au moyen d'une source d'ionisation ESI (-). Ce type de source a permis de distinguer deux types de familles oxygénées au sein du liquéfiat de charbon. En effet, à l'aide des données obtenues, il a été possible de tracer deux diagrammes Kendrick : l'un pour les composés possédant un seul atome d'oxygène et un second pour ceux qui possèdent deux atomes d'oxygène. L'intensité est a priori représentative de la concentration du composé si on maintient la comparaison à une seule ligne du diagramme autrement dit si on ne compare que des éléments d'une même famille (plus les composés ont un caractère acide et plus le signal enregistré est intense).

Des formules brutes pouvant correspondre à trois familles chimiques oxygénées sont proposées : les phénols, les dibenzofuranes, et les acides carboxyliques (Figure A3-10)

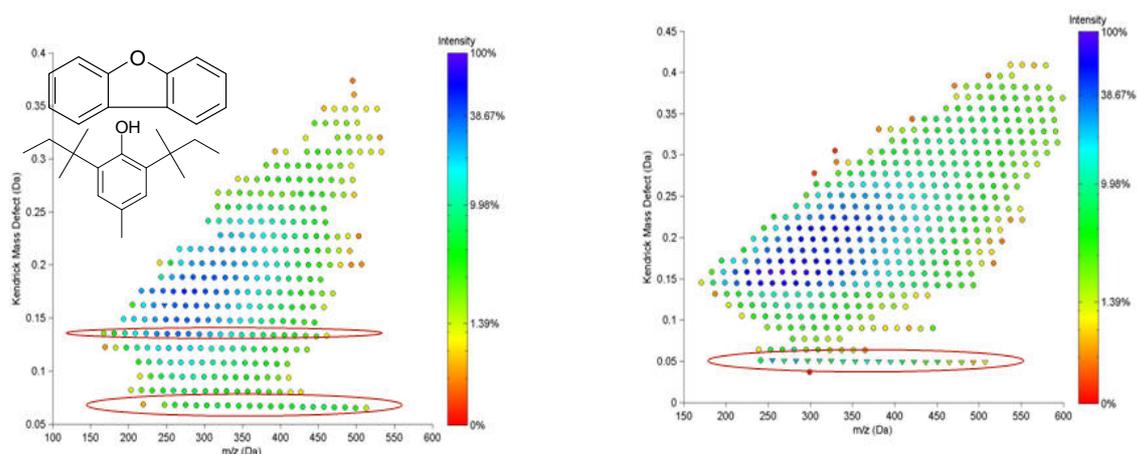


Figure A3.10 Diagrammes Kendrick de l'échantillon S7359 (Composés avec un seul O à gauche, avec deux O à droite). De haut en bas, de gauche à droite, les zones encadrées en rouge correspondent aux formules brutes des dibenzofuranes, phénols, et acides carboxyliques.

Les données associées à ces diagrammes ont permis de tracer les différentes distributions en intensités par familles. On remarque alors que la distribution de la série correspondant aux dibenzofuranes est de type gaussienne, ce qui permettra de cibler les recherches futures sur le composé de masse 252 Da (Figure A3-11).

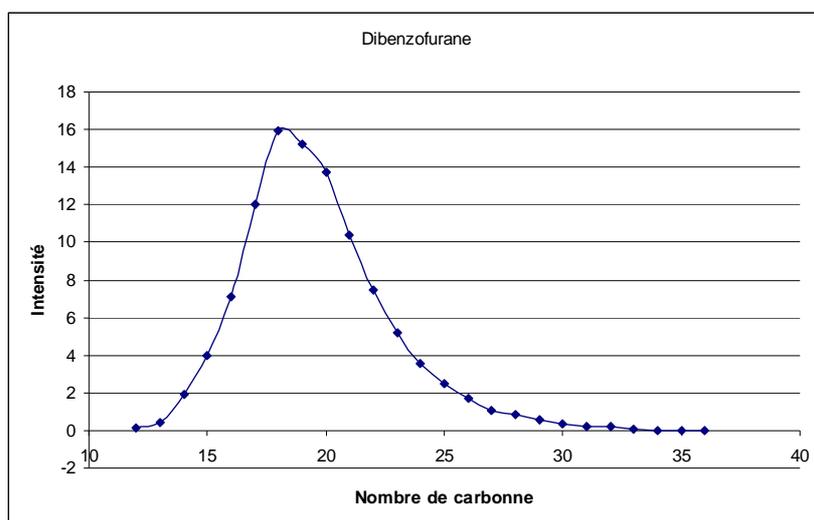


Figure A3-11. Distribution massique obtenues par FT-ICR/MS pour les Dibenzofuranes

