



Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides pour la micro-chromatographie en phase gazeuse : applications à des problématiques industrielles

Vincent Ylane Malicet

► To cite this version:

Vincent Ylane Malicet. Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides pour la micro-chromatographie en phase gazeuse : applications à des problématiques industrielles. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. <NNT : 2015LYO10093>. <tel-01199832>

HAL Id: tel-01199832

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01199832>

Submitted on 16 Sep 2015

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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE DE LYON

DIPLOME DE DOCTORAT

Par :

M. MALICET Vincent Ylane

Sujet de recherche

**Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides
pour la micro-chromatographie en phase gazeuse – Applications
à des problématiques industrielles**

Directeurs de Thèse : Dr. Ilham MOKBEL et Pr. Jacques JOSE

JURY:

Brice BOUYSSIERE	Professeur, Université de Pau et des pays de l'Adour
Ronan COZIC	Docteur, SRA Instruments
Jacques JOSE	Professeur émérite, Université Claude Bernard Lyon 1
Pascal MOUGIN	Docteur, HDR, IFP-EN
Ilham MOKBEL	Maitre de Conférences, HDR, Univ. Jean Monnet Saint-Etienne
Christophe PIJOLAT	Professeur, Ecole des Mines de Saint-Etienne

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration
Vice-président du Conseil des Études et de la Vie
Universitaire

M. le Professeur Hamda BEN HADID
M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique
Directeur Général des Services

M. le Professeur Germain GILLET
M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud –
Charles Mérieux
Faculté d'Odontologie
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation
Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologie
Département Biologie
Département Chimie Biochimie
Département GEP
Département Informatique
Département Mathématiques
Département Mécanique
Département Physique
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et
Sportives
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon
Polytech Lyon
Ecole Supérieure de Chimie Physique Électronique
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Éducation
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. F. DE MARCHI
Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Directeur : Mme Caroline FELIX
Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Directeur : M. Jean-Claude PLENET
Directeur : M. Y.VANPOULLE
Directeur : M. B. GUIDERDONI
Directeur : M. P. FOURNIER
Directeur : M. G. PIGNAULT
Directeur : M. le Professeur C. VITON
Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Mes remerciements s'adressent naturellement à l'ensemble des personnes qui ont accompagné mes travaux de près ou de loin. Je tiens en particulier à remercier Madame Ilham MOKBEL ainsi que Monsieur Jacques JOSE qui m'ont accueilli au sein de leur équipe EPAT (Laboratoire Multimatériaux et Interfaces), d'abord en tant que stagiaire, puis en tant que doctorant. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée.

Merci à Ramy ABOU-NACCOUL qui m'a encadré lors de son post-doctorat et qui m'a tant apporté, si bien sur le plan scientifique que personnel. Je n'oublierai pas les moments passés avec toi.

Mes remerciements sont également adressés à mes collègues Ahmed HAJJAJI, Fatiha DERGAL, Georgio BASSIL et Cécile LINDEMANN avec qui travailler dans le laboratoire fut un plaisir.

Ces travaux de thèse ont également attiré la curiosité d'autres personnes, chimistes ou non, que sont mes amis et ma famille. Merci pour votre soutien qui m'a été d'une aide précieuse pour effectuer l'ensemble de mon parcours universitaire.

Une pensée à Charlie BENIERE et à Alexine BONTEMPELLI qui ont accepté de participer à l'adaptation d'un schéma présenté dans ce mémoire.

Merci à Ronan COZIC de la société SRA Instruments avec qui nous étions en étroite collaboration, à Brice BOUYSSIERE, Pascal MOUGIN et à Christophe PIJOLAT d'avoir accepté de juger ces travaux et de faire partie du jury.

Table des Matières

SOMMAIRE

INTRODUCTION20

I. ÉTAT DE L'ART24

I.1. L'ANALYSE EN LIGNE ET LES BESOINS DE L'INDUSTRIE 24

I.2. MICROSYSTEMES D'ANALYSE MODULAIRES..... 25

I.3. LE MICRO-CPG 27

I.3.1. Description du micro-chromatographe en phase gazeuse 29

I.3.1.1. La colonne d'analyse 29

I.3.1.2. L'injecteur 30

I.3.1.3. La détection 31

I.3.1.3.a Micro conductimètre thermique (micro-TCD) : 31

I.3.1.3.b Micro-détecteur à ionisation de flamme (micro-FID) : 32

I.4. LES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDES POUR L'ANALYSE EN LIGNE 33

I.4.1 High Pressure Liquid Injector (HPLI) 34

I.4.2. Vanne d'injection liquide Siemens..... 35

I.4.3. Vanne avec vaporisation en amont et injecteur diviseur 37

I.4.4. Rapid On-Line Sampling Injector (ROLSI)..... 38

I.4.5. Heated Pressurized Liquid Injection System (HPLIS)..... 40

I.5. CONCLUSION 42

II. ÉVALUATION DES VANNES44

II.1. LE BANC D'ESSAI 44

II.2. ÉCHANTILLONS ETUDIÉS POUR L'ÉVALUATION DES VANNES 48

II.3. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DES VANNES 48

II.3.1. Répétabilité des analyses 49

II.3.2. La discrimination à l'injection..... 49

II.3.2.1. Injection on-column de l'échantillon d'hydrocarbures 51

III.3.2.2. Détermination de la discrimination	53
II.3.3. L'efficacité chromatographique	53
III.3.4. Conditions d'échantillonnage.....	54
III. RESULTATS DES EVALUATIONS DES VANNES	56
III.1. RESULTATS OBTENUS AVEC LA VANNE HPLIS.....	56
III.1.1. Étude de la répétabilité	56
III.1.2. Étude de la discrimination.....	58
III.1.3. Étude de l'efficacité.....	61
III.1.4. Conclusion – vanne HPLIS :.....	62
III.2. RESULTATS OBTENUS AVEC LA VANNE HPLI.....	62
III.2.1. Expériences préliminaires.....	62
III.2.2. Conclusion – vanne HPLI.....	63
III.3. RESULTATS OBTENUS AVEC LA VANNE ROLSI.....	63
III.3.1. Étude de la discrimination – montage déporté	65
III.3.2. Adaptation de la vanne ROLSI en montage direct.....	67
III.3.3. Étude de l'influence du liner et du débit du gaz auxiliaire.....	69
III.3.4. Étude de la répétabilité	71
III.3.5. Discrimination à l'injection – montage direct	71
III.3.6. Relation Pression-Quantité injectée	73
III.3.7. L'efficacité N.....	75
III.3.8. Conclusion – vanne ROLSI.....	76
III.4. AMELIORATIONS TECHNIQUES APPORTEES.....	77
III.4.1. La vanne HPLIS :	77
III.4.2. La vanne ROLSI	79
III.5. CONCLUSION – ÉTUDE DES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDES INDUSTRIELLES	79

IV. DEVELOPPEMENT DE LA VANNE OLIS82

IV.1. EFFET DE LA PRESSION DE L'ÉCHANTILLON.....	84
IV.2. ÉVALUATION DE LA VANNE OLIS.....	86
IV.3. MISE EN PLACE ET REALISATION D'UN PLAN D'EXPERIENCES.....	89
IV.4. ÉTUDE DU SPLIT.....	95
<i>IV.4.1. Split Agilent</i>	96
<i>IV.4.2. Split OLIS</i>	97
IV.5. ÉTUDE DE LA DISCRIMINATION A L'INJECTION :.....	98
IV.6. CONCLUSION A PROPOS DE LA VANNE OLIS.....	99

V. APPLICATIONS INDUSTRIELLES101

V.1. PROBLEMATIQUE RHODIA-SOLVAY.....	101
<i>V.1.1. Développement analytique</i>	102
<i>V.1.2. Analyse en ligne de la solution synthétique par la vanne HPLIS</i>	104
<i>V.1.3. Banc d'essai pour l'analyse en ligne des échantillons réels de Rhodia-Solvay via l'utilisation de la vanne HPLIS</i>	105
<i>V.1.4. Conclusion de l'application Solvay-Rhodia</i>	108
V.2. PROBLEMATIQUE IFP-EN.....	109
<i>V.2.1. Analyse de l'échantillon Fischer-Tropsch</i>	109
V.2.1.1. Conditions Analytiques.....	109
V.2.1.2. Injection avec les vannes d'injection de liquides.....	110
V.2.1.3. Conclusion à propos de l'analyse du condensat.....	111
<i>V.2.2. Analyse du réformat</i>	111
V.2.2.1. Injection seringue – passeur automatique.....	111
V.2.2.2. Étude du réformat avec les vannes d'injection ROLSI & HPLIS :.....	113
V.2.2.3. Conclusion à propos du réformat.....	114
V.3. PROJET VALORCO : CAPTAGE DU CO ET DU CO ₂ PAR DES SOLVANTS.....	114
<i>V.3.1. Détermination du taux de charge de la MEA</i>	115
<i>V.3.2. Réactions chimiques entre la solution aqueuse de MEA et le CO₂</i>	115

V.3.3. <i>Le banc d'essai</i>	116
V.3.4. <i>Technique analytique</i>	117
V.3.5. <i>Mise au point de l'analyse de la phase gazeuse</i>	119
V.3.6. <i>Étalonnage de la voie gaz</i>	123
V.3.7. <i>Mise au point de l'analyse de la voie liquide</i>	126
V.3.8. <i>Étalonnage de la voie liquide</i>	127
V.3.9. <i>Conclusion à propos de l'analyse en ligne du CO et du CO₂ par CPG</i>	129
V.4. CONCLUSION CONCERNANT LES PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES	130
CONCLUSION GENERALE.....	132
BIBLIOGRAPHIE	135
ANNEXE 1 : DENSIMETRE DEVIL.....	140
A.1 LE BANC D'ESSAI.....	141
A.2 EXPERIENCES PRELIMINAIRES.....	142
A.3 ÉTUDE DES ECHANTILLONS INDUSTRIELS :	143
A.4 SYSTEME DE DEGAZAGE NESSI :	146
A.5 CONCLUSION A PROPOS DU CAPTEUR DEVIL.....	147
ANNEXE 2 : COURBE DE VAN DEEMTER	148

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1 : OBJECTIFS ET MOYENS MIS EN ŒUVRE DES SYSTEMES MODULAIRES.....	27
TABLEAU 2 : CONDUCTIVITE THERMIQUE DE QUELQUES GAZ FREQUEMMENT RENCONTRES.....	31
TABLEAU 3 : VERSIONS DE ROLSI ET PLAGES DE PRESSION CORRESPONDANTES.....	39
TABLEAU 4 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR CONTROLER LA SOLUTION SYNTHETIQUE.....	52
TABLEAU 5 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DES VANNES D'INJECTION.....	56
TABLEAU 6 : DONNEES STATISTIQUES RELATIVES A LA VANNE HPLIS – 16 BARS.....	57
TABLEAU 7 : DONNEES STATISTIQUES OBTENUES AVEC LA VANNE HPLIS POUR DIFFERENTES PRESSIONS D'ECHANTILLONNAGE POUR LE N-C12.....	58
TABLEAU 8 : MASSES DETERMINEES ET ECARTS CALCULES DES CONSTITUANTS DE LA SOLUTION SYNTHETIQUE POUR QUATRE TEMPERATURES DE LA CHAMBRE DE VAPORISATION DE LA VANNE HPLIS.....	59
TABLEAU 9 : MASSES DETERMINEES ET ECARTS CALCULES DES COMPOSES DE LA SOLUTION SYNTHETIQUE « LEGERE » POUR DEUX TEMPERATURES DE LA CHAMBRE DE VAPORISATION DE LA VANNE HPLIS.....	60
TABLEAU 10 : COMPARAISON DES EFFICACITES MEASUREES LORS DE L'UTILISATION D'UN INJECTEUR SERINGUE ET DE LA VANNE HPLIS POUR LES DEUX SOLVANTS ETUDIES.....	62
TABLEAU 11 : VERSIONS DE ROLSI ET PLAGES DE PRESSION CORRESPONDANTES.....	63
TABLEAU 12 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA VANNE ROLSI EN MONTAGE DEPORTE.....	65
TABLEAU 13 : COMPOSITION DE LA SOLUTION D'ETUDE POUR EVALUATION DE LA VANNE ROLSI.....	65
TABLEAU 14 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR EVALUER LA VANNE ROLSI EN MONTAGE DIRECT.....	68
TABLEAU 15 : DONNEES STATISTIQUES RELATIVES A LA VANNE ROLSI – 50 BARS.....	71
TABLEAU 16 : COMPOSITION DE LA SOLUTION UTILISEE POUR L'ETUDE DE LA VANNE ROLSI EN MONTAGE DIRECT.....	72
TABLEAU 17 : DONNEES STATISTIQUES EXPERIMENTALES RELATIVES A LA VANNE ROLSI.....	73
TABLEAU 18 : CORRESPONDANCES PUISSANCE – TEMPERATURE OLIS.....	83
TABLEAU 19 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR OBSERVER L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'ECHANTILLONNAGE SUR L'INJECTION PAR OLIS.....	84
TABLEAU 20 : DONNEES ISSUES DE L'ETUDE DE L'EFFET DE LA PRESSION DE L'ECHANTILLONNAGE - OLIS.....	85
TABLEAU 21 : COMPOSITION DE LA SOLUTION PERMETTANT L'ETUDE DE LA VANNE OLIS.....	86

TABLEAU 22 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE LA VANNE OLIS.....	88
TABLEAU 23 : FACTEURS ET DOMAINES ETUDIES LORS DU PLAN D'EXPERIENCES	90
TABLEAU 24 : MATRICE D'EXPERIMENTATIONS ET REPONSES OBTENUES	91
TABLEAU 25 : MATRICE D'EXPERIENCES ISSUE DE LA MATRICE D'EXPERIMENTATIONS	92
TABLEAU 26 : COEFFICIENTS DES FACTEURS ETUDIES ET ESTIMATION DE L'ERREUR SUR CES COEFFICIENTS	93
TABLEAU 27 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DU SPLIT – VANNE OLIS	95
TABLEAU 28 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR LA SEPARATION DU COMPOSE X ET Y EN SOLUTION DANS MeOH A 1% MASSIQUE.....	102
TABLEAU 29 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR LA SEPARATION DES COMPOSES X ET Y EN SOLUTION DANS MeOH A 200 PPM _w	104
TABLEAU 30 : COMBINAISONS GAZ VECTEUR – MAKE-UP ETUDIEES.....	106
TABLEAU 31 : CONDITIONS ANALYTIQUES DETERMINEES APRES OPTIMISATION.....	107
TABLEAU 32 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ETUDE DE L'ECHANTILLON FISCHER-TROPSCH.....	109
TABLEAU 33 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ANALYSE DU REFORMAT.....	112
TABLEAU 34 : TYPES DE COLONNES ANALYTIQUES UTILISEES SUR CHACUNE DES VOIES POUR L'ANALYSE DE CO ET CO ₂	117
TABLEAU 35 : CONDITIONS ANALYTIQUES UTILISEES POUR L'ANALYSE DES DEUX VOIES.....	120
TABLEAU 36 : PROGRAMMATION DES COMMUTATIONS POUR LA VOIE GAZ	123
TABLEAU 37 : ÉTALONNAGE DE LA TENEUR EN CO ET CO ₂ – VOIE GAZ	125
TABLEAU 38 : DONNEES DE L'ÉTALONNAGE DU CO ₂ DISSOUS – VOIE LIQUIDE	128
TABLEAU 39 : DOMAINE DE FONCTIONNEMENT DU CAPTEUR DEVIL.....	140
TABLEAU 40 : DONNEES EXPERIMENTALES OBTENUES ET ECART AVEC LA LITTERATURE.....	142
TABLEAU 41 : COMPOSITIONS ET MASSES VOLUMIQUES MESUREES DES SOLUTIONS D'INTERET INDUSTRIEL.....	144

TABLE DES ILLUSTRATIONS

FIGURE 1 : PHOTOGRAPHIE D'UNE PLATINE MODULAIRE ET SCHEMA FLUIDIQUE D'UN SYSTEME D'ECHANTILLONNAGE DE TECHNOLOGIE NESSI	25
FIGURE 2 : PHOTOGRAPHIE D'UN CAPTEUR RAMAN AGILENT (GAUCHE) ET D'UN CAPTEUR DOPPLER AVENISENSE (DROITE) DE TECHNOLOGIE NESSI.....	26
FIGURE 3 : MICRO-CPG C2V THERMO SCIENTIFIC.....	28
FIGURE 4 : MICRO-CHROMATOGRAPHE SRA INSTRUMENT MONTE SUR PLATINE ASTUTE	28
FIGURE 5 : SCHEMA D'UN MODULE ANALYTIQUE (SOURCE : THESE DE R. COZIC, 2004 INTITULEE :	29
FIGURE 6 : IMAGE DE SYNTHESE D'UN INJECTEUR MICRO-USINE POUR MICRO-CPG CONVENTIONNEL	30
FIGURE 7 : SCHEMA D'UN INJECTEUR MICRO-USINE. POSITION ECHANTILLONNAGE (GAUCHE) ET INJECTION (DROITE)	31
FIGURE 8 : PHOTOGRAPHIE DU MICRO-TCD INFICON ET SCHEMA DE PRINCIPE D'UN TCD.....	32
FIGURE 9 : SCHEMA (GAUCHE) ET PHOTOGRAPHIE (DROITE) D'UN μ -FID	33
FIGURE 10 : SCHEMA ET PHOTO DE LA VANNE D'INJECTION ROTATIVE VALCO, HPLI	34
FIGURE 11 : SCHEMA DE LA VANNE SIEMENS EN POSITION CHARGEMENT (HAUT) ET INJECTION (BAS)	35
FIGURE 12 : SCHEMA DE LA VANNE SIEMENS AVEC INJECTEUR DIVISEUR.....	36
FIGURE 13 : SCHEMA SYSTEME DE VAPORISATION EN AMONT ET VANNE D'INJECTION LIQUIDE TROIS VOIES VALCO.....	37
FIGURE 14 : PHOTOGRAPHIE (GAUCHE) ET SCHEMA (DROITE) DE LA VANNE ROLSI (ADAPTE DE LA FICHE FOURNISSEUR).....	38
FIGURE 15 : PHOTOGRAPHIE DE LA VANNE ROLSI ET DE SON ENVIRONNEMENT EN MONTAGE DEPORTE	39
FIGURE 16 : SCHEMA ET PHOTOGRAPHIE DE LA VANNE HPLIS (ADAPTE DE LA FICHE FOURNISSEUR)	40
FIGURE 17 : PHOTOGRAPHIE DE L'EXTREMITE DU PISTON DE HPLIS LORS DU CHAUFFAGE FLASH	41
FIGURE 18 : PHOTOGRAPHIE DU BOITIER DE COMMANDE DE LA VANNE HPLIS.....	41
FIGURE 19 : SCHEMA DU BANC D'ESSAI AVEC LES VANNES HPLI ET HPLIS EN SERIE	45
FIGURE 20 : CHROMATOGRAPHE EQUIPE DES DEUX VANNES HPLI ET HPLIS EN SERIE	46
FIGURE 21 : SCHEMA DU BANC D'ESSAI AVEC LES VANNES HPLIS ET ROLSI EN SERIE	47
FIGURE 22 : VANNE ROLSI EN MONTAGE DEPORTE.....	47
FIGURE 23 : SCHEMA D'UN SYSTEME DE VAPORISATION ADAPTE DE <i>HYDROCARBON PROCESSING, JANVIER 2012</i>	50
FIGURE 24 : EXTRAIT D'UN DIAGRAMME DE PHASE D'UNE SOLUTION CONTENANT 20% D'HEXANE DANS LE PENTANE ADAPTE DE <i>HYDROCARBON PROCESSING, JANVIER 2012</i>	50

FIGURE 25 : CHROMATOGRAMME OBTENU EN MODE ON-COLUMN D'UNE SOLUTION D'ALCANES DANS LE CHLOROFORME.....	52
FIGURE 26 : ÉCART (%) ENTRE LES MASSES PESEES ET MASSES OBTENUES PAR ANALYSE EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONE ; REFERENCE : N-C12	60
FIGURE 27 : COMPARAISON DE L'EFFICACITE ENTRE DEUX SOLVANTS (CHLOROFORME ET TOLUENE) SUITE A UNE INJECTION SERINGUE	61
FIGURE 28 : CHROMATOGRAMME OBTENU AVEC VANNE HPLI ; RAPPORT DE SPLIT 1:5	63
FIGURE 29 : PHOTOGRAPHIE DE LA VANNE ROLSI EN CONFIGURATION DEPORTEE	64
FIGURE 30 : CHROMATOGRAMME TYPIQUE OBTENU LORS D'UNE INJECTION AVEC ROLSI EN MONTAGE DEPORTE.....	66
FIGURE 31 : DISCRIMINATION A L'INJECTION AVEC LA VANNE ROLSI EN MONTAGE DEPORTE	66
FIGURE 32 : PHOTOGRAPHIE DE LA VANNE ROLSI (PREMIER PLAN) EN MONTAGE DIRECT SUR L'INJECTEUR DU CHROMATOGRAPHE..	67
FIGURE 33 : EXTRAITS DE CHROMATOGRAMMES OBTENUS SUITE A UNE INJECTION DE SOLVANT EN FONCTION DU LINER.....	69
FIGURE 34 : SUPERPOSITION DE CHROMATOGRAMMES OBTENUS LORS D'UNE INJECTION SERINGUE ET D'UNE INJECTION AVEC LA VANNE ROLSI (INSERT AGILENT 5181-3315)	70
FIGURE 35 : OBSERVATION DU RETOUR A LA LIGNE DE BASE EN FONCTION DU DEBIT DE GAZ AUXILIAIRE	70
FIGURE 36 : DISCRIMINATION A L'INJECTION – VANNE ROLSI EN MONTAGE DIRECT.....	72
FIGURE 37 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'AUGMENTATION DE LA QUANTITE INJECTEE EN FONCTION DE LA PRESSION D'ÉCHANTILLONNAGE – VANNE ROLSI.....	74
FIGURE 38 : NOMBRE DE PLATEAUX THEORIQUES DETERMINES EXPERIMENTALEMENT DANS LE CAS D'UNE INJECTION A LA SERINGUE (ROUGE), PUIS AVEC LA VANNE ROLSI (BLEU)	75
FIGURE 39 : JOINT DE LA VANNE HPLIS USAGE	77
FIGURE 40 : ÉVOLUTION DE LA QUANTITE INJECTEE EN FONCTION DE LA PRESSION D'ÉCHANTILLONNAGE – VANNE HPLIS AVEC JOINTS PTFE	77
FIGURE 41 : ÉVOLUTION DE LA QUANTITE INJECTEE EN FONCTION DE LA PRESSION D'ÉCHANTILLONNAGE, VANNE HPLIS AVEC JOINT PTFE ET CHARGE DE VERRE.....	78
FIGURE 42 : EMBASE NESSI EQUIPEE DU JOINT " INTRAFLOW" USAGE (GAUCHE) ET PARTIE SUPERIEURE DE L'EMBASE APRES USINAGE CORRECTIF (DROITE).....	79
FIGURE 43 : SCHEMA DE COUPE ET PHOTOGRAPHIE DE LA VANNE OLIS – POSITION CHARGEMENT	82
FIGURE 44 : EXTRAIT D'UN CHROMATOGRAMME TYPIQUE ISSU D'UNE INJECTION DU N-C10 ET DU N-C12 EN SOLUTION PAR LA VANNE OLIS.....	85

FIGURE 45 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA QUANTITE INJECTEE PAR OLIS EN FONCTION DE LA PRESSION D'ÉCHANTILLONNAGE	86
FIGURE 46 : CHROMATOGRAMME ISSU DE L'INJECTION EN MODE ON-COLUMN DE LA SOLUTION SYNTHETIQUE UTILISEE POUR L'ÉVALUATION DE LA VANNE OLIS.....	87
FIGURE 47 : CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE AGILENT 7890A EQUIPE D'UN SYSTEME LTM COMPORTANT DEUX MODULES.	87
FIGURE 48 : CHROMATOGRAMME ISSU D'UNE INJECTION D'UNE SOLUTION D'ALCANES EN SOLUTION DANS CHCl ₃ – VANNE OLIS ..	89
FIGURE 49 : CHROMATOGRAMME ISSU DE L'INJECTION PAR LA VANNE OLIS DANS LES CONDITIONS DETERMINEES PAR LE PE.....	94
FIGURE 50 : AIRE DU N-C15 EN FONCTION DU RAPPORT DE SPLIT - VANNE HPLIS.....	96
FIGURE 51 : QUANTITE INJECTEE EN FONCTION DU SPLIT DANS LA GAMME $\frac{1}{150} \leq Split \leq \frac{1}{5}$ POUR LE N-C15.....	97
FIGURE 52 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DISCRIMINATION EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONE – VANNE OLIS.....	98
FIGURE 53 : EXTRAITS DE CHROMATOGRAMMES DE X, Y PUIS X + Y A 5% _w DANS MeOH.....	102
FIGURE 54 : EXTRAIT DU CHROMATOGRAMME OBTENU SUITE A L'INJECTION DES COMPOSES X ET Y A 5 PPM _w DANS MeOH	103
FIGURE 55 : EXTRAIT DE CHROMATOGRAMME OBTENU SUITE A UNE INJECTION D'UNE SOLUTION DE X ET DE Y A 5 PPM _w DANS LE MeOH– GAZ VECTEUR H ₂	104
FIGURE 56 : EXTRAIT DE CHROMATOGRAMME OBTENU SUITE A L'INJECTION D'UNE SOLUTION SYNTHETIQUE DE X ET DE Y A 200 PPM DANS LE MeOH AVEC LA VANNE HPLIS	105
FIGURE 57 : ADAPTATION DU BANC D'ESSAI – PARTIE ECHANTILLONNAGE	106
FIGURE 58 : EXTRAITS DE CHROMATOGRAMMES OBTENUS DANS LES CONDITIONS 1, 2 ET 3 (DE GAUCHE A DROITE).....	107
FIGURE 59 : CHROMATOGRAMMES ISSUS D'UNE INJECTION AVEC LA VANNE ROLSI (HAUT) ET HPLIS (BAS) D'UNE SOLUTION DE CONDENSAT DILUEE 140 FOIS DANS LE CHLOROFORME.....	110
FIGURE 60 : EXTRAITS DE CHROMATOGRAMMES OBTENUS SUITE A UNE INJECTION DE L'ÉCHANTILLON FISHER-TROPSCH PAR LES VANNES ROLSI (HAUT) ET HPLIS (BAS).....	111
FIGURE 61 : CHROMATOGRAMME ISSU DE L'INJECTION DU REFORMAT A LA SERINGUE – PASSEUR AUTOMATIQUE.....	113
FIGURE 62 : CHROMATOGRAMMES OBTENUS SUITE A UNE INJECTION DU REFORMAT AVEC LES VANNES ROLSI (HAUT) ET HPLIS (BAS)	113
FIGURE 63 : SCHEMA DU MONTAGE EXPERIMENTAL MIS EN ŒUVRE POUR L'ÉTUDE DE LA SOLUBILITE DU CO ET DU CO ₂ DANS LA SOLUTION MEA/H ₂ O	116
FIGURE 64 : SCHEMA DE FONCTIONNEMENT DU CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE POUR L'ANALYSE DES PHASES GAZEUSE ET LIQUIDE	118

FIGURE 65 : CHROMATOGRAMMES OBTENUS LORS DE LA MISE AU POINT DE LA SEPARATION DU CO, DU CO ₂ ET DE L'AIR	122
FIGURE 66 : MONTAGE EXPERIMENTAL PERMETTANT LA SYNTHESE DES GAZ ETALONS	124
FIGURE 67 : DROITE D'ETALONNAGE DU CO ET DU CO ₂ – VOIE GAZ	125
FIGURE 68 : VANNE V3 EN POSITION "INJECTION" (GAUCHE) ET EN POSITION "BACKFLUSH" (DROITE).....	126
FIGURE 69 : CHROMATOGRAMME ISSU DE L'INJECTION SIMULTANEE DES VOIES GAZ ET LIQUIDE DANS LE CPG	127
FIGURE 70 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE L'ETALONNAGE DU CO ₂ DISSOUS DANS LA VOIE LIQUIDE	128
FIGURE 71 : EXEMPLE DE CHROMATOGRAMME OBTENU LORS DE L'ANALYSE DU CO ₂ DISSOUS DANS LA PHASE LIQUIDE – A ≈ 0,54	129
FIGURE 72 : PHOTOGRAPHIE DU CAPTEUR DEVIL	140
FIGURE 73 : SCHEMA DU BANC D'ESSAI MIS EN PLACE POUR L'ETUDE DU CAPTEUR DEVIL.....	141
FIGURE 74 : REPRESENTATION GRAPHIQUE DE LA DENSITE DE L'EAU A 70°C PENDANT UNE HEURE D'ACQUISITION.....	143
FIGURE 75 : RELATION RATIO-DENSITE POUR LES SOLUTIONS D'INTERET INDUSTRIEL	145
FIGURE 76 : REPRESENTATION 3D DE LA PLATINE NESSI EQUIPEE DE DEUX FILTRES, DU DENSIMETRE DEVIL ET D'UNE VANNE A POINTEAU (GAUCHE) ET PHOTOGRAPHIE DES FILTRES (DROITE).....	146
FIGURE 77 : COURBE DE VAN DEEMTER.....	148

Liste des Abréviations

μ-CPG	Micro-chromatographe en phase gazeuse
μ-FID	Micro-détecteur à ionisation de flamme
μ-TCD	Micro-détecteur à conductibilité thermique
CV	Coefficient de Variation
ddl	Degré De Liberté
EPC	Electronic Pressure Controller
GV	Gaz Vecteur
HEPT	Hauteur Équivalente à un Plateau Théorique
HMD	Héxaméthylènediamine
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HPLI	High Pressure Liquid Injector
HPLIS	Heated Pressurized Liquid Injection System
LTM	Low Thermal Mass (Faible inertie thermique)
MEA	Monoéthanolamine
MeOH	Méthanol
NeSSI	New Sampling Sensor Initiative
NPD	Détecteur Thermoionique (spécifique à l'azote et au phosphore)
OLIS	On Line Injection System
PE	Plan d'Expériences
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
ROLSI	Rapid On Line Sampling Injector
S/SL	Split/Splitless
VIL	Vanne d'Injection de Liquide

Introduction

Introduction

Le contrôle des procédés industriels fait appel à un grand nombre de techniques physico-chimiques de caractérisation ou d'analyse. Ces techniques servent à déterminer une (ou des) propriété(s) de l'échantillon prélevé et permettent ainsi de vérifier le bon fonctionnement de l'unité. Depuis le début des années deux-mille est née l'idée de miniaturiser, et d'implanter au plus près des procédés, l'ensemble de l'instrumentation nécessaire à ce contrôle selon un standard mécanique modulaire : c'est le concept NeSSI (New Sampling/Sensor Initiative). Cette nouvelle façon de réaliser le contrôle permet un gain de temps et des économies significatives tout en améliorant la fiabilité des mesures ou analyses ainsi que la sécurité.

Dans le but de développer ce nouveau concept et d'adapter et/ou d'améliorer la technologie modulaire existante à des besoins industriels clairement identifiés, le projet FUI INNovAL (Fonds Unique Interministériel - Innovation pour l'Analyse en Ligne) a été lancé. Il s'agit d'un projet collaboratif regroupant cinq grandes sociétés de la région lyonnaise (Arkema, Bluestar Silicones, Rhodia-Solvay, Perstrop et Schlumberger), cinq PME d'instrumentation (IVEA, SISTEC, SRA Instruments, et EIF-Filtres) et trois laboratoires de recherche ou centre d'analyse (Armines, Service Central d'Analyse et Laboratoire des Sciences Analytiques). Quatre domaines d'analyse dans lesquels des développements doivent être réalisés ont été identifiés :

- Analyse élémentaire
- Analyse moléculaire et propriétés des liquides
- Analyse moléculaire et propriétés des gaz
- Analyse en milieux extrêmes

Notre contribution se situe dans le domaine de l'analyse moléculaire et propriétés des liquides. Parmi les techniques analytiques utilisées dans ce domaine, la chromatographie en phase gazeuse occupe une place de choix.

La micro-chromatographie en phase gazeuse a déjà été développée par différentes sociétés (INFICON, Agilent et Thermo Scientific) depuis plus d'une décennie. Cependant,

cette technique n'a été développée que pour l'analyse d'échantillons gazeux dans les conditions ambiantes. Un verrou technologique demeure pour l'analyse des échantillons liquides : c'est celui de l'injection des liquides dans le micro-chromatographe en phase gazeuse.

Les dispositifs existants d'échantillonnage en ligne des liquides ne sont utilisables que pour les chromatographes en phase gazeuse conventionnels. Ils sont d'ailleurs loin d'être "universels" car sujets à des anomalies de fonctionnement : manque de reproductibilité, discrimination... Nos travaux de recherche ont pour but de contribuer à la levée de ce verrou technologique.

Le mémoire comporte cinq chapitres. Le premier concerne l'état de l'art de la technologie μ -GC et fait une mise au point sur les vannes existantes d'injection de liquides pour l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse conventionnelle. Au vue de leur design, trois d'entre elles nous ont semblé susceptibles de répondre aux besoins de la problématique. La description des bancs d'essai réalisés pour tester les trois vannes et l'exposé des paramètres de leur évaluation font l'objet du deuxième chapitre. Les résultats des tests et améliorations effectués sur les vannes sélectionnées sont rapportés dans le troisième chapitre. A la suite de ces tests, deux vannes ont été retenues suite à leurs bonnes performances : les vannes ROLSI et HPLIS.

Notre contribution au développement d'une nouvelle vanne (OLIS), en collaboration avec la société SRA Instruments est reportée dans le quatrième chapitre. Ce développement a été décidé suite à l'annonce de l'arrêt des activités de la société commercialisant une des trois vannes testées qui avait donné d'excellents résultats (vanne HPLIS). Cette nouvelle vanne OLIS devrait être une amélioration de la vanne HPLIS suite à l'intégration du diviseur d'échantillon dans son corps. La vanne OLIS serait donc directement adaptable au micro-chromatographe. L'influence du diviseur intégré a été étudiée dans le détail, des améliorations sont proposées.

Le cinquième et dernier chapitre est consacré aux applications industrielles des vannes ROLSI et HPLIS, la vanne OLIS étant en cours de mise au point. Trois applications ont été réalisées :

- Analyse d'un effluent de procédé du partenaire FUI Rhodia-Solvay
- Analyse d'un réformat et d'une production Fischer-Tropsch (partenaire IFP-EN)
- Analyse de solutions aqueuses d'amine chargées en CO₂ (étude de la co-absorption CO-CO₂ dans le cadre du projet VALORCO)

Parallèlement à notre étude prioritaire sur l'analyse moléculaire, nous avons évalué les performances d'un capteur de densité "DEVIL" du partenaire INnovAL Avenisense et montré son utilisation possible pour une application du partenaire Rhodia-Solvay. Les résultats de ces travaux sont reportés en Annexe 1.

Chapitre 1

État de l'Art

I. État de l'Art

I.1. L'analyse en Ligne et les besoins de l'industrie

Les diverses industries chimiques (pétrochimie, pharmacie, agroalimentaire...) ont besoin de contrôler les procédés afin de vérifier que les opérations en cours se réalisent correctement (distillation, réactions chimiques, etc...). Ces contrôles permettent de s'assurer de la qualité des produits, du maintien de la productivité, de la sécurité ou encore de la préservation de l'environnement.

Initialement, les analyses étaient réalisées en laboratoire après un prélèvement hors ligne de l'échantillon. Cette méthode de contrôle posait un grand nombre de difficultés :

- Problème de sécurité lors du prélèvement manuel de l'échantillon sur l'unité (catastrophe de Feyzin, 4 Janvier 1966 lors d'un prélèvement de propane),
- Problèmes de qualité et de représentativité des résultats (risque de contamination de l'échantillon),
- Fréquence peu élevée d'analyse et délais d'obtention des résultats non compatibles avec une optimisation en temps réel du procédé.

Les dispositifs actuels d'analyses en ligne industrielles comportent des lignes d'échantillonnage, parfois très longues (d'une dizaine à plusieurs centaines de mètres). Elles assurent le transport de l'échantillon du procédé vers des "shelters" ou abris qui contiennent un ensemble de capteurs (pression, température, viscosité, débit, densité...) et d'analyseurs (spectromètres, chromatographes...). Ces systèmes permettent d'obtenir une information plus rapide. Cependant, les problèmes de représentativité des résultats, de gestion des déchets et de sécurité du prélèvement restent entiers. En effet au cours de son transport, l'échantillon est susceptible de subir des transformations (changement d'état par exemple) qui le rendent non-représentatif conduisant ainsi à des résultats d'analyse erronés. Il a été estimé que 80% des problèmes d'analyse rencontrés sont issus des lignes d'échantillonnage : "l'analyseur ne vaut que par son circuit d'échantillonnage" (1). De plus, ces installations sont complexes, spécifiques, et leur maintenance représente un coût important. Les besoins en analyse pour le suivi des procédés sont donc loin d'être satisfaits.

1.2. Microsystèmes d'analyse modulaires

C'est dans ce contexte que de nouveaux systèmes d'analyse sont récemment apparus sur le marché consistant à amener "l'analyseur sur le produit" plutôt que le produit à l'analyseur (1).

L'objectif visé est l'élimination des lignes d'échantillonnage avec pour conséquence l'amélioration de la fiabilité des analyses, la réduction/suppression des déchets et l'accroissement de la sécurité en réduisant les interventions humaines.

Ces nouveaux analyseurs, de plus en plus compacts, sont directement intégrés sur le procédé grâce aux microsystèmes d'échantillonnage qui leur sont associés. C'est une architecture de type NeSSI "New Sampling/Sensor Initiative" créée aux États Unis dans les années deux-mille. Les caractéristiques techniques des plateformes NeSSI sont d'être de dimensions réduites, modulaires et permettent d'enchaîner les uns à la suite des autres différents composants (vannes, clapets, capteurs...) nécessaires à la mise en condition du fluide (gaz ou liquide), à son traitement et à son analyse au cœur du procédé, Figure 1.

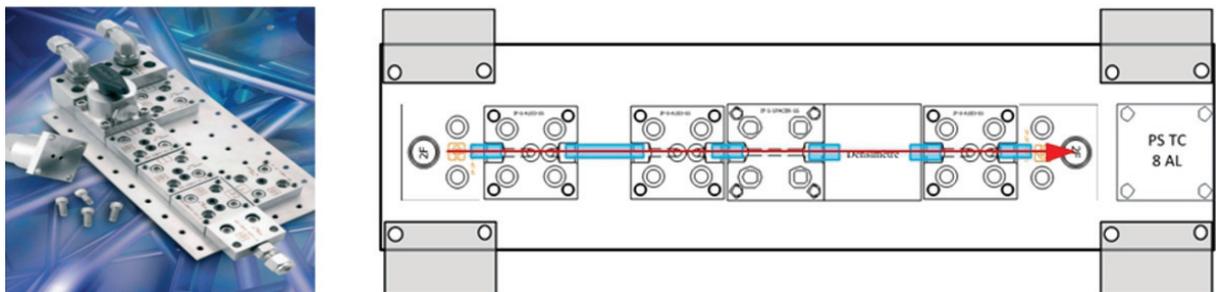


Figure 1 : Photographie d'une platine modulaire et schéma fluide d'un système d'échantillonnage de technologie NeSSI

Les différents modules de base, constitués de petits éléments, sont conformes à la norme ANSI / ISA SP 76.00.02-2002 qui définit un standard mécanique interchangeable (2).

Plusieurs capteurs et analyseurs sont d'ores et déjà sur le marché : viscosimètres, densimètres, sondes à O₂ et à H₂, cellules UV-Vis, IR, Raman, μ -CPG... (Figure 2).

