

# Application de l'inf-convolution spline au traitement des chromatogrammes de gasoils

Daniel Valera Garcia

#### ▶ To cite this version:

Daniel Valera Garcia. Application de l'inf-convolution spline au traitement des chromatogrammes de gasoils. Modélisation et simulation. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 1984. Français. NNT: . tel-00312021

# HAL Id: tel-00312021 https://theses.hal.science/tel-00312021

Submitted on 25 Aug 2008

**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.



présentée à

# l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble

pour obtenir le grade de DOCTEUR 3ème CYCLE «Mathématiques Appliquées» Analyse numérique

par

# Daniel VALERA GARCIA

000

APPLICATION DE L'INF-CONVOLUTION SPLINE AU

TRAITEMENT DES CHROMATOGRAMMES DE GASOILS.

**000** 

Thèse soutenue le 30 octobre 1984 devant la commission d'examen.

F. ROBERT

C. VIDAL-MADJAR

P.J. LAURENT

P. VALENTIN

J. DELLA DORA

Président

Examinateurs

#### UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

#### Année universitaire 1982-1983

#### Président de l'Université: M. TANCHE

# MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G. (RANG A)

#### SAUF ENSEIGNANTS EN MEDECINE ET PHARMACIE

#### PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

ARNAUD Paul Chimie organique
ARVIEU Robert Physique nucléaire I.S.N.
AUBERT Guy Physique C.N.R.S.
AYANT Yves Physique approfondie
BARBIER Marie-Jeanne Electrochimie

BARBIER Marie-Jeanne Electrochimie
BARBIER Jean-Claude Physique expérimentale C.N.R.S.

BARJON Robert (labo de magnétisme)
Physique nucléaire I.S.N.

BARNOUD Fernand Biosynthèse de la cellulose-Biologie
BARRA Jean-René Statistiques - Mathématiques appliquées

BELORISKY Elie Physique

BENZAKEN Claude (M.)

BERNARD Alain

BERTRANDIAS Françoise

BERTRANDIAS Jean-Paul

Mathématiques pures

Mathématiques pures

BILLET Jean Géographie
BONNIER Jean-Marie Chimie générale

BOUCHEZ Robert Physique nucléaire t.S.N.
BRAVARD Yves Géographie

CARLIER Georges Biologie végétale
CAUQUIS Georges Chimie organique
CHIBON Pierre Biologie animale

COLIN DE VERDIERE Yves Mathématiques pures

CRABBE Pierre (détaché)

CYROT Michel

DAUMAS Max

Géographie

CAlorie générale

DEBELMAS Jacques Géologie générale DEGRANGE Charles Zoologie

DELOBEL Claude (M.) M.I.A.G. Mathématiques appliquées

DUCROS Pierre Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc Mathématiques pures
GAGNAIRE Didier Chimie physique

GASTINEL Noël Analyse numérique - Mathématiques appliquées

GERBER Robert Mathématiques pures

GERMAIN Jean-Pierre Mécanique GIRAUD Pierre Géologie

4

IDELMAN Simon Physiologie animale

JANIN Bernard Géographie

JOLY Jean-René Mathématiques pures
JULLIEN Pierre Mathématiques appliquées

KAHANE André (détaché DAFCO) Physique KAHANE Josette Physique

KOSZUL Jean-Louis Mathématiques pures
KRAKOWIAK Sacha Mathématiques appliquées
KUPTA Yvon Mathématiques pures
LACAZE Albert Thermodynamique

LAJZEROWICZ Jeannine Physique LAJZEROWICZ Joseph Physique

LAURENT Pierre Mathématiques appliquées

DE LEIRIS Joël Biologie
LLIBOUTRY Louis Géophysique

LOISEAUX Jean-Marie Sciences nucléaires I.S.N.

LOUP Jean Géographie
MACHE Régis Physiologie végétale
MAYNARD Roger Physique du solide

MICHEL Robert Minéralogie et pétrographie (géologie)

MOZIERES Philippe Spectrométrie - Physique

OMONT Alain Astrophysique

OZENDA Paul Botanique (biologie végétale)

PAYAN Jean-Jacques (détaché) Mathématiques pures

PEBAY PEYROULA Jean-Claude Physique
PERRIAUX Jacques Géologie
PERRIER Guy Géophysique
PIERRARD Jean-Marie Mécanique

RASSAT André Chimie systématique
RENARD Michel Thermodynamique
RICHARD Lucien Biologie végétale
RINAUDO Marguerite Chimie CERMAV
SENGEL Philippe Biologie animale
SERGERAERT Francis Mathématiques pures

SOUTIF Michel Physique VAILLANT François Zoologie

VALENTIN Jacques Physique nucléaire I.S.N.
VAN CUTSEN Bernard Mathématiques appliquées
VAUQUOIS Bernard Mathématiques appliquées

VIALON Pierre Géologie

#### PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

ADIBA Michel Mathématiques pures
ARMAND Gilbert Géographie

AURIAULT Jean-Louis BEGUIN Claude (M.) BOEHLER Jean-Paul

BOITET Christian
BORNAREL Jean

BRUN Gilbert CASTAING Bernard CHARDON Michel

COHENADDAD Jean-Pierre DENEUVILLE Alain

DEPASSEL Roger DOUCE Roland DUFRESNOY Alain

GASPARD François GAUTRON René GIDON Maurice

GIGNOUX Claude (M.)

GUITTON Jacques

**HACQUES Gérard** 

HERBIN Jacky HICTER Pierre JOSELEAU Jean-Paul KERCKOVE Claude (M.)

LE BRETON Alain LONGEQUEUE Nicole

LUNGEQUEUE NIC

LUNA Domingo

MASCLE Georges

NEMOZ Alain OUDET Bruno

PELMONT Jean

PERRIN Claude (M.)
PFISTER Jean-Claude (détaché)

PIBOULE Michel

PIERRE Jean-Louis

RAYNAUD Hervé
ROBERT Gilles

ROBERT Jean-Bernard

ROSSI André
SAKAROVITCH Michel

SARROT REYNAUD Jean

SAXOD Raymond

SOUTIF Jeanne

SCHOOL Pierre-Claude

STUTZ Pierre SUBRA Robert & ...

VIDAL Michel VIVIAN Robert Mécanique

Chimie organique Mécanique

Mathématiques appliquées

Physique Biologie Physique Géographie Physique Physique

Mécanique des fluides Physiologie végétale Mathématiques pures

Physique Chimie Géologie

Sciences nucléaires 1.S.N.

Chimie

Mathématiques appliquées

Géographie Chimie Biochimie Géologie

Mathématiques appliquées Sciences nucléaires 1.S.N.

**Physiques** 

Mathématiques pures

Géologie

Thermodynamique (CNRS - CRTBT)

Mathématiques appliquées

Biochimie

Sciences nucléaires L.S.N. Physique du solide

o ( )

Géologie

Chimie organique

Mathématiques appliquées Mathématiques pures Chimie physique Physiologie végétale Mathématiques appliquées

Géologie

Biologie animale

Physique

Mathématiques appliquées

Mécanique Chimie

Chimie organique Géographie

PJ LAURENT m'a proposé de poursuivre, dans le cadre de cette thèse, un travail commençé avec lui en DEA. Je le remercie, pour le soutien, la confiance et la sympathie qu'il m'aura témoigné durant ces quatre années.

P VALENTIN et MT FEILEENS du CRES (Centre de Recherches Elf Solaize) m'ont guidé durant toute la phase de mise au point des logiciels présentés ici . Ils ont su m'apporter leur savoir faire et connaissances en matière de Chromatographie ... et surtout de collaborateurs, ils sont devenus des amis.

Je remercie particulierement C VIDAE MADJAR qui s'est déplaçée personnellement de Paris pour me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse, aisi que J DELLA DORA, pour sa participation au jury, et F ROBERT qui a bien voulu en être le président.

Je souhaite remercier également l'équipe d'Analyse Numérique et l'ensemble du personnel de la section analythique du CRES pour l'accueil amical qu'ils m'ont réservé.

Je souligneral enfin l'aide précieuse apportée dans la réalisation pratique de cet ouvrage par :
Mme GUIGNARD du CRES, pour la première partie;
Mme RIVET, de l'équipe d'Analyse Numěrique, pour la seconde;
le personnel du service de reproduction.

# TABLE DES MATTERES

INTRODUCTION GENERALE	1
PREMIÈRE PARTIE : ETF-MOINS	7
I. introduction	9
II. Chromatographie en phase gazeuse	13
TI.1. Rappels de chromatographie en phase gazeuse	15
II.2. Mesure de quantité de produits sur un chromatogramme	22
II.3. Les résultats obtenus par méthodes élémentaires	29
III. Le logiciel ELF-MOINS	3 <b>3</b>
III.1. Présentation générale	55
III.2. ISONP: Isolation et identification des n-paraffines	40
III.3. BASE, SURFA: Calcul de la surface totale du gasoil	4ს
III.4. DIFLOC: Richesse en n-paraffines	54
TV. Applications à un gasoil	65
IV.1. Influence de l'opérateur	67
IV.2. Répétabilité	7.2
IV.3. Justesse	73
IV.4. Calcul du point de trouble	75
DEUXTEME PARTIE : ELF-SPLINE	79
T. Introduction	81
II. Inf-convolution spline	83
II.1. L'idée sous-jacente à la méthode	<b>ც</b> 5
II.2. Interpolation par inf-convolution spline les pics étant connus	87
II.3. L'application à un gasoil	93
III. Paramétrisațion des n-paraffines	105
III.1. Paramétrisation et inf-convolution	107
III.2. La modélisation gaussienne dissymétrique ( 1 ou GAU )	113

•	III.3. Les modélisations de	
٠.	contraction-dilatation (CD)	114
	III.4. La modélisation par les équations de la chromatographie	135
TV Tee ald	gorithmes de minimisation	4 4 72
	, and the second	143
ا	V.1. Les dérivées de la fonction Energie	1'45
]	W.2. Minimisation pour les modélisations CD	153
	IV.3. Minimisation pour la modélisation de Houghton	18177
V. ELF-SPLI	V. ELF-SPLINE	
V	1.1. Les quatre fonctions de base	189
Ţ	F.2. Le rôle de ELF-SPLINE	195
V	7.3. La structure de ELF-SPLINE	196
VI. Les pre	miers résultats	203
V	T.1. Choix du critère de minimisation	205
V	T.2. Les modélisations CD	21/3
· V	7.3. Profil des n-paraffines et dilution	219
V	T.4. Les modélisations théoriques GAU et HOU	229
V	T.5. Les résultats de GAU, sur gasoil, par n-paraffine	238
V	I.6. Premières conclusions	246
BIBLIOGRAPHIE		249

INTRODUCTION

GENERATE

.

Le travail que nous présentons ici est résolument appliqué : nous exposons deux logiciels de traitements de chromatogrammes de gasoils, réalisés à la demande du CRES (Centre de Recherche Elf Solaize) : leur but était de permettre l'évaluation des richesses de composants particuliers : les n-paraffines.

Le problème se pose simplement :

\*\* OF SE

Une méthode d'analyse chimique des composés d'un gasoil : la chromatographie en phase gazeuse fournit un "chromatogramme", assimilable à un signal de plusieurs milliers de points. Il présente l'aspect d'une cloche par dessus laquelle se greffent une vingtaine de pics très étroits : les n-paraffines. La richesse des n-paraffines est donnée par la surface qu'elles occupent au dessus de la cloche. Les obtenir revient à savoir ce qu'il faut véritablement enlever pour retrouver la courbe en cloche attendue.

On assiste à l'heure actuelle à la multiplication de ce genre de problème. En effet, la chromatographie s'est développée ces dernières années, comme beaucoup d'autres techniques, en s'informatisant : les ordinateurs ont d'abord apporté une possibilité de stockage de l'information, puis des outils d'analyse plus élaborés. Malgré tout, la nécessité pour les constructeurs de livrer un produit clé en main, adapté à la gamme la plus large possible des utilisations, n'apportait pas la souplesse désirée ou la précision nécessaire. D'autant plus que beaucoup de laboratoires ne demandent plus aujourd'hui la possibilité de mettre en évidence des produits nouveaux, mais également d'être "Quanti", c'est-à-dire de mesurer le plus justement et de façon reproductible des produits. Tout naturellement les laboratoires se tournent vers l'université ou les sociétés de service pour la réalisation de logiciels adaptés.

Le problème posé était résolu jusqu'à présent chimiquement : grossièrement, le procédé revenait à "filtrer" les n-paraffines du gasoil et à mesurer les quantités recueillies. Cette méthode présentait un double inconvénient : elle était coûteuse et juste dans une limite de 30 %.

Une première tâche a été de simplifier la phase d'analyse chimique : on déparaffine le gasoil et on soumet les deux chromatogrammes obtenus (gasoil et gasoil déparaffiné) à un traitement informatique consistant à recaler au mieux, par moindres carrés, au voisinage de chaque n-paraffine les deux signaux l'un sur l'autre. Ce traitement, effectué par le logiciel ELF-MOINS est actuellement opérationnel sur le site. Sa mise en place effective aura demandé, le sujet n'ayant auparavant pratiquement jamais été étudié, plus d'un an de travail, pour qu'il puisse prendre en compte tous les cas pratiques rencontrés. Nous reproduisons en première partie de cette thèse la quasi-totalité d'un rapport de rechérche interne au CRES, lui étant consacré. On y trouvera les bases à connaître concernant le chromatographie en phase gazeuse et la mise en lumière de la complexité d'un traitement informatique souple.

ELF. MOINS s'il se présente nettement plus performant que la méthode précédente (justesse améliorée d'un facteur 3, gain d'une journée d'analyse chimique) présente l'inconvénient de recourrir à une étape de déparaffinage. Nous avons pour cela essayer de séparer "mathématiquement" les n-paraffines sur le chromatogramme de gasoil en appliquant une technique d'interpolation particulière, introduite par LAURENT ([6]): l'Inf Convolution Spline.

Celle-ci a été primitivement conçue pour traiter l'interpolation des fonctions présentant une discontinuité de dérivée première en un point  $x_0$ . Les méthodes classiques ne distinguent pas cette particularité et fournissent des interpolants fluctuant au voisinage de ce point. Elles ne permettent pas de plus d'évaluer le montant de la discontinuité. L'originalité de la démarche a été

'd'introduire une "séparation" de la fonction f étudiée entre deux composantes : l'une représentant le phénomène "discontinuité de la dérivée première en  $x_o$ " : p et l'autre le reste du signal :  $f_b$ .

On effectue la séparation par une minimisation classique par fonctions-spline, enreportant le critère de régularité, non plus sur  $f_b$ . On obtient ainsi une décomposition approchée de

$$f = f_b + \lambda p$$

par

$$f = \sigma + \mu p$$

Dans cet exemple, le fait que p ne soit pas en général dans le même espace que  $f_b$  assure une très bonne séparation :  $\mu$  tend vers  $\lambda$  lorsque le maillage sur lequel f est évaluée devient très fin (UTRERAS [8]).

Nous avons cherché à appliquer cette méthode, en remplaçant p par un profil de n-paraffine normalisé, en butant sur deux écueils : p est dans le même espace que  $f_b$ : la décomposition est "un peu" moins bonne et surtout p n'est pas connue avec exactituée : sa forme va dépendre de la nature de la n-paraffine, des conditions d'analyse, de sa concentration dans le produit...

Ceci nous a conduit à rechercher des paramétrisations possibles (par un petit nombre de paramétres!!) des n-paraffines et à concetoir la résolution de notre problème dans le cadre d'une double minimisation : recherche des meilleurs paramètres et Infconvolution Spline.

Le logiciel ELF. SPLINE, réalisé, a été fait dans le but d'étudier les performances de cette nouvelle méthode et de choisir parmi les modélisations et critères de résolution proposés ceux à retenir : il s'agit donc d'un logiciel d'étude sur lequel un certain nombre de transformations restent à faire pour le rendre opérationnel : les premiers essais nous encouragent dans ce sens au vu des résultats obtenus.

La deuxième partie de la thèse est consacrée à ce logiciel. Nous y présentons l'inf-convolution spline, les modélisations possibles pour les n-paraffines, les algorithmes pratiques de résolution et les premiers résultats obtenus.

PREMIERE

PARTIE

ELF MOINS

4 • . 

I INTRODUCTION

# I.I. Introduction

Les n-paraffines sont des composés très importants dans les produits pétroliers. La connaissance de leur répartition, à la fois qualitative et quantitative, dans un gasoil, permet de calculer son point de trouble : température à partir de laquelle les nparaffines cristallisent dans les réservoirs; ce qui perturbe en hiver le démarrage à froid des véhicules.

Le présent travail a pour but de générer une méthode nouvelle de détermination de la distribution des n-paraffines dans les gasoils et les coupes pétrolières.

Jusqu'ici, deux méthodes, basées sur l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, étaient utilisées :

- . Injection sur colonne remplie (1/8") du produit, et intégration directe du signal en sortie du chromatographe. La séparation des composés n'étant pas complète, le choix des paramètres d'intégration a une grande incidence sur le résultat final. Une amélioration de l'analyse par chromatographie capillaire est possible, mais la séparation au niveau des n-paraffines n'est pas encore suffisante pour que les résultats soient satisfaisants.
- . Séparation complète des n-paraffines par adsorption sur tamis moléculaires, destruction de celui-ci par HF, purification des n-paraffines par passage sur gel de silice, évaporation du solvant, chromatographie en phase gazeuse pour déterminer la répartition des individus. Cette méthode présente de nombreux inconvénients :

- Elle est longue (environ 16 à 17 heures pour l'analyse complète)

- Elle donne des résultats par défaut, sur les légers (jusqu'aux environs de C15 par entraînement au moment de l'évaporation du solvant), par excès sur les lourds.

La méthode proposée ici est hybride, elle s'effectue en trois étapes :

. Adsorption des n-paraffines sur tamis moléculaire, récupération du produit déparaffiné, évaporation d'une partie du solvant.

. Chromatographie sur colonne remplie ou sur colonne capillaire du produit et du

produit déparaffiné.

. Analyse Mathématique par ordinateur des deux chromatogrammes obtenus.

Le programme de calcul repose sur une idée très simple : la soustraction des chromatogrammes. Les inévitables "dérives" qui se produisent entre deux analyses, même successives, rendent illusoire toute soustraction "brutale", des deux chromatogrammes : il faut comparer, en quelque sorte, deux accordéons dont les soufflets ont toujours un peu tendance à se décaler.

Une procédure de recalage local a été mise au point. Elle permet de traiter les deux signaux (chromatogramme du gasoil et du gasoil déparaffiné) autour de chaque n-paraffine et de les ajuster au mieux pour les soustraire.

Pour cela, il est nécessaire de les "reconnaître" dans le signal (ce que fait aisément le chromatographiste grâce à son expérience du produit) et pour remplacer cette expérience par l'ordinateur, essayer de trouver leurs lois de rétention dans les conditions de l'analyse.

Le principe qui nous a guidé est la souplesse de l'utilisation: l'analyste, doit être constamment en mesure de modifier le choix fait par l'ordinateur lorsque celui-ci n'est pas conforme à la réalité de la séparation.

#### I.z. Conclusions

Le logiciel ELF MOINS est actuellement opérationnel sur le calculateur HP 3000 du centre de recherche de SOLAIZE, à partir des consoles des HP 3000 et 1000, par l'intermédiaire de la ligne de communisation rapide entre les deux ordinateurs.

Ce logiciel graphique et conversationnel s'avère d'une utilisation très commode et très souple.

Ce programme ne peut fonctionner en "Job", sans intervention du chromatographiste. La différence de forme de certains pics à l'intérieur d'une analyse, les paramètres de début et de fin de pics ne peuvent encore être appréciés que par un technicien ayant une expérience chromatographique. Les différentes opérations plus ou mons inconscientes de l'analyste étant difficiles à codifier.

Les essais effectués mettent en évidence plusieurs points délicats de la méthode :

- La ligne de base chromatographique (signal de l'appareil enregistré sans injection) doit être effectuée le même jour et dans les mêmes conditions opératoires que l'analyse.
- . Le rapport signal sur bruit doit être suffisamment grand pour que le signal des dernières n-paraffines, en très faibles quantités, soit significatif.
- . La détermination des début et fin de pics doit être réalisée avec soin, car c'est une des grandes sources d'erreur dans l'intégration.
- . Toutes les décisions quant aux paramètres à choisir par l'opérateur, doivent être prises par un chromatographiste expérimenté.

Compte-tenu de toutes les précautions mentionnées ci-dessus, (ces précautions sont relatives à toute analyse, mais la nécessité de faire la différence de deux analyses les rend ici encore plus indispensables), les résultats obtenus sont justes avec une erreur relative de l'ordre de 7%-8%. Cela représente une très sensible amélioration par rapport à la méthode d'extraction totale (juste à 20-25%) ou par rapport aux méthodes chromatographiques directes qui sont sélectivement fausses aux niveaux =des C17-C18 et d'autres pics mal séparés (C31 par exemple).

d

A Company of the second of the

II

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Nous donnons, dans cette première partie, les éléments nécessaires à la compréhension du logiciel ELF-MOINS. Nous exposons au chapitre II.1. les généralités conçernant la chromatographie en phase gazeuse et la structure de l'information qui en découle. Le chapitre II.2. est consacré à la définition de la notion de richesse en n-paraffine d'un gasoil. Le chapitre II.3. illustre les difficultés rencontrées dans l'élaboration des méthodes numériques pour le traitement des chromatogrammes.

#### II.1.Rappels de chromatographie en phase gazeuse

#### II.1.1. Principes physiques

La chromatographie en phase gazeuse est une méthode de séparation des composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage, sans décomposition. Un fluide appelé gaz vecteur parcourt une colonne ( tube renfermant un support imprégné d'un liquide appelé phase stationnaire). Les constitutants du mélange sont inégalement retenus par la phase stationnaire dans la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé "rétention", il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que le gaz vecteur et que leurs vitesses de déplacement sont en outre inégales. Ceci les conduit à sortir de la colonne les uns après les autres au sein du gaz vecteur. ( voir figure 1).

Dans la chromatographie "gaz liquide" utilisée pour cette étude, le matériau solide du granulé remplissage de la colonne ne sert, en fait, que de support à la phase liquide stationnaire qui l'imprègne. Le processus de séparation chromatographique, essentiellement discontinu consiste donc en la séparation d'un mélange complexe dilué dans un fluide en une succession de mélanges binaires soluté-fluide. Un analyseur de mélange binaire permet de "détecter" la sortie des composés et de quantifier la composition du mélange.

L'élution de mélanges de composés dont les grandeurs de retention sont très différentes nécessite d'élever progressivement la température de la colonne d'analyse pour diminuer la rétention des composés lourds et "linéariser" le chromatogramme. Le débit du gaz vecteur est maintenu constant dans la colonne au moyen d'un régulateur de débit massique.

Le système de détection est un "détecteur à ionisation de flamme". L'effluent de la colonne chromatographique pénètre dans une flamme dont le combustible (hydrogène) est prémélangé au gaz vecteur et dont le comburant (air) arrive extérieurement et alimente la combustion par diffusion. Les composés organiques élués de la colonne forment des ions qui sont collectés au moyen de deux électrodes. Le courant, très faible, qui en résulte est transformé par l'électromètre en une tension qui est enregistrée.

# II.1.2. Conditions Expérimentales

Chromatographe Perkin-Elmer 3

. Colonne 1/8" remplie de Chromosorb G (120-140 mesh) imprégné de 3.6% de SP 2100, longueur 1,20 m.

. Température du four de -50° à 320°C à 8°C/mn

. Température Injecteur-Détecteur 360°C

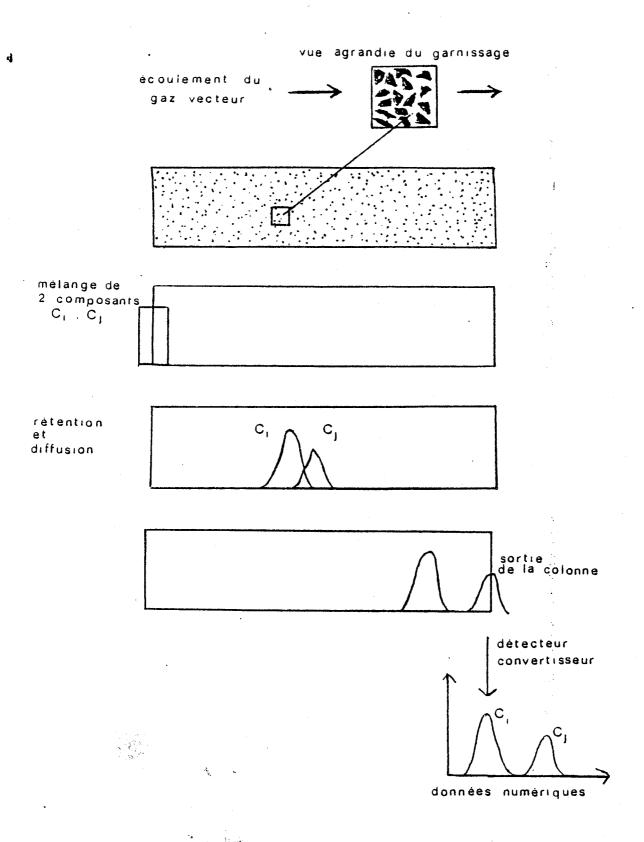


Figure 1 ! schématisation d'une colonne de chromatographie.

#### II.1.3. Information obtenue

Le signal analogique de sortie du chromatographe est transformé par un convertisseur en signal digital envoyé au calculateur toutes les demi-secondes. Cette valeur est proportionnelle à la quantité de produit qui a traversé le détecteur durant ce laps de temps.

L'ensemble d'une analyse chromatographique se présente sous la forme d'un fichier comportant plusieurs milliers de valeurs numériques. Elle se visualise, pour un gasoil, par la courbe donnée sur la figure 2.

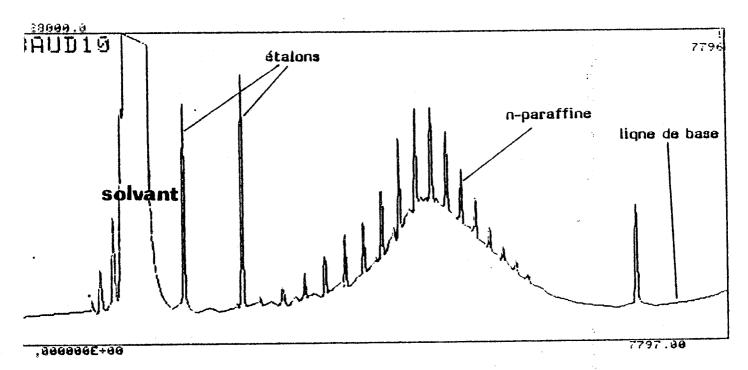


Figure 2: Aspect général d'un chromatogramme de gasoil.

- . Nombre de points : 7 à 8000 (pour une analyse de 65 minutes)
- . Valeur minimum: environ 20 000
- . Valeur maximum : environ de 30 à 70 000

Le chromatographiste expérimenté reconnait dans ce signal :

- des n-paraffines: seuls pics "émergeants" du signal, ils permettent de caractériser rapidement le gasoil. Ce sont les corps dont on cherche la teneur. On les identifie par leur nombre de carbone, leur formule chimique étant:

pour 
$$C_n : C_n H_{2n+2}$$

- des étalons : ce sont des n-paraffines, ajoutées en quantités connues dans le gasoil et qui sont éluées chromatographiquement avant ou après le produit à analyser. Ils permettent d'étalonner la chromatographie.
- <u>la trace de la dérive de ligne de base</u> : due au "bleeding" de la colonne. Elle sera définie au chapitre II.2.

### II.1.4. Repérage d'un point sur le chromatogramme

L'échelle Temps/Température est linéaire durant l'analyse. Nous représenterons donc le chromatogramme par la fonction g(t):

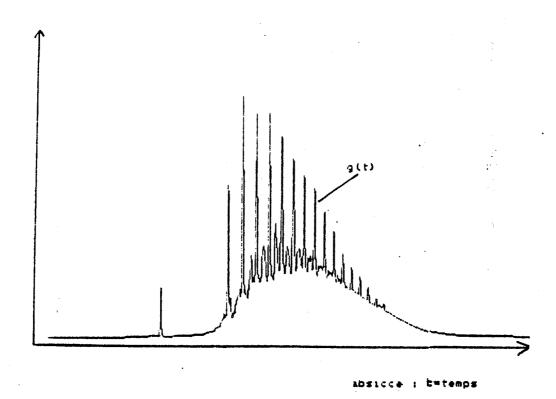


figure 3: Représentation du produit par la fonction g(t)

L'information connue est en fait discrète : Ce sont les valeurs

$$z_i = g(t_i)$$

obtenues toutes les demi-secondes.

On repèrera par la suite un point du chromatogramme soit par son abscisse en temps  $t_i$ , soit par son indice i (numéro d'ordre dans le fichier): dans ce cas, on parlera aussi bien d'indice que de nombre de tranches (une tranche équivalent à une demiseconde).

\* C. C. W. A.

### II.1.5. Aspect local d'un chromatogramme

Le chromatogramme dans son ensemble donne une impression d'irrégularité, impression trompeuse due au grand nombre de points qui y figurent et à la dynamique elevée du signal : en fait, il présente localement un aspect lisse.

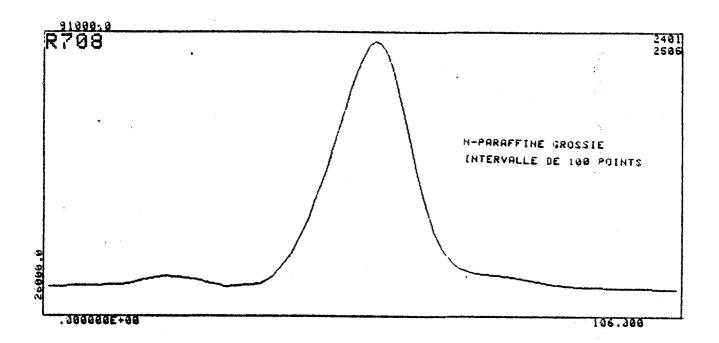


Figure 4: Aspect lisse du chromatogramme autour d'une n-paraffine.

Ce caractère local régulier va permettre, si on élimine certains "accidents" (par exemple des perturbations electriques pouvant se produire):

- . de considérer les données zi comme exactes : ceci a pour conséquence de simplifier les méthodes numériques mises en oeuvre pour calculer les richesses des n-paraffines
- . D'utiliser des hypothèses fortes (continuité, caractère C1...) permettant de développer des outils spécifiques de traitement (chp III.4) distincts des méthodes habituelles de traitement du signal, auxquelles on pourrait penser de prime abord (par exemple : Analyse de Fourier).

## II.1.6. Chromatographie du gasoil et du gasoil déparaffiné

Il est chimiquement possible d'éliminer, pas adsorption sur tamis moléculaire, les nparaffines dans le gasoil : le nouveau produit obtenu est le gasoil déparaffiné. Son chromatogramme présente des analogies de forme avec celui du gasoil :

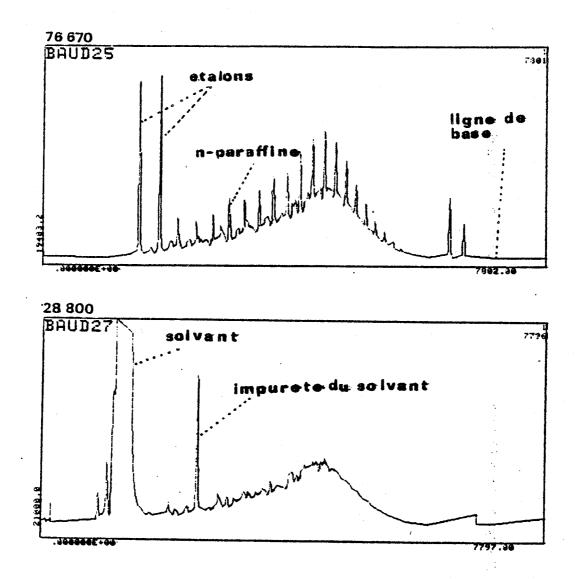


Figure 5: Chromatogrammes d'un gasoil (haut) et du gasoil déparaffiné correspondant (bas).

Nous insistons sur le facteur échelle des chromatogrammes : les hauteurs maximales sont respectivement 76 670 (baud25) et 28 800 (baud27).

La différence est due à la présence du solvant dans lequel le gasoil déparaffiné a été très fortement dilué (dilution nécessitée par la cinétique d'adsorption des tamis).

#### II.1.7. Objectif

Le but envisagé est d'isoler les n-paraffines du gasoil et de déterminer leur répartition quantitative dans ce gasoil.

Il est naturel, au vu des deux chromatogrammes présentés sur la figure 5 d'envisager des méthodes de soustraction. Nous avons mis en évidence une première difficulté : le facteur d'échelle. Nous verrons au chapitre II.3, qu'en fait, plusieurs autres surgissent. Mais avant d'aller plus loin, il nous faut définir ce que l'on entend par richesses des n-paraffines dans le gasoil et comment relier grandeurs mesurables sur un chromatogramme et grandeurs physiques habituelles.

Ce sera l'objet du chapitre II.2.

# II.2. Mesure des quantités de produits sur un chromatogramme

#### II.2.1. Ligne de base

Le chromatogramme d'un mélange va dépendre de l'état de la colonne dans laquelle il passe : la présence éventuelle de produits résiduels va provoquer des déformations. On effectue donc, préalablement à une analyse, une chromatographie sans injecter de produit . Le chromatogramme obtenu est la ligne de base. L'expérimentateur peut juger ainsi de l'état de propreté de la colonne et éventuellement l'améliorer par des "dégazages" successifs (chauffages rapides juqu'à la température finale d'analyse).

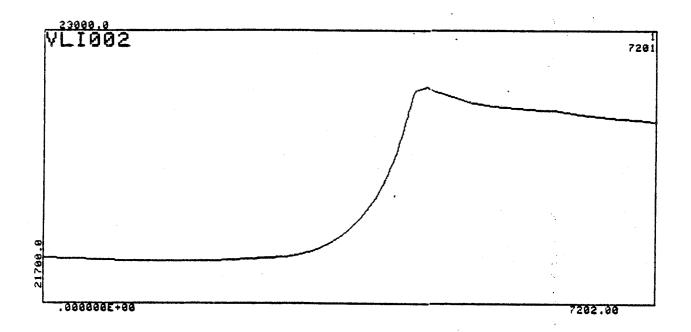


Figure 6: Aspect d'une ligne de base

La ligne de base intervient dans le calcul de la quantité de produit de la façon suivante :

# II.2.2. Quantité de produit entre 2 températures.

Plaçons-nous dans la situation théorique de la figure 7

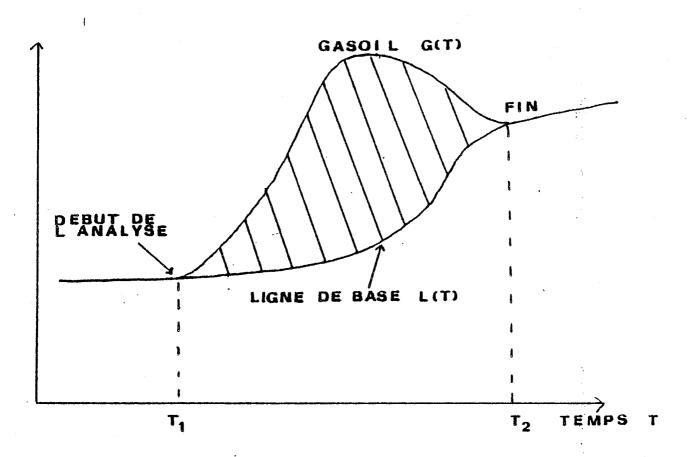


Figure 7

Le gasoil g(t) se situe au-dessus de la ligne base entre les temps t<sub>1</sub> et t<sub>2</sub> entre lesquels tous les composants ont été vaporisés. Nous noterons:

m<sub>G</sub> la masse du gasoil S(t<sub>1</sub>,t<sub>2</sub>) la surface hachurée sur la figure 7

Celle-ci est proportionnelle à mG:

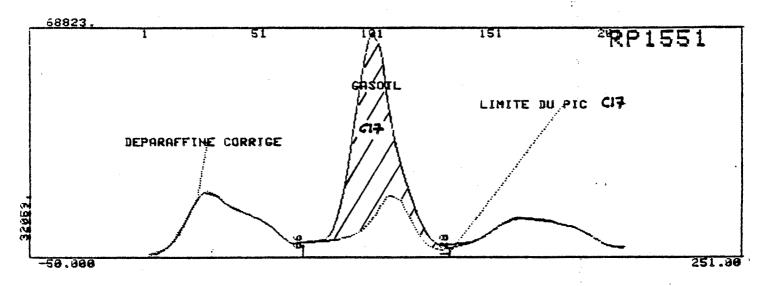
$$m_G = G(t_1, t_2).S(t_1, t_2)$$

où G(t1, t2) est le coefficient de réponse moyen des constituants du gasoil.

Plus généralement, soient m (t, t') la masse de composants sortant de la colonne entre les temps t et t', G(t, t') le coefficient de réponse moyen de ces composants et S(t, t') une surface hachurée, comme sur la figure 7, mais relativement aux bornes t et t', alors:

(1.0) 
$$m(t, t') = G(t, t'). S(t, t')$$

# II.2.3. Richesse d'un gasoil en n-paraffine



HP C17 INDICE 2948 TEMPS 24.50 DECALAGE 8

Figure 8: la n-paraffine C<sub>17</sub> dans le gasoil RP1551

Sur la figure 8 sont visualisés le gasoil et le gasoil déparaffiné. La n-paraffine C<sub>17</sub> émerge au-dessus de ce dernier.

Notons  $S_{17}$  la surface hachurée et plus généralement  $S_i$  celle correspondant à la n-paraffine  $C_i$ .

Nous avons la relation (1.1) analogue à (1.0):

$$(1.1) m_i = G_i S_i$$

mi étant la masse de la n-paraffine, Gi son coefficient de réponse.

Nous définissons alors la quantité

(1.2) 
$$r_i = \frac{100.m_i}{m_G}$$

comme richesse en n-paraffine Ci du gasoil, exprimée en pourcent de la masse totale du gasoil.

#### / Remarque /

Nous calculons numériquement  $r_i$  à partir :

- . des surfaces Si
- . des coefficients Gi de réponse des n-paraffines :

$$G_i = \frac{.923(14i+2)}{12i}$$

Ce sont les coefficients de Kaiser pour un détecteur à ionisation de flamme par rapport au benzène pris comme référence.

- de la surface S (t<sub>1</sub>,t<sub>2</sub>) du gasoil
  d'une approximation du coefficient de réponse du gasoil (sur laquelle nous reviendrons au chapitre III.4)

# II.2.4. Mesure numérique des surfaces

4

Nous nous intéressons dans ce paragraphe au calcul numérique effectif de  $S(t_1,t_2)$  défini dans l'équation (1.0)

Considérons donc un signal  $t \mapsto z(t)$ Nous disposons comme information d'une sérié de valeurs  $z_1$ ..... $z_n$ L'indice il correspond au temps  $t_1$ , i2 au temps  $t_2$ 

Le signal présente l'aspect de la figure 9

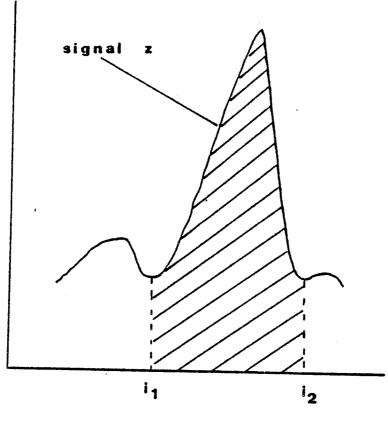


Figure 9

Nous poserons, compte tenu du nombre important de points dans le tracé

(1.3) A 
$$(z, i1, i2) = \sum_{i=i1,i2}^{r} z_i$$

comme approximation de

$$\int_{t_1}^{t_2} z(t) dt$$

Si nous considérons de nouveau la figure 7 de référence pour le calcul de la surface totale du gasoil

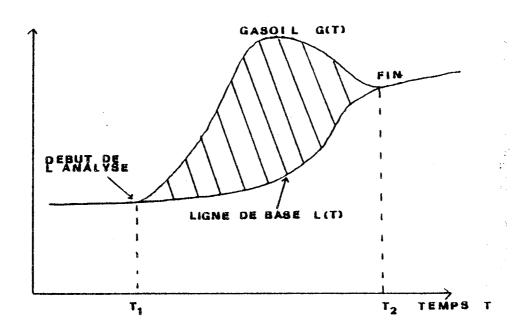


Figure 7

nous prendrons

(1.4) 
$$S(t_1,t_2) = A(g-1, i1, i2)$$

comme

g = 1 en dehors de  $t_1, t_2$ 

S (t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>) ne dépend en fait que de g et de l. nous la noterons dorénavant S (g, l)

Donc

(1.5) 
$$S(g, l) = A(g-l, il, i2)$$

# II.2.5. Evolution des lignes de base dans le temps

La figure 10 présente deux lignes de base d'une même colonne prises à plusieurs jours d'intervalle.

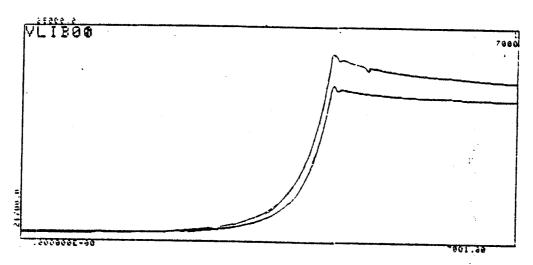


Figure 10

Compte tenu des nettes différences observées, on ne prendra pas de ligne de base de référence pour une colonne donnée à partir de laquelle serait calculée la surface totale du gasoil. Au contraire, on ne calculera la surface totale du gasoil qu'à partir de la ligne de base du jour.

# II.2.6. Conclusions

L'examen du terme de richesse en n-paraffine nous a amené à introduire un troisième chromatogramme : celui de la ligne de base, et, par la bande, à prendre en compte l'aspect vivant de la chromatographie : les colonnes vieillissent, les conditions d'analyse varient ... et par suite à nous rendre compte d'une difficulté primordiale dans l'élaboration d'un logiciel de traitement numérique : celui-ci doit être souple pour s'adapter à ces fluctuations continuelles mais doit être sûr. Les outils élaborés gagnent à être les plus généraux possibles.