#### A3-4-2. Analyse par RMN $^{31}\text{P}$

La RMN  $^{31}\text{P}$  a permis quant à elle de quantifier de façon globale, les alcools, les phénols et les acides carboxyliques en oxygène élémentaire. En effet après dérivation des différents groupements oxygénés par le TMDP, le spectre fait apparaître trois zones (Figure A3-12). Entre 150.3 et 140.3 ppm on retrouve les pics correspondant aux alcools, entre 140.3 et 136.5 aux phénols et entre 136.5 et 134.5 ppm aux acides carboxyliques. Les résultats sont exprimés en oxygène élémentaire dans le tableau A3-5.

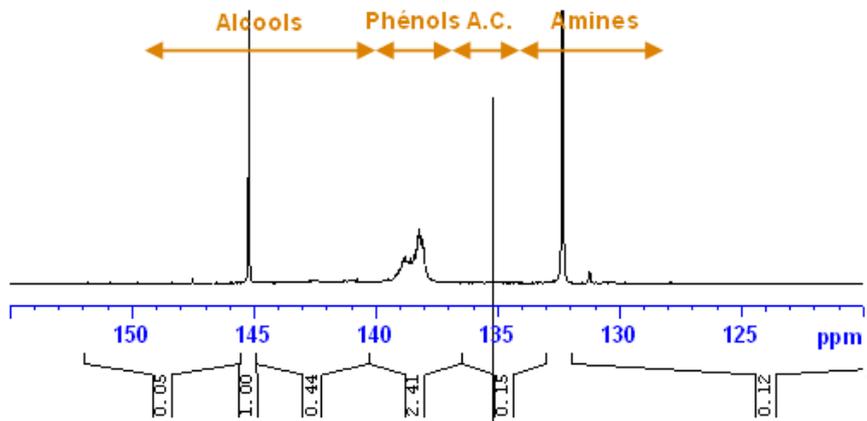


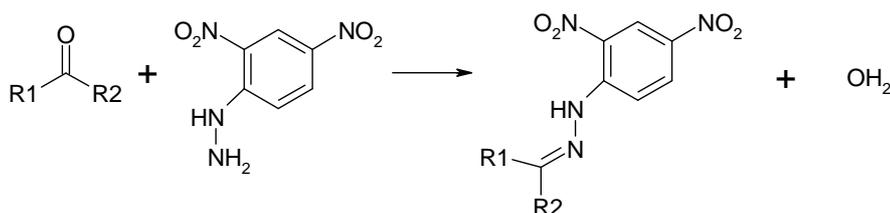
Figure A3-12 Zoom du spectre de l'échantillon S7359

Tableau A3-5. Quantification par famille obtenu par RMN 31P

| <i>Familles</i> | <i>Alcools</i> | <i>Acides carboxyliques</i> | <i>Phénols</i> |
|-----------------|----------------|-----------------------------|----------------|
| % O élémentaire | 0,208          | 0,075                       | 0,064          |

### A3-4-3. Analyse par Spectroscopie UV-visible

Toujours dans le but de parvenir à obtenir une quantification des espèces présentes dans les matrices ex-charbon, une autre technique par spectroscopie UV-visible permet d'accéder à la quantité d'espèces possédant une fonction carbonyle au sein de l'échantillon. En effet, par une réaction de substitution au niveau de la fonction carbonyle, on obtient un composé coloré dont l'absorbance est mesurée à 480 nm. La réaction de substitution est la suivante :