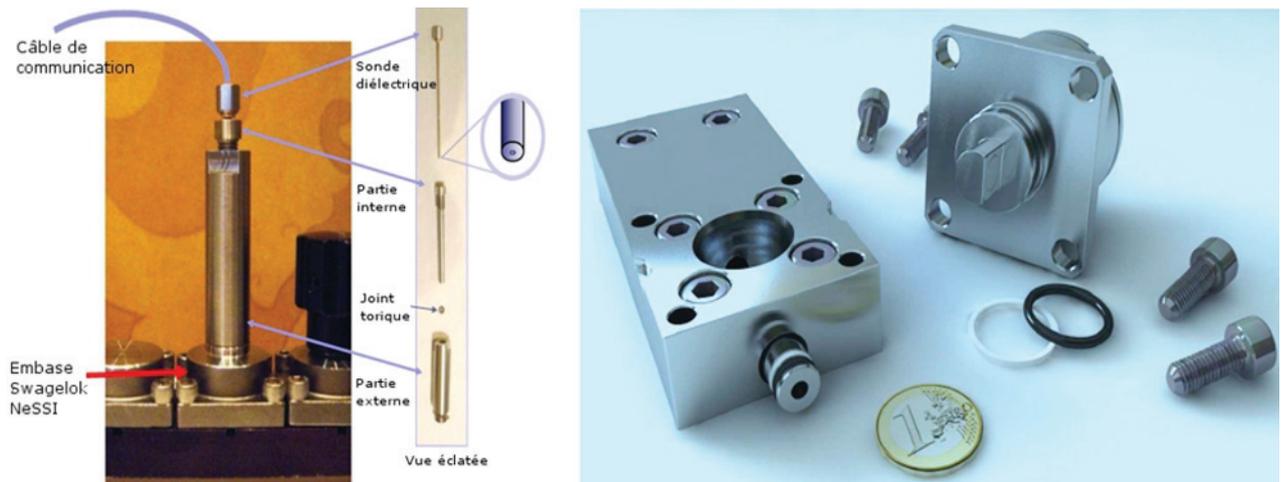


Figure 2 : Photographie d'un capteur Raman Agilent (gauche) et d'un capteur Doppler Avenisense (droite) de technologie NeSSI

Ces microanalyseurs avec échantillonnage intégré ainsi que les différents composants (vannes, clapets...) sont faciles à assembler (taille et poids réduits) et leur installation en surface simplifie leur maintenance. Ces systèmes, installés au plus près du procédé, conduisent à des économies importantes.

Une étude a en effet montré que des économies de l'ordre de 40% peuvent être réalisées sur le coût global d'un système analytique en réduisant les frais de transport et de conditionnement de l'échantillon en supprimant le besoin de local à température et atmosphère contrôlées (1).

Cette technologie permet aux industriels de connaître en temps réel, et avec exactitude, la composition et/ou les caractéristiques physico-chimiques des échantillons à un instant donné. Il est désormais possible d'agir en amont du procédé pour l'optimiser ou pour corriger un éventuel écart aux spécifications imposées. Le Tableau 1 récapitule les avantages des microanalyseurs modulaires.

Tableau 1 : Objectifs et moyens mis en œuvre des systèmes modulaires

<u>Moyens mis en œuvre & particularité de la technologie</u>	<u>Objectifs visés</u>
➤ Standardisation Assemblage simplifié	Réduction des coûts de fabrication
➤ Temps de maintenance réduit Diagnostics facilités	Réduire le coût de fonctionnement
➤ Fiabilité des résultats	Améliorer les performances

1.3. Le micro-CPG

Le micro-CPG pour l'analyse d'échantillons gazeux existe déjà sur le marché (3) (4). Les principaux fournisseurs actuels sont INFICON, AGILENT (anciennement Varian), et C2V - Thermo Scientific qui a stoppé la distribution depuis 2013. A titre d'information, le modèle d'Agilent pèse 3,5 Kg et ses dimensions sont de 150x450x300 mm.

Il existe également des micro-CPG dans la version modulaire. Il s'agit du C2V-200 de chez Thermo Scientific, Figure 3, et du micro-CPG d'Agilent-SRA, Figure 4. Ils permettent uniquement l'analyse de gaz.

L'utilisation de la micro-CPG pour l'analyse en ligne d'échantillons liquides est un verrou à lever et constitue le principal objectif du présent travail de thèse.

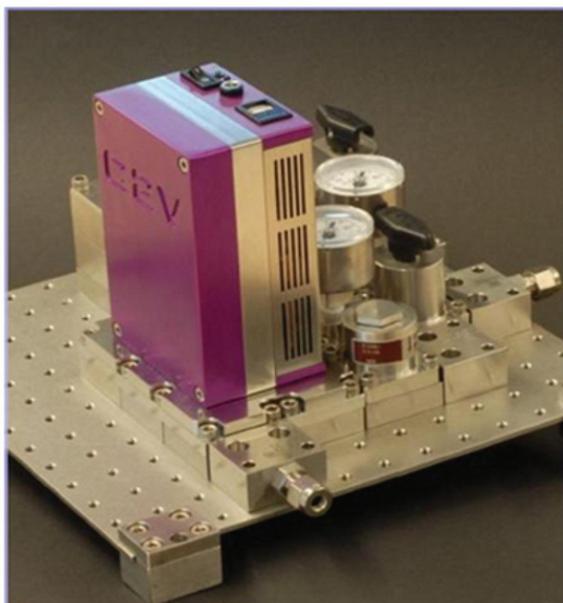


Figure 3 : Micro-CPG C2V Thermo Scientific

Le modèle C2V Thermo est ici monté sur une plateforme NeSSI à une seule dimension.



Figure 4 : Micro-chromatographe SRA Instrument monté sur platine Astute

Le micro chromatographe *SRA Instruments* est monté sur une plateforme NeSSI tridimensionnelle permettant l'assemblage de nombreux éléments dans un volume restreint. La quatrième face de la plateforme est réservée à l'adaptation d'un chauffage (5).

1.3.1. Description du micro-chromatographe en phase gazeuse

Le micro-chromatographe en phase gazeuse est un outil d'analyse qualitative et quantitative. Les modèles actuels peuvent accueillir jusqu'à quatre modules analytiques. Chaque module est constitué d'un système d'injection (actuellement en silicium micro-usiné), d'une colonne analytique, d'une colonne de référence et d'un détecteur à conductibilité thermique miniaturisé (micro-TCD), Figure 5. Le gaz vecteur de chaque module peut être différent (6) (4) (7).

Les analyses sont effectuées environ dix fois plus rapidement qu'en chromatographie gazeuse dite "conventionnelle". Cela s'explique par le fait que les colonnes analytiques sont courtes et que le gaz vecteur (dihydrogène) peut être utilisé à un débit important sans impact significativement préjudiciable à l'efficacité du système, Annexe 2.

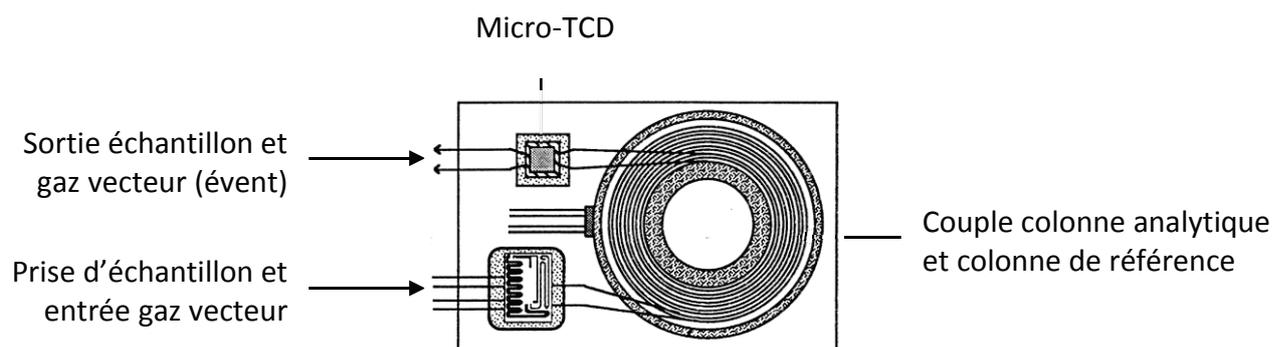


Figure 5 : schéma d'un module analytique (source : Thèse de R. Cozic, 2004 intitulée : Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbteur / micro-chromatographe / spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM) – Application à l'analyse en ligne des composés organiques volatils à l'état de traces

1.3.1.1. La colonne d'analyse

Les colonnes analytiques utilisées en micro chromatographie en phase gazeuse sont courtes ($L < 15\text{m}$), et de faible diamètre interne ($d_i = 0,1\text{mm}$). Il est donc théoriquement possible d'obtenir des performances comparables à celles obtenues en chromatographie conventionnelle en termes d'efficacité. Elles se trouvent au sein d'un module analytique qui comprend également un injecteur et un détecteur. Le large choix de phases stationnaires disponibles pour ces colonnes permet d'utiliser la micro-chromatographie pour un grand

nombre de composés qu'ils soient polaires ou non. La nature du revêtement externe (polyimide) leur permet de supporter les mêmes températures que les colonnes analytiques conventionnelles. La géométrie des colonnes analytiques pour la μ -GC implique de travailler avec une vitesse de gaz vecteur réduite, ce qui est intéressant du point de vue de la consommation et du coût de fonctionnement du chromatographe.

Les micro-CPG actuels ne permettent pas d'effectuer une programmation de température pendant l'analyse. Le flux du gaz vecteur est uniquement contrôlé par sa pression en entrée de la colonne analytique. Étant donné que la température est constante, la vitesse du gaz vecteur u l'est également. Elle est fixée par l'opérateur lors de la mise au point de l'analyse.

1.3.1.2. L'injecteur

L'injecteur actuel des micro-chromatographes gazeux, de dimension très réduite, est issu du micro usinage du silicium, Figure 6. Cette miniaturisation permet une très faible consommation de gaz et une excellente répétabilité du volume injecté (CV de l'ordre de 0,5%) (5) (2).

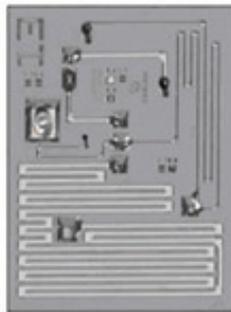


Figure 6 : Image de synthèse d'un injecteur micro-usiné pour micro-CPG conventionnel

Cet injecteur est constitué de micro-vannes pneumatiques en polymère souple se déformant sous l'effet de la pression du gaz vecteur permettant ainsi le passage des analytes gazeux dans le circuit de l'injecteur, ou vers l'évent, Figure 7.

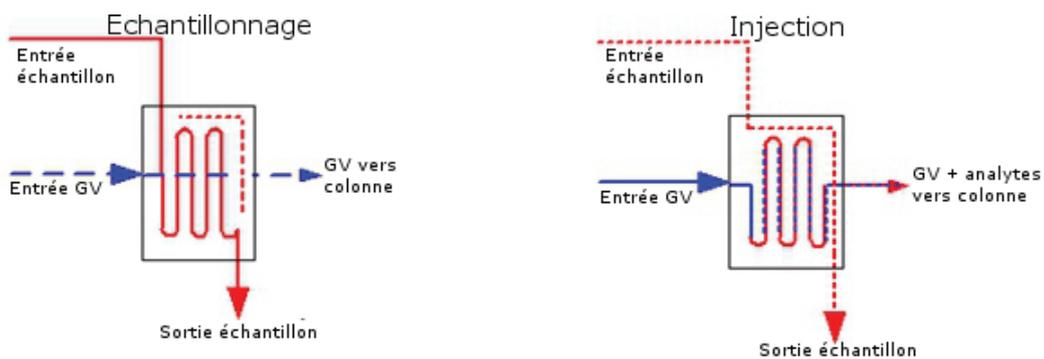


Figure 7 : Schéma d'un injecteur micro-usiné. Position échantillonnage (gauche) et injection (droite)

S'il est bien adapté aux échantillons gazeux, cet injecteur ne peut pas être utilisé pour des échantillons liquides. Dans le but de vaporiser l'échantillon, l'injecteur doit être soumis à des températures souvent importantes, or le polymère présent au niveau des micro-vannes pneumatiques se dégrade dès que la température de l'injecteur dépasse 110°C.

1.3.1.3. La détection

1.3.1.3.a Micro conductimètre thermique (micro-TCD) :

Les détecteurs qui équipent habituellement les micro-chromatographes gazeux sont des micro-TCD de dimensions de l'ordre de 10 x 7 x 1.5 mm. Ces dimensions très réduites en font un détecteur particulièrement adapté à la micro-chromatographie en phase gazeuse (8) (9). Leur limite de détection est de l'ordre du ppm_v (selon le composé) et la dynamique de linéarité de 10⁶. Le Tableau 2 indique la conductibilité thermique de quelques gaz fréquemment rencontrés :

Tableau 2 : Conductivité thermique de quelques gaz fréquemment rencontrés

Composé	λ mW/(m.K)
H ₂	172.6
He	146.2
O ₂	24.35
N ₂	24.0
Ar	16.5
CO ₂	14.7
CO	24.7

Ce type de détecteur est différentiel et universel. Il nécessite l'utilisation d'une colonne de référence supplémentaire qui n'est traversée que par le gaz vecteur, Figure 8. Un courant de quelques pico-ampères traverse le pont de Wheatstone et provoque l'échauffement des filaments traversés par le gaz vecteur. A l'équilibre, le pont de Wheatstone indique une différence de potentiel nulle : $V=0$. Le passage d'un soluté (qui a une conductibilité thermique différente de celle du gaz vecteur), modifie le refroidissement du filament R_3 qui voit sa résistance varier et crée un déséquilibre du pont entraînant l'apparition d'une tension $V \neq 0$. Cette différence de potentiel est mesurée et constitue le signal.

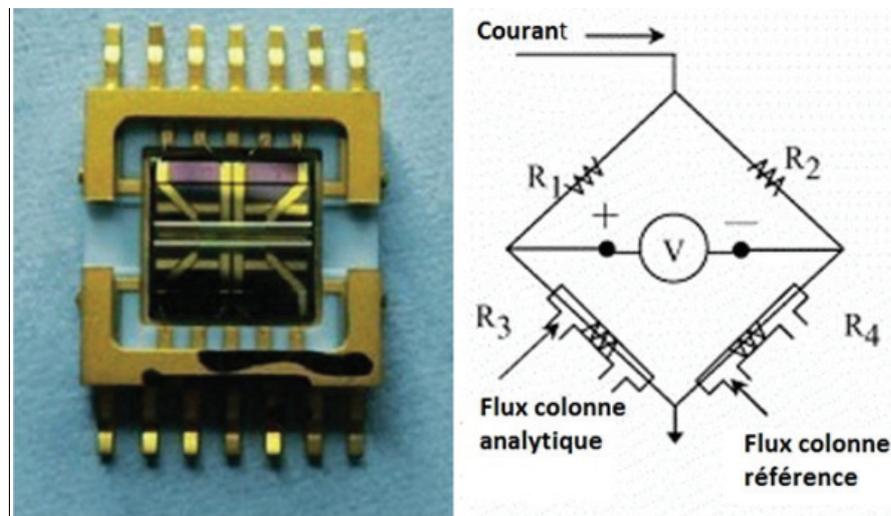


Figure 8 : Photographie du micro-TCD INFICON et schéma de principe d'un TCD

1.3.1.3.b Micro-détecteur à ionisation de flamme (micro-FID) :

Le micro-FID est un détecteur presque universel. Il détecte tous les composés hydrocarbonés mais pas les gaz permanents à l'exception du méthane. La détection repose sur la collecte d'ions, issus de la combustion des composés hydrocarbonés dans la flamme H_2 /Air.

La conception des micro-détecteurs à ionisation de flamme est analogue à celle des FID classiques, en miniaturisant l'ensemble de ses composants (10) (11). La taille du micro-FID est d'environ 50 mm de haut, pour un diamètre de 10 mm, Figure 9.

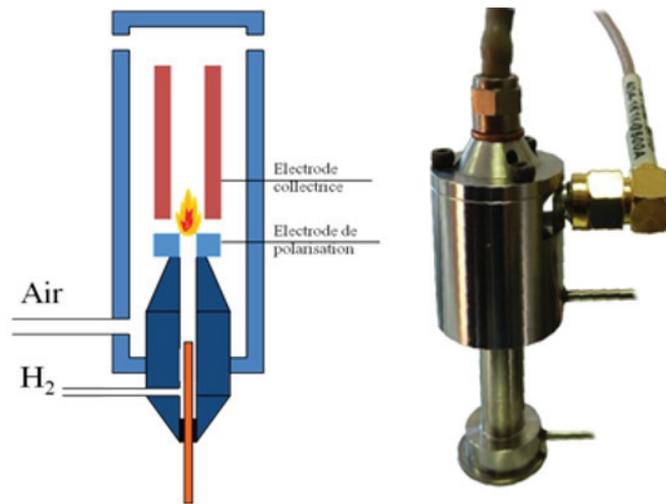


Figure 9 : Schéma (gauche) et photographie (droite) d'un μ -FID

La consommation des gaz est réduite à 20 mL/min pour H_2 et à 220 mL/min pour l'air. La gamme dynamique est de 10^5 , soit deux ordres de grandeur de moins que le FID classique. En revanche sa sensibilité est comparable à celle d'un FID conventionnel. La fréquence d'acquisition de 50 Hz le rend compatible avec les conditions de fast-GC utilisant les colonnes LTM (Low Thermal Mass). Pour répondre aux caractéristiques d'entrée de la carte d'acquisition, il peut être nécessaire d'atténuer le signal.

1.4. Les Vannes d'Injection de Liquides pour l'analyse en ligne

Il existe sur le marché plusieurs systèmes de prélèvement et d'injection d'échantillons liquides dans un GC classique. Il ne s'agit pas ici de répertorier l'ensemble des injecteurs de liquides existant actuellement, mais de présenter les plus adaptés pour l'utilisation sur un micro-GC (12).

1.4.1 High Pressure Liquid Injector (HPLI)

La vanne HPLI commercialisée par la société Agilent Technologies est prévue pour être montée directement sur l'injecteur split/splitless (S/SL) d'un chromatographe de type 7890A (13) (14) (15). Ce système repose sur l'utilisation d'une vanne rotative quatre ports VALCO. Deux d'entre eux sont utilisés pour charger la boucle d'échantillonnage (empreinte dans le rotor) dont le volume est de 0,5 μL , les deux autres permettent d'introduire cet échantillon dans le circuit du gaz auxiliaire pour l'emmener dans l'injecteur du chromatographe via une aiguille qui est fixée sur le port "C" et qui reste dans l'injecteur S/SL en permanence, Figure 10.

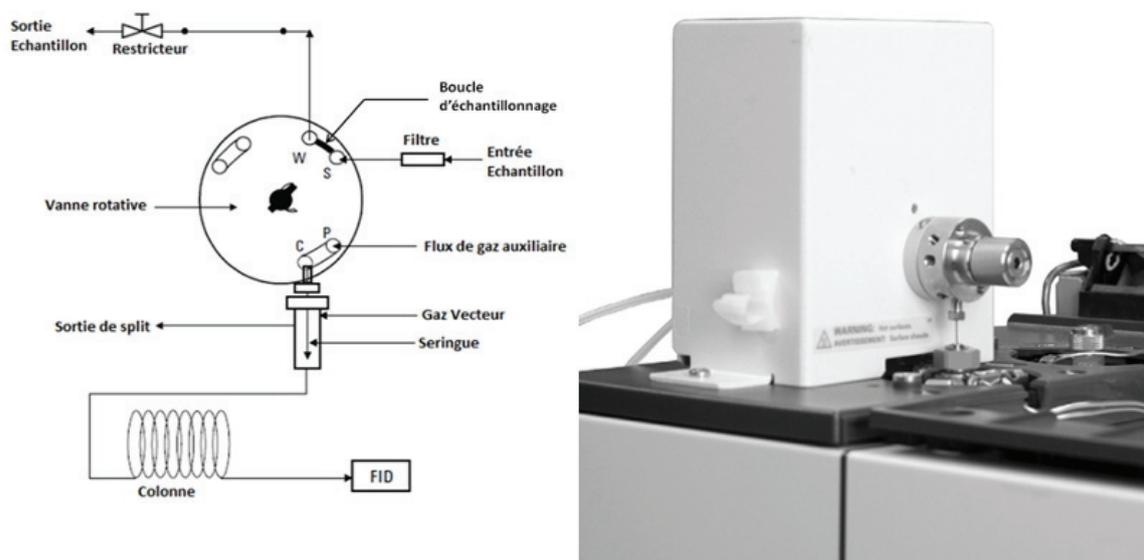


Figure 10 : Schéma et photo de la vanne d'injection rotative VALCO, HPLI

Le constructeur de la vanne annonce une tenue à la pression allant jusqu'à 200 bars et une température maximale de la vanne de 75°C. L'injecteur du chromatographe peut quant à lui être chauffé jusqu'à 350°C selon l'application. La vanne a été utilisée pour l'analyse de gaz de pétrole liquéfié et a donné des résultats satisfaisants (16).

1.4.2. Vanne d'injection liquide Siemens

C'est une vanne à piston pouvant être adaptée à l'injecteur-diviseur (S/SL) du chromatographe. A l'une de ses extrémités, le piston de la vanne présente un sillon qui permet le prélèvement de l'échantillon liquide. La vanne possède deux positions : "chargement" et "injection" de l'échantillon. En position chargement, le sillon se remplit de liquide qu'il vient déposer dans la chambre de vaporisation de la vanne lors de la position injection. Le gaz vecteur entraîne alors l'échantillon gazeux vers l'injecteur S/SL du chromatographe, Figure 11.

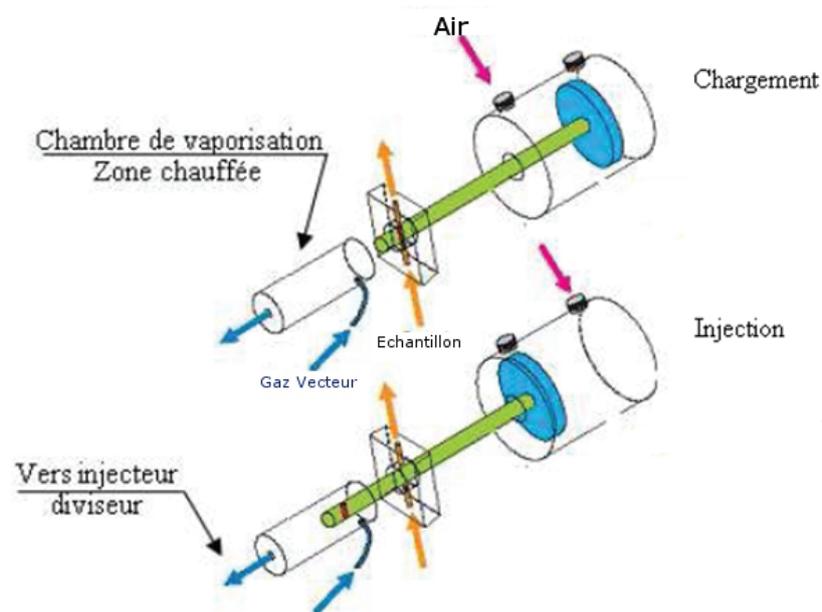


Figure 11 : Schéma de la vanne Siemens en position chargement (haut) et injection (bas)

La Figure 12 présente le schéma en coupe ainsi qu'une photographie d'un chromatographe équipé de la vanne Siemens.

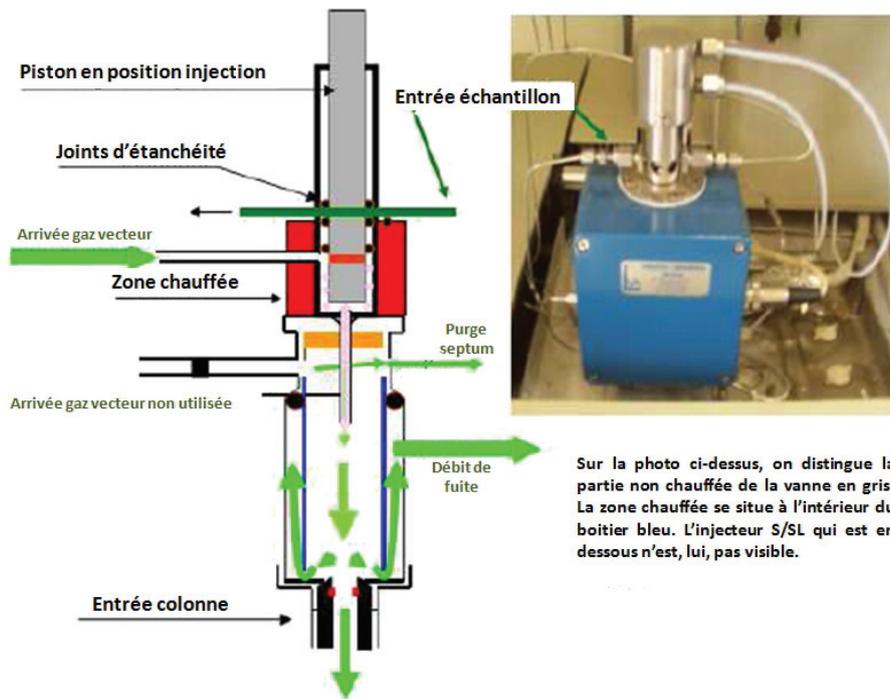


Figure 12 : Schéma de la vanne Siemens avec injecteur diviseur

La qualité de l'injection est proche de celle obtenue avec un passeur automatique (seringue) et permet l'analyse de composés allant jusqu'au n-C30. La pression du liquide échantillon peut être de 30 bars au maximum (16).

Cette vanne a été étudiée et utilisée par l'IFP-EN pour l'analyse de coupe C7-C8. Le tube de transfert est le point faible qui peut être à l'origine d'une dispersion (élargissement des pics chromatographiques, diminution du nombre de plateaux), voire de discrimination entre les composés lourds et légers. Portée à 300°C, la zone chauffée permet l'analyse du n-C28. En termes d'efficacité chromatographique, les tests montrent que le nombre de plateaux est identique à ce que permet d'obtenir une injection seringue avec passeur automatique.

1.4.3. Vanne avec vaporisation en amont et injecteur diviseur

Ce dispositif dont le fabricant le plus connu est "GO" permet d'amener l'échantillon liquide dans le vaporiseur (partie rouge), avant de l'amener dans une vanne Valco six voies sous forme gazeuse. Le gaz remplit une boucle d'injection que l'on met sur le circuit du gaz vecteur par une rotation de 60°. L'échantillon est alors entraîné par le gaz vecteur dans la colonne analytique. Le prélèvement de l'échantillon s'effectue au sein même du réacteur, Figure 13.

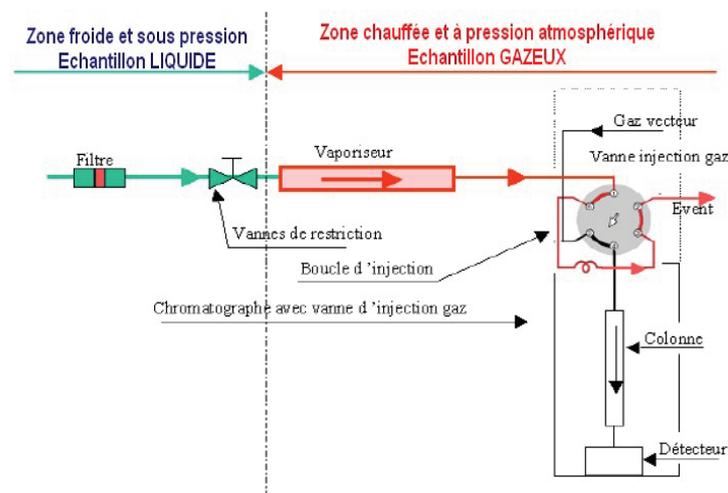
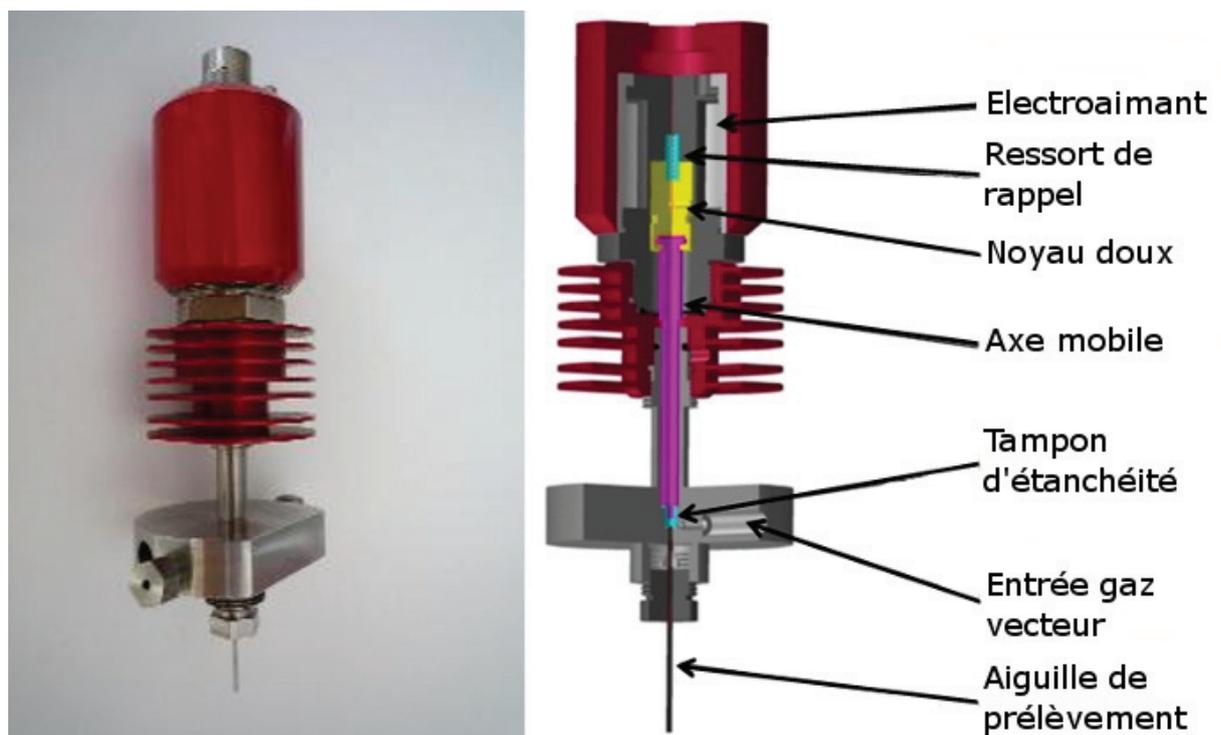


Figure 13 : Schéma système de vaporisation en amont et vanne d'injection liquide trois voies Valco

Le vaporiseur est le siège de la transformation de l'échantillon liquide vers un gaz de composition strictement identique. L'analyste doit pour cela être attentif aux conditions d'entrée de l'échantillon (liquide sous pression) et aux paramètres du vaporiseur (température suffisamment haute, et pression suffisamment basse) pour que ce changement d'état ne mène pas à l'obtention d'un gaz non représentatif. Cet injecteur présente des performances intéressantes pour les composés légers (la discrimination est négligeable pour ces composés), et l'efficacité chromatographique obtenue est meilleure que celle obtenue lors d'une injection conventionnelle à la seringue. Cette performance est sans doute due au fait que la vaporisation se fait en amont de la vanne d'injection : l'échantillon est alors traité comme un gaz. Les performances sont cependant légèrement moins bonnes avec les composés plus lourds (16).

1.4.4. Rapid On-Line Sampling Injector (ROLSI)

La vanne d'injection ROLSI, développée par l'Ecole de Mines de Paris et distribuée par EIF-Filtres, permet le prélèvement de l'échantillon directement dans le réacteur, ou sur une ligne du procédé. Elle est compatible avec le prélèvement et l'injection de gaz ou de liquides. Une extrémité du capillaire (aiguille de prélèvement, Figure 14) est en liaison avec le flux de l'analyte sous pression. Le gaz vecteur circule au voisinage de l'autre extrémité du capillaire de façon permanente. Cette extrémité est obstruée par un clapet en matériau polymère relié au noyau de fer doux de l'électroaimant. Une fuite vers le gaz vecteur est créée en actionnant cet électroaimant qui attire alors la pièce mobile. Son temps d'ouverture, qui constitue la prise de l'échantillon, est contrôlé avec précision (50 ms à plusieurs secondes). La quantité prélevée est dépendante de ce temps d'ouverture et de la pression de l'échantillon.



La vanne est chauffée (jusqu'à 300°C) de façon à vaporiser l'échantillon qui est alors transporté par le gaz vecteur jusqu'à la tête de la colonne d'analyse par une ligne de transfert chauffée. La pression d'échantillonnage dépend du modèle et peut atteindre 800 bars. Cette vanne présente l'avantage d'être compatible NeSSI et labélisée ATEX (17) (18).

Elle est déclinée sous quatre versions dont chacune d'elle est adaptée à une gamme de pression telle qu'indiqué dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Versions de ROLSI et plages de pression correspondantes

Version ROLSI	Plage de pression
Standard	3-15 bars
Prime	3-80 bars
Premium	80-300 bars
Haute Pression	300-800 bars

L'étude de cette vanne a été réalisée avec la version *Prime* car ce modèle permet de travailler dans le domaine de pression proposé dans le cahier des charges.

La vanne ROLSI, installée sur un support compatible NeSSI, possède une ligne de transfert d'environ 80 cm reliant la sortie de la vanne à la tête de la colonne analytique, Figure 15.

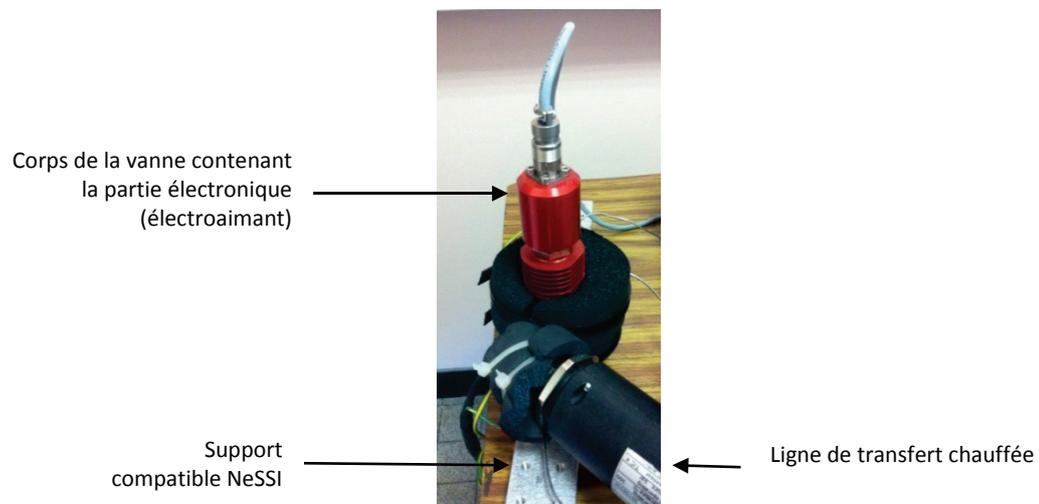


Figure 15 : Photographie de la vanne ROLSI et de son environnement en montage déporté

Ce montage ne permet pas la division de l'échantillon au moment de l'injection. Cette dernière est donc réalisée dans des conditions similaires à un mode on-column.

1.4.5. Heated Pressurized Liquid Injection System (HPLIS)

La vanne HPLIS, commercialisée en France par la société SRA Instruments, a été développée par la société Canadienne "Transcendent" pour injecter des échantillons liquides à hauts points d'ébullition dans un chromatographe équipé d'un injecteur split/splitless. Elle possède un piston mobile (chargement/injection) dont la commande est assurée par un système pneumatique intégré dans le corps de vanne, Figure 16.

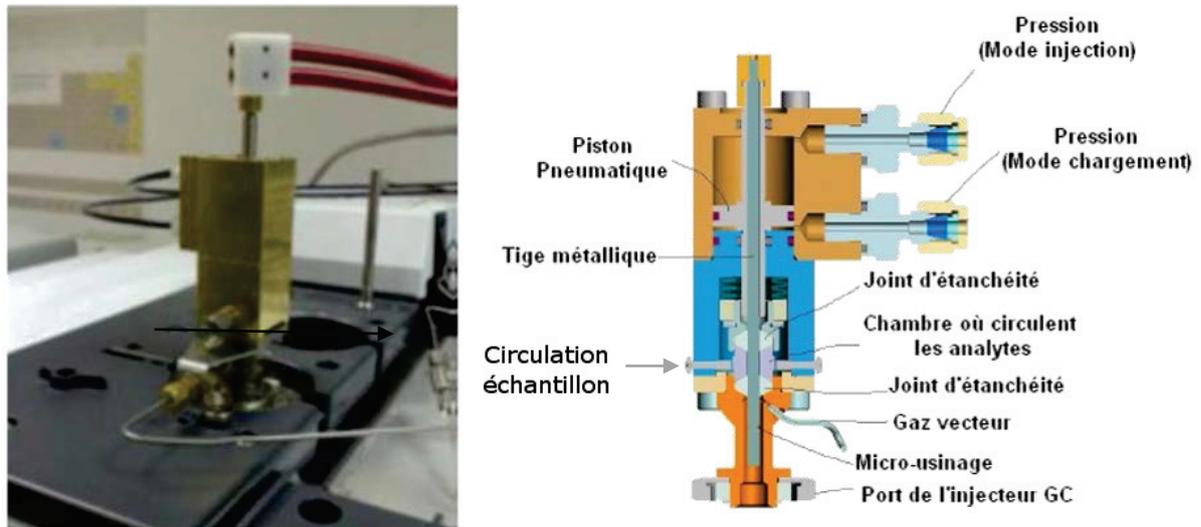


Figure 16 : Schéma et photographie de la vanne HPLIS (adapté de la fiche fournisseur)

L'extrémité inférieure du piston est équipée d'une résistance électrique lui permettant d'atteindre de façon quasi-instantanée une température de l'ordre de 350°C. Ce chauffage flash permet l'injection et la vaporisation rapide de l'échantillon. En position chargement, le micro-usinage du piston (nommé HStem) est mis en contact avec l'échantillon (0,06 à 2 μL selon le modèle de piston utilisé). Ces derniers sont interchangeables. En position injection, le piston se trouve dans la chambre de vaporisation de la vanne qui est chauffée et parcourue par le gaz vecteur en permanence. La température maximale de la chambre annoncée par le constructeur est de 220°C (19). A ce moment là, le chauffage flash du piston est actionné, Figure 17.

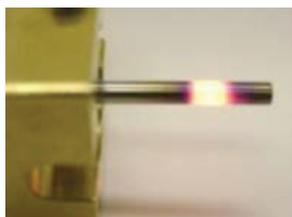


Figure 17 : Photographie de l'extrémité du piston de HPLIS lors du chauffage flash

La vaporisation de l'échantillon est pratiquement instantanée et son entrainement par le flux de gaz vecteur le conduit dans la colonne analytique via l'injecteur du CPG. Il est ainsi possible de régler à volonté le rapport de split. La régulation de la température de la chambre de vaporisation est assurée par un boîtier externe, Figure 18.



Figure 18 : Photographie du boîtier de commande de la vanne HPLIS

Les performances analytiques (efficacité, chauffage puissant) et mécaniques (tenue en pression, maintenance facile) indiquées par le fournisseur en font une excellente candidate pour répondre à la problématique traitée dans cette thèse.

1.5. Conclusion

Au vu du design de chacune des vannes décrites précédemment, ce sont les vannes ROLSI, HPLI et HPLIS qui nous ont semblées les plus adaptées pour équiper le micro-GC pour les raisons suivantes :

- vannes de taille réduite,
- système favorable à l'échantillonnage et à l'injection en ligne d'échantillons liquides dans un micro-CPG et à *fortiori* dans un chromatographe en phase gazeuse classique,
- adaptation aisée de leur interface au concept modulaire type NeSSI.