Outre cette considération d'ensemble, nous insisterons sur les trois recommandations suivantes:

- 1. il faut effectuer préalablement à toute analyse, celle de la ligne de base,
- 2. les analyses du gasoil et du gasoil déparaffiné doivent être faites sur la même colonne,
- 3. Le laps de temps séparant les 3 analyses doit être réduit au minimum.

Les problèmes d'encombrement mémoire ne permettent pas de conserver toutes les lignes de base nécessaires : nous montrons au chapitre III.3. comment n'en conserver qu'une information minimale pour le calcul de la surface du gasoil et donc des richesses en n-paraffine (équation (1.2)).

#### II.3. Les résultats obtenus par méthodes élémentaires

#### II.3.1. Introduction

Plusieurs méthodes élémentaires ont été testées au CRES, depuis 2 ans en vue d'obtenir les richesses des n-paraffines à partir des chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné. Nous exposons ici les pièges tendus par l'emploi de deux d'entre elles.

#### II.3.2. Utilisation du seul chromatogramme du gasoil

La première idée venant à l'esprit consiste, si l'on ne dispose que du gasoil à mesurer la surface  $S_i$  associée à la n-paraffine  $C_i$  par la surface hachurée sur la figure 11.

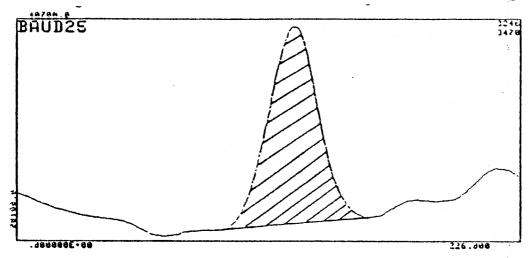


Figure 11: Estimation élémentaire de la surface représentant une n-paraffine.

Une telle approximation suppose le gasoil déparaffiné plat sous la n-paraffine : c'est faux en général (figure 12):

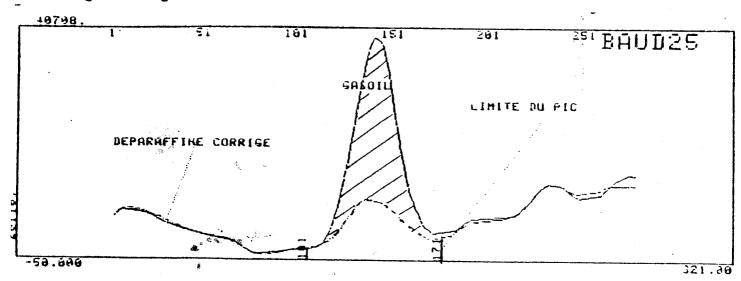


Figure 12 : Erreur commise par l'approximation de la figure 11

Elle ne doit donc être employée qu'exceptionnellement, et en tout cas éliminée pour des n-paraffines comme C<sub>17</sub> ou C<sub>18</sub> présentant de forts pics sous-jacents.

# II.3.3. Soustraction simple des chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné.

Disposant des chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné, il est naturel d'envisager la soustraction des deux pour obtenir les n-paraffines seules.

La soustraction brutale des deux signaux n'est pas possible : la figure 13 montre qu'un réajustement en hauteur est nécessaire :

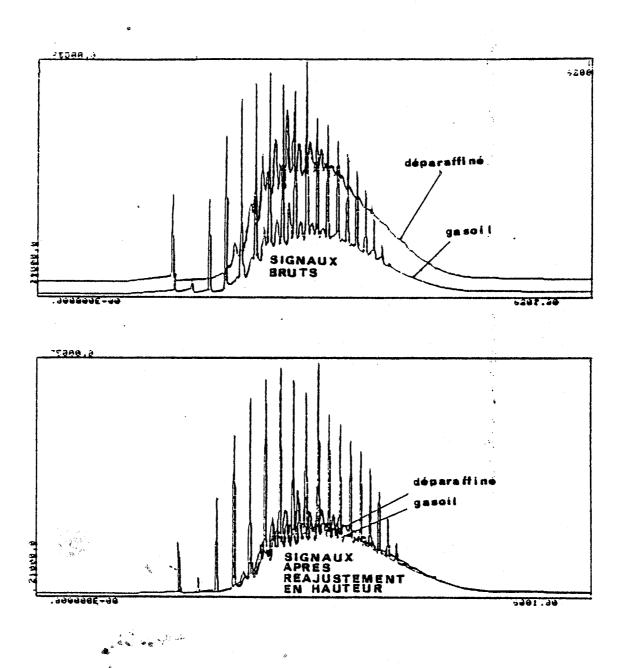


Figure 13: Gasoil et Gasoil déparaffiné avant (haut) et après recalage en hauteur (bas)

Malgré tout il existe des zones où apparemment les deux signaux coıncident mais aussi d'autres zones, en dehors des n-paraffines, où le réajustement n'est pas satisfaisant. Ceci est particulièrement visible si l'on soustrait maintenant les deux chromatogrammes (figure 14).

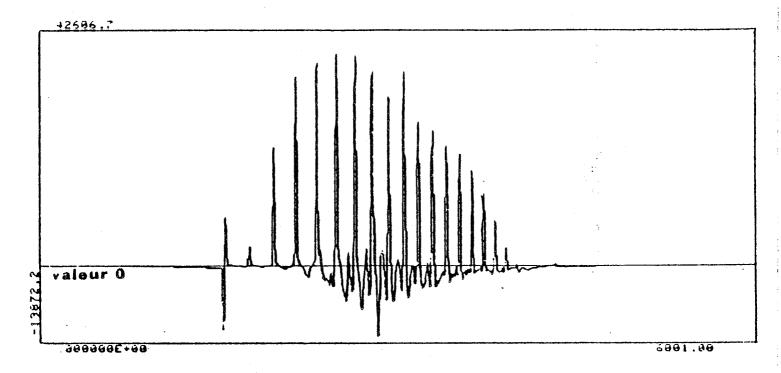


Figure 14: Signal obtenu par soustraction des deux signaux de la figure 13 (bas)

Des valeurs négatives apparaîssent, les n-paraffines obtenues présentent un profil de l'un des deux types (A et B) de la figure 15, alors que le profil général est du type C (valeurs positives).

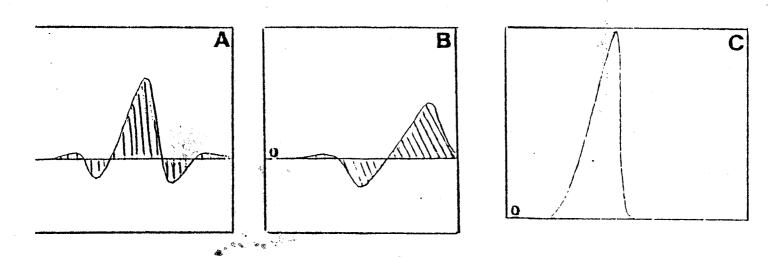


Figure 15: Profils des n-paraffines de la figure 14 (A et B) et profil typique d'une n-paraffine (C)

Ces profils ne permettent pas d'estimer sans ambiguité la surface à prendre en compte pour représenter les n-paraffines : que choisir entre les surfaces S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> de la figure 16?

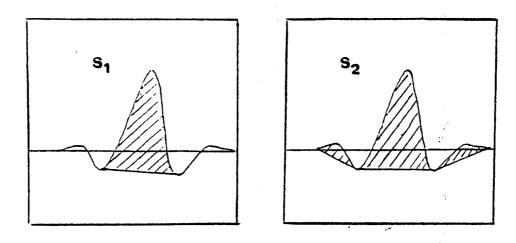


Figure 16: Deux choix de surface représentant la n-paraffine de la figure 15 A.

La cause réside dans l'existence de décalages locaux des deux signaux, l'un sur l'autre : tout se passe comme si les chromatogrammes étaient tracés sur des papiers en accordéon plissés différemment. Pour obtenir des résultats satisfaisants, il faut que l'échelle de temps ne se décale pas de plus d'une seconde entre le début et la fin des deux analyses, soit environ 1/2000 e en relatif. On ne peut pas espérer une telle performance sur un ensemble chromatographique.

#### II.3.4. Conclusion

Ces deux exemples montrent qu'il est indispensable d'élaborer des méthodes plus sophistiquées. L'exemple du paragraphe II.3.3. nous permet de donner une idée intuitive de la méthode exposée au chapitre III.4.: nous réajustons les accordéons l'un sur l'autre pour ramener au mieux, autour de chaque n-paraffine le gasoil déparaffiné sur le gasoil.

m

LE LOGICIEL ELF-MOINS

Cette partie est consacrée à la présentation du logiciel ELF MOINS (Chp. III.1.) et des programmes qui le structurent :

ISONP. (Chp III.2.) (Chp III.3.) (Chp III.4.) BASE et SURFA DIFLOC

# III.1. Présentation générale du logiciel

# III.1.1. Importance des résultats graphiques

L'information disponible dans le traitement de chromatogrammes se présente sous forme de fichiers de plusieurs milliers de valeurs numériques (5 000, 10 000 et plus). Visualisées globalement ou localement sous forme de courbe, la plupart des propriétés "sautent" au yeux alors qu'elles sont occultées à la lecture brute du fichier (figure 17).

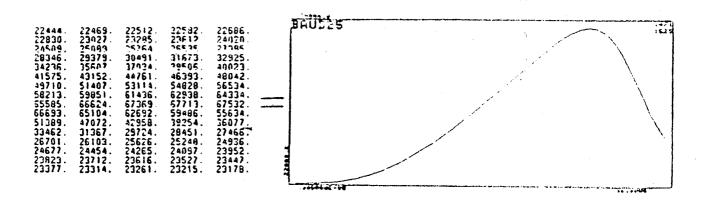


Figure 17

Données numériques - représentation graphique : L'avantage de la représentation graphique

En conséquence:

- 1. il a fallu concevoir des algorithmes de reconnaissance de formes pour identifier les pics dans le fichier du chromatogramme.
- 2. Nous avons choisi de représenter tous les résultats sous forme de graphe directement "parlant" à l'utilisateur, comme par exemple le résultat suivant de la figure 18.

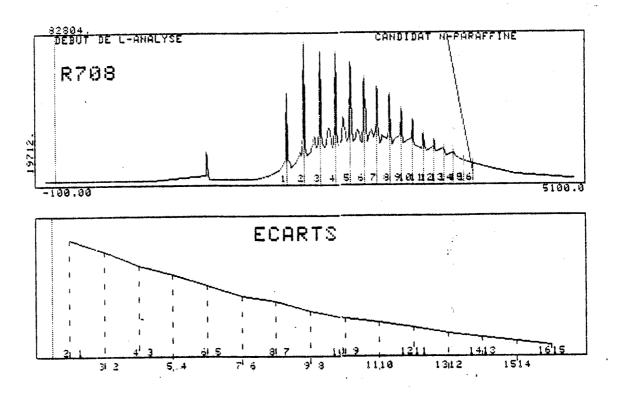


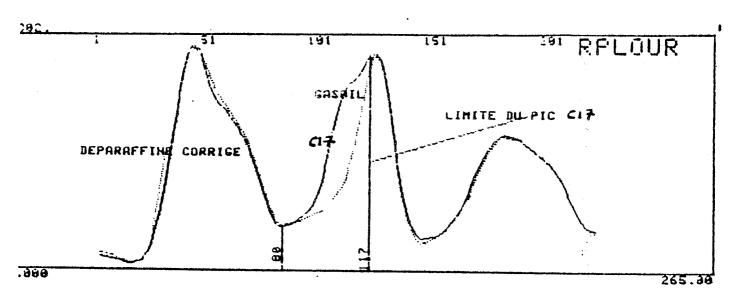
Figure 18

<u>/Explication /: Sont indiqués sur le chromatogramme les candidats choisis de façon automatique comme étant des n-paraffines.</u>
Le graphe du bas donne l'évolution des écarts entre ces candidats : ceci permet de déceler anomalies ou oublis.

#### III.1.2. Nécessité d'un logiciel conversationnel

La variété des gasoils testés a montré qu'il était illusoire de concevoir des méthodes entièrement automatisées pour l'obtention des richesses des n-paraffines : ne serait-ce que par la diversité des formes prises par une même n-paraffine suivant sa concentration dans le gasoil.

Un exemple significatif est celui de la figure 19:



HP C17 INDICE 2948 TEMPS 24.58 DECALAGE -

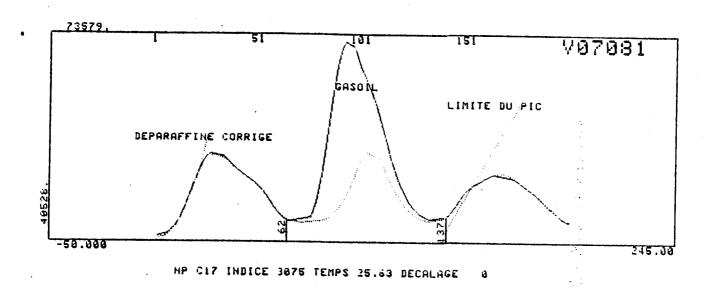


Figure 19: Différence de forme de C<sub>17</sub> à deux concentrations différentes dans deux gasoils différents

Nous avons donc opté pour une relation conversationnelle utilisateur-machine.

L'ordinateur, en suivant la démarche de base de l'analyste lors de l'élaboration du résultat à partir des analyses brutes, propose dans un premier temps une solution graphique au vu de laquelle l'analyste choisit :

- . d'accepter le résultat
- . de modifier certains paramètres (bornes d'un pic, numéro de carbone...)
  - par entrées sur le clavier,
  - par détermination graphique directe (curseur, zoom) de points particuliers sur les courbes.

Il s'agit d'un dialogue où les rôles sont parfaitement définis : l'utilisateur dirige les opérations (connaissance physique du problème); la machine apporte une assistance par les calculs et l'exposition explicite des résultats. Ces calculs reposent sur des propriétés très générales des chromatogrammes (la réponse linéaire par exemple, pour le recalage local exposé au chapitre III.4.). Nous pensons ainsi avoir pu obtenir les qualités de souplesse et de sureté dont nous parlions en conclusion du chapitre II.2.

### III.1.3. Les grandes lignes du logiciel

Le logiciel nécessite 3 chromatogrammes obtenus sur un appareil répondant aux critères définis en II.1.2.:

- ligne de base
- gasoil
- gasoil déparaffiné.

Ceux-ci doivent être, si possible, obtenus le même jour et en tous cas sur la même colonne (conclusion du chapitre II.2)

L'obtention de la richesse du gasoil en n-paraffines s'obtient alors en exécutant successivement 4 programmes :

BASE Ce programme permet de ne conserver de la ligne de base que 5 informations nécessaires au calcul de la surface totale du gasoil. Le fichier de la ligne de base est ensuite éliminé de la zone mémoire.

ISONP Ce programme permet l'identification des n-paraffines et la détermination de leur nombre de carbone. Cette information, stockée dans un fichier, que nous noterons ici NP, va permettre tous les calculs ultérieurs sur les mentalises. Ce programme est donc en quelque sorte, l'élément fondamental de tout logiciel de traitement des chromatogrammes de gasoils.

SURFA Ce programme calcule, à partir des informations données par BASE, la surface totale du gasoil. Celle-ci est rajoutée dans le fichier NP.

DIFLOC Ce programme caractérise le logiciel présenté ici : à partir des chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné, il calcule les richesses en n-paraffines du gasoil. Ce calcul utilise un outil mathématique adapté : le recalage local exposé au chapitre III.4. Les informations sont stockées dans un fichier (noté ici ST) pour tout calcul ultérieur.

Le temps nécessaire à l'exécution des 4 programmes est de l'ordre de 30 minutes.

# III.1.4. Implantation du logiciel

Le logiciel, écrit en Fortran, a été implanté sur l'ordinateur HP 3000 du CRES.La gestion des fichiers, à l'intérieur du programme est faite en utilisant les commandes spécifiques du HP 3000. Le logiciel n'est donc pas "transportable" directement sur un calculateur d'un autre type. Grâce à la liaison HSI, DS 1000, DS 3000, reliant le HP 3000 au calculateur HP 3356 d'acquisition du laboratoire de chromatographie en phase gazeuse, son utilisation se fait à partir de tous les terminaux des deux ordinateurs.

Il a été nécessaire de générer un logiciel élémentaire graphique concernant les consoles HP 2648A : les restrictions actuelles d'utilisation du logiciel réduisent donc au CRES à l'emploi de ces terminaux.

# III.2. ISONP: Isolation et Identification des n-paraffines

#### III.2.1. Introduction

Le problème posé est de reconnaître, dans le chromatogramme du gasoil les n-paraffines et de les caractériser par leur nombre de carbone.

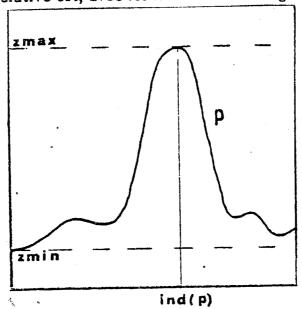
Pour des raisons d'encombrement instantané de mémoire, les chromatogrammes sont lus par portion de 5 000 valeurs. A chaque lecture on distingue une phase de recherche automatique de candidats, recherche fondée sur des propriétés exposées au paragraphe III.2.2. et une phase de traitement conversationnel pour remédier aux imperfections de ce choix (explicitée au paragraphe III.2.3.). Elle comprend particulièrement la possibilité "d'examiner à la loupe" certaines régions des chromatogrammes (paragraphe III.2.4.) et de déterminer les nombres de carbone des n-paraffines (paragraphe III.2.5.).

# III.2.2. Algorithme de recherche automatique

Deux propriétés des n-paraffines permettent de définir un algorithme de recherche automatique de ces composés dans le gasoil.

# a) hauteur relative

Soit le pic p dans le gasoil. p est repéré par l'indice ind (p) de son sommet. Sa hauteur relative est, avec les notations de la figure 20:



 $h(p) = \frac{zmax}{zmin}$ 

Figure 20

h(p) mesure la façon dont émerge le pic au-dessus du restant du signal. L'expérience numérique mentre que

(4.0)

h(p) > 1.2

# b) Répartition des n-paraffines

Soit p(i) le pic représentant la n-paraffine numéro i dans le gasoil. Notons E(i) l'écart entre p(i +1) et p(i):

(4.1) 
$$E(i) = ind(p(i+1)) - ind(p(i))$$

La courbe de la figure 21, des écarts E(i), montre la régularité de leur évolution:

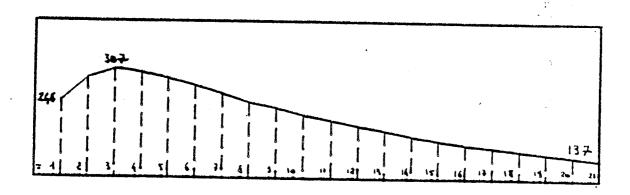


Figure 21 : Courbe d'évolution des écarts entre les n-paraffines

Les E(i) vérifient

(4.2) 
$$E(i) > 100$$

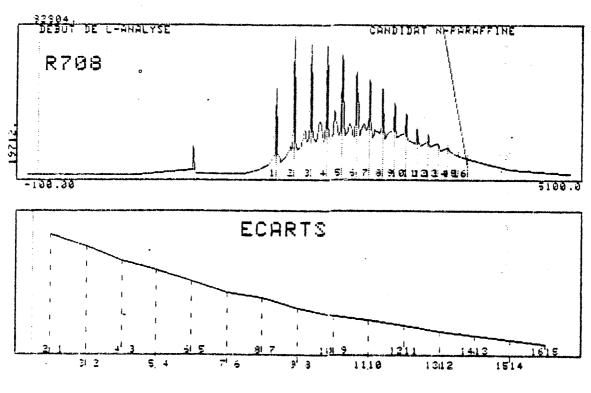
L'algorithme de recherche automatique des n-paraffines va donc s'appuyer sur les équations (4.0) et (4.2) et la figure 21.

L'idée générale est la suivante :

On choisit un pic par tranché de 100 points: le plus grand. On définit parmi ces candidats les pics "sûrs" (ceux vérifiant (4.0)). A partir de ceux-ci on conserve ceux qui régularisent la courbe des écarts, tout en vérifiant l'équation (4.2).

#### III.2.3. La phase conversationnelle

Celle-ci va permettre de modifier le choix précédent. Les candidats sont visualisés sous la forme suivante : (légende à la figure 18)



RAPPEL: Figure 18

. Comme nous l'avons précédemment indiqué au paragraphe III.2.2. le graphique des écarts va permettre un contrôle des candidats proposés. On lit, sur celui-ci, en abscisse les candidats correspondants à l'écart concerné : ex : 2.1. signifie écart entre les candidats 2 et 1.

#### L'analyste va pouvoir :

1. Supprimer certains pics

2. En ajouter dans certaines régions (voir paragraphe III.2.4.)

3. Déterminer les nombres de carbone (voir paragraphe III.2.5.)

4. Contrôler s'il n'y a pas eu d'oubli, dans le cas où des étalons sont présents à la fin du signal.

Après chacune de ces interventions, la figure 18 va réapparaitre, modifiée en conséquence et sera donc à la base du dialogue analyste-machine.

## III.2.4. Analyse précise du chromatogramme

L'expérience montre que la majorité des n-paraffines est bien choisie par l'algorithme de recherche automatique. Malgré tout, la présence d'un solvant dans le gasoil, ou la trop faible teneur en n-paraffines lourdes provoque des erreurs d'identification ou des oublis qui nous ont conduit à concevoir une option d'analyse fine, dans de petites portions du chromatogramme. Celle-ci permet à l'analyste d'imposer dans ces régions, ce qu'il estime être les véritables n-paraffines.

Nous donnons ci-dessous deux exemples illustrant cette démarche :

### a) - le gasoil présente un solvant

Celui-ci s'accompagne d'une impureté qui émerge souvent au voisinage d'une n-paraffine peu importante : l'impureté, plus grosse, est donc choisie par l'ordinateur :

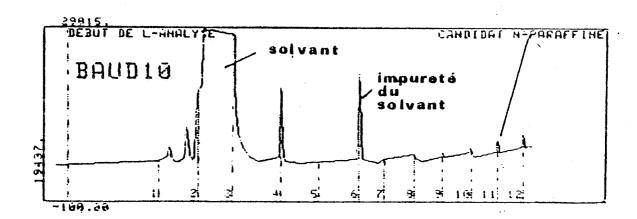


Figure 22

C'est le cas sur la figure 22. Parmi tous les candidats retenus, l'analyste identifie le numéro 6 comme étant l'impureté du solvant. Il connait d'autre part le candidat 4 : c'est un étalon : C<sub>10</sub>. Les candidats 5, 7, 8 ... sont apparemment des n-paraffines en faible quantité : il manque donc la n-paraffine C<sub>12</sub>, présente quelque part au voisinage de l'impureté, en trop faible quantité pour être identifiée sur le graphe.

L'analyste demande donc une analyse précise dans le voisinage du candidat 6, laquelle propose une série de pics dans cette région, comme indiqué figure 23.

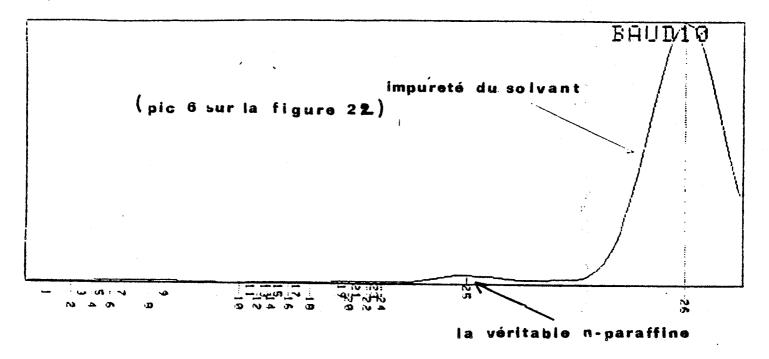


Figure 23

Nous retrouvons l'impureté du solvant, numérotée cette fois 26. L'analyste identifie parmi tous les pics mentionnés le numéro 25 comme étant une n- paraffine. Il rejette alors l'impureté du solvant et la remplace par ce nouveau candidat.

# b) - Le gasoil présente des n-paraffines lourdes de faible teneur

Celles-ci ne sont pas globalement discernables sur le chromatogramme. Elles émergent trop peu pour être reconnues parmi les fluctuations du gasoil déparaffiné sous-jacent :

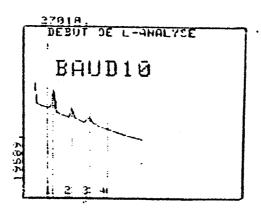
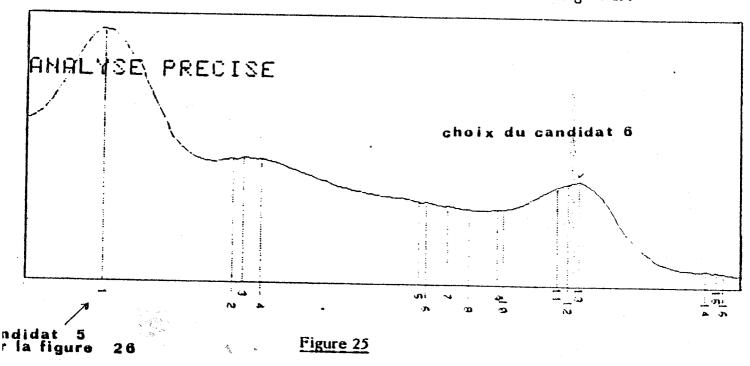


Figure 24

Nous constatons sur cette fin d'analyse que seuls 4 candidats ont été retenus. Le grossissement d'un voisinage à droite du candidat 4 nous donne la figure 25.



Les pics notés 1 et 13 apparaissent comme étant de faibles n-paraffines. Ils deviennent après qu'on les ait choisis, les candidats qui seront numérotés 5 et 6 sur le graphe initial (figure 24).

#### III.2.5. Identification des carbones

En l'absence d'étalons dans le gasoil, le programme propose des candidats à  $C_{17}$ - $C_{18}$ . En effet,  $C_{17}$  et  $C_{18}$  émergent en chromatographie normale par dessus des pics représentant des alcanes.

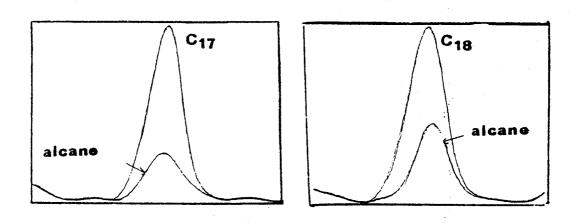


Figure 26: Pics sous-jacents à C<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>

Ceci se traduit par une anomalie de hauteur pour les deux n-paraffines, facilement détectable par la configuration suivante:

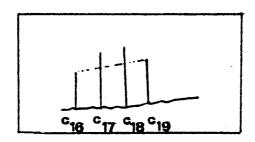


Figure 27: Configuration des n-paraffines permettant la détermination de C<sub>17</sub>-C<sub>18</sub>

L'utilisateur choisit donc, entre les différents candidats possibles, proposés sous la forme :

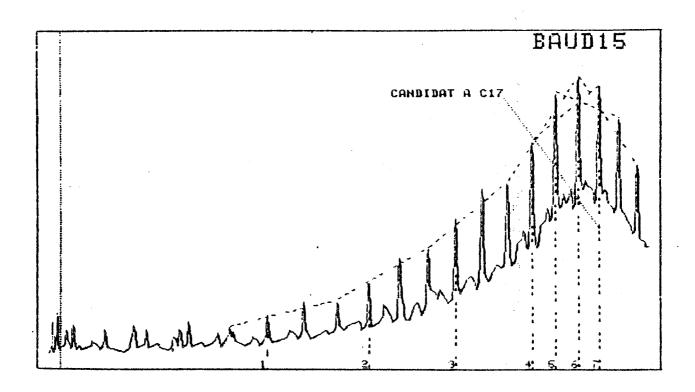


Figure 28: Les candidats à C<sub>17</sub>

Le choix dépend alors de la connaissance acquise par l'analyste sur le type de gasoil étudié : dans cet exemple, c'est le candidat numéro 3 qui a été retenu.

# III.3. BASE SURFA: calcul de la surface totale du gasoil

#### III.3.1. Introduction

BASE permet de réduire le chromatogramme de la ligne de base en un minimum de valeurs nécessaire au calcul de la surface totale du gasoil (effectué par SURFA). Il nous faut d'abord définir au paragraphe III.3.2. comment faire coıncider sur un chromatogramme de gasoil un chromatogramme de ligne de base. Ceci nous permet de modéliser la ligne de base par 5 valeurs comme nous le montrons au paragraphe III.3.3. Nous décrivons alors en III.3.4 et III.3.5. comment l'analyste choisit cette modélisation et les différents paramètres qui lui donneront la surface totale du gasoil.

### III.3.2. Aspect théorique - Ajustement de la ligne de base

La situation théorique a été exposée au chapitre II.2. : rappelons-là par la figure qui a servi à la définir (figure 7).

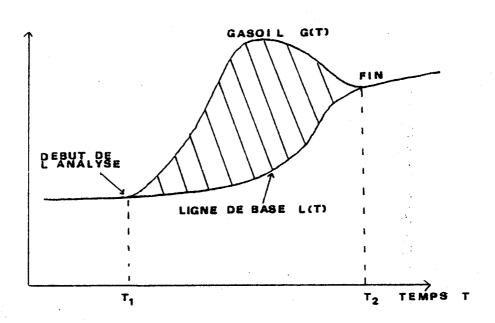


Figure 7

Sur cette figure 7, le gasoil coıncide avec la ligne de base en dehors des pics d'élution. En fait le tracé simultané des deux chromatogrammes (figure 29) montre que les conditions différentes d'analyse provoquent un écart non négligeable entre les deux:

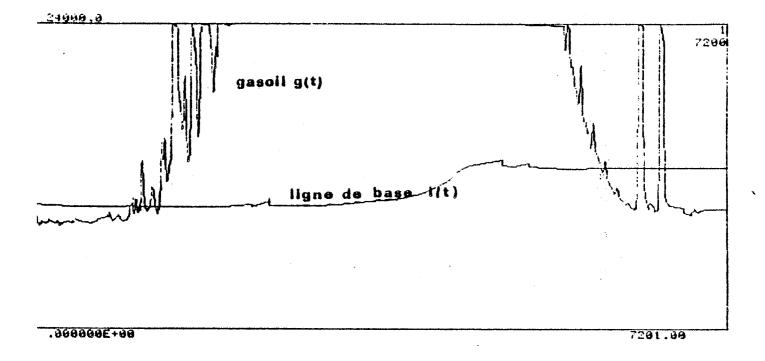


Figure 29: gasoil et ligne de base dans la pratique

Une première correction vient à l'esprit :

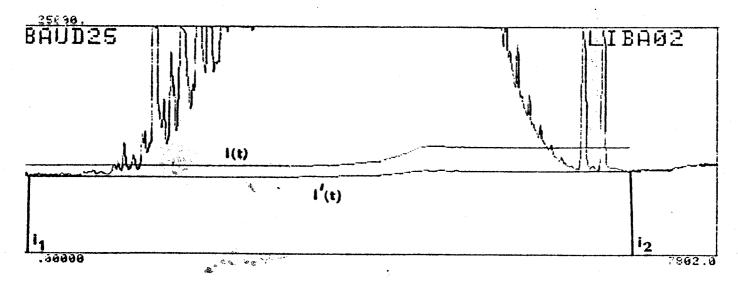


Figure 30

$$l'(t) = a.l(t) + b$$

a et b étant choisis de sorte qu'il y ait coıncidence entre l' et g en il et i2 a et b dépendent donc de l:

$$l'(t) = a(l) l(t) + b(l)$$

Cette correction ne peut se concevoir que lorsque la ligne de base l(t) est "proche" de celle qui aurait été analysée en même temps que le gasoil : sinon, une situation comme celle de la figure 31 peut avoir lieu :

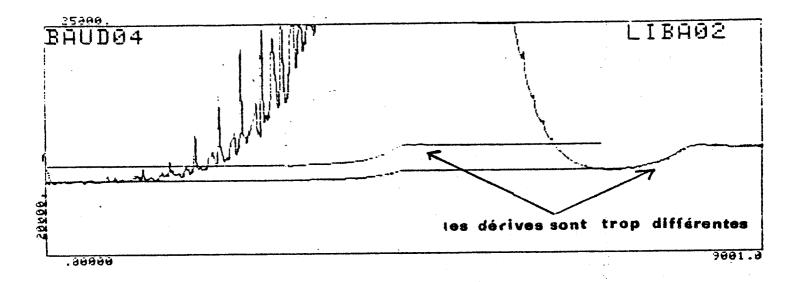


Figure 31: Cas où la correction l'(t) n'est pas possible: l'(t) est trop différente de la véritable ligne de base

Nous retrouvons un fait déjà mentionné: les chromatogrammes de la ligne de base, du gasoil et du gasoil déparaffiné doivent être faits sucessivement dans un intervalle de temps aussi cours que possible.

## III.3.3. Modélisation

La surface totale du gasoil est : (équation (1.5))

$$S(g,l) = A(g-l, i1, i2)$$

**Notons** 

MI la ligne de base modélisée

$$n = i2-i1 + 1$$
$$g(i1) = yg1$$

$$g(i2) = yg2$$

$$Ml(il) = yll$$

$$MI(i2) = yI2$$

En corrigeant MI pour qu'elle coıncide avec g en il et i2 nous trouvons

(5.0) 
$$\begin{cases} a = a \text{ (MI)} = \frac{yg2-yg1}{yl2-yl1} \\ b = b(MI) = yg1 - a.yl1 \\ S (g, aMI+b) = A(g, i1, i2) - a.A(MI, i1,i2) - n.b \end{cases}$$

Nous modéliserons la ligne de base comme sur la figure 32.

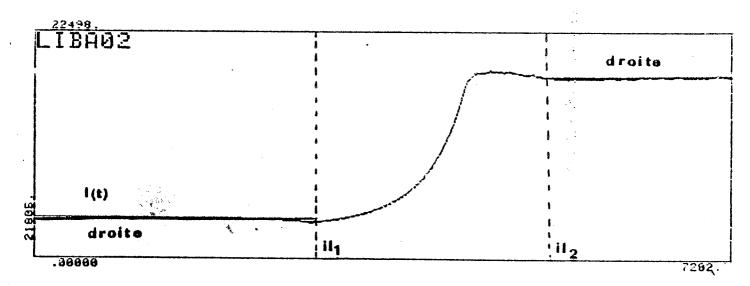


Figure 32

1) On définit une zone il1, il2, à l'extérieur de laquelle Ml sera représentée par des droites de hauteurs yl1, yl2. On impose par suite un choix

$$(5.1.)$$
 i1 < i11 il2 < i2

- 2) yll est la valeur moyenne de l sur 1, ill. (définition analogue pour yl2)
- 3) MI vérifie A(MI, iII, iI2) = A (I, iII, iI2)

Nous avons:

$$A(M1, i1, i2) = (i11 - i1) y11 + (i2 - i12) y12 + A(1, i11, i12)$$

et

(5.2.) 
$$S(g, aM1 + b) = A(g, i1, i2) - a A(l, il1, il2) - c$$

où: 
$$c = nb + a$$
 (ill - il) yll + (i2 - il2) yl2

Le calcul de la surface totale du gasoil nécessite le stockage de 5 valeurs :

concernant la ligne de base.

Il nous reste encore à étudier l'influence du choix de la ligne de base, des indices il1, il2, il, i2 dans le calcul de S(g, aMl + b)

Les erreurs sur la surface totale du gasoil :

- 1. sont de 0,1 à 0,2% en relatif pour des lignes de base voisines dans le temps, relativement à un même chromatographe.
- 2. sont de l'ordre de 0,01% en relatif lorsque l'on fait varier les quantités ill et il2.
- 3. sont de l'ordre de 0,2% en relatif si l'on fait varier les indices il et i2 d'encadrement du gasoil dans des limites acceptables.

Ces erreurs sont faibles relativement aux erreurs introduites par l'appareillage et la méthode de recalage local (de l'ordre de 7%). La méthode exposée ici est donc acceptable, il n'est pas besoin, pour notre objectif, d'envisager des techniques plus fines pour representer la ligne de base ou calculer la surface totale du gasoil.

#### III.3.4. Informations pratiques

L'analyste choisit, à l'aide d'un curseur graphique les indice ill et il2 encadrant la dérive de la ligne de base. L'information calculée est automatiquement stockée dans un fichier référence : INFOBASE

### III.3.5. Surface totale du gasoil

L'analyste donne les références de la ligne de base et du gasoil concernés. L'information est recherchée dans INFOBASE. Il choisit, comme au paragraphe III.3.4. les indices il et i2 encadrant l'analyse sur le chromatogramme du gasoil. Il reçoit la réponse donnée à la figure 33, où sont mentionnées la surface et les parties extrêmes de la ligne de base corrigée. Il choisit alors d'accepter le résultat ou de redéterminer les indices il et i2.

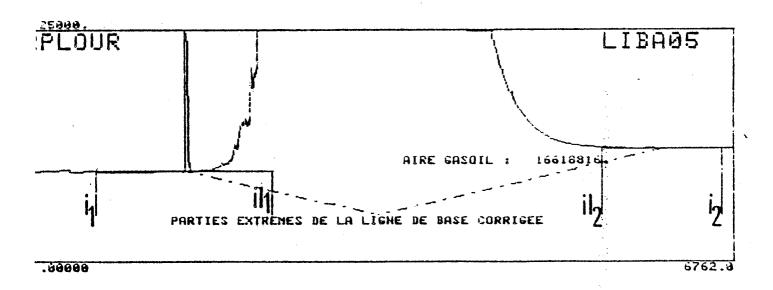


Figure 33

#### III.4. DIFLOC: richesse en n-paraffines

#### III.4.1. Introduction

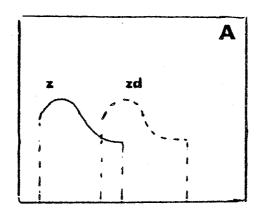
Nous allons définir un outil mathématique, Le Recalage local qui permet d'obtenir à partir des chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné les richesses en n-paraffines. La construction de cet outil repose sur des hypothèses concernant les échelles de temps des chromatogrammes (III.4.2.) et la propriété de réponse linéaire (III.4.3.). L'expression mathématique de ces hypothèses (III.4.4.) permet de formuler la méthode de recalage local (III.4.5.) pour laquelle nous illustrons la qualité des résultats obtenus (III.4.6.). Nous présentons alors le programme DIFLOC de soustraction locale de chromatogrammes (III.4.7.) en insistant sur sa phase conversationnelle (III.4.8.). Le calcul des richesses en n-paraffines, a été défini au chapitre II.2., il passe par la connaissance du coefficient de réponse R du gasoil, inaccessible en pratique. Nous montrons (III.4.9.) comment, malgré tout, corriger l'erreur produite par le choix R = 1 lorsque des étalons sont présents dans le gasoil.

#### III.4.2. Fluctuations des échelles de temps

Les fluctuations des échelles de temps entre les chromatogrammes du gasoil et du gasoil déparaffiné empêchent tout réajustement global de l'un sur l'autre : nous étudions ici leur importance.

Il nous faut introduire d'abord les notions de décalages absolus et de décalages relatifs.

Considérons deux parties similaires (correspondant aux mêmes composants) des chromatogrammes de gasoil et de gasoil déparaffiné, en dehors d'une région contenant une n-paraffine. Supposons, pour simplifier que ces deux signaux n'ont pas à être réajustés en hauteur. Deux configurations sont possibles: (fig. 34 A ou B).



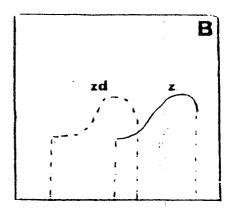


Figure 34

z représente le gasoil, zd le gasoil déparaffiné. Ils ont le même nombre de points si il n'y a pas eu, sur les morceaux considérés une variation dans l'échelle des temps. Un simple décalage en abscisse va permettre de ramener zd sur z par glissement sur la gauche (Fig. A) ou sur la droite (figure B). Ceci va se traduire respectivement par :

(Fig A) il existe un entier j positif tel que  $z_i = zd_{i+j}$ (Fig B) il existe un entier k négatif tel que  $z_i = zd_{i+k}$ 

les entiers j et k qui sont, pour les chromatogrammes, exprimés en nombre de tranches, seront appelés décalages du gasoil déparaffiné sur le gasoil, dans la région considérée.

Nous pouvons mesurer ces décalages de 2 façons :

En absolu : il faut, effectivement, décaler de j ou k abscisses le gasoil déparaffiné, depuis le début du chromatogramme pour que les deux régions concordent.

En relatif: un précédent recalage a été effectué. Par rapport à ce dernier, il faut encore décaler de j ou kéabscisses le gasoil déparaffiné pour qu'il se superpose au gasoil dans la région considérée.

Pour étudier les déformations d'échelle de temps nous prenons comme régions les voisinages des n-paraffines et pour décalages les décalages relatifs par rapport à la n-paraffine précédente. Nous obtenons donc des graphes de décalages relatifs, avec en abscisse les nombres de carbone des n-paraffines. Le recalage autour de la première n-paraffine est pris arbitrairement égal à 0.

Si le laps de temps séparant les analyses du gasoil et du gasoil déparaffiné est grand, la courbe des décalages sera celle de la figure 35.A; si le laps de temps est petit, se sera celle de la figure 35.B.

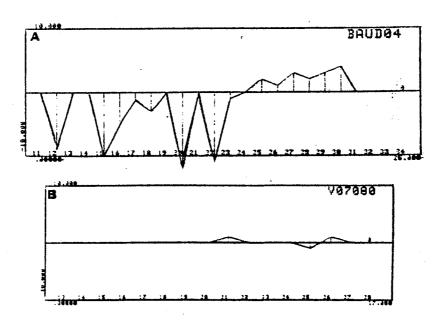


Figure 35 : Décalages relatifs

Nous constatons:

- 1. le graphe des décalages généralement attendu se situe entre ces deux extrêmes
- 2. Il est raisonnable de concevoir que les fluctuations d'échelle n'affectent que de grandes parties d'un chromatogramme. (D'une n-paraffine à l'autre le décalage varie en général de  $\pm$  1 ou  $\pm$  2).