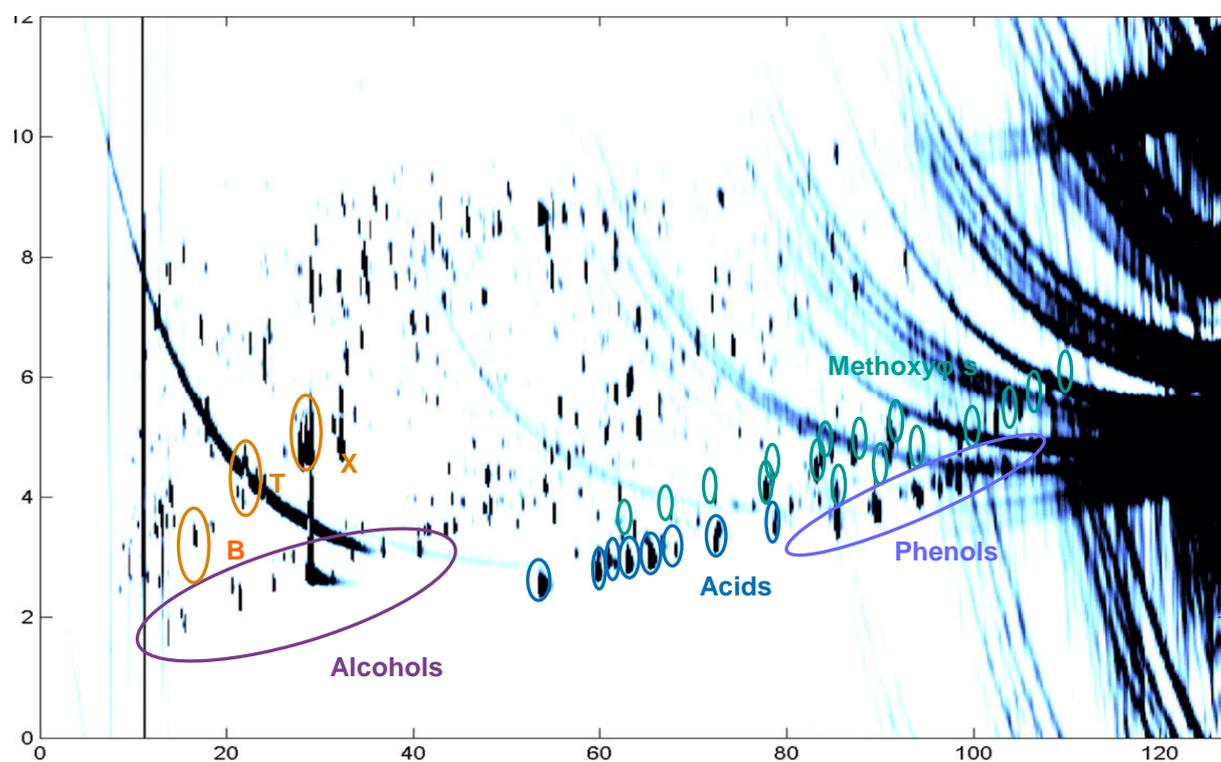
A l'aide d'une courbe d'étalonnage, on accède à la valeur de la masse de fonction carbonyle pour un litre d'échantillon. Cette méthode permet donc d'avoir une quantification des composés cétoniques (on fait l'hypothèse que la méthode est sélective des cétones vis-à-vis des aldéhydes) dans ces matrices. Ainsi pour l'échantillon S7359, les cétones représentent 2,5 % m/m de l'oxygène élémentaire mesuré par pyrolyse-IR.

### A3-5. Conclusion:

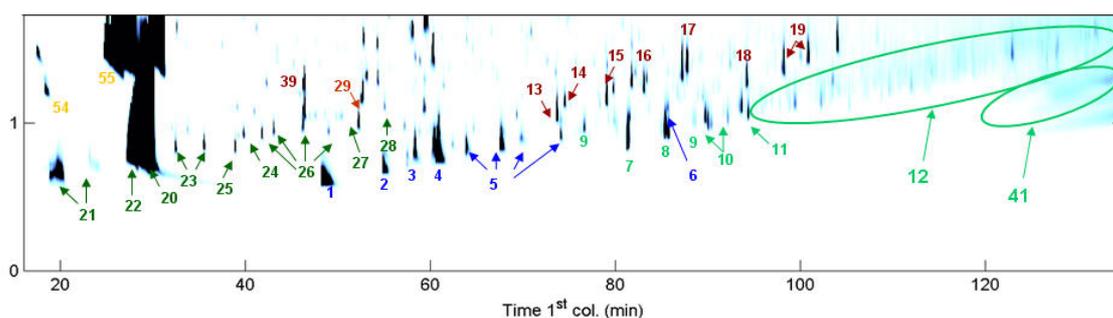
Un important travail d'optimisation en GCxGC montre que cette technique n'est pas suffisante pour résoudre l'ensemble des coélutions entre composés aromatiques et oxygénés. Plusieurs techniques de pré-séparation ont été étudiées au cours de ce stage et les extractions liquide-liquide jugée comme la plus satisfaisante offre au mieux des résultats qualitatifs sur les espèces phénoliques présentes en solution. La démarche analytique multi-technique apporte quant à elle des résultats globaux intéressants sur les teneurs en phénols, acides carboxyliques et alcools, mais sans détail moléculaire.

