HAL
open science

Caractérisation des produits d'oxydation d'un biocarburant par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap q-Exactive®)

Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Philippe Dagaut

To cite this version:

Nesrine Belhadj, Maxence Lailliau, Roland Benoit, Philippe Dagaut. Caractérisation des produits d'oxydation d'un biocarburant par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap q-Exactive®). SEP 2021, 14ème Congrès Francophone sur les Sciences Séparatives et les Couplages, Oct 2021, Paris, France. hal-03593424

HAL Id: hal-03593424

https://hal.science/hal-03593424

Submitted on 2 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Public Domain

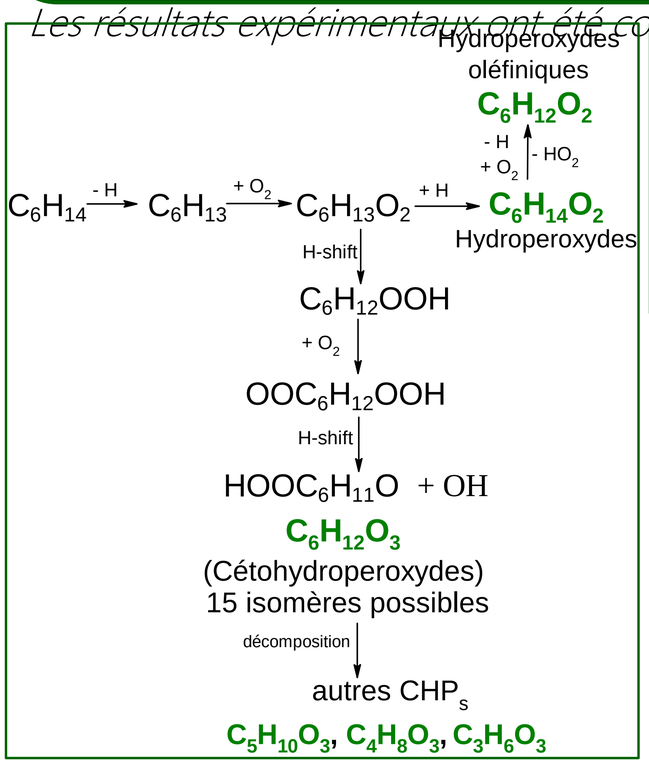
Caractérisation des produits d'oxydation d'un biocarburant par spectrométrie de masse haute résolution (Orbitrap q-Exactive®)

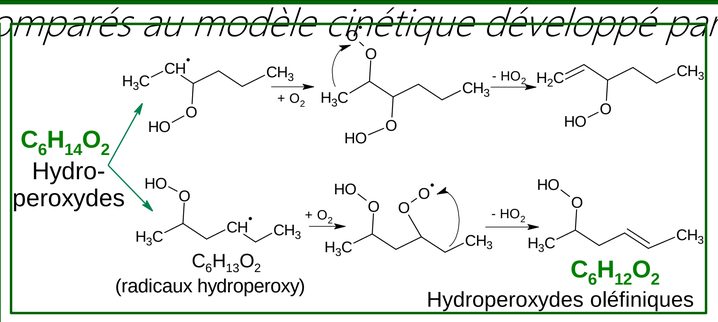
Nesrine BELHADJ [1,2], Maxence LAILLIAU [1,2], Roland BENOIT [1], Philippe DAGAUT [1]

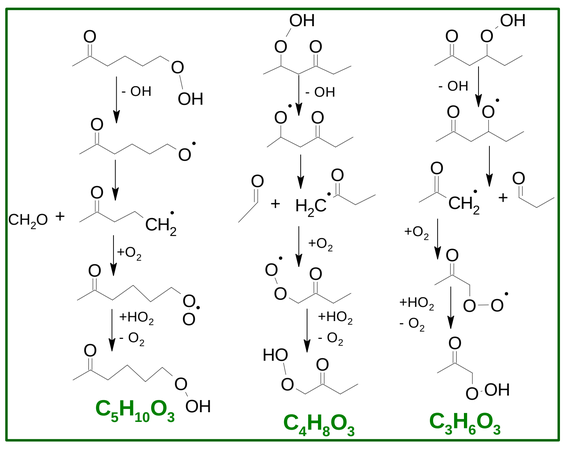
1- CNRS, ICARE, 1C Avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans cedex 2
2- Université d'Orléans, 6 Avenue du Parc Floral, 45000 Orléans, France