Nous pouvons donc énoncer l'hypothèse:

(H1): Dans les voisinages des n-paraffines (± 100 points de part et d'autre) le gasoil déparaffiné peut se ramener sur le gasoil par une translation adéquate.

# III.4.3. Réponse linéaire du chromatographe

Nous avons obtenu (H1) en supposant que les deux chromatogrammes étaient au même niveau : la propriété de réponse linéaire du chromatographe, examinée dans un cas simple, va permettre de prendre en compte le réajustement en hauteur.

Considérons ici deux chromatogrammes d'un même gasoil. La comparaison n'est possible que sous l'hypothèse suivante :

" Si l'on injecte des quantités proportionnelles, les grandeurs mesurées sont en sortie dans la même proportion".

C'est le principe de la réponse linéaire.

Soit alors la situation théorique de la figure 36.

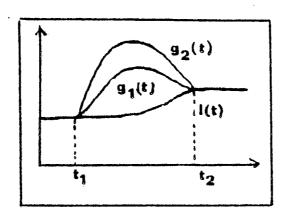


Figure 36

où g<sub>1</sub> correspond à une masse m<sub>1</sub> d'un gasoil, g<sub>2</sub> à la masse m<sub>2</sub> du même gasoil. Nous avons les égalités (voir chap.II.2.)

(6.0) 
$$\frac{1}{m_1} \int_{t}^{t'} \{g_1(t)-l(t)\}dt = \frac{1}{m_2} \int_{t}^{t'} \{g_2(t)-l(t)\}dt \quad \forall t, t'$$

soit sous des hypothèses de régularité convenables, en faisant tendre t' vers t.

(6.1) 
$$g_2(t) = \frac{m^2}{m_1} g_1(t) + (\frac{m^2}{m_1} - 1) I(t) \qquad \forall t$$

La ligne de base l(t) peut être considérée comme constante par morceaux par rapport aux grandes variations du gasoil (voir la modélisation choisie au chap. III.3.).

Autour d'une n-paraffine nous avons alors :

(6.2) 
$$g_2 = a. g_1 + b$$

ou a et b dépendent de la n-paraffine considérée.

L'égalité (6.2) va pouvoir s'appliquer au gasoil et au gasoil déparaffiné, de part et d'autre de chaque n-paraffine. Nous énoncerons donc :

(H<sub>2</sub>): Le gasoil déparaffine est renvoyé sur le gasoil, autour de chaque n-paraffine par une transformation affine.

#### III.4.4. Les hypothèses du recalage local

On se donne 2 signaux:

z(i) i = 1,n pour le gasoil
zp(i) i = 1,n pour le gasoil déparaffiné

On estime la présence d'une n-paraffine dans le signal z, intervenant sur une partie du signal comprise entre linf et Isup.

On fait alors l'hypothèse suivante:

(H) 
$$I = \{1, \dots, \text{linf, Isup, } \dots \text{N} \} \subset \mathbb{N}$$

$$\exists \text{ idec } \in \mathbb{N}, \text{ lidecl} \notin \mathbb{N}$$

$$\exists \text{ a, b } \in \mathbb{R}$$

$$\text{t.q} \quad \forall \text{ i } \in \mathbb{I} \quad z(\text{i}) = \text{a.zp}(\text{i+idec}) + \text{b}$$

#### III.4.5. Méthode de recalage local

Le problème consiste alors à retrouver idec, a, b. Nous utiliserons pour cela la méthode des moindres carrés en minimisant

F (a, b, idec) = 
$$\sum_{i \in I} (z(i) - a.zp(i+idec) - b)^2$$

pour a, b réels et idec vérifiant lidec < N

Pour idec fixé, nous disposons d'une formulation explicite des coefficients optimaux a, b:

cardinal (I) = J (= n + 1 + linf - lsup)
$$E(z) = \frac{1}{J} \sum_{i \in I} z(i)$$

$$ecz(i) = z(i)-E(z)$$

$$eczp(i) = zp(i)-E(zp)$$

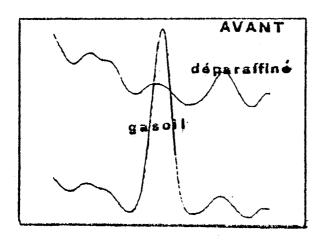
$$\frac{\sum_{i \in I} ecz(i).eczp(i)}{\sum_{i \in I} eczp(i)^2}$$

$$\frac{i \in I}{b} = E(z)-a.E(zp)$$

La valeur optimale de décalage est alors celle qui correspond au minimum des 2N+1 valeurs F(a, b, idec) | lidec| \( \infty \) N

## III.4.6. Qualité des résultats obtenus

La figure 37 montre le gasoil et le gasoil déparaffiné avant et après correction par la méthode de récalage local.



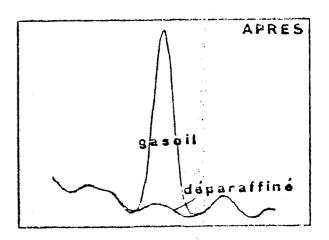


Figure 37

#### III.4.7. Le programme DIFLOC

Le module principal de ce programme est le bloc DECALAGE qui représente la partie conversationnelle du programme, explicitée au paragraphe III.4.8.

# III.4.8. Recalage local et options conversationnelles

Le recalage local va dépendre :

- 1. des limites lp1 et lp2 choisies pour le pic représentant la n-paraffine,
- 2. de la fourchette de décalage permise (f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>)

soit f le décalage trouvé. Deux cas peuvent se produire :

1.  $f_1 < f < f_2$ 

: le décalage est certainement le meilleur parmi tous les

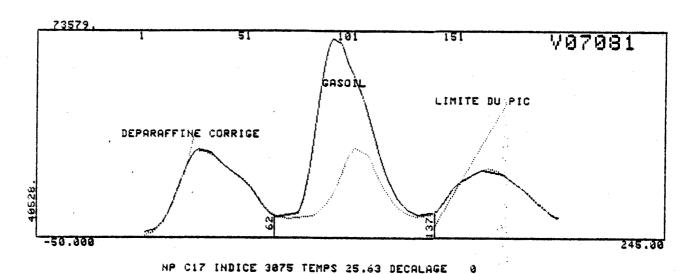
décalages possibles.

2.  $f = f_1$  ou  $f = f_2$ 

: il se peut que le meilleur décalage soit extérieur à (f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub>)

L'analyste doit donc apprécier la qualité du recalage obtenu. Il le fait au vu d'une figure représentant le gasoil et le gasoil déparaffiné corrigé, autour de la n-paraffine étudiée. Cette figure informe sur la position des limites  $lp_1$  et  $lp_2$  et sur la nature du recalage par l'un des libellés ("RECALAGE OPTIMAL" pour  $f_1 < f < f_2$ ; "CONTRAINTE ACTIVE" pour  $f_1 = f_1$  ou  $f_1 = f_2$ ).

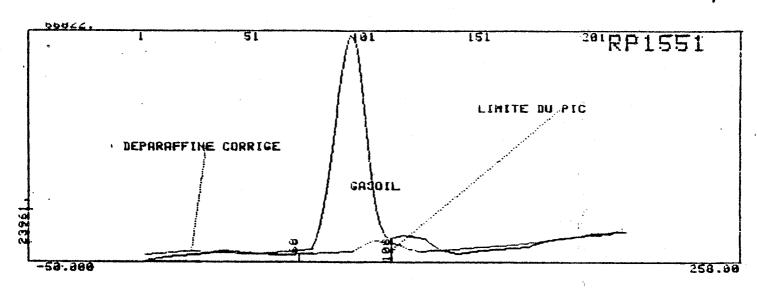
Elle est du type suivant (figure 38):



RECALAGE OPTIMAL

Figure 38 : Figure à la base de la relation ordinateur-machine dans le programme DIFLOC

Le cas de CONTRAINTE ACTIVE (figure 39) nécessite de déterminer une nouvelle fourchette de décalage pour laquelle un recalage optimal sera calculé:



NP C13 INDICE 2332 TEMPS 19.43 DECALAGE -10

# CONTRAINTE ACTIVE

Figure 39

Deux autres cas nécessitent l'intervention de l'analyste :

1. Les limites du pic, déterminées automatiquement, sont fausses (gasoil bruité en fin de signal par exemple):

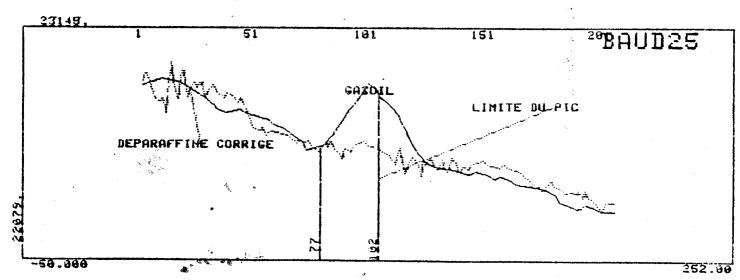
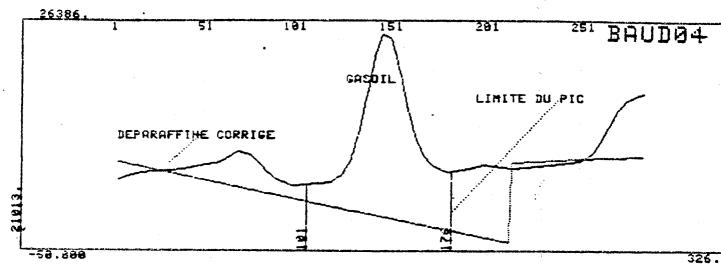


Figure 40

2. Malgré un recalage optimal, la soustraction finale du gasoil déparaffiné corrigé n'es pas possible à cause de la mauvaise qualité de la chromatographie de ce dernier, commpar exemple sur la figure 41:



NP C18 INDICE 2712 TEMPS 22.68 DECALAGE -5

Figure 41

Dans ce cas on approche la surface de la n-paraffine comme sur la figure 11 (voir II.3.2)

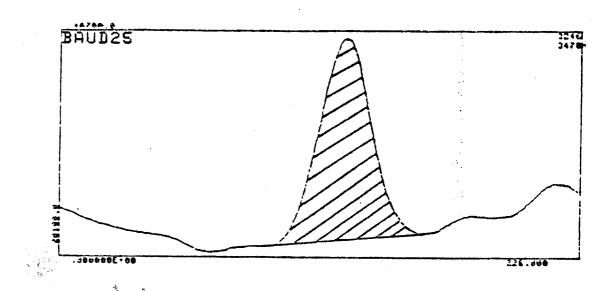


Figure 11

Après chaque modification de l'analyste, un recalage correspondant aux nouvelles données est calculée et ce, jusqu'à satisfaction ou abandon. Nous renvoyons au manuel pratique d'utilisation du logiciel pour une information complémentaire sur l'organisation générale de cette phase.

# III.4.9. Calcul de la richesse en n-paraffines du gasoil

Nous noterons:

- relativement à une quantité Q calculée

QV la valeur réelle

 $dQ = 100. Q - Q^{V}$ le pourcentage d'erreur relative par rapport à QV

- relativement à des quantités Qi i=1,n

$$(Q_i)_{i=1,n}^{\wedge} = \frac{1}{n} \sum_{i=1,n}^{Q_i} Q_i$$

- pour le gasoil

S la surface totale

le coefficient de réponse

- pour la n-paraffine numéro i

icarb(i) son nombre de carbone

la surface calculée par le recalage local

= G(icarb(i)) le coefficient de réponse = 100.Ri. Si la richesse en pourcent gasoil

Un calcul élémentaire montre :

(6.3) 
$$dr_{i} = dR_{i} + dS_{i} - dR - dS$$

Les Ri sont supposés exacts par rapport à la précision des données. D'où:

(6.4) 
$$dr_i = dS_i - dR - dS$$

L'erreur sur les surfaces Si est supposée aléatoire :

(6.5) 
$$(dS_i)_{i=1,n}^{\Lambda} = 0$$

Il vient donc

(6.6) 
$$(dr_i)_{i=1,n}^{\Lambda} = -dR - dS$$

Nous avons vu au paragraphe II.2.2. que R dépend de la composition du gasoil analysé. On ne peut donc que l'approcher par une valeur arbitraire, par exemple R=1, qui introduit une erreur moyenne systématique dans le calcul des richesses (équation 6.6)

Les expériences numériques montrent que R varie en fonction des gasoils : il peut passer de 0.97 à 1.05 par exemple. L'erreur qui consiste à prendre R=1 quand aucune information pour corriger n'est connue est donc significative.

On peut la corriger, si l'on dispose d'une valeur approchée d de  $(dri)_{i=1,n}^{\wedge}$  en remplaçant ri par :

(6.7) 
$$r'_{i} = \frac{100 - d}{100} r_{i}$$

C'est particulièrement le cas lorsque l'on connaît des étalons dans le gasoil : on calcule alors :

$$d = (dr_{ij})_{j=1,N}$$

où

N est le nombre d'étalons il, ....iN leur numéros d'ordre parmi les autres n-paraffines.

IV

APPLICATIONS A UN GASOIL

Cette troisième partie est consacrée à l'analyse des résultats obtenus par ELF-MOINS sur un gasoil témoin.

Le gasoil en question a été artificiellement construit à partir d'un gasoil déparaffiné auquel on a rajouté les n-paraffines C<sub>13</sub>.... C<sub>28</sub> en quantités connues. Il sert donc de référence pour l'étude :

- 1. de l'influence de l'opérateur sur les résultats (IV.1.)
- 2. de la répétabilité (IV.2.)
- 3. de la justesse (IV.3.)
- 4. du calcul du point de trouble du gasoil (IV.4.)

## IV.1. Influence de l'opérateur

### IV.1.1. Introduction

L'opérateur intervient à trois niveaux

- modélisation de la ligne de base,
- calcul de la surface totale du gasoil,
- contrôle du bon recadrage du gasoil déparaffiné sur la gasoil au voisinage de chaque n-paraffine

Ceci va se traduire par l'obtention des richesses en n-paraffine de valeurs différentes pour deux analystes. Nous étudions ici le pourcentage d'erreur commis par des analystes différents.

## IV.1.2. Allure du gasoil étudié

Une première analyse chromatographique du gasoil a généré le fichier V6 où les n-paraffines C<sub>13</sub>.... C<sub>28</sub> sont les candidats notés 1 à 16 : sur la figure 42.

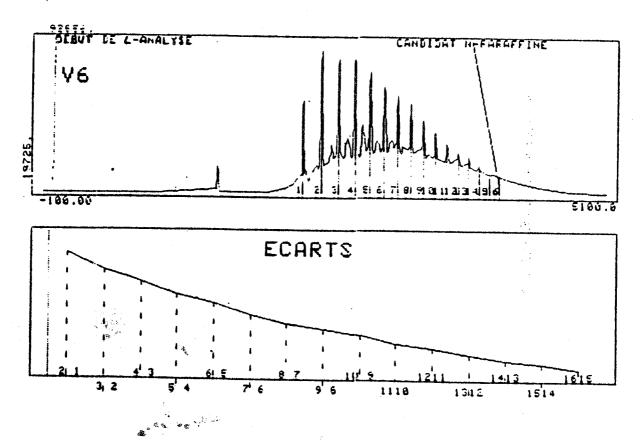


Figure 42 : Le gasoil de référence

### IV.1.3. Les pourcentages d'erreur d'un analyste à l'autre

Les trois chromatogrammes (gasoil, gasoil déparaffiné, ligne de base) ont été traités indépendamment par deux analystes ayant l'habitude du logiciel ELF-MOINS. Les calculs ont été faits en prenant C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub> comme étalons (nous verrons au chapitre IV.3. que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'on connait des étalons encadrant l'analyse).

La figure 43 présente les deux distributions des richesses obtenues : elles sont indiscernables pour l'échelle choisie :

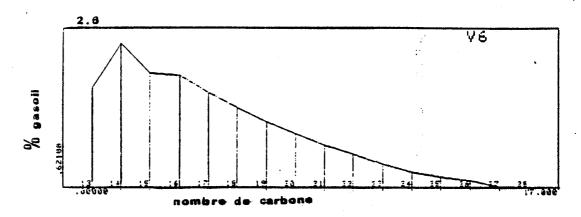


Figure 43: Les distributions obtenues par les deux analystes

Par rapport à l'une des distributionns, choisie comme référence, le pourcentage d'erreur relatif de l'autre, est, pour chaque n-paraffine donné sur le graphe de la figure 44.

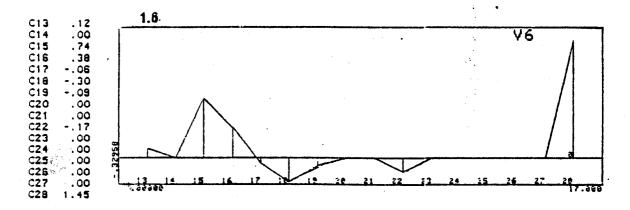


Figure 44: Pourcentage d'erreur commis pour chaque n-paraffine par une analyse en prenant l'autre comme référence

L'erreur maximale commise est de 1,45%, pour C<sub>28</sub>, n-paraffine à l'état de trace en fin du gasoil (richesse de 0,07% de la masse du gasoil). Le recadrage du gasoil déparaffiné, pour cette n-paraffine est donné sur la figure 45:

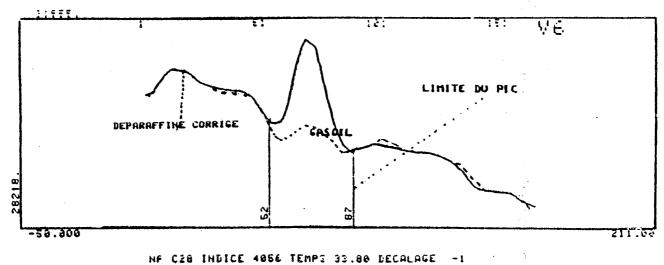


Figure 45: Recalage pour C28

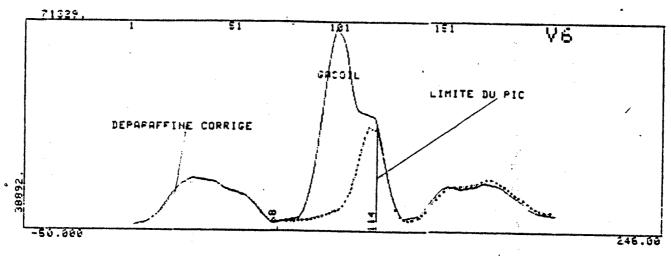
On constate une ambiguité sur le choix des limites du pic, dû a un recalage moyen du gasoil déparaffiné. C'est ce facteur qui est cause de l'erreur relative obtenue.

### IV.1.4. Influence de l'opérateur sur les décalages relatifs

Les décalages relatifs sont les mêmes pour les deux analystes, exceptés en C<sub>18</sub> - C<sub>19</sub> nous obtenons:

	Analyste I	Analyste 2
C <sub>18</sub>	- 1 1	0

Nous constatons un réquilibrage immédiat des décalages, les différences observées sont attribuées après coup aux choix des limites de pic pour C<sub>18</sub> (le pic sous-jacent légèrement décalé perturbe les déterminations) et au recadrage délicat du gasoil déparaffiné autour de C<sub>19</sub> (il semble qu'il y ait eu déformation du signal lors du déparaffinage?):



NF C16 INDICE 3037 TEMPS 25.31 DECALAGE -1

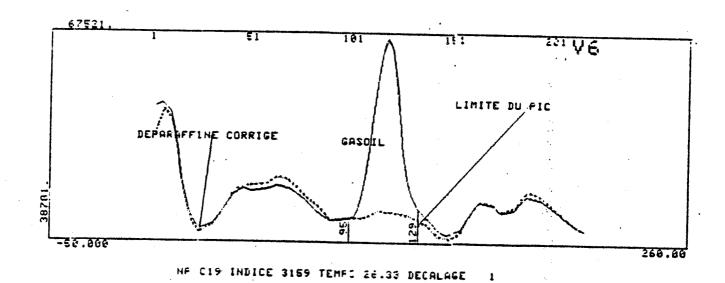


Figure 46: La nature des recadrages pour C18 et C19

### IV.1.5. Conclusions

Les variations dues au facteur humain sont de l'ordre de 1% pour les richesses en n-paraffines obtenues. Les différences dans les décalages relatifs sont faibles (±1) et locales : elles se compensent très vite. Elles n'affectent pas le jugement porté sur la qualité des analyses.

Nous insisterons, toutefois, sur l'origine de ces écarts : ils peuvent aussi bien être dus à des instabilités numériques dans le recadrage (phénomène de balançement entre les parties droite et gauche du gasoil déparaffiné autour d'une n-paraffine) qu'à des imperfections dans les processus chimiques de déparaffinage.

Il importe, donc, en conclusion que l'utilisateur du logiciel ait une bonne expérience du logiciel et de la chromatographie. Sous cette réserve, le facteur humain intervient pour moins de 1% dans la détermination des richesses.

### IV.2. Répétabilité

### IV.2.1. Introduction

Nous disposons de deux séries de chromatogrammes (gasoil, gasoil déparaffiné, ligne de base) correspondant à deux analyses distinctes du gasoil de référence. Ces deux séries produisent, après application du logiciel, deux distributions de richesses en n-paraffine que nous comparons.

### IV.2.2. Variation des richesses en n-paraffine

Les étalons de référence ont été C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub> (voir chapitre IV.1.)

Par rapport à l'une des distributions choisie en référence, le pourcentage d'erreur relative de l'autre distribution est donné pour chaque n-paraffine sur la figure 47.

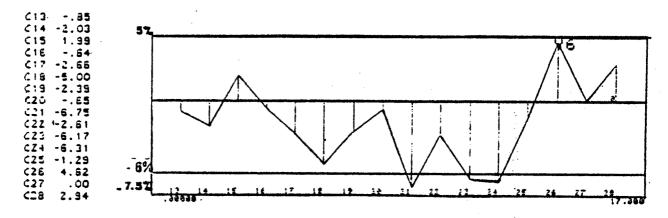


Figure 47

### IV.2.3. Conclusions

Nous pouvons accepter la valeur de 5% en répétabilité, et même 7 à 8% dans les cas extrêmes. Des variations plus grandes témoignent très certainement de problèmes de manipulation au cours des analyses ou d'anomalies de réponse de la colonne : c'est en tout cas ce que nous avons pu nous même constater au cours des tests de répétabilité du logiciel.

#### IV.3. Justesse

### IV.3.1. Introduction

Le logiciel dispose d'une option de correction des richesses en n-paraffines lorsque des étalons sont présents dans le gasoil. Nous étudions en IV.3.2. l'influence du choix des étalons et donnons en IV.3.3. pour un choix "optimal" le pourcentage d'erreur relative, pour chaque richesse obtenue, en fonction de la distribution théorique connue.

### IV.3.2. Choix des étalons

Connaissant d'avance toutes les richesses en n-paraffines du gasoil, nous pouvons effectuer un choix arbitraire des étalons. Chaque choix s'accompagne d'une approximation du coefficient de réponse R du gasoil :

Etalons choisis	R
Pas d'étalons	1
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub>	.986
C <sub>13</sub> -C <sub>14</sub> - C <sub>27</sub> -C <sub>28</sub>	1.002
C <sub>13</sub> à C <sub>28</sub>	1.033

On constate qu'une erreur relative de 3,3% par défaut est faite, pour chaque n-paraffine, lorsque R est pris égal à 1. La meilleure correction consiste à encadrer le signal par deux étalons à chaque bout. Les étalons devront satisfaire à deux critères:

- 1. se situer dans une plage où les n-paraffines du gasoil sont à l'état de traces,
- 2. être en quantité similaire pour permettre la correction la plus équitable au sens de III.4.9.

### IV.3.3. Justesse

Les richesses en n-paraffines obtenues avec le logiciel, avec les étalons  $C_{13}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{25}$ ,  $C_{26}$  présentent par rapport aux données vraies, un pourcentage d'erreur relative donné sur la figure 48.

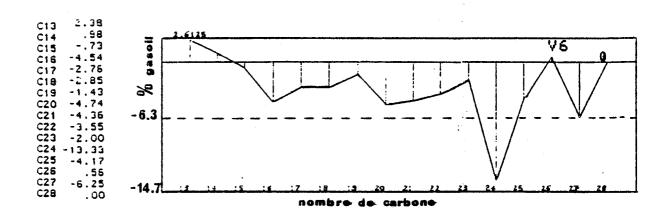


Figure 48

L'estimation est satisfaisante (< 5%) avec un point noir : C<sub>24</sub> dont l'approximation est plus faible de 14% de la valeur réelle escomptée. Ceci provient, comme nous l'avons vu de nombreuses fois, d'un recadrage discutable du gasoil déparaffiné sur le gasoil autour de C<sub>24</sub> : (figure 49).

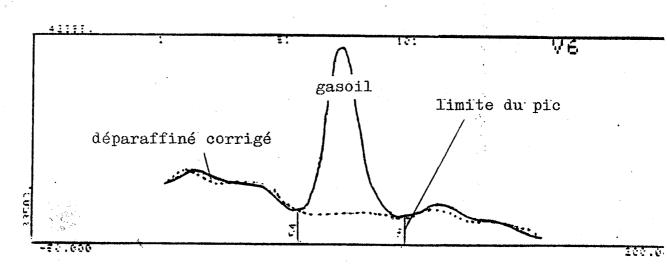


Figure 49 Mauvais recadrage du gasoil déparaffiné autour de C24

Nous considèrerons donc les résultats justes dans la limite des 6-7. % mis en évidence ici, lorsque les conditions d'expérience auront été jugées satisfaisantes.

### IV.4. Calcul du point de trouble

### IV.4.1. Introduction

Les richesses des n-paraffines servent à définir le point de trouble du gasoil. Nous montrons qu'une erreur d'environ 5 à 10 % de ces dernières affecte le trouble calculé de 1°C, ce qui donne la précision nécéssaire pour les applications pratiques.

### IV.4.2. Références

Nous disposons de trois séries de chromatogrammes correspondant au gasoil de référence. Ce sont respectivement R708, V07080, V07081. Les calculs sont faits par rapports aux étalons C<sub>13</sub>, C<sub>14</sub>, C<sub>25</sub>, C<sub>26</sub>.

Les distributions des richesses sont données sur la figure 50 page suivante. Les richesses correspondant à R708 sont en pointillées.

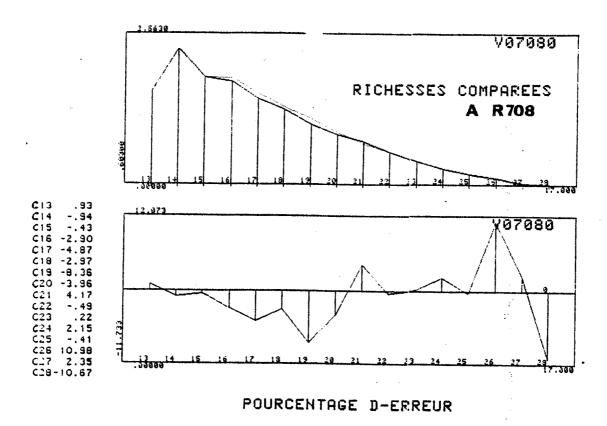
Nous notons la forte différence entre les trois distributions. La variation extrême est de 17% pour C<sub>17</sub> entre les chromatogrammes R708 et V07081. Une étude ultérieure à montré que V07080 et de façon plus importante V07081 ont été perturbés par "de mauvaises conditions opératoires". Nous nous plaçons donc d'emblée dans un cas défavorable pour mesurer l'influence des variations de richesses sur le calcul du point de trouble.

## IV.4.3. Comparaison des points de trouble

	Point de trouble Calculé*,°0		
Distribution des n-paraffines réelle	2.94		
Essai 1 (R 708)	2.79		
Essai 2 (V07080)	2.74		
Essai 3 (V07081)	2.14		

L'écart maximum entre la valeur théorique (2.94) et les 3 valeurs mesurées par ELF-MOINS est inférieur à 0,8°C, ce qui est tout à fait acceptable compte tenu de la répétabilité de la mesure du trouble (+ 2°C).

<sup>\*</sup> On a utilisé le programme de calcul du point de trouble à partir de la distribution des nparaffines mise au point au CRES.



4

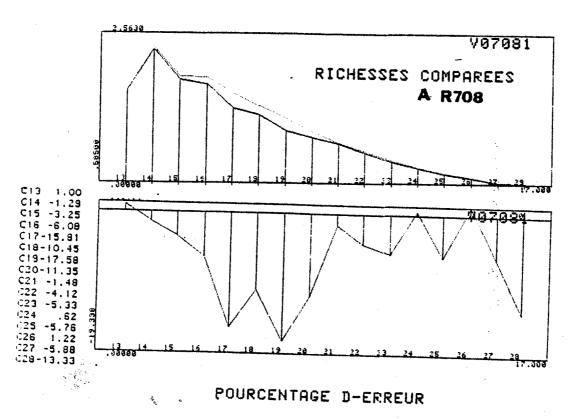


Figure 50: Distributions et richesses comparées de V07080 - et V07081 par rapport à R708

### IV.4.4. Conclusions générales

#### Sous les conditions suivantes :

- 1. analyses successives de la colonne à vide, du gasoil, du gasoil déparaffiné.
- 2. "Bonnes conditions opératoires"
- 3. Analyste expérimenté

Le logiciel ELF-MOINS donne des résultats

- 1. fiables
- 2. "justes" dans la limite de 7-8%.

Parmi les conditions énoncées, la plus floue est celle qui concerne les "bonnes conditions opératoires". Seul le spécialiste intervient en ce domaine pour les estimer.

Dans le cas général, les richesses en n-paraffines obtenues permettent une estimation du point de trouble avec une précision inférieure au degré : le logiciel constitue de ce point de vue un outil très satisfaisant et dont les applications dans le raffinage seront multiples.

Il faut noter toutefois le point noir que constitue ce que nous avons appelé " mauvais recadrage du gasoil déparaffiné autour d'une n-paraffine". Une étude plus poussée doit être envisagée pour en déterminer les causes (mauvais déparaffinage ou instabilité numérique).

.

DEUXTEME

PARTIE

ELF-SPLINE

I.

# INTRODUCTION

### I.1. INTRODUCTION

La méthode proposée en première partie par ELF.MOINS, pour la détermination des richesses des n-paraffines d'un gasoil, se caractérise par la démarche suivante : on cherche à corriger un signal déparaffiné, déjà existant, de sorte d'obtenir au mieux, par soustraction, un pic de n-paraffine dont l'intégration nous fournira sa richesse.

Cette méthode, si elle présente par rapport aux précédentes des gains en justesse, répétabilité et temps, nécessite encore une étape d'analyse chimique : le déparaffinage du gasoil. Celle-ci est, de plus, susceptible de modifier les résultats par perte de produit ou transformation chimique ; ce qui pourrait expliquer certains problèmes de recalage du déparaffiné sur le gasoil.

La méthode exposée dans cette deuxième partie tend à y rémédier : on se passe de l'étape de déparaffinage en partant d'une approche différente du problème : Plutôt que de rechercher comment recaler le déparaffiné, on recherche une forme possible pour le pic de n-paraffine : si celle-ci est trouvée, celuilà présentera en conséquence une forme acceptable pour l'analyste.

D'un point de vue chimique la méthode utilise les connaissances acquises sur la paramétrisation des profils des produits sortant des colonnes de chromatographie, les nombreux enregistrements de gasoils et n-paraffines pures mis à notre disposition par le laboratoire de chromatographie en phase gazeuse du CRES.

D'un point de vue mathématique la méthode se décompose en deux étapes : application de la théorie d'Infconvolution Spline, en vue de séparer au mieux pour un profil de n-paraffine, normalisé, celle-ci du reste du gasoil ; application des méthodes de minimisation à plusieurs variables, pour choisir; parmi les formes possibles pour une n-paraffine, la forme "optimale".

# I.2. NOTATIONS:

Les réferences à des chapitres ou paragraphes précédées de "1P" renvoient à la premiere partie.

II

L'INF-CONVOLUTION SPITNE

Nous présentons dans ce chapitre la méthode d'Inf-Convolution Spline, dans le cas de l'interpolation (II.2) après avoir exposé l'idée sous-jacente à son utilisation (II.1). Nous donnons ensuite une première idée sur ses performances, appliquée à un gasoil, dans le cas particulier où les profils normalisés des différentes n-paraffines sont parfaitement connus (II.3).

### II.1. L'idée sous-jacente à la méthode

Soit un intervalle réel [a,b] et un maillage  $\mathcal{A}_n$  sur [a,b]

$$\mathcal{H}_{n} = \{a < t_{1} < \dots < t_{n} < b\}$$

Considérons la fonction, définie sur [a,b] par

$$f = f_b + \sum_{j=1}^{m} \lambda_j P_j$$

Celle-ci est connue en les points  $t_j$  du maillage. Nous noterons par la suite les valeurs prises :

$$\hat{f}$$
,  $(f(t_i))_{i=1,n}$ ,  $(f_i)_{i=1,n}$ , ou encore  $i$ .

Les  $p_j$  peuvent représenter des particularités locales de la fonction f, par exemple, celles de la figure 51 :

en A est présentée une décomposition d'une fonction discontinue en un point, en B celle d'une fonction de dérivée première discontinue en un point, en C une fonction avec deux piès qui "sautent aux yeux":

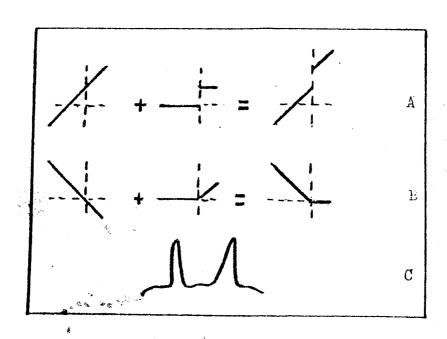


Figure 51

de de la companya de

Le traitement des données f à l'aide de fonctions Spline classiques élimine les informations  $(\lambda_1 \dots \lambda_m)$  sur le rôle des pics. La méthode d'Inf-convolution Spline introduite par LAURENT [6] consiste à rechercher une approximation des  $\lambda_j$  en reportant les critères de minimisation sur la fonction sous-jacente  $f_b$  supposée plus régulière.

II.2.Interpolation par Inf-Convolution Spline Les pics p<sub>i</sub> étant connus en les t<sub>i</sub>

## II.2.1. Les données

Nous noterons .  $\overset{\rightarrow}{f}$  le vecteur de  $\mathbb{R}^n$  valeurs de la fonction f en les  $t_i$ 

pj les m vecteurs des pics

. P la matrice nxm de jième colonne pj.

Les données f, pj sont supposées exactes.

# II.2.2. Le problème $(P_{n,q})$ .

Nous utiliserons le critère des fonctions. Spline d'ordre q

$$x \in H^{q}[a,b], E_{q}(x) = \begin{cases} b & x^{(q)^{2}} \\ a & \end{cases} (t) dt \quad q \ge 1 \quad n \ge q$$

encse restreignant dans les applications à q=1 et 2, éventuellement 3.

Le problème à résoudre est

$$(P_{nq}): \min_{\substack{x \in H^{q}(a,b) \\ \lambda \in IR^{m}}} E_{q}(x) \qquad \overrightarrow{z} = \overrightarrow{f}$$

# II.2.3. Quelques rappels

Nous renvoyons pour la démonstration des résultats qui suivent à LAURENT [5] chapitre 4.

Nous noterons

$$I_{\alpha} = \{f \in \mathbb{N}^{q} [a,b] \mid f(t_{i}) = \alpha_{i} \mid i = 1,n\} \quad \alpha \in \mathbb{R}^{n}$$

 $S_q = \{Splines d'interpolation d'ordre q relatives à <math>\mathcal{M}_n\}$ 

Alors:

- Pour tout  $\alpha$  de R  $^n$  , S  $_q$   $\cap$  I  $_\alpha$  se réduit à un élément  $\sigma_\alpha$  et :

$$E_{q}(\sigma_{\alpha}) = \min_{x \in I_{\alpha}} E_{q}(x)$$

- $S_q$  est un espace vectoriel de dimension n (n  $\geq$  q) admettant la base  $\{\sigma_i^*\}$  i=1,n caractérisée par  $\sigma_i(t_i) = \delta_{ij}$  symbole de Kronecker.
- $\boldsymbol{\sigma}_{\alpha}$  s'exprime dans cette base par

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} \sigma_{i}$$

# II.2.4. Problème équivalent à (Pnq) : (Onq)

Notons 
$$\Psi(z) = \min_{\mathbf{q}} \mathbf{E}_{\mathbf{q}}(\mathbf{x})$$
  
 $\mathbf{x} \in \mathbf{I}_{\mathbf{z}}$ 

 $\Psi(z)$  est une fonction bien définie de  $\mathbb{R}^n$  dans  $\mathbb{R}$ :  $\Psi(z) = E_{\sigma}(\sigma_z) j_{\sigma_z} \text{ unique}$ 

Notons  $(Q_{nq})$  le problème suivant

$$(Q_{nq}) : \min_{\mu \in \mathbb{R}^m} \Psi(z - P_{\mu})$$

Nous pouvons énoncer:

$$\bar{\sigma} \in \mathbb{H}^{q}$$
 a,b  $\bar{\sigma}, \bar{\mu}$  solution de  $(P_{nq})$   $\iff$   $\sigma = \sigma_{(z-P,\mu)}$ 

# II.2.5. Les solutions de $(Q_{nq})$

$$\Psi(z) = E_{\mathbf{q}}(\sigma_z) = E_{\mathbf{q}}(\sum_{i=1}^{n} z_{i \mid i}) = \sum_{i,j=1}^{n} w_{ij} z_{i}^{z}_{j} \quad \text{avec} \quad w_{ij} = \int_{a}^{b} \frac{(q)}{\sigma_i(t)} \frac{(q)}{\sigma_j(t)} dt$$

Notons

$$\Omega = \{w_{ij}\}_{ij}$$

 $\Omega$  est une matrice nxn, symétrique, semi-définie positive :

$$.(z^{\mathrm{T}} \Omega z = \Psi(z) \geq 0)$$

Considérons

$$\Phi : \mathbb{R}^{m} \to \mathbb{R} \qquad \Phi(\mu) = \Psi(z-P_{\mu})$$

 $\Phi$  ( $\mu$ ) = < z-P $\mu$ ,  $\Omega$  (z-P $\mu$ ) > <>, étant le produit scalaire de IR<sup>n</sup>

Φ est donc C et, en particulier:

$$\Phi^{\dagger}(\mu) h = 2 < P^{T}\Omega P - P^{T}\Omega z , h >$$

$$\Phi^{\dagger\dagger}(\mu) h, k = 2 < P^{T}\Omega Ph, k >$$

 $\Phi''(\mu)$  est symétrique, semie définie positive :

< 
$$P^T \Omega P$$
 h,k > = <  $\Omega P h$ ,Pk >  $\geq$  0  $\Omega$  étant semi définie positive.

Par suite, compte-tenu des équivalences suivantes :

$$\bar{\mu}$$
 solution de  $(Q_{nq})$ 

<=>: μ minimum pour Φ

<=> 
$$\Phi'(\bar{\mu}) = 0$$
  
 $\Phi''(\bar{\mu})$  semi définie positive

Nous pouvons énoncer :

$$\bar{\mu}$$
 solution de  $(Q_{nq})$  <=>  $p^T \Omega P$  =  $p^T \Omega z$ 

Il nous reste à montrer que le problème a toujours des solutions : Nous pouvons définir sur  $\mathbb{R}^n$  le semi produit scalaire :

$$\langle z, z' \rangle_{\Omega} \stackrel{\text{def}}{=} \langle z, \Omega z' \rangle$$

donnant naissance à la semi norme  $\|.\|_{\Omega}$   $(Q_{nq})$  s'exprime de la façon suivante :

$$(Q_{nq})$$
  $\min_{\mu \in \mathbb{R}^m} \| z - P_{\mu} \| \Omega$ 

Si les pics  $p_j$  sont distincts les uns des autres, le sous-espace vectoriel V engendré par les colonnes de P sera de dimension m.

 $(Q_{\mbox{\scriptsize nq}})$  prend ainsi la formulation

$$(Q_{nq})$$
 min  $||z - y|| \Omega$ 
 $y \in V$ 

Si  $\|\cdot\|$   $\Omega$  était une norme nous serions assurés de l'existence de de l'unicité de la solution  $\bar{y}$  dans V (projection sur un sous-espace fermé). Nous sommes seulement assuré de l'existence :

En effet :  $\mathbb{R}^n$  =  $\ker \Omega$  +  $\ker \Omega$  pour la norme euclidienne  $\|\cdot\| \Omega$  devient une norme sur  $\ker \Omega$  V se décompose sous la forme

$$V = (V \cap Ker \Omega) + (V \cap Ker \Omega^{\perp})$$

$$z \in \mathbb{R}^n$$
  $z = z_1 + z_2$   $z_1 \in \text{Ker } \Omega; z_2 \in \text{Ker } \Omega^{-1}$ 

$$y \in V$$
  $y = y_1^{-1} + y_2 \quad y_1 \in V \cap \text{Ker } \Omega, y_2 \in V \cap \text{Ker } \Omega^{-1}$ 

et

$$\| z - y \|_{\Omega} = \| z_2 - y_2 \|_{\Omega}$$

il existe  $\overline{y_2}$  unique dans  $V \cap \ker \Omega^1$  réalisant la meilleure approximation de  $z_2$  à  $V \cap \ker \Omega^1$  pour  $\|.\| \Omega$ 

 $\overline{y_2}$  +  $y_1$  ,  $y_1$  quelconque dans  $V \cap \ker \Omega$  réalise alors la meilleure approximation de z dans V pour  $\|.\|\Omega$ .

Il existe donc au moins une solution de  $(Q_{nq})$ , unique si V n  $\ker \Omega$  se réduit à  $\{0\}$ 

# II.2.6. Solution de P<sub>nq</sub>

 $(P_{nq})$  a au moins une solution  $\bar{\mu}, \bar{\sigma}$ 

solution de 
$$P^{T}\Omega P_{\mu}^{-} = P^{T}\Omega z$$
  
 $\sigma = \sigma(z-R_{\mu})$ .