Cependant d'autres techniques de pré-séparation sont en voie de développement et pourraient permettre une spéciation des espèces oxygénées dans les DSV de liquéfiat de charbon. La chromatographie en phase supercritique (SFC) semble être une des possibilités encourageantes.

**APPENDIX A4. APPLICATION OF THE SELECTED GC×GC ANALYSIS DESCRIBED IN CHAPTER 6 TO DIFFERENT SAMPLES**



**Figure A4-1.** 2D-GC chromatogram of upgraded bio-oil referenced "Run 13" and obtained by hydrotreatment of a biomass fast pyrolysis with cosolvents. (18.2%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25µm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm ×0.1µm)



**Figure A4-2.** Zoom of the 2D-GC chromatogram of upgraded bio-oil referenced "Run 13" and obtained by hydrotreatment of a biomass fast pyrolysis with cosolvents. (18.2%w/w O) Solgelwax (30m×0.25mm×0.25µm) × RTX-200 (1.5m × 0.1mm ×0.1µm)

**Table A4-1. Identified species in the upgraded bio-oil referenced "Run 13" obtained by hydrotreatment of a biomass fast pyrolysis with cosolvents.**

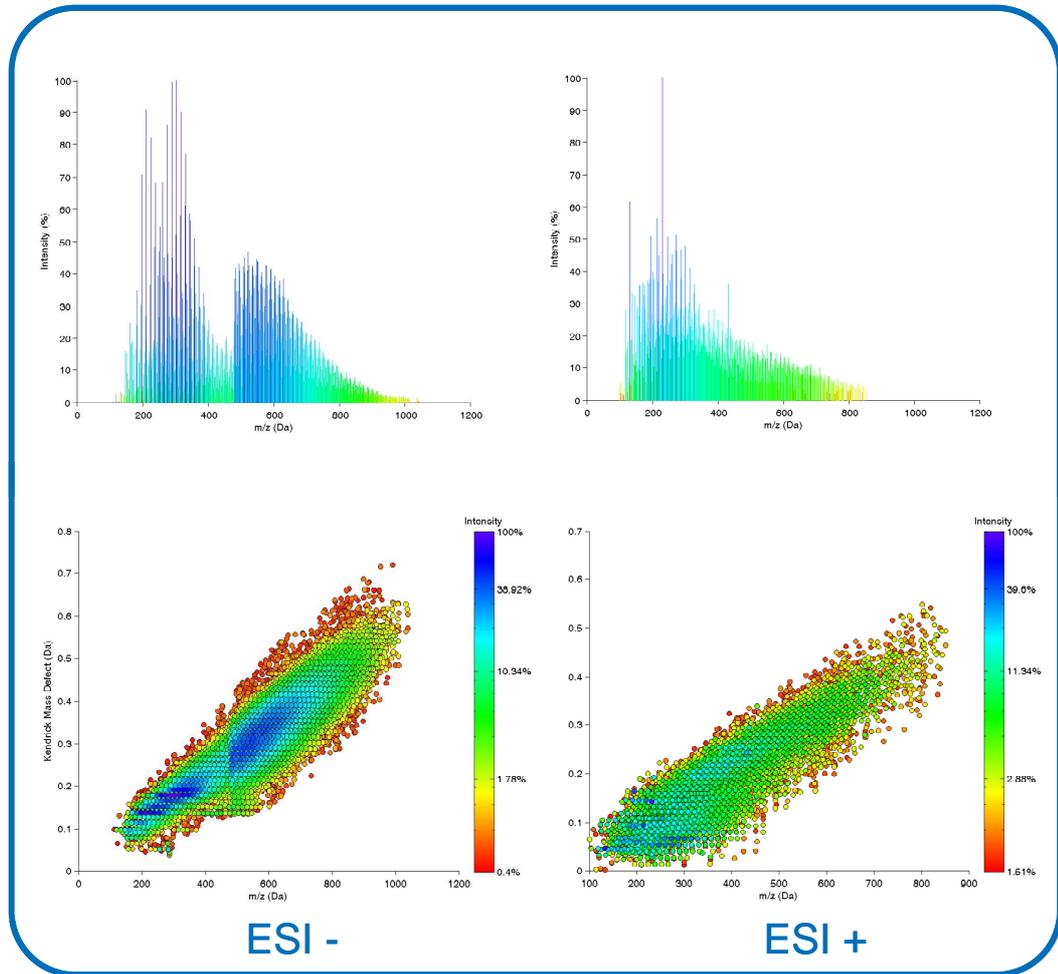
| N°                          | Composé                      | Formule Brute                                  | Reverse / Similarity | Coefficient de réponse | Teneur % m/m | Teneur Carbone | Teneur Oxygène |
|-----------------------------|------------------------------|--|----------------------|------------------------|--------------|----------------|----------------|
| <b>Acides Carboxyliques</b> |                              |  |                      |                        |              |                |                |
| 1                           | Acide C <sup>1</sup>         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>   | 986/986              | 3,32                   | 1,100        | 0,44           | 0,586          |
| 2                           | Acide C <sup>2</sup>         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>   | 939/939              | 2,73                   | 0,325        | 0,15           | 0,140          |
| 3                           | Acide C <sup>3</sup>         | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 945/945              | 2,43                   | 0,492        | 0,26           | 0,178          |
| 4                           | Acide C <sup>4</sup>         | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 924/864              | 2,26                   | 0,333        | 0,19           | 0,104          |
| 5                           | Acide C <sup>5</sup>         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 775/775              | 2,14                   | 1,256        | 0,77           | 0,346          |
| 6                           | Acide C <sup>7</sup>         | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  | 864/773              | 1,99                   | 0,037        | 0,02           | 0,009          |
| <b>Total</b>                |                              |  |                      |                        | <b>3,543</b> | <b>1,86</b>    | <b>1,366</b>   |
| <b>Phénols</b>              |                              |  |                      |                        |              |                |                |
| 7                           | Phénol C <sup>0</sup>        | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O                | 928/928              | 1,238                  | 0,192        | 0,14           | 0,032          |
| 8                           | Phénol C <sup>1</sup>        | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O                | 916/916              | 1,238                  | 0,171        | 0,96           | 0,025          |
| 9                           | Phénol C <sup>2</sup>        | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O               | 955/955              | 1,238                  | 0,051        | 0,97           | 0,006          |