Depuis plusieurs décennies, les besoins en produits pétroliers et ressources fossiles ont connu un essor considérable. Cependant, les différents enjeux socio-économiques (variation des prix, sécurité d'approvisionnement) ainsi que les impacts environnementaux (changements climatiques, augmentation des émissions de CO_2 et la formation de polluants) dues à la combustion des carburants fossiles, ont conduit à l'exploration des ***carburants alternatifs*** *issus de la* ***biomasse****. Les biocarburants et additifs sous forme d'alcanes tels que le* ***n-hexane [1]****, font l'objet des recherches pour améliorer les propriétés de combustion et d'émission des moteurs Diesel* ***[2]****. C'est pourquoi, le développement des stratégies analytiques est nécessaire à l'étude de la composition moléculaire de ces biocarburants et de leurs produits d'oxydation en régime de* ***basse température*** *(500-750K). Dans ce travail, nous avons développé une méthode analytique par couplage* ***UHPLC-APCI/HRMS (Orbitrap q-Exactive)*** *afin de mettre en évidence des molécules oxygénées (****hydroperoxydes*** *et* ***cétohydropéroxydes****) caractéristiques de l'oxydation à* ***basse température*** *du* ***n-hexane*** *dans un* ***réacteur parfaitement agité par jets gazeux*** *(JSR)* ***[3]****.*

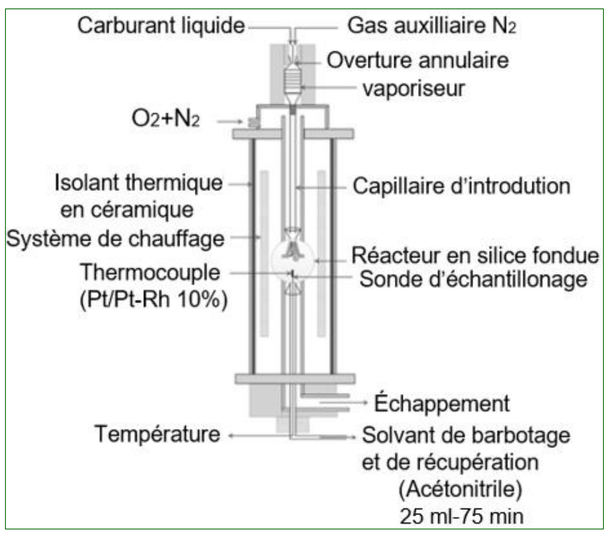
Les résultats expérimentaux ont été comparés au modèle cinétique développé par Zhang et al. ***[4]****.*







a- Oxydation-Réacteur parfaitement agité-

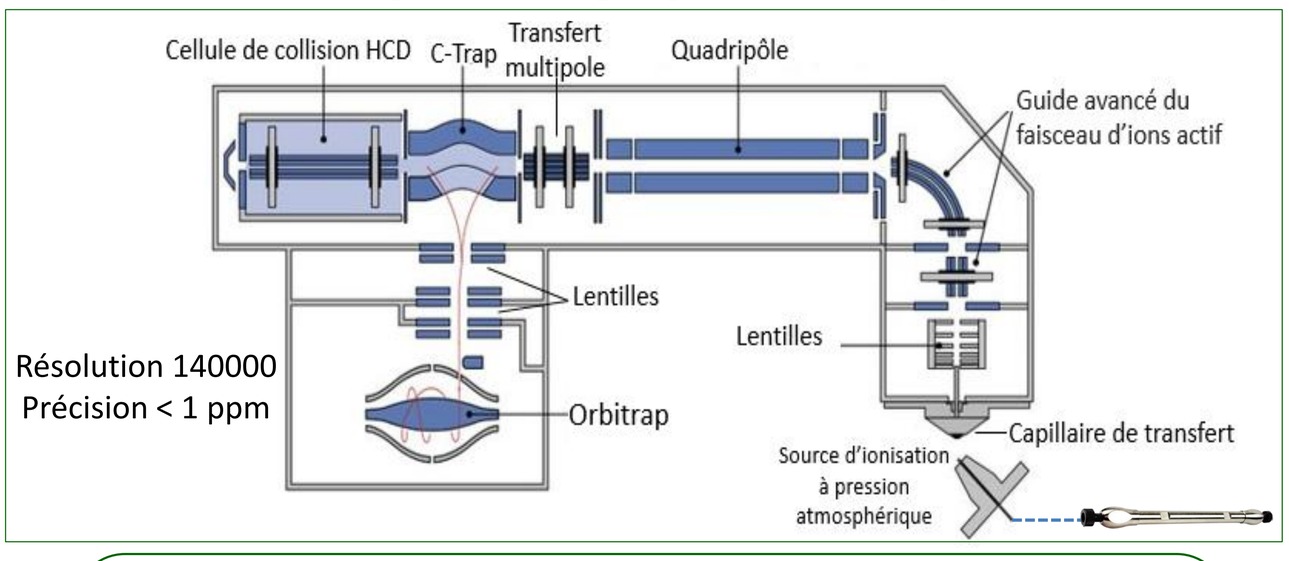


Oxydation homogène **[3]**

Conditions expérimentales
2500 ppm de biocarburant
Pression: 10 atm
Température: 540 à 720K
Gaz oxydant: O_2 (4.75%)
Gaz diluant: N_2 (95%)