Si de plus V n  $Ker\Omega = \{0\}$ , V étant le sous-espace vectoriel engendré par les pics, la solution est unique.

En pratique, les pics étant proches de gaussiennes, le critère q valant 1, 2, 3, l'unicité sera toujours assurée.

## II.2.7. L'algorithme de résolution

La résolution va demander le calcul de splines d'interpolation. Nous avons choisi pour ce faire la méthode de Transport de relation qui permet d'obtenir les valeurs sur le maillage des dérivées 1 à 2q-2 et donc de calculer précisément les vecteurs des discontinuités 2q-1. Nous renvoyons à LAURENT [5] chapitre 4 pour un exposé général de la méthode et à VALERA GARCIA [3] pour le problème qui nous occupe. En fait, cette étape d'évaluation des discontinuités 2q-1 s'avère, après coup, comme cruciale pour la phase de réalisation pratique de la méthode : ellé correspond en effet à 80 % du temps CPU d'exécution.

On distinguera deux étapes :

1: calcul des coefficients  $\overline{\mu}$ 

2 : calcul de la Spline  $\overline{\sigma}$  et de son énergie  $\text{Eq}(\overline{\sigma})$ 

# Calcul de $\Omega z = \mathbb{R}^n$

Notons 
$$d_{\mathbf{i}}(\sigma) = \sigma^{(2q-1)}(\mathbf{ti}_{\mathbf{n}}^{+}) - \sigma^{(2q-1)}(\mathbf{ti}_{\mathbf{j}}^{-})$$
;  $\sigma \in Sq$ 

$$(\Omega z)\mathbf{i} = \sum_{\mathbf{j}=1}^{N} \text{wij } z\mathbf{j} = \sum_{\mathbf{j}=1}^{\Sigma} \left( \int_{\mathbf{a}}^{\mathbf{b}} \sigma_{\mathbf{i}}^{(q)}(\mathbf{t}) \sigma_{\mathbf{j}}^{(q)}(\mathbf{t}) d\mathbf{t} \right) z\mathbf{j}$$

$$= \int_{a}^{b} \sigma_{i}^{(q)}(t) \left( \sum_{j=1}^{n} z_{j} \sigma_{j}^{(n)}(t) \right) dt$$

comme:

$$\sum_{j=1}^{n} z_j \sigma_j^{(q)} (t) = \sigma_z^{(q)} (t)$$

alors:

$$(\Omega z)i = \int_{a}^{b} \sigma_{i}^{(q)} (t) \sigma_{z}^{(q)} (t) dt$$

Mais:

$$\forall s \in H^{q}[a,b] \ \forall \sigma \in Sq: \int_{a}^{b} s^{(q)}(t) \ \sigma^{(q)}(t) \ dt$$

$$= (-1)^{q} \int_{i=1}^{n} di(\sigma) \ \dot{s}(ti)$$

Donc:

$$(\Omega z)i = (-1)^{q} \sum_{j=1}^{n} dj (\sigma z). \sigma_{L}(t_{j}) = (-1)^{q} di (\sigma z)$$

à (-1)q près nz représente le vecteur des discontinuités (2q-1) de oz

Notons

dz le vecteur des discontinuités (2q-1) de oz djP = d(pj) dP la matrice de jième colonne djP:

$$\frac{\text{Calcul de Eq}(\sigma z)}{\text{Eq}(\sigma z) = \int_{a}^{b} \sigma z} (q)^{2} \text{ (t) dt = (-1)} q \sum_{i=1}^{n} \text{di}(\sigma z) .\sigma z \text{(ti)} = (-1)^{q} dz^{T} z$$

Nous énoncerons donc l'algorithme pour résoudre (Pnq).

- 1 Calculer  $\sigma z$  , dz et pour j allant de 1 à m  $\sigma_{pj}$  ,  $d_j P$
- 2 Calculer  $b = P^{T}(dz)$  et  $A = P^{T} dP$
- 3 Résoudre le système linéaire mxm  $A.\mu = b$
- 4 Calculer  $z_b = z P\mu$ ,  $\sigma z_b$ ,  $dz_b$  et Eq( $\sigma zb$ ) =  $(-1)^q$   $dzb^Tzb$

# II.3. L'application à un gasoil

# II.3.1. Les hypothèses

L'Inf-Convolution Spline appliquée sur un gasoil va consister à retrouver au mieux la forme du déparaffiné, sous les n-paraffines.

Les conditions d'analyse et la nature du signal permettent de considérer les morceaux de chromatogrammes autour d'une n-paraffine : on se restreint donc, dans la suite de ce travail au cas d'un seul pic. Le gasoil sera représenté par

$$f : [a,b] \rightarrow \mathbb{R}$$
  
 $f = f_b + \lambda p$ 

 $\mathbf{f}_{\mathbf{b}}$  représentant la portion du gasoil déparaffiné , p la n-paraffine normalisée.

La régularité des trois fonctions f,  $b_b$ , p (1P figure 38 par exemple) est assurée :

Nous supposons donc

f, 
$$f_b$$
,  $p \in H^q$  [a',b] pour la résolution de (Pnq)

# II.3.2. "Non-Convergence"

Soit une suite de maillage  $\mathcal{H}$ n sur [a,b] de plus en plus fins. Notons  $\sigma$  n,z la spline  $\sigma$ z sur  $\mathcal{H}$ n;  $\lambda$ n,  $\sigma$ n les solutions de (Pn,q)

On posera:

$$\lambda n = \lambda + hn$$

Alors

$$- h_n \rightarrow h = \frac{\int_a^b f_b^{(q)}(t) p(t) dt}{\int_a^b p^{(q)}(t) dt} \neq 0 \text{ en général}$$

$$-h^2 \leq \frac{Eq(fb)}{Eq(p)}$$

### démonstration

 $\begin{array}{l} \underline{\text{démonstration}} \\ \text{On voit facilement que } h_n = \frac{p^T dfb}{p^T dp} \end{array}$ 

$$p^{T}df_{b} = \int_{a}^{b} f_{b}^{(q)}(t) \sigma n.p^{(q)} dt \int_{a}^{b} f_{b}^{(q)}(t)p^{(q)}(t)dt$$

puisque p est dans If

La majoration est due à l'inégalité de Hölder.

On peut généraliser cette proposition : pour un critère de minimisation

$$E(x) = ||Tx||^2$$

L'erreur commise tend, si il y a convergence vers

$$h = \frac{\langle Tf_b, T_p \rangle}{\langle T_p, T_p \rangle}$$

La qualité des résultats va dépendre de f et p,  $\mathbf{f}_{b}$  étant inacessible en pratique. Le choix optimal du critère

$$Tf_b = 0$$

est donc illusoire. L'autre choix possible étant un choix pour lequel  $<Tf_b, T_p > \text{est petit devant} \quad <T_p, T_p > .$ 

La première idée venant à l'esprit est alors d'augmenter le degré q dans (Pnq). Ceci, en augmentant le noyau permet à  ${^{<}}Tf_b$ ,  ${^{T}}_p{^{>}}$  de devenir petit, mais affecte fortement dans le même temps la valeur  ${^{<}T_p, T_p}$  : les résultats obtenus par exemple avec q=3 sont en général nettement plus mauvais que ceux correspondant à q=2.

### II.3.3. Les résultats obtenus sur gasoil

La méthode a été testés sur un gasoil comportant les n-paraffines C11 à C30, en procédant comme suit :

- 1. Analyse du gasoil par ELF-MOINS. Stockage des n-paraffines (p) obtenues par soustraction du gasoil (f) et du déparaffiné corrigé  $(f_b)$ .
- 2. Analyse du gasoil (f) par Inf-Convolution Spline et q=2,3, en utilisant les n-paraffines (p).
- 3. Comparaison, pour chaque n-paraffine de  $\mathbf{f}_q$  trouvé et  $\mathbf{f}_b$ ; calcul du pourcentage d'erreur relative  $\hat{\mathbf{p}}_q$  sur l'estimation de la surface du pic.

### Le tableau des résultats

	n-paraffine C	p <sub>2</sub>	qualité	$p_3$	qualité
Echelle qualité  *** $ p_q  \le 2.5\%$ ** $\le 5\%$ * $\le 10\%$	11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30	-2.73 -1.545972 -2.5 17.52 61.77 -1.77 -4.55 -7.25 2.52 1.6 1.7 -1.13 4.63 -2.9 -2.48 -10.41	**  **  **  **  **  **  **  **  **  **	-58.28 -54.27 -20.58 -22.20 -17.62 -3.6 -6.94 -15.60 -16.72 -18.90 -12.54 -32.58 -24.06 -27.21 -29.24 -28.80 -30.74	**
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	30	210,41		-19.3	·

C13 et C23 n'ont pas été traitées : le déparaffiné présentait sous C13 une impureté du solvant, sous C23 une trop mauvaise qualité (voir 1pIII.2., III.4)

Les résultats sont bien meilleurs pour q=2; sauf pour C17, C18 présentant des pics sous, jacents.

Nous donnons dans les pages qui suivent les allures respectives  $\mbox{ de }\sigma_2^{}$  ,  $\mbox{ }^{\sigma}_3^{}$  pour C16 - 17 - 18 - 19 - 26 - 30 .

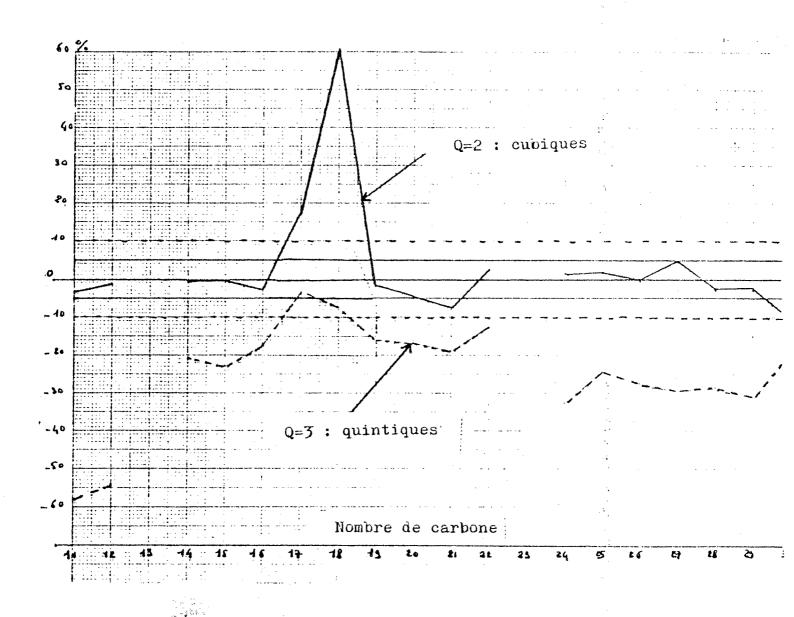
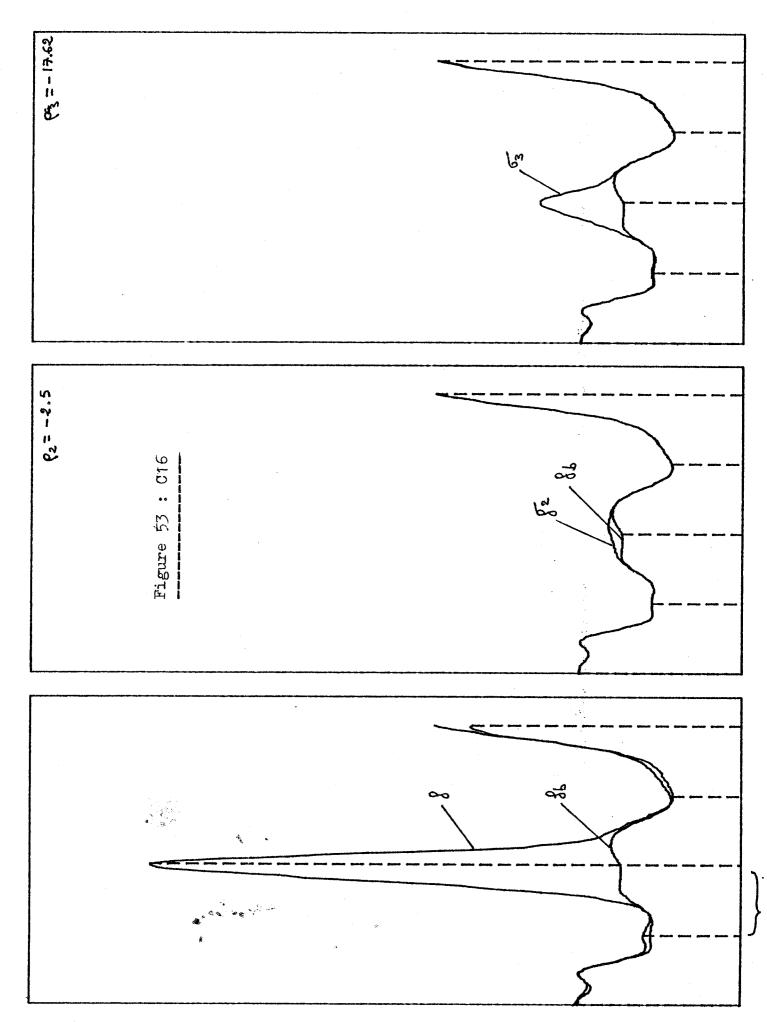
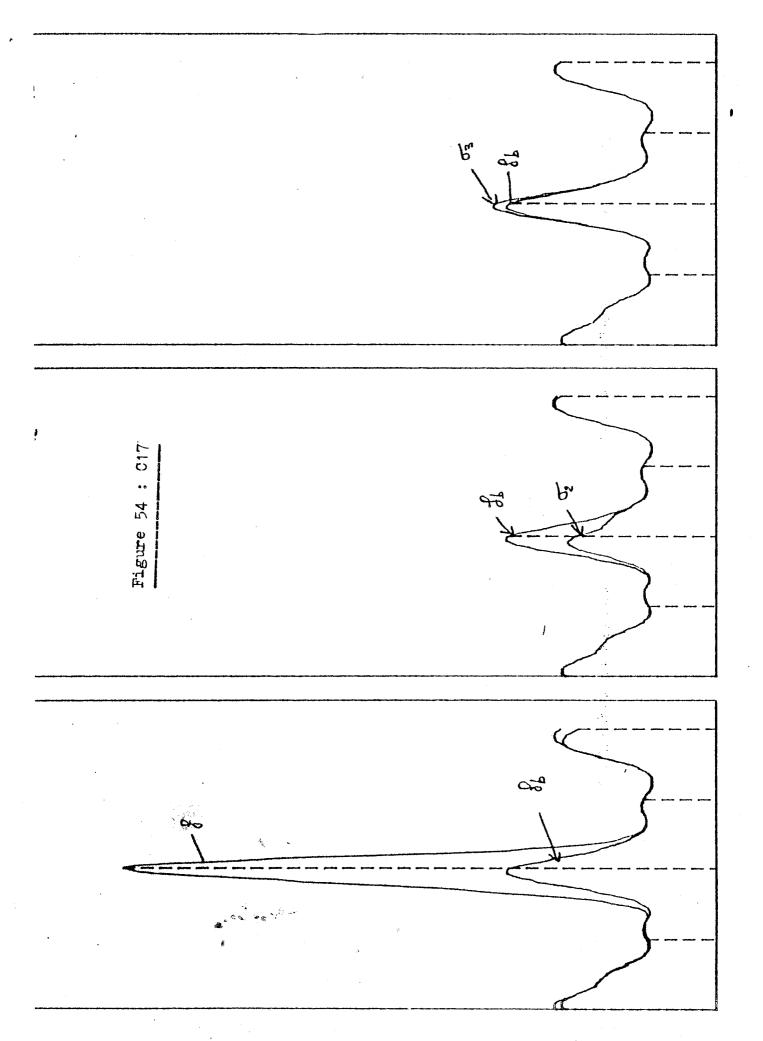
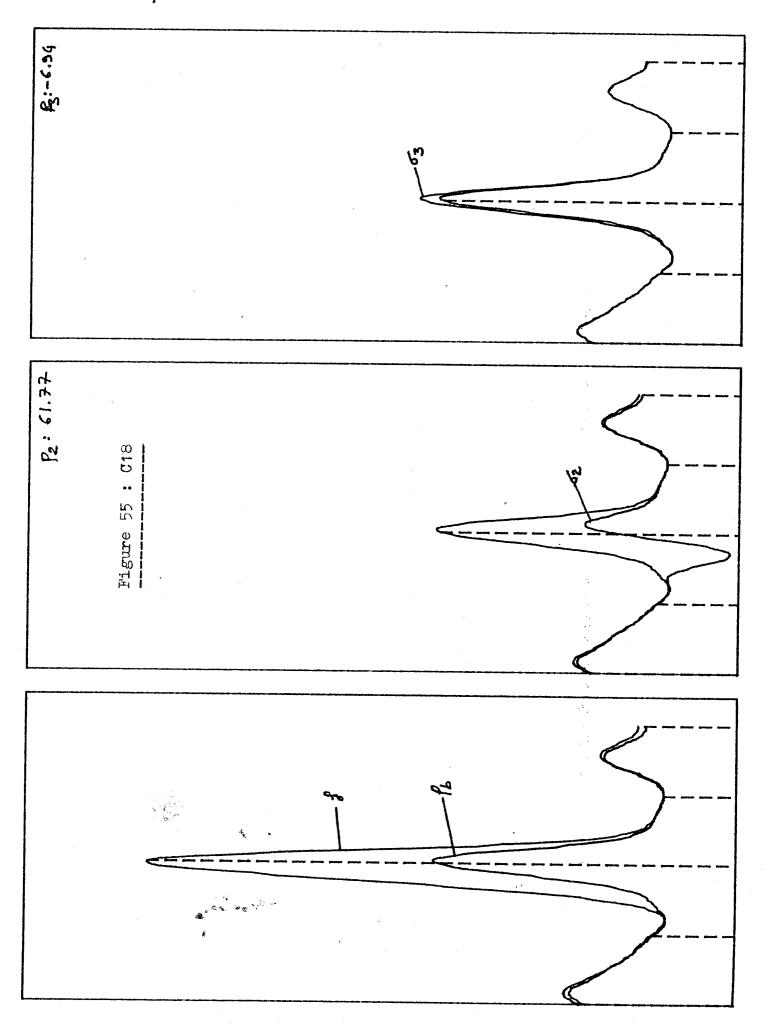
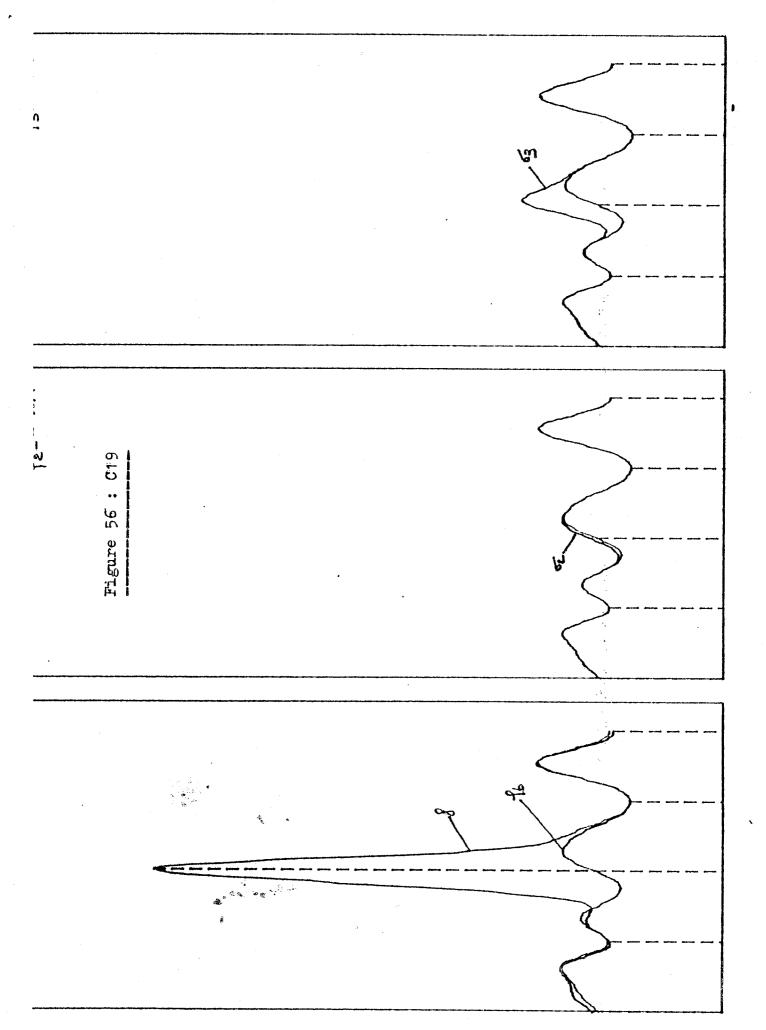


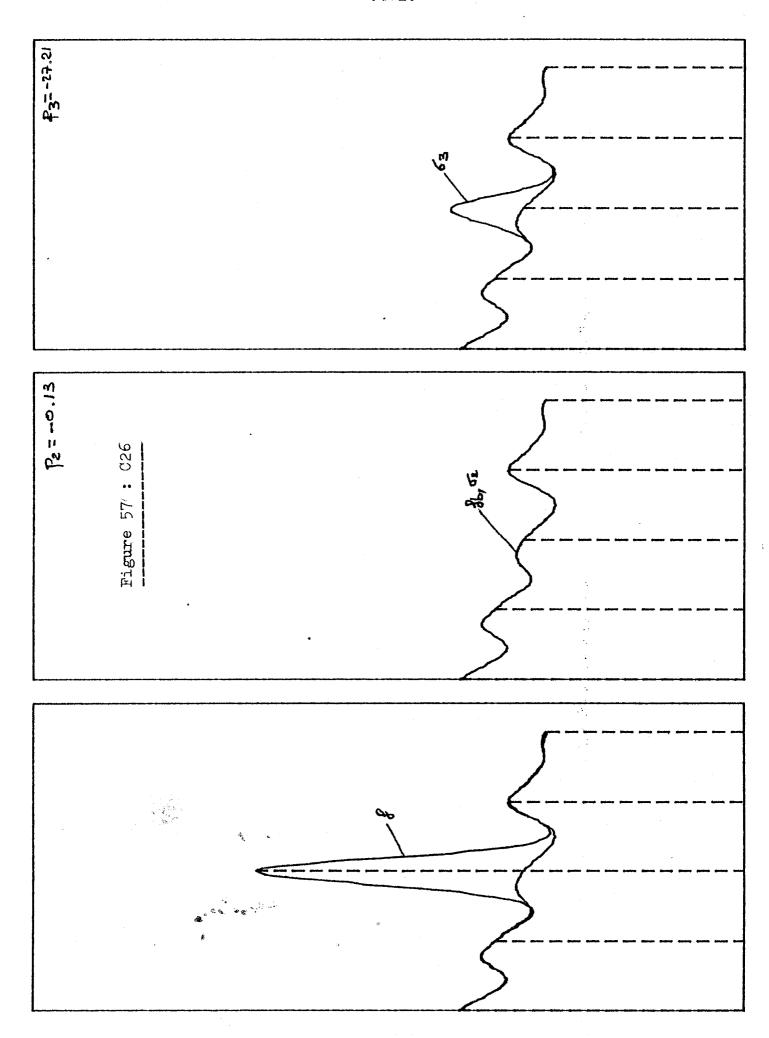
Figure 52: Les résultats pour q=2 et q=3

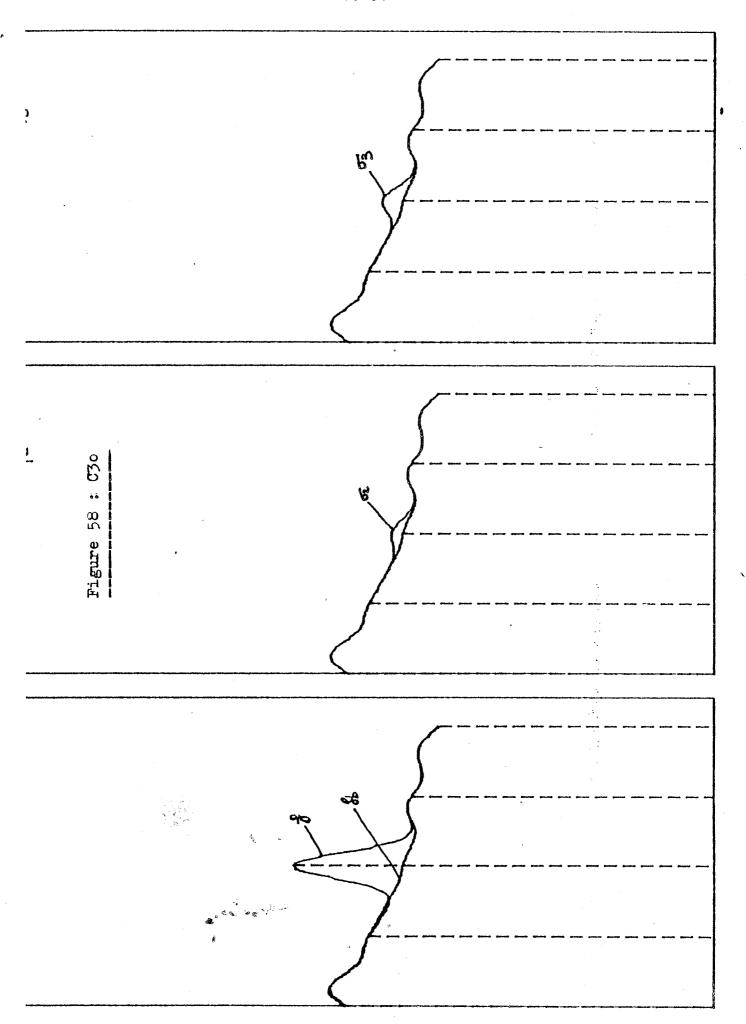












 $\sigma_3$  présente systématiquement un fort pic résiduel, qui se superpose, pour C17 C18, au pic d'alcane sous-jacent : on ne peut néanmoins juger si cette bonne adéquation a lieu sur tout gasoil.

La façon dont  $\sigma_2$  se superpose à  $f_b$  est d'autant meilleure que les fluctuations de  $f_b$  sont décalées par rapport au pic : pour C19 et C26, par exemple,  $f_b$  présente sous le pic de n-paraffine une fluctuation nettement décentrée.

Pour les n-paraffines lourdes (C30) un nouveau problème apparaît : elles émergent peu au dessus du déparaffiné : les fluctuations vont avoir énormément de conséquences sur l'évaluation de la surface, en vertu de l'inégalité de II.2.8 sur h<sup>2</sup>.

On constate enfin que de façon générale, la méthode recherche d'abord le  $\sigma_q$  le "plus lisse" compatible avec les données, f, ce qui provoque des erreurs d'évaluation sur la surface de la n-paraffine d'autant plus grandes que  $f_b$  est moins lisse (comparer C16 et C26).

#### II.3.4. Conclusions

Les caractéristiques de l'Inf-Convolution Spline appliquée à un gasoil peuvent se résumer en trois points :

- 1. La régularité et la précision du signal permet d'envisager une étude par interpolation.
- 2. Les caractéristiques du gasoil nous permet de ne considérer à la fois que des morceaux de celui-ci ne présentant qu'un seul pic de n-paraffine.
- 3. La régularité observée fait que la méthode ne converge pas : on ne peut mettre en évidence un critère particulièrement adapté. L'erreur commise va dépendre de l'irrégularité du déparaffiné et de la présence plus ou moins grande de la neparaffine.

La première application présentée, avec en référence des n-paraffines normalisées parfaitement connues donnent des résultats encourageants pour q=2. Nous présentons dans les chapitres suivants une méthode d'approximation des données (p) pour nous ramener à un problème classique d'Inf-Convolution Spline.

### III

## PARAMETRISATION DES

N-PARAFFINES

Nous montrons dans ce chapitre comment, les n-paraffines n'étant pas connues dans un gasoil, l'Inf-Convolution Spline s'applique via un problème de minimisation (III.1) sur des paramètres  $(\chi,\alpha,\beta)$  représentant les caractéristiques de celles-ci considérées comme gaussiennes dissymétriques (III.2) ou obtenues par contraction-Dilatation d'un profil de référence (III.3) ; ou sur des paramètres  $(\chi,\alpha)$  représentant les caractéristiques des solutions des équations de la chromatographie dans des cas simples (III.4).

# III.1. Paramétrisation des n-paraffines et Inf-Convolution Spline

### III.1.1. Un choix parmi des pics possibles

Reprenons: les hypothèses et notations de II.3.1. :

$$f = f_b + \lambda p$$
  $f, p \in \mathbb{N}^q$  [a,b]

La résolution de (Pnq) présuppose la connaissance de p en les points du maillage : les  $\mathbf{f}_i$  étant donnés la solution existe et est unique dès que p n'est pas un polynôme de degré q-1.

Si p est normalisé, la valeur  $\overline{\mu}$ , obtenue comme approximation de  $\lambda$  va permettre l'approximation de la richesse de la n-paraffine.

$$\bar{\mu} \int_{\mathbf{q}}^{\mathbf{b}} p(t) dt$$

Nous allons définir l'application :

$$\Phi : Q \rightarrow \mathbb{R} + \\ p \rightarrow \Phi(p) = Eq(\xi(p))$$

 $\mathfrak{P}$  désignant un ensemble de pics possibles ,  $\xi(p)$  la Spline d'interpolation représentant le déparaffiné (le  $\bar{\sigma}$  de II.2.6.).

Les valeurs de p vont dépendre en pratique de plusieurs facteurs :

- 1. Nature de la n-paraffine,
- 2. conditions opératoires,
- 3. nature du gasoil,
- 4. manipulations parasites en cours d'analyse,
- 5. ...

p ne peut donc être connu avec précision. Le problème va revenir alors à :

1 choisir un ensemble  $\mathfrak{P}$  de pics possibles 2 choisir dans  $\mathfrak{P}$  un élément p\* convenable

#### III.1.2. La nature du choix

L'idée est que  $\Im$  représente des pics caractérisés par un petit nombre de paramètres. Ceux-ci peuvent, comme sur la figure 59 correspondre à des déformations d'un pic de référence (le pic central en trait appuyé).

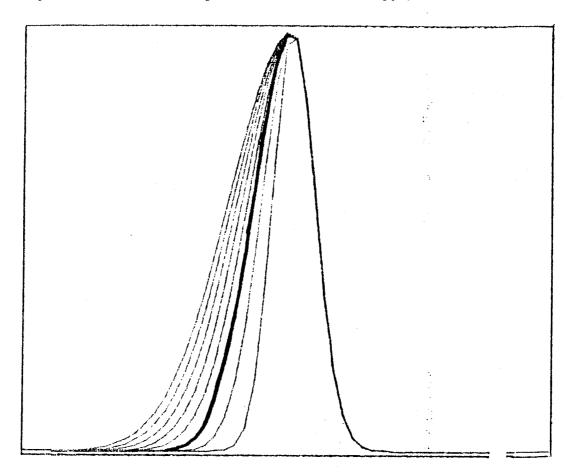
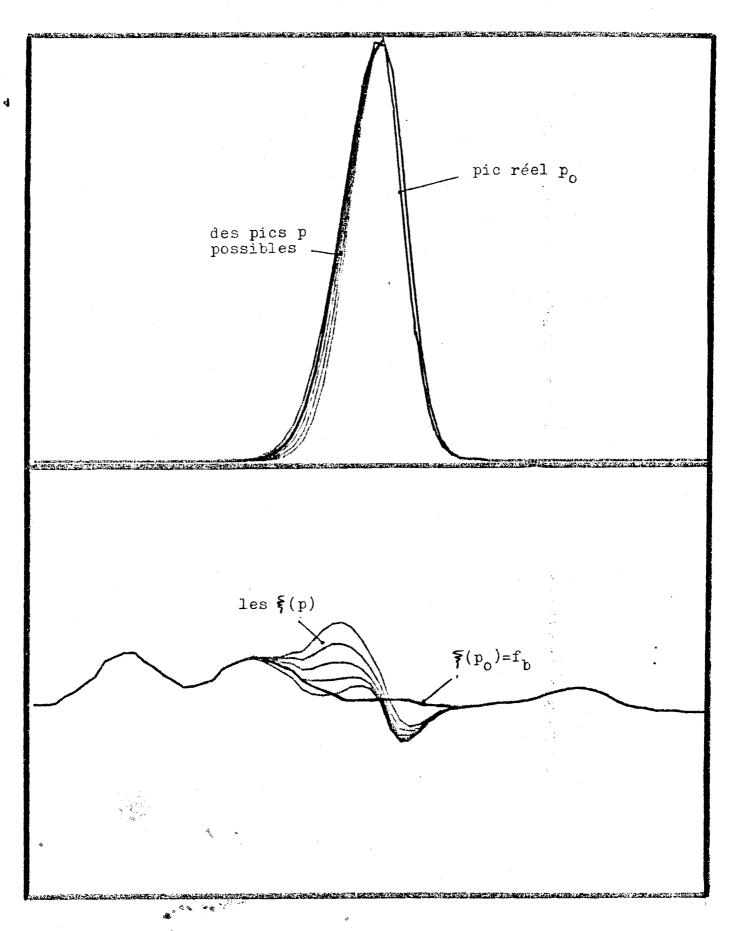


Figure 59 : <u>Déformations de la partie gauche d'un pic</u> de référence.

On sent intuitivement, à partir de cette figure, que des pics fortement éloignés de la n-paraffine, seront caractérisés par :

 $\phi(p)$  grand.

Tout ou partie du pic de f, ne pouvant être expliquée par p se retrouvera dans  $\xi(p)$ . Les figures 60 et 61 donnent, pour illustrer ce propos, pour des déformations p d'une n-paraffine  $p_0$ , les déparaffinés  $\xi(p)$  comparés à  $\xi(p_0)$ . L'exemple a été choisi de sorte que  $\xi(p_0)$  soit égal à  $f_b$ .



 $\begin{array}{c} \underline{\text{Figure 60}} : \underline{\text{D\'eformation de } p_0} \\ \underline{\text{L\'eg\`ere translation}} \\ \underline{\text{Contraction-Dilatation de la partie gauche de } p_0}. \end{array}$ 

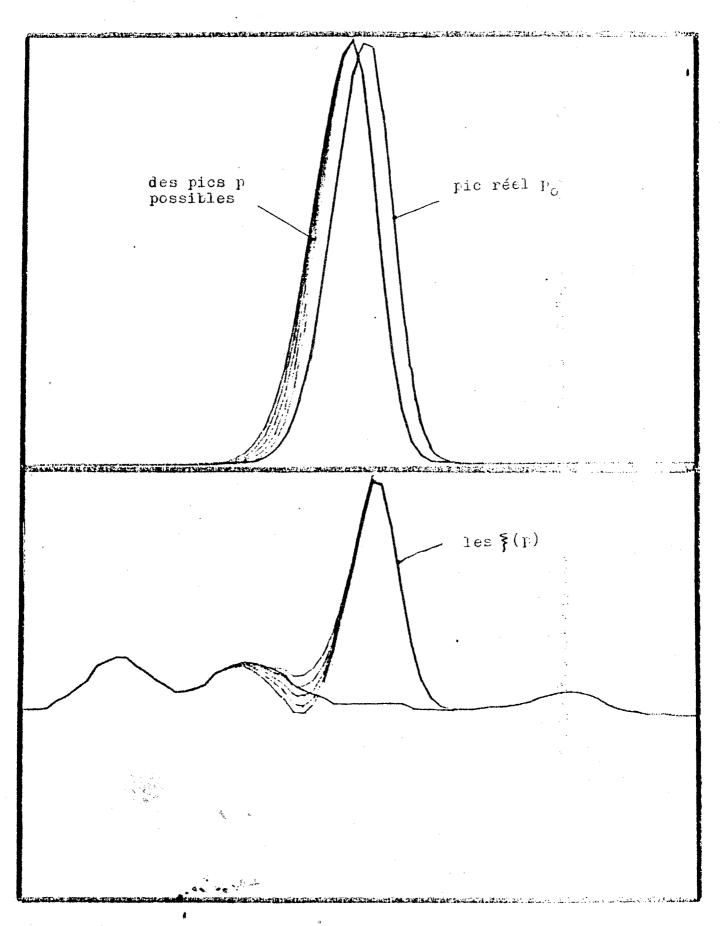


Figure 61 : Situation identique à la figure 60.

Déplacement plus marqué du sommet.

Il apparait donc que  $\xi(p)$  est d'autant plus lisse que p est proche de  $p_0$ . Nous chercherons donc à résoudre :

# III.1.3. La nature de 9

Nous allons nous ramener à une minimisation dans  $\mathbb{R}^n$ , en caractérisant chaque élément de  $\mathfrak{T}$  par un nombre <u>minimal</u> de paramètres. Parmi ces derniers on distinguera le facteur de <u>position</u> du pic, défini par son sommet x, des autres facteurs de <u>forme</u>, définis par un vecteur  $\alpha$  de  $\mathbb{R}^m$ . Le problème sera donc

$$V = [\underline{x}, \overline{x}] \times U$$

$$U \subset \mathbb{R}^{m}$$

$$\min E(x, \alpha) E(x, \alpha) = \Phi(p(x, \alpha))$$

$$x, \alpha \in V$$

Les paragraphes suivants sont consacrés à différentes paramétrisations possibles à 2 ou 3 variables.

### III.2. La modélisation gaussienne dissymétrique (1 ou GAU)

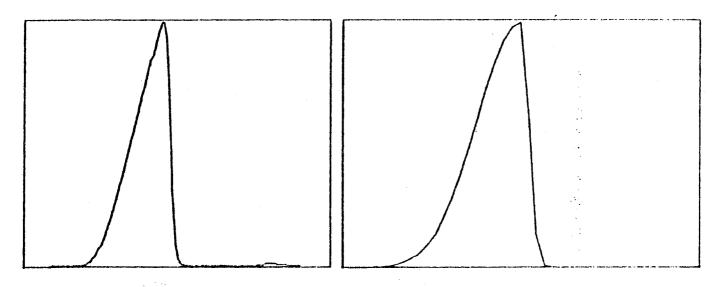
### III.2.1. Le modèle proposé

$$p(t) = \begin{cases} \exp(-(t-x)^2/\alpha) & t \leq x \\ \exp(-(t-x)^2/\beta) & t \geq x \end{cases}$$

Le pic est normalisé à une hauteur 1

- x est la position du sommet.
- √ l'amplitude à gauche du pic
- 3 l'amplitude à droite.

La dissymétrie a été choisie pour prendre en compte celle des n-paraffines en pratique (figure 62) :



N-paraffine C17

Pic gaussien dissymétrique

Figure 62 : Gaussienne dissymétrique et réalité

#### III.2.2. Premières remarques

d

On constate l'analogie de forme entre modèle et réalité et la nécessité d'introduire la dissymétrie.

Le modèle gaussien est généralement utilisé en chromatographie ; celui que nous présentons, dissymétrique, à le désavantage de ne pas correspondre à grand chose d'un point de vue physique.

Nous retiendrons ces avantages numériques :

- 1. Il n'y a que trois paramètres à évaluer.
- 2. Pour chaque donnée  $(x,\alpha,\beta)$  le calcul des  $p_i = p(ti)$  est rapide.
- 3. Le modèle est dans H<sup>2</sup>, nous sommes donc dans les bonnes hypothèses pour les critères de minimisation q=1 et 2.

Comme nous l'avons déjà précisé en II.3.1. f,  $f_b$ , p présentent toutes les régularités désirées ; on ne pourra donc utiliser le critère q=3, p n'étant pas dans  $H^3$ , ce qui introduisait dans le calcul de  $\lambda$  la prise en compte des discontinuités de la dérivée seconde de p en x de façon erronée, celles-ci n'existant pas en pratique.

# III.3. Les modélisations de Contraction-Dilatation (CD)

# III.3.1. Le principe

Nous allons utiliser l'information maximale connue sur les n-paraffines : les chromatogrammes des n-paraffines pures.

L'hypothèse de travail est la suivante : le profil de  $C_i$  dans le gasoil est obtenu par translation puis contraction-dilatation d'échelle à gauche et à droite du sommet, du profil pur de  $C_i$ .

Elle repose sur l'expérience acquise par ELF-MOINS : deux chromatogrammes d'un même produit présentent l'un par rapport à l'autre des échelles de temps en accordéon, et des profils, correction faite, à peu près similaires.

#### III.3.2. Formulation mathématique

Le profil pur de référence va être présenté par :

$$\psi_0: [a_0, b_0] \to \mathbb{R}^+$$

Son sommet est  $enx_0$  , le point courant est noté  $t_0$ .

Le profil dans le gasoil est :

$$\varphi$$
: [a,b]  $\rightarrow \mathbb{R}^+$ 

de sommet x, le point courant étant noté t.

Si le passage de  $\psi_0$  à  $\psi$  consiste en une translation du sommet, suivie de deux changements sur l'échelle des abscisses, à gauche et à droite de ce sommet,  $\psi$  va s'exprimer par :

$$t \in [a,b] \qquad \qquad \psi(t) = \begin{cases} \psi_0((t-x)/(x+x_0)) & t \leq x \\ \psi_0((t-x)/(\beta+x_0)) & t \geq x \end{cases}$$

le facteur d'échelle

$$\alpha = \frac{t_0 - x_0}{t - x}$$

correspond à une contraction pour  $\alpha > 1$ , une dilation pour  $\alpha < 1$ .

La figure 63 représente une telle transformation.