| 10                          | Phénol C <sup>3</sup>        | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O               | 914/914              | 1,238                  | 0,119        | 0,98           | 0,014          |
| 11                          | Phénol C <sup>4</sup>        | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O              | 892/870              | 1,238                  | 0,106        | 0,99           | 0,011          |
| 12                          | Phénols non identifiés       |  |                      | 1,238                  | 2,404        | 1,00           | 0,231          |
| <b>Total</b>                |                              |  |                      |                        | <b>3,043</b> | <b>5,05</b>    | <b>0,323</b>   |
| <b>Méthoxyphénols</b>       |                              |  |                      |                        |              |                |                |
| 13                          | Méthoxyphénol C <sup>0</sup> | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>   | 904/904              | 1,96                   | 0,182        | 0,12           | 0,046          |
| 14                          | Méthoxyphénol C <sup>1</sup> | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 863/863              | 1,91                   | 0,069        | 0,04           | 0,016          |
| 15                          | Méthoxyphénol C <sup>2</sup> | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>  | 927/768              | 1,87                   | 0,207        | 0,14           | 0,044          |
| 16                          | Méthoxyphénol C <sup>3</sup> | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> | 757/757              | 1,84                   | 0,133        | 0,09           | 0,026          |
| 17                          | Méthoxyphénol C <sup>4</sup> | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> | 865/748              | 1,81                   | 0,370        | 0,27           | 0,068          |
| 18                          | Diméthoxyphénol              | C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>  | 955/955              | 2,13                   | 0,188        | 0,11           | 0,058          |
| 19                          | Triméthoxyphénol             | C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> | 786/762              | 2,01                   | 0,388        | 0,23           | 0,134          |
| <b>Total</b>                |                              |  |                      |                        | <b>1,537</b> | <b>1,03</b>    | <b>0,396</b>   |
| <b>Alcools</b>              |                              |  |                      |                        |              |                |                |
| 21                          | Propanol                     | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O                | 909/899              | 2,104                  | 0,540        | 0,25           | 0,144          |
| 22                          | Butanol                      | C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O               | 979/979              | 1,761                  | 46,539       | 27,92          | 10,342         |
| 23                          | Pentanol                     | C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O               | 913/913              | 1,418                  | 0,072        | 0,04           | 0,013          |
| 24                          | Hexanol                      | C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O               | 920/920              | 1,379                  | 0,055        | 0,03           | 0,009          |