Oxydation en phase gazeuse → Barbotage dans ACN et conservation à -15°C

b- Analyse par UHPLC- APCI-HRMS (Orbitrap q-Exactive)

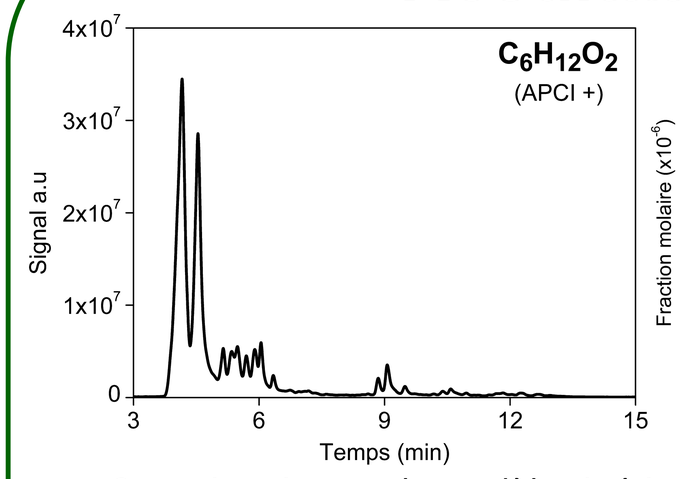


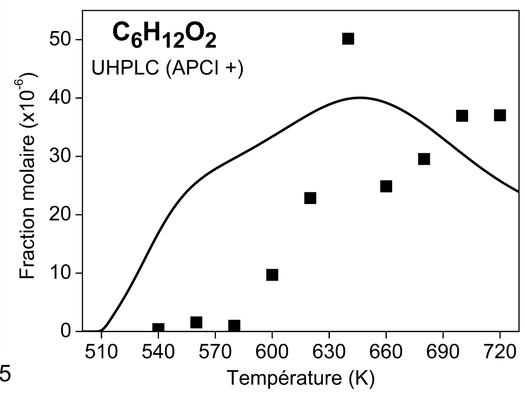
Conditions analytiques
Colonne **UHPLC C18** (Phenomenex Luna, 1.6µm, 100 Å, 100x2.1 mm)
Température du four colonne: **40°C**
Phase mobile: H_2O/ACN (**3 à 100% d'ACN**). Débit ***250 µl/min***
Ionisation: **APCI** (+/-)
Durée de l'analyse: 18 min

Identification des groupements fonctionnels

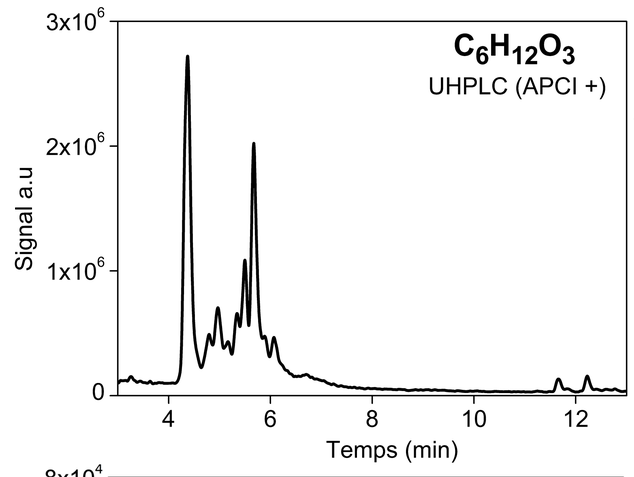
- Hydroperoxyle (OOH) → **échange H/D** (D_2O)
- Carbonyle → **dérivation 2,4-DNPH**
- **Fragmentation** (10 eV)