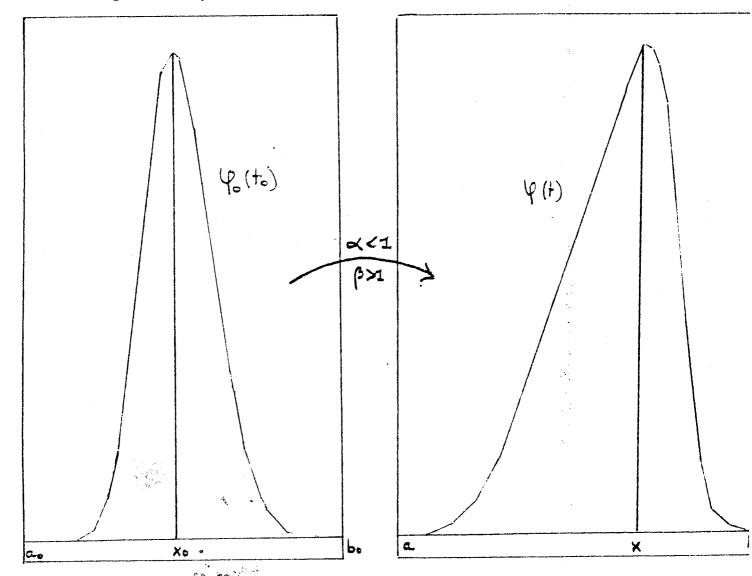


Figure 63 : pic de référence  $\Psi_0$  et pic d'étude  $\Psi$ 

### III.3.3. Calcul en dehors des points du maillage

 $\psi_0$  est connue sur un maillage  $\mathcal{A}_{n0}^0 = \{a_0 < t_1^0 < \dots < t_{n0}^0 < b_0\}$ 

 $\Psi$  doit être évaluée sur  $\mathcal{H}_n = \{a < t_1 < \dots < t_n < b\}$ 

Notons

$$\Psi_{i}^{0} = \Psi_{0}(ti^{0})$$

$$\psi_i = \psi(tj)$$

 $oldsymbol{\psi}_{j}$  s'exprime , pour un certain  $\mathbf{t}_{0}$  par :

$$\varphi_i = \varphi_0 (t_0)$$

trois cas peuvent se produire :

- 1.  $t_0 < t_1^0$  ou  $t_0 > t_{n0}^0$  : on posera alors, puisque  $\varphi_0$  est quasiment nul en dehors d'un voisinage de  $x_0$  :  $\varphi_i$ =0
- 2. il existe it  $1 \le i \le n_0$   $t_0 = t_i^0$ : on posera  $\psi_j = \psi_i^0$
- 3. il existe 1 < i < n\_0 tel que  $t_i^0 < t_0 < t_{i+1}^0$ :

  il faut calculer  $\psi_j$  à partir des  $\psi_i^0$  en dehors des points du maillage  $\mathcal{M}_{n0}^0$ , donc pouvoir exprimer  $\psi_0$  en dehors des points du maillage.

Nous montrons au chapitre IV que la résolution du problème III.1.3. fait intervenir en plus des valeurs de  $\gamma$ , les valeurs de  $\frac{3\gamma}{2\gamma}$  et  $\frac{3\gamma}{2\beta}$  sur le maillage  $\frac{1}{2\gamma}$ .

Un calcul élémentaire montre que

$$\frac{\partial \phi}{\partial \alpha}(t) = \begin{cases} -1/\alpha^2 & \phi'_0(t-x)/\alpha + x_0 \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad t \leq x$$

Il faut donc connaître  $\phi_0$  et  $\phi_0'$  en dehors des maillages  $\mathcal{H}_{n0}^0$ 

### III.3.4. Modélisation par segments de droite : (4 ou SGD)

Il s'agit de la façon la plus élémentaire de calculer  $\phi_0$  en dehors des points du maillage : on trace des segments de droite joignant les valeurs  $\phi_i^0$  :

On posera:

Cette modélisation a l'avantage d'être simple, l'évaluation de  $\phi$  pour  $x,\alpha,\beta$  donné est très rapide. Elle présente deux inconvénients : l'enregistrement de la n-paraffine pure est pris tel quel, indépendamment du bruit possible, l'information sur les dérivées est imprécise, les pics  $\phi$  sont d'ailleurs dans H<sup>1</sup>, l'utilisation du critère de minimisation q=2 introduira des erreurs parasites.

# III.3.5, Modélisation par splines cubiques (5 ou SP2)

On prend pour représenter les données  $\phi_{\bf i}$  la spline cubique d'interpolation correspondante.

Elle présente par rapport à la précédente des points communs :

- 1. Modélisation simple.
- 2. Enregistrement des n-paraffines pris tel quel.

Et des avantages :

- 1.  $\phi_0$  et  $\phi$  sont  $H^2$  , on pourra utiliser les deux critères q=1 et q=2.
- 2. Les valeurs des dérivées sont accessibles facilement et de façon précise.

Elle présente à priori un inconvénient important : elle risque de présenter des fluctuations au voisinage de la base du pic, se répercutant sur l'évaluation de  $\phi$  et  $\phi'$  (voir figure 64).

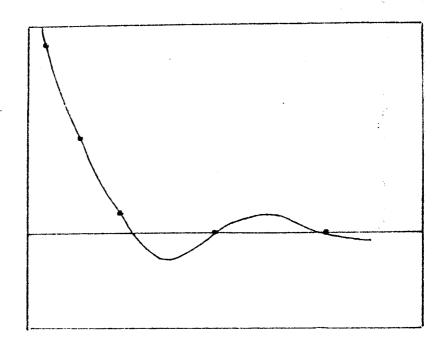


Figure 64 : Fluctuations possibles de la Spline d'interpolation à la base du pic.

# III.3.6. La modélisation EPH (ou 3)

Nous avons introduit une troisième modélisation possible. Son but étant, lors de sa conception de remédier aux imperfections des deux précédentes :

- 1. Améliorer SGD en conservant la double monotonie de  $\phi_0$  (croissante puis décroissante) mais en s'assurant de son caractère  $H^2$ .
- 2. Eviter les éventuelles fluctuations de SP2 (figure 64)
- 3. Prendre en compte les propriétés fondamentales d'un pic représentant un corps pur sur un chromatogramme (figure 65).

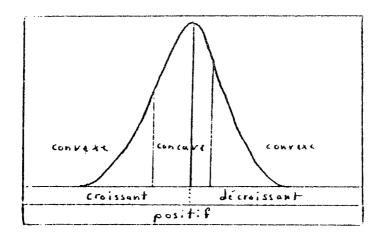


Figure 65 : Profil type d'un corps pur.

L'idée est de modifier, si besoin, un nombre restreint de données  $\phi$   $\frac{0}{i}$  de sorte que le signal  $\phi_0$  soit convexe-concave-convexe tout en étant modélisable par une fonction  $\mathbb{C}^1$ .

Nous ne donnerons que les grandes lignes de la méthode : nous montrons en effet au chapitre VI que la modélisation SP2 est la meilleure des trois modélisations CD : le grand nombre de points intervenant dans  $\phi_0$  rendant négligeable les fluctuations parasites en base de pic. On pourra, pour plus de précision consulter VALERA-GARCIA [11] .

# Dérivées et zones de changement de convexité

Soient

 $\mathcal{M}_n$  le maillage sur [a,b]  $\mathcal{M}_n = \{a < t_1 < \dots < t_n < b\}$ P le pic donné par ses valeurs  $p_i$  sur  $\mathcal{M}_n$ 

$$h_{i} = t_{i+1} - t_{i} \quad 1 \le i \le n$$

Nous définirons les dérivées de p sur  $\mathcal{L}_n$  par

$$\begin{cases} p_i^! = \frac{p_{i+1} - p_{i-1}}{h_i + h_{i-1}} & 1 < i < n \\ \\ p_1^! = p_n^! = 0 & (\text{les pics sont nuls sur les bords}) \end{cases}$$

Nous préciserons la position de la dérivée par rapport aux données par

$$ic(i) = 1,0,-1$$

relativement aux situations de la figure 66 :

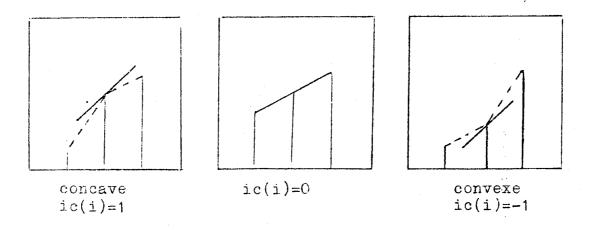
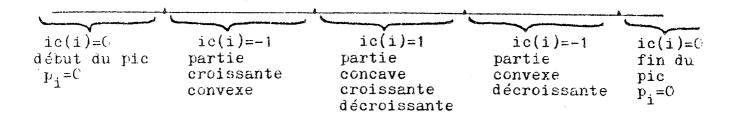


Figure 66 : ic et convexité

Idéalement, en accord avec la figure 65 les ic(i) vont présenter la structure suivante



On distingue 4 régions frontières où ic(i) change. Ceci nous amène à définir les :

#### Blocs de perturbation

On appellera bloc de perturbation un ensemble I d'indices successifs

$$1 = \{i_1, \ldots, i_p\}$$

tel que

$$ic(i_1) \neq ic(i_1-1)$$
  
 $ic(i+1) \neq ic(i)$   $i \in I$ 

Ce sera par exemple:

On conviendra de prendre le bloc de perturbation réduit à l'ensemble vide dans le cas suivant :

Un bloc de perturbation va donc délimiter deux zones où, sur plus de deux points successifs, la dérivée garde une position constante par rapport aux données.

On le représentera sous la forme symbolique

A // B

A,B étant les ic(i) constants à gauche et à droite du bloc.

Un pic va présenter un certain nombre de blocs. Un enregistrement idéal en présentera 4, vides (figure 67) :

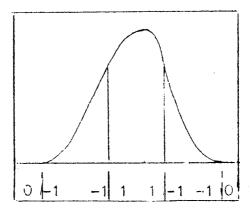


Figure 67 : Les 4 blocs de perturbations pour un pic idéal

Nous allons passer, par modification des  $p_i$  et  $p_i^!$  d'une situation pratique où l'on compte de l'ordre de 10 blocs, restreints en général à deux ou trois indices, à seulement 4 blocs :

### Simplification des blocs

La méthode va consister à réunir les blocs, et les régions inter-bloc correspondantes de sorte de retrouver l'une des 4 situations :

exemple

Après s'être positionner au sommet du pic, nous allons décrire les blocs sur la gauche par ordre décroissant en isolant d'abomd-1 // 1 puis 0 // -1; puis les blocs à droite du sommet, par ordre croissant, en isolant 1 // -1 et -1 // 0.

Les caractéristiques du signal et sa relative régularité font que cette démarche est la meilleure pour réunir les blocs : les seuls blocs présents au voisinage du sommet étant justement -1 // 1 et 1 // -1.

### Traitement de -1 // 1 et 1 // -1

Ces deux blocs contiennent les points d'inflexions du pic. -1 // 1, par exemple, présente l'aspect général suivant :

On restreint cette zone d'incertitude par une technique "saute-mouton" qui consiste à étendre la zone des -1 d'un coté, des 1 de l'autre. On cherche pour cela le premier indice il dans le bloc pour lequel ic(il) = -1, le plus grand il pour lequel ic(il) = 1. On traite alors les deux parties -1 //-1 et 1 // l'ainsi définie comme un bloc A //A (voir plus loin).

Par itération de ce processus on se ramène à l'une des deux configurations de la figure 68 :

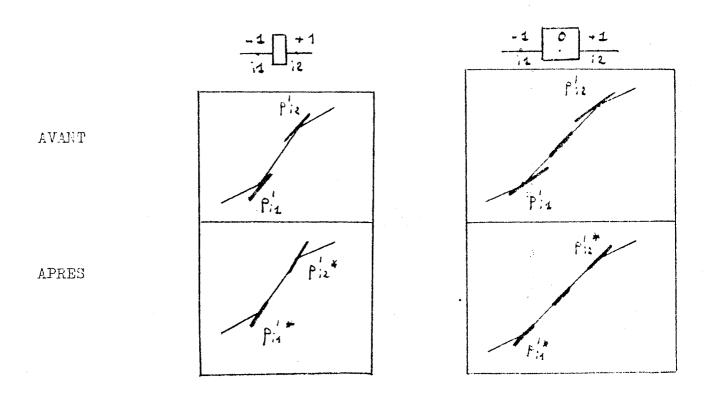


Figure 68: Traitement final des deux blocs -1 // 1 possibles

On remplace  $p_i^*$  par  $p_i^*$ : les points d'inflexion sont choisis comme étant les milieux des intervalles [i1,i2].

# Traitement de 0 // -1 et -1 // 0

Ces deux blocs correspondent au passage, à la base du pic, des valeurs non nulles à zero. Nous étudierons pour l'exemple 0 // -1.

On va transformer  $p_i$  et  $p_i^!$  pour i dans Ji1,i2[ , i1 étant l'indice de gauche du bloc, pour lequel ic(i1) = 0 , i2 le premier indice à doite du bloc pour lequel

$$ic(i2) = -1$$
  $\underline{et}$   $p(i2) \neq 0$ 

La figure 69 illustre la procédure de traitement :

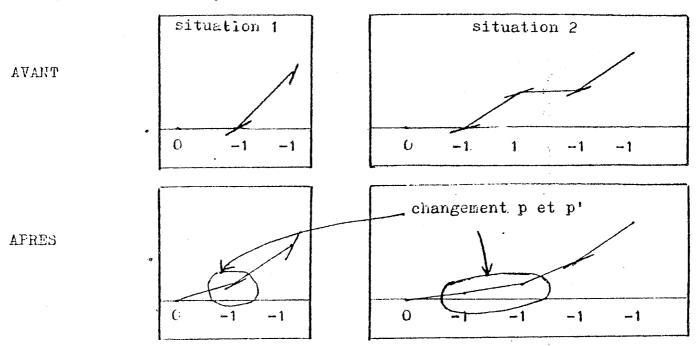


Figure 69: Traitement type d'um bloc 0 // -1

# Traitement des blocs A // A A = 1 ou -1

Un bloc A // A va être considéré comme une zone de perturbation non significative : les données vont être changées à l'intérieur, de so rte que la convexité ou la concavité soit globalement assurée. Ceci nécessite de disposer d'une technique d'interpolation permettant, à partir des valeurs p et p'en deux points il et il ici les bornes du bloc- de calculer p et p' sur [i1,i2] en conservant la concavité ou la convexité.

Dans le cas de la figure 69, l'interpolation pourra se faire pour

$$p'(i1) \leqslant p'(i2)$$
 et  $p(i2)$  -  $p(i1)$  suffisamment grand,

le traitement de A // A utilisera donc cette technique : on étendra si besoin le bloc sur la droite ou la gauche, ce choix dépendant de la position du bloc dans le pic, pour s'assurer de pouvoir effectuer l'interpolation.

### L'interpolation EPH

Un pic présente successivement des parties convexe, concave, croissante, décroissante. On se ramènera, par rotation, symétrie, translation au cas où la fonction est convexe, croissante, partant de 0 (figure 70).

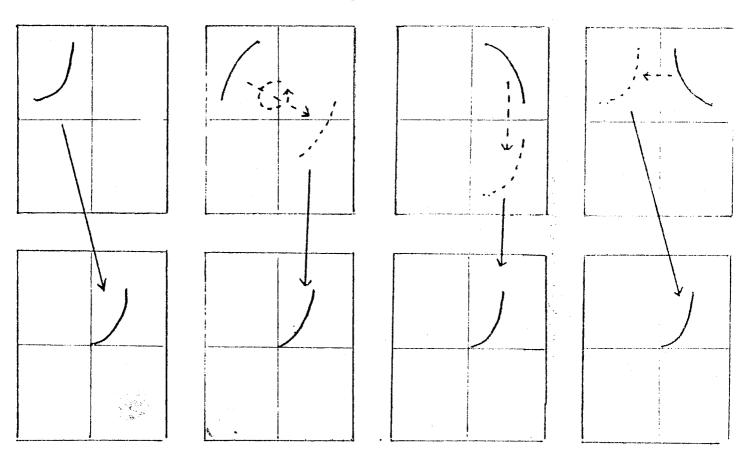


Figure 70 : la façon de se ramener au cas standard

Les hypothèses seront donc :

$$h > 0$$

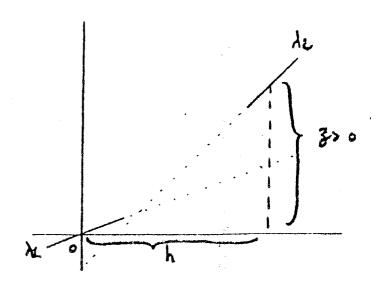
$$z > 0$$

$$\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 > 0$$

Les droites support de  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  se coupent à l'intérieur de  $\{0,h\}$  :  $0 < \frac{\lambda_2 h - 2}{\lambda_1} < h$ 

$$0 < \frac{2^{\lambda}}{\lambda} < h$$
e problème sera de d

Le problème sera de définir sur [0,h] une fonction convexe,  $C^1$ , de dérivée  $\lambda_1$  en 0,  $\lambda_2$  en h.



Par contraction  $x = \xi h$  on peut se ramener à h = 1

On posera 
$$u = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

Nous pouvons énoncer la

### Proposition

- 1. pour z =  $\mu$  la parabole d'équation y =  $\frac{\lambda}{2}$   $x^2 + \lambda_1 x$  répon à la question
- 2. pour  $z \neq \mu$  et  $\mu > 0$  la fonction calculée de façon implicite par

$$\frac{(y-\alpha)^2}{A} + b x^2 + c x = 1$$

avec

$$\alpha = \frac{z(z-\lambda z)}{2(z-\mu)} \qquad b = \frac{z(\lambda_1 \lambda_2 - z)}{\alpha^2(z-\mu)} \qquad c = \frac{2\lambda_1}{\alpha} \qquad A = \alpha$$

est définie sur [0,1] et répond également à la question.

#### Démonstration

Considérons la formulation générale  $\frac{(y-\alpha)^2}{A}$  +  $bx^2$  + cx = 1 les conditions initiales

$$\begin{cases} y(0) = 0 & y'(0) = \lambda_1 \\ y(1) = 2 & y'(1) = \lambda_2 \end{cases}$$

permettent d'écrire

$$y(0) = 0 = \lambda = \alpha^{2}$$

$$y'(0) = \lambda_{1} = \lambda_{1} = \lambda_{1} - \lambda_{2}$$

$$y(1) = z = \lambda_{1} - \lambda_{2} = \lambda_{1} - \lambda_{2}$$

$$y'(1) = \lambda_{2} = \lambda_{2} - \lambda_{2} - \lambda_{2} = \lambda_{2} - \lambda_{2} - \lambda_{2} = \lambda_{2} - \lambda_{2} - \lambda_{2} - \lambda_{2} - \lambda_{2} = \lambda_{2} - \lambda_$$

il n'y a solution que pour 
$$z \neq \mu$$
:  $\alpha = \frac{z(z-\lambda_2)}{2(z-\mu)}$  et alors  $b = \frac{z(\lambda_1\lambda_2^{-\mu}z)}{\alpha^2(z-\mu)}$ 

Pour z=µ il suffit de prendre la parabole

$$y = \frac{\lambda}{2} x^2 + \lambda_1 x$$

Dans ce cas le calcul de y se fait pour tout x de [0,1]. Ce n'est pas forcément vrai pour l'expression implicite :

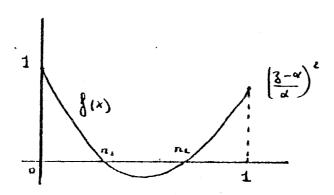
le calcul de y n'est possible dans ce cas que si

$$f(x) = 1 - cx - bx^2 \ge 0$$
 sur [0,1]

Les conditions

D=c<sup>2</sup> + 4b > 0  
Q<(c, 
$$\frac{+}{2}$$
,  $\sqrt{D}$ )/(-2b)< 4

qui sont celles de la figure 71, interdisent donc le calcul de y sur [0,1].



#### Figure 71

Cette situation n'arrive pas si  $\mu > 0$ :

Nous avons en effet tout d'abord les deux résultats suivants :

1. 
$$\mu$$
-  $\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\mu}$  est du signe de  $\mu$ 

2. 
$$\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\mu}$$
 -  $\lambda_1$  est du signe de  $\lambda_1$ 

en effet

$$\mu = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2} \qquad \mu - \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\mu} = \frac{(\lambda_1 + \lambda_2)^2 - 4\lambda_1 \lambda_2}{4\mu} = \frac{\lambda^2}{4\mu}$$

$$\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\mu} - \lambda_1 = \frac{\lambda_1 \lambda_2 - \lambda_1 \mu}{\mu} = \frac{\lambda_1 \lambda_1}{2}$$

Pour  $\mu > 0$  , l'existence de 2 racines de f, dans ]0,1[ implique b négatif Ceci est réalisable que si

$$z \in \frac{\lambda_1}{\mu}, \mu$$

mais dans ce cas  $\alpha$  est positif et c du signe de  $\lambda$ <sub>1</sub>.

Notons  $r_1$ ,  $r_2$  ces deux racines.

Comme 
$$r_1 + r_2 = -\frac{c}{b} > 0$$

alors 
$$\lambda_1 > 0$$

 $r_1$ ,  $r_2$  vont s'exprimer par

$$r_1 = \frac{c - \sqrt{\Delta}}{-2b} < r_2 = \frac{c + \sqrt{\Delta}}{-2b}$$

Un calcul fastidieux montre que

$$c + 2b = \frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{\lambda_2^{z} \cdot (\lambda_1^{-z})}{z - \mu}$$

comme z est dans ]  $\lambda_{\uparrow}$  ,  $\mu [$  alors c+2b est positif, mais alors r\_1 est supérieur à 1 puisque

en effet

$$\begin{cases} (C+2b)^2 > \Delta = C^2+4b \\ \text{et } C+2b > 0 \end{cases}$$

Il y a donc contradiction. Pour  $~\mu > 0$  y est donc calculable sur [0,1] tout entier. La fonction y ainsi définie est C  $^1$  , convexe et monotone si  $^\lambda _1$  ,  $^\lambda _2$  sont de même signe.

#### Le cas $\mu < 0$

Cette situation peut avoir lieu au sommet du pic ( $\lambda_1, \lambda_2$  de signe contraire). On modifie alors la dérivée au sommet de sorte de conserver  $\mu > 0$  des deux côtés. (Figure 72).

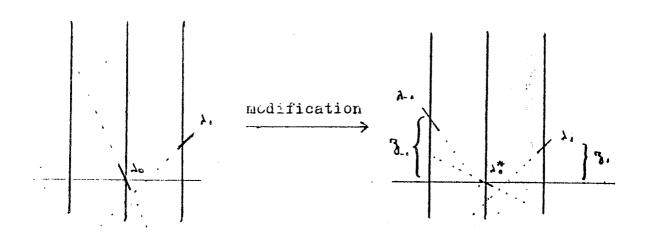


Figure 72 : Modification éventuelle de la dérivée au sommet du pic.

 $\lambda_0$  , non convenable, vérifie, les autres conditions étant vérifiées :

$$\lambda_{-1} + \lambda_{-2} + \lambda_{0} < -\lambda_{1} < 0 < 2_{1} < \lambda_{1}$$

On cherche un  $\lambda_0^*$  vérifiant toutes les conditions :

$$\max (-z_{-1}, -\lambda_1) < \lambda_0^* < \min(z_1, -\lambda_1)$$

On prendra donc

$$\lambda_0^{\star} = \frac{-\lambda_1 + \min(z_1, -1)}{2}$$

#### Conclusions

Cet exposé bref montre qu'il est possible de transformer légèrement les données  $\phi_i^0$  pour obtenir un pic standard , C<sup>1</sup>.

La méthode a été testée sur plus d'une cinquantaine d'enregistrements de n-paraffines pures : elle s'est révélée rapide. Les modifications n'affectent en fait que le voisinage de la base des pics.

On montre en fait que le pic ainsi modélisé est  $H^2$ . On peut donc utiliser la modélisation EPH pour les critères q=1 et q=2.

### III.3.7. La modélisation GAU comme cas particulier des modélisations CD

Considérons la fonction  $\phi_0(t) = \exp(-t)^2$  centrée en 0

La gaussienne dissymétrique de paramètre x,  $\alpha$  ,  $\beta$  est obtenue par

$$\phi(t) = \begin{cases} \phi_0 & (\frac{t-x}{\sqrt{\alpha}}) & t \leq x \\ \phi_0 & (\frac{t-x}{\sqrt{\beta}}) & t \geq x \end{cases}$$

Il s'agit donc d'une modélisation CD faisant référence à un enregistrement idéal de n-paraffine.

### III.4. La modélisation par les équations de la chromatographie

#### III.4.1. Introduction

Nous avons jusqu'à présent considéré la phase d'analyse chimique comme une boîte noire : en entrée un produit, en sortie une fonction donnée par un ensemble de valeurs en des points ti.

En fait, la forme du pic va dépendre des caractéristiques :

- 1. du corps analysé (sa concentration...)
- 2. d'analyse (programmation en température, mode d'injection du produit.
- 3. de la colonne (longueur, diamètre...)

Beaucoup de travaux ont porté sur la nature des équations de la chromatographie. Nous nous sommes basés, pour la justification du modèle proposé ici sur le livre de JOUSSELIN et MASSOT [3] "Chromatographie isotopique. Tome 1. Elution". On lira avec intérêt l'ouvrage plus numérique "System Theory in Analytical Chemistry" de Jan CORNELIS SMIT [7] et les articles théoriques

[4] et [12]

### III.4.2. Les équations

Une colonne de chromatographie est assimilable à un milieu stationnaire, homogène et poreux, traversé par un fluide inerte de vitesse u. On introduit dans ce courant un échantillon d'un constituant présentant des propriétés d'adsorption avez la phase stationnaire . Il va donc se partager entre une phase gazeuse de concentration  $C_g$  et une phase liquide de concentration  $C_g$ .

Une tranche élémentaire de fluide est le siège :

- 1. d'échange avec la phase stationnaire
- 2. de dispersion et de diffusion
- 3. d'une variation de  $\mathbf{C}_{\mathbf{g}}$  dûe au transport par le gaz vecteur .

 ${\tt C_s}$  et  ${\tt C_g}$  sont des fonctions du temps t et de la position dans la colonne x . L'évolution du rapport entre  ${\tt C_s}$  et  ${\tt C_g}$  va être décrit par les équations : de Bilan :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = -\frac{\partial (uC_g)}{\partial x} + \frac{\partial (D_g)}{\partial x} - \frac{1}{e} \frac{\partial C_g}{\partial t}$$
variation transport dispersion échange avec la phase de  $C_g$  et diffusion stationnaire

# de cinétique :

retard à l'équilibre

$$\frac{\partial C_{\mathbf{S}}}{\partial t} = \frac{1}{2} (C_{\mathbf{S}} - C_{\mathbf{S}})$$

Cs représentant la concentration en phase stationnaire à l'équilibre

## d'équilibre :

$$C_s^* = f(C_g)$$

et en pratique :

$$C_s^* = A.C_g$$
 (Isotherme lineaire)
$$C_s^* = A(C_g - \frac{B}{2}C_g^2)$$
 (Première approximation pour les isothermes non linéaires)

On utilise l'une des deux équations, de cinétique ou d'équilibre. L'équilibre n'est pas réalisé lorsque l'adsorption, la désorption ou la diffusion est lente. Dans ce cas, l'équation de cinétique est basée sur un temps de <u>désorption</u> T correspondant à l'opération la plus lente.

les autres constantes utilisées sont

D : paramètre d'élargissement du pic.

e : porosité de la phase stationnaire.

A : coefficient de partition entre Cg et Cs.

B : courbure de l'isotherme.

Elles font intervenir les caractéristiques physiques de la colonne : D dépend par exemple de sa longueur L et de sa section s...

#### III.4.3. Les conditions aux limites

La colonne est identifiée à un milieu unidimensionnel. Les conditions aux limites seront à partir du temps :

t < 0:  $Cg(x,t) \equiv 0$ 

 $t = 0 : Cg(x,0) \equiv Co(x)$ 

 $t > 0 : Cg(^+_- \infty, t) \equiv 0$ 

ou, à partir des x :

$$x < 0$$
  $Cg(x,t) \equiv 0$ 

$$x = 0$$
  $Cg(0,t) = Co(t)$ 

$$x > 0 \quad Cg(x, -\infty) = 0$$

### III.4.4. Les solutions dans les cas particuliers

Soit le pic p dans un chromatogramme, caractérisé par ses valeurs  $\mathbf{p_i} = \mathbf{p(t_i)}$ 

t étant le temps écoulé par rapport au début de l'analyse.

Nous donnons ci-après un tableau récapitulatif des solutions connues, dans des cas simples, l'isotherme non linéaire étant approché par

$$C_s^* = A \cdot (Cg - \frac{B}{2} \cdot Cg^2)$$

Nous notons L la longueur de la colonne, Lo la longueur de l'échantillon introduit,  ${\rm C_0}$  sa concentration.

ews	Isahene	Equilibre	Diffusion D	Equation de p	Profil de p
tank	linean	Instatale	D=0	l'échantillon se déplau sans déformation.	$\triangle$
	Non Inean			L'échantillon & déforme	B>0 B=0 B<0
	linéaire	<u>.</u>	<b>+</b> 0	Pour Lo/L Paible:	
·		Retard	faible	$P(H) = \frac{K}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{(T-t)^2}{at}\right)$ K dépend de Lo	
-		fort retand	D= 0	Compliquée. Intervention des fonctions de Bessel.	1 le rétard augmente
	Non Ime aire	Instantan	D‡0	Pour Lo faille B faible D fort  P(t) = K+H te exp(-tet)  K depend de Lo H depend de Lo et Co	Dougmente  La Co angmente  B anymente  3 2 1
	,	19	es - 4	•	
,64	Lineana	retand	+0	formulation explicite	

## III.4.5. La solution retenue : la modélisation HOU (ou 2)

L'expression analytique de la solution obtenue pour les hypothèses : Isotherme non linéaire

Diffusion

Equilibre instantané ou retard

B.Cg **≪**1

a été établi par HOUGHTON [2]: 1'expression complexe :

$$\frac{1}{C} = \frac{1 - \operatorname{erf}(p)}{W} + \exp(m) \cdot \frac{1 + \operatorname{erf}(q)}{W} + 1$$

$$C = \frac{Cg}{Co} \quad \operatorname{Da} = \frac{D}{1 + A/2} \quad \operatorname{ua} = \frac{u}{1 + A/2}$$

$$W = \exp(g) \quad (\operatorname{erf}(p + h) - \operatorname{erf}(q + h))$$

$$p = \frac{z + \operatorname{Lo}/2}{2\sqrt{\operatorname{Dat}}} \quad q = \frac{z - \operatorname{Lo}/2}{2\sqrt{\operatorname{Dat}}} \quad z = x - \operatorname{uat}$$

$$g = -B \quad \operatorname{Coua} \quad (2z - B \operatorname{Couat} + \operatorname{Lo}^{\perp}) / 4 \quad \operatorname{Da}$$

$$h = -B \operatorname{Couat} \cdot \frac{\sqrt{\operatorname{Dat}}}{2}$$

$$m = -B \operatorname{Coua} \quad \operatorname{Lo} / 2 \operatorname{Da}$$

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{u}} \quad \text{exp}(-\xi^2) \quad \mathrm{d} \quad \xi$$

se simplifie pour Lo et B petit (JOUSSELIN - MASSOT [3])

$$\begin{cases} p \sim q \sim \frac{z}{2\sqrt{Dat}} \\ Cg = \frac{\text{CoLo}}{\sqrt{4 Dt}} \exp(-q^2) & (1 - \frac{m}{\sqrt{n}}q) \end{cases}$$

Un développement pour Lo et B petit donne alors :

$$Cg = H \cdot \frac{1+K\sqrt{t}}{\sqrt{t}} \exp \left(-\frac{(t-T)^2}{\alpha t}\right)$$

avec

 $T = \frac{x}{ua}$  (=  $t_R$  selon la terminologie usuelle en chromatographie)

$$\alpha = 4 \text{ Da/ua}^2$$

$$H = \frac{\text{CoLo}}{\sqrt{4 \text{ D}}} \qquad K = \frac{\text{B.CoLo ua}^2}{4\sqrt{\text{m Da}^{3/2}}}$$

Sous cette forme, la modélisation de Houghton fait intervenir, outre la hauteur H, trois paramètres  $T, \propto, K$ .

Cg présente un maximum en  $T_{13}$  donné par (JOUSSELIN MASSOT [3]).

$$T_{\underline{U}} = T + \frac{m}{m} \sqrt{\frac{DT}{m}}$$

 $\alpha\,$  est lié à la "largeur" du pic , K mesure sa dissymétrie.

On peut se ramener à considérer seulement deux paramètres T et  $\alpha$  en considérant les deux pics :

$$p_1 = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{t}} = \exp(-\frac{(T-t)^2}{\alpha t}) = (p_1(T) = 1)$$

$$\vec{p}_2 = \frac{T-t}{\sqrt{t}} p_1$$

Le calcul de K, par Inf ${}^{\star}$ Convolution Spline, est alors automatiquement compris dans celui des coefficients  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  de

$$Cg = \lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2$$

### III.4.6. Conclustion

Le modèle de Houghton présente initialement trois paramètres . Sa décomposition en deux pics  $p_1$  et  $p_2$  permet d'en éliminer un, automatiquement pris en compte dans l'Inf-convolution spline . La régularité du modèle, au moins  $H^2$ , nous permet d'utiliser les critères de minimisation q=1 et 2.

IV

LES ALGORITHMES DE

MINIMISATION

Nous nous sommes ramenés au chapitre III à la minimisation dans  $\mathbb{R}^m$ , d'une fonction énergie. Les m variables sont les paramètres des différentes modélisations des n-paraffines. Après avoir explicité les algorithmes d'obtention des dérivées de la fonction (IV.1), nous présentons les techniques de minimisation pour les modélisations CD (IV.2) et celle de Moughton (IV.3).

### IV.1. Les dérivées de la fonction Energie

#### IV.1.1. Notations

Considérons une portion de gasoil, autour d'une n-paraffine, représentée par les données

$$z_i$$
 i = 1,n n  $\approx 200$  -  $500$ 

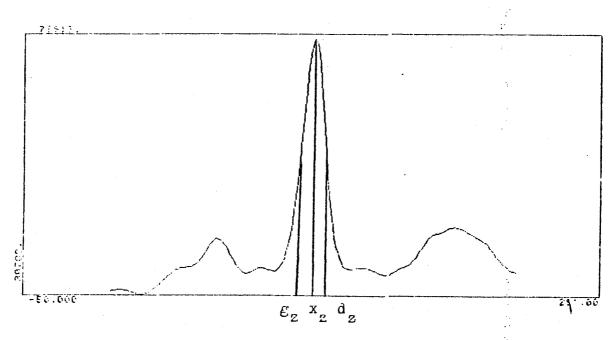


Figure 73 : n-paraffine dans un gasoil

Nous noterons

f la fonction représentant le gasoil  $f_b$  celle représentant le déparaffiné  $f_b$  f =  $f_b$  +  $\lambda_1$  p le pic de n-paraffine normalisé

 $\sigma_z$  la spline cubique d'interpolation des données  $z_i$   $x_z$  la position du sommet de  $\sigma_z$ 

 $\mathbf{g}_{\mathbf{Z}}$ ,  $\mathbf{d}_{\mathbf{Z}}$  les points d'infexions immédiatement à gauche et à droite de  $\mathbf{x}_{\mathbf{Z}}$  pour  $\mathbf{\sigma}_{\mathbf{Z}}$ .

On notera également par abus de langage

$$x_f$$
 pour  $x_z$ 
 $g_f$  pour  $g_z$ 
 $d_f$  pour  $d_z$ 

Une première remarque peut être faite :

$$\mathbf{x_f}$$
 ,  $\mathbf{g_f}$  ,  $\mathbf{d_f}$  sont aisément calculables

#### IV.1.2. Le problème

Nous avons vu en III.1.3. comment la recherche d'une approximation  $\sigma$  de  $f_b$ , la forme de p n'étant pas précisément connue, nous conduisait à la résolution d'un problème de minimisation dans  $\mathbb{R}^p$ , p étant le petit nombre de paramètres (3 ou 2) du ou des deux pics (pour Houghton) représentant la n-paraffine p.

Il est utile pour pouvoir traiter d'un coup les deux cas de figures de nous ramener au cas de m pics, chaque pic étant décrit par le paramètre de  $\mathbb{R}^{p+1}$ .

$$\alpha = (\alpha_0, \alpha_1 \ldots \alpha_p)$$

Pour  $\alpha$  fixé nous définirons la matrice  $P(\alpha)$  (nxm) des m pics et le problème (Pn,q, $\alpha$ ) , analogue au problème (Pnq) de II.2.2.

$$\min E_{q}(x)$$

$$(Pn,q,\alpha) : x \in \Pi^{q}[a,b] \qquad \stackrel{?}{z} \in \mathbb{R}^{n}$$

$$\lambda \in \mathbb{R}^{m}$$

$$\stackrel{?}{x} + P(\alpha)\lambda = \stackrel{?}{z}$$

Lequel va avoir une solution unique :  $\lambda(\alpha)$  dans  $I\!\!R^m$  ,  $\sigma(\alpha)$  Spline d'interpolation d'ordre q des données

$$\vec{z}$$
 -  $P(\alpha) \lambda(\alpha)$ 

Ceci nous permet de définir les applications :

et d'envisager la résolution de  $\mathbf{\tilde{P}}$  (voir chapitre III) :

$$(\mathbf{\tilde{E}}) \qquad \min \mathbf{E} (\alpha)$$

$$\alpha \in \mathbf{V} \subset \mathbf{R}^{\mathbf{p}+1}$$

La façon de résoudre ( $\hat{\mathbf{Z}}$ ) va dépendre de la nature de  $\alpha$  mais aussi odes dérivées de E.

#### IV.1.3. Les dérivées de E

Posons  $\mathcal{C}(\alpha)$   $\stackrel{\sim}{=}$  2 - 2.  $P(\alpha)$  .  $\lambda(\alpha)$  ,  $\Omega$  la matrice définie en II.2.5.

 $\frac{\partial \lambda}{\sigma \alpha i}$  désigne le vecteur de  $\mathbb{R}^m$  de j<sup>ième</sup> composante  $\frac{\partial \lambda j}{\partial \alpha i}$ 

 $\frac{\partial P}{\partial \alpha}_{i}$  la matrice nxm de j<sup>ième</sup> composante  $\frac{\partial Pj}{\partial \alpha i}$ 

un pic  $\,p_{\dot{1}}\,$  est considéré comme application :

$$p_{j}$$
:  $V \times [a,b]$   $c \mathbb{R}^{p+2} \rightarrow \mathbb{R}$ 

$$(\alpha,t) \rightarrow P_{j}(\alpha,t)$$

#### Proposition

Supposons les  $p_j$  dériva ble par rapport à  $\boldsymbol{\prec}$  , de dérivées définies en chaque t ; E est alors dérivable et

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha i} = -2 \cdot (\frac{\partial P}{\partial \alpha i} \cdot \lambda)^{T} \Omega \sigma$$

les  $\lambda$  sont dérivables :  $\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i}$  est solution du système mxm

$$P^{T} \Omega P \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i} = \frac{\partial P}{\partial \alpha i}^{T} \Omega \tau$$

si de plus les  $p_j$  sont  $C^1$ ,  $\lambda$  et E le sont également.

Si les  $\textbf{p}_{j}$  sont deux fois dérivables par rapport à  $\alpha,$  de dérivées définies en chaque t, E est deux fois dérivable

$$\frac{\partial^{2} E}{\partial \alpha \mathbf{i} \partial \alpha \mathbf{j}} = -2 \left[ \left( \begin{array}{ccc} \frac{\partial^{2} P}{\partial \alpha \mathbf{i} \partial \alpha \mathbf{j}} \cdot \lambda & + \frac{\partial P}{\partial \alpha \mathbf{i}} & \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha \mathbf{j}} \right)^{T} \Omega \sigma & - \left( \frac{\partial P}{\partial \alpha \mathbf{i}} & \lambda \right)^{T} \Omega \cdot \left( \begin{array}{ccc} \frac{\partial P}{\partial \alpha \mathbf{j}} & \lambda + & P \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha \mathbf{j}} \right) \end{array} \right]$$

E est  $C^2$  si les  $p_j$  sont  $C^2$ .

#### Démonstration

 $\lambda$  est solution du système  $P^T \Omega P \lambda = P^T \Omega z$ 

Nous pouvons définir la matrice  $\frac{\partial P}{\partial \alpha i}$  pour i allant de 1 à m, par suite la quantité

$$\lambda = (P^{T} \Omega P)^{-1} P^{T} \Omega_{Z}$$

est dérivable.  $\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i}$  est obtenue en différentiant les deux membres de la première égalité

2. 
$$\frac{\partial P}{\partial \alpha i}^T \Omega P \lambda + P^T \Omega P$$
.  $\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i} = \frac{\partial P}{\partial \alpha i}^T \Omega z$ 

Soit

L'existence de la solution en implique celle de  $\frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i}$  , C<sup>1</sup> si les pics le sont par rapport à  $\alpha$  .

De la même façon l'existence de  $\frac{\partial E}{\partial \alpha i}$  est assurée par celle de  $\frac{\partial P}{\partial \alpha i}$ 

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha i} = -2 \left( \frac{\partial P}{\partial \alpha i} \lambda + P \frac{\partial \lambda}{\partial \alpha i} \right)^{T} \Omega \sigma = -2 \cdot \left( \frac{\partial P}{\partial \alpha i} \lambda \right)^{T} \Omega \sigma$$

puisque  $\sigma$  est  $\Omega$  orthogonale à P. Le caractère  $C^1$  de E provient de celui de P.  $\frac{\partial^2 E}{\partial \alpha i \partial x j}$  s'obtient de la même façon.

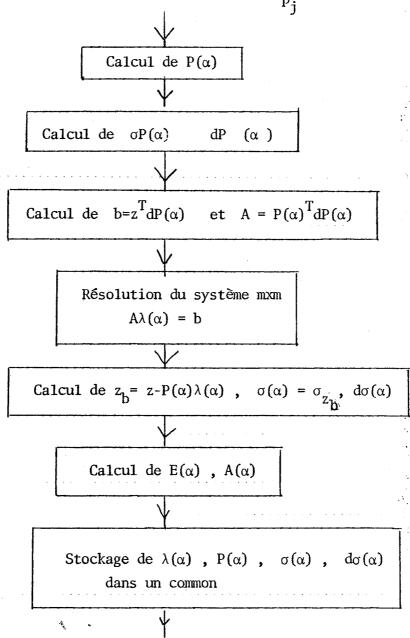
## IV.1.4. Algorithme pour E(x)

Il va s'agir d'une adaptation de l'algorithme de II.2.7. La différence va résider dans le câlcul de  $P(\alpha)$  et la conservation, pour calcul ultérieur et représentation graphique, des valeurs :

$$P(\alpha)$$
 ,  $\lambda(\alpha)$  ,  $\sigma(\alpha)$  ,  $d\sigma(\alpha) = \Omega\sigma(\alpha)$ 

On ne calcule pas  $\boldsymbol{\sigma}_{_{\boldsymbol{Z}}},\;\boldsymbol{d}_{_{\boldsymbol{Z}}}$  , ce qui constituerait un même calcul inutile pour chaque  $\;\alpha$  .