D'autre part, le choix des vannes HPLIS et ROLSI est en accord avec l'objectif du FUI INNovAL : tester et adapter aux besoins industriels les instruments des partenaires du consortium à savoir EIF-Filtres pour la vanne ROLSI et SRA Instruments pour la vanne HPLIS.

Les vannes ROLSI, HPLI et HPLIS feront l'objet d'une étude plus approfondie dans le chapitre II afin d'en évaluer leurs performances et leurs limites. Si besoin, des améliorations techniques leur seront apportées toujours dans le but de réaliser un échantillonnage et une injection en ligne de liquides dans le micro-CPG.

Chapitre II

Banc d'essai - Paramètres

d'évaluation des Vannes

II. Évaluation des vannes

II.1. Le banc d'essai

Afin d'évaluer les trois vannes retenues (ROLSI, HPLIS et HPLI), nous avons réalisé un banc d'essai représenté en Figure 19 qui comprend :

- un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent 7890A conventionnel équipé d'un double système d'injection split/splitless et d'un double système de détection par ionisation de flamme (FID),
- les deux vannes montées en série dans le circuit d'échantillonnage. Pour les vannes HPLI et HPLIS, elles ont été directement connectées aux deux injecteurs du GC (Figure 19 & 20). En revanche la vanne ROLSI, est déportée par rapport à l'injecteur à cause de sa ligne de transfert qui se trouve en aval. C'est donc cette ligne chauffée qui est directement connectée à la colonne analytique (Figure 21 & 22),
- une cellule de 200 mL contenant l'échantillon liquide qui circule en boucle fermée grâce à une pompe HPLC Waters 590,
- Une colonne de chromatographie en phase liquide située en aval de la pompe qui permet d'obtenir une perte de charge. Le contrôle de la pression est alors effectué en jouant sur le débit de circulation,
- Le capteur de pression Keller (0-60 bars ; 0-20 mA) indique la pression dans le circuit en temps réel. La lecture se fait sur un boîtier West 8080,
- Une ligne de transfert chauffée (jusqu'à 280°C) dans le cas de l'utilisation de la vanne ROLSI. Sa température est contrôlée grâce au boîtier de commandes de la vanne.

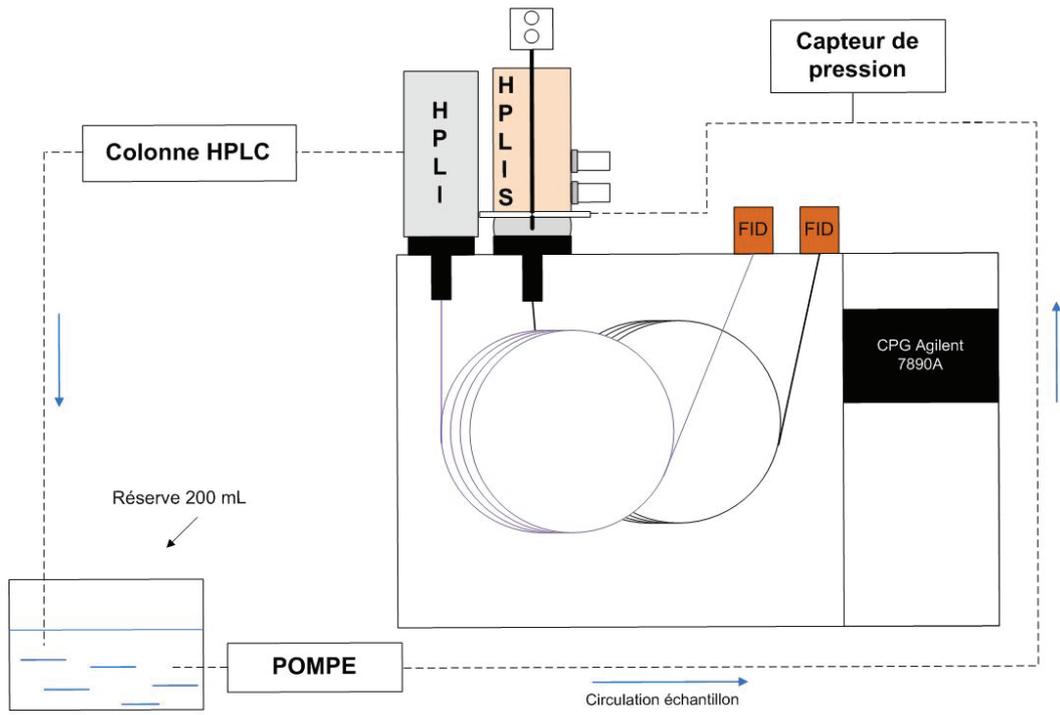


Figure 19 : Schéma du banc d'essai avec les vannes HPLI et HPLIS en série

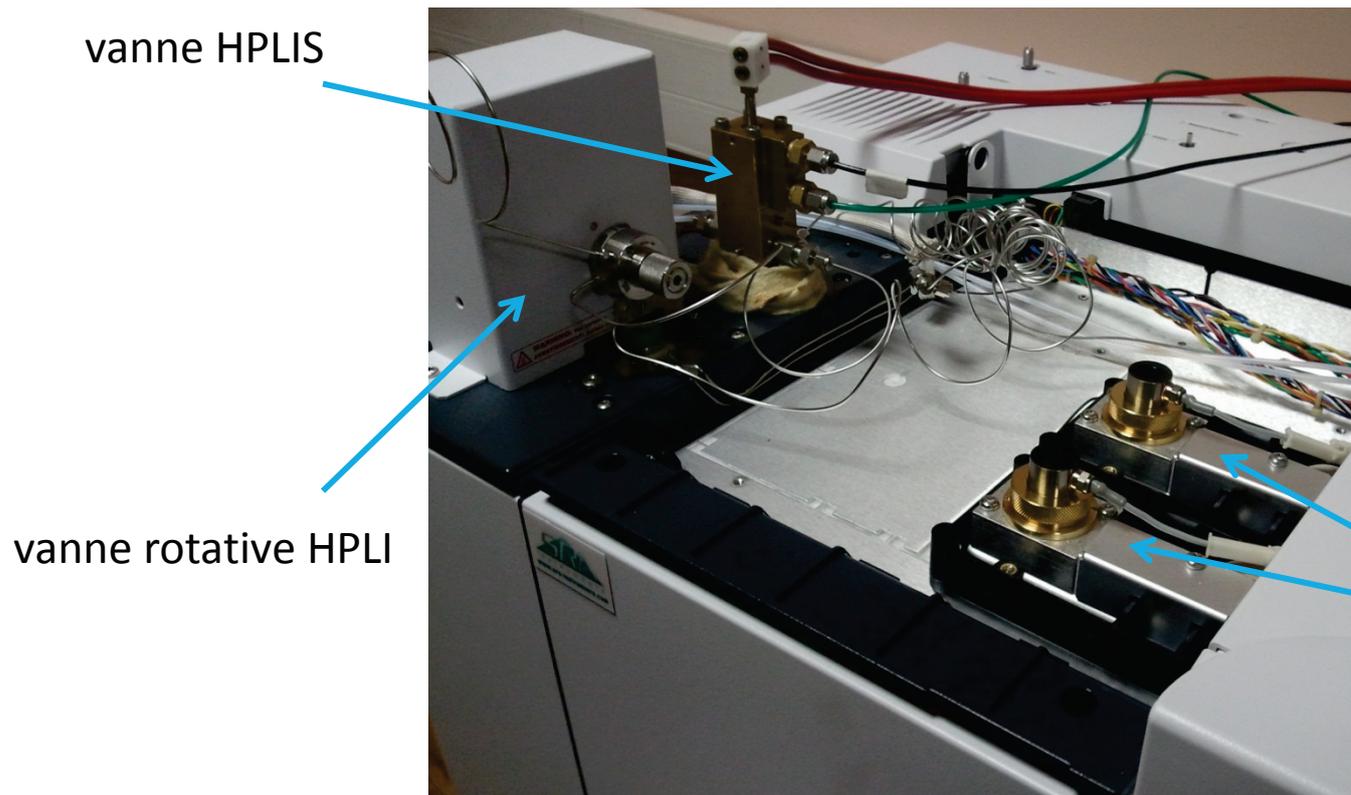


Figure 20 : Chromatographe équipé des deux vannes HPLI et HPLIS en série

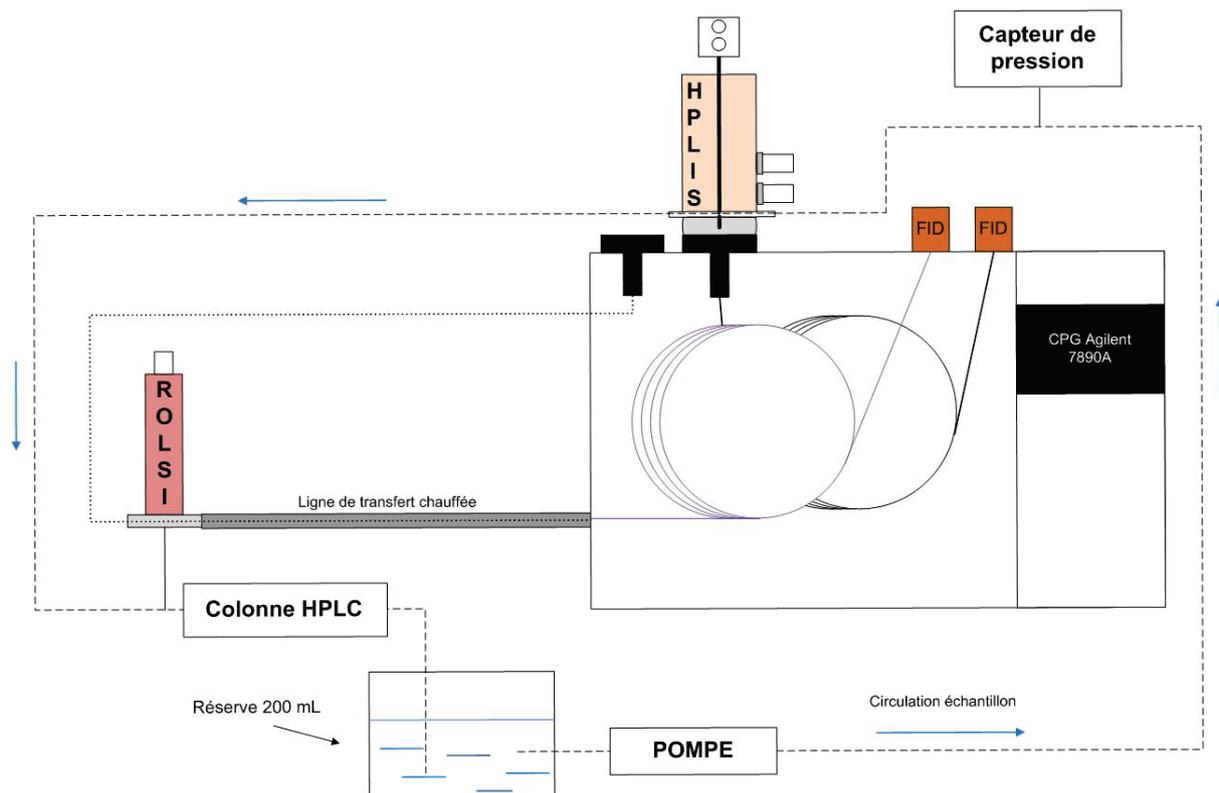


Figure 21 : Schéma du banc d'essai avec les vannes HPLIS et ROLSI en série

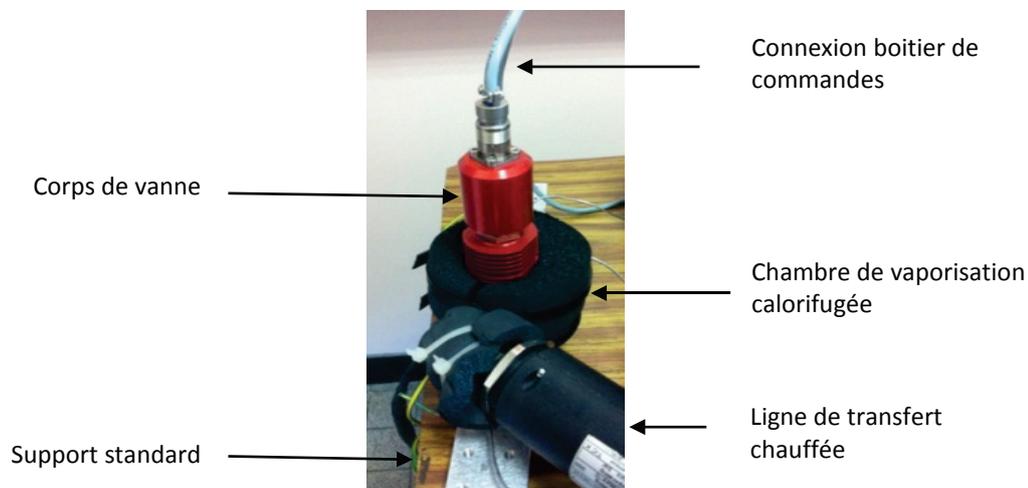


Figure 22 : Vanne ROLSI en montage déporté

Ce montage permet de comparer simultanément le comportement de deux vannes. De cette façon, le nombre d'analyses à réaliser est réduit et l'évaluation des vannes est effectuée dans des conditions strictement identiques. Le chromatographe est piloté par le logiciel ChemStation.

II.2. Échantillons étudiés pour l'évaluation des vannes

L'échantillon choisi est un mélange d'alcane linéaires compris entre le n-C12 et le n-C38 dissous dans du chloroforme. La concentration massique de chaque hydrocarbure est de l'ordre de 300 ppm_w. Cet échantillon présente plusieurs avantages, parmi lesquels :

- Similitude avec les coupes pétrolières.
- Ordre d'élution du plus léger au plus lourd, indépendamment de la nature de la colonne analytique utilisée,
- Temps d'analyse prévisibles en mode isotherme,
- Stabilité des analytes dans les solvants habituels,
- Excellent coefficient de réponse (détection par FID),
- Aire proportionnelle à la masse injectée en détection FID (détecteur massique).

Le choix du solvant a été effectué selon des critères de solubilité et de volatilité. C'est le chloroforme qui a été choisi aux dépens du toluène car ce dernier présente une température d'ébullition plus élevée ($T^{\circ}C_{eb} = 110^{\circ}C$) que le chloroforme ($T^{\circ}C_{eb} = 61^{\circ}C$) ce qui conduirait à une discrimination plus importante des analytes et une efficacité chromatographique moins bonne qu'avec le chloroforme (cf. partie **II.3.2**).

II.3. Paramètres d'évaluation des vannes

Les performances de chacune des vannes étudiées ont été évaluées en termes de :

- Répétabilité,
- Discrimination,
- Efficacité chromatographique (N),
- Dépendance de la qualité de l'injection avec les paramètres d'échantillonnage.

Les montages expérimentaux et l'analyse des données obtenues vont permettre d'évaluer l'ensemble de ces paramètres et d'en déduire les performances relatives de chacune des vannes.

II.3.1. Répétabilité des analyses

L'évaluation de la répétabilité de l'analyse est basée sur la valeur du coefficient de variation, noté CV et exprimé en pourcent, issu d'une série d'injections dans des conditions strictement identiques :

$$CV(\%) = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad \text{Relation 1}$$

Avec : σ l'écart-type et \bar{x} la moyenne de l'ensemble des mesures des surfaces des pics chromatographiques.

Plus le coefficient de variation sera faible, meilleure sera la répétabilité du système d'injection évalué.

II.3.2. La discrimination à l'injection

La qualité d'une analyse chromatographique est directement dépendante de la qualité de l'injection de l'échantillon (18). En chromatographie en phase gazeuse, l'échantillon doit parvenir en tête de colonne analytique sous sa forme gazeuse. Il est donc nécessaire, pour analyser des liquides organiques, que la partie « injecteur » vaporise l'échantillon.

Pour assurer une injection ponctuelle, gage d'efficacité chromatographique et de représentativité de l'échantillon, cette vaporisation doit être rapide. Tous les composés de l'échantillon doivent passer sous la forme gazeuse en même temps. Une mauvaise vaporisation mène à l'obtention d'un mélange biphasique non représentatif.

La vaporisation s'effectue en trois temps. L'ensemble de ces étapes peut être représenté par un diagramme tel que représenté en Figure 23.

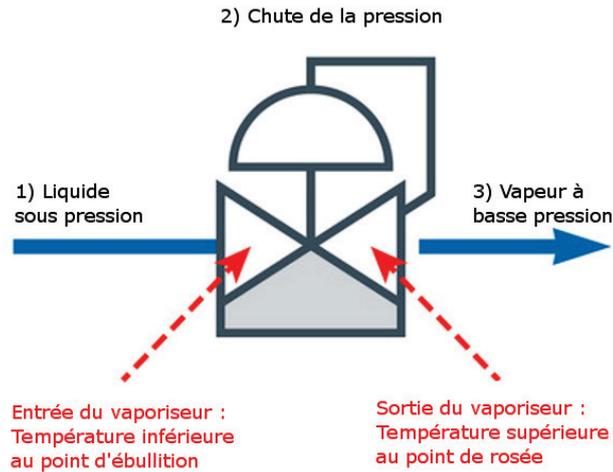


Figure 23 : Schéma d'un système de vaporisation
Adapté de *Hydrocarbon Processing*, Janvier 2012

La vaporisation du liquide entrant doit s'effectuer de façon complète sans altérer la composition du mélange. Il ne faut pas créer de vaporisation partielle à proximité de la zone de prélèvement. La pression est également un paramètre sur lequel l'analyste peut jouer. L'augmentation de la pression, dans le circuit d'échantillonnage favorise la forme liquide, tel que l'on peut le voir sur l'extrait de diagramme de phase d'une solution contenant 20% de pentane dans l'hexane, Figure 24.

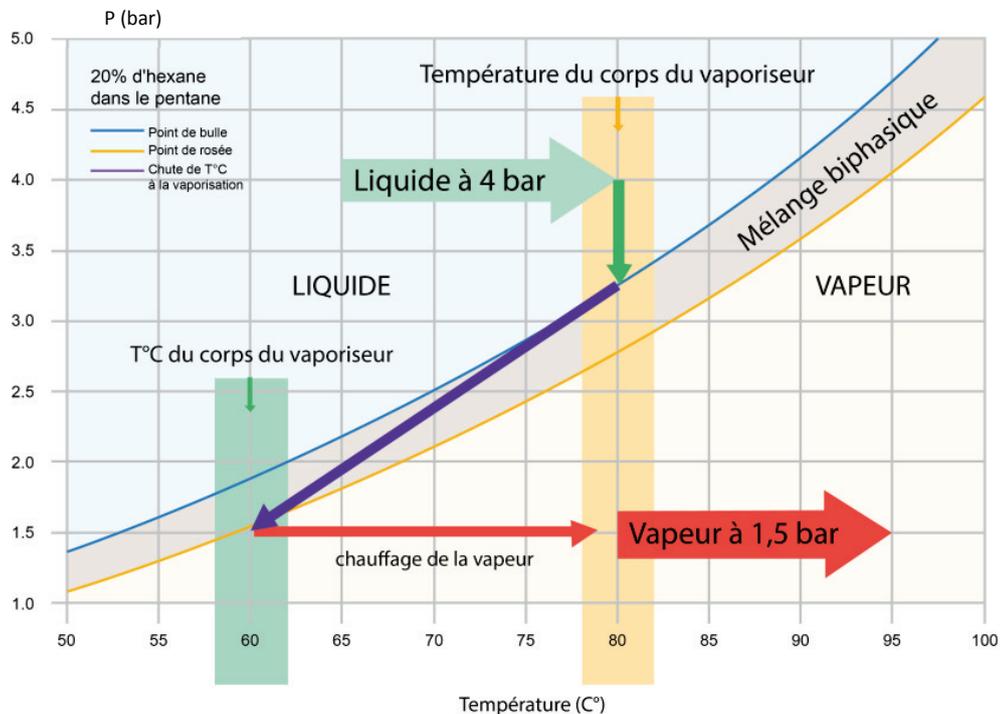


Figure 24 : Extrait d'un diagramme de phase d'une solution contenant 20% d'hexane dans le pentane
Adapté de *Hydrocarbon Processing*, Janvier 2012

Le liquide, au moment de l'injection par la vanne, est dirigé vers une zone de pression plus faible et subit une nette augmentation de sa température. La combinaison de ces deux phénomènes maîtrisés induit le changement d'état de l'échantillon : c'est la vaporisation. Il faut que la température de l'injecteur reste assez élevée pour que l'échantillon reste à l'état gazeux. Les paramètres ayant une influence sont la capacité calorifique de l'injecteur et le débit de gaz vecteur qui y circule.

La dernière étape est l'acheminement de l'échantillon à présent gazeux vers le système analytique, ici, en tête de colonne chromatographique. Pour que l'injection soit la plus ponctuelle possible, ce chemin doit être court (éviter les lignes de transfert).

La discrimination la plus souvent rencontrée se situe entre les composés légers et les composés lourds. Pour quantifier ce phénomène, il suffit de calculer la masse déterminée de chacun des composés par rapport à celle d'un composé pris pour référence (dans notre cas le n-C12). Le mode on-column est utilisé pour vérifier la bonne préparation de la solution.

III.3.2.1. Injection on-column de l'échantillon d'hydrocarbures

L'injection seringue, qui servira de référence pour l'étude de la discrimination des vannes d'injection, a été réalisée en utilisant un passeur automatique en mode on-column. Ce type d'introduction du liquide permet de s'affranchir d'une éventuelle discrimination car la totalité de l'échantillon est déposée en tête de colonne analytique. L'injecteur est ensuite chauffé en mode track-oven (en suivant la température du four).

Le Tableau 4 indique les conditions analytiques choisies pour le contrôle de la solution échantillon :

Tableau 4 : Conditions analytiques utilisées pour contrôler la solution synthétique

Colonne Analytique	Nature	HP-5 (apolaire)
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/0,25
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,1
Four	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	50 - 1
	Rampe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	40
	Température finale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	320 - 10
Injecteur	Type	On-column
	Ratio Split	-
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	Track-Oven
Détecteur	Type	FID
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	320
	Make-Up ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	-

Le chromatogramme, Figure 25, indique la présence de tous les alcanes. Nous admettrons que le rapport des aires est égal à celui des masses introduites (le facteur de réponse relatif du chromatographe est égal à l'unité).

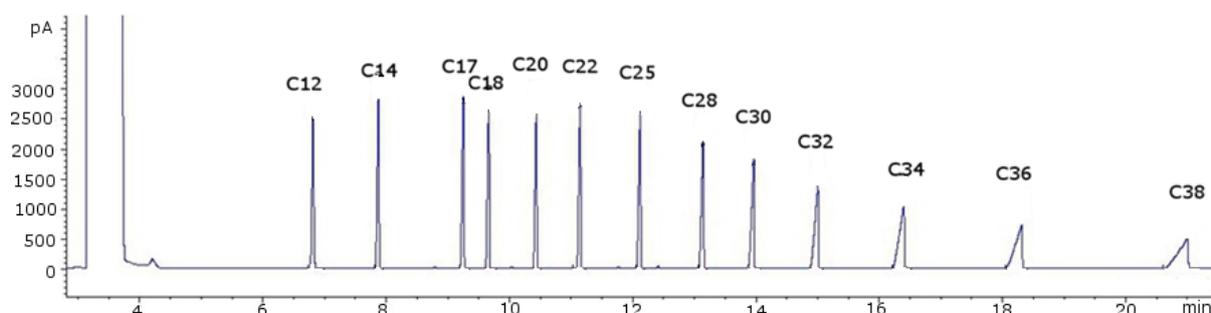


Figure 25 : Chromatogramme obtenu en mode on-column d'une solution d'alcane dans le chloroforme

L'intégration des pics chromatographiques permet de montrer que la solution d'étude ne présente pas d'erreur de préparation car le rapport des aires est égal au rapport des masses pesées, aux incertitudes près.

III.3.2.2. Détermination de la discrimination

Le calcul de la discrimination est effectué en considérant le n-C12, soluté le plus léger de notre étude, comme composé de référence. Le coefficient de réponse étant identique pour tous les alcanes linéaires étudiés, le rapport des aires est donc identique au rapport des masses, Relation 2 :

$$m_{\text{dét}} = \frac{A_{(C_x)}}{A_{(C_{\text{réf}})}} \times m_{(C_{\text{réf}})} \quad \text{Relation 2}$$

Avec $m_{\text{dét}}$ la masse déterminée, $A_{(C_x)}$ l'aire du composé n-C_x et $A_{(C_{\text{réf}})}$ l'aire du composé de référence, ici le n-C12.

La discrimination est la différence entre la masse réellement injectée ($m_{\text{pesée}}$) et la masse déterminée à partir du chromatogramme ($m_{\text{dét}}$), Relation 3 :

$$\text{Ecart}(\%) = 100 \times \frac{m_{\text{pesée}} - m_{\text{dét}}}{m_{\text{pesée}}} \quad \text{Relation 3}$$

L'incertitude expérimentale est déterminée de la façon suivante, Relations 4 & 5 :

$$\Delta m_{\text{dét}} = m_{\text{dét}} \sqrt{\left(\frac{\Delta A_{(C_x)}}{A_{(C_x)}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{(C_{\text{réf}})}}{A_{(C_{\text{réf}})}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{pesée}}}{m_{\text{pesée}}}\right)^2} \quad \text{Relation 4}$$

$$\Delta A_{(C_{\text{réf}})} = t_{\text{Student}(0.1;ddl)} \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Relation 5}$$

Avec $\Delta m_{\text{pesée}} = 0,1$ mg, ddl : degré de liberté ; σ : écart-type et n le nombre de répétitions.

II.3.3. L'efficacité chromatographique

L'efficacité chromatographique traduit "l'étroitesse" des pics et indique ainsi la capacité du système analytique à observer/quantifier un nombre de composés dans une fenêtre temporelle donnée. Cette étude s'effectue en mode isotherme et à débit constant (21).

L'efficacité chromatographique N est calculée selon la Relation 6 bien connue :

$$N = 5,54 \times \left(\frac{t_r}{w_{0,5}} \right)^2 \quad \text{Relation 6}$$

Avec N le nombre de plateaux théoriques du système analytique, t_r le temps de rétention du composé d'intérêt et $w_{0,5}$ la largeur à mi-hauteur du pic chromatographique. Ce nombre de plateaux théoriques est lié à la longueur de la colonne analytique notée L. On peut calculer la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), telle que le présente la Relation 7 :

$$HEPT = \frac{L}{N} \quad \text{Relation 7}$$

La HEPT minimale théorique est la valeur du diamètre interne de la colonne d_i , Relation 8 :

$$HEPT_{\min}^{\text{théorique}} = d_i \quad \text{Relation 8}$$

Le nombre de plateaux théoriques, n'est pas dépendant de l'échantillon, ni du temps de rétention à condition que celui-ci soit suffisamment important pour que la valeur de N soit représentative de la séparation ($k \geq 5$). On note k le facteur de rétention, Relation 9.

$$k = \frac{t_r}{t_m} \quad \text{Relation 9}$$

t_r et t_m étant respectivement le temps de rétention du composé et le temps mort.

III.3.4. Conditions d'échantillonnage

La température et la pression de l'échantillonnage ont un impact direct sur la représentativité de l'échantillon injecté. Ces paramètres doivent être choisis judicieusement afin de ne pas vaporiser partiellement le liquide avant son injection dans le chromatographe. Les conditions de pression de l'échantillon ont également un impact sur la quantité injectée, particulièrement avec la vanne ROLSI. Ces aspects seront donc également abordés.

Chapitre III

Résultats des évaluations des vannes

III. Résultats des évaluations des vannes

Le Tableau 5 indique les conditions analytiques choisies pour l'évaluation des vannes HPLIS et HPLI. Le mode de fonctionnement de la vanne ROLSI étant quelque peu différent, les conditions choisies pour son évaluation seront détaillées dans la partie III.3

Tableau 5 : Conditions analytiques utilisées pour l'étude des vannes d'injection

Colonne Analytique	Nature	HP-5 (apolaire)
	Géométrie (m/mm/ μm)	30/0.32/0.25
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,1
Four	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	50 -1
	Rampe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	40
	Température finale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	320 - 10
Injecteur	Type	VIL
	Ratio Split	1 :10
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	280
Détecteur	Type	FID
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	320
	Make-Up ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	-

III.1. Résultats obtenus avec la vanne HPLIS

III.1.1. Étude de la répétabilité

La répétabilité de la vanne HPLIS a été étudiée à partir d'une solution contenant huit hydrocarbures linéaires en solution dans le chloroforme à environ exactement 300 ppm_w. Une série de six injections dans des conditions strictement identiques a été menée. Nous avons intégré les pics chromatographiques de chacun des composés et calculé la moyenne \bar{x} , l'écart-type σ ainsi le coefficient de variation CV. Le Tableau 6 récapitule quelques données statistiques issues de six injections via la vanne HPLIS avec une pression d'échantillonnage de 16 bars.

Tableau 6 : Données statistiques relatives à la vanne HPLIS – 16 bars

n-Cx Réplique n°	8	10	11	12	13	14	15	16
1	32,0	25,6	29,5	29,0	27,6	28,7	27,0	26,7
2	31,5	25,2	29,1	28,7	27	28,1	26,6	26,2
3	31,8	25,4	29,3	28,8	27,2	28,2	26,5	25,9
4	31,6	25,3	29,1	28,5	26,8	27,9	26,1	25,9
5	31,2	24,9	28,7	28,1	26,5	27,4	25,8	25,4
6	31,0	24,8	28,5	27,9	26,2	27,1	25,6	25,2
Moyenne	31,5	25,2	29,0	28,5	26,9	27,9	26,3	25,9
écart-type σ	0,37	0,30	0,37	0,42	0,50	0,58	0,53	0,54
CV	1,2%	1,2%	1,3%	1,5%	1,9%	2,1%	2,0%	2,1%

Ces données et l'utilisation de la loi de Student permettent d'obtenir une estimation de l'erreur expérimentale due à l'injection, Relation 5 rappelée ci-après :

$$\Delta A = t_{Student}(\alpha, ddl) \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad \text{Relation 5}$$

Avec ΔA l'incertitude sur la mesure de l'aire, $t_{Student}$ le coefficient de Student, α le risque accepté (10% bilatéral), ddl le degré de liberté, et n le nombre de mesures effectuées. Ainsi, nous pouvons quantifier l'incertitude de mesure liée à l'injection par la vanne HPLIS :

$$\Delta A = 2,015 \frac{0,45}{\sqrt{6}} = 0,37A \quad ; \text{ avec } A \text{ l'aire du pic chromatographique exprimé en pA.s.}$$

Ce type de traitement statistique a été réalisé pour des pressions d'échantillonnage allant de 16 à 38 bars. Afin de faciliter la lecture, seules les données concernant le n-C12 ont été récapitulées dans le Tableau 7. Ce composé a été choisi car il sera utilisé comme référence pour la suite des expériences. Les résultats obtenus pour les autres composés de la solution sont similaires.

Tableau 7 : Données statistiques obtenues avec la vanne HPLIS pour différentes pressions d'échantillonnage pour le n-C12

Pression (bar)	Aire moyenne (pA.s)	Écart-type (pA.s)	CV
16	28,5	0,42	1,5%
25	32,1	0,11	0,4%
38	38,2	0,95	2,5%

Ces résultats sont particulièrement bons puisque le coefficient de variation obtenu est inférieur à ce que permet d'obtenir une injection à la seringue avec passeur automatique. Notons ici que l'aire détectée, et donc la quantité injectée, croît avec la pression de la ligne de circulation du liquide (Figure 40). Nous reviendrons sur cette observation dans la partie III.4 "Améliorations techniques apportées".

III.1.2. Étude de la discrimination

La capacité de la vanne à vaporiser l'échantillon a été évaluée en faisant varier la température de sa chambre de vaporisation. Les températures étudiées ont été : 130°C, 180°C, 210°C et 280°C. Comme nous l'avons souligné précédemment, la discrimination lourd-léger a été quantifiée en comparant les masses pesées lors de la préparation de la solution à celles déterminées par analyse via l'injection par la vanne, Relation 10 et 11.

Le composé de référence pour les alcanes lourds est le n-C12 et le coefficient de réponse relatif k est supposé égal à 1.

$$m_{n-Ci,analyse} = \frac{A_{n-Ci}}{A_{n-C12}} m_{n-C12} \quad \text{Relation 10}$$

$$Ecart(\%) = 100 \frac{m_{n-C12,pesée} - m_{n-Ci,analyse}}{m_{n-C12,pesée}} \quad \text{Relation 11}$$

A_{n-Cx} et A_{n-C12} sont respectivement l'aire sous le pic de l'alcane n- C_i ($12 < i < 38$) et du n-C12 ; $m_{n-Ci,analyse}$ est la masse de l'alcane n- C_i déterminée par analyse ; m_{n-C12} est la masse pesée du n-C12.

Les résultats obtenus pour différentes températures de la chambre de vaporisation sont rassemblés dans le Tableau 8. Chaque donnée indiquée est la résultante de la moyenne de trois injections consécutives.

Tableau 8 : Masses déterminées et écarts calculés des constituants de la solution synthétique pour quatre températures de la chambre de vaporisation de la vanne HPLIS

ALCANES	Température de la chambre de vaporisation de HPLIS							
	130°C		180°C		210°C		280°C	
	m _{dét} (mg)	écart	m _{dét} (mg)	écart	m _{dét} (mg)	écart (%)	m _{dét} (mg)	écart
n-C38	0,1	100%	1,1	98%	4,9	90%	28,8	42%
n-C36	0,2	100%	2,2	96%	8,7	83%	35,8	29%
n-C34	0,5	99%	4,3	91%	14,1	72%	40,6	20%
n-C32	0,9	98%	7,2	85%	21,0	59%	42,5	18%
n-C30	1,7	96%	13,0	73%	30,3	40%	46,7	7%
n-C28	3,7	93%	21,9	57%	37,4	25%	pollué	pollué
n-C25	10,7	79%	25,1	50%	46,2	8%	49,8	0%
n-C22	19,3	61%	35,4	29%	50,4	3%	51,3	1%
n-C20	29,1	40%	34,7	28%	52,6	1%	54,1	-2%
n-C18	38,0	26%	41,5	19%	49,5	3%	50,4	1%
n-C17	43,8	20%	47,1	14%	47,2	3%	48,4	0%
n-C14	52,9	1%	52,3	2%	50,4	0%	50,0	1%
n-C12	référence		référence		référence		référence	

On constate que la discrimination entre alcanes lourds et légers diminue lorsque la température de la chambre d'injection augmente, Figure 26. D'autre part, l'écart entre masse pesée et masse obtenue par analyse reste satisfaisant entre le n-C14 et le n-C30 (l'écart est de 7 % pour une température de la chambre d'injection de 280°C) pour atteindre 42% pour le n-C38. La chambre de vaporisation a été portée à 300°C et les résultats obtenus en termes de discrimination sont identiques à ceux observés à 280°C. La température de l'injecteur est quant à elle restée à 280°C. L'injecteur S/SL était, dans ce cas le facteur limitant. De plus, porter la vanne à 300°C de façon continue mènerait à une détérioration prématurée des joints internes.

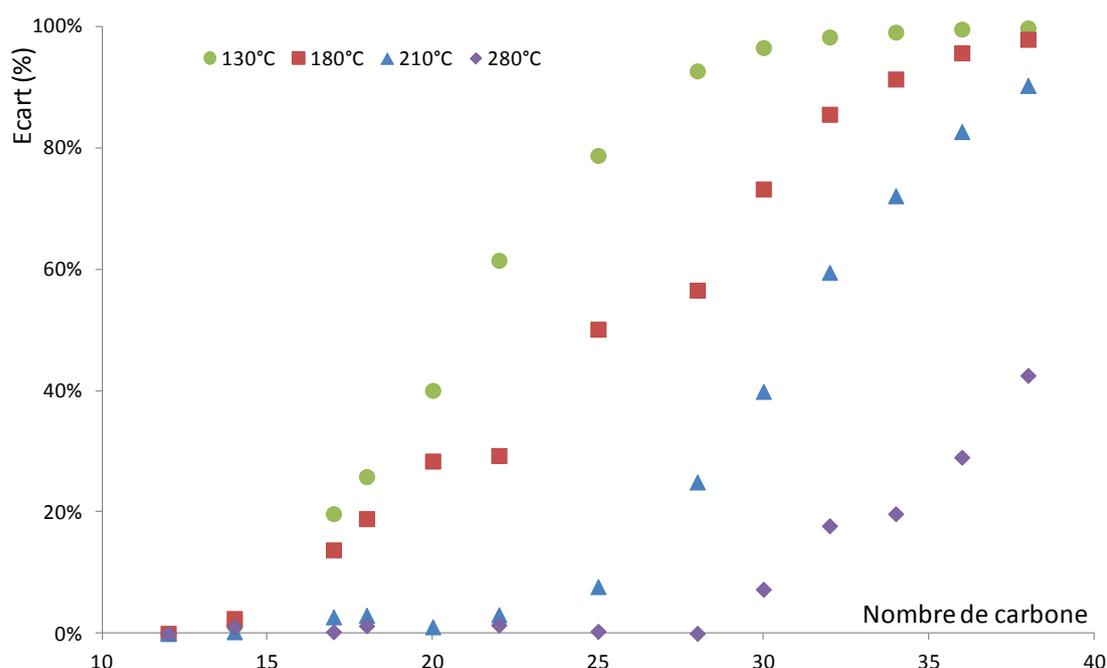


Figure 26 : Écart (%) entre les masses pesées et masses obtenues par analyse en fonction du nombre de carbone ; référence : n-C12

La même étude (dans les mêmes conditions analytiques) a été effectuée pour les alcanes légers avec comme composé de référence le n-C7 à des températures de chambre de vaporisation de 180°C et 210°C. Les températures inférieures à 180°C n'ont pas été étudiées de crainte de vaporiser partiellement l'échantillon lors de son entrée dans la vanne. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Masses déterminées et écarts calculés des composés de la solution synthétique « légère » pour deux températures de la chambre de vaporisation de la vanne HPLIS

Alcanes	Température de la chambre de vaporisation de HPLIS			
	180°C		210°C	
	m _{dét} (mg)	écart	m _{dét} (mg)	écart
n-C12	47,9	5%	49,0	3%
n-C11	53,0	3%	53,1	2%
n-C10	49,0	3%	48,9	3%
n-C8	48,8	2%	48,9	2%
n-C7	61,8	référence	61,8	référence

Pour ces alcanes légers, dans le domaine exploré, la température de la chambre de vaporisation n'a pas d'influence : les écarts restent inférieurs à 5%. L'injection est effectuée sans discrimination.

III.1.3. Étude de l'efficacité

L'étude du nombre de plateaux a été menée sur le mélange « lourd », en isotherme et dans deux solvants de volatilité différente (toluène & chloroforme). Le graphique ci-dessous, Figure 27, illustre la variation du nombre de plateaux observé en fonction du temps de rétention des composés lors de l'utilisation de ces deux solvants lors d'une injection à la seringue avec passeur automatique.