|                       |                                |  |         |       |               |              |               |
|-----------------------|--------------------------------|--|---------|-------|---------------|--------------|---------------|
| 25                    | Alcool Cyclique C <sup>5</sup> | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 956/956 | 1,418 | 0,060         | 0,04         | 0,011         |
| 26                    | Alcool Cyclique C <sup>6</sup> | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 907/907 | 1,379 | 0,255         | 0,17         | 0,041         |
| 27                    | Alcool Cyclique C <sup>7</sup> | C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O               | 805/805 | 1,343 | 0,014         | 0,01         | 0,002         |
| 28                    | Alcool Cyclique C <sup>8</sup> | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 904/904 | 1,535 | 0,017         | 0,01         | 0,002         |
| <b>Total</b>          |                                |  |         |       | <b>47,552</b> | <b>28,5</b>  | <b>10,565</b> |
| <b>Furanes</b>        |                                |  |         |       |               |              |               |
| 29                    | Benzofurane                    | C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O                | 833/822 | 1     | 0,044         | 0,03         | 0,005         |
| 31                    | Furane C <sup>1</sup>          | C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O                | 963/879 | 1,26  | 0,147         | 0,11         | 0,029         |
| 32                    | Furane C <sup>2</sup>          | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O                | 819/737 | 1,23  | 0,150         | 0,10         | 0,026         |
| 33                    | Furane C <sup>3</sup>          | C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> O               | 794/768 | 1,20  | 0,002         | 0            | 0             |
| <b>Total</b>          |                                |  |         |       | <b>0,343</b>  | <b>0,23</b>  | <b>0,060</b>  |
| <b>Cétones</b>        |                                |  |         |       |               |              |               |
| 34                    | Butanone                       | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O                | 854/821 | 2,015 | 0,218         | 0,14         | 0,048         |
| 35                    | Pentanone                      | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O               | 938/915 | 1,817 | 0,249         | 0,17         | 0,047         |
| 36                    | Hexanone                       | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O               | 947/905 | 1,641 | 0,048         | 0,03         | 0,008         |
| 38                    | Octanone                       | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O               | 906/863 | 1,249 | 0,573         | 0,37         | 0,084         |
| 37                    | Decanone                       | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O              | 909/909 | 1,145 | 0,015         | 0,09         | 0,002         |
| <b>Total</b>          |                                |  |         |       | <b>1,103</b>  | <b>0,73</b>  | <b>0,190</b>  |
| <b>Anisoles</b>       |                                |  |         |       |               |              |               |
| 39                    | Methoxybenzene C <sup>0</sup>  | C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O                | 862/782 | 1,69  | 0,012         | 0,009        | 0,001         |
| 40                    | Methoxybenzene C <sup>2</sup>  | C <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O               | 964/962 | 1,16  | 0,123         | 0,096        | 0,014         |
| 41                    | Methoxybenzene C <sup>4</sup>  | C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O              | 805/805 | 1,13  | 0,049         | 0,030        | 0,005         |
| <b>Total</b>          |                                |  |         |       | <b>0,184</b>  | <b>0,106</b> | <b>0,021</b>  |
| <b>Benzenes Diols</b> |                                |  |         |       |               |              |               |
| 41                    | Benzenes diols non identifiés  |  |         | 1     | 0,441         | 0,28         | 0,104         |
| <b>Esters</b>         |                                |  |         |       |               |              |               |
| 42                    | Ester C <sup>5</sup>           | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>  | 834/825 | 1,25  | 0,046         | 0,02         | 0,014         |
| 43                    | Ester C <sup>9</sup>           | C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>  | 855/855 | 1,35  | 0,215         | 0,16         | 0,043         |
| 44                    | Ester C <sup>10</sup>          | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> | 909/909 | 1,32  | 0,053         | 0,04         | 0,009         |
| 45                    | Ester C <sup>11</sup>          | C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub> | 911/902 | 1,30  | 0,015         | 0,01         | 0,002         |
| <b>Total</b>          |                                |  |         |       | <b>0,329</b>  | <b>0,24</b>  | <b>0,070</b>  |
| <b>Di Esters</b>      |                                |  |         |       |               |              |               |
| 46                    | Di Ester C <sup>12</sup>       | C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> | 844/844 | 1,47  | 0,070         | 0,04         | 0,019         |
| 47                    | Di Ester C <sup>13</sup>       | C <sub>13</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub> | 784/784 | 1,44  | 0,089         | 0,05         | 0,023         |