On notera  $\sigma$  P la matrice de jième colonne  $\sigma_{p_i}$ .



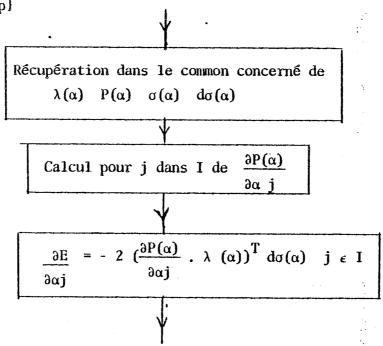
Module EEE : évaluation de E  $(\alpha)$ 

#### VI.1.5. Algorithme pour les dérivées premières

Il sera utilisé pour les modélisations CD. Il s'appliquera dans ce cas sur la partie

$$(\alpha_1, \ldots, \alpha_p)$$

du paramètre  $\alpha$ .  $\alpha_0$  étant alors traité de façon différente. On notera I = {1 ; p}



Module DE1 : dérivées premières en α

#### IV.1.6. Algorithme pour les dérivées secondes

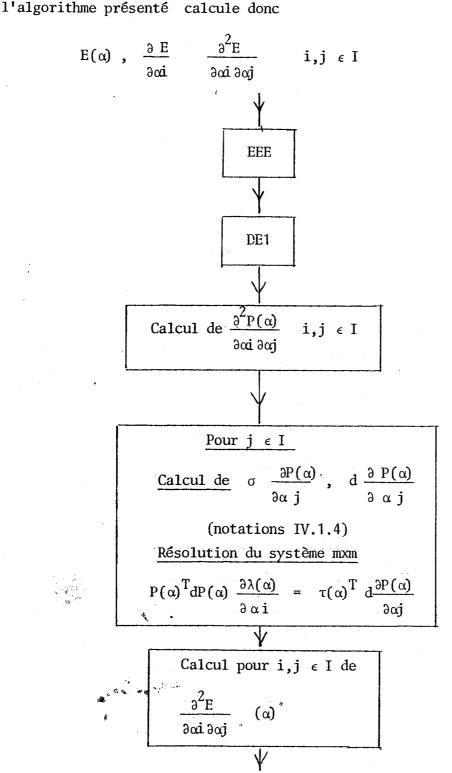
L'algorithme va être utilisé pour les modélisations GAU et SP2 pour lesquelles il portera sur les indices I = {1,...,p} , et pour la modélisation HOU. Dans ce dernier cas, tous les paramètres  $\alpha_0 \ldots \alpha_p$  seront concernés, on prendra alors I = {0,...p} .

Le calcul des dérivées secondes fait intervenir un grand nombre de données :

$$P(\alpha)$$
,  $\frac{\partial P(\alpha)}{\partial \alpha i}$ ,  $\frac{\partial^2 P(\alpha)}{\partial \alpha i \partial \alpha j}$   $i,j \in I$ 

Tous ces tableaux occupent une place mémoire importante, ce qui nécessite une délicate série d'affectations successives de mêmes tableaux pour les limiter. Nous renvoyons à VALERA GARCIA [71] pour les détails.

Les dérivées secondes vont être utilisées dans des méthodes de Newton :



Module DE2 : Dérivées secondes de E

### IV.2. Minimisation pour les modélisations CD

#### IV.2.1. Décomposition du problème.

Pour ces modèles  $\alpha_0 = x$   $\alpha_1 = \alpha \alpha_2 = \beta$  au sens de notations du chapitre III.

Une n-parffine est représentée par un pic p, calculée par référence a un profil  $\mathbf{p}_0$  de sommet  $\mathbf{x}_0$ :

$$t \in [a,b] \quad \alpha>0 \quad \beta>0 \quad p(x,\alpha,\beta,b) = \begin{cases} p_0(\frac{t-x}{\alpha} + x_0) & t \leq x \\ p_0(\frac{t-x}{\beta} + x_0) & t \geq x \end{cases}$$

On constate le rôle différent entre x, paramètre de position et  $\alpha,\beta$  paramètres de forme.

 $\frac{\partial P}{\partial x}$  n'est pas défini, dans le cas général en t égal x.

Pour ces deux raisons, on décompose le problème (?) en cascade :

$$(P_X)$$
:  $F(x) = E(x,\alpha(x),\beta(x)) = \min_{\alpha,\beta \in V(x) \in \mathbb{R}^2} E(x,\alpha,\beta)$ 

(P) 
$$F(x^*) = \min_{x \in [\underline{x}, \overline{x}]} F(x)$$

### IV.2.2. Survol de (P<sub>x</sub>)

 $(P_{\chi})$  est un problème de minimisation dans  $\mathbb{R}^2$  dont les techniques de résolution vont dépendre des propriétés de E et A. L'expérience pratique et intuitive des effets des déformations d'un pic, sur les valeurs de E (figures 59 - 60 - 61) laisse supposer l'existence d'une solution unique du problème dans une région V(x) convenable.

La façon d'accèder à cette solution unique va prendre en compte la régularité de E et A :

Considérons l'exemple suivant (figure 74) :

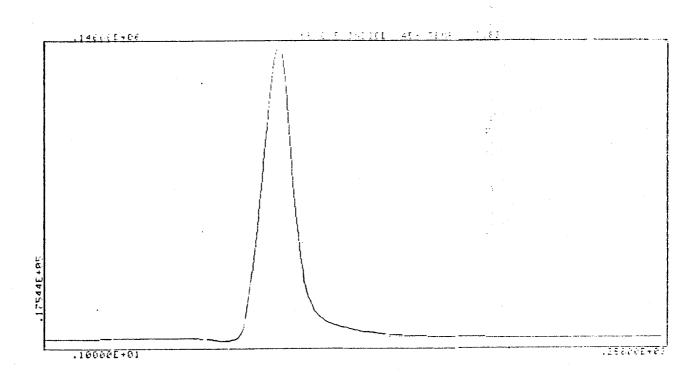


Figure 74 : la n-paraffine pure C5.

La n-paraffine est décrite par 257 points Nous la représentons (IV.1.1) par

$$f = f_b + \lambda p$$

f<sub>b</sub> représente ici non plus le déparaffiné, mais la ligne de base (voir 1 P II et III), dans le voisinage de C5 ce sera pratiquement une droite. Son énergie est pratiquement nulle, en particulier pour le critère d'Inf-convolution spline q=1.

Le sommet de C5 est en

$$x_f = 97.0729$$

Nous présentons sur les figures 75-76-77, pages suivantes, les courbes de niveaux de E et A pour  $x = x_f$ , dans un domaine  $V(x_f)$  que l'on précisera.

Les changements de couleurs (ou d'intensité) correspondent à une modification d'un facteur 10 dans l'écartement des courbes de niveaux.

Le tracé a été techniquement réalisé à partir d'un maillage 65 x 65 sur lequel E et A ont été évaluées. L'approximation en dehors des points du maillage repose sur un critère de distance aux voisins immédiats.

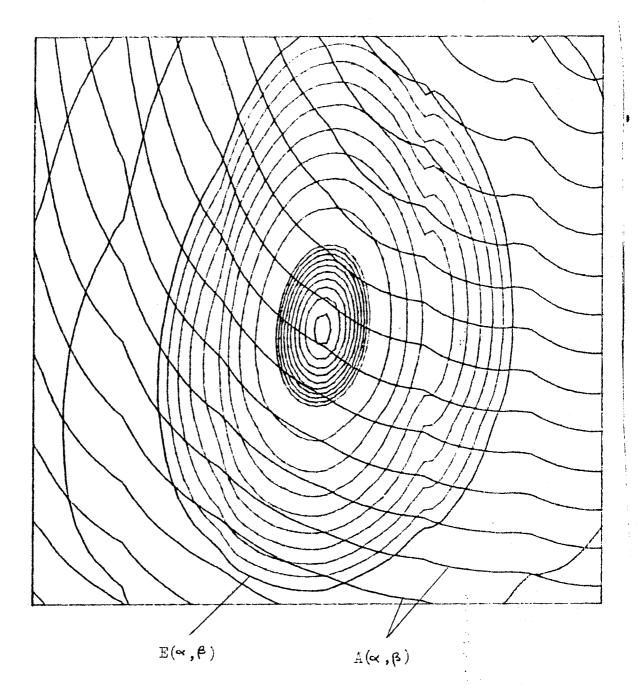


Figure 75 : SGD Q=2

 $V(x_{\hat{I}}) = [\vec{x}, \vec{x}] \times [\vec{\beta}, \vec{\beta}] \quad \vec{x} = \vec{\beta} = 0.8 \quad \vec{\alpha} = \vec{\beta} = 1.8$ la valeur minimale est en  $\alpha = 1$   $\beta = 1$ 

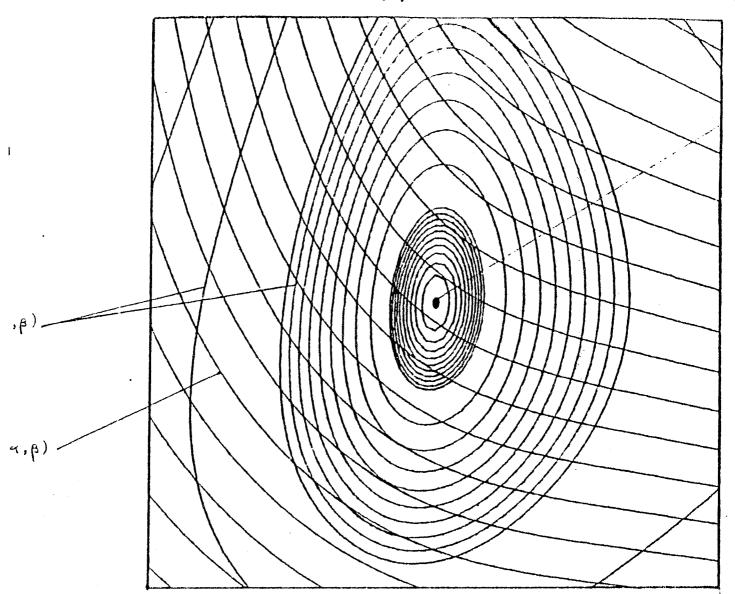


Figure 76: haut: SP2 Q=2. Kême V(xf) que SGD
bas: EPH --- . Cadre resteint

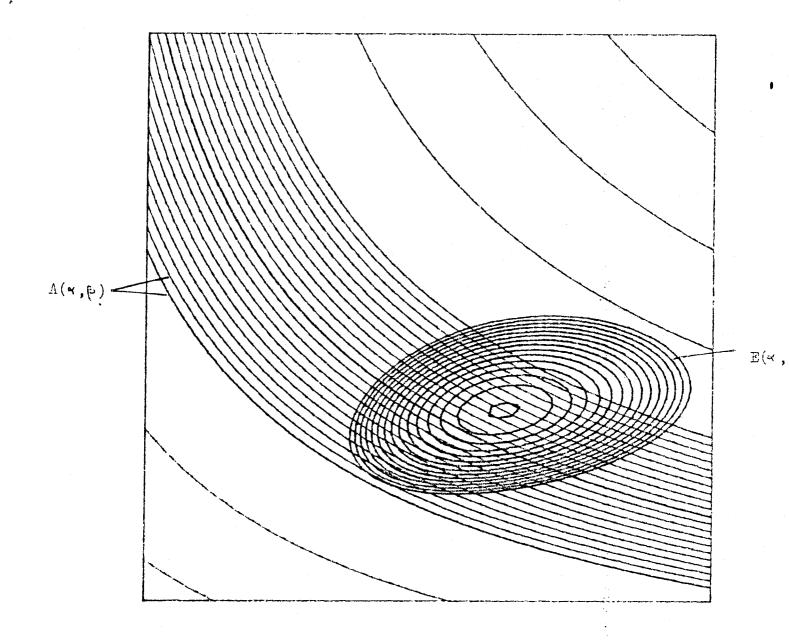


Figure 77 : (LAU . Q=2)

 $V(\mathbf{x}_{\mathbf{f}}) = \begin{bmatrix} \mathbf{x}_{1} \vec{\lambda} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \mathbf{p}_{1} \vec{\beta} \end{bmatrix} \qquad \mathbf{x} = 72.27 \qquad \vec{\alpha} = 128.36$   $\mathbf{p}_{1} = 46.58 \qquad \vec{p}_{2} = 92.90$ 

Les échelles en  $\epsilon$  et  $\beta$  sont différentes pour permettre le tracé dans un carré.

A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH

La figure 75 se distingue par l'irrégularité des courbes de niveaux. Deux explications se complètent.

Les dérivées du modèle SGD  $p_0$  de référence ont été fixées de façon arbitraire en les points du maillage initial (III.3.4.). Il s'en suit des perturbations discontinues dans l'évaluation de p et p' pour certaines valeurs de  $\sim$  ou  $\beta$ .

Le modèle est ainsi seulement  $H^1$ , l'emploi du critère q=2 introduit la prise en compte dans le  $\lambda$ , puis E et A de l'estimation parasite de discontinuités premières.

(Px) va se résoudre pour SGD par une technique tenant peu compte de la régularité de E : on utilisera une Descente type Armijo.

Les figures 76 - haut, 76 - bas, présentent de fortes similarités : les modélisations sont proches. On pense tout d'abord compte tenu de la régularité constatée, utiliser dans les deux cas une méthode de résolution par Newton. En fait, si p'' s'exprime facilement pour SP2, son estimation pour EPH est délicate :  $p_0^{\prime\prime}$  n'est en effet pas définie en les points du maillage initial. On utilisera donc une méthode de descente type Armijo pour EPH, une méthode de Newton pour SP2.

La figure 77 justifie l'utilisation d'une méthode de Newton pour GAU et met en évidence deux points délicats :

- 1. choix d'un bon encadrement V(x) pour GAU
- 2. Problème posé par l'absence apparente de relation entre E et A.

Nous y reviendrons dans les paragraphes suivants .

Le tableau suivant résume les choix de résolution pour (Px).

	T		
Modélisation	Propriétés de p <sub>a</sub>	Critère de minimisation	Stratégie pour (Px)
SGD (4)	continue presque partout dérivable	q=1 problèmes possibles avec q=2	Calcul du gradient de E .
EPH (3)	p c1 p existe presque partout	q=1 q=2	Descente améliorée type Armijo
SP2 (5)	c <sup>2</sup>	4.	Calcul du
<b>G</b> AU (1.):	$p_0 = \exp(-t^2)$	q=1 q=2	jacobien . Recherche du minimum par Newton

#### IV.2.3. Survol de (P)

A CONTRACTOR

Le problème (P) est une minimisation à une variable de la fonction

$$F(x) = E(x, \alpha(x), \beta(x))$$
 (IV.2.1.)

Tout laisse penser qu'une mauvaise estimation de la position x du sommet du pic va se traduire par une valeur F(x) élevée (voir III.1.2.) : entre les figures 59 et 60, par exemple, le déplacement de x a provoqué l'émergence d'un pic dans  $\sigma$ , pris en compte dans F(x).

F peut être évaluée point par point. Chaque évaluation est coûteuse puisqu'elle demande la résolution d'un problème (Px). Une grande importance va donc être donnée au choix de la technique de résolution. Nous prendrons la méthode de Fibonacci, plus amplement explicitée pour notre problème dans VALERA GARCI A [9] :

Pour une précision  $\varepsilon$  fixée à l'avance, elle permet d'obtenir en un nombre de coups ne dépendant que de la longueur de l'intervalle  $[\underline{x}, \overline{x}]$  sensé encadrer la solution  $x^*$ , supposée unique, une approximation  $x^H$  telle que

$$| x^* - x^H | < \varepsilon$$

La stratégie des évaluations étant conçue pour que le nombre de coups soit minimal.

Le choix de  $\varepsilon$  a été fait arbitraire égal à 0,1, précision nettement suffisante pour notre application : la justesse désirée sur A étant de 5%.

L'intervalle d'encadrement sera

$$\underline{x} = x_f - \delta \quad \overline{x} = x_f + \delta$$

a conservation

δ d'autant plus grand que le pic apparait large.

Une bonne justification de cette approche en est l'exemple de la figure 78, sur laquelle l'approximation du déparaffiné a été obtenue pour une valeur du sommet  $\mathbf{x}^H$ , proche du minimum de F:

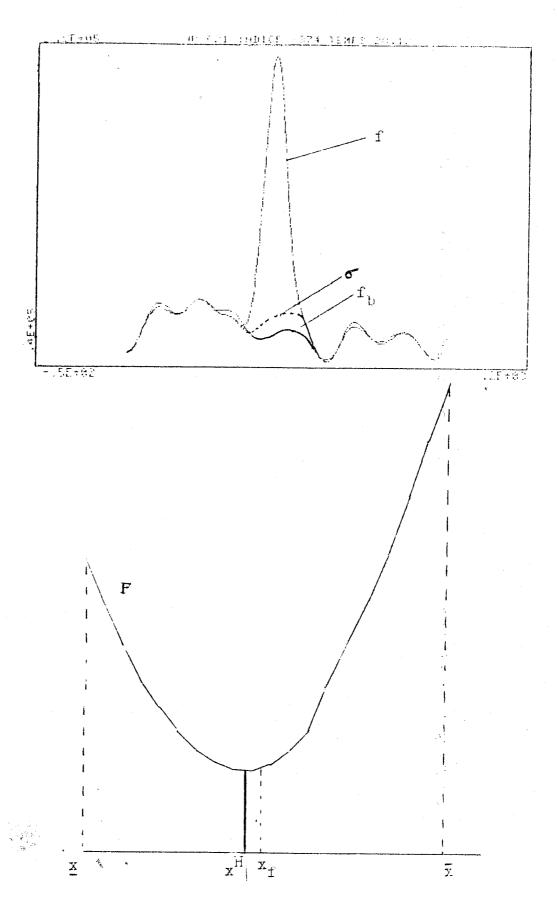


Figure 78

haut : solution de (P) pour GAU et q=2 bas : tracé correspondant de F sur  $x, \bar{x}$  ( maillage de largeur 0.1) avec  $x=x_f-1$   $\bar{x}=x_f+1$ 

# IV.2.4. Critère d'arrêt pour (Px)

Reconsidérons les lignes de niveaux pour E et A :

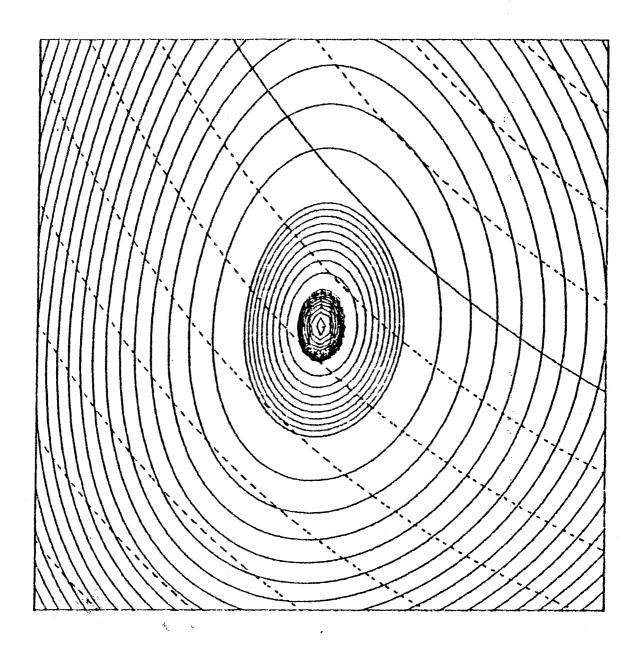


Figure 79 : n=paraffine pure C5

GAU q=1

Quelques soient la modélisation et le critère de minimisation employé, on est confrontés à l'évolution apparemment sans rapport entre E et A. Ceci pose problème puisque la minimisation sur E se fait en vue d'une bonne estimation de A. On touche là le point délicat de notre approche.

On reportera le critère d'arrêt de le minimisation (Px) sur A : on stoppera les itérations dès que

$$\left| \frac{A(\alpha n+1,\beta n+1) - A(\alpha_n,\beta_n)}{A(\alpha n,\beta n)} \right| < 0,001$$

Soit une évolution inférieure à 0,1 % sur la surface, seuil suffisant en regard de la justesse visée (de 5 à 10%).

# IV.2.5. Choix du départ $\alpha_0(x)$ , $\beta_0(x)$ et de l'encadrement V(x) dans (Px)

Le choix , pour x fixé, de  $\alpha_0(x)$ ,  $\beta_0(x)$  et éventuellement de V(x), va jouer un rôle important dans le gain de calcul. Ce choix est relativement facile pour EPH, SGD, SP2, plus délicat pour GAU.

### Cas EPH, SGD, SP2

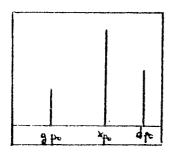
Pour le gasoil f nous prendrons en compte les caractéristiques  $x_f$ ,  $g_f$ ,  $d_f$  (IV.1.1) f se décompose sous la forme

$$f = f_b + \lambda p$$

A CONTRACTOR OF THE PARTY OF TH

pour p nous pouvons définir  $x_p$ ,  $g_p$ ,  $d_p$ , caractérisant son profil. Nous disposons pour les trois modélisations de  $p_0$ , don de  $x_{p0}$ ,  $g_{p0}$ ,  $d_{p0}$ . Une première façon de fixer  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  consiste à revenir sur l'interprétation des deux paramètres (voir chapitre III) qui représentent des contractions-dilatations d'échelle à gauche et à droite du sommet du pic.

Nous aurons pour  $p_0$  et p la configuration de la figure 80 :



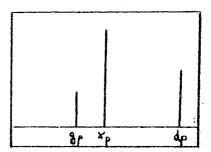


Figure 80

Qui justifie le choix suivant

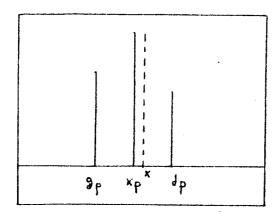
$$\alpha_{\hat{\mathbf{U}}}(\mathbf{x}) = \frac{g_{\mathbf{p}0} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{p}0}}{g_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{x}_{\mathbf{p}0}}$$

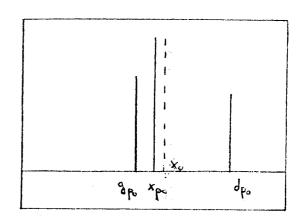
$$\beta_0(x) = \frac{d_{p0} - x_{p0}}{d_p - x_p}$$

remplacé en pratique par

$$\alpha_0(x) = \frac{g_{p0}^{-x}p0}{g_{f}^{-x}f}$$
 $\beta_0(x) = \frac{d_{p0}^{-x}p0}{d_{f}^{-x}f}$ 

Ce choix présente l'inconvénient d'être indépendant de x : on le fait intervenir (il évolue dans  $[x_g-\delta$ , x +  $\delta$ ) en lui faisant correspondre une position similaire sur  $p_0$ :  $x_0$ , comme sur la figure 81 :





## Figure 81

Ce choix est alors

$$\alpha_0(x) = \frac{g_{p0}^{-x_0}}{g_{p}^{-x}}$$

$$\beta_0(x) = \frac{d_{p0} - x_0}{d_{p} - x}$$

remplacé en pratique par

$$x_0 = x - x_f + x_{p0}$$

$$\alpha_0(x) = \frac{g_{p0}^{-x_0}}{g_{f-x}}$$

$$\beta_0(x) = \frac{d_{p0}^{-x_0}}{d_{f}^{-x}}$$

Cette dernière évaluation de  $\alpha_0(x)$  ,  $\beta_0(x)$  a été retenue, au vu des résultats numériques obtenus .

#### Cas GAU

Pour un pic gaussien dissymétrique

$$p(x,\alpha,\beta,t) = \begin{cases} exp(-(t-x)^2/\alpha)^{-1} & t \leq x \\ exp(-(t-x)^2/\beta) & t \geq x \end{cases}$$

La position des points d'inflexions à gauche (g) et à droite (d) du sommet est telle que :

$$x-g = \frac{\alpha}{2} \qquad d - x = \frac{\beta}{2}$$

Pour un pic sensé obéir au modèle , de sommet en x, de points d'inflexions g et d, une approximation de  $\alpha$  et  $\beta$  va se faire en résolvant le problème de moindres carrés :

$$\begin{cases}
G = x-g \\
D = d-x \\
H = G+D
\end{cases}$$

$$\min \left[ \left( \sqrt{\frac{d}{2}} - G \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{\beta}{2}} - D \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{\alpha}{2} + \frac{\beta}{2}} - H \right)^2 \right]$$

$$\alpha, \beta > 0$$

La résolution est faite par Newton , le critère d'arrêt étant une précision de 0,1 sur  $\alpha$  et  $\beta$ , les points de départs étant

$$\alpha_0 = 2.G^2$$

$$\beta_0 = 2.D^2$$

Comme pour les autres modélisations, on substitue dans la formulation du problème x par  $x_f$ , d par  $d_f$ , g par  $g_f$ .

#### Encadrement V(x)

Cet encadrement intervient dnas la technique de descente type Armijo, donc pour les modélisations EPH, SGD. On l'utilisera exceptionnellement pour GAU et SP2.

Il est défini de façon simple :

$$V(x) = [\underline{\alpha}, \overline{\alpha}] \quad x \quad [\underline{\beta}, \overline{\beta}] \qquad \underline{\alpha} = .6\alpha_0(x) \quad \overline{\alpha} = 2\alpha_0(x)$$

$$\underline{\beta} = .6\beta_0(x) \quad \overline{\beta} = 2\beta_0(x)$$

Ces valeurs correspondent à une plage de contraction dilatation d'un facteur 2 par rapport à un premier profil attendu caractérisé par  $\alpha_0(x)$ ,  $\beta_0(x)$ .

#### IV.2.6. Descente type Armijo pour (P(x))

#### Présentation

Cette technique concerne d'abord EPH et SGD pour lesquelles le calcul du jacobien de E n'est pas possible, mais aussi GAU et SP2 lorsque les itérations de Newton ne convergent pas.

Soit 
$$E: V(x) \ c \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$$

\* C > C ...

- 1. On utilise seulement E et ses dérivées premières, évaluables en chaque point
- 2. On réduit le nombre des évaluations , à cause de leur coût.

#### Notons

un =  $(\alpha_n, \beta_n)$  dans V(x), un itéré. grad E(un) le gradient de E en un, non nul en règle générale

La méthode consiste à choisir dans la direction -  $\mathbf{w}_n$  ; l'itéré  $\mathbf{u}_{n+1}$  parmi les

$$u_n - \tilde{p}w_n \qquad 0 \le \bar{p} \le pmax$$

pmax étant la valeur maximale permise en tenant compte de V(x).

On pense tout d'abord à prendre pour  $\bar{p}$  le point où E atteint son minimum dans la direction  $-w_n$ . C'est un calcul coûteux et inutile puisque rien ne nous assure que cette direction est globalement bonne : il s'agit d'une direction parmi d'autres, dans la suite des itéréseu. L'originalité de la méthode réside dans le choix de  $\bar{p}$  vérifiant une double inégalité; illustrée par la figure 82 :

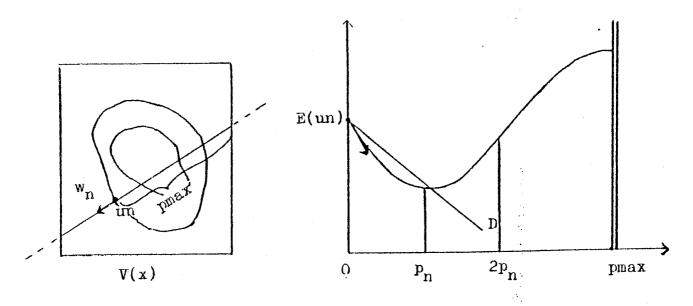


Figure 82  $\sim$ : Armijo : le choix de  $p_n$  parmi les  $\bar{p}$  possibles

A CONTRACTOR

(D) est une droite passant par  $(0,E(u_n))$  de pente légèrement moins forte que celle de la dérivée :

On définit la façon dont elle coupe la fonction E par la constante c

$$0 \le c < 1$$

définissant sa pente à l'origine

On choisit  $p_n$  de sorte qu'en  $p_n$  E soit au dessous de (D), en 2  $p_n$ , au dessus.

# Algorithme d'obtention de en

 $\textbf{p}_n$  s'obtient en un nombre fini d'itérations à partir de  $\overline{\textbf{p}}$  quelconque

$$0 \le \overline{p} \le p \max$$

Dans le cas où (D)  $\,$  présente la situation de la figure 83 , on prend directement  $\,$  pn=pmax

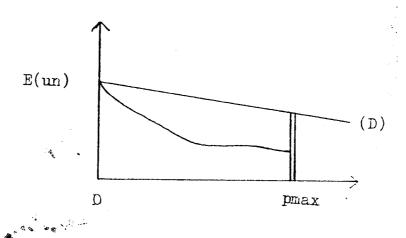


Figure 83 : (D) ou V(x) mal choisi

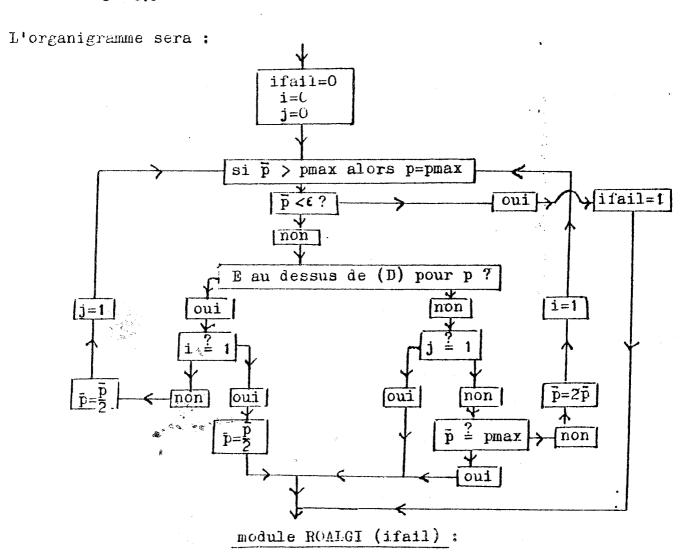
Dans le cas standard de la figure 82, nous utiliserons l'algo--rithme présenté par CEA [1]p. 84-85, en l'adaptant à notre problème particulier : présence d'un encadrement V(x), décision en cas de mauvais choix de (D).

Nous introduisons également une précision  $\varepsilon$  sur  $\bar{p}$  (10<sup>-4</sup>) limitant les calculs au voisinage du minimum de E. La précision désiréee sur A étant atteinte, l'entier IFAIL (0 ou 1) prend la valeur 1 et permet de stopper les itérations .

Le choix de c résulte d'un compromis : trop proche de 1, il multiplie les calculs pour  $p_{n'}$  (D) étant trop proche de la tangente ; trop proche de 0, il allonge la suite de itérés un, E(un) décroissant trop lentement.

Un compromis courant, que nous avons adopté est :

c = 0.6

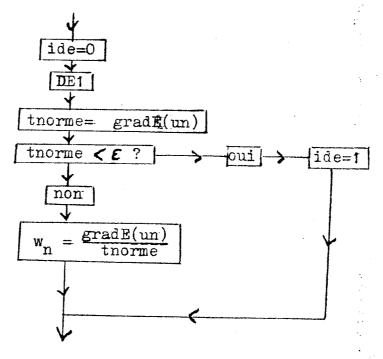


# Algorithme d'obtention de $\mathbf{w}_n$

$$um = (\alpha_n, \beta_n)$$
 désigne l'itéré  $w_n = \frac{gradE(um)}{\|gradE(um)\|}$   $gradE(u) = (\frac{\partial E}{\partial \alpha}(um), \frac{\partial E}{\partial \beta}(um))$ 

Un entier test , ide (0 ou 1 ) permet de stopper les itérations pour une norme du gradient très faible (ici  $\epsilon=1$ ).

On note l'utilisation des valeurs pn,  $\lambda n$ , on , don calculées lors du calcul de E(un) par le module EEE (IV.1.4) et mises en commun.



Module WALGI (ide): Recherche de wn. (voir IV.1.5 pour le module DE1)

# Algorithme général

Nous noterons :

DEPART: module assurant le choix de  $\aleph_0(x)$ ,  $\aleph_0(x)$  (IV.2.5)

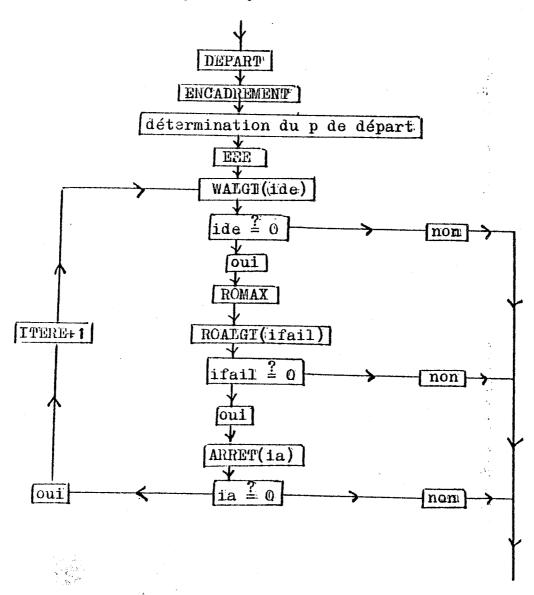
ENCADREMENT: la détermination de V(x) (IV.2.5)

ROMAX: la détermination de pmax compatible avec V(x) (IV.2.6 présentation)

ARRET(ia) module testant (ia=0 ou 1) si l'évolution de la surface est inférieure

à 0,1% (IV.2.4.) ia vaut alors 1.

ITERE +1 : la considération de un+1 calculé à partir de un. Le  $\bar{p}$  obtenu sert de  $\bar{p}$  de départ pour le prochain module ROALGI.



module DESCENTE-ARMIJO

## Convergence de l'algorithme

 $E : V(x) c \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ 

E définie pour  $\alpha > 0$   $\beta > 0$ 

La convergence de la méthode est données (CEA[ 4] chp3 p90-91) par le

## Théorème

si

- i) E est bornée inférieurement
- ii)  $linE(u) = + \infty pour || u || \rightarrow \infty$
- iii) E convexe
- iv) E dérivable

alors

- 1) E est minimum en tout point adhérent de {un}
- 2) un tel point existe.

Dans notre application

- i) est vérifié
- ii) est remplacé par ii') E grand sur la frontière V(x)
- iii) n'est pas vérifiée

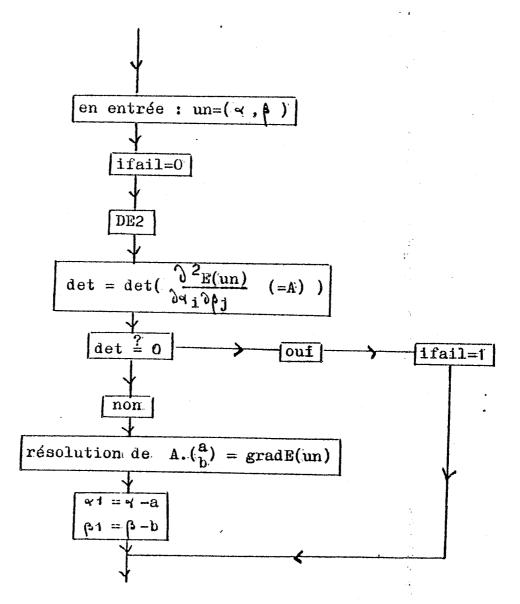
Mais la convergence est réalisée sur tous les exemples pratiques rencontrés.

# IV.2.7. Newton pour (Px)

un étant l'itéré, un+1 se déduit par la formule classique

$$\begin{cases} un+1 = un - \epsilon n \\ \epsilon n \text{ solution du système } 2x2 \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial \alpha i \partial \alpha j} (un) \right] \\ \epsilon n = \text{grad } E(un) \end{cases}$$

Ce qui donne, dans notre cas particulier, après introduction d'un entier test ifail (0 ou 1) valant 1 si le déterminant de la matrice est nul, le module :



Module NEWΓΟΝ(α,β, α1, β1, ifail): Passage à l'itéré +1 par Newton

Ce module va être inséré dans un module plus gros ; CD-NEWTON , gérant le comportement des itérés un :

La convergence n'est, en effet, assurée que pour un point de départ u0, proche de la solution cherchée. La divergence des E(un) est donc systématiquement testée par un module :

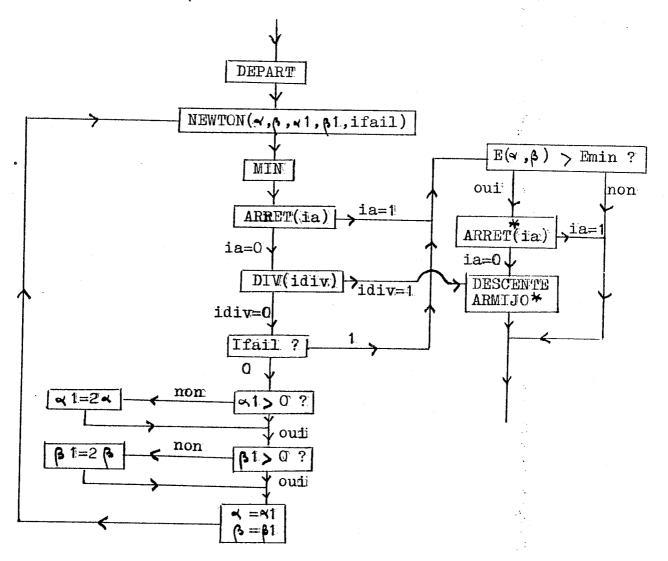
## DIV(idiv)

renvoyant l'entier test idiv idiv vaut 1 si E croît sur trois itérés successifs.

D'autre part, cette méthode de Newton est utilisée pour une minimisation : on conservera , grâce au module

#### MIN

les valeurs « min, Airmin de l'itéré réalisant le minimum de E :



ARRET(ia) teste l'évolution de la surface sur deux itérés consécutifs (IV.2.4)  $ARRET^*(ia)$  procède de même entre  $\lambda(x,\alpha,\beta)$  et Airmin

DESCENTE ARMIJO\* se distingue de DESCENTE ARMIJO par le fait que le module DEPART est remplacé par l'initialisation de α et β par ∢min, βmin.

On constate que CD-NEWTON est un module panaché : en cas d'échec de la stratégie de Newton, on se rabat sur une descente classique, à partir de la position réalisant le minimum.

# IV.3. Minimisation pour la modélisation de Houghton

## IV.3.1. Une minimisation par Newton

#### Rappe1

La n-paraffine p est représentée par une combinaison linéaire de deux pics, faisant intervenir deux paramètres T et  $\alpha$  (III.4.5.)

$$\begin{cases} p_1(T,\alpha,t) = \frac{\sqrt{T}}{\sqrt{t}} & \exp\left(-\frac{(T-t)^2}{\alpha t}\right) \\ p_2(T,\alpha,t) = \frac{T-t}{\sqrt{t}} & p_1(T,\alpha,t) \end{cases} \qquad t > 0 \quad \alpha > 0 \quad T > 0$$

Le temps t est mesuré en absolu par rapprot à l'origine du chromatogramme.

## Régularité

$$p_1, p_2$$
 sont  $C^{\infty}$  sur  $\mathbb{R}^{3}_+$ 

# Ordre de grandeur pour T et $\alpha$

p s'exprime par 
$$p = \lambda 1p_1 + \lambda_2 p_2$$

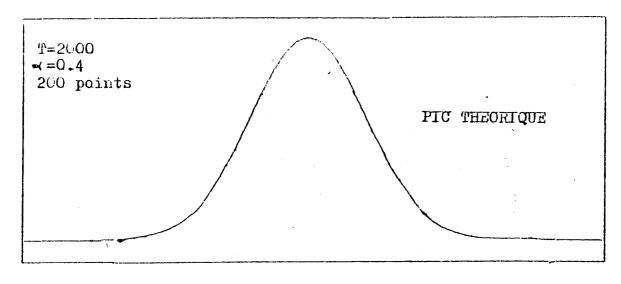
 $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  sont obtenus par Inf-convolution Spline. Ils vont être fonction de T et de  $\alpha$  et vont, par là, participer à l'aspect final du pic. Ceci rend difficile à priori l'approximation de T et  $\alpha$ , contrairement à ce qu'il se passait pour les modélisations CD.

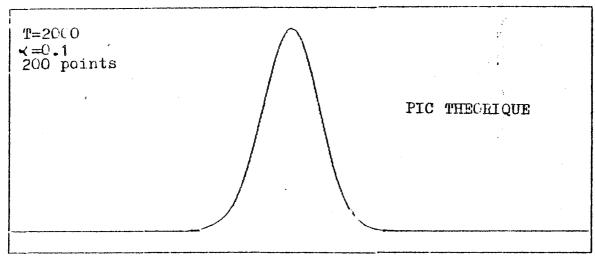
T est lié à la position du sommet  $\boldsymbol{T}_{\!\!\!M}$  de la n-paraffine :

$$T_M = T + K(\alpha) \sqrt{T}$$
.

K(≪) est une constante, petite en pratique, dont le signe dépend de la non linéarité de l'isotherme.

Des tâtonnements empiriques sur  $\alpha$  montrent que son ordre de grandeur se situe entre 0.001 et 0.1. La figure 84 présente trois pics ; deux théoriques obtenus à partir de "bonnes" valeurs  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  , le dernier représentant une n-paraffine pure. Nous avons indiqué, pour celle-ci, le signal de base  $\sigma$  obtenu pour la modélisation HOU et le critère q=2.