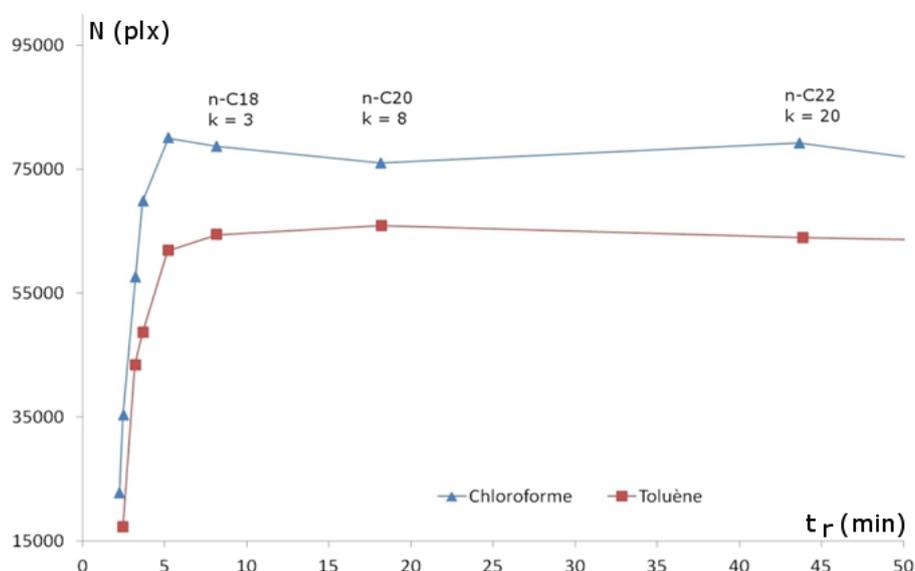


Figure 27 : Comparaison de l'efficacité entre deux solvants (chloroforme et toluène) suite à une injection seringue

Il apparaît que l'utilisation d'un solvant volatil comme le chloroforme est favorable à la vaporisation de l'échantillon. Il en résulte une efficacité sensiblement plus élevée que dans le cas d'une utilisation du toluène. Notons ici que l'efficacité maximale théorique de ce système analytique est de 93000 plateaux théoriques. Le débit de split a une influence sur cette efficacité : travailler avec un split faible (comme dans cette étude) permet d'obtenir des aires de pics chromatographiques plus importantes au détriment de l'efficacité.

Le choix du solvant étant fait sur ce critère, nous comparons à présent l'efficacité obtenue avec la vanne HPLIS, Tableau 10 :

Tableau 10 : Comparaison des efficacités mesurées lors de l'utilisation d'un injecteur seringue et de la vanne HPLIS pour les deux solvants étudiés

Type d'injection	N mesuré (Chloroforme)	N mesuré (Toluène)
Seringue (passeur auto.)	78000	65000
HPLIS	75000	40000

Ces expériences, menées dans les mêmes conditions analytiques, permettent de montrer qu'en utilisant le chloroforme comme solvant, l'efficacité obtenue avec la vanne HPLIS est identique à celle obtenue avec une injecteur seringue automatique. La hauteur équivalente à un plateau théorique déterminée expérimentalement est de 0,40 mm (Relation 6).

III.1.4. Conclusion – vanne HPLIS :

Une chambre d'injection plus chaude diminue sensiblement la discrimination des composés lourds lors de l'injection par la vanne HPLIS. L'analyse des composés légers (n-C7 à n-C12) permet de montrer qu'un chauffage supérieur à 210°C de la chambre d'injection n'est pas nécessaire lorsque l'échantillon ne contient pas de composé plus lourds que le n-C12.

Si le nombre de plateaux obtenu avec la vanne HPLIS reste inférieur à celui obtenu avec une injection seringue pour le solvant toluène, l'efficacité chromatographique est du même ordre de grandeur pour l'injection seringue et l'injection HPLIS à condition d'utiliser un solvant volatil tel que le chloroforme.

III.2. Résultats obtenus avec la vanne HPLI

III.2.1. Expériences préliminaires

Les essais menés avec la vanne HPLI sur des solutions de concentrations voisines de celles réalisées pour l'étude de la HPLIS (environ 500 ppm_w) n'a pas permis l'observation de pic chromatographique avec des aires suffisamment importantes. Le débit du gaz auxiliaire permettant la circulation du fluide à analyser dans la boucle semble trop important et augmente artificiellement le split, ce qui a pour effet de diluer le volume échantillon déjà très réduit (0,06 ou 0,5 µL selon le modèle). Nous avons tenté de réduire le split de l'injecteur, cela a mené à une dérive importante de la ligne de base, Figure 28.



Figure 28 : chromatogramme obtenu avec vanne HPLI ; rapport de split 1:5

Ce système d'injection ne semble pas adapté à l'étude d'analytes peu concentrés. De plus, une étude menée par l'IFP-EN a montré que les limites de la vanne ont été atteintes lorsque le n-C28 a été étudié (ce dernier n'a pas été élué) et que l'efficacité mesurée est 24% inférieure à ce que permet d'obtenir une injection seringue. En revanche, la vanne HPLI a permis d'étudier des coupes légères injectées sans dilution (GPL et essence par exemple) (16).

III.2.2. Conclusion – vanne HPLI

La vanne d'injection HPLI en l'état ne permet pas l'étude des alcanes lourds dilués car les pics sont trop petits pour être quantifiables. Il faudrait mener des tests supplémentaires en installant un débitmètre sur le gaz auxiliaire afin d'étudier l'influence de son débit. Des solutions plus concentrées n'ont pas pu être synthétisées à cause des phénomènes d'insolubilité des paraffines lourdes. Pour l'ensemble de ces raisons, la vanne HPLI n'a pas été retenue pour la suite des travaux, les spécifications qu'elle présente sont trop éloignées du cahier des charges.

III.3. Résultats obtenus avec la vanne ROLSI

La vanne ROLSI est déclinée sous quatre versions dont chacune d'elle est adaptée à une gamme de pression tel qu'indiqué dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Versions de ROLSI et plages de pressions correspondantes

Version ROLSI	Plage de pression (bar)
Standard	3-15
Prime	3-80
Premium	80-300
Haute Pression	300-800

L'étude a été réalisée avec la version *Prime* car ce modèle permet de travailler dans le domaine de pression proposé dans le cahier des charges du FUI INNOVAL.

Le montage est dit déporté car la vanne ROLSI, placée sur un support compatible NeSSI, possède une ligne de transfert d'environ 80 cm reliant la sortie de la vanne à la tête de la colonne analytique, Figure 29.

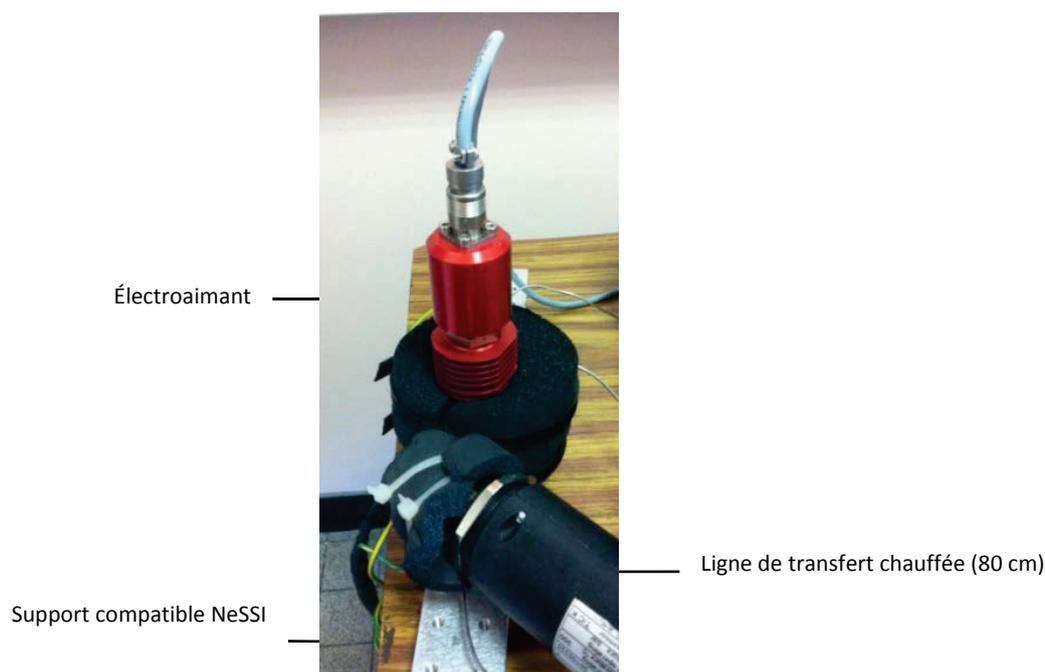


Figure 29 : Photographie de la vanne ROLSI en configuration déportée

Cette ligne chauffée (jusqu'à 250°C) et calorifugée, doit être balayée par le gaz vecteur à un débit minimum de 5 mL.min⁻¹ afin d'assurer le bon transport des analytes et de travailler dans le domaine de débit imposé par l'utilisation d'une colonne macrobore. Un débit plus important dégraderait sensiblement la qualité de la séparation des analytes (21). Ce montage ne permet pas l'utilisation d'un système de division de l'échantillon ni l'utilisation d'une colonne capillaire. L'injection réalisée dans ces conditions s'apparente à un mode « splitless ».

III.3.1. Étude de la discrimination – montage déporté

Les conditions analytiques utilisées pour l'étude de la discrimination sont répertoriées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Conditions analytiques utilisées pour l'étude de la vanne ROLSI en montage déporté

Colonne Analytique	Nature	BPX-1
	Géométrie (m/mm/ μ m)	10/0,53/2,65
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	5
Four	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	50 - 1
	Rampe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	40
	Température finale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	320 - 10
Injecteur	Type	VIL
	Ratio Split	-
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	180-220-250
	Température ligne de transfert ($^{\circ}\text{C}$)	320 $^{\circ}\text{C}$
Détecteur	Type	FID
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	320
	Make-Up ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	-

La solution étudiée est un mélange d'alcane linéaires allant du n-C10 au n-C22 dissous dans le chloroforme. La composition de la solution est donnée dans le Tableau 13. La masse de solvant ajoutée est de 165,0 g.

Tableau 13 : Composition de la solution d'étude pour évaluation de la vanne ROLSI

Alcane	Masse (mg)	Concentration (ppm_w)
n-C22	59,1	358,2
n-C20	49,7	301,2
n-C19	48,4	293,3
n-C18	48,1	291,5
n-C17	49,7	301,2
n-C15	51,2	310,3
n-C14	51,2	310,3
n-C13	55,8	338,2
n-C12	48,2	292,1
n-C12	51	309,1
n-C10	46,3	280,6

Comme pour les deux vanne précédentes, l'étude de la discrimination a été réalisée à l'aide d'un chromatographe 7890A équipé d'un injecteur « on-column ». Afin de vérifier la bonne composition de la solution, le traitement des données par la Relation 10 a montré que les rapports des aires sont identiques aux rapports des masses dans ces conditions analytiques en prenant le n-C12 comme référence. La Figure 30 représente un chromatogramme issu d'une injection avec la vanne ROLSI.

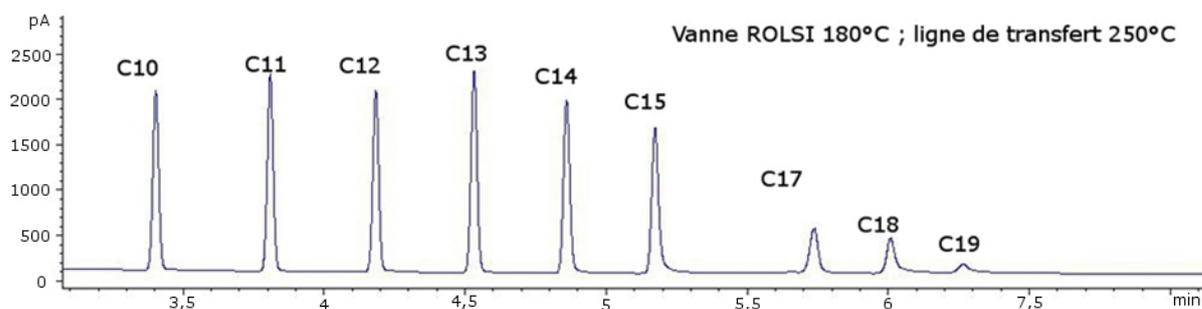


Figure 30 : Chromatogramme typique obtenu lors d'une injection avec ROLSI en montage déporté

La discrimination à l'injection a été étudiée à partir de cette même solution synthétique pour des températures de la chambre de vaporisation allant de 180°C à 250°C. Notons ici qu'un ventilateur supplémentaire a été mis en place afin d'assurer un refroidissement efficace de la partie électrique du corps de la vanne. Si la discrimination des composés légers (< n-C15) reste correcte, il en va autrement pour les composés plus lourds, Figure 31.

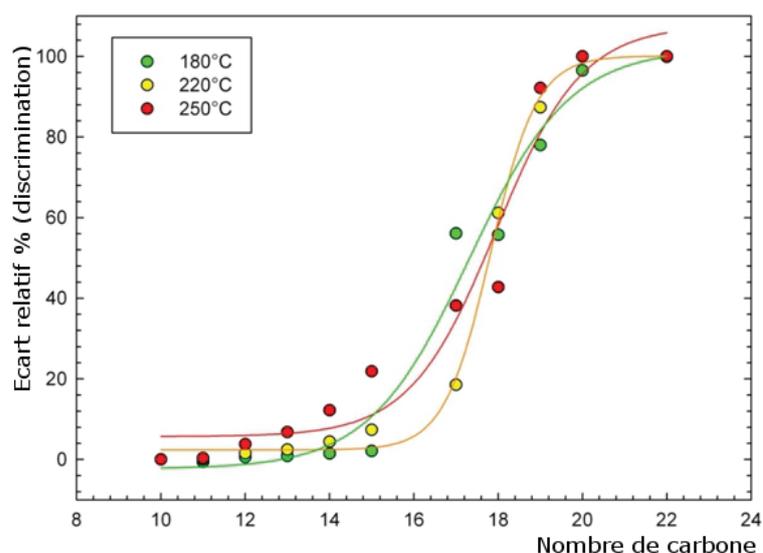


Figure 31 : Discrimination à l'injection avec la vanne ROLSI en montage déporté

La discrimination est, dans ce type de montage, identique quelque soit la température de la chambre d'injection de la vanne ROLSI. Les composés les plus lourds subissent une adsorption durant leur trajet dans la ligne de transfert et ne sont pas acheminés jusqu'à la colonne analytique : ils restent donc indétectables tandis que les composés de masse intermédiaire (n-C15 à n-C19) ne sont pas quantifiables à cause d'une répétabilité médiocre au fil des injections. La ligne de transfert est responsable de ces limitations.

III.3.2. Adaptation de la vanne ROLSI en montage direct

Afin de faire face aux problèmes que nous rencontrons avec la ligne de transfert, nous avons réalisé un support permettant à la vanne ROLSI d'être fixée directement sur l'injecteur Split/Splitless du chromatographe, Figure 32.

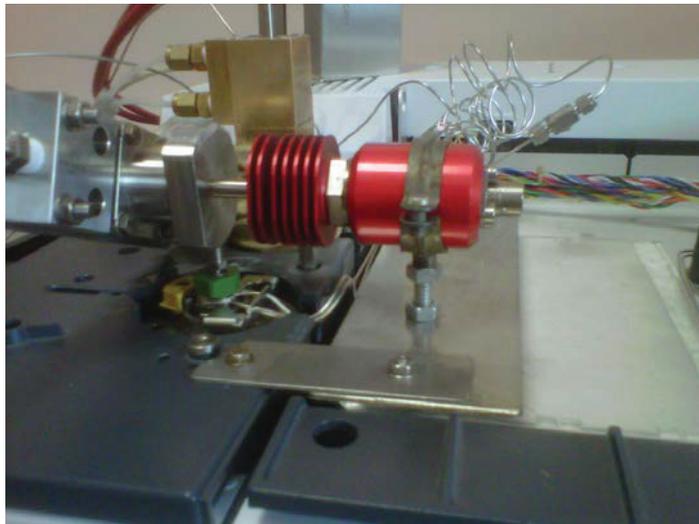


Figure 32 : Photographie de la vanne ROLSI (premier plan) en montage direct sur l'injecteur du chromatographe

Cette modification a permis de :

- s'affranchir de la ligne de transfert qui limite les performances de l'injection,
- disposer des avantages d'un injecteur split,
- pouvoir utiliser des géométries de colonnes autres que du macrobore.

Cette modification a été réalisée en adaptant une aiguille en sortie de vanne, plongeant directement dans le liner de l'injecteur split/splitless. L'aiguille plongeant de façon permanente dans l'injecteur, il est nécessaire que la vanne soit traversée par un gaz

auxiliaire de même nature que le gaz vecteur à un débit suffisant pour que la pression dans l'injecteur soit maintenue tout au long de l'analyse chromatographique. Le débit de gaz auxiliaire est contrôlé par un débit-mètre massique Bronkhorst. De plus, l'insert utilisé doit être compatible avec l'injection d'échantillon gazeux (le liquide est déjà vaporisé dans la chambre de vaporisation de la vanne ROLSI). Nous avons donc étudié dans un premier temps l'effet du type de liner utilisé, puis l'influence du débit de gaz auxiliaire avec le liner sélectionné.

Au vue des possibilités offertes par ce nouveau type de montage, nous avons changé de type de colonne ainsi que les conditions analytiques, Tableau 14.

Tableau 14 : Conditions analytiques utilisées pour évaluer la vanne ROLSI en montage direct

Colonne Analytique	Nature	HP-5
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/0,25
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit (mL.min ⁻¹)	1,4
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	50 - 1
	Rampe (°C.min ⁻¹)	40
	Température finale (°C) - durée (min)	320 - 10
Injecteur	Type	VIL
	Ratio Split	1 : 10
	Température (°C)	220
	Température ROLSI (°C)	220
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	-

Ces conditions analytiques seront conservées pour l'ensemble des expériences, sauf indication contraire.

III.3.3. Étude de l'influence du liner et du débit du gaz auxiliaire

A débit de gaz auxiliaire fixé à $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, nous avons étudié le retour à la ligne de base du solvant en fonction de la nature du liner. Plusieurs injections successives de chloroforme ont été réalisées et ont donné lieu aux chromatogrammes de la Figure 33. L'ensemble des injections a été réalisé avec le gaz vecteur hélium à un débit de $1,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, l'injecteur du CPG à 280°C et un ratio de split 1:10.

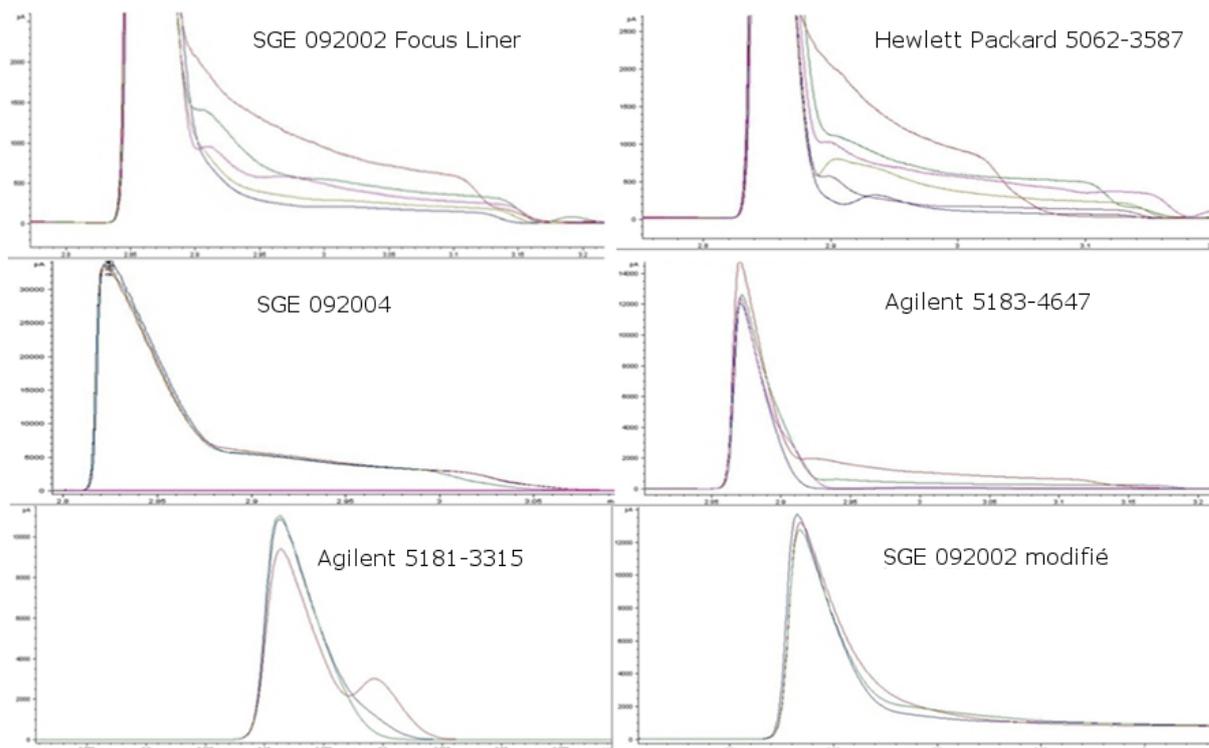


Figure 33 : Extraits de chromatogrammes obtenus suite à une injection de solvant en fonction du liner

Bien qu'aucun des inserts présentés et évalués ne soit idéal, le modèle Agilent 5181-3315 (qui ne possède pas de filtre, et qui présente un étranglement à chacune de ses extrémités) semble être celui qui permet de s'approcher au maximum de la qualité d'injection seringue (Figure 34). L'étude a permis de montrer que les inserts avec filtre en laine de roche ne sont pas adaptés à l'injection d'échantillons avec la vanne ROLSI, très probablement à cause de phénomènes d'adsorption.

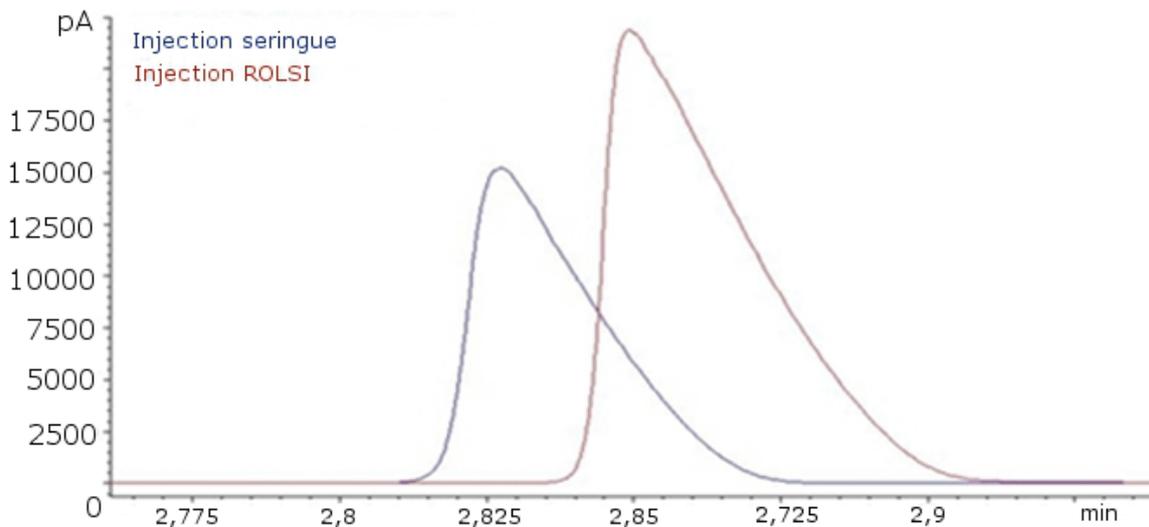


Figure 34 : Superposition de chromatogrammes obtenus lors d'une injection seringue et d'une injection avec la vanne ROLSI (insert Agilent 5181-3315)

L'ensemble des études qui suivent seront réalisées avec un insert Agilent 5181-3315. Le débit du gaz auxiliaire a également été étudié. Celui-ci assure le transport de l'échantillon depuis la chambre de vaporisation de la vanne ROLSI jusqu'à l'injecteur du chromatographe. Les débits compris entre 5 et 50 mL.min⁻¹ ont été étudiés, Figure 35.

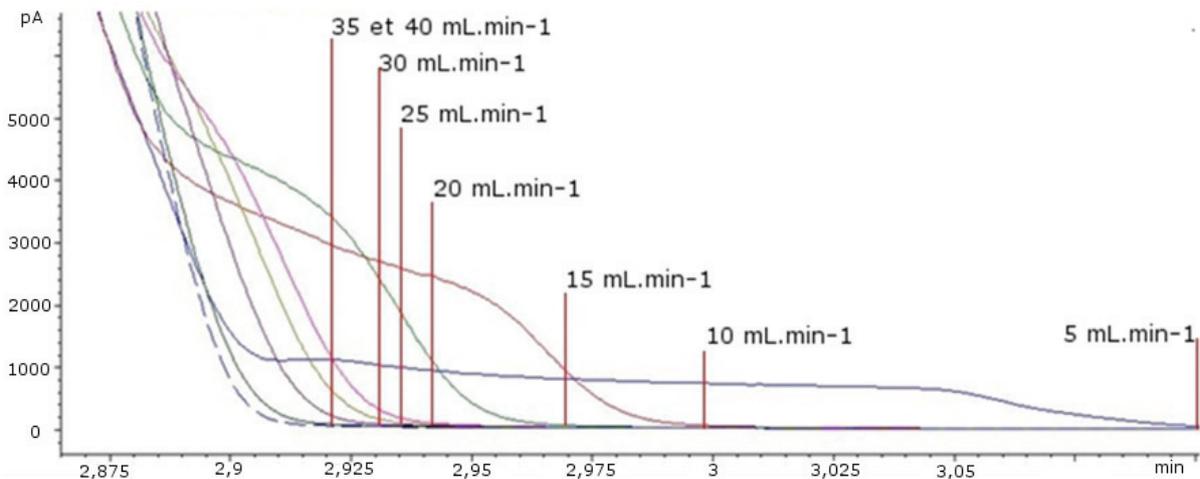


Figure 35 : Observation du retour à la ligne de base en fonction du débit de gaz auxiliaire

On observe que plus le débit de gaz auxiliaire est important, plus le retour à la ligne de base est rapide. Ce résultat s'explique par le fait que l'échantillon est introduit de façon plus spontanée dans l'injecteur et que le volume du liner est balayé plus rapidement. L'effet est moins marqué au-delà de 40 mL.min⁻¹.

III.3.4. Étude de la répétabilité

La répétabilité de la vanne ROLSI a été étudiée de façon parallèle à celle de la vanne HPLIS. La solution et le montage expérimental sont en tous points identiques. Les données obtenues sont récapitulées dans le Tableau 15 pour une pression d'échantillonnage de 50 bars.

Tableau 15 : Données statistiques relatives à la vanne ROLSI – 50 bars

Réplique \ n-Cx	8	10	11	12	13	14	15	16
1	5108	4488,7	5219	5147,1	4859,8	5023,5	4722,4	4651,7
2	5143,3	4519,7	5258,2	5195,1	4902,6	5065,9	4765,5	4699
3	5054,2	4465,3	5189,5	5128,9	4847,9	5012,4	4722,8	4660,6
4	4961,9	4367,5	5089,9	5025	4747,9	4898,8	4606	4551
5	5063,6	4479,3	5208,1	5142,6	4857,4	5028,9	4738	4653,5
6	5040,5	4445,4	5178,1	5114,3	4816	4972,9	4668,4	4595,4
Moyenne	5061,9	4461,0	5190,5	5125,5	4838,6	5000,4	4703,9	4635,2
σ	62,1	52,1	56,5	56,3	52,4	58,1	57,4	52,9
CV	1,2%	1,2%	1,1%	1,1%	1,1%	1,2%	1,2%	1,1%

L'incertitude de la réponse est estimée à 45 unités d'aire, soit 1%, Relation 5, pour un risque bilatéral de 10%.

Notons ici, que la stabilité de la pression d'échantillonnage est un paramètre critique sur la répétabilité des surfaces mesurées.

III.3.5. Discrimination à l'injection - montage direct

Afin d'évaluer la discrimination à l'injection, une solution synthétique dont la composition est présentée dans le Tableau 16 a été préparée et validée par une série de trois injections en mode on-column.

Tableau 16 : Composition de la solution utilisée pour l'étude de la vanne ROLSI en montage direct

Composé	Concentration (ppm _w)
n-C36	184,9
n-C34	189,5
n-C32	189,5
n-C29	195,7
n-C28	187,4
n-C26	186,8
n-C25	178,4
n-C23	183,1
n-C19	181,5
n-C17	166,3
n-C15	161,4
n-C13	205,2

L'étude de la discrimination de cette solution a été évaluée, en utilisant successivement les relations 10 et 11 (chap. II) à partir des résultats moyens obtenus sur trois injections, Figure 36.

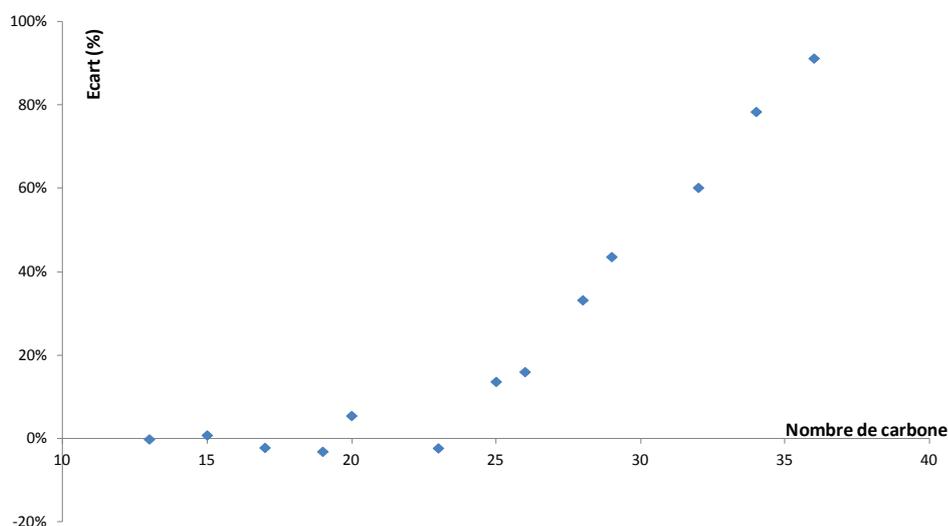


Figure 36 : Discrimination à l'injection – vanne ROLSI en montage direct

Cette étude montre que le montage direct permet à la vanne ROLSI de vaporiser des composés allant jusqu'au n-C25 avec une discrimination quasi-négligeable. L'observation des composés plus lourds reste possible, contrairement au montage déporté qui était limité au n-C20, comme l'indique le Tableau 17.

Tableau 17 : Données statistiques expérimentales relatives à la vanne ROLSI

Alcanes	Aire moyenne (pA.s) (3 injections)	σ	CV
n-C36	36,8	18,0	49%
n-C34	93,3	17,8	19%
n-C32	172,3	37,2	22%
n-C29	252,2	34,6	14%
n-C28	286,2	23,2	8%
n-C26	358,8	10,5	3%
n-C25	352,2	9,4	3%
n-C23	435,5	15,4	4%
n-C20	318,5	12,0	4%
n-C19	432,8	11,0	3%
n-C17	388,7	13,1	3%
n-C15	366,1	28,2	8%
n-C13	470,0	15,0	3%

Le coefficient de variation observé pour les composés plus lourds que le n-C28 est supérieur à 10%. Cela traduit une vaporisation difficile et peu répétable de ces composés.

III.3.6. Relation Pression-Quantité injectée

Au vu du mode de fonctionnement de la vanne ROLSI, il est évident que la quantité injectée est dépendante de la pression du liquide échantillon. Afin d'évaluer l'impact de la pression sur la quantité injectée, nous avons réalisé une série d'injections dans des conditions analytiques identiques, à l'exception de la pression d'échantillonnage, Figure 37. Celle-ci est contrôlée par le débit de la pompe HPLC et nous l'avons faite varier de 16 à 75 bars. Ce domaine est suffisamment large pour couvrir la gamme de pressions utilisées sur les procédés industriels en ligne. Seuls les composés présentant une bonne répétabilité (< n-C16) ont été étudiés. La vanne HPLIS, montée en série avec la vanne ROLSI, a été by-passée lorsque nous avons dépassé la pression de 40 bars.

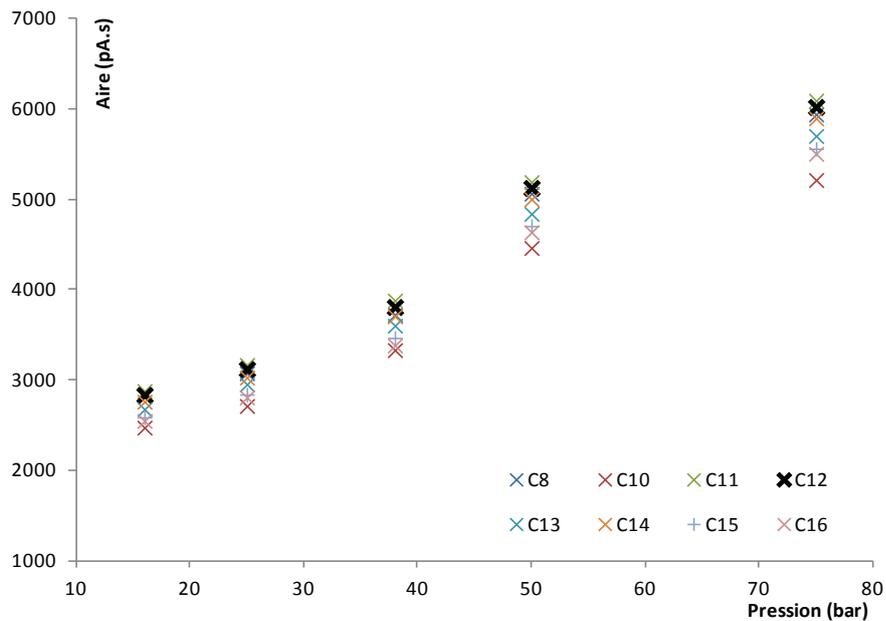


Figure 37 : Représentation graphique de l'augmentation de la quantité injectée en fonction de la pression d'échantillonnage – vanne ROLSI

Les résultats présentés dans la Figure 37 sont issus des aires moyennes sur trois injections consécutives dans des conditions analytiques strictement identiques. L'analyse des données recueillies montre une augmentation moyenne de la quantité injectée de 1,9% pour une augmentation de la pression de 1 bar, Relation 12.

$$\Delta A = \left(\frac{A_{P2} - A_{P1}}{A_{P1}} \right) \times 100 \quad \text{Relation 12}$$

avec A_{P2} et A_{P1} les surfaces des pics chromatographique pour un composé donné, $P1$ et $P2$ les pressions du liquide échantillon ; $P2 > P1$.

Cette augmentation de la quantité injectée est identique quelque soit le composé observé, ce qui signifie que la solution injectée est de même composition dans ce domaine de pression. Pour des raisons de simplicité de lecture, les erreurs sur les surfaces ne sont pas indiquées sur le graphique précédent. L'incertitude absolue sur les surfaces est de 32 pA.s (Relation 5).

III.3.7. L'efficacité N

La qualité d'une analyse par chromatographie dépend de la capacité du système analytique à séparer les composés les uns des autres. Cette notion se quantifie par l'efficacité chromatographique notée N et qui s'exprime en nombre de plateaux théoriques. Déterminer H (Hauteur équivalente à un plateau théorique, aussi notée HEPT) permet de s'affranchir de la longueur de la colonne utilisée. La connaissance de la hauteur équivalente à un plateau théorique suffit à connaître la capacité du système à éluer des composés dans une fenêtre temporelle donnée.

Rappelons que $H_{\min} = d_i$ (Relation 8) et $k = \frac{t_r}{t_m}$ (Relation 9)

Avec H_{\min} la hauteur équivalente à un plateau théorique minimale que l'on peut prétendre obtenir avec une colonne de diamètre interne d_i .

Cette étude a été réalisée en utilisant les conditions présentées dans le Tableau 14 excepté la température du four qui a été fixée à 180°C pendant l'étude. Le débit de gaz auxiliaire est de 300 mL.min⁻¹, Figure 38.

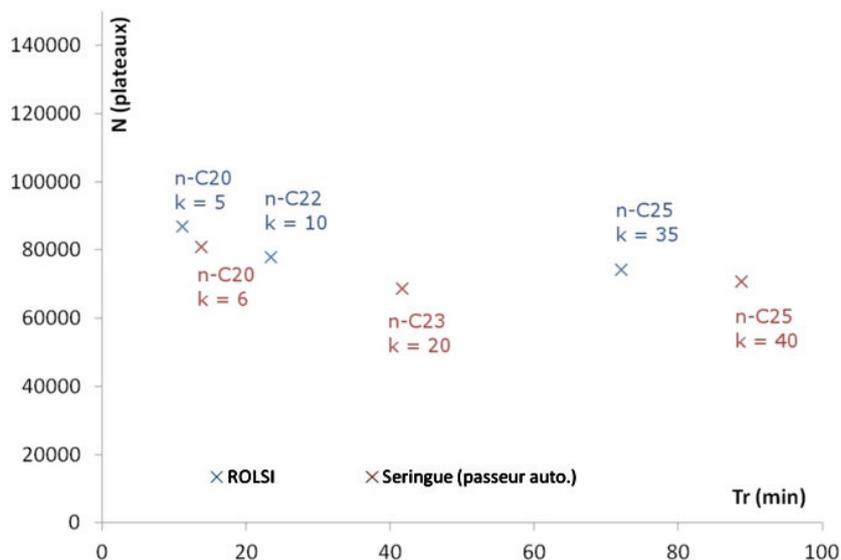


Figure 38 : Nombre de plateaux théoriques déterminés expérimentalement dans le cas d'une injection à la seringue (rouge), puis avec la vanne ROLSI (bleu)

Dans ces conditions, les performances de la vanne ROLSI, en termes d'efficacité, sont similaires à ce que permet d'obtenir une injection à la seringue avec passeur automatique. La hauteur équivalente à un plateau théorique est $H = 0,37$ mm dans les deux cas.

III.3.8. Conclusion – vanne ROLSI

Le montage déporté qui s'est révélé limitant a été abandonné au profit d'un montage direct de la vanne sur le CPG. Ce montage original pour l'analyse de liquide avec la vanne ROLSI permet l'utilisation d'un large choix de colonnes analytiques et de bénéficier des avantages de l'injecteur split/splitless. Dans cette configuration la discrimination à l'injection est grandement diminuée et permet d'analyser le n-C28 avec un coefficient de variation inférieur à 10%. L'efficacité chromatographique N est similaire à ce que permet d'obtenir un injecteur seringue avec passeur automatique, à savoir 80 000 plateaux, ce qui représente plus de 85% de l'efficacité maximale que l'on peut obtenir avec ce type de colonne analytique. Ce résultat est perfectible en augmentant le ratio de split lorsque cela est possible. Enfin, l'augmentation de la quantité injectée est de l'ordre de 2% pour une augmentation de la pression de l'échantillon de 1 bar.

III.4. Améliorations techniques apportées

III.4.1. La vanne HPLIS :

Il est rapidement apparu que les joints d'étanchéité (Figure 16 chap. I) présentaient des signes d'usure prématurée lorsque la vanne est portée à haute température ($\geq 200^{\circ}\text{C}$). Les joints en PTFE présentaient des profils anormaux (Figure 39). Leur usure entraîne des fuites lorsque le circuit d'échantillonnage est sous pression.



Figure 39 : Joint de la vanne HPLIS usagé

Avec ce type de joint, on peut également observer une dépendance du volume injecté en fonction de la pression d'échantillonnage (Figure 40).