|                          |                                 |                                   |         |       |              |             |              |
|--------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------|-------|--------------|-------------|--------------|
| <b>Total</b>             |                                 |                                   |         |       | <b>0,159</b> | <b>0,1</b>  | <b>0,042</b> |
| <b>Cétones Cycliques</b> |                                 |                                   |         |       |              |             |              |
| 48                       | Cétone Cyclique C <sup>6</sup>  | C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O  | 864/851 | 1,641 | 0,237        | 0,17        | 0,038        |
| 49                       | Cétone Cyclique C <sup>7</sup>  | C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O  | 873/853 | 1,465 | 0,084        | 0,06        | 0,012        |
| 50                       | Cétone Cyclique C <sup>8</sup>  | C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O  | 790/789 | 1,352 | 0,051        | 0,03        | 0,006        |
| 51                       | Cétone Cyclique C <sup>10</sup> | C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O | 805/805 | 1,194 | 0,230        | 0,17        | 0,025        |
| 52                       | Cétone Cyclique C <sup>12</sup> | C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O | 884/758 | 1,167 | 0,034        | 0,02        | 0,003        |
| <b>Total</b>             |                                 |                                   |         |       | <b>0,636</b> | <b>0,48</b> | <b>0,086</b> |

|                      |                        |                                 |         |   |              |              |  |
|----------------------|------------------------|---------------------------------|---------|---|--------------|--------------|--|
| <b>Hydrocarbures</b> |                        |                                 |         |   |              |              |  |
| 53                   | Benzene                | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>   | 852/852 | 1 | 0,002        | 0            |  |
| 54                   | Toluène                | C <sub>7</sub> H <sub>9</sub>   | 893/893 | 1 | 0,047        | 0,04         |  |
| 55                   | Xylène                 | C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>  | 864/821 | 1 | 24,80        | 22           |  |
| 56                   | Benzene C <sup>4</sup> | C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> | 868/847 | 1 | 0,051        | 0,03         |  |
| <b>Total</b>         |                        |                                 |         |   | <b>24,9</b>  | <b>22,54</b> |  |
| <b>Inconnus</b>      |                        |                                 |         |   |              |              |  |
| 57                   | Inconnus               |                                 |         | 1 | <b>16,23</b> |              |  |