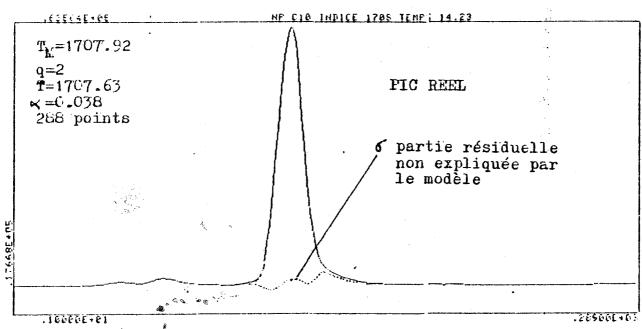


Figure 84 : l'ordre de grandeur pour α dans la modélisation HOU.

# Les courbes de niveaux pour E et A

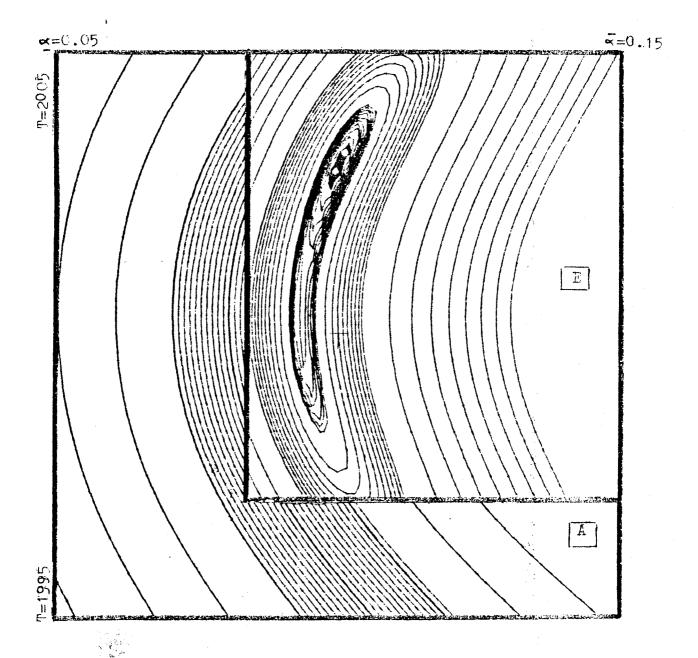


Figure 85 : Courbes de niveaux pour E (cadre supérieur droit) et A (cadre en L). HOU. Q = 2

4 4 6 1

Cette carte fait référence au pic théorique central de la figure .84 ( $\alpha$ =0.1 T=2000). Elle montre la grande importance de  $\alpha$  dans la variation de l'énergie. (Une différence de couleur ou d'intensité correspond à un changement d'un facteur 10 dans la distance intercourbes de niveaux).

## Conclusion: Newton pour (P)

Nous considérerons directement ici le problème (P) de IV.1.2 sous la forme

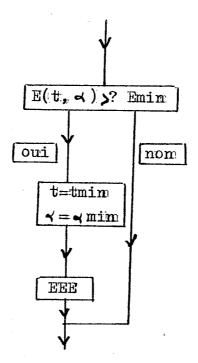
(P): min E 
$$(T,\alpha)$$
  
 $T,\alpha$ 

La résolution du problème se fera, compte-tenu de la régularité de  $\boldsymbol{p}_1$ ,  $\boldsymbol{p}_2$  et des courbes de niveaux de la figure 85 par Newton, directement sur les deux variables. En effet, la difficulté d'évaluer les ordres de grandeur et les encadrements pour T et  $\alpha$  nous ont fait préférer cette approche globale plutôt qu'une considération de deux problèmes en cascades : l'un sur  $\alpha$ , l'autre sur T.

#### IV.3.2. Estimation finale

Le module NEWTON de (Px) permettait de se ramener à une stratégie de descente dans le cas où la dernière estimation  $E(x,\alpha,\beta)$  était supérieure à la valeur minimale E min rencontrée pendant les itérations.

Nous simplifions le calcul final pour Houghton en le remplaçant par le module FINAL



Module FINAL: Conservation de la valeur minimale rencontrée

# IV.3.3. Le choix délicat du point $T_0, \prec_0$ de départ.

Nous avons jusqu'à présent considérer des portions de gasoils, centrées sur une n-paraffine. Ceci nous a permis de définir les grandeurs

$$x_{f}, g_{f}, d_{f}$$
 (IV.1.1.)

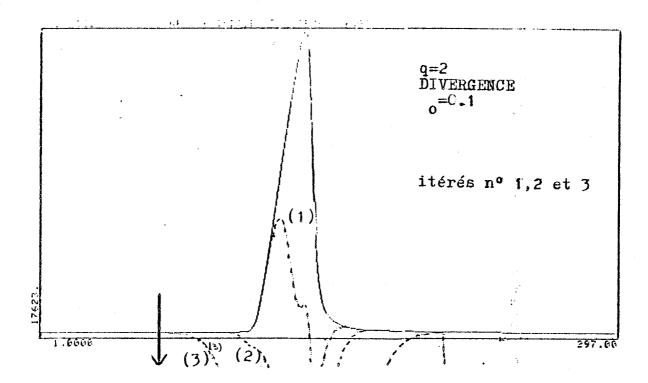
Celles-ci étant exprimées par rapport à une origine locale.

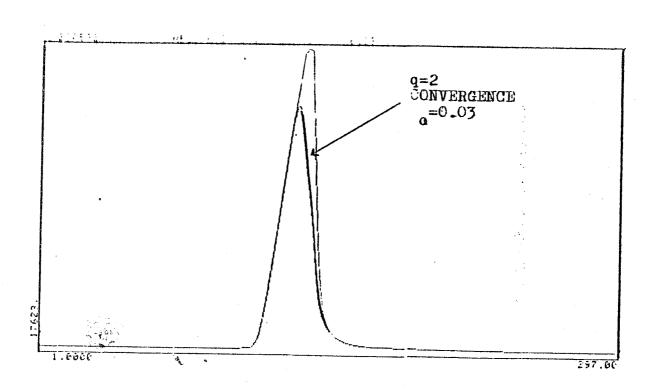
Notons  $\beta$  le facteur de Translation permettant de passer à des coordonnées absolues, relatives à l'origine du chromatogramme.

Nous prendrons pour T<sub>0</sub>, le sommet de la n-paraffine ;

$$T_0 = T_M = x_f + \beta$$

La figure 85 nous a montré l'influence de  $\alpha$  sur l'énergie de  $\sigma$  : celle-ci croit très vite dès que l'on s'éloigne de la vraie valeur : une mauvaise approximation initiale provoque alors une divergence de la suite des itérés de Newton : (Figure 86)

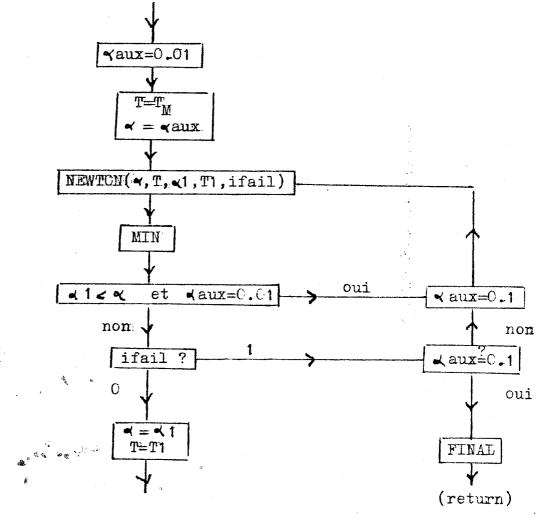




 $\frac{\text{Figure 86}}{\text{pour des}}$  : Convergence et Divergence dans Newton pour des  $\alpha_0$  proches.

Nous remédierons à cette situation en adoptant la démarche suivante :

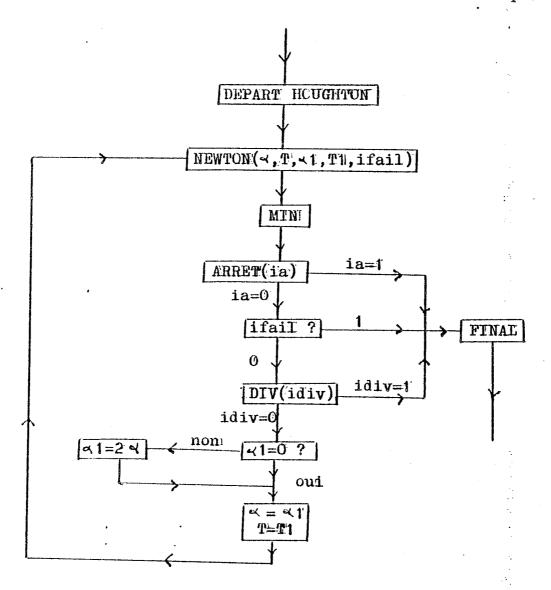
- 1. On part de  $\alpha_0$  = 0,01 : le pic candidat est donc très étroit : un premier passage par NEWTON ( $\alpha_0$ ,  $T_0$ , $\alpha_1$ ,  $T_1$ ,ifail) permet de comparer  $\alpha_0$  et  $\alpha_1$  :
  - $\alpha_1 < \alpha_0^-$  s'interprète comme une mauvaise approximation de départ pour  $\alpha_0^-$ : le prochain pic  $\alpha_1$ ,  $T_1$  proposé, encore plus étroit, traduit la divergence de l'algorithme.
  - $\alpha_1 \ge \alpha_0$  s'interprète au contraire comme un comportement "sain" d'adaptation du pic, pour "coller" à la situation rencontrée.
- 2. Si  $\alpha_1 < \alpha_0$  on repart avec une nouvelle valeur  $\alpha_0 = 0.1$  Cette démarche est synthétisée dans le module :



Module DEPART-HOUGHTON: Choix convergent de

# IV.3.4. Le module HOUG-NEWTON

Celui-cii va présenter la même matrice que CD-NEWTON : on remplacera simplement: DEPART par DEPART-NEWTON et DESCENTE ARMIJO\* par FINAL



Module HOUG-NEWTON

V

ELF-SPEINE

Les algorithmes présentés au chapitre IV constituent l'ossature d'un ensemble de fonctions de calculs d'une bibliothèque de base du logi--ciel ELF-SPLINE ( V.1 ). Nous présentons ici, la structure de ce dernier ( V.3 ) après avoir insisté sur sa fonction ( V.2 ).

## V.1. Les quatre fonctions de base

#### V.1.1. EEE, EF, XEF

Les modules présentés au chapitre IV, font référence à une bibliothèque de sous-programmes fortran pour les logiciels ELF-MOINS, ELF-SPLINE (voir VALERA GARCIA [10] et [11]).

Ils s'articulent autour de trois fonctions de base :

EEE  $(n,z,x,\alpha,\beta, q, icode)$ EF  $(n,z,x,\alpha,\beta, q, icode)$ XEF  $(n,z,x,\alpha,\beta, q, icode)$ 

Pour une portion de gasoil, centrée autour d'une n-paraffine, représentée par les n points  $z_i$  i=1,n, l'appel de ces trois fonctions permets d'obtenir pour un critère de minimisation q, valant 1 ou 2, et une modélisation icode, le déparaffiné  $\sigma$ , la richesse de la n-paraffine Air et l'énergie de  $\sigma$  pour q: Ener, solution de notre problème de minimisation.

EEE, s'utilise lorsque l'on fixe à l'avance les trois paramètres  $x,\alpha,\beta$ : pour la modélisation 2,  $\beta$  représente le facteur de Translation (VoirIV.3.3.) Cette fonction va correspondre à la résolution du problème (Px) d'Inf-convolution Spline du chapitre II.

EF s'utilise lorsque l'on fixe la position du sommet x, pour les modélisations CD. Elle correspond à la résolution du problème (Px) de IV.2.1. On renvoie alors en retour les valeurs  $\alpha(x)$ ,  $\beta(x)$  correspondantes.

XEF s'utilise lorsque l'on recherche directement les solutions du problème (P) de IV.2.1. On trouvera en retour les valeurs  $x,\alpha,\beta$  optimales. Dans le cas de la modélisation 2, x sera le temps T (voir IV.3.1.) § le facteur de translation.

## V.1.2. <u>Visualisation des résultats</u>

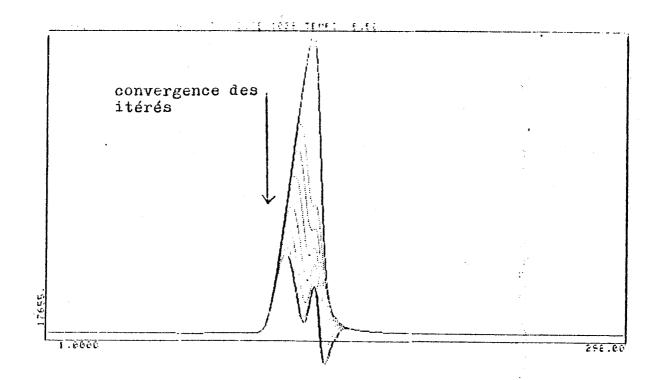
Un jeu d'options supplémentaires va permettre de visualiser les résultats de façon numérique et graphique selon trois niveaux :

Le niveau 1 provoque le tracé de 6 pour chaque évaluation de  $x,\alpha,\beta$  et l'inscription des résultats correspondants .

Le niveau 2 provoque le tracé et l'inscription pour chaque x, des solutions de (Px).

Enfin, le niveau 3 provoque le tracé et l'inscription des solutions finales.

En panachant les appels de EEE, EF, XEF et les trois niveaux, on peut contrôler l'évolution des itérés vers la solution finale pour une stratégie de minimisation donnée, comme sur la figure 87:



~	_	1
••	-	

×	FILPHF	BETA	ENER	AIR j	COMPT
1029.28	. 199000E-01	892,000	.176942E+10	772873.	8
1029,10	.276809E-01	892.000	.144467E+10	.105358E+C	)7 11
1028.85	.375730E-01	892,000	. 121289E+10	.137816E+C	
1028.57	.4964796-01	892.000	.10E512E+10	.173594E+C	
1028.33	.824305E-01	892.000	.993396E+09	. 207970E+C	.? 2€
1028.16	.719835E-01	892.000	.974055E+09	.231EB9E+C	7 31
1026.14	.756326E-01	892.000	.972278E+09	.240329E+C	.7 3€
1028.14	.7E1545E-01	892.000	.972218E+09	.241E17E+C	
1028.14	.762514E-01	892.000	.972191E+09	.241721E+0	
1028.15	.762706E-01	692.000	.972162E+09	.241736E+0	
1028.16	.783888E-01	892.000	.572130E+09	.241745E+0	

Figure 87: Evolution des itérés. ECU. q=1

#### V.1.3. Coût

Le coût d'une minimisation est mesuré par le nombre j compt (ou je) d'évaluation de fonction-Spline. La figure 87 nous indique que chaque itéré de Newton pour la modélisation HOU réclame 5 évaluations, la solution étant atteinte en 10 coups, soit j compt = 56.

# V.1.4. Energie et surface en relatif

Il est utile de pouvoir exprimer les valeurs Ener et Air autrement qu'en absolu : les échelles de grandeur de la figure 87 ne permettent pas de mesurer simplement le gain en Energie ou en Suface pour chaque itéré :

Nous avons donc introduit une option supplémentaire permettant d'afficher, non plus Ener et Air mais Ener/Eneref et Air/Airef , selon les besoins, Eneref et Airef étant deux valeurs à priori choisies par l'utilisateur.

En pratique, on prendra dans le cas des gasoils, Eneref et Airef comme les énergies du déparaffiné obtenu par ELF-MOINS (voir 1P) et richesse en n-paraffine correspondante. Ce choix permet de comparer facilement les deux techniques. Pour les n-paraffines pures, on prendra Eneref égal à 1 et Airef la surface obtenue en traçant une droit sous la n-paraffine. Ceci va permettre de mesurer la qualité des modélisations choisies pour représenter les n-paraffines (voir figure 88).

# V.1.5. L'option fast pour les modélisations CD

Reprenons l'exemple de la figure 78, représentant la fonction

$$F(x) = \min E(x,\alpha,\beta)$$

$$\alpha,\beta \in V(x)$$

pour la modélisation 1 (GAU). Si l'on reprend précisément les résultats obtenus pour chaque x considéré, on constate une forte dégradation des performances encoût pour les x loin de  $x^H$ , comme le montre le tableau suivant :

X	ALPHA	BETA	ENER	AIR	JC	
80.999	72.0345	69.9268	. 2558	9E+01	.9440£+00	29
81.099	73.1505	69.1060	.2319	GE+01	.9429E+00	25
81.199	73.2318	68.162 <b>9</b>	. 2109	E+01	.9397E+00	55
81.299	73.3549	67.5552	. 1928	3E+01	.9351E+00	21
81.399	70.4665	66.8128	. 1775	6E+01	.9364E+00	24
81.499	73.6006	66.0806	. 1651		.9333E+00	21
81.599	73.7663	65.3493	. 1557		.9298E+00	17
81.699	73.9681	64.6133	. 1494		.9257E+00	17
81.799	74.2026	63.8730	. 1459		.9212E+00	17
81.899	74.4550	63.1405	. 1456		.9162E+00	13
51.999	74.6956	62.4412	. 1485		.9107E+00	17
82.099	74.8891	61.8164	. 1548		.9048E+00	17
82.199	75.0458	61.2657	. 1646		.8986 <u>E</u> +00	17
82.399	75.3668	60.2867	. 1941		.8353£+00	21
82.499	75.4355	59.7930	. 2136		.8771E+00	45
82.599	75.8239	59.3405	. 2362		.8708E+00	25
82.699	76.1188	58.8547	. 2617		.8629E+00	29
82.799	76.4458	58.3705	. 2903		.8546E+00	37
82.899	76.8462	57.9660	. 3219		.8470E+00	99
82.999	77.6415	57.9683	. 3567	L+01	.8450E+00	71

La solution est en effet atteinte en 4 ou 5 itérations au voisinage de la vâleur optimale  $X^H$  (une itération par Newton demande l'évaluation de 4 fonction-Spline pour les modélisations CD); alors qu'il faut jusqu'à 20 itérés au voisinage des bornes  $\underline{x} = 80.999$ ;  $\overline{x} = 82.999$ .

Ce phénomène général s'explique par deux facteurs : mauvaise approximation du départ .  $\alpha_0(x)$  ,  $\beta_0(x)$  loin de  $X^H$  et recours systématique à une stratégie de descente en fin de Newton (voir IV.2.7).

Ceci nous amène à introduire une "option fast" pour les modélisations CD : Considérons pour l'exemple ci dessus la différence entre les valeurs Air pour  $\mathbf{x}_{\mathbf{f}}$  et  $\mathbf{x}^H$  : elle est de 0,85% alors que le coût est de jc égal 17 pour EF à partir de  $\mathbf{x}_{\mathbf{f}}$  est de 113 pour XEF permettant d'obtenir  $\mathbf{x}^H$ .

On définira donc l'option fast en remplaçant l'appel de

XEF  $(n,z,x,\alpha,\beta,a,icode)$ 

par

EF  $(n,z,x_f,\alpha,\beta,q,icode)$ 

pour les modélisations CD

# V.1.7. Tableau récapitulatif des coûts

i	-	
	HOU	GAU SP2 EPH SGD
EEE	3	2
itéré Newton	5	4
Fast et EF	50-100	près de x <sup>H</sup> 10-20   150-300 loin de x <sup>H</sup>
		60-100
XEF	50-100°	100 à 200 150-300 pour les
		pics larges

# V.2. Le rôle du logiciel ELF-SPLINE

Nous avons exposé en introduction de cette deuxième partie les raisons qui nous ont poussées à aller plus loin que ELF-MOINS, en concevant un nouveau logiciel ELF-SPLINE. La différence entre les deux est simple : on supprime une étape coûteuse de déparaffinage chimique, en compensant la perte d'information par un ensemble de calculs "compliqués".

On s'attend donc à trouver maintenant un logiciel similaire à ELF-MOINS. il l'est dans sa structure, mais ne présente pas le même aspect "opérationnel", "fini".

En effet, si nous avons montré comment la théorie de l'Inf-Convolution Spline pouvait répondre à notre problème lorsque l'on prenait en compte des modélisations possibles pour les n-paraffines, il n'en reste pas moins vrai que les critères de minimisation proposés et les paramétrisations retenues pêchent par leur côté arbitraire.

La simplicité des critères de minimisation s'explique par la grande diversité de forme des déparaffinés mais surtout par le fait que l'on commence à peine à utiliser les fonctions Spline dans la représentation des chromatogrammes. Ce travail s'interprète , en ce sens, comme un premier défrichage  $du_1$  terrain.

L'arbitraire dans les modélisations proposées résulte de ce que la connaissance actuelle en matière de chromatographie quantitative présente de flou pour les profils de produit : sous conditions extrêmement restrictives (isotherme linéaire, équilibre.) Houghton a proposé une paramétrisation pour les pics que nous avons reprise au chapitre III ; mais dans le cas de la température programmée, qui nous intéresse ici, tous se complique, et l'information transmise, relève plus de l'expérience et du "senti". Tout le monde s'accorde par exemple, pour accepter la représentation d'un pic par quelque chose d'à peu près gaussien.

Nous avons donc proposé deux séries de modélisation :

- 1. Gaussienne et de Houghton
- 2. De contraction-dilatation.

Les premières présente l'avantage de se calculer aisément par formulation analytique, les dernières de court-circuiter tout à priori théorique de forme en présupposant seulement que deux chromatogrammes d'un même produit, présente l'un par rapport à l'autre des échelles de temps "en accordéon" (1PIII.4.) Ce présupposé impliquant malheureusement de pouvoir disposer de n-paraffines pures de référence obtenues dans les mêmes conditions que le gasoil.

En conséquence, le logiciel ELF-SPLINE a été conçu comme un outil expérimental pour répondre aux deux questions :

- 1. Peut-on faire un choix d'une modélisation, satisfaisant d'un point de vue qualitatif et quantitatif que ce soit pour la représentation des n-paraf-fines pures ou du gasoil ?
- 2. L'utilisation de la méthode d'Inf-Convolution apporte-t-elle un mieux par rapport à ELF-MOINS ?

# V.3. La structure du logiciel ELF-SPLINE

# V.3.1. Présentation générale

C'est un logiciel graphique, <u>conversationnel</u>, utilisant les fichiers et modules de ELF-MOINS ainsi qu'une bibliothèque de base centrée autour de EEE, EF, XEF.

Pour chaque n-paraffine pure, ou dans un gasoil il propose une approximation de sa richesse et du signal sous jacent pour

- 5 modélisations

- 2 critères de minimisation q=1 ou 2
- plusieurs options d'obtention : EEE, EF, XEF, fast.

Le jugement sur l'approximation trouvée tiendra compte

- 1. de la fidélité graphique entre  $\sigma$  et le déparaffiné ou signal sous-jacent qu'il est censé représenter ;
- 2. des valeurs Ener (montant du critère) et Air (richesse de la n-paraffine) exprimées si possibles par rapport à des valeurs de référence;
- 3. du montant jc du coût d'obtention.

Un exemple d'une telle approche est donné sur la figure 88.

### V.3.2. Implantation

ELF-SPLINE est constitué d'un ensemble de quatre programmes et d'une bibliothèque en Fortran 77. Il est actuellement disponible sur cassettes et ne peut tourner que sur la série A de la gamme d'ordinateur HP 1000. Une étapec d'optimisation est indispensable pour l'utiliser sur l'ordinateur de la série E/F de la même gamme, au laboratoire de chromatographie en phase gazeuse du CRES.

## V.3.3. REFSP: Stockage des modélisations

Le premier programme intervenant dans ELF-SPLINE est le programme ISONP de ELF-MOINS (1PIII.2) : il va permettre de construire deux fichiers d'informations de base :

NPG: sur les n-paraffines d'un chromatogramme CRG d'un gasoil.

NPP: sur les n-paraffines d'un chromatogramme CRP de référence d'un mélange des principales n-parffines rencontrées (en général C5-C40).

Disposant de NPP, REFSP va permettre alors de construire un fichier référence REF contenant tout ce qui est nécessaire au calcul, pour chaque n-paraffine, des profils possibles  $p(x,\alpha,\beta)$  des modélisations CD du chapitre II.

REF interviendra dans tous les calculs ultérieurs, à tous les niveaux : en particulier dans EEE, EF, XEF.

Nous renvoyons pour toute information complémentaire à VALERA GARCIA [11].

rapport à une drove posent sons le pir

· du modélisations

JOOL

Figure 88 Sortie-type de résultats.

### VI.3.4. &STOC, &MAPSP: Tracé de courbes de niveaux

&STOC est un programme auxilliaire de création d'un fichier de données pour courbes de niveaux sur un maillage  $65 \times 65$ . Il consiste en le calcul des 4225 estimations

Ener
$$(x_i,y_j)$$
, Air $(x_i,y_j)$ 

 $(x_i,y_j)$  représentant un noeud du maillage, Ener et Air les fonctions Energie et richesse en n-paraffine.

Les variables  $x_i, y_j$  représente pour la modélisation de Hougton les paramètres T et  $\alpha$  et pour les autres modélisations  $\alpha$  et  $\beta$  pour un x fixé.

Ce programme utilise un fichier d'information, ST, sur la modélisation, le critère de minimisation, l'encadrement choisi..., fichier créé dans un des programmes principaux de ELF-SPLINE par un menu, comme nous le verrons ultérieurement.

Toutes ces 4225 valeurs vont être traitées par un programme de courbe de niveaux sur l'ordinateur HP 3000 du CRES, &MAPSP, adaptation d'un programme réalisé par J.L FRIN du CRES.

## V.3.5. &FAST, &SPFAS: Etude des modélisations

Ces deux programmes permettent 1'un , &FAST pour les n-paraffines pures, 1'autre, &SPFAS pour les gasoils de tester les paramètres mis en jeu dans 1'Inf-Convolution Spline, et les modélisations entre elles. Les valeurs Eneref et Airef utilisées sont celles exposées en V.1.4. : on calcule en effet, dans &SPFAS, le déparaffiné corrigé obtenu par recalage local avec ELF-MOINS et 1'on compare ainsi les deux logiciels.

La caractéristique des deux programmes réside dans un jeu de menus permettant de choisir l'étude à faire sur la n-paraffine:

## Le menu numéro 1 proposé est le suivant

icarac fixe	comparaison	stoc	return	stop
0	1	2	3	4

- O permet de ne traiter qu'une modélisation particulière et renvoit au menu numéro 2
- 1 permet la comparaison pour des paramètres identiques des 5 modélisations il renvoit au menu numéro 3.
- 2 permet la création du fichier ST qu'on utilisera dans &STOC
- 3 renvoit à l'étude de la n-paraffine suivante
- 4 stoppe le programme.

Le menu numéro 2 sert à définir les paramètres pour une modélisation donnée

Spline	icarac	écran	précis	xopt	fast
q	ic	ie	1	2	3

L'opérateur, après avoir définit q,ic,ie, choisit l'une des trois options restantes.

q peut valoir 1 ou 2

ic est le code de la modélisation :

1	GAU	gaussien	$p(x,\alpha,\beta)$	
2	HOU	Houghton	p(T, α)	
3	SDG			
 4	EPH	contraction	p(x,α,β)	
 5	SP2	- dilatation (CD)	1 (11)	

ie vaut 1,0,-1 selon que l'on désire

- une réinitialisation de l'écran graphique (tracé du gasoil et du déparaffiné corrigé de ELF-MOINS) avec en surimpression en pointillé l'approximation obtenue.
- un tracé de sur l'éventuel graphique antérieur : cette option permet de visualiser sur un même dessin les de différentes modélisations.
- aucun tracé graphique : option utilisée pour des terminaux non graphiques.

L'option PRECIS demande à l'opérateur de fixer la valeur x du sommet ; on applique alors EF.

L'option XOPT fait référence à XEF, l'option FAST à l'utilisation de fast.

Le menu numéro 3 précise les paramètres pour la comparaison des modélisations.

Spline	Ecran	Précision/x	Fast
			<del></del>
q	ie	0	1

On choisit ici outre q et ie, l'option 0 analogue de l'option 2 du menu 2 l'option 1 analogue de l'option 3 du menu 2.

Après chaque exécution on retourne en menu 1 pour les tâches ultérieures.

**VI** 

LES PREMTERS RESULTATS

Ce dernier chapitre présente une étude comparative des paramètres de minimisation et des modélisations. On s'interressera d'abord au choix du critère de minimisation(VI.1.) . on comparera ensuite les trois modélisations CD faisant appel à un chromatogramme de référence (VI.2.); ce qui nous amènera à l'étude de la variation des profils de n-paraffines en fonction de la dilution (VI.3.). Nous étudierons ensuite les modélisations "théoriques" GAU et HOU (VI.4) en analysant pour GAU, modèle finalement retenu, les résultats obtenus par n-paraffine (VI.5). En conclusion une nouvelle approche du problème (VI.6) synthètisant ces premiers résultats sera proposée.

# VI.1. Choix du critère de minimisation

# VI.1.1. Les deux critères sur n-paraffines pures

Nous noterons par la suite YCTRE le chromatogramme des n-paraffines pures comprenant C5 à C26 et les paires de C28 à C40, obtenu dans ce que l'on appellera "conditions:standards".

Ce fichier YCIRE va servir à la construction du fichier référence STOC (le fichier REF par &REFSP (V.3.3.)).

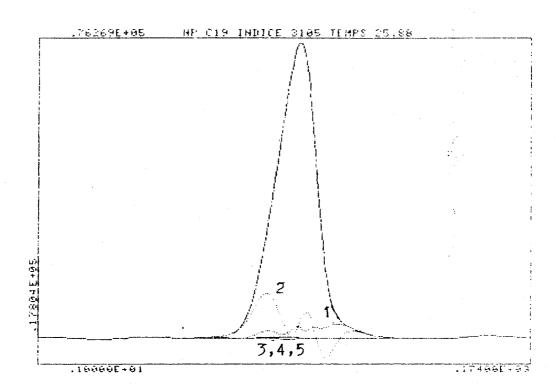
Nous avons testé les performances et la validité des techniques de minimisation du chapitre IV en appliquant, pour chaque n-paraffine de YCIRE, le programme &FAST à partir du fichier de référence STOC. On doit naturellement retrouver pour les modélisations 3,4,5 utilisant STOC, une adéquation complète entre n-paraffine et modèle.

La figure 89 illustre les résultats obtenus. On distingue nettement le groupe des modélisations 3,4,5 du groupe formé des modélisations 1,2 pour lesquelles les résultats sont moins bons.

La figure 90 compare les deux critères q=1 et q=2 sur la modélisation 5 (utilisant STOC) et sur la modélisation .

On trouve sur cette figure, en abscisse, les numéros de carbone, en ordonnée, les valeurs : Air/(100.Airef); Airef étant la surface totale sous le pic.

On notera les meilleurs résultats obtenus, dans presque tous les cas, par le critère q=1 .

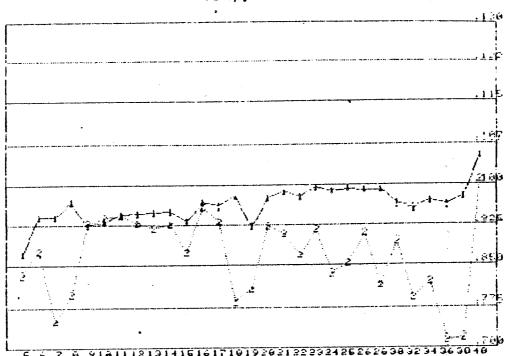


# PRECISION

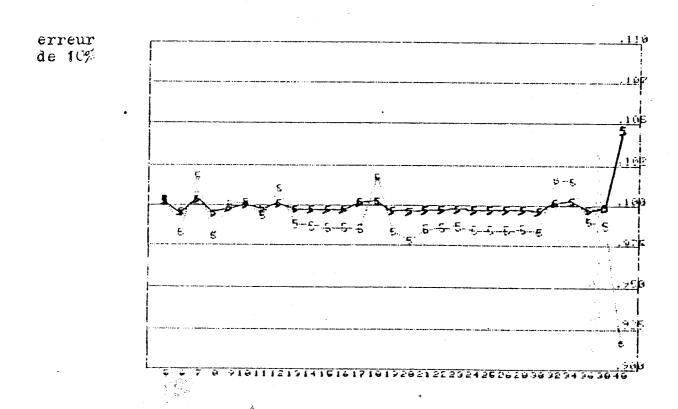
CGCE	KK X	ALPHA	EETA	ENER AIR	JC Project	
1 1 3 1 4 1 5 1 2 1		143.4450 .9987 1.0014 1.0014	41.6988 1.0042 .9943 .9943 3012.0000	.1834E+07 .6556E+05 .6994E+05 .7621E+05 .3255E+08	.9255E+00 .1005E+01 .1000E+01 .1000E+01 .8776E+00	117 165 163 143 46

Figure 89: les deux groupes (1,2) et (3,4,5)

erreur de 30%



YOIRE % STOO . CODE 1 . SPLINE 1 ET 2



YCIRE % STCC . CCDE 5 . SPLINE 1 (TRAIT FLEIN ) ET 2 ( FCINTILLE )

Figure 9p , Les erreurs pour les modélisations 1 et 5 .

#### VI.1.2. Les deux critères sur gasoil

On utilisera dans la suite, le chromatogramme du gasoil artificiel R708 présenté en 1PIV, qui nous a déjà servi à tester ELF-MOINS.

Les performances des deux critères sont visualisées sur les deux figures 91 et 92.

La figure 91 fait référence à C22 n-paraffine tout à fait classique dans un gasoil : c'est ce que l'on peut appeler une 'bonne' n-paraffine pour l'Inf-Convolution Spline compte-tenu de la régularité du déparaffiné.

On constate la plus grande régularité de  $\sigma_2$ , les moindres variations de  $\sigma_1$ .

La figure 92 met en évidence le phénomène suivant : le candidat  $\sigma_2$  projette, sous le pic de n-paraffine les tendances du déparaffiné de part et d'autre de celui-ci. Ce résultat est particulièrement néfasté ici puisque C27 est à l'état de trace en fin de gasoil : l'erreur induite est alors très importante sur la richesse estimée : 47% de plus que par ELF-MOINS.

Dans cette situation, la figure 93 montre que le critère q=1 s'adapte mieux en ce que le candidat  $\sigma_1$  est très proche d'une droite : la méthode revient à ignorer le déparaffiné sous la n-paraffine.

Ces trois figures appellent deux remarques :

- σ<sub>2</sub> apparait meilleur sur la figure 91 que le candidat proposé par ELF-MOINS. Ceci est encourageant pour l'application ultérieure de la méthode.
- 2. C27 sur les figures 92 et 93 n'a pas été analysée par les modélisations 3,4,5 : il est en effet très difficile d'obtenir les n-paraffines pures impaires à partir de C27. Ceci pose une première limitation à l'emploi d'une de ces trois modélisations.

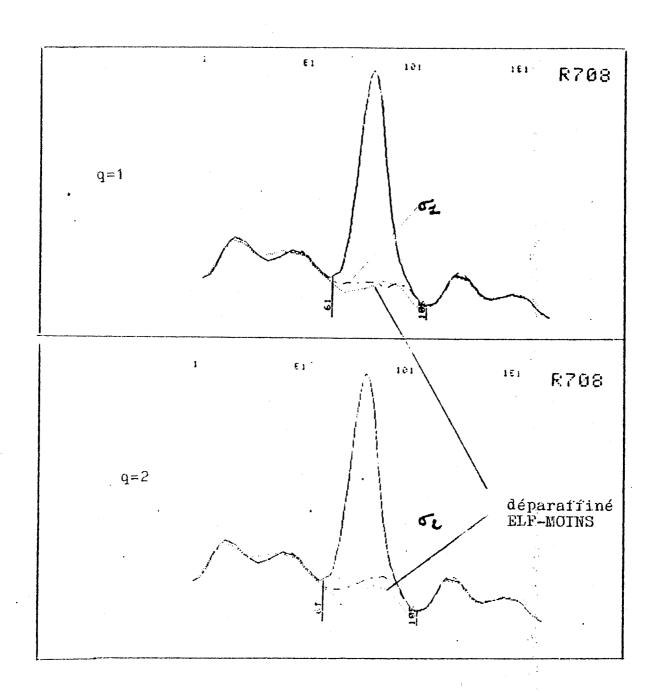
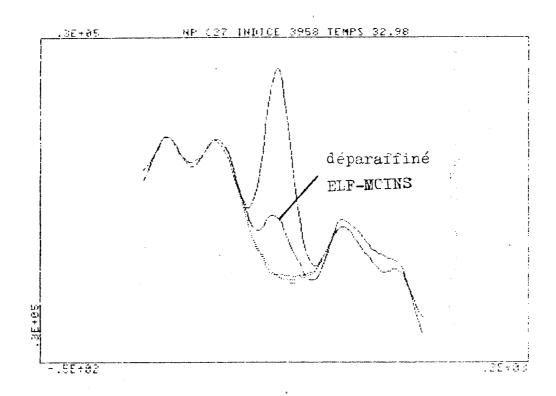


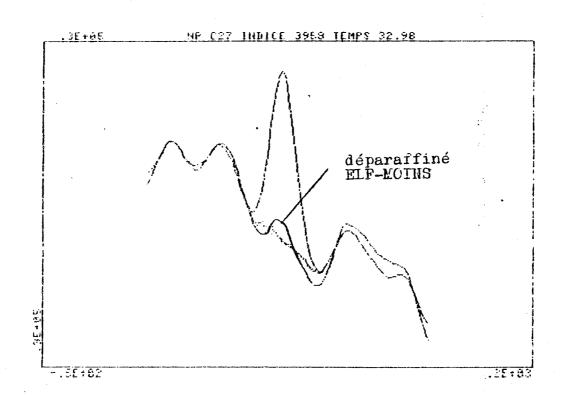
Figure 91 : critère q=1 et q=2 pour la modélisation 1 sur C22.



# FRECISION FAST

CODE	KK X	ALFHA	BETA	EMER AIR	JC ·	
1 2 2 2		.0217	89.2183 3891.0000 89.8638	.7648E+04 .7668E+04 .7748E+04	.1479E+01 .1465E+01 .1462E+01	201 86 21

Figure 92 : Modélisation 1 et 2 + option fast pour la modélisation 1. q=2 C27 dans R708



ECISI ST	ON				i				
CEDE	KK	Х	ALPHA	EETA	ENER	PIR	JC	***	
1 1 1	395	7.164 7.769 6.641	64,2802 0170 61,5712	67.8462 3891.0000 76.3880	.125.	5E+06 3E+06 0E+06	.10	145E+01 158E+01 175E+01	353 36 61

Figure 93 : Même situation que la figure 92 mais q=1

#### VI.1.3. Conclusions

Le critère q=1 favorise les constantes et les courbes "à faible dérivée". On l'utilisera de préférence lorsque une connaissance, à priori, du déparaffiné permettra de le juger "relativement plat" sous la n-paraffine. Ce sera le cas pour les n-paraffines pures.

Le critère q=2 priviliégie les courbes "régulières ou lisses" à faible dérivée seconde. Il s'appliquera de préférence sur les gasoils avec toutes les précautions nécessaires pour les n-paraffines à l'état de traces.

# VI.2. Les modélisations CD 3,4,5

#### VI.2.1. Les performances

Le cadre naturel de comparaison des performances des 3 modélisations CD utilisant le fichier référence REF va être celui des n-paraffines pures. L'étude se fera sur YCIRE, STOC, le critère q=1 et l'option précision/x.

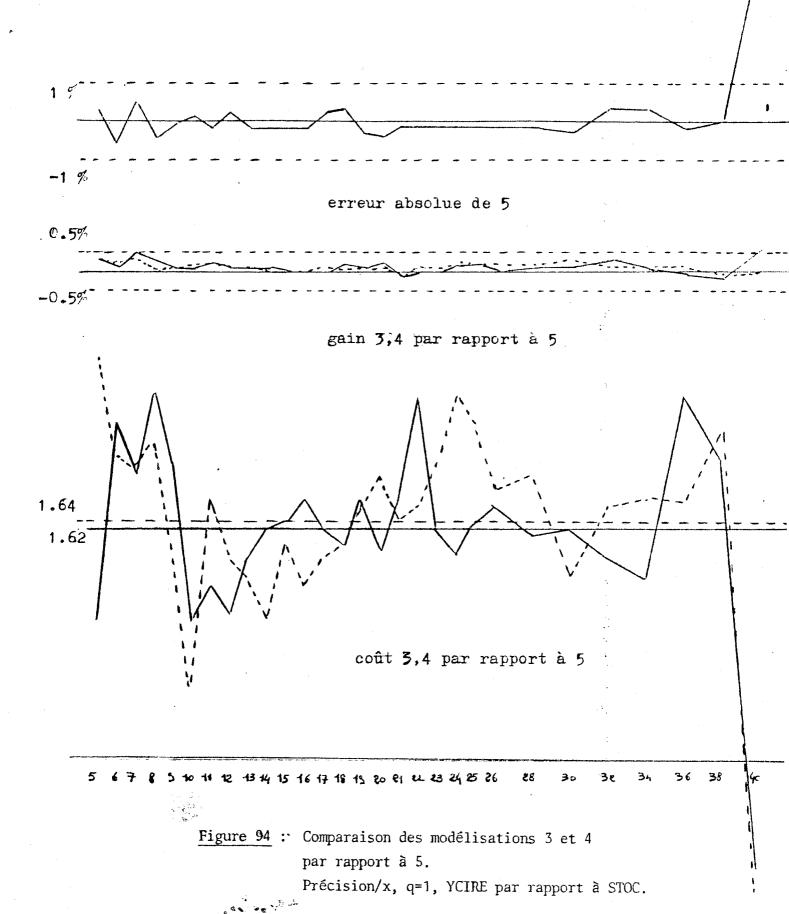
La figure 94 présente quatre séries de courbes :

- celle du haut donne pour la modélisation 5, prise comme référence, l'erreur faite sur Air par rapport à la surface vraie.
- sur les autres séries apparaissent les courbes des modélisations 3 (Traitplein) et 4 (pointillé) en référence à 5 :

De haut en bas sont présentés pour chaque n-paraffine :

- le gain de précision
- le rapport des coûts.

En abscisse sont indiqués les numéros de carbone des n-paraffines.