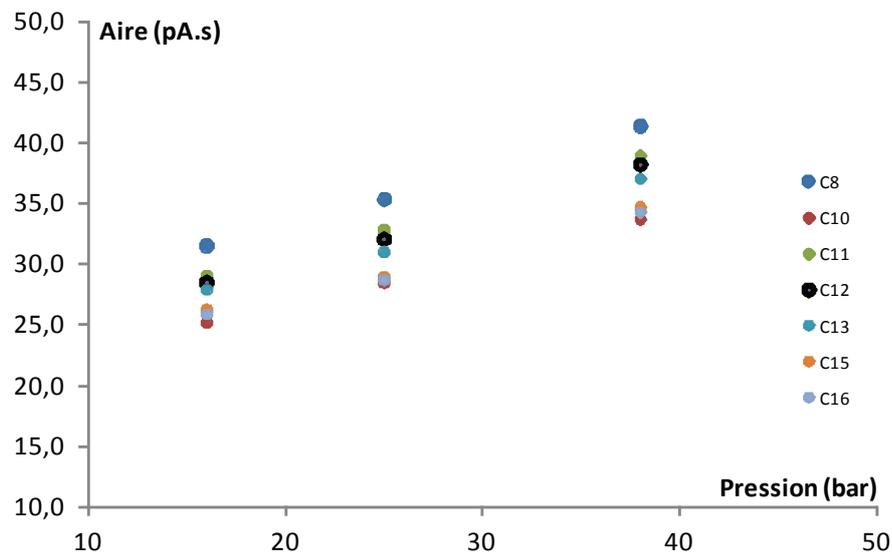


Figure 40 : Évolution de la quantité injectée en fonction de la pression d'échantillonnage – vanne HPLIS avec joints PTFE

On observe sur la figure précédente que la quantité injectée de chacun des composés étudiés (n-C8 à n-C16) augmente avec la pression d'échantillonnage. L'aire croît d'environ 1,50% lorsque la pression augmente de 1 bar, Relation 12. Cette valeur a été déterminée à partir des aires moyennes sur six injections, à chacune des pressions (16, 25 et 38 bars).

Le remplacement de ces joints en PTFE par des joints en PTFE avec une charge de verre a permis deux améliorations intéressantes :

- l'augmentation de la température maximale du corps de vanne (280°C)
- l'indépendance de la quantité injectée et de la pression d'échantillonnage (Figure 41).

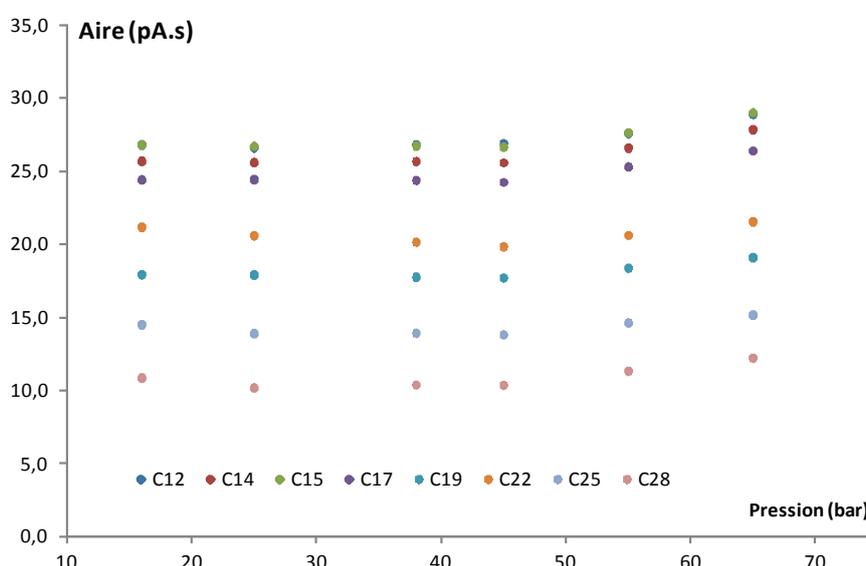


Figure 41 : Évolution de la quantité injectée en fonction de la pression d'échantillonnage, vanne HPLIS avec joint PTFE et charge de verre

Avec ces nouveaux joints, l'analyse de composés plus lourds est possible grâce à un chauffage de la vanne qui peut être plus important. La quantité injectée devient indépendante de la pression d'échantillonnage. En effet, l'erreur de mesure est du même ordre de grandeur que l'augmentation d'aire observée dans le domaine de pression 16-38 bars. Une légère tendance est visible au-delà de 45 bars, bien que minime. Enfin, la durée de vie des joints à charges de verre est plus longue, ce qui en simplifie la maintenance.

III.4.2. La vanne ROLSI

Mise à part la modification majeure apportée au montage de la vanne présentée dans la partie III.3, la vanne ROLSI a elle aussi fait l'objet d'une amélioration relative aux joints d'étanchéité. Le matériau initial est apparu sensible au chloroforme et/ou à ses vapeurs sous pression. On peut facilement observer des coupures dues aux têtes de vis qui sont apparentes sur la partie supérieure de l'embase, Figure 42 à gauche. Afin de remédier à ce problème, nous avons soumis l'idée à EIF-Filtres d'espacer les taraudages de la partie supérieure pour que ces derniers ne soient plus en contact avec le joint intraflow, Figure 42 à droite. A cette occasion, le montage d'un joint en matériau Kalrez a également été effectué. Cette modification mineure a permis d'améliorer la fiabilité de la vanne ROLSI et d'en réduire la maintenance.



Figure 42 : Embase NeSSI équipée du joint " intraflow" usagé (gauche) et partie supérieure de l'embase après usinage correctif (droite)

III.5. Conclusion – Étude des Vannes d'injection de liquides Industrielles

Les vannes d'injection HPLIS, HPLI et ROLSI ont été évaluées en termes de répétabilité, de discrimination à l'injection et d'efficacité chromatographique. A l'exception de la vanne HPLI que nous avons choisi de ne pas étudier plus en détail, les vannes HPLIS et ROLSI sont de bonnes candidates pour le prélèvement, la vaporisation et l'acheminement d'échantillons liquides pour l'analyse par μ -GC. La répétabilité est jugée très bonne (CV de l'ordre de 2% pour HPLIS et inférieur à 4% jusqu'au n-C28 pour ROLSI), et meilleure que celle obtenue avec un passeur automatique dans le cas de la vanne HPLIS. La répétabilité obtenue avec la vanne

ROLSI sur les composés légers, bien que très bonne elle aussi, peut sans doute être encore améliorée si la pression d'échantillonnage est contrôlée avec précision.

La discrimination à l'injection est acceptable pour les deux vanes. Elle est négligeable jusqu'au n-C30 pour la vanne HPLIS puis augmente jusqu'à 42% pour le n-C40. La vanne ROLSI est quant à elle quelque peu moins performante de ce point de vu : la discrimination est négligeable jusqu'au n-C25 pour atteindre 80% pour le n-C34.

L'efficacité mesurée pour ces deux vanes est proche de celle que l'on peut obtenir avec un injecteur automatique et peut être encore améliorée si l'application visée permet de travailler avec un débit de split plus important que 1 :10. Le volume du liner serait alors balayé plus rapidement, assurant un transfert des analytes plus rapide vers la colonne analytique.

Les améliorations portées à ces vanes ont permis d'accroître considérablement les performances de la vanne ROLSI et ainsi de s'affranchir de la ligne de transfert qui limitait la détection des composés plus lourds que le n-C15. Le changement du type de joint, le ré-usinage de la partie supérieure de l'embase NeSSI et la détermination d'un liner adapté à ce type d'injection ont permis à la vanne ROLSI de présenter d'excellentes performances.

Le choix des joints PTFE avec charge de verre pour la vanne HPLIS permet d'injecter un volume constant quelque soit la pression de l'échantillon dans la mesure où celle-ci est suffisamment grande pour que l'échantillon injecté soit représentatif (pas de vaporisation des légers à proximité du piston) mais également pas trop élevée afin d'éviter les risques de fuite (max. 70 bars).

Ces deux vanes désormais évaluées vont faire l'objet d'études de faisabilité sur des solutions d'intérêt industriel (Chapitre V). Il est à noter que, malheureusement, la vanne HPLIS de marque canadienne dont le représentant en France est SRA Instruments, ne sera plus commercialisée. Dans ces conditions, SRA Instruments a pris l'initiative de réaliser une vanne d'injection de liquides nommée OLIS (Qn-Line Injection System) dont la technologie est similaire à celle de la vanne HPLIS. Dans le chapitre IV qui suit, nous évaluerons les performances de cette nouvelle vanne et suivrons les différentes améliorations découlant des tests que nous avons réalisés.

Chapitre IV

Développement de la vanne OLIS

IV. Développement de la vanne OLIS

La société SRA Instruments a développé le système d'injection baptisé OLIS (Qn-Line Liquid Injection System) qui sera le successeur de la vanne HPLIS dont la fabrication par la société canadienne Transcendent est d'ores et déjà interrompue. La technologie du système OLIS est identique à celle présentée pour la vanne HPLIS (Chap. I.4.5), à l'exception près de la présence d'un système de division de l'échantillon intégré. L'union de ces deux parties habituellement distinctes présente un gain de place intéressant dans le cas d'un couplage avec un μ -CPG, Figure 43.

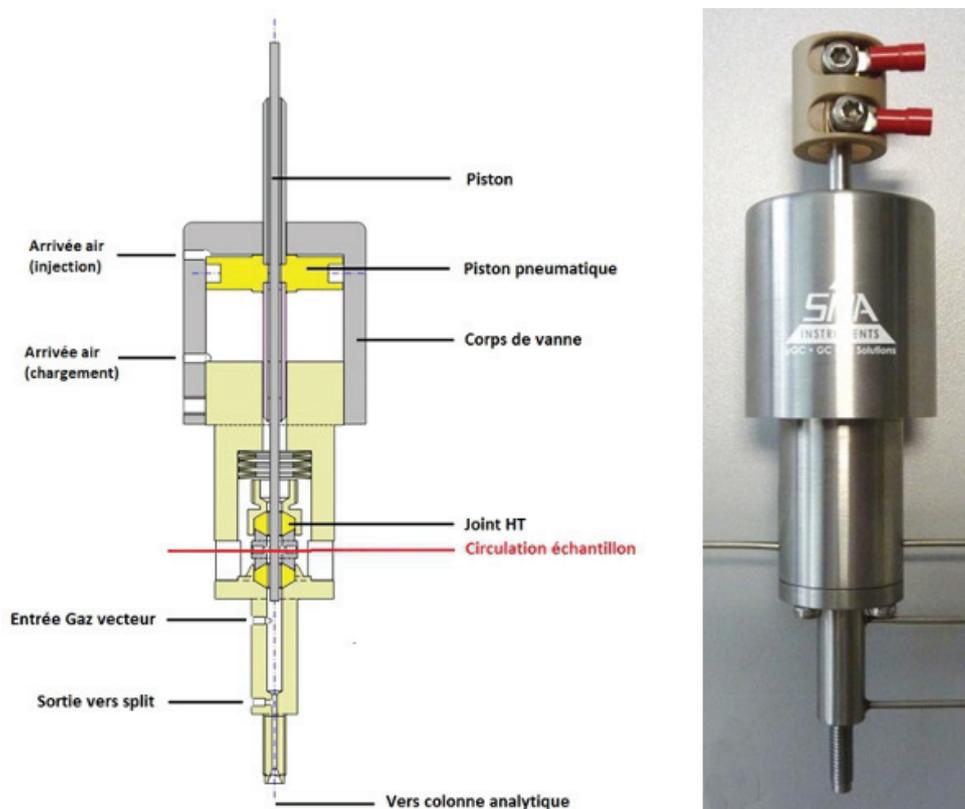


Figure 43 : Schéma de coupe et photographie de la vanne OLIS – position chargement

L'échantillon circule de façon continue et traverse de part en part le corps de la vanne en remplissant le sillon micro-usiné à l'extrémité basse du piston : c'est la position "chargement". Lors de l'injection, le piston descend par le biais d'un actionneur pneumatique. L'échantillon liquide contenu dans le sillon est alors transporté dans la partie basse de la vanne où se situe le système de division de l'échantillon. Cette partie peut être chauffée jusqu'à 300°C. A ce moment là, le chauffage flash de l'extrémité du piston

s'effectue si l'utilisateur l'a activé. Le Tableau 18 indique la correspondance entre la puissance de chauffe de consigne et la température de l'extrémité du piston. La consigne peut être modifiée à l'intérieur du boîtier de commande (de 0% à 100%).

Tableau 18 : Correspondances puissance – température OLIS

Puissance (%)	Température (°C)
20	224
25	251
30	272
35	302
40	305
45	323
50	342
55	356
60	379
65	395

Le flux de gaz vecteur amène l'échantillon qui se trouve en phase gazeuse vers la tête de la colonne analytique. La température de l'injecteur S/SL de la vanne est contrôlée par le logiciel *ChemStation* de la même façon qu'un injecteur S/SL conventionnel. Il en va de même pour le ratio de split. Quatre pistons sont disponibles. Le volume de leur empreinte est compris entre 0,09 μL et 0,36 μL par pas de 0,09 μL . Nous avons travaillé avec le piston 0,09 μL puis le 0,18 μL . Pour l'étude de cette vanne d'injection, nous avons installé la vanne OLIS à la place de la vanne HPLIS. La configuration du banc d'essai restant inchangée, Figure 19.

Comme pour l'évaluation des autres vannes d'injection de liquides, une solution d'alcane linéaires dans le chloroforme a été synthétisée. Cette première solution ne contient que du n-C10 et du n-C12, composés facilement vaporisables, à environ exactement 2800 ppm_w car nous ne souhaitons pas nous confronter ici à l'influence de la température du système d'injection sur la surface des pics chromatographiques.

IV.1. Effet de la pression de l'échantillon

Une série de cinq injections a été effectuée pour chaque pression étudiée. Le domaine étudié est compris entre 15 et 65 bars, par pas de 10 bars. Les conditions analytiques sont présentées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Conditions analytiques utilisées pour observer l'influence de la pression d'échantillonnage sur l'injection par OLIS

Colonne Analytique	Nature	HP-5
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/0,25
Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL.min ⁻¹)	4
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	40 - 1
	Rampe (°C.min ⁻¹)	40
	Température finale (°C) - durée (min)	310 - 1
Injecteur	Type	OLIS
	Volume empreinte (μ L)	0,09
	Ratio Split	1 :10
	Température (°C)	220
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	-

Les données mesurées et calculées sont :

- aires moyennes pour le n-C10 et le n-C12
- écarts-types σ
- coefficients de variation (Relation 1)
- erreurs sur les moyennes (Relation 5)

Un chromatogramme typique est représenté en Figure 44.

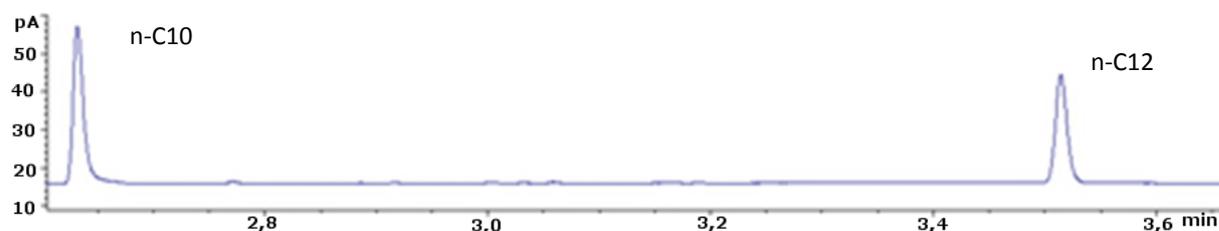


Figure 44 : Extrait d'un chromatogramme typique issu d'une injection du n-C10 et du n-C12 en solution par la vanne OLIS

Le Tableau 20 récapitule les données issues de cette série d'injections.

Tableau 20 : Données issues de l'étude de l'effet de la pression de l'échantillonnage - OLIS

	Pression d'échantillonnage (bar)					
	15	25	35	45	55	65
Aire n-C10 (pA.s)	27,3	27,7	28,6	28,9	29,4	30,5
σ n-C10 (pA.s)	0,8	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3
CV (%)	3,0	0,4	0,7	0,4	0,7	0,9
Incertitude absolue (ΔAire)	1,1	0,2	0,3	0,2	0,3	0,4
Aire n-C12 (pA.s)	20,2	20,5	21,6	21,4	22,0	23,1
σ n-C12 (pA.s)	0,7	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4
CV (%)	3,6	0,8	1,9	1,2	1,2	1,8
Incertitude absolue (ΔAire)	1,0	0,2	0,6	0,4	0,4	0,6

Ces données montrent une augmentation de la quantité injectée très peu dépendante de la pression d'échantillonnage dans la gamme 15 – 65 bars, Figure 45. L'augmentation de la quantité injectée est inférieure à 0,3% pour une augmentation de la pression de 1 bar (Relation 12). Les valeurs des surfaces des pics chromatographiques sont la moyenne d'une série de cinq répliques et les incertitudes sont calculées selon la loi de Student avec un risque bilatéral de 5%.

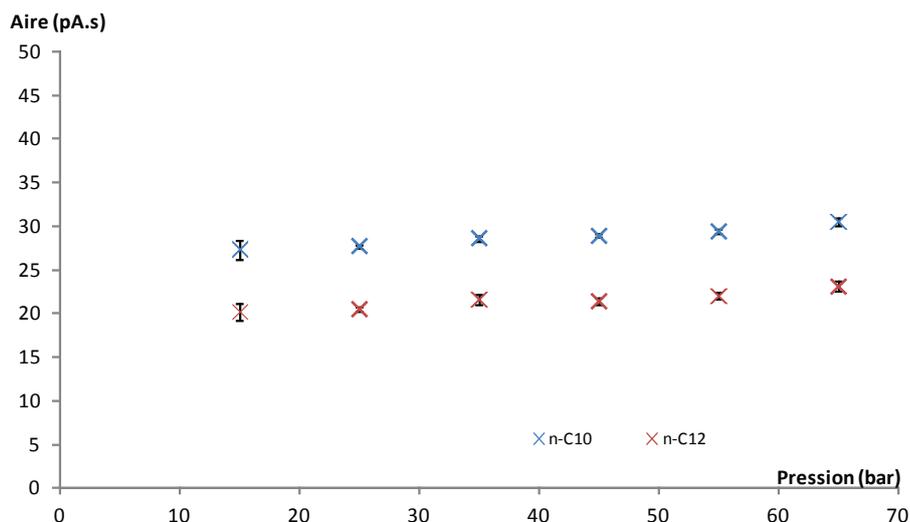


Figure 45 : Représentation graphique de la quantité injectée par OLIS en fonction de la pression d'échantillonnage

Il est à noter que les incertitudes mesurées lors d'un échantillonnage à 15 bars sont supérieures à ce que l'on peut observer à plus haute pression. Cela s'explique par le fait que la solution subit une vaporisation à proximité du piston dans ces conditions analytiques. Le coefficient de variation sur la surface des pics chromatographiques que l'on attend de cette vanne est de l'ordre du pourcent dans ce domaine d'étude.

IV.2. Évaluation de la vanne OLIS

Afin d'étudier plus en détails les performances de la vanne OLIS, une solution d'alcane linéaires à environ exactement 300 ppm_w dans le chloroforme a été synthétisée, Tableau 21. La masse de solvant est d'environ exactement 130 g.

Tableau 21 : Composition de la solution permettant l'étude de la vanne OLIS

Alcanes n-Cx	12	14	15	17	18	20	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
M _{pesée} (mg)	38,1	41,5	39,2	39,9	38,1	41,1	38,8	39,8	38,6	48,8	38,9	40,1	38,8	38,8	39,8	39,0
Conc. (ppm _w)	300	306	299	298	308	299	375	297	306	299	317	293	307	302	320	293

L'analyse en injection on-column de cette solution montre une discrimination proche de 0% pour l'ensemble de ces composés, en prenant le n-C12 comme référence, Figure 46. La

solution peut donc être utilisée pour calculer la discrimination subie lors d'une injection avec la vanne OLIS.

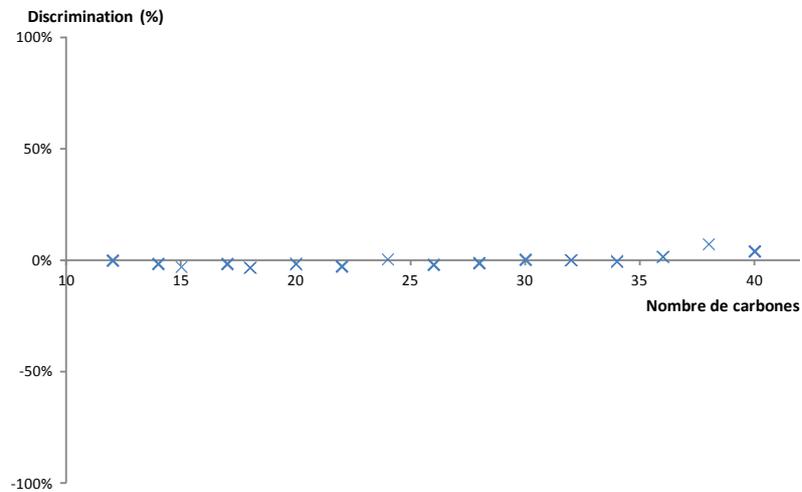


Figure 46 : Chromatogramme issu de l'injection en mode on-column de la solution synthétique utilisée pour l'évaluation de la vanne OLIS

Pour gagner du temps, et pour être dans les conditions d'utilisation de la micro-chromatographie en phase gazeuse, nous avons utilisé le module LTM (Low Thermal Mass) que la société Agilent commercialise. Cet équipement se monte sur la porte du four du chromatographe et contient la partie électronique (régulation de température) ainsi qu'une colonne analytique pouvant être chauffée jusqu'à $1200^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, Figure 47.



Figure 47 : Chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890A équipé d'un système LTM comportant deux modules

C'est l'utilisation d'une résistance chauffante en contact avec la totalité de la longueur de la colonne analytique (et d'un thermocouple de même géométrie) qui permet cette performance. Le refroidissement de la colonne en quelques secondes est assuré par deux ventilateurs situés sous le module.

Le four du chromatographe est quant à lui utilisé pour tenir à température suffisante les capillaires en silice vierge assurant le transport de l'injecteur vers l'entrée du LTM, et de la sortie du LTM vers le détecteur. Afin d'éviter une condensation des analytes dans ces connecteurs, il est important de les maintenir à une température supérieure ou égale à la température maximale atteinte pour l'analyse de l'échantillon. Il est rarement nécessaire de travailler avec des rampes de températures supérieures à $400^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour un retour vers une utilisation conventionnelle du chromatographe, il suffit de désactiver le système LTM dans le programme ChemStation et de remonter une colonne analytique conventionnelle.

L'installation du module LTM a permis d'effectuer des analyses en moins de dix minutes. La durée de cycle est de l'ordre de trente minutes lorsqu'une colonne capillaire conventionnelle est utilisée. Les conditions analytiques utilisées sont décrites dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Conditions analytiques utilisées pour l'étude de la vanne OLIS

Colonne Analytique	Nature	DB-1 (apolaire)
	Géométrie (m/mm/ μm)	5/0,1/0,12
Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	1,1
Four	Température initiale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	40 - 1
	Rampe ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	150
	Température finale ($^{\circ}\text{C}$) - durée (min)	310 - 5
Injecteur	Type	OLIS
	Volume empreinte (μL)	0,18
	Ratio Split	1 : 15
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	300
Détecteur	Type	FID
	Température ($^{\circ}\text{C}$)	320
	Make-Up ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)	-

Les chromatogrammes issus de ces injections ont une allure anormale : les composés légers ont une aire plus faible que les composés intermédiaires. Cela nous mène à une discrimination que nous appelons "négative", c'est-à-dire que ce sont les composés légers qui subissent un mauvais acheminement vers la colonne analytique, Figure 48.

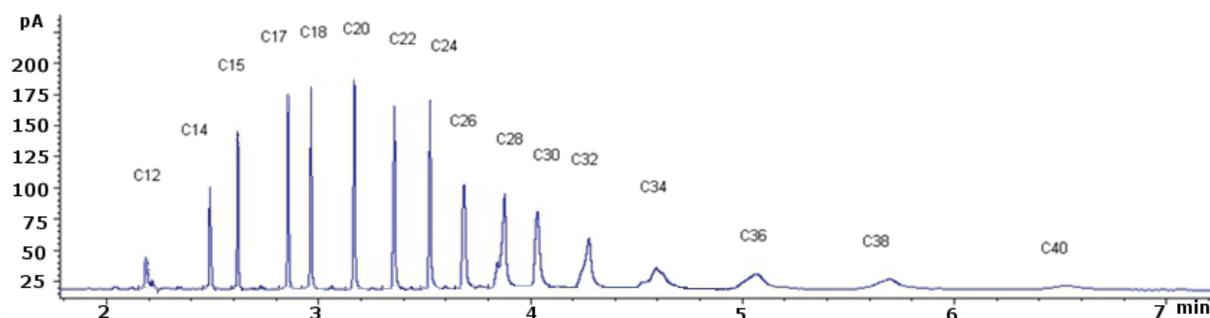


Figure 48 : Chromatogramme issu d'une injection d'une solution d'alcane en solution dans CHCl_3 – vanne OLIS

La préparation de la solution étant mise hors de cause, il est nécessaire de déterminer l'origine de cette allure anormale. La façon de résoudre ce problème est d'établir un plan d'expériences dont les facteurs étudiés sont les paramètres physiques sur lesquels l'utilisateur a la main. La réponse observée sera l'écart relatif mesuré entre les aires du n-C17 et du n-C12.

IV.3. Mise en place et réalisation d'un plan d'expériences

Le plan d'expériences est utilisé pour déterminer l'impact des facteurs étudiés sur une réponse Y. Celle-ci est choisie de façon à quantifier le phénomène observé. Dans notre cas, la réponse mesurée sera :

$$Y = 100 \times \frac{|A(n-C17) - A(n-C12)|}{A(n-C12)}$$

Avec $A(n-C17)$ et $A(n-C12)$ les surfaces des pics chromatographiques des composés n-C17 et n-C12 respectivement.

Nous souhaitons que cette réponse soit la plus petite possible. Cela signifierait que le rapport des aires entre le n-C17 et le n-C12 est identique à celui de leurs masses, pour la solution étudiée.

Les paramètres jugés à priori influents sur cette réponse sont :

- Le ratio de split (1)
- La température de la vanne OLIS (2) – en degré Celsius (°C)
- La pression de l'échantillon (3) – en bar (bar)
- L'enfoncement de la colonne analytique dans la vanne (4) – en millimètre (mm)

Le domaine d'étude de ces paramètres est indiqué dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Facteurs et domaines étudiés lors du plan d'expériences

Facteurs étudiés	Niveau -1	Niveau 0	Niveau +1
Ratio de Split (1)	1/5	1/12	1/30
Température d'OLIS (°C) (2)	180	230	280
Pression de l'échantillon (bar) (3)	20	40	60
Enfoncement de la colonne (mm) (4)	16	28	40

Le ratio de split et la température de la vanne d'injection sont contrôlés par le logiciel ChemStation. La pression d'échantillonnage est la résultante du débit et de la perte de charge utilisés. L'enfoncement de la colonne analytique dans la partie inférieure de la vanne OLIS correspond à la longueur de colonne située en amont de la base de l'écrou qui sert à connecter la colonne analytique sur la vanne OLIS.

Nous choisissons de réaliser un plan d'expériences complet de type 2^4 , soit seize essais. Chaque essai sera la moyenne de trois mesures. Les points au centre seront les essais n°17 à n°20 et servent à obtenir une estimation de l'erreur expérimentale, et la validation éventuelle d'un modèle supposé linéaire.

Un plan d'expériences complet permet également de déterminer l'impact des interactions sur la réponse, Tableau 24.

Tableau 24 : Matrice d'expérimentations et réponses obtenues

Essai n°	Facteurs				Interactions												Y
	X1	X2	X3	X4	X12	X13	X14	X23	X24	X34	X123	X124	X134	X234	X1234		
	Ratio split	Température OLIS	Pression	Colonne	Ratio*Γ°C	Ratio*P	Ratio*col	T°C*P	T°C*col	P*col	ra*Γ°C*P	ra*Γ°C*col	ra*P*col	T°C*P*col	ra*Γ°C*P*col		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	10,71	
2	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	0,74	
3	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	118,61	
4	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	121,43	
5	1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	6,41	
6	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	17,90	
7	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	36,07	
8	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	14,04	
9	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	7,41	
10	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	20,84	
11	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	16,57	
12	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	82,82	
13	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	1	43,15	
14	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	57,60	
15	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	75,00	
16	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	61,48	
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,43	
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11,51	
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8,40	
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	14,17	

La matrice d'expériences est obtenue en inscrivant les valeurs expérimentales à la place des valeurs codées. Les interactions n'y figurent pas. Cette matrice est en quelques sortes le guide des expériences à réaliser et n'est pas directement utilisée pour l'interprétation des résultats, Tableau 25.

Tableau 25 : Matrice d'expériences issue de la matrice d'expérimentations

	X1	X2	X3	X4	Y
Essai n°	Ratio split	température OLIS (°C)	Pression (bar)	Colonne (mm)	Écart C17 à C12 (%)
1	1/30	280	60	40	10,71
2	1/5	280	60	40	0,74
3	1/30	180	60	40	118,61
4	1/5	180	60	40	121,43
5	1/30	280	20	40	6,41
6	1/5	280	20	40	17,90
7	1/30	180	20	40	36,07
8	1/5	180	20	40	14,04
9	1/30	280	60	16	7,41
10	1/5	280	60	16	20,84
11	1/30	180	60	16	16,57
12	1/5	180	60	16	82,82
13	1/30	280	20	16	43,15
14	1/5	280	20	16	57,60
15	1/30	180	20	16	75,00
16	1/5	180	20	16	61,48
17	1/12	230	40	28	11,43
18	1/12	230	40	28	11,51
19	1/12	230	40	28	8,40
20	1/12	230	40	28	14,17

Le traitement de ces données nous permet d'obtenir :

- le poids et le signe de chaque coefficient associé aux paramètres, b_i
- l'estimation de l'erreur expérimentale (points au centre), σ_{exp}
- l'estimation de l'erreur associée au poids des coefficients, σ_{bi}
- la significativité des coefficients b_i (au vue de leurs incertitudes)

A partir de l'ensemble de ces données, on peut corrélérer la réponse Y en fonction de l'état (± 1) des paramètres, tel que :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_{12} + b_{13}X_{13} + b_{14}X_{14} + b_{23}X_{23} + b_{24}X_{24} + b_{34}X_{34} + b_{123}X_{123} + b_{124}X_{124} + b_{234}X_{234} + b_{1234}X_{1234}$$

Le Tableau 26 indique la valeur des coefficients b_i déterminés à partir de la matrice d'expériences :

Tableau 26 : Coefficients des facteurs étudiés et estimation de l'erreur sur ces coefficients

Coefficients	Poids	Erreur σ_{b_i}
b0	43,17	4,31
b1	-3,93	
b2	-22,58	
b3	4,22	
b4	-2,44	
b12	0,26	
b13	-5,13	
b14	6,14	
b23	-14,89	
b24	-9,22	
b34	17,92	
b123	7,94	
b124	-2,85	
b134	4,71	
b234	-10,46	
b1234	-2,15	

Les coefficients déterminés dont la valeur est inférieure ou très proche de l'incertitude σ_{b_i} ne sont pas considérés dans l'établissement du modèle.

Le point de fonctionnement de OLIS est tel que :

$$X_1 = -1 ; X_2 = X_3 = X_4 = +1 \text{ (} \gamma = 0,74\% \text{)}$$

Soit :

Split : 1/5

Température : 280°C

Pression : 60 bars

Montage colonne : 40 mm

Le plan d'expériences a permis de connaître l'importance des paramètres « Split », « Température », « Pression » et « Colonne » les uns par rapport aux autres.

La réponse « Y » que l'on souhaite la plus petite possible a pu être atteinte à plusieurs reprises lorsque la vanne OLIS est portée à 280°C, les autres paramètres ont une influence uniquement sous forme d'interaction avec un autre facteur : par exemple b_{23} doit être au niveau +1, ce qui signifie que la pression du liquide échantillon doit être au niveau +1 lorsque la température l'est aussi, favorisant ainsi la forme liquide de l'échantillon dans le sillon. D'autres interactions telle que b_{34} sont plus difficiles à expliquer : le lien entre la pression du liquide échantillon est la géométrie de montage de la colonne n'est pas évident de prime abord.

Le facteur « Split » ne semble pas responsable de l'allure anormale des chromatogrammes (Figure 48) car le facteur b_1 et ses interactions sont proches ou inférieurs à σ_{bi} .

Les points au centre ont également permis de montrer que le modèle postulé n'est pas linéaire dans toute la gamme étudiée. On observe une courbure : $y_0^{exp} \neq y_0^{calc}$. L'utilisation de ce plan d'expériences ne peut donc pas dépasser le cadre de la simple évaluation du poids des facteurs et de la prédiction de la réponse aux extrémités du domaine d'étude.

La point de fonctionnement qui aboutit à un chromatogramme jugé correct est celui qui correspond à $X1 = -1$; $X2 = X3 = X4 = +1$ ($Y = 0,74\%$), Figure 49.

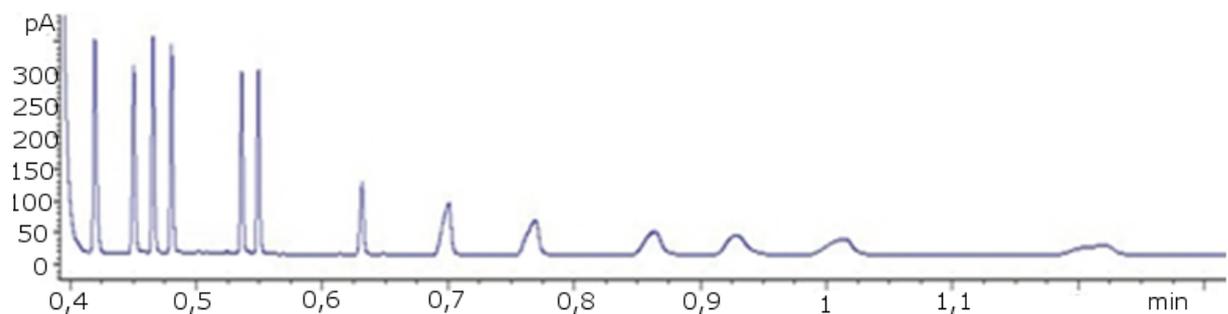


Figure 49 : Chromatogramme issu de l'injection par la vanne OLIS dans les conditions déterminées par le PE

Le plan d'expériences a permis de déterminer le point de fonctionnement de la vanne OLIS et d'obtenir ainsi des chromatogrammes dont l'allure est jugée normale.

IV.4. Étude du split

Les systèmes d'injection précédemment étudiés s'installent sur l'injecteur S/SL du chromatographe. En revanche, lorsque l'injection est réalisée par la vanne OLIS, c'est le système de division de l'échantillon propre à cette vanne qui intervient. Il est donc nécessaire de s'assurer que ce mode de fonctionnement est semblable à celui qui équipe les chromatographes conventionnels.

Une étude permettant de déterminer la quantité injectée de n-C15 et de n-C19 en fonction du ratio de split a été effectuée pour les vannes d'injection HPLIS et OLIS dans la gamme des rapports de split compris entre 1/5 et 1/150. Le choix de la comparaison de ces deux vannes se justifie par leurs technologies qui ne se différencient que par le système de division de l'échantillon.

Au vu des résultats obtenus grâce au plan d'expériences, les conditions analytiques utilisées pour cette étude sont indiquées dans le Tableau 27.

Tableau 27 : Conditions analytiques utilisées pour l'étude du split – vanne OLIS

Colonne Analytique	Nature	DB-1 (apolaire)
	Géométrie (m/mm/ μ m)	5/0,1/0,12
Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL.min ⁻¹)	1,1
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	40 - 1
	Rampe (°C.min ⁻¹)	150
	Température finale (°C) - durée (min)	310 - 5
Injecteur	Type	OLIS
	Volume empreinte (μ L)	0,09
	Ratio Split	-
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	-

IV.4.1. Split Agilent

Le système de division de l'échantillon Agilent est un système dit en "U". Pour étudier sa linéarité, nous avons utilisé une solution contenant le n-C15 et le n-C19. Nous avons tracé la variation de surface des pics chromatographiques en fonction du ratio de split dans la gamme $\frac{1}{10}$ à $\frac{1}{150}$, Figure 50.

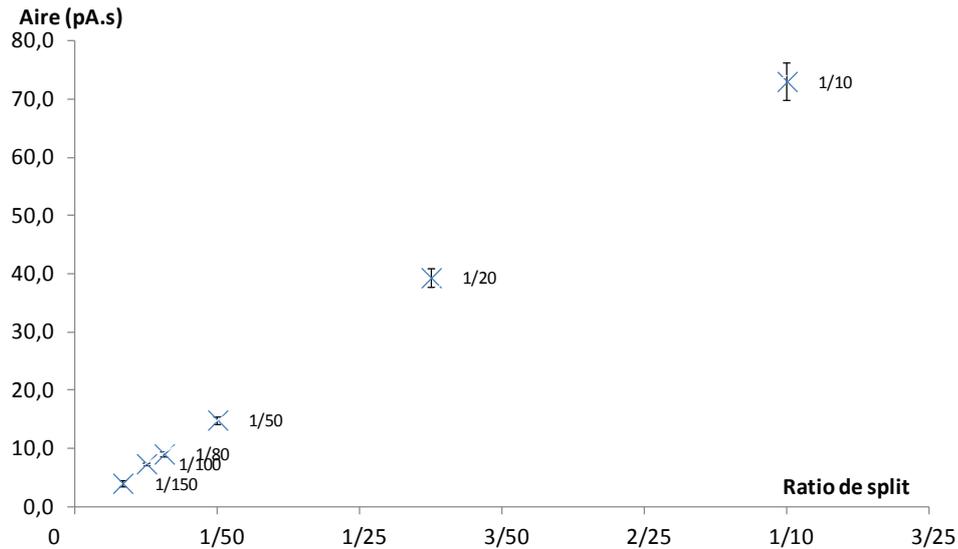


Figure 50 : Aire du n-C15 en fonction du rapport de split - vanne HPLIS

Chaque mesure indiquée est la moyenne de trois répliques. L'incertitude sur les surfaces a été évaluée à partir de la loi de Student pour un risque bilatéral à 5%. Elle est de l'ordre de 3% pour la vanne HPLIS. La même étude a été réalisée avec le n-C19 et les conclusions sont identiques. Le split intégré d'origine dans le chromatographe 7890A est linéaire sur toute la gamme de split étudiée, quelque soit le composé observé. Le coefficient de corrélation linéaire est de 0,998 dans les deux cas, avec intersection à l'origine.