**APPENDIX A5. MULTI-TECHNICAL ANALYTICAL APPROACH APPLIED TO AN UPGRADED BIO-OIL**



**Figure A5-1. FT-ICR/MS analysis of the upgraded bio-oil reference sample investigated in chapters 6 and 7**

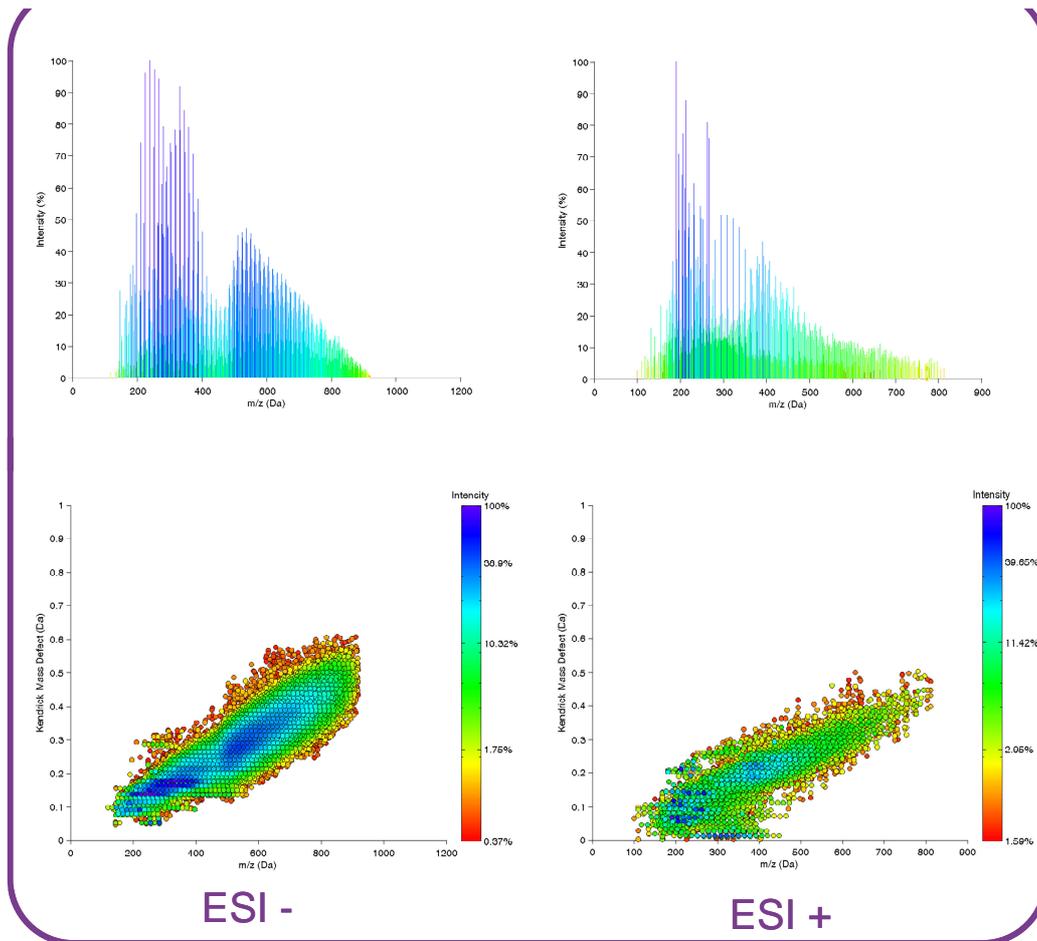


Figure A5-2. FT-ICR/MS analysis of the upgraded bio-oil referenced Run 13

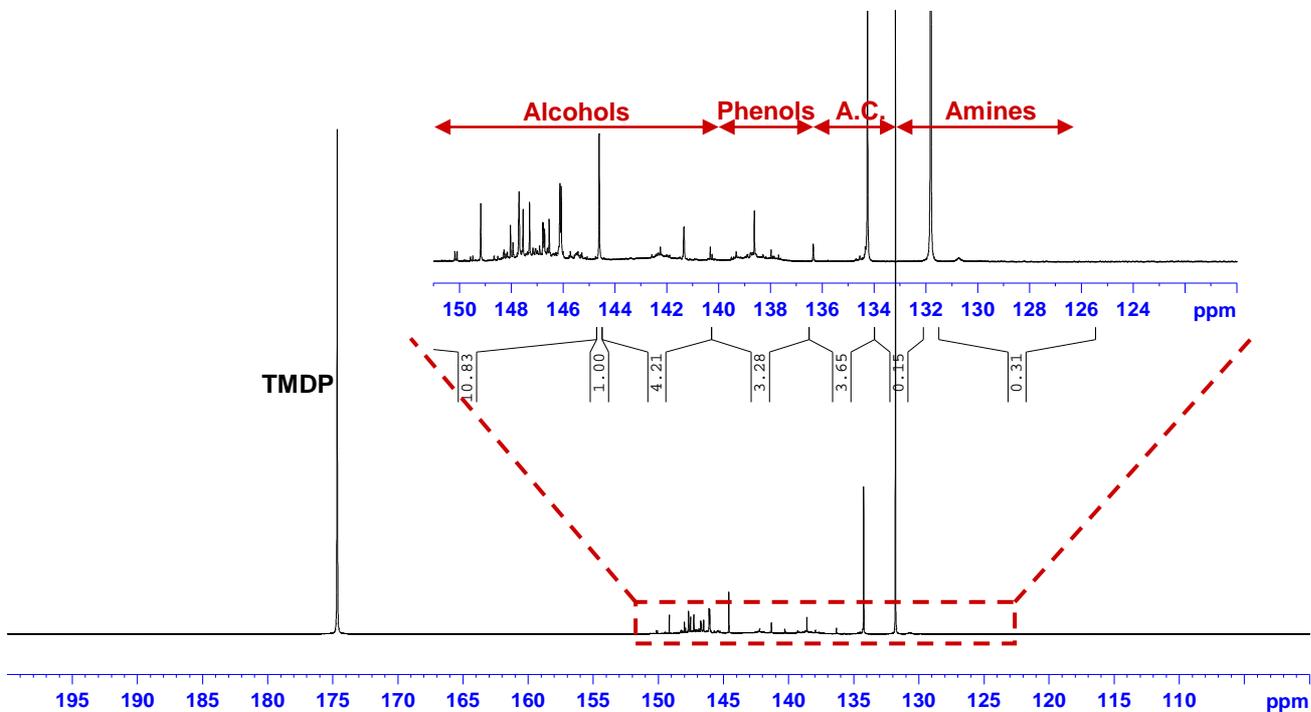


Figure A5-3. RMN <sup>31</sup>P analysis of the upgraded bio-oil reference sample investigated in chapters 6 and 7