Les résultats moyens sont :

Modélisation	Gain en pourcentage pour la justesse par rapport à 5.	Pourcentage de calcul supplémentaire par rapport à 5.
3	+0,12	62
4	+0,09	64

La brusque chute du rapport des coûts en C40 est due à la largeur très grande du pic concerné : l'intervalle d'encadrement des x est plus large, ce qui semble posé des problèmes dans l'estimation des points de départ  $\alpha_0$  et  $\alpha_0$  par Newton pour la modélisation 5, au voisinage des points extrêmes et donc accroît les calculs pour tendre vers la solution.

La modélisation 5 apparaît donc grâce à l'utilisation d'une stratégie de minimisation par Newton, comme nettement plus avantageuse que les deux autres pour lesquelles le coût est 60% supérieur pour un gain en justesse dérisoire.

#### VI.2.2. Les résultats sur gasoil.

En fait, l'étude de VI.2.1., si elle nous renseigne sur le comportement numérique des techniques de minimisation pour les 3 modélisations, ne nous permet pas de privilégier l'une ou l'autre : la figure 95 nous montre ce qu'il se passe lorsque on les applique sur le gasoil R708.

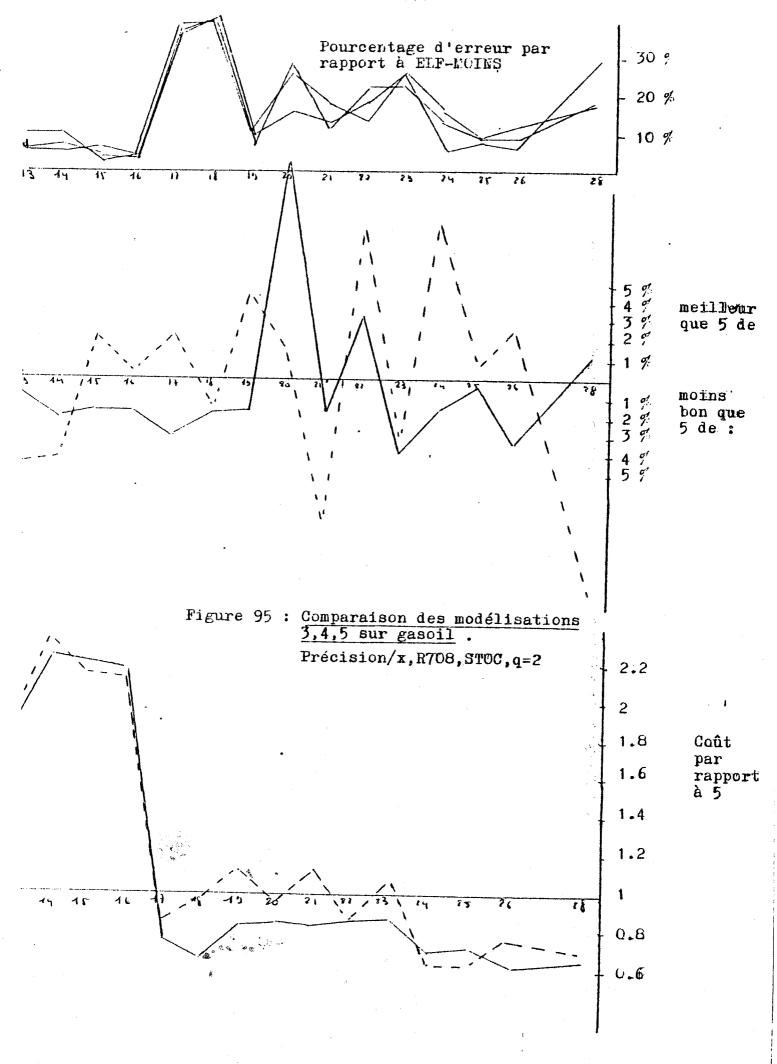
Les trois séries de courbes présentées correspondent à celles de la figure 94 : sur les deux séries du bas la modélisation 4 apparaît en pointillé, la 3 en trait plein.

Le gasoil testé est R708, l'option Précision/x, le critère de minimisation q=2, le fichier référence STOC. La n-paraffine C27 n'a pas été traitée : il est très difficile d'obtenir les n-paraffines pures impaires à partir de C27.

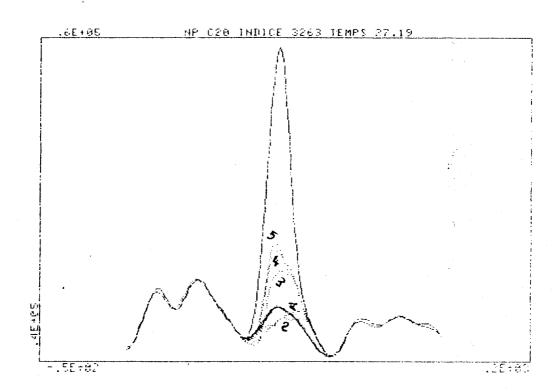
La série de courbes du haut montre une erreur importante pour les trois modélisations par rapport à l'estimation ELF-MOINS. Si l'on ne tient pas compte des résultats particuliers pour C17, C18, C28 nous obtenons une erreur moyenne donnée dans le tableau ci-dessous :

Modélisation	pourcentage erreur
3	10,71
. 4	10.97
5	10.93

Les trois modélisations restent donc dans les mêmes valeurs moyennes (importantes) de pourcentage d'erreur. Elles se comportent individuellement de façon fort différentes comme le montre la deuxième série de courbes. En particulier pour C20 la figure 96 montre qu'en fait, le profil de C20 dans R708 ne correspond pas du tout à celles-çix.



Enfin, la comparaison des coûts n'avantage pas ici la modélisation 5, excepté pour les premières n-paraffines, pour lesquelles, d'ailleurs l'approximation est meilleure.



#### FRECISION

CODE	. 1	KK X	ALFHA	BETA	ENER PIR	JC .	
1 2 2 4 5 2 2 2		. 87.476 87.000 87.857 87.761 3262.378	83.1451 .6265 .6188 .6174 .0231	67.6021 1.2963 1.2318 1.2169 3175.0000	.1271E+01 .3508E+01 .4038E+01 .4582E+01 .1452E+01	.1020E+01 .8350E+00 .7353E+00 .7294E+00 .1025E+01	139 285 229 335 96

Figure 96 : La mauvais représentation de C20 dans R708 par les modélisations 3,4,5.

#### VI.2.3. Premières conclusions

Les résultats que nous avons exposés tendent à montrer, et l'expérience pratique acquise va dans le même sens, que les modélisations 3,4,5 ne peuvent être utilisées que lorsqu'un chromatogramme des n-paraffines pures a été obtenu en même temps et dans les mêmes conditions que le chromatogramme du gasoil étudié.

Dans ce cas la modélisation 5 apparaît plus performante : les coûts sont divisés par deux pour une justesse de même ordre. Malgré tout , son utilisation présente deux inconvénients : on ne peut l'appliquer aux n-paraffines impaires à partir de C27 et l'on a, en fait, aucune garantie sur la validité de son emploi sur toutes les n-paraffines du gasoil.

## VI.3. Profil des n-paraffines et dilution

& C. V. V.

#### VI.3.1. Présentation

Nous venons de voir, en conclusion de VI.2, l'attention particulière à porter sur les conditions d'analyse des n-paraffines pures, pour avoir des modèles de référence pour les n-paraffines du gasoil qui soient "convenables".

Nous étudions ici l'es variations dans le profil d'une n-paraffine pure apportées par sa dilution dans un solvant : cette étude se rapporte à notre problème: puisque les gasoils sont en général dilués avant chromatographie.

ELF-MOINS a montré qu'une grosse partie des différences entre deux chromatogrammes d'un même produit, avec ou sans solvant, s'explique par une double transformation : affine pour la réponse linéaire (1PIII.4) et d'échelle de temps (contraction-dilatations locales).

Les modélisations CD les prennent en compte et doivent permettre de juger de quelle façon les variations de profils dues à la dilution se réduisent à ces deux transformations.

#### VI.3.2. Les données

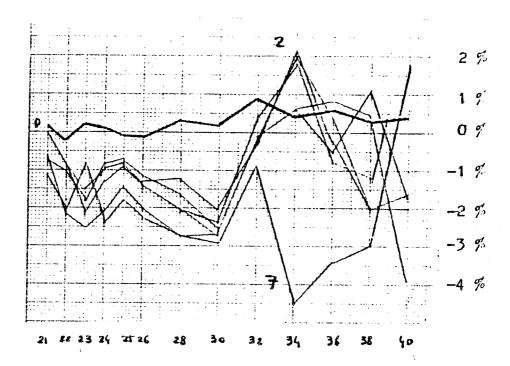
Nous introduirons les chromatogrammes des n-paraffines pures (C21 à C26 et les paires C28 à C40), obtenus dans les mêmes conditions, à la dilution près dans un solvant, donnés dans le tableau suivant :

Nom	Taux de	dilution	Numéro rep	ère
	<b>3</b>		graphique	1
Ci208	0		٥	
Ci207	10	·	0 1	
Ci206	20		2	
Ci205	30		3	
Ci204	50		4	
Ci203	70		. 5	
Ci202	80		6	:
Ci201	90		7	

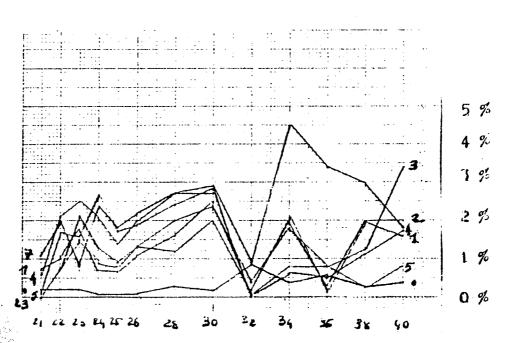
Ci208 traité par &REFSP donne le fichier référence STOC8 qui nous servira pour les modélisations 3,4,5.

On applique &FAST à chacun des Ci20X, en utilisant les options Précision/x et q=1 et les deux modélisations 1 et 5.

Les résultats sont visualisés sur les figures 97-98-99.



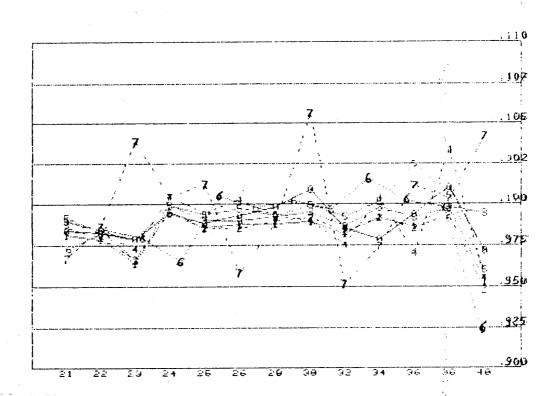
Erreur avec signe



nb de carbone

Erreur en valeur absolue

Figure 97: Dilution . Modélisation 5 q=1 . Précision/x



 $\underline{Figure~98}$  : Influence concentration . code 1 . Spline 1.

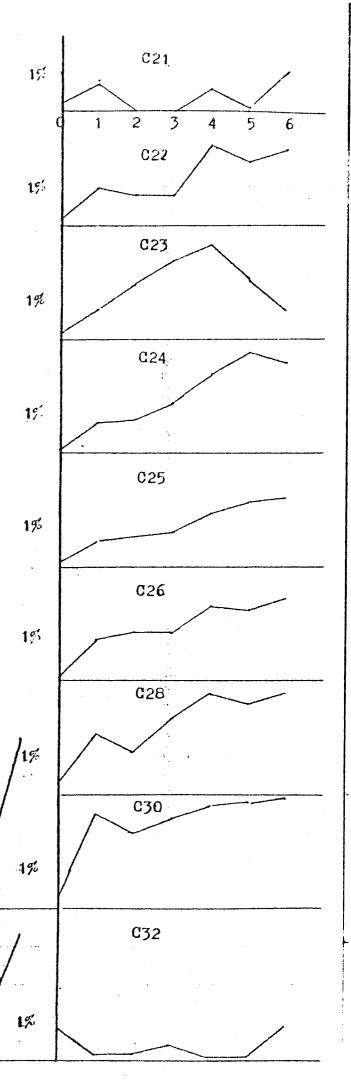
Figure 99 : Modélisation 5. Précision/x q=1. Influence de la dilution (0 à 7) sur la surface de chaque n-paraffine C21 à C40. Les erreurs sont données en absolu (voir figure 97) en abscisse : la dilution, en ordonnée l'erreur.

C34

C36

**C**38

C40



#### VI.3.3. Commentaires

A part pour C40 et la dilution à 90% (n°7) les modélisations CD présentent une permanence de forme à 3% près. Ce résultat est encourageant et va, pour la modélisation 5 à l'encontre des conclusions pessimistes concernant son utilisation de VI.2.

On notera malgré tout que :

- 1. Les conditions opératoires ont été contrôlées de près, de sorte que seul le facteur dilution intervienne.
- 2. Le critère choisi q=1 est particulièrement performant pour les n-paraffines pures : nous donnons en figure 100 un exemple illustrant les piètres performances du critère q=2. Elles s'expliquent par la très faible hauteur des pics de n-paraffines, écrasés par la présence du solvant : leur énergie très faible rend l'Infconvolution Spline plus sujette à erreur (voir II.3.2.).

### VI.3.4. Le cas de la modélisation de Houghton

Les résultats obtenus sont très moyens (figure 101), l'erreur se situant dans les cas favorables dans les 10%. On note toutefois (figure 102) qu'une faible dilution améliore la forme des pics, au sens de Houghton une dilution plus importante perturbe de nouveau les résultats.

#### VI.3.5. Conclusion

On peut donc envisager l'utilisation des modélisations CD sur gasoil, en prenant soin, isi l'on utilise la modélisation 5, d'effectuer une chromatographie d'un mélange suffisamment large de n-paraffines pures dans les mêmes conditions que la chromatographie du gasoil, lequel gasoil pouvant être dilué dans un solvant dans des limites raisonnables.

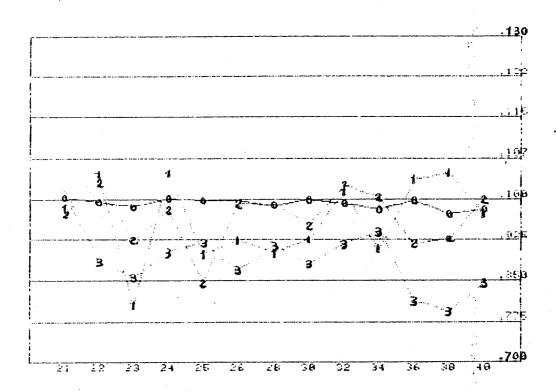


Figure 100 : Modélisation 1 . Dilution 0 à 4

Précision/x q=2.

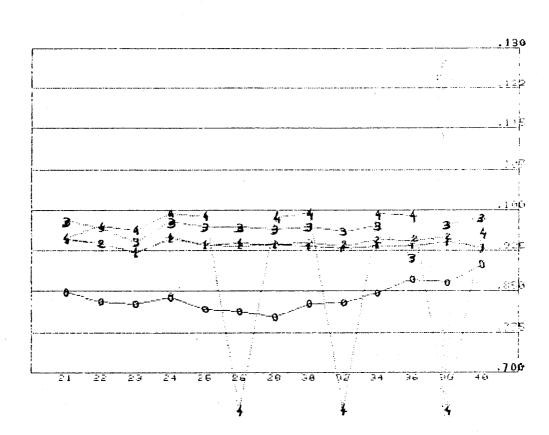
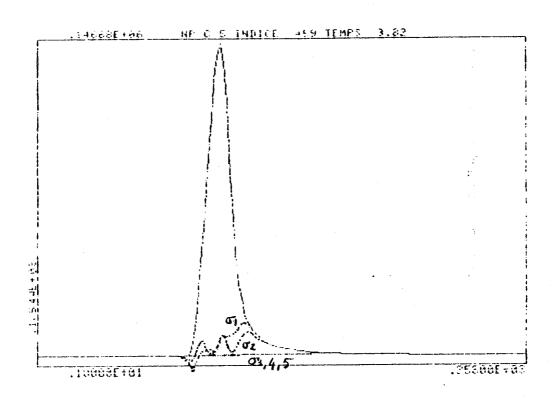


Figure 101 : Modélisation 2 . Dilution 0 à 4 Précision/x q=1.



CI	EICh							•	• •	
Ci	LEE	ЕK	Х	ALFHA	EETA	ENER	AIR	JO		
10452	1 1 1		96.900 97.025 97.025 97.025 458.651	80.9378 .9925 1.0014 .9964	51.7124 1 1.0014 .9985 1.0031 862.0000	. 7150 . 7938 . 1679	2E+08 DE+05 BE+05 BE+06 BE+08	. 11	741E+00 000E+01 001E+01 000E+01 895E+00	117 133 211 141 56

Figure 102 : C5 quasi-triangulaire

1.

\*

ite a

٠

### VI.4. Les modélisations théoriques : GAU et HOU

#### VI.4.1. Présentation

Nous avons jusqu'à présent répertorier la modélisation 1 (GAU) parmi les modélisations CD. Elle se rapproche de HOU en ce sens qu'elle s'obtient par calcul sans référence à de quelconques profils réels. Nous montrons que si ces deux modélisations diffèrent pour représenter les n-paraffines pures, elles sont très proches lorsque utilisées sur gasoil.

#### VI.4.2. Représentation des n-paraffines pures par GAU

Un bref coup d'oeil sur le graphique supérieur de la figure 90 montre que la modélisation représente facilement les n-paraffines dans une limite de 5 à 8 % près en surface. Un examen détaillé permet de distinguer deux familles : celle des carbones extrêmes : C5 à C10 de profils quasi triangulaire (figure 102) dur reste. La première famille correspond à des n-paraffines sorties très tôt de la colonne de chromatographie et p'ayant été que peu affectées par la diffusion. Il est naturel d'obtenir dans ce cas des mauvaises représentations par un gaussienne. Celles-ci s'améliorent avec les nombres de carbone à cause de la diffusion plus grande due à un séjour plus dong.

Si l'on obtient malgré tout un résultat acceptable en surface, la représentation de la ligne de base sous le pic reste perturbée : la raison en est la suivante : le pic gaussien croît trop vite de sa valeur nulle à sa valeur maximale : c'est particulièrement visible si l'on trace en surimpression sur la n-paraffine le modèle gaussien censé la représenter (figure 103-104).

pic numero 5 carbone 15 indice 1301 sommet 95330.0 modelisation hauteur centre ecarts gauche-droite 94885.00 1302.001022.20 32.70 aire relle 0.309891E+07 aire modele 0.316782E+07 POURCENTAGE ERREUR SURFACE 2.22

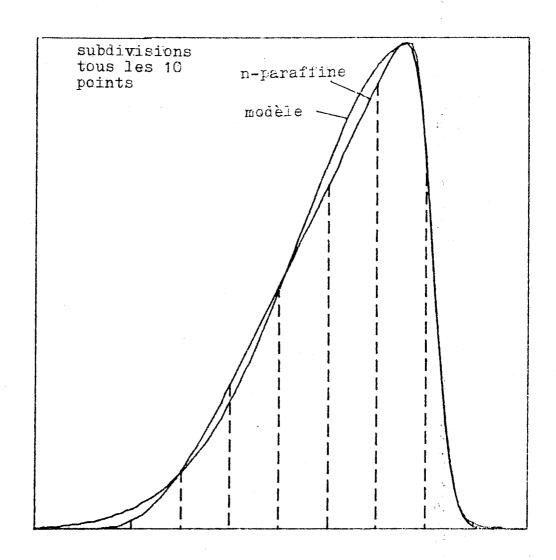


Figure 103 : C15 et sa représentation gaussienne (qui creît trop vite)

pic numero 20 carbone 30 indice 3949 sommet 7670.0 . modelisation hauteur centre ecarts gauche-droite 7254.91 3949.14 200.41 138.77 aire relle 0.166575E+06 aire modele 0.166708E+06 POURCENTAGE ERREUR SURFACE 0.08

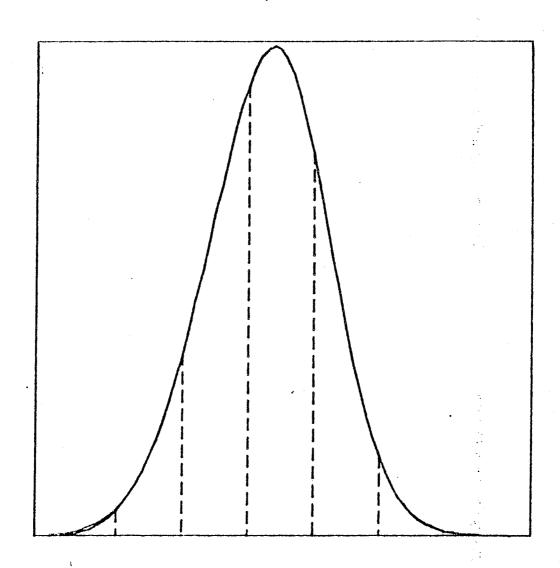


Figure 104: C20 représentée presque parfaitement par son modèle gaussien.

# VI.4.3. Représentation des n-paraffines pures par HOU

Les résultats sur YCIRE:

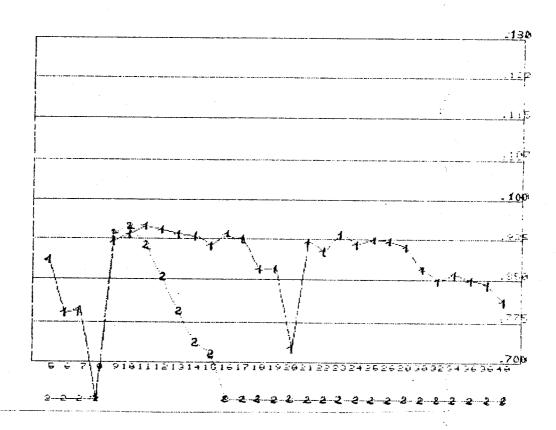


Figure 105 : YCIRE % STOC . CODE 2 . SPLINE 1 et 2

montrent que l'erreur la plus faible dépasse 6%, l'erreur moyenne se situant vers les 15% (voir d'un point de vue qualitatif les figures 86-87-102).

Deux raisons peuvent expliquer ces mauvais résultats.

Une raison d'ordre chimique : la formulation "idéale" de Houghton ne représente que de très loin la réalité quand aux hypothèses physiques sur les conditions de chromatographie.

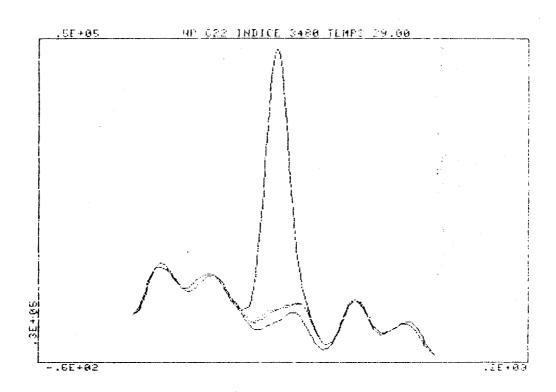
Une raison d'ordre numérique : la mauvaise décomposition du pic de Houghton pour économiser un paramètre (apparemment les résultats sur gasoils infirme cette hypothèse).

# VI.4.4. Précision/x et fast pour GAU sur gasoils

Nous avons montré en V.1.5 comment l'introduction d'une option fast améliorait le temps de calcul sans pour autant provoquer une perte de précision sur l'évaluation de la richesse en n-paraffine. La comparaison systèmatique des options fast et Précision/x pour GAU sur R708 le confirme largement (figures 106-107) : le rapport des coûts est de 1 à 10 pour une différence d'évaluation inférieure à 1%.

# VI.4.5. Les deux modélisations sur gasoil

Curieusement, la modélisation de Houghton, inapropriée pour les n-paraffines pures, se comporte de façon similaire a GAU sur le gasoil R708. L'explication la plus raisonnable étant que nous nous approchons sur ce gasoil des conditions chimiques adéquates pour celle-ci. La figure 106 est un exemple parmi d'autres de la similitude entre les deux modélisations. On constate un rapport des coûts de 1 à 5 entre HOU et GAU/fast.



# PRECISION FAST

CO	DE	KK	Χ	ALPHA	EETA	ENER AIR	uC :	
							.9 <b>0</b> 02E+00 .8 <b>97</b> 7£+00	

Figure 106 : Précision/x et fast pour GAU et q=2 sur C22.

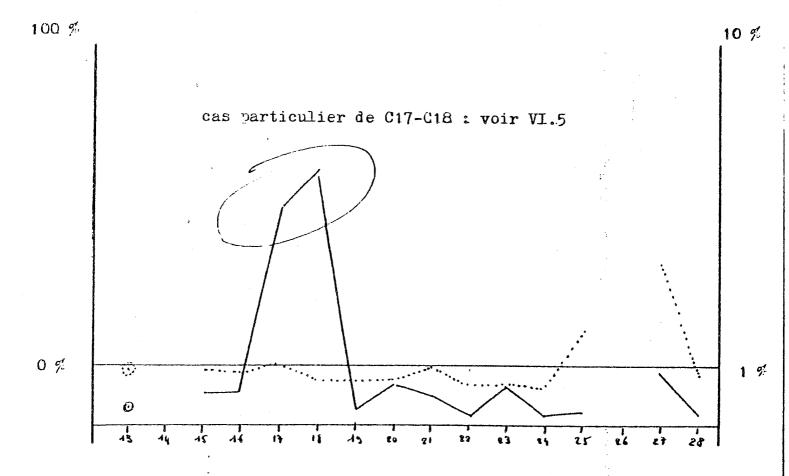


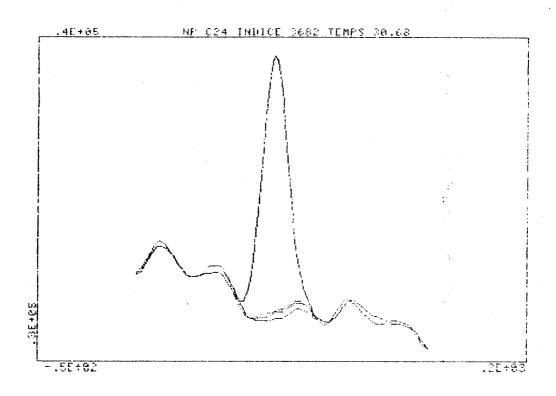
Figure 107: Comparaison Précision/x et fast pour GAU, q=2, R708.

Echelle de gauche : coût de fast en pourcentage du coût de Précision/x (courbe de pointillé).

Echelle de droite : différence entre pourcentage, par rapport à ELF-MOINS,

entre les deux options (courbe en trait plein).

En abscisse : les nombres de carbone.



# PRECISION FAST

ĊŰ	DDE	KK X	ALPHA	EETA	ENER	AIR	JC 🖟	
1	2	11.013	79.8905 80.6407	78.8907 78.1817	.1144E .1168E	+01	.9545E+00 .9537E+00	161 17
2	2	3681.880	.0216	3611.0000	.1141E	+01	.9546E+00	91

Figure 108 : Comparaisons HOU et GAU R708 q=2.

#### VI.4.6. Conclusions

Nous discuterons de la justesse des résultats pour GAU dans le paragraphe suivant.

Nous insisterons ici sur deux points :

- 1. La modélisation GAU avec l'option fast s'avère meilleure pour représenter les n-paraffines que HOU d'un point de vue coût bien que les deux modélisations soient très proches.
- 2. Les caractéristiques de comportement de la modélisation GAU sur les nparaffines (montée trop raide du pic) nous poussent à proposer une autre modélisation, sorte de compromis entre GAU et HOU, pour amortir la dynamique du pic :

$$p(x, \mathbf{a}, \mathbf{b}, t) = \begin{cases} \exp(-(x-t)^2/\mathbf{a}t) & t \leq x \\ \exp(-(x-t)^2/\mathbf{b}t) & t \geq x \end{cases}$$

Celle-ci pouvant facilement être intégrée dans le logiciel ELF-SPLINE.

VI.5. Les résultats de GAU , sur gasoil, par n-paraffine

## VI.5.1. Considérations d'ensemble

Une comparaison brute des résultats de GAU option fast, q=2 sur le gasoil R708 avec les résultats obtenus par ELF-MOINS est donnée sur la figure 110  $\rlap/$ 

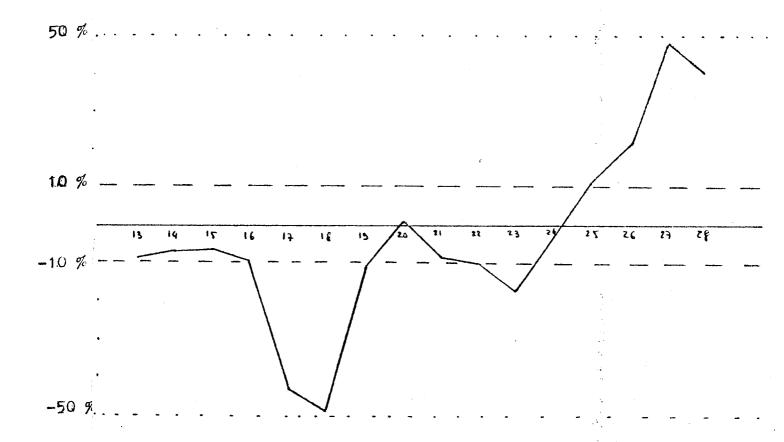
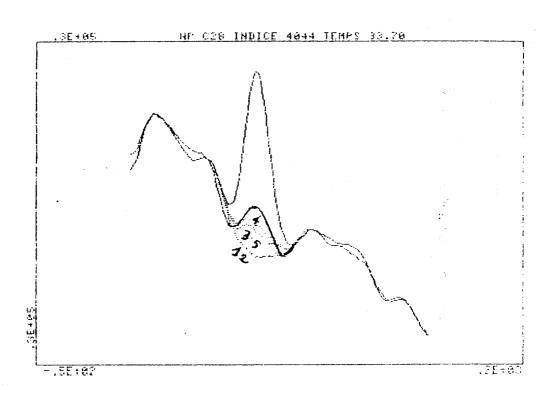


Figure 110: GAU-Fast q=2 R708 - Erreur sur l'évaluation de la surface par rapport à ELF-MOINS.

6 des 16 n-paraffines (40%) présentent une erreur nettement supérieure à 10% : C17, C18 à cause des alcanes sous-jacents, C23 et les n-paraffines à l'état de trace : C26, C27, C28.

#### VI.5.2. Présence d'un pic sous-jacent

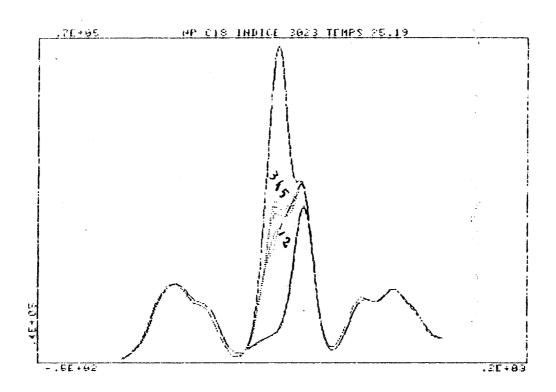
La méthode employée, qui minimise la signal sous le pic, intègre trop ou trop peu un éventuel pic parasite selon qu'il se situe sous la n-paraffine sans décalage de son sommet (figure 111) ou qu'il émerge suffisamment à droite ou à gauche par rapport à la n-paraffine (figure 112 - pic important sous C18 et figure 113 -petit pic bien à droite de C13).



					5 5 5 7 7 5	
FAST	(	AFFROXIMATION	- FER	1:11	11811111	)

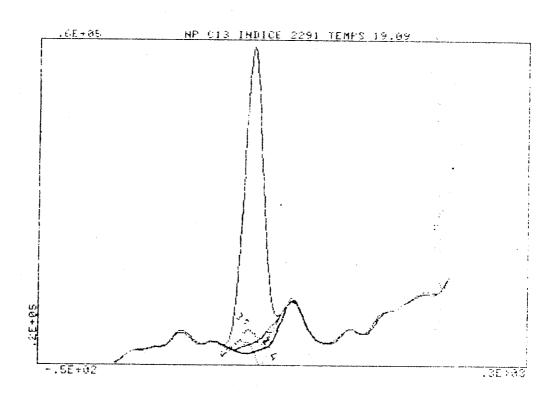
CC	DDE	KK X	ALPHA	EETA	EMER AIR	JC 🚊	
1	2	68.826	80.4132	92.8989	.4852E+04	.1402E+01	21
3	2	68.826	.6870	1.2945	.6556E+04	.1183E+01	37
4	2	68.826	.6515	1.3021	.6448E+04	.1107E+01	57
5	2	68.826	.6854	1.2953	.6524E+04	.1181E+01	55
2	2	4043.944	.0212	3975.0000	.4908E+04	.1391E+01	81

figure 111: Le pic directement sous la n-paraffine est absorbé



15	1								
C	CCE	KK X	ALFFA	EETA	ENER	PIR	JC	•	
j	22222	97.059 97.059 97.059 97.059 3022.659	.6698. 16839. 16830.	38.7323 .9429 .9009 .9671 2926.0000	.115 .119 .114	1E+00 9E+01 7E+01 2E+01 8E+01	.46 .44 .49	65E+00 71E+00 85E+00 63E+00 83E+00	25 49 35 33 76

Figure 112 : Fort pic décalé sous C18 une partie de C18 n'est pas prise en compte pour "lisser" le signal sous jacent.



***		_	_
L	1	C	Ŧ
•	r	٦,	

COD	Ε	KK X	ALPHA	EETA	EMER AIR	JC }	
5	22222	90.886 90.886 90.866 90.886 2290.712	72.3834 .8260 .8508 .8267 .0285	58.6407 1.0514 1.1114 1.0537 2200.0000	.1044E+01 .1915E+01 .2809E+01 .1873E+01 .1466E+01	.9293E+00 .9172E+00 .1021E+01 .9208E+00 .9304E+00	17 55 25 - 101

Figure 113 : Petit pic à droite de C13 le signal sous-jacent est "trop lissé" mais l'erreur est moins marquée.

#### VI.5.3. Détection des pics secondaires

Nous disposons de deux moyens permettant de détecter l'interférence d'un pic secondaire sous la n-paraffine :

- 1. connaissance chimique à priori (alcanes sous C17-C18)
- 2. examen à postériori du signal déparaffiné  $\sigma_2$  obtenu par Infconvolution  $\text{S}_{D}^{\, \mathrm{o}} \text{line}$  :

Les effets du pic secondaire vont se traduire par un déséquilibre marqué sur  $\sigma_2$  comme sur la figure 114

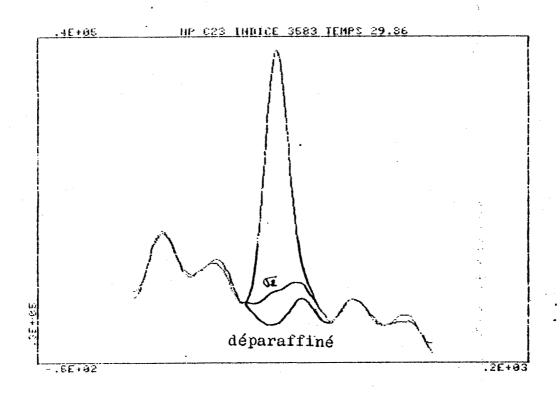


Figure 114 : Détection à postériori des pics parasites par 1'allure  $\frac{\text{de }\sigma_2}{}$ .

#### VI.5.4. Une solution envisageable

Les algorithmes du chapitre IV prennent en compte pour les modélisations CD les trois paramètres  $x,\alpha,\beta$ . L'option fast, en fixant x réduit énormément les calculs.

Sous l'hypothèse vraisemblable suivante :

"Deux pics voisins se décrivent par les mêmes  $\alpha$  et  $\beta$  ".

On peut envisager la prise en compte dans le gasoil des deux pics :  $\mathbf{p}_0$  représentant la n-paraffine ,  $\mathbf{p}_1$  un pic parallèle.

La décomposition étant alors :

$$f = f_b + \lambda_0 p_0 + \lambda_1 p_1$$
 $p_0$  de sommet  $x_f$  connu d'écarts  $\alpha$ ,  $\beta$  inconnus  $p_1$  de sommet  $x_f + \xi$  de mêmes écarts.

f représent le gasoil,  $f_b$  le déparaffiné sans le pic parasité.

On retombe alors sur un problème de minimisation à trois variables  $\xi$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  pour lequel nous disposons déjà des algorithmes de résolution (voir chapitre IV et particulièrement les algorithmes pour Houghton prenant en compte deux pics).

En pratique, une première application du sous-programme EF permettrait de situer au vue de  $\sigma_2$  la région de variation de  $\xi$ , dont l'encadrement pourrait être facilement fixé par curseur graphique.

Cette solution devrait permettre d'améliorer notablement la justesse de la méthode.

## VI.5.6. Les n-paraffines à l'état de trace

Nous avons déjà rencontré (VI.1.) le problème posé par les n-paraffines à l'état de trace : l'erreur est difficilement controllable, l'énergie (pour q=2) du pic étant de l'ordre du déparaffiné. L'utilisation du critère q=1 est une première réponse, mais des études restent à faire pour déterminer si des critères de minimisation particuliers peuvent être mis en evidence.

# VI.6. Premières conclusions

Les premiers résultats obtenus permettent de faire un tri parmi les modélisations proposées.

Deux peuvent être retenues : la modélisation 5 , utilisant des profils de n-paraffines pures de référence et la modélisation 1.

La première est à conserver pour plusieurs raisons : elle réalise le meilleur rapport coût/justesse parmi les modélisations 3,4,5 ; les études sur la variation de profil avec la dilution tendent à montrer que, sous réserve de dilution dans des proportions "convenables", les profils des n-paraffines se correspondent bien, entre deux chromatogrammes, l'un de gasoil, l'autre de n-paraffines pures de référence réalisés dans les mêmes conditions opératoires, d'un point de vue contraction-dilatation ; enfin car l'on ne peut pas écarter si vite cette approche par référence, sans avoir fait suffisamment d'expérimentation.

La deuxième apparait la plus performante : l'obtention du modèle est facile les paramètres  $x,\alpha,\beta$  sont aisément maitrisables d'un point de vue numérique : les résultats sont bons et certainement améliorables par modification du modèle pour aplanir la dynamique de son profil (voir VI.4.6) . Elle n'utilise pas, de plus, des profils de référence déjà existants, ce qui présent l'avantage de diminuer les stockages d'information sur disques et d'accroitre la rapidité des programmes existant.

Les options de minimisation peuvent être également bien définies : pour les n-paraffines pures on utilisera Précision/x et le critère q=1, pour les gasoils l'option fast et le critère q=2.

4 6

Ceci accroît notablement la vitesse de traitement ; ce qui permet d'envisager la recherche interactive de pics secondaires qui améliorera dans la majeure partie des cas la justesse obtenue.

Nous pouvons d'ores et déjà considérer la méthode comme présentant par rapport à ELF-MOINS une erreur de 10% dans 60% des cas rencontrés. Ceci rend la méthode viable et justifie des recherches ultérieures :

Celles-ci doivent se continuer dans trois directions :

Il faut au niveau de la programmation, simplifier ELF-SPLINE: deux modélisations sont à conserver sur les cinq; pour l'amener à être opérationnel, la réalisation des algorithmes de prise en compte des pics secondaires à partir des algorithmes déjà existant, est un des premiers travaux à entreprendre; en parallèle, l'amélioration des programmes de base existants (calcul de fonction spline...) devra permettre de gagner un temps non négligeable: plus de 60% du temps CPU d'éxecution est consacré à l'évaluation des fonctions Spline.

Toute une série d'expérimentation est à planifier ; cela devrait permettre de préciser statistiquement la fréquence des profils des n-paraffines et les valeurs des paramètres mis en jeu.

Enfin, il faut d'un point de vue mathématique, oeuvrer à la lumière de ces premiers résultats, à la définition de critères ad-hoc de minimisation pour les cas difficiles : paraffines à l'état de trace...

2 P 5. 27 5. 

BIBLIGRAPHIE

- (1). CEA . Optimisation-Théories et algorithmes. Dunod 1971.
- (2). HOUGHTON. J. of Chrom. (19964) 15.5
- (3). JCUSSELIN MASSOT. Chromatographie isotopique. Tome 1 SNPA Groupe de Technologie.
- (4) . KALINICHEV . PRONIN . CHMUTOV . GORYACHEVA . Theory of non linear frontal chromatography . J of Chrom. 152 (1978) 311-322 .
- (5). LAURENT . Approximation et optimisation . Hermann 1972 .
- (6). LAURENT. Inf-convolution spline pour l'approximation de données discontinues.
  Rapport de recherche IMAG nº 270 Mai 1981.
- (7). SMIT. System theory in analytical chemistry. Some applications to chromatography and titrimetry. Academisch proefschrift. Amsterdam 1981.
- (8). UTRERAS. Obtention des ordres de convergence des fonctions spline avec contraintes. Séminaire Analyse Numérique IMAG nº 378 Février 1982.
- (69) . VALERA GARCIA . Fonctions spline avec pics . Rapport DEA Analyse numérique IMAG Juin 1981.
- ( 10) . VALERA GARCTA . Elf-Moins manuel d'utilisation . Rapport interne Elf Solaize . 1983 .
- (11) . VALERA GARCIA . Elf-Spline manuel d'utilisation . Rapport interne Elf Solaize . 1984 .

( 12) YEROSHENKOVA . VOLKOV . SAKODYNSKY .
Influence of sorption effect on the shape of chromatographic elution curves .
Karpov Thistitue of Physical Chemistry . Moscow .1979 .

# DERNIERE PAGE D'UNE THESE

# <u> 3È CYCLE, DOCTEUR INGÉNIEUR OU UNIVERSITÉ</u>

Vu les dispositions de l'arrêté	du 16 avril 1974,
Vu les rapports de M. C. P. J. I	LAURENT
М	*******
M. NALERA GARCIA DOM	niel est autoris
à présenter une thèse en vue de . M. Human fue. Applifuer.	l'obtention du grade de DOCTEUR
• ·	Grenoble, le <b>11 OCT</b> . 1984
Président du Juax	Le Président de l'Université Scientifique et Médicale
FROBER _	M. TANCHE
F. ROBERT	M. TANCHE  M. TANCHE  M. TANCHE