IV.4.2. Split OLIS

Le système de split intégré à la vanne OLIS est une technologie que nous appelons en "T" : le débit de fuite est perpendiculaire au flux qui achemine les analytes vers la colonne analytique. Lors de la prise en main de la vanne OLIS, nous avons remarqué que ce split intégré n'est pas linéaire sur toute la gamme, Figure 51. On peut cependant considérer deux gammes de split linéaires lors de l'étude du n-C15 :

la gamme telle que : $\frac{1}{150} \leq Split \leq \frac{1}{50}$;

et la gamme telle que : $\frac{1}{20} \leq Split \leq \frac{1}{5}$

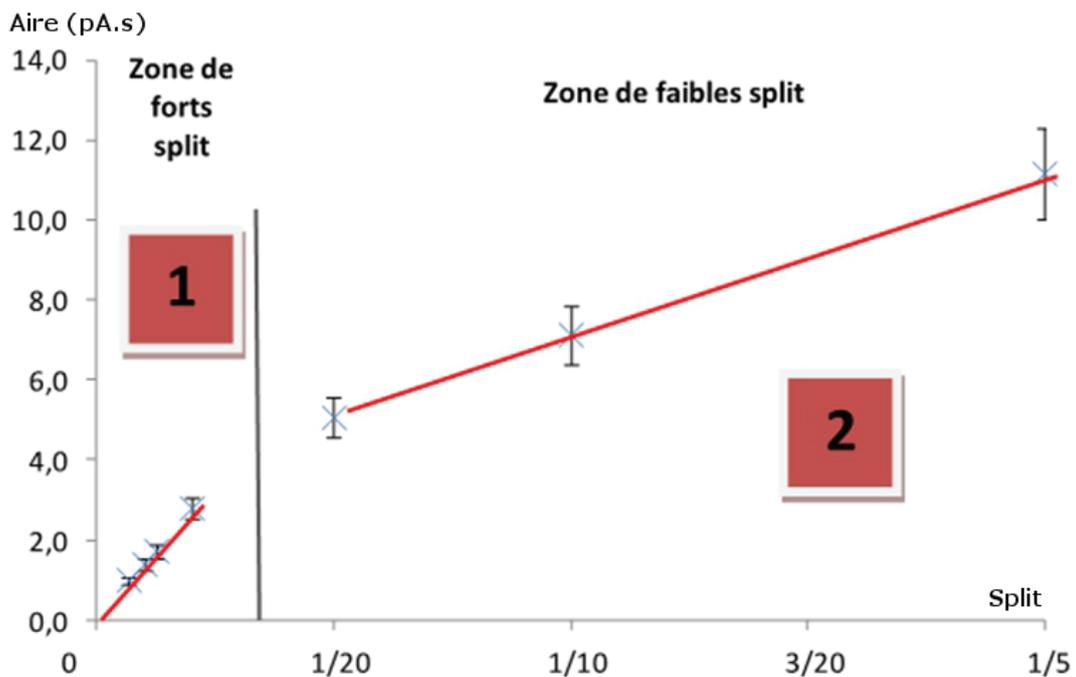


Figure 51 : Quantité injectée en fonction du split dans la gamme $\frac{1}{150} \leq Split \leq \frac{1}{5}$ pour le n-C15

La zone 1 qui correspond aux grands split et la zone 2 qui correspond aux petits split. Une rupture de pente a lieu autour du rapport de split $\frac{1}{50}$. La même démarche a été réalisée avec les données du n-C19 et le comportement observé est identique. L'explication de la rupture de pente autour du rapport de split $\frac{1}{50}$ n'est toujours pas résolue à l'heure actuelle.

IV.5. Étude de la discrimination à l'injection :

La capacité de la vanne OLIS à vaporiser les composés les plus lourds à été étudiée à partir d'une solution synthétique d'alcane linéaires compris entre le n-C12 et le n-C40 à environ exactement 300 ppm_w dans le chloroforme, Figure 52. Les conditions analytiques utilisées sont celles issues de l'interprétation du plan d'expériences. La solution a été analysée en mode on-column afin de s'assurer de sa bonne préparation.

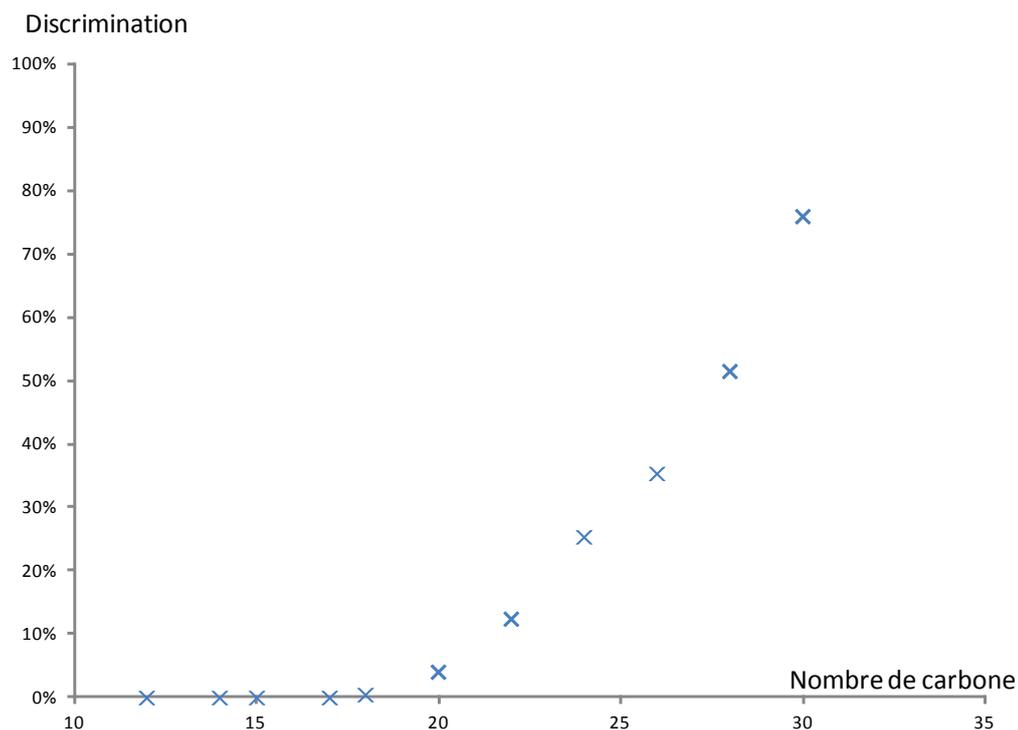


Figure 52 : Représentation graphique de la discrimination en fonction du nombre de carbone – vanne OLIS

La discrimination augmente de façon quasi-linéaire en fonction du nombre de carbone à partir du n-C20. Le composé n-C30 subit une discrimination de l'ordre de 75% alors qu'elle n'est que de quelques pourcents lors d'une injection avec la vanne HPLIS dans des conditions identiques pour ce même composé. La cause de cette discrimination est la puissance de chauffage du piston qui est sans doute insuffisante.

IV.6. Conclusion à propos de la vanne OLIS

La vanne OLIS permet l'échantillonnage et l'injection de liquides avec une excellente répétabilité (CV de l'ordre du pourcent). La pression d'échantillonnage peut atteindre 60 bars et la quantité injectée n'est pas dépendante de celle-ci. Les expériences menées sur la vanne OLIS montrent que le système de split intégré réagit de façon différente du split conventionnel qui équipe les CPG Agilent sans que cela ne pose de réel problème sur le plan analytique. On peut observer deux domaines de linéarité avec une rupture vers le ratio 1:50. La discrimination à l'injection est quant à elle plus importante que celle mesurée avec la vanne HPLIS : à partir du n-C25, plus de la moitié du composé injecté n'est pas observable (discrimination supérieure à 50%), alors que la vanne HPLIS permet d'observer le n-C40 avec cette même discrimination. La puissance de chauffage de la vanne OLIS devrait être augmentée pour atténuer la discrimination. Rappelons cependant que la vanne HPLIS nécessite l'utilisation d'un diviseur d'échantillon en entrée de colonne analytique. Elle ne peut donc pas être directement implantée sur un μ -GC, contrairement à la vanne OLIS qui est équipée d'un diviseur d'échantillon.

Chapitre V

Applications Industrielles

V. Applications industrielles

Les vannes d'injection en ligne de liquides présentées dans les précédents chapitres ont été évaluées, puis des améliorations leur ont été apportées dans le but de répondre aux problématiques industrielles. Nous rappelons que suite à ces tests, deux vannes ont été retenues : la vanne ROLSI et la vanne HPLIS.

Dans le présent chapitre, nous utiliserons ces vannes pour l'analyse en ligne dans des cas concrets relevant d'applications industrielles. Il s'agit de l'étude des échantillons suivants:

- 1) Un effluent de process du partenaire Rhodia-Solvay
- 2) Un effluent issu du procédé Fischer Tropsch (échantillon IFP-EN)
- 3) Mise au point d'une méthode analytique permettant d'étudier l'influence éventuelle du CO sur l'absorption du CO₂ par une solution aqueuse de monoéthanolamine

V.1. Problématique Rhodia-Solvay

Cette étude a pour objectif de quantifier deux impuretés azotées, qui seront notées X et Y, contenues à l'état de trace (5 ppm_w) dans une matrice hexaméthylène diamine, notée par la suite HMD. Ce composant majoritaire est le monomère qui entre en jeu dans la synthèse d'un polyamide, mieux connu sous le nom commercial de Nylon. La pureté de ce monomère a un impact direct sur les propriétés du matériau final. Aussi, le suivi de la présence de ces impuretés et leur quantification sont un élément essentiel pour contrôler le procédé de synthèse. Le composé X se présente sous forme de deux isomères (cis- et trans-) qu'il ne sera pas nécessaire de séparer l'un de l'autre.

V.1.1. Développement analytique

Les essais de faisabilité ont été effectués à partir de solutions synthétiques de X et Y dans une matrice méthanol à 1% massique avec injection seringue (passeur automatique). Les conditions opératoires sont indiquées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Conditions analytiques utilisées pour la séparation du composé X et Y en solution dans MeOH à 1% massique

Colonne Analytique	Nature	CAM
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/1
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit (mL.min ⁻¹)	1,1
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	60 - 1
	Rampe N°1 (°C.min ⁻¹)	4
	Palier (°C) - durée (min)	100 - 10
	Rampe N°2	10
	Température finale (°C)	210
Injecteur	Type	Seringue - S/SL - 1 μ L
	Ratio Split	1 : 10
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	-

Ces conditions mènent aux chromatogrammes présentés en Figure 53 :

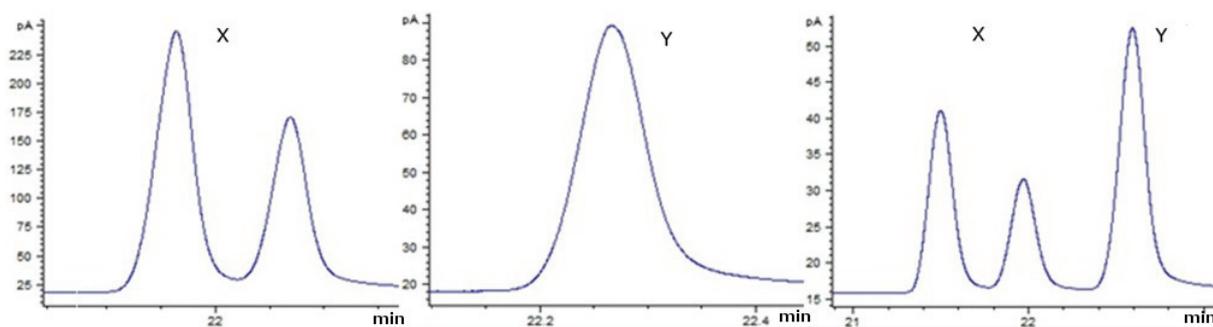


Figure 53 : Extraits de chromatogrammes de X, Y puis X + Y à 5%_w dans MeOH

Les conditions opératoires ont permis de séparer le composé X du composé Y avec une résolution suffisante en 24 minutes. Le même type d'analyse a été mené sur un échantillon contenant la matrice HMD - MeOH à environ 50/50_w massique et les résultats sont identiques : la présence de la matrice n'a pas d'impact sur les temps d'élution des impuretés.

La suite des travaux consiste désormais à injecter une solution contenant X et Y à des teneurs proches de 5 ppm_w dans une matrice MeOH par injection à la seringue. La solution a été synthétisée et injectée dans les conditions du Tableau 28. Le chromatogramme obtenu montre que la très faible concentration de cet échantillon ne permet pas l'analyse quantitative des composés X et Y en partie à cause d'un rapport signal/bruit trop défavorable, Figure 54.

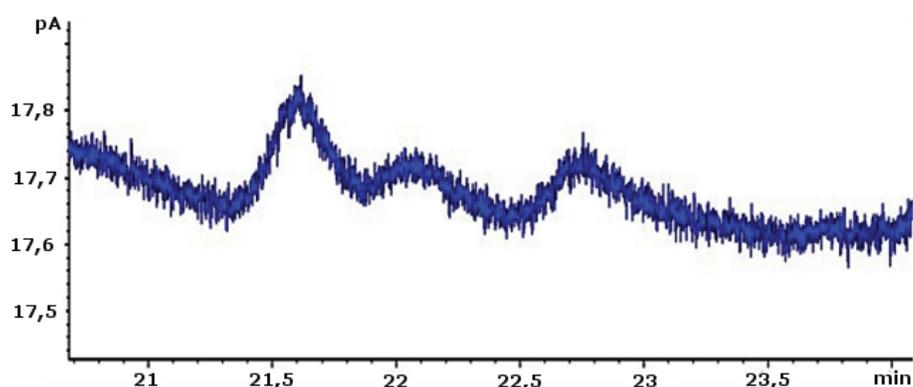


Figure 54 : Extrait du chromatogramme obtenu suite à l'injection des composés X et Y à 5 ppm_w dans MeOH

A ce stade de l'étude, il est nécessaire d'envisager des améliorations instrumentales et/ou méthodologiques pour accroître significativement l'intensité du signal.

Avant toute modification instrumentale, nous avons opté pour le changement de gaz vecteur en utilisant le dihydrogène à la place du diazote. En effet, l'utilisation du dihydrogène à son débit optimal sur ce type de colonne (2,8 mL.min⁻¹) pourrait diminuer le temps d'élution des composés et ainsi limiter le phénomène d'élargissement des pics chromatographiques, Annexe 2. Le chromatogramme présenté en Figure 55 montre que l'utilisation du gaz vecteur dihydrogène a permis d'améliorer sensiblement le rapport signal/bruit et de réduire le temps d'analyse à 15,5 min (au lieu de 24 min) :

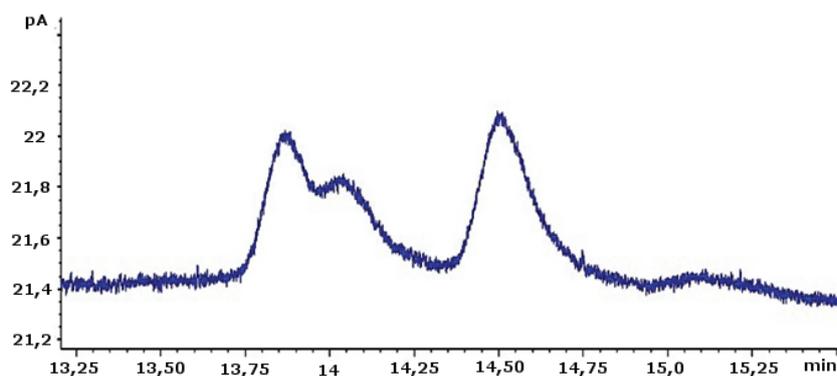


Figure 55 : Extrait de chromatogramme obtenu suite à une injection d'une solution de X et de Y à 5 ppm_w dans le MeOH– Gaz vecteur H₂

La séparation est satisfaisante et la quantification est possible. Rappelons que la séparation des isomères de X n'est pas indispensable. A présent, des essais avec la vanne HPLIS à la place du système d'injection à la seringue avec passeur automatique vont être menés. La même démarche sera suivie.

V.1.2. Analyse en ligne de la solution synthétique par la vanne HPLIS

La faisabilité des analyses avec la vanne HPLIS a été étudiée, d'abord à partir d'une solution synthétique telle que $[X] = [Y] \approx 200 \text{ ppm}_w$ dans le MeOH. Les conditions analytiques sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Conditions analytiques utilisées pour la séparation des composés X et Y en solution dans MeOH à 200 ppm_w

Colonne Analytique	Nature	CAM
	Géométrie (m/mm/μm)	30/0,32/1
Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL.min ⁻¹)	2,76
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	60 - 1
	Rampe N°1 (°C.min ⁻¹)	4
	Palier (°C) - durée (min)	100 - 10
	Rampe N°2	10
	Température finale (°C)	210
Injecteur	Type	HPLIS
	Ratio Split	1 :10
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	-

Nous aurons ainsi une comparaison avec l'allure obtenue lors d'une injection conventionnelle. Le chromatogramme obtenu est représenté dans la Figure 56.

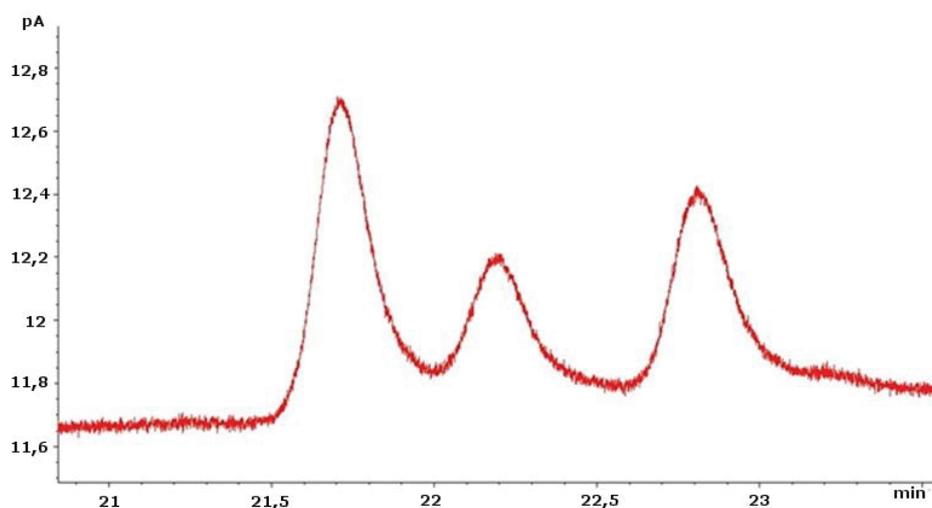


Figure 56 : Extrait de chromatogramme obtenu suite à l'injection d'une solution synthétique de X et de Y à 200 ppm dans le MeOH avec la vanne HPLIS

La "qualité" de l'analyse est identique à celle obtenue par une injection seringue : séparation satisfaisante des différents analytes. C'est un résultat encourageant qui nous a permis de passer à l'étude d'un échantillon réel prélevé directement du procédé.

V.1.3. Banc d'essai pour l'analyse en ligne des échantillons réels de Rhodia-Solvay via l'utilisation de la vanne HPLIS

La nature de l'échantillon industriel impose certaines précautions lors de sa manipulation. Le point de fusion de la matrice (HMD) est situé autour de 45°C et celle-ci réagit avec le CO₂ ambiant pour former des carbonates (solide). Le banc d'essai tel qu'il est présenté dans le chapitre II ne permet donc pas de travailler avec le HMD au risque de détériorer la pompe HPLC et de boucher les lignes de circulation. Nous avons donc mis au point une réserve d'environ 100 mL dont l'espace de tête est composé d'un gaz inerte. Le remplissage de cette réserve par l'échantillon liquéfié est effectué à la seringue via la vanne V3, après avoir dépressurisé l'ensemble grâce à la vanne de mise à l'air V2. Après introduction de l'échantillon, les vannes V2 et V3 restent fermées tandis que V4 ouverte autorise la purge du système (environ 5 mL). La mise sous atmosphère d'hélium s'effectue en ouvrant V1 et son transfert dans la vanne HPLIS se fait en ouvrant V4, Figure 57.

L'échantillon n'est pas recyclé car il se dégrade très rapidement malgré les précautions prises.

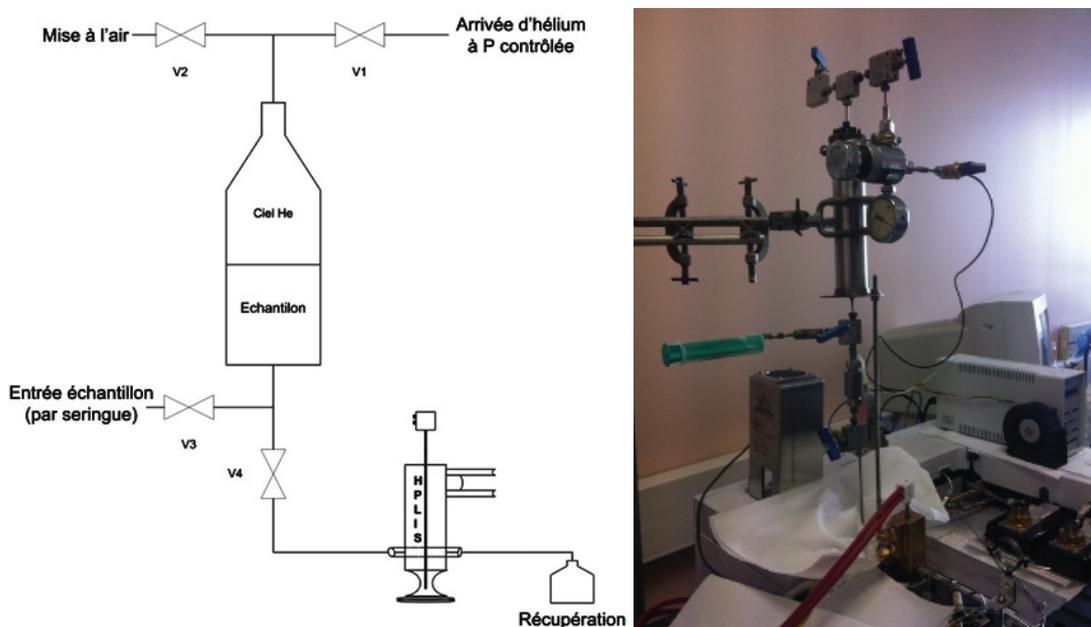


Figure 57 : Adaptation du banc d'essai – partie échantillonnage

Ce montage permet de travailler avec l'échantillon industriel sans risque de formation de carbonate ni de précipité. L'ensemble est maintenu légèrement au-dessus de la température de fusion de l'échantillon, à 50°C, grâce à une résistance chauffante souple enroulée autour de la réserve et du circuit d'échantillonnage. Cette partie n'est pas représentée sur la Figure 57 précédente par souci de clarté.

Pour une meilleure sensibilité de l'analyse, nous avons optimisé la combinaison gaz vecteur / gaz du make-up. Le Tableau 30 indique les conditions testées.

Tableau 30 : Combinaisons gaz vecteur – make-up étudiées

	Conditions 1	Conditions 2	Conditions 3
Gaz vecteur	He	He	H ₂
Make-up	He	N ₂	N ₂

Les chromatogrammes obtenus sont présentés en Figure 58.

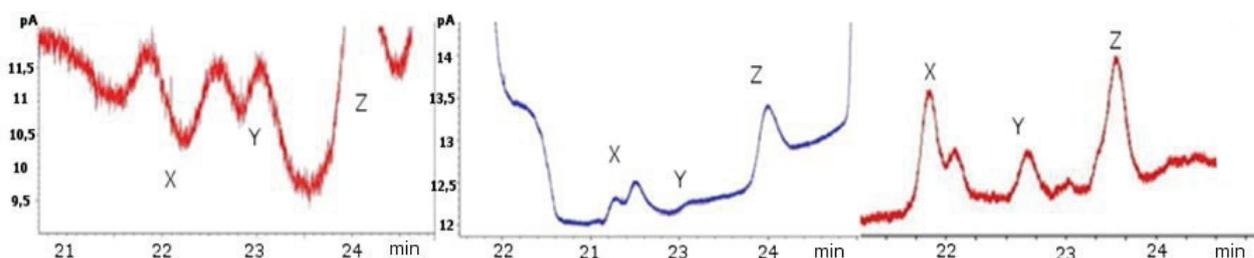


Figure 58 : Extraits de chromatogrammes obtenus dans les conditions 1, 2 et 3 (de gauche à droite)

L'utilisation du gaz N₂ pour le make-up améliore l'intensité du signal détecté. Plus la masse molaire du gaz de make-up est importante, meilleur est le profil chromatographique. Dans cette matrice fournie par Rhodia-Solvay, nous observons un composé supplémentaire Z dont le temps de rétention est compris entre celui de X et celui de Y. L'étude de ce composé n'intéresse pas l'industriel.

Finalement les conditions d'analyses optimales avec un détecteur FID et la vanne HPLIS sont résumées dans le Tableau 31. Elles pourront être utilisées pour suivre en ligne le procédé afin de déterminer la concentration de X et Y à des teneurs voisines de 5 ppm_w dans la matrice industrielle.

Tableau 31 : Conditions analytiques déterminées après optimisation

Colonne Analytique	Nature	CAM
	Géométrie (m/mm/μm)	30/0,32/1
Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL.min ⁻¹)	2,8
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	60 - 1
	Rampe N°1 (°C.min ⁻¹)	4
	Palier (°C) - durée (min)	100 - 10
	Rampe N°2	10
	Température finale (°C)	210
Injecteur	Type	HPLIS
	Ratio Split	1:5
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up N ₂ (mL.min ⁻¹)	15

V.1.4. Conclusion de l'application Solvay-Rhodia

L'utilisation de la vanne HPLIS permet la séparation des impuretés X et Y dans la matrice HMD en utilisant le gaz vecteur dihydrogène. Le temps d'analyse est réduit d'environ 10 minutes par rapport aux conditions mises en œuvre par Rhodia-Solvay. Ainsi, les pics chromatographiques sont plus étroits (gain en efficacité N). L'utilisation d'un gaz de make-up de poids moléculaire supérieur à l'hélium améliore encore la sensibilité de la méthode.

Cependant, la quantification à des teneurs proches de 5 ppm_w semble compromise car le volume injecté est trop faible et le détecteur FID n'est pas suffisamment sensible aux composés azotés. Pour obtenir une meilleure sensibilité de ces composés aminés, nous avons proposé à Rhodia-Solvay le changement du détecteur FID pour un NPD, spécifique aux composés azotés (permet de multiplier par 10⁴ la sensibilité face à ces composés). Afin de ne pas saturer ce type de détecteur lors du passage de la matrice, elle aussi azotée, il est nécessaire d'installer un système de vanne rotative pour réaliser un backflush lorsque X et Y seront élués. Cette technique permet de faire circuler le gaz vecteur à contre-sens dans la colonne analytique et d'éviter ainsi le passage de certains composés vers le détecteur. L'inconvénient de cette technique est l'allongement du temps de cycle, à fortiori quand la matrice est éluee après les impuretés mesurées.

Avec ce même type d'échantillon, d'autres expériences ont été menées. Il s'agit de la mesure en ligne de la densité pour le contrôle de la stabilité d'un procédé. L'utilisation du densimètre DEVIL a permis de gagner un facteur 10 sur la détermination du ratio R, tel que :

$$R = \frac{\text{AcideAdipique}}{\text{HMD}}$$

Davantage de détails sont donnés en Annexe 1.

V.2. Problématique IFP-EN

L'Institut Français du Pétrole – Énergies Nouvelles souhaite étudier les performances des vannes HPLIS et ROLSI sur un réformat issu de la distillation des coupes pétrolières brutes, et un condensat issu du procédé Fisher-Tropsch. Le réformat contient des molécules aromatiques tandis que les produits de réaction Fisher-Tropsch sont principalement des paraffines. Notre échantillon contient les alcanes jusqu'au n-C30.

La démarche analytique consiste, ici encore, à effectuer des expériences préliminaires par injection seringue avec passeur automatique avant de poursuivre avec le remplacement de cet injecteur par les vannes ROLSI et HPLIS. Les chromatogrammes obtenus grâce à l'injection à la seringue serviront de référence.

V.2.1. Analyse de l'échantillon Fischer-Tropsch

V.2.1.1. Conditions Analytiques

Au vu de la nature des échantillons semblables à ceux utilisés au chapitre II lors de l'évaluation des vannes, nous avons utilisé les mêmes conditions analytiques que nous rappelons dans le Tableau 32.

Tableau 32 : Conditions analytiques utilisées pour l'étude de l'échantillon Fischer-Tropsch

Colonne Analytique	Nature	HP-5
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/0,25
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit (mL.min ⁻¹)	1,1
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	50 - 1
	Rampe N°1 (°C.min ⁻¹)	40
	Palier (°C) - durée (min)	320 - 10
Injecteur	Type	Seringue 1 μ L / VIL
	Ratio Split	1:100
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up N ₂ (mL.min ⁻¹)	-

V.2.1.2. Injection avec les vannes d'injection de liquides

L'utilisation des vannes ROLSI et HPLIS sur le banc d'essai tel qu'il a été présenté au chapitre II amène à l'obtention des chromatogrammes de la Figure 59. Les vannes ont été portées à 220°C. Le temps d'ouverture de la vanne ROLSI est de 50 ms et l'échantillon est pressurisé à 40 bars. Comme le montre la Figure 59, une bonne séparation des différents alcanes compris entre le C5 et le C30 est obtenue.

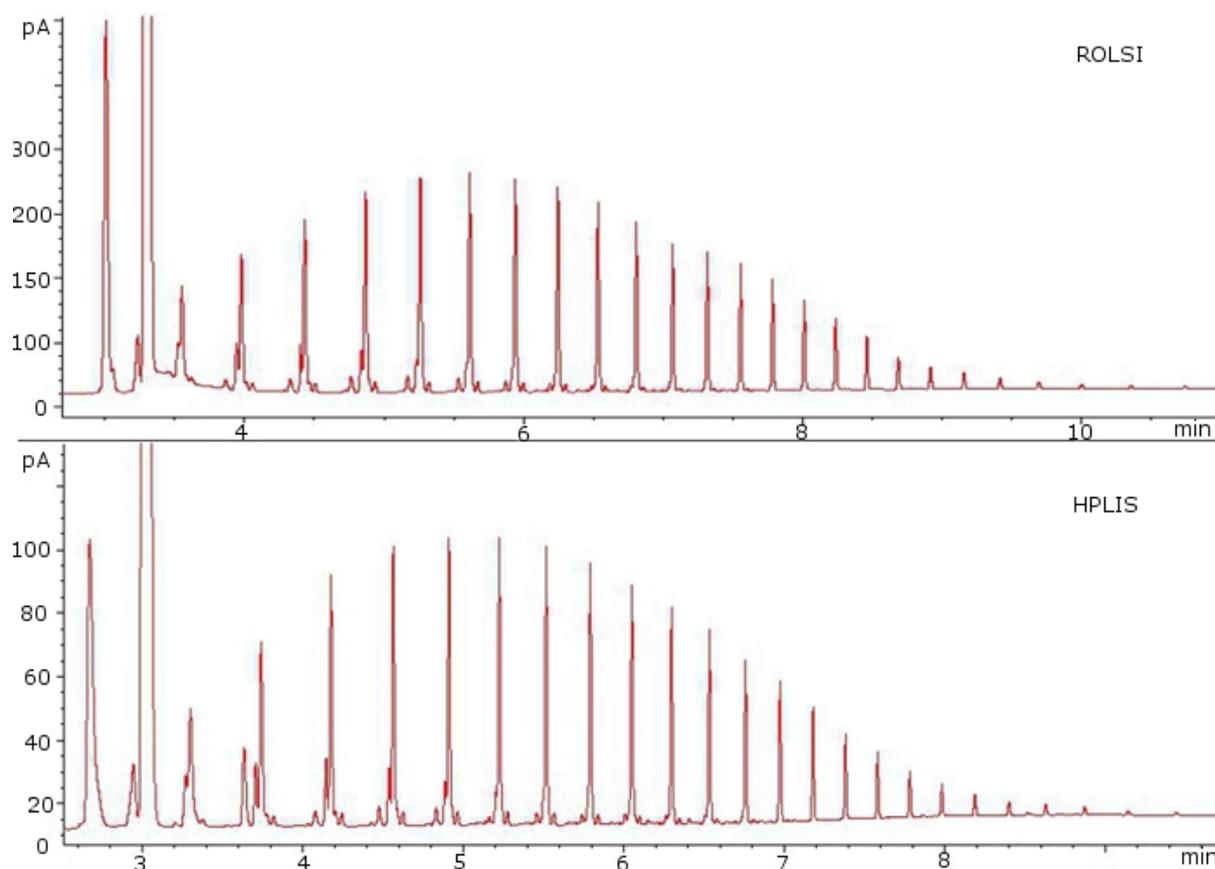


Figure 59 : Chromatogrammes issus d'une injection avec la vanne ROLSI (haut) et HPLIS (bas) d'une solution de condensat diluée 140 fois dans le chloroforme

Certains composés légers sont élués en même temps que le solvant. Ce point n'a pas été optimisé car le chloroforme est en réalité absent de l'échantillon industriel. De même, les isomères des alcanes linéaires sont séparés avec une bonne résolution.

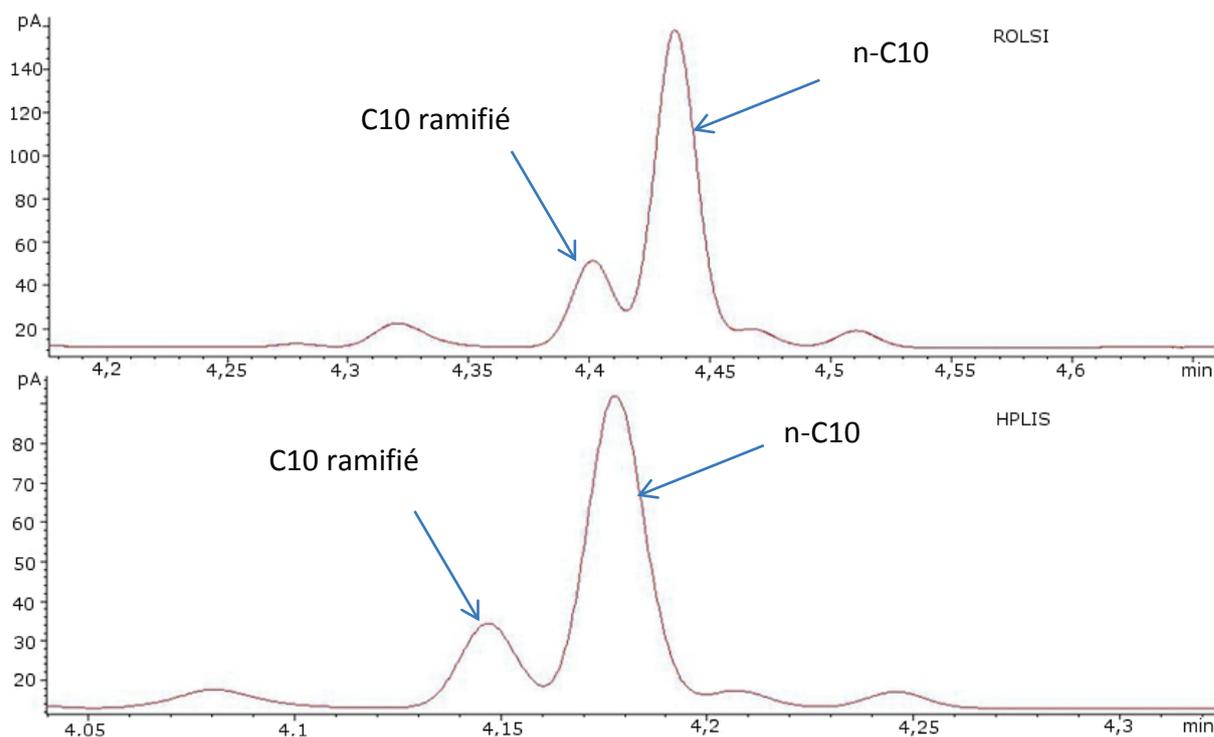


Figure 60 : Extraits de chromatogrammes obtenus suite à une injection de l'échantillon Fisher-Tropsch par les vannes ROLSI (haut) et HPLIS (bas)

V.2.1.3. Conclusion à propos de l'analyse du condensat

Les vannes HPLIS et ROLSI permettent donc d'analyser des échantillons issus de la synthèse de Fisher-Tropsch contenant des alcanes linéaires et ramifiés jusqu'au C30 avec la même résolution qu'une injection seringue avec passeur automatique. Cela était prévisible dans la mesure où la composition de cet échantillon est très proche des solutions de synthèse étudiées lors de l'évaluation des vannes. Nous avons précédemment déterminé la discrimination des vannes à 7% (HPLIS) et à 45% (ROLSI) pour le n-C30.

V.2.2. Analyse du réformat

V.2.2.1. Injection seringue – passeur automatique

Le réformat, ou coupe essence, est connu pour avoir une forte concentration d'aromatiques. L'injection seringue avec passeur automatique a permis de mettre au point les conditions analytiques de séparation avec la même nature de colonne analytique utilisée pour l'étude des alcanes. La méthode la plus rapide pour mettre au point ce type de séparation consiste à une rampe de température allant de 40°C, jusqu'à la température maximale de la colonne analytique (320°C dans notre cas) et d'affiner ensuite la programmation de température. Pour les composés les plus difficiles à séparer, la relation 13

dont les points expérimentaux sont obtenus en mode isotherme, facilite la détermination de la température à laquelle les composés "critiques" sont séparés.

$$\ln(k') = f\left(\frac{1}{T}\right) ; k' = \frac{t_r - t_m}{t_m}$$

Relation 13

Avec k' le facteur de rétention réduit, T la température du four en degré Kelvin, t_r et t_m étant respectivement le temps de rétention et le temps mort.

Sur un même graphique est tracée une droite par composé à séparer. La lecture permet de déterminer la plage de température à partir de laquelle les analytes sont suffisamment séparés. L'obtention de droites parallèles signifie que la séparation ne pourra pas être améliorée en jouant sur la température du four et qu'il faudra envisager le changement de la nature de la colonne.

Le cas de l'échantillon de réformat fût un cas relativement simple dans la mesure où les conditions analytiques de séparation ont été trouvées rapidement, Tableau 33, Figure 61.

Tableau 33 : Conditions analytiques utilisées pour l'analyse du réformat

Colonne Analytique	Nature	HP-5
	Géométrie (m/mm/ μ m)	30/0,32/0,25
Gaz Vecteur	Nature	He
	Débit (mL.min ⁻¹)	0,7
Four	Température initiale (°C) - durée (min)	40 – 0,5
	Rampe N°1 (°C.min ⁻¹)	3
	Palier (°C) - durée (min)	100 - 10
Injecteur	Type	Seringue 1 μ L/ VIL
	Ratio Split Seringue et ROLSI	1:100
	Ratio Split HPLIS	1:10
	Température (°C)	280
Détecteur	Type	FID
	Température (°C)	320
	Make-Up N ₂ (mL.min ⁻¹)	-

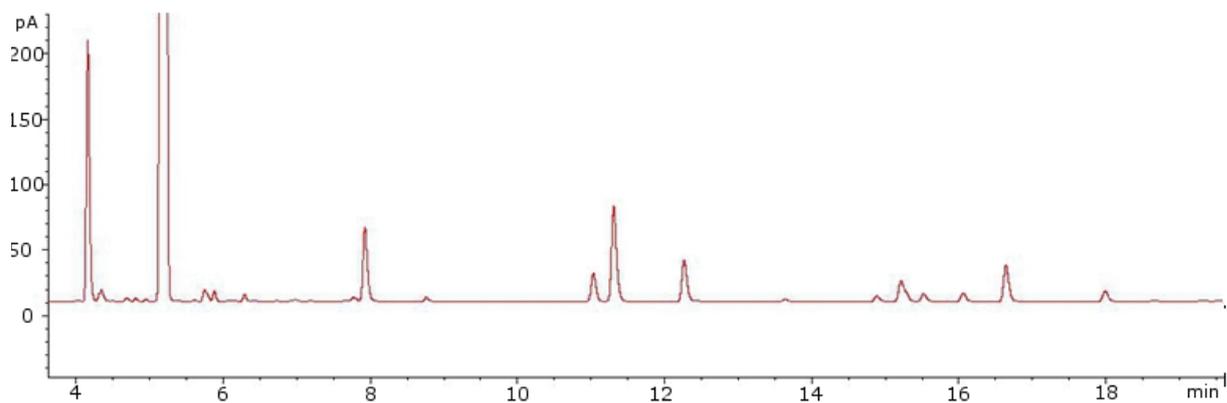


Figure 61 : Chromatogramme issu de l'injection du réformat à la seringue – passeur automatique

L'analyse, effectuée en moins de 20 minutes, permet la séparation de l'ensemble des constituants de cet échantillon. Au vu de la fenêtre de température utilisée pour cette séparation, une analyse en mode isotherme semble possible.