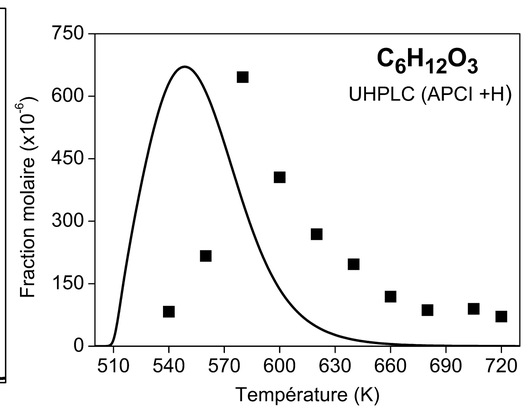
Résultats

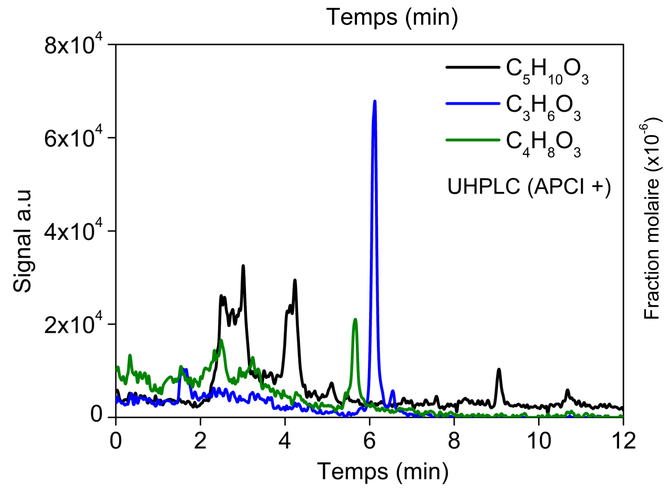


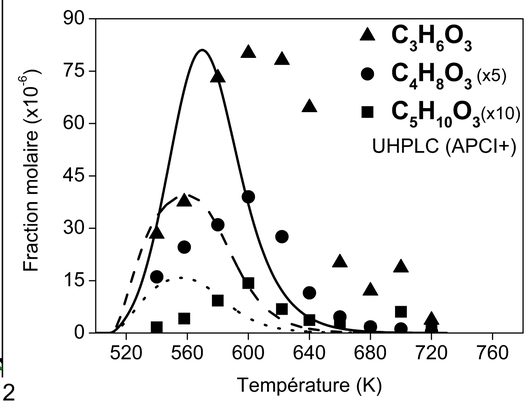


Surestimation par le modèle cinétique de la formation des hydroperoxydes oléfiniques $C_6H_{12}O_2$ avant 600K









Température maximale de formation des cétohydroperoxydes, $C_6H_{12}O_3$, $C_5H_{10}O_3$, $C_4H_8O_3$ et $C_3H_6O_3$, comparaison entre les simulations (courbes) et les résultats expérimentaux (symboles)

→ Mauvaises constantes de vitesse et voies réactionnelles de formation des espèces dans le modèle cinétique

Conclusion et perspectives

- ➔ Mise en évidence des intermédiaires d'oxydation à basse température non détectés par d'autres méthodes analytiques **[5]**
- ➔ D'autres études expérimentales: oxydation à pression atmosphérique (JSR-HRMS) et JSR-MS-ToF-photoionisation lumière par synchrotron.

[1] Liu, S.; Tamura, M.; Nakagawa, Y.; Tomishige, K. One-Pot Conversion of Cellulose into n-Hexane over the Ir-ReOx/SiO2 Catalyst Combined with HZSM-5. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2014. DOI:10.1021/sc5001463.
[2] Bayindirli, C.; Celik, M.; Demiralp, M.; Ors, İ. Investigation Of Effect Of n-Hexane Additives In Biodiesel On Combustion And Exhaust Emissions In Diesel Engines. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies* 2017. Doi:10.18245/ijaet.438118.
[3] Dagaut, P.; Cathonnet, M.; Rouan, J. P.; Foulatier, R.; Quilgars, A.; Boettner, J. C.; Gaillard, F.; James, H. A Jet-Stirred Reactor for Kinetic Studies of Homogeneous Gas-Phase Reactions at Pressures up to Ten Atmospheres (~1 MPa). *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1986. Doi:10.1088/0022-3735/19/3/009.
[4] K. W. Zhang; C. Banyon; C. Togbe; P. Dagaut; J. Bugler; H. J. Curran, An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation, Combust. Flame 2015. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.08.001
[5] N. Belhadj, M. Lailliau, R. Benoit, P. Dagaut, Experimental and kinetic modeling study of *n*-hexane oxidation. Detection of complex low temperature products using high-resolution mass spectrometry. Combustion and Flame 2021. Doi:10.1016/j.combustflame.2021.111581.