V.2.2.2. Étude du réformat avec les vannes d'injection ROLSI & HPLIS :

Dans les mêmes conditions analytiques, l'injection avec les vannes ROLSI et HPLIS du réformat aboutissent aux chromatogrammes présentés en Figure 62 :

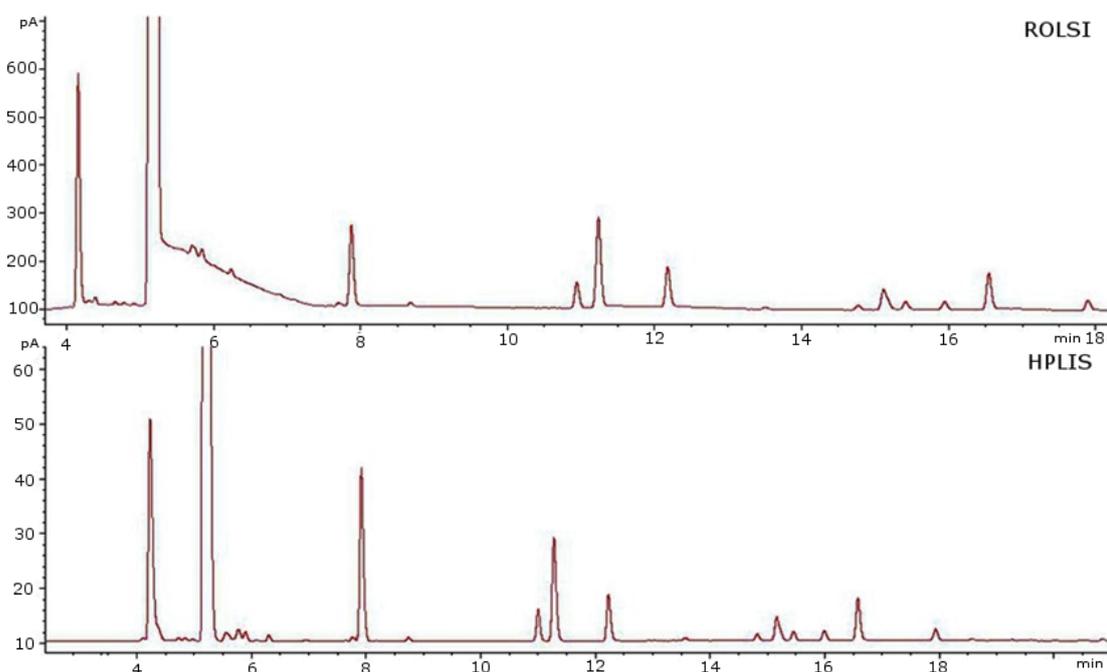


Figure 62 : Chromatogrammes obtenus suite à une injection du réformat avec les vannes ROLSI (haut) et HPLIS (bas)

La séparation de l'ensemble des composés est excellente. Le calcul de la résolution n'est pas nécessaire car le retour à la ligne de base après chaque composé est clairement visible. La « trainée » du pic majoritaire (solvant) vers $T_r = 5,5$ min est due à un débit de balayage insuffisant de la vanne ROLSI.

V.2.2.3. Conclusion à propos du réformat

Les performances obtenues grâce à l'injection par HPLIS ou ROLSI sont très proches de celles obtenues par une injection à la seringue avec passeur automatique.

V.3. Projet VALORCO : Captage du CO et du CO₂ par des solvants

Dans le cadre d'un projet avec l'ADEME/Arcelor-Mittal/IFP-EN, projet Valorco, il nous a été demandé de mettre au point une méthode analytique permettant d'étudier l'influence éventuelle du CO sur l'absorption du CO₂ par la monoéthanolamine, notée par la suite MEA (22) (23).

La MEA est une amine utilisée communément pour capter le CO₂ contenu dans les effluents gazeux industriels (cimenteries, centrales thermiques, etc...). Arcelor-Mittal souhaite utiliser cette méthode chimique de captage. Cependant dans les gaz de rejet, une quantité non négligeable de CO (jusqu'à 50%) est présente. Pour valider l'utilisation future d'un prototype déjà réalisé par l'IFP-EN, il est nécessaire de montrer que le CO présent dans l'effluent gazeux ne diminue pas de façon significative la capacité de la MEA à absorber le CO₂.

Ces études de co-absorption CO/CO₂ proprement dites sortent du cadre de notre travail. Notre contribution est essentiellement la mise au point du banc d'essai et de la méthode analytique permettant le suivi en ligne en temps réel des phases liquides et gazeuses grâce à l'utilisation d'un ensemble analytique acquis auprès de la société SRA Instruments.

V.3.1. Détermination du taux de charge de la MEA

Une absorption optimale du CO₂ par la MEA est obtenue lorsqu'elle est en solution dans l'eau (à 30% voire 40% en masse). Cette absorption se fait généralement à 40°C, température de l'absorbeur au niveau du pilote de l'IFP-EN. La capacité d'absorption du CO₂ par un solvant est exprimée en termes de taux de charge, α , et définie par la relation 14.

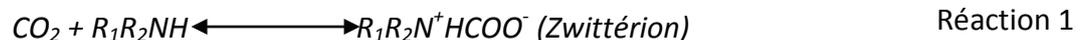
$$\alpha = \frac{n_{CO_2}}{n_{MEA}} \quad \text{Relation 14}$$

où n est le nombre de mole de CO₂ ou de MEA.

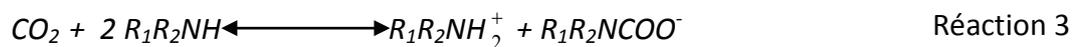
C'est un taux de charge global qui inclut l'absorption chimique et physique du CO₂ par le solvant.

V.3.2. Réactions chimiques entre la solution aqueuse de MEA et le CO₂

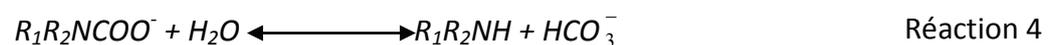
La MEA étant une amine primaire, le CO₂ réagit avec une molécule d'amine pour former un zwitterion intermédiaire, qui à son tour réagit avec une seconde molécule d'amine pour former le sel d'amine et l'espèce carbamate :



D'où la réaction bilan :



L'ion carbamate peut s'hydrolyser selon la réaction :



Le principe du dispositif à mettre au point est l'analyse de la phase liquide d'une solution aqueuse de MEA (40% et 30% en masse de MEA) ayant absorbé du CO₂, puis dans une deuxième étape l'analyse de la solution de MEA mise au contact d'un mélange de gaz contenant du CO₂/CO. L'injection se faisant à volume constant, il suffira de comparer uniquement la surface du CO₂ obtenue dans les deux cas pour en déduire si le CO influe sur la capacité de la MEA à absorber le CO₂. Le CO₂ analysé par GC correspond à la somme des

espèces $R_1R_2NCOO^-$ (carbamates), HCO_3^- , CO_3^{2-} et CO_2 moléculaire dissous physiquement. Pour effectuer cette comparaison, la pression partielle de CO_2 doit être identique dans les deux essais. Elle sera contrôlée par GC en faisant des analyses en ligne de la phase vapeur.

V.3.3. Le banc d'essai

Le banc d'essai réalisé pour l'étude de l'absorption du CO_2/CO par la monoéthanolamine (MEA) comporte une cellule d'équilibre, des lignes d'échantillonnage de la phase liquide et vapeur et un chromatographe équipé de deux détecteurs TCD, Figure 63.

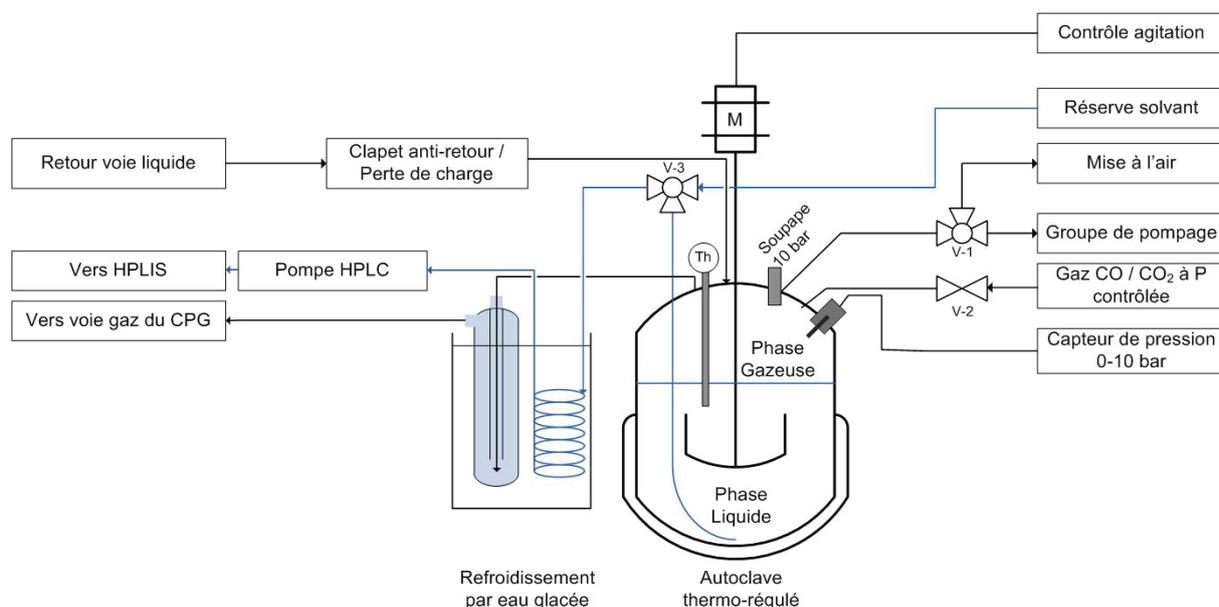


Figure 63 : Schéma du montage expérimental mis en œuvre pour l'étude de la solubilité du CO et du CO_2 dans la solution MEA/ H_2O

Ce montage permet de réaliser les réactions entre l'amine et les oxydes de carbone au sein de la cellule à double enveloppe de 350 mL. Cet autoclave est thermorégulé grâce à la circulation du fluide caloporteur. La phase gazeuse est directement connectée à la voie gaz du chromatographe, tandis que la phase liquide est acheminée vers la vanne HPLIS grâce à une pompe HPLC Waters. La cellule supporte une pression maximale de 10 bars. Afin d'éviter une éventuelle surpression, le couvercle est équipé d'une capsule de sécurité qui sert de soupape. Une agitation vigoureuse est assurée par un agitateur auto-aspirant, M. La température d'équilibre est mesurée à $\pm 0,1K$ au moyen d'un thermocouple K plongeant dans un doigt de gant, Th. Un capteur de pression de type Keller a été adapté au couvercle de la cellule. Il permet des mesures de pression totale de 0 à 10 bars avec une incertitude de 0,5%. L'introduction du gaz (CO_2 ou mélange CO/CO_2) se fait grâce à la vanne V-2.

L'introduction du solvant préalablement dégazé de la réserve vers l'autoclave est effectuée grâce à la vanne trois voies V-3 par simple aspiration après avoir créé un vide primaire dans l'autoclave via la vanne V-1.

Lors des études de la co-absorption CO/CO₂, les essais seront faits à pression et à composition de gaz constantes. Le mélange équimolaire de CO/CO₂ circulera de façon continue dans la partie supérieure de la cellule. L'analyse de la voie gaz permettra de s'assurer que la composition de ce ciel gazeux est identique au fil du temps. Le débit de fuite pourrait être augmenté si la composition de la phase vapeur s'appauvrit en CO₂ (la solubilité du CO est beaucoup plus faible que celle du CO₂).

V.3.4. Technique analytique

Les phases liquide et gazeuse doivent être analysées simultanément afin de déterminer la capacité de la solution à capter le CO et le CO₂ et de vérifier la stabilité de la composition de la phase gazeuse. Le chromatographe en phase gazeuse comporte deux voies que nous appellerons *voie gaz* et *voie liquide*. L'échantillonnage de la voie gaz est réalisé par une vanne rotative contenant une boucle de 0,5 mL avec possibilité de mise à pression atmosphérique tandis que celui de la voie liquide est conditionné par l'empreinte du piston de la vanne HPLIS (0,25µL). Chaque voie comporte trois colonnes analytiques montées en série, Tableau 34 :

Tableau 34 : Types de colonnes analytiques utilisées sur chacune des voies pour l'analyse de CO et CO₂

	Type de colonne	Géométrie	Phase Stationnaire	Rôle
Voie gaz	PoraPlot Q	4m ; 1/8"	Polystyrène-divinylbenzène	Retenir H ₂ O et amine
	PoraPlot U	25m ; 0,32 mm ; 10µm	Divinylbenzène/éthylène glycoldiméthacrylate	Séparer CO/Air du CO ₂
	Tamis	10m ; 0,32mm	Tamis moléculaire	Séparer CO et Air
Voie liquide	PoraPlot Q	10m ; 0,32mm	Polystyrène-divinylbenzène	Retenir H ₂ O et amine
	PoraPlot U	25m ; 0,32 mm ; 10µm	Divinylbenzène/éthylène glycoldiméthacrylate	Séparer CO/Air du CO ₂
	Tamis	10m ; 0,32mm	Tamis moléculaire	Séparer CO et Air

Le système analytique pourrait être utilisé pour vérifier le bon fonctionnement du captage dans un cas réel d'une installation industrielle. Le flux gazeux à traiter contenant alors de l'air, l'analyse de ce dernier est également possible par le système analytique.

Un jeu de vannes Valco à quatre, six ou huit voies permet d'orienter les analytes vers les différentes colonnes au fil de la séparation, Figure 64.

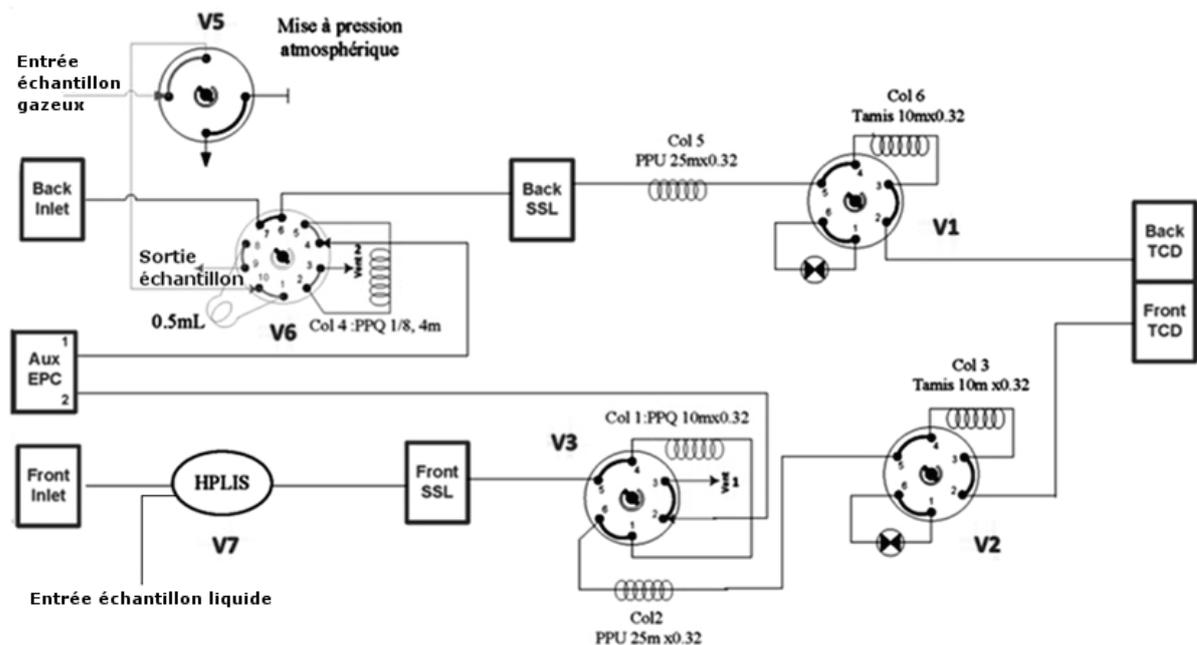


Figure 64 : Schéma de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse pour l'analyse des phases gazeuse et liquide

Le système de vannes pneumatiques permet d'échantillonner le gaz ou le liquide (selon la voie) et d'orienter le flux vers les colonnes analytiques. La programmation des temps de commutation de chacune d'entre elles va permettre de s'affranchir de la pression d'entrée pour injecter une quantité toujours identique, de réaliser le backflush (20) (21) des composés qui ne seront pas quantifiés (MEA et H₂O), puis de piéger l'air et le CO dans une colonne capable de les séparer pendant l'élution du CO₂. Le fait de by-passer les colonnes les colonnes n°3 et n°6 réservées à la séparation du CO et de l'air, permet de réduire le temps d'analyse du CO₂. Ce dernier cas se présente lorsque la solution étudiée ne contient ni CO ni air.

V.3.5. Mise au point de l'analyse de la phase gazeuse

C'est la vanne quatre voies V_5 située en amont de la boucle d'échantillonnage qui permet de mettre l'échantillon à pression atmosphérique et d'injecter une quantité identique indépendamment de la pression d'entrée du gaz échantillon. Elle est actionnée (position ON) quelques secondes après la prise de l'échantillon, qui elle, est autorisée lorsque V_6 est en position OFF. Lorsque V_6 est actionnée (ON), l'échantillon est alors dirigé vers la colonne analytique n°4 où les traces d'eau et d'amines seront retenues. Seuls le CO, CO₂ et l'air sont dirigés vers la colonne n°5 au sein de laquelle le CO₂ est retenu alors l'air et du CO ne le sont pas (coélution). A ce moment là, le backflush de la colonne n°4 est réalisé en commutant la vanne V_6 sur la position OFF pour éliminer l'amine et l'eau. La vanne V_1 initialement en position OFF bascule quelques instants en position ON pour stocker CO et les éventuels gaz permanents dans la colonne n°6 en attendant l'élution du CO₂ dans la colonne n°5. La vanne V_1 peut ensuite être commutée en position OFF pour éluer les composés jusqu'à présent piégés dans la colonne n°6.

Le mode de fonctionnement de la voie liquide est identique, à l'exception du prélèvement et de l'injection qui est ici effectué par une vanne d'injection de liquide (HPLIS ou OLIS). Dans les deux cas, l'ordre d'élution attendu est le même : CO₂, air, puis CO.

La mise au point de la méthode analytique est réalisée à partir des gaz purs CO et CO₂ et de l'air ambiant. Le succès de la séparation de ces trois gaz (l'oxygène et l'azote de l'air ne sont pas séparés), dépend de plusieurs paramètres qu'il faut mettre au point l'un après l'autre.

La première étape est de s'assurer que la commutation des vannes ne perturbe pas le signal et ne donne pas de pic fantôme car la détection par TCD est sensible aux variations de débit. Il est donc important que l'enceinte contenant les diverses vannes soit à la même température que le four du chromatographe car la vitesse d'un gaz dans un capillaire dépend de sa viscosité, elle-même dépendante de la température. Il est également nécessaire de disposer d'une perte de charge équivalente à celle de la colonne analytique lorsque celle-ci est "by-passée" lors d'une commutation de vanne. De cette façon, le débit de gaz qui arrive au détecteur est identique quelque soit la position des vannes et la ligne de base est stable tout au long de l'analyse.

Le gaz vecteur dihydrogène a été choisi pour ses propriétés lui permettant de travailler à débit important sans perte significative d'efficacité chromatographique. Le débit de gaz optimal est voisin de 2,2 mL.min⁻¹ sur les colonnes n°5 et n°6, ce qui correspond à 9,26 psi. L'ensemble des conditions analytiques sont présentées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Conditions analytiques utilisées pour l'analyse des deux voies

Gaz Vecteur	Nature	H ₂
	Débit (mL.min ⁻¹)	2,2
Four	Température (°C) - Mode isotherme	70
Injecteur Gaz	Type boucle (mL)	0,5
	Ratio Split	1:10
	Température (°C)	70°C
Injecteur Liquide	Type	HPLIS
	Ratio Split	1:10
	Température (°C)	280
	Pression échantillonnage (bars)	40
Détecteurs	Type	TCD
	Température (°C)	250
	Make-Up (mL.min ⁻¹)	7,8

Le débit de make-up est ajusté en fonction du débit du gaz vecteur de façon à ce que la somme des débits soit égale à 10 mL.min⁻¹.

La seconde étape est la détermination du temps nécessaire pour laisser CO, CO₂ et l'air traverser la colonne PPQ (colonne n°4) afin de fixer le temps à partir duquel le backflush pourra être activé. La démarche est la suivante :

- Positionner V₁ sur ON de façon continue et injecter tour à tour CO, CO₂ et l'air pour connaître leurs temps de rétention respectifs dans l'ensemble colonne n°4 + n°5. Il apparaît que c'est le CO₂ qui est le plus retenu par cet ensemble. Le temps de backflush peut donc se déterminer à partir de ce composé. Notons ces temps de rétention $t_{rCO_2}^{col4+5} = 4,60$ minutes (Figure 65 a); $t_{rCO}^{col4+5} = t_{rAIR}^{col4+5} = 3,20$

- Déterminer le temps à partir duquel le backflush peut être mis en place (commutation de V_6 sur la position OFF) par dichotomie, la colonne n°6 étant by-passée. Un pic chromatographique du CO_2 non détecté à 4,60 minutes ou de surface inférieure à celle observée lorsque le backflush n'est pas programmé signifie que la commutation de V_6 a été effectuée trop tôt et que la totalité, ou une partie de l'échantillon, n'a pas encore quitté la colonne n°4. Dans notre cas, la commutation doit être réalisée 2,60 minutes après l'injection.
- La durée du backflush doit être au moins équivalente au temps de séjour des composés dans la colonne n°4, c'est-à-dire 2,60 minutes. Il est donc nécessaire que le temps de cycle soit supérieur à 5,2 minutes et que le débit de l'EPC (Contrôleur de Pression Électronique) en charge du backflush (EPC 1 sur la voie gaz) soit au moins égal à celui de l'injecteur. Dans ces conditions, la totalité des composés retenus par la colonne n°4 sera éliminée par l'évent.
- Parallèlement, la vanne de mise à l'air peut être programmée de façon à dépressuriser la boucle d'échantillonnage lors de l'injection. Il suffit d'activer la vanne V_5 (position ON) quelques secondes avant l'injection de l'échantillon par la vanne V_6 et de commuter V_5 sur la position "OFF" lorsque l'échantillon a été introduit dans la colonne n°4. Cette action permet d'obtenir un volume de 0,5 mL à la pression atmosphérique, indépendamment des conditions d'entrée de l'échantillon gazeux. Nous avons choisi d'ouvrir la vanne V_5 pendant 0,3 minute et d'injecter l'échantillon à 0,2 minute.

A ce stade, la quantité injectée est indépendante de la pression, et seuls CO, CO_2 et l'air sont acheminés vers la colonne n°5. Il faut maintenant réaliser la séparation de ces trois gaz.

- Détermination des temps de commutation de la vanne V_1 (store-column) : l'activation de la vanne V_1 en charge de l'orientation de l'air et du CO dans la colonne n°6 peut être effectuée lorsque ces composés ont été élués de la colonne n°5. Il est cependant nécessaire de prendre en considération la largeur du pic chromatographique et la longueur des capillaires de liaison (inertes) entre colonnes, vannes et détecteurs. La vanne V_1 peut donc être commutée en

position ON à partir de 3,2 minutes. A ce moment là, le CO et l'air sont statiques dans la colonne n°6 et seul le CO₂ continue son élution à travers la colonne n°5. Lorsque ce dernier est complètement élué, la store-column peut de nouveau être balayée par le gaz vecteur (vanne V₁ en position OFF à 5,7 minutes). L'air est élué peu de temps avant le CO (Figure 65 b et c).

Ces paramètres analytiques permettent d'obtenir les chromatogrammes a, b et c présentés en Figure 65.

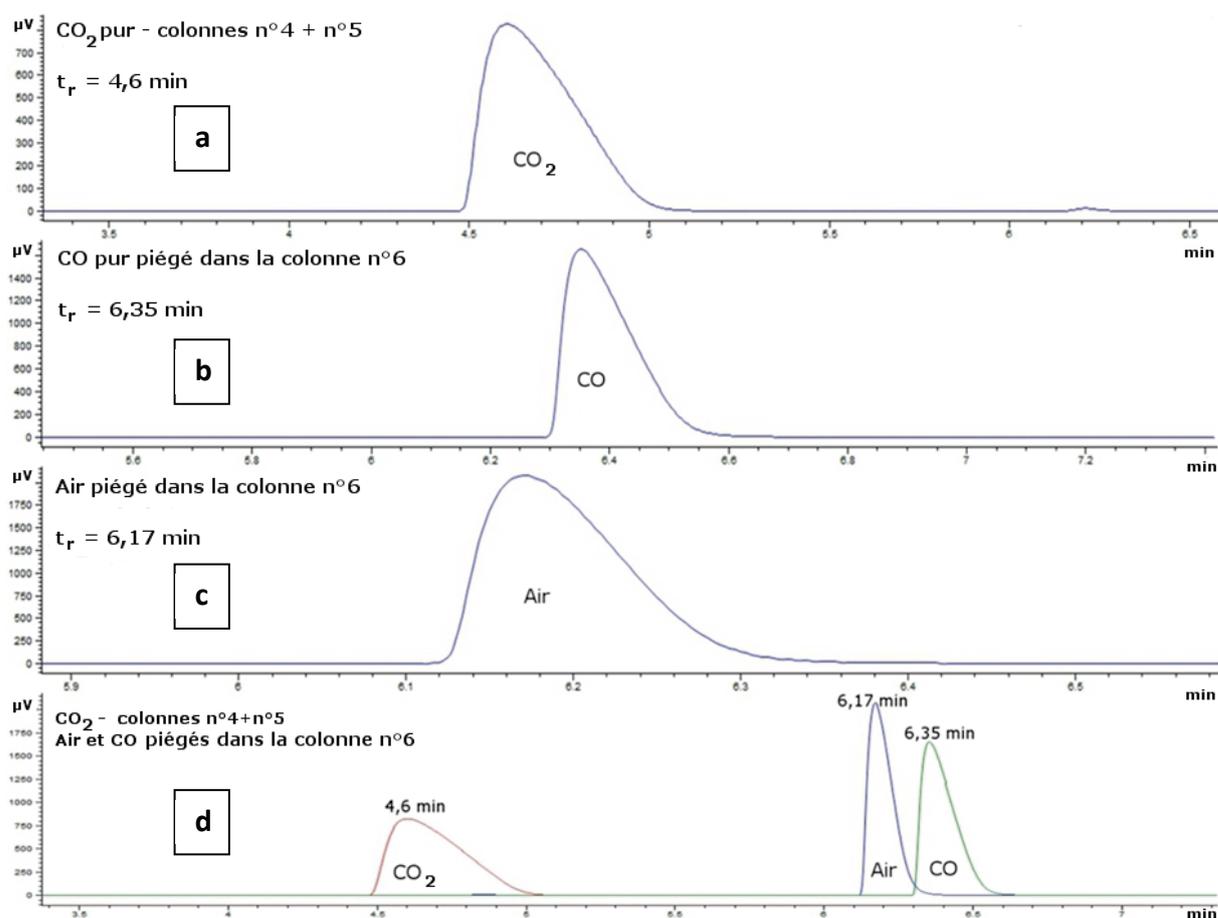


Figure 65 : Chromatogrammes obtenus lors de la mise au point de la séparation du CO, du CO₂ et de l'air

Le chromatogramme, Figure 65 d est fictif. Il est le résultat de la superposition des chromatogrammes des composés purs. Les pics chromatographiques de l'air et du CO ne sont pas résolus de façon suffisante ; les échantillons réels ne contiendront de l'air qu'à l'état de trace et la proportion de CO sera de l'ordre de 50%. Les pics chromatographiques seront sans doute résolus.

En fin d'analyse, toutes les vannes sont revenues à leur état initial (OFF). La boucle d'échantillonnage est remplie d'échantillon, et les colonnes n°4, 5 et 6 sont alimentées en gaz vecteur. Le Tableau 36 indique la programmation des vannes utilisée pour l'analyse de la voie gaz :

Tableau 36 : Programmation des commutations pour la voie gaz

Temps (min)	Vanne n°	Position	Action
0,01	5	ON	Mise à P atm
0,2	6	ON	Injection échantillon
0,3	5	OFF	Fin de mise à P atm
2,8	6	OFF	Backflush
3,2	1	ON	Piège CO - Air
5,7	1	OFF	Elution CO-Air

Un injecteur S/SL est installé sur les deux voies. Il permet de modérer la quantité injectée et d'affiner les pics chromatographiques si les composés d'intérêt sont en quantité suffisante.

V.3.6. Étalonnage de la voie gaz

L'analyse de la voie gaz va faire intervenir un échantillon dont la composition en CO peut atteindre 50% volumique. Il est nécessaire d'effectuer un étalonnage pour des valeurs de CO allant de 0% à 75% volumique environ.

Afin d'obtenir un gaz étalon dont la composition est connue, le montage suivant a été mis en œuvre, Figure 66.

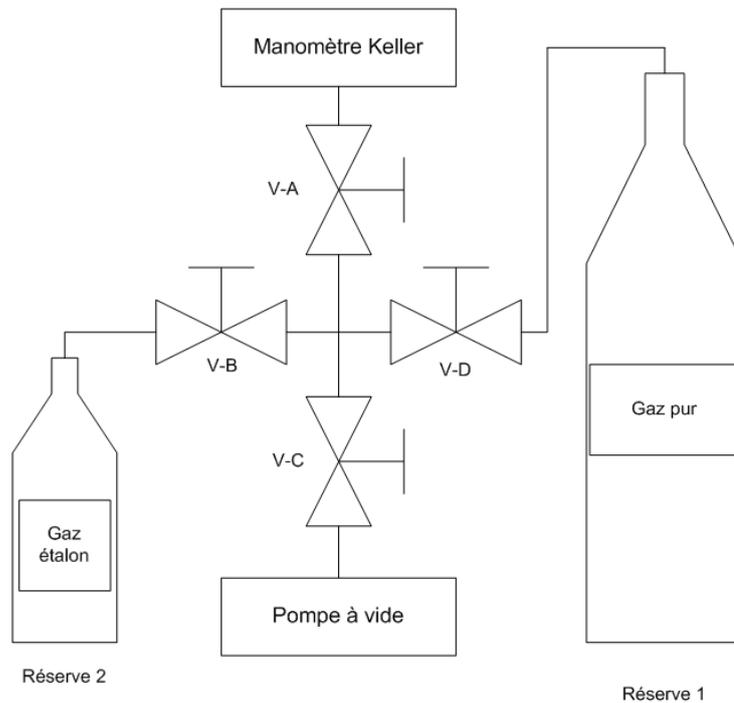


Figure 66 : Montage expérimental permettant la synthèse des gaz étalons

Ce système s'utilise de la façon suivante :

- Mise sous vide de la réserve 2 et des connecteurs en ouvrant V-A, V-B et V-C.
- Fermeture de V-C puis ouverture de V-D pour remplir la réserve 2 du gaz d'intérêt jusqu'à la pression souhaitée,
- Fermeture de V-B, et de V-D avant de changer la nature du gaz de la réserve 1.
- Ouverture de V-D puis de V-B pour compléter la réserve 2 avec le second gaz jusqu'à la pression finale.

En admettant un comportement idéal, la composition du gaz dans la réserve 2 est alors déterminé par la Relation 15 :

$$Teneur(CO) = \frac{P_{CO}}{P_{CO} + P_{CO_2}} \quad \text{Relation 15}$$

avec P_{CO} et P_{CO_2} les pressions de CO et de CO_2 respectivement.

A l'aide de cette méthode, trois gaz étalons ont été synthétisés. L'analyse de chacun d'eux par la voie gaz du chromatographe a permis de recueillir les données récapitulées dans

le Tableau 37. Chaque mesure a été répétée trois fois. La Figure 69 (voie gaz) donne un exemple de chromatogramme obtenu.

Tableau 37 : Étalonnage de la teneur en CO et CO₂ – voie gaz

	Blanc	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Corps Pur	
Teneur CO₂	0%	25,4%	75,7%	50,0%	100%	
Aire CO ₂ mesurée (μV.s)	Réplique 1	0	3820,6	11160,7	7517,1	14487,8
	Réplique 2	0	3821,5	11185,0	7501,2	14465,0
	Réplique 3	0	3824,2	11175,0	7503,2	14465,0
	Aire Moyenne	0	3822,1	11189,7	7507,2	14471,6
Incertitude Aire	0	4,7	30,3	21,5	32,7	
Incertitude	2,5%					
Teneur CO	0%	74,6%	24,4%	50,0%	100%	
Aire CO mesurée (μV.s)	Réplique 1	0	9711,6	3220,2	6588,3	12778,6
	Réplique 2	0	9716,2	3216,0	6596,4	12797,2
	Réplique 3	0	9720,8	3234,8	6595,1	12803,4
	Aire Moyenne	0	9716,2	3229,4	6593,3	12793,1
Incertitude Aire	0	11,4	24,5	10,8	32,1	
Incertitude	2,0%					

Les données recueillies sont très répétables (coefficient de variation < 0,4 %). La Figure 67 présente les droites d'étalonnage obtenues :

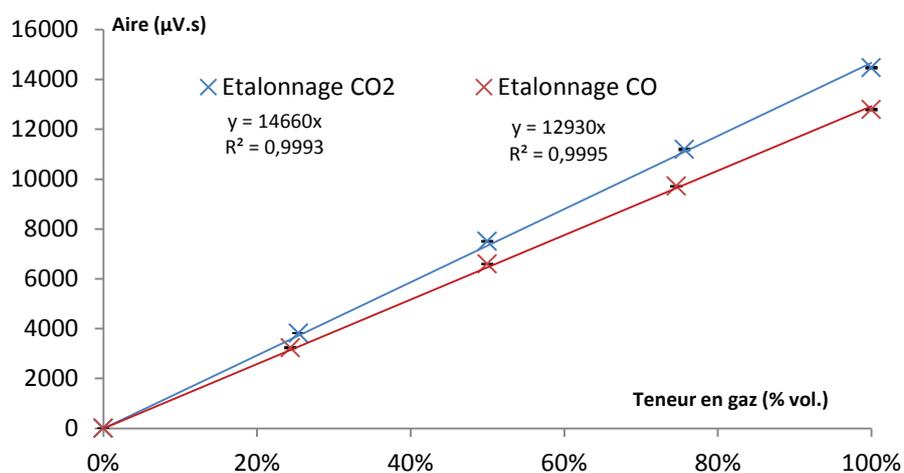


Figure 67 : Droite d'étalonnage du CO et du CO₂ – voie gaz

L'incertitude de mesure sur les répliques est estimée à 0,3% pour chacun des gaz. Ces résultats permettent d'obtenir la teneur en CO₂ à 2,5% près et à 2,0% près pour le CO ; avec un risque bilatéral de 5% et pour un degré de liberté égal à 2 (trois répliques par analyse).

L'incertitude sur la composition du mélange est inférieure au pourcent et n'est pas représentée sur ce graphique.

V.3.7. Mise au point de l'analyse de la voie liquide

La démarche pour la mise au point de la méthode est identique à celle de la voie gaz à l'exception près que la quantité injectée par la vanne HPLIS est indépendante de la pression d'entrée de l'échantillon et est fixée à 0,25 µL. Dans le cas de cette étude, la colonne n°3 est by-passée car les solutions analysées sont exemptes d'air. Nous rappelons que la colonne n°3 permet la séparation entre l'air et le CO. D'autre part, le cahier des charges prévoit uniquement l'analyse du CO₂ dans les solutions aqueuses d'amine chargées en CO₂.

Lors de l'injection, l'échantillon passe dans la colonne n°1 (où l'eau et la MEA sont retenues) puis amené directement dans la colonne n°2 (où le CO₂ est retenu). En cas de présence de CO dans la solution, ce dernier est transféré immédiatement au TCD (sans passer par la colonne n°3), car non retenu par la colonne n°1, ni par la colonne n°2. Le temps de rétention du CO₂ est $t_{rCO_2}^{col1.2} = 3,96$ min alors que celui de l'eau est $t_{rH_2O}^{col1+2} = 15,0$ min. Quant à la MEA, son temps de rétention est supérieur à 15 min.

N'étant pas intéressé par l'analyse du solvant, ce dernier (eau et MEA) est "backflushé" grâce au gaz auxiliaire (EPC 2), Figure 68, une fois que l'on s'est assuré que le CO₂ est passé dans la colonne 2.

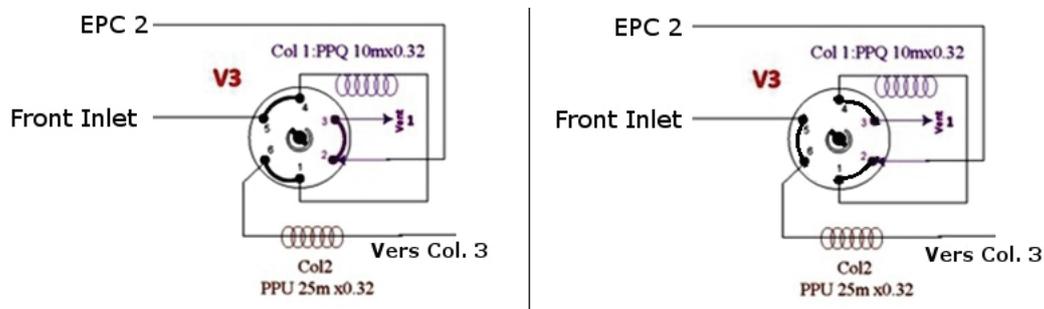


Figure 68 : Vanne V3 en position "injection" (gauche) et en position "backflush" (droite)

L'analyse de la phase liquide d'une solution eau-MEA à 40%_w en MEA saturée en CO₂ telle que $P_{CO_2}^p = 3$ bars conduit au chromatogramme représenté à la Figure 69 (voie liquide).

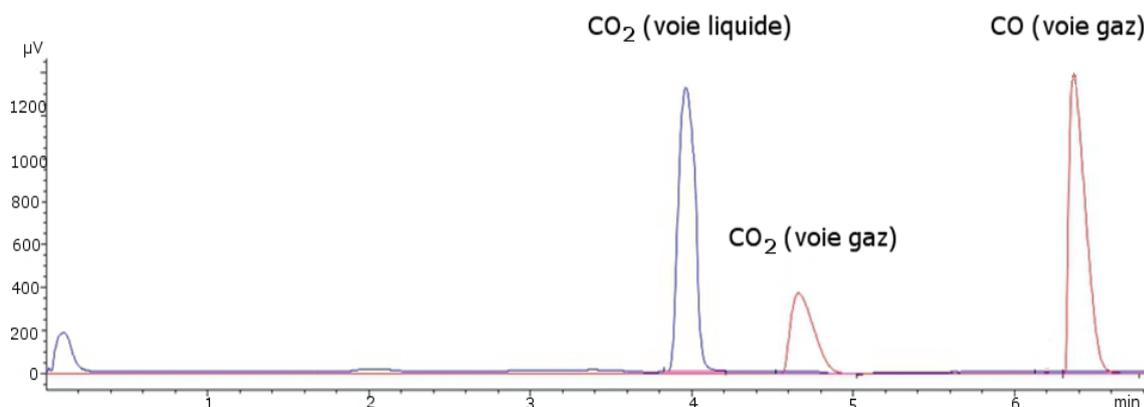


Figure 69 : Chromatogramme issu de l'injection simultanée des voies gaz et liquide dans le CPG

L'éluion et la quantification du CO et du CO₂ de la voie gaz et liquide est effectuée en moins de 7 minutes. Ce temps peut être réduit à 5 minutes si l'échantillon ne contient pas d'air, cas de cette étude.

V.3.8. Étalonnage de la voie liquide

L'étalonnage de la voie liquide a été effectué en attribuant le taux de charge en CO₂ déterminé par dosage volumétrique (dégagement puis mesure du volume de CO₂ libéré par un excès d'une solution aqueuse de HCl à 5N) à la surface du pic chromatographique correspondant. Une première solution Eau-MEA à 40%_w en MEA est préparée puis chargée dans l'autoclave. Une pression de CO₂ voisine de 3 bars permet d'obtenir un taux de charge de l'ordre de 0,5. Les valeurs de taux de charge inférieures sont obtenues par dilution (ajout de solution Eau-MEA exempte de CO₂). Les conditions analytiques sont en tous points identiques à celles utilisées pour l'analyse de la phase gazeuse. L'utilisation d'un débit de split de 1:2 afin d'obtenir des pics chromatographiques de surfaces importantes s'est révélé inefficace dans la mesure où cette augmentation de la surface des pics se faisait au détriment de la répétabilité. L'utilisation d'un split de 1:10 permet d'obtenir une excellente répétabilité. L'ensemble des données nécessaires à la réalisation de la droite d'étalonnage est présenté dans le Tableau 38. Les mesures ont été effectuées à 40°C.

Tableau 38 : Données de l'étalonnage du CO₂ dissous – voie liquide

	α	0	0,154	0,371	0,545
Aire CO ₂ dissous mesurée (μV.s)	Aire 1	0	225,0	538,7	800,4
	Aire 2	0	226,1	539,3	800,5
	Aire 3	0	225,0	536,1	798,5
	Aire Moyenne	0	225,4	538,0	799,8
	Incertitude Aire	0	1,2	3,1	2,1
Incertitude mesure	0,70%				

L'incertitude de mesure sur les répliques est estimée à 0,6%. Ces résultats permettent d'obtenir le taux de charge en CO₂ à 0,70% près ; avec un risque bilatéral de 5% et pour un degré de liberté égal à 2 (trois répliques par analyse).

La représentation graphique de cet étalonnage est présentée en Figure 70.

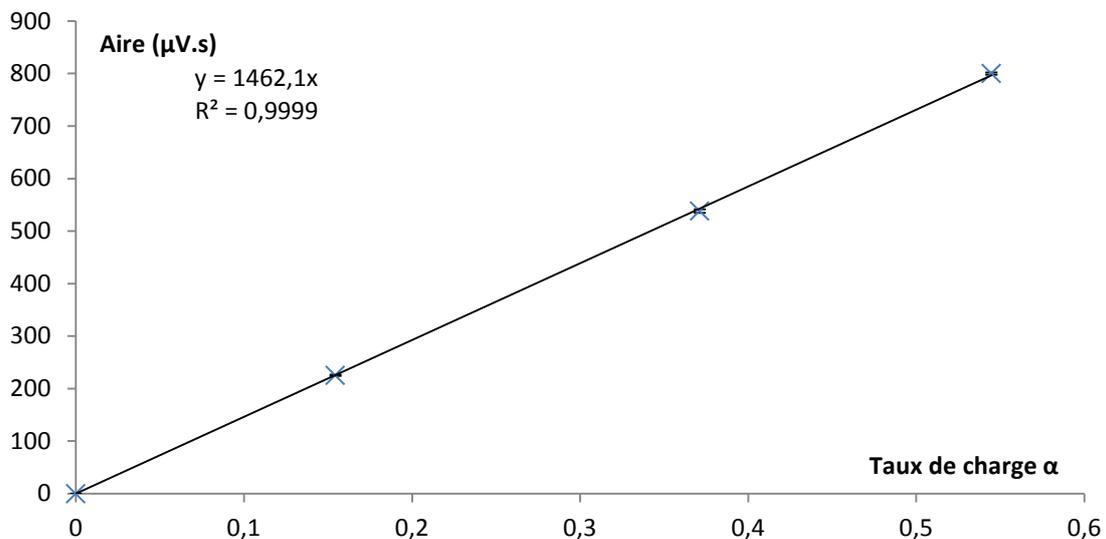


Figure 70 : Représentation graphique de l'étalonnage du CO₂ dissous dans la voie liquide

L'incertitude sur le taux de charge α, non représentée sur le graphique, est inférieure à 0,014. Un exemple de chromatogramme obtenu est représenté en Figure 71.

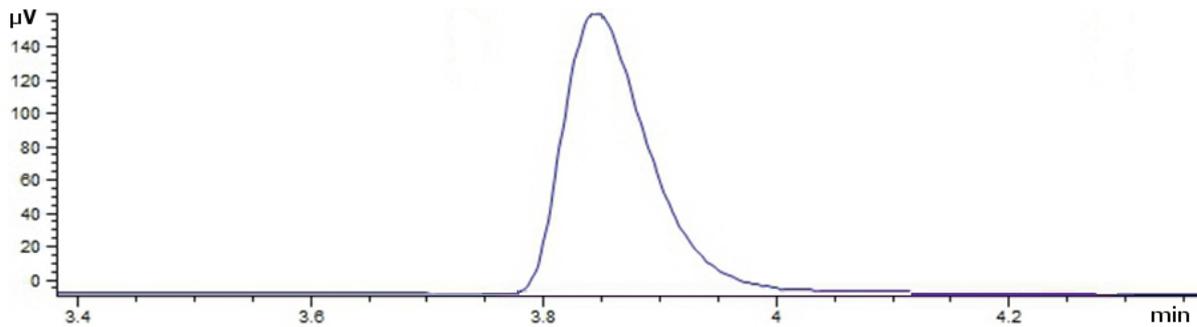


Figure 71 : Exemple de chromatogramme obtenu lors de l'analyse du CO₂ dissous dans la phase liquide – $\alpha \approx 0,54$

V.3.9. Conclusion à propos de l'analyse en ligne du CO et du CO₂ par CPG

Le banc d'essai mis en place ainsi que le développement de la méthode analytique permet l'analyse de la voie gaz et de la voie liquide de façon simultanée en sept minutes. L'appareillage permet de déterminer la teneur en CO₂ et en CO de la phase gazeuse à 2,5% et 2,0% près respectivement. Le taux de charge en CO₂ dans la phase liquide peut aussi être déterminé de façon précise (à 0,70% près sur α). La séparation de l'air et du CO est possible grâce à la troisième colonne analytique (colonne n°3 pour la voie liquide et n° 6 pour la voie gaz). La faible teneur en CO absorbé dans la phase liquide ne permet pas d'en effectuer la quantification dans la configuration actuelle de l'appareillage. La programmation de la vanne V2 n'a donc pas été nécessaire puisque l'échantillon étudié ne contient pas de CO ni d'air à des teneurs supérieures au seuil de détection.

Ce montage expérimental sera utilisé ultérieurement pour déterminer la capacité de la solution aqueuse d'amine à absorber le CO₂ gazeux en fonction de plusieurs paramètres tels que : la température, la teneur en CO dans le gaz, la pression partielle de CO₂ et le temps d'équilibre (cinétique).

V.4. Conclusion concernant les problématiques industrielles

L'étude des problématiques proposées aussi bien par Solvay-Rhodia que par l'IFP-EN permet de démontrer que les vannes ROLSI et HPLIS présentent des intérêts certains pour l'échantillonnage et l'injection dans un CPG de liquides industriels. La vanne HPLIS est actuellement utilisée en routine sur un chromatographe de procédé au sein de l'entreprise Solvay-Rhodia pour le contrôle d'un de leur procédé de synthèse du polyamide. Cette amélioration instrumentale permet d'obtenir le degré de pureté du monomère très rapidement (20 min) et ainsi de réduire considérablement la quantité de rebus en cas de dérive du procédé.

L'analyse d'hydrocarbures linéaires, ramifiés ou cycliques contenus dans un échantillon issu du procédé de Fischer-Tropsch ou d'un réformat est également possible avec les deux vannes étudiées sans présenter de difficulté particulière.

Dans le cadre du programme VALORCO, la vanne HPLIS permet d'échantillonner en ligne et d'injecter une solution Eau-MEA chargée en CO et CO₂ dissous. L'activation du chauffage flash a pour conséquence la libération totale de ces gaz et permet d'en réaliser une analyse quantitative en moins de sept minutes. Ainsi, il sera facile de mesurer la cinétique d'absorption du CO₂ en fonction de sa pression partielle, de la température, et de la teneur en CO présente dans le ciel gazeux et d'en déduire une influence éventuelle du CO sur l'absorption du CO₂. Ces données contribueront à l'avancement du projet VALORCO.

Les vannes HPLIS et ROLSI, répondent entièrement au cahier des charges en se substituant aisément au mode d'injection seringue. Les performances qu'elles proposent sont en tous points équivalentes, voire meilleures, que celles obtenues par les techniques d'échantillonnage et d'injection conventionnelles (injection seringue par passeur automatique).

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de recherche a été réalisé dans le cadre du FUI INNovAL qui a associé des industriels, des instrumentistes et des laboratoires de recherche dans le but d'adapter et / ou d'améliorer les micro-systèmes modulaires d'analyse pour le contrôle des procédés industriels. Nos travaux se sont situés dans le domaine de l'analyse moléculaire des liquides, l'objectif étant de contribuer à lever le verrou constitué par l'injection d'échantillons liquides dans les micro-chromatographes. Les travaux présentés ont été effectués sur un chromatographe en phase gazeuse conventionnel dans un souci de simplicité de montage et de flexibilité (changement aisé de la colonne analytique et du mode de détection).

Parmi les trois vannes d'injection de liquides commercialisées susceptibles de répondre à la problématique, les vannes HPLIS et ROLSI se sont révélées avoir des performances équivalentes à celles obtenues par injection à la seringue avec passeur automatique : efficacité chromatographique, répétabilité, etc... Pour ces deux vannes, la discrimination des lourds n'est significative qu'à partir du n-C30. Dans le cas particulier de la vanne ROLSI, ces performances n'ont été obtenues qu'après l'élimination de la ligne de transfert grâce à une modification originale consistant à implanter directement la sortie de la vanne dans l'injecteur du chromatographe. Pour cette vanne, la quantité injectée dépend de la pression de la ligne d'échantillonnage, ce qui n'est pas le cas pour la vanne HPLIS.

L'arrêt de la commercialisation de la vanne HPLIS a conduit la société SRA Instruments à concevoir une nouvelle vanne (OLIS) fonctionnant sur le même principe mais équipée en plus d'un système de division de flux. Cette vanne est donc directement adaptable à un μ -GC, ce qui lève le verrou technologique de l'analyse de liquides par μ -GC. Les tests réalisés dans le cadre d'un plan d'expériences que nous avons mis sur pied ont permis d'optimiser son fonctionnement et d'obtenir des performances d'injection très voisines de celles de la vanne HPLIS.

Le cahier des charges relatif à notre participation à INNovAL prévoyait des applications des vannes sélectionnées à des problématiques industrielles. Plusieurs bancs d'essai permettant ces applications ont été réalisés. Nous avons ainsi montré que les vannes ROLSI

améliorée et HPLIS donnaient totale satisfaction, aussi bien pour l'analyse des impuretés dans une matrice aminée lourde (application Rhodia-Solvay) que pour l'analyse de liquides relativement volatils tels que les réformats (application IFP-EN).

L'application particulière développée pour Arcelor-Mittal (co-absorption CO-CO₂) a montré que la vanne HPLIS donnait également totale satisfaction dans le cas de l'analyse d'un gaz dissous dans une matrice Eau-MEA. Pour mener à bien cette application, nous avons réalisé un banc d'essai particulièrement élaboré comprenant un système analytique relativement complexe dont la fiabilité s'est révélée excellente et susceptible d'être implantée tel quel sur une unité pilote de captage du CO₂.

Références Bibliographiques

Bibliographie

1. **Catherin, Jean-Yves.** NeSSI...et l'analyse devient un jeu de lego sur une base micro-mécanique. *Micronora Informations - Revue du Salon International des Microtechniques.* 2009, 117.

2. **M.V. Koch, K.M. Vandenbusshe, R.W. Chrisman.** *Micro Instrumentation for high throughput Experimentation and Process Intensification - a tool for PAT.* s.l. : Wiley - VCH, 2007.

3. **Huaqing Lin, Qing Ye, Chunhui Deng, Xiangmin Zhang.** *Field analysis of acetaldehyde in mainstream tobacco smoke using solid-phase microextraction and a portable gas chromatograph.* *Journal of Chromatography A*, 2008, Vol. 1198-1199, 34-37.

4. **J.A. Dziuban, J. Mroz, M. Szczygielska, M. Malachowski, A. Gorecka-Drzazga, R. Walczak, W. Bula, D. Zalewski, L. Nieradko, J. Lysko, J. Koszur, P. Kowalski.** *Portable gas chromatograph with integrated components.* *Sensors and Actuators*, 2004, Vol. 115, 318-330.

5. **MicroGC SRA NeSSI.** *SRA Instruments.* [En ligne] [Citation : 18 Mars 2015.]
http://www.sra-instruments.com/fr/index.php?page=microgc_nessi.htm.

6. **Cozic, Ronan.** *Développement d'un analyseur de gaz transportable : couplage thermodésorbiteur / micro-chromatographe / spectromètre de masse (m-TD / m-CG / SM) –.* Thèse de Doctorat, 2004, Université Lyon 1.

7. **Shin Ichi, Kei Toda.** *Micro gas analyzer for environmental and medical application.* Analytica Chimica Acta, 2008, Vol. 619, 143-156.
8. **D. Cruz, J.P. Chang, S.K. Showalter, F. Gelbard, R.P. Manginell, M.G. Blain.** *Microfabricated thermal conductivity detector for the micro-ChemLab.* Sensors & Actuators, 2007, Vol. 121, 414-422.
9. **Shree Narayanan, Bassam Alfeeli, Masoud Agah.** *A micro chromatography chip with an embedded non-cascaded thermal conductivity detector.*, Procedia Engineering, 2010, Vol. 5, 29-32.
10. **Jianwei Wang, Hua Wang, Chunfeng Duan, Yafeng Guan.** *Micro-flame ionisation detector with a novel structure for portable gas chromatograph.* Talanta, 2010, Vol. 82, 1022-1026.
11. **Wang Jian-Wei, Peng Hong, Duan Chun-Feng, Guan Ya-Feng.** *Development of Micro-Flame Ionisation Detector for Portable Gas Chromatograph.* Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2011, Vol. 39, 439-442.
12. **André Chevalier, Franck Baco.** *Analyse en ligne des effluents liquides par chromatographie en phase gazeuse.* Document interne IFP-EN, 2005.
13. **Agilent Technologies.** Fiche Technique. *High-Pressure Injection Device for the Agilent 7890A and 6890 Series Gas Chromatographs.* 2008.
14. **J.H. Marsman, H.J. Panneman, A.A.C.M. Beenackers.** *Automatic on-line pressurized liquid injection in gas chromatography.* Journal of Chromatography, 1989, Vol. 483, 111-120.

15. **Jim Luong, Ronda Gras, Roger Firor, Lyndon Sieben, Bill Winniford, Hernan Cortes.** *Dual-purpose gas chromatographic injection device for pressurized liquid and gas injection.*, Journal of Chromatography A, 2009, Vol. 1216, 2740-2748.
16. **IFP-EN.** *Document Interne - Analyse En Ligne.*
17. **EIF-Filtres.** Fiche Technique. *Vanne d'injection rapide en ligne.* 2011.
18. **P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon.** *Rapid on-line sampler-injector : a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis.* Analysis, 2000, Vol. 28, 426-431.
19. **Jim Luong, Ronda Gras, Richard Tymko.** *Innovation in High-Pressure Liquid injection Technique for Gas Chromatography : Pressurized Liquid Injection System.* Journal of Chromatographic Science, 2003, Vol. 41, 550-559.
20. **Nordstrom, D., Swagelok Company, Solon, Ohio et Waters, T., Swagelok Company, Solon, Ohio.** How to manage vaporization in an analytical system. *Hydrocarbon Processing.* 2012, 79-83.
21. **Rood, Dean.** *The Troubleshooting and Maintenance Guide for Chromatographers.* Wiley - VCH, 2007.
22. **Jamal, Aqil.** *Absorption and desorption of CO₂ and CO in alkanolamine systems.* The university of British Columbia. 2002.
23. **Aqil Jamal, Axel Meisen.** Kinetics of CO induced degradation of aqueous diethanolamine. *Chemical Engineering Science* . 2001, 56.

24. **B.P. Gray, P. TEale.** *The use of a simple backflush technology to improve sample throughput and system robustness in routine gas chromatography tandem mass spectrometry analysis of doping control samples.* Journal of Chromatography A, 2010, Vol. 1217, 4749-4752.

25. **SGE Analytical Science.** Fiche Technique. *GC BackFlush Installation & Operations instructions.*

Annexes

ANNEXE 1 : Densimètre DEVIL

Le densimètre DEVIL développé par la société Avenisense est un capteur répondant aux standards mécaniques NeSSI, Figure 72. Il peut donc s'implanter au cœur du procédé sur une platine NeSSI.

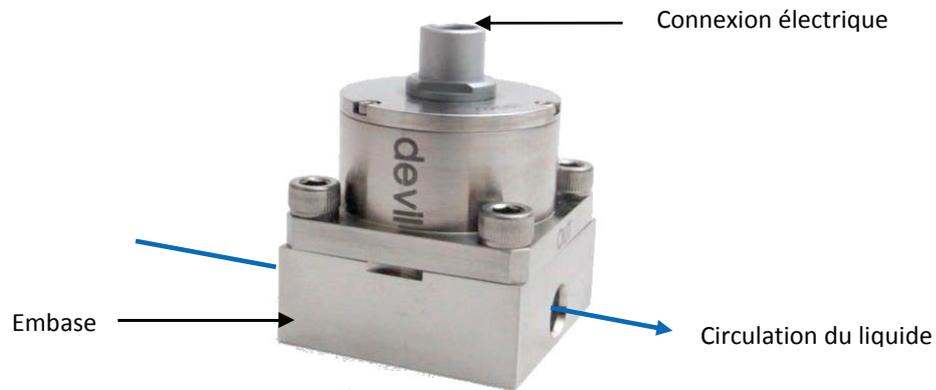


Figure 72 : Photographie du capteur DEVIL

Le mode de fonctionnement de ce capteur est basé sur la mesure de la fréquence d'oscillation d'une lame plongeant dans le liquide en circulation. En fonction de la masse volumique de ce fluide échantillon, la fréquence de résonance est modifiée. L'étalonnage de ce capteur a été réalisé en associant la fréquence de résonance mesurée à la masse volumique d'un échantillon étalon. Son domaine de fonctionnement est indiqué dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Domaine de fonctionnement du capteur DEVIL

Domaine de masse volumique (g.cm^{-3})	$0,6 - 1,1 \pm 5.10^{-4}$
Domaine de températures supportées ($^{\circ}\text{C}$)	$0-150 \pm 5.10^{-2}$
Domaine de pressions supportées (bar)	1-100
Débit d'échantillonnage (mL.min^{-1})	≤ 60

Le mode de fonctionnement de ce dispositif entraîne le dégazage du liquide à proximité immédiate de la lame, créant ainsi des microbulles et faussant les mesures. Il est nécessaire que le liquide d'intérêt soit préalablement dégazé. Des mesures de solution étalon sans dégazage mènent à des résultats inexploitable.

Le capteur a été étudié dans le cadre d'une réponse à la problématique du groupe Solvay qui souhaite déterminer, en ligne, la densité d'une solution aqueuse d'acide adipique et de HMD pour le contrôle d'un de leurs procédés, avec une précision de $0,3 \text{ Kg.m}^{-3}$. Cette performance permettrait le contrôle du ratio $R = \frac{\text{AcideAdipique}}{\text{HMD}}$ à 10^{-2} près alors que la méthode utilisée par la société ne permettait de le faire qu'à 10^{-1} près. Les densités attendues sont voisines de 1080 Kg.m^{-3} à 70°C . Aussi, nous avons mis au point un banc d'essai afin de se rapprocher tant que possible des conditions de travail de l'industriel.

A.1 Le banc d'essai

Il doit permettre l'étude de la densité de cinq solutions (notées de A à E) aux températures de 65 , 70 et 75°C . La température de cristallisation de ces échantillons est voisine de 60°C , Figure 73.

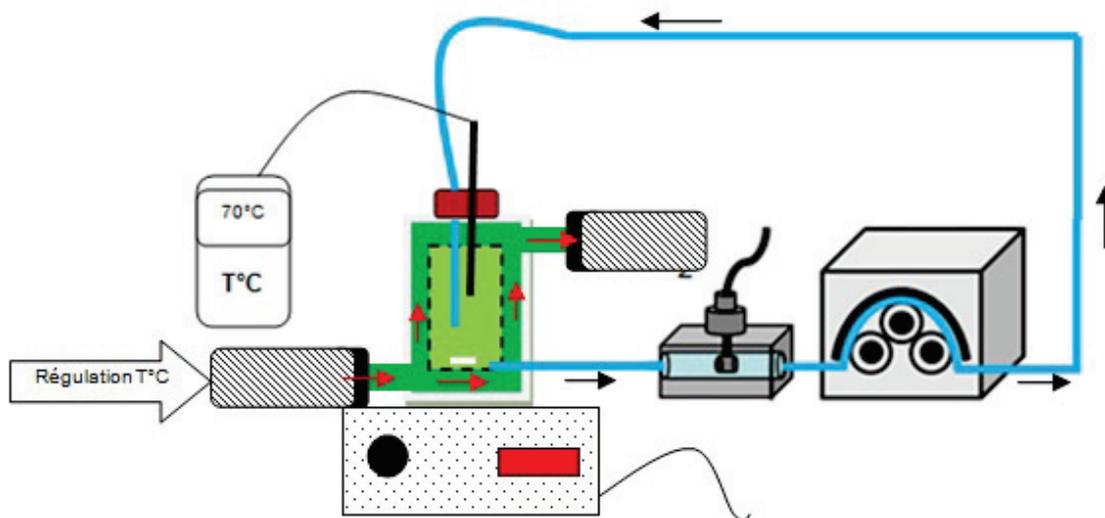


Figure 73 : Schéma du banc d'essai mis en place pour l'étude du capteur DEVIL

L'échantillon, contenu dans une cellule à double paroi thermostatée, circule en boucle fermée. Un thermocouple Chromel-Alumel, dont l'incertitude est de 2.10^{-2}°C , étalonné avec un thermomètre à résistance au Platine permet de mesurer la température dans la cellule. Le densimètre est calorifugé ainsi que l'ensemble des tuyaux permettant la circulation du

liquide caloporteur. Le capteur Devil, situé à distance minimale de la cellule, est également équipé d'une sonde de température.

A.2 Expériences préliminaires

Afin de s'assurer du bon étalonnage du capteur DEVIL, deux solutions aqueuses de chlorure de sodium ont été synthétisées. Leurs masses volumiques ont été mesurées à 70°C. Les données obtenues sont présentées dans le Tableau 40. Les valeurs de masses volumiques de référence sont tirées du Handbook of Chemistry 74th.

Tableau 40 : Données expérimentales obtenues et écart avec la littérature

Solution	ρ littérature (kg.m ⁻³)	ρ expérimentale (kg.m ⁻³)	Erreur absolue (kg.m ⁻³)	CV(%)	T°C (Solution/ Capteur)
Eau pure	977,78±0,17	978,43	+0.65	0.007	70,18 ± 0.07/ 69.93 ± 0.08
Solution aqueuse NaCl 1M	1015,12±0,34	1015,44	+0.32	0.016	69.90 ± 0.05/ 70.60 ± 0.07
Solution aqueuse NaCl 3M	1082,25±0,33	1083,05	+0.79	0.025	70.31 ± 0.07/ 70.0 ± 0.1

Le dégazage des solutions avant mesure a été effectué par pompage sous vide. Le coefficient de variation est mesuré sur environ 500 points, soit une heure d'acquisition. La faible valeur de ce dernier traduit la stabilité du signal au cours du temps comme on peut le voir sur la représentation graphique de la Figure 74. Rappelons que l'incertitude du capteur DEVIL est évaluée à 0,5 kg.m⁻³ par le constructeur.

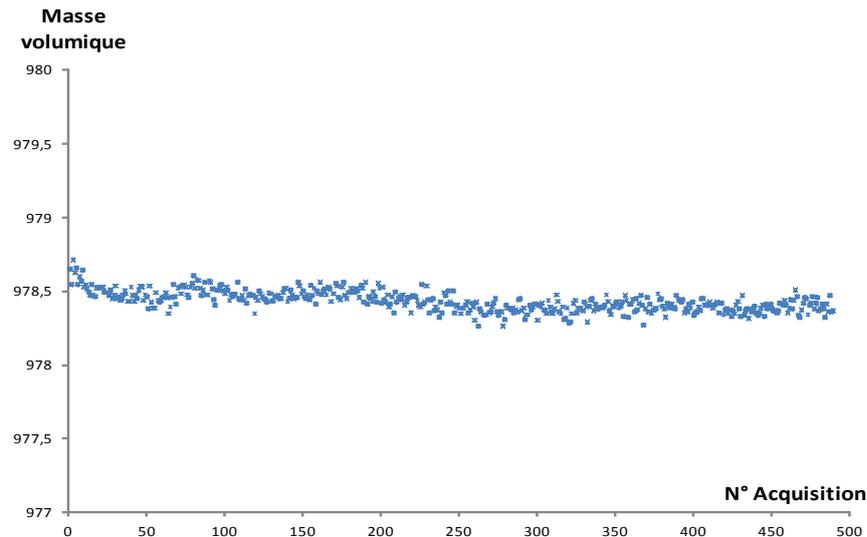


Figure 74 : Représentation graphique de la densité de l'eau à 70°C pendant une heure d'acquisition

Les valeurs de masses volumiques à 70°C pour ces trois liquides est en bon accord avec les valeurs de la littérature. Les valeurs indiquées par densimètre dans ce domaine sont donc exactes.

A.3 Étude des échantillons industriels :

Les cinq échantillons industriels (A à E) sont des solutions aqueuses d'acide adipique et de HMD. La proportion d'espèces dissoutes impacte directement la densité. La mesure de celle-ci permet donc de mettre en évidence une dérive du procédé. Chaque solution a été préalablement dégazée manuellement sous vide. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 41.

Tableau 41 : Compositions et masses volumiques mesurées des solutions d'intérêt industriel

Solution	A	B	C	D	E
ratio	2.36	2.43	2.37	2.32	2.38
sel N (g)	355.10	340.00	340.00	340.00	324.90
Eau (g)	409.30	400.00	400.00	400.00	390.70
Acide adipique(g)	270.00	270.00	260.00	250.00	250.00
AdOH libre (%m)	27.0%	27.0%	26.0%	25.0%	25.0%
espèces dissoutes (%m)	62.5%	61.0%	60.0%	59.0%	57.5%
(Température (°C))	(70,05 ± 0,36)	(70,25 ± 0,15)	(65,12 ± 0,88) 1092.82 ± 0,17	(70,40±0,40)	(70,22±0,85)
Masse volumique mesurée (kg.m ⁻³)	1092.48 ± 0,17	1094.02 ± 0,17	(70.43 ± 0.13) 1091.32 ± 0,17	1091.15 ± 0,17	1090.20 ± 0,17
			(75.12 ± 0.26) 1088.78 ± 0,17		
CV (%)	0.014	0.061	(65,12 ± 0,88) 0.061	0.024	0.032
			(70.43 ± 0.13) 0.039		
			(75.12 ± 0.26) 0.030		

La relation entre le ratio et la densité mesurée est linéaire. Les solutions A et E qui simulent une dérivent de procédés ne s'inscrivent pas dans la droite, Figure 75.

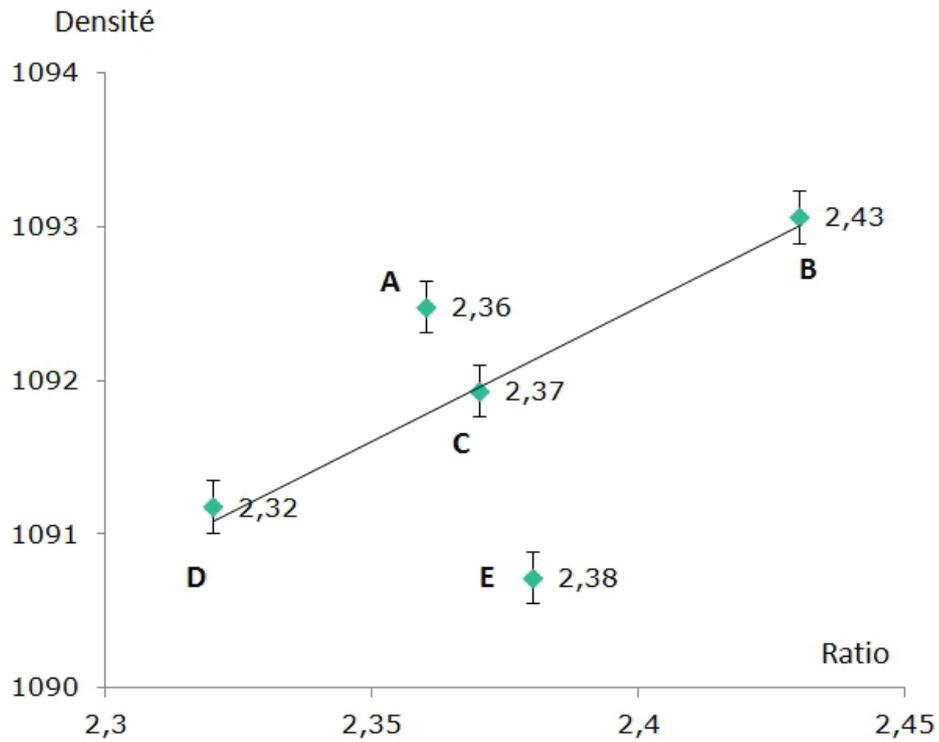


Figure 75 : Relation ratio-densité pour les solutions d'intérêt industriel

La représentation graphique des données issues de l'étude des solutions industrielles avec le densimètre DEVIL met en évidence sa capacité à différencier des solutions qui sont la résultante d'une dérive de procédé (A et E). Notons ici que l'incertitude de mesure est inférieure à celle indiquée par le constructeur : nous l'estimons dans ce cas à $\pm 0,17 \text{ kg.m}^{-3}$.

Le dégazage mis en œuvre pour effectuer ces mesures n'est pas transposable en milieu industriel. Nous avons pu en revanche tester un système de dégazage de technologie NeSSI sur notre banc d'essai.

A.4 Système de dégazage NeSSI :

Le système de dégazage proposé par EIF-Filtres est composé de deux filtres montés en série sur une platine NeSSI. Le capteur DEVIL et une vanne à pointeau permettant la régulation du débit sont montés en aval, Figure 76.

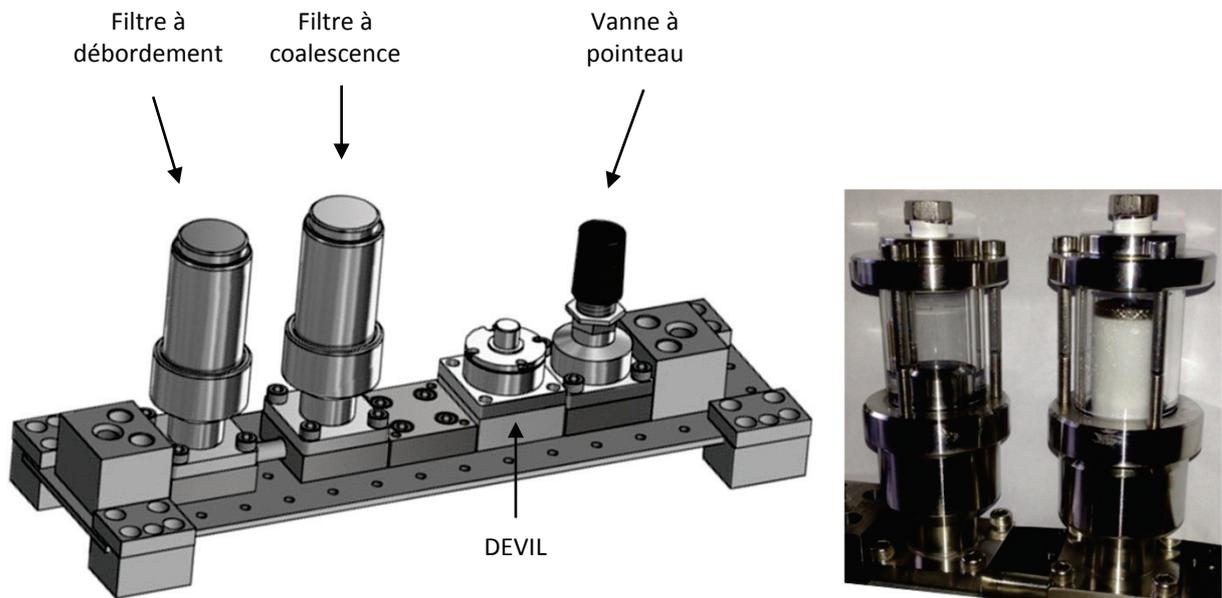


Figure 76 : Représentation 3D de la platine NeSSI équipée de deux filtres, du densimètre DEVIL et d'une vanne à pointeau (gauche) et photographie des filtres (droite)

Le liquide circule successivement au travers des deux filtres dans lesquels les bulles macroscopiques (filtre à débordement), puis les microbulles (filtre à coalescence) sont éliminées. Les mesures du capteur DEVIL sont ainsi plus stables que si l'échantillon n'avait subi aucun traitement. La platine et ses modules ont été placés dans une étuve afin d'obtenir une stabilité thermique optimale.

A titre d'exemple, la masse volumique de la solution C a été déterminée à $1088,45 \pm 0,45$ kg.m^{-3} à $69,9 \pm 0,2^\circ\text{C}$. La masse volumique de cette même solution après dégazage manuel sous vide est de $1091,32 \pm 0,17$ à $70,43 \pm 0,13^\circ\text{C}$; on peut donc conclure que le système de dégazage en ligne de technologie NeSSI n'est pas assez efficace pour obtenir des mesures aussi justes et aussi exactes qu'après un dégazage manuel. Cependant, ces résultats sont nettement plus satisfaisants que si l'échantillon n'avait subi aucun dégazage.

A.5 Conclusion à propos du capteur DEVIL

Le capteur DEVIL, de technologie NeSSI, commercialisé par la société Avenisense permet d'obtenir la masse volumique d'un échantillon en temps réel avec une incertitude de 0,5 Kg.m⁻³ dans la gamme de 600 à 1 100 kg.m⁻³. Nous avons pu vérifier son étalonnage à l'aide de solutions de synthèses dont les masses volumiques sont connues dans la littérature (notion d'exactitude). Il a été mis en évidence que l'échantillon devait nécessairement être dégazé afin d'obtenir des données exploitables (notion de justesse).

La problématique proposée par le groupe Solvay-Rhodia a pu être résolue : différencier des solutions dont la différence des ratios $\frac{AcideAdipique}{HMD}$ est de l'ordre de 10⁻². Le contrôle du procédé est ainsi dix fois plus sensible qu'avec la méthode précédemment utilisée par la société.

Le dégazage de l'échantillon reste à ce jour problématique dans la mesure où un pompage sous vide n'est pas compatible avec la miniaturisation du contrôle automatique du procédé. D'autres moyens tels que les filtres à débordement et à coalescence de technologie NeSSI sont une alternative intéressante mais ne permettent pas d'atteindre un niveau de dégazage optimal : le coefficient de variation obtenu sur une heure d'acquisition est trois fois supérieur à ce que permet d'obtenir une analyse avec dégazage sous vide préalable. Cette incertitude ne permettrait pas de différencier les solutions A à E entre elles.

Annexe 2 : Courbe de Van Deemter

La courbe de Van Deemter (21), Relation 16, représente la hauteur équivalente à un plateau théorique, notée H ou HEPT, en fonction de la vitesse d'un gaz vecteur donné dans une colonne analytique donnée.

$$H = \frac{B}{\bar{u}} + C_g \bar{u} + C_l \bar{u} \quad \text{Relation 16}$$

Avec

- H : La hauteur équivalente à un plateau théorique (m)
- B : Le coefficient de diffusion longitudinal ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
- C_g : La résistance au transfert de masse en phase gazeuse (s)
- C_l : La résistance au transfert de masse en phase liquide (s)
- \bar{u} : La vitesse linéaire du gaz vecteur ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

Un troisième terme à l'équation de Van Deemter, propre à l'utilisation de colonnes remplies, n'est pas considéré ici.

La Figure 77 représente l'allure typique d'une courbe de Van Deemter

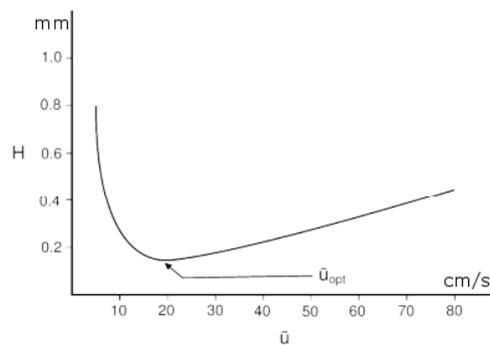


Figure 77 : Courbe de Van Deemter

La valeur de H la plus petite correspond à la valeur la plus grande de l'efficacité N que l'on peut attendre du système analytique. Il est souvent recommandé de travailler à 1,25 voire 2 fois le débit optimal pour réduire significativement le temps d'analyse. La perte d'efficacité est peu sensible. Cette recommandation est d'autant plus vraie lorsque la masse molaire du gaz vecteur est faible. Le dihydrogène permet de travailler à vitesse plus élevée que l'hélium ou le diazote. La mesure expérimentale de H au débit optimal du gaz vecteur permet de savoir si les conditions analytiques sont adaptées. Nous attendons dans ce cas $H = d_i$; d_i étant le diamètre interne de la colonne analytique. Si $H \gg d_i$ le phénomène de dispersion externe a une importance significative.

Résumé :

L'amélioration du contrôle des procédés est un besoin industriel permanent. Depuis les années deux-milles se développe un nouveau concept d'analyse industrielle en ligne consistant à mettre en œuvre des micro-systèmes standardisés modulaires implantés au plus près des procédés. La micro-chromatographie en phase gazeuse occupe une place de choix parmi l'ensemble des systèmes analytiques qualitatifs et quantitatifs utilisés pour le contrôle des procédés. Jusqu'à ce jour, cette technologie n'est utilisable que pour des échantillons gazeux. Le présent travail, effectué dans le cadre du FUI INNOVAL, a pour objectif de lever le verrou technologique que constitue l'injection des liquides dans les μ -GC. Après une étude approfondie des performances des vannes commerciales d'injection de liquide (HPLIS, ROLSI) nous avons développé, avec la contribution de la Sté SRA, une nouvelle vanne nommée OLIS. Des applications industrielles illustrant l'utilisation de ces vannes ont été ensuite étudiées. Nous pouvons citer l'analyse qualitative de coupes pétrolières légères et lourdes, l'analyse quantitative d'impuretés à l'état de trace dans une matrice lourde d'un précurseur de synthèse du nylon et enfin la quantification simultanée du CO/CO₂ en phase gazeuse et liquide (solution aqueuse de monoéthanolamine). Cette dernière application a été réalisée grâce à un banc d'essai simulant l'opération de captage du CO₂ émis par les installations sidérurgiques.

Abstract :

Improving process control is a continuous industrial need. Since the early two-thousand years, a new concept online industrial analysis consisting in implementing standardized modular micro-systems implanted as close processes appeared. The gas micro-chromatography occupies a special place among all the qualitative and quantitative analytical systems used for process control. Until today, this technology can only be used for gaseous samples. The present work aimed to help overcome the technological barrier that constitutes the injection of liquids in μ -GC. To this end, we conducted a comprehensive study of the performance of liquid injection valves HPLIS, ROLSI and OLIS. Two of them (HPLIS and ROLSI) gave satisfaction. The OLIS valve also gave satisfactory results but is still developing. Among the surveyed industrial applications demonstrating the use of these valves, we can quote the qualitative analysis of light or heavy petroleum fractions, quantitative analysis of impurities in trace amounts in a heavy matrix, and more elaborate way, simultaneous quantification of CO/CO₂ gas and liquid phase during an absorption reaction of a mixture of these compounds with an aqueous solution of MEA.