



Développement d'une vanne d'injection de liquide pour l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et ses applications dans le domaine du raffinage : étude du comportement et apport des colonnes monolithiques courtes pour la chromatographie en phase gazeuse haute pression

Adrien Maniquet

► To cite this version:

Adrien Maniquet. Développement d'une vanne d'injection de liquide pour l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et ses applications dans le domaine du raffinage : étude du comportement et apport des colonnes monolithiques courtes pour la chromatographie en phase gazeuse haute pression. Chimie analytique. Université de Lyon, 2016. Français. NNT : 2016LYSE1336 . tel-01474848

HAL Id: tel-01474848

<https://theses.hal.science/tel-01474848>

Submitted on 23 Feb 2017

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.



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1336

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale ED 206
École Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie Analytique – Analyse Industrielle
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 14/12/2016, par :
Adrien Maniquet

**Développement d'une vanne d'injection de liquide pour
l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse
et applications dans le domaine du raffinage**

**Étude du comportement et apport des colonnes
monolithiques courtes pour la chromatographie en phase
gazeuse haute pression**

Devant le jury composé de :

Tayakout, Mélaz	Professeur, Université de Lyon	Présidente
Cardinaël, Pascal	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
Thiébaud, Didier	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Courtiade, Marion	Ingénieur-Docteur, TOTAL	Examinatrice
Randon, Jérôme	Professeur, Université de Lyon	Directeur de thèse
Baco-Antoniali, Franck	Ingénieur-Docteur, IFPEN	Co-encadrant
Cozic, Ronan	Ingénieur-Docteur, SRA Instruments	Membre invité
Souchon, Vincent	Ingénieur-Docteur, IFPEN	Membre invité



N°d'ordre NNT : 2016LYSE1336

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale ED 206
École Doctorale de Chimie de Lyon

Spécialité de doctorat : Chimie Analytique – Analyse Industrielle
Discipline : Chimie

Soutenue publiquement le 14/12/2016, par :
Adrien Maniquet

**Développement d'une vanne d'injection de liquide pour
l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse
et applications dans le domaine du raffinage**

**Étude du comportement et apport des colonnes
monolithiques courtes pour la chromatographie en phase
gazeuse haute pression**

Devant le jury composé de :

Tayakout, Mélaz	Professeur, Université de Lyon	Présidente
Cardinaël, Pascal	Professeur, Université de Rouen	Rapporteur
Thiébaud, Didier	Directeur de recherche, CNRS	Rapporteur
Courtiade, Marion	Ingénieur-Docteur, TOTAL	Examinatrice
Randon, Jérôme	Professeur, Université de Lyon	Directeur de thèse
Baco-Antoniali, Franck	Ingénieur-Docteur, IFPEN	Co-encadrant
Cozic, Ronan	Ingénieur-Docteur, SRA Instruments	Membre invité
Souchon, Vincent	Ingénieur-Docteur, IFPEN	Membre invité

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directeur Général des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E. PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Titre : Développement d'une vanne d'injection de liquide pour l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse et applications dans le domaine du raffinage - Étude du comportement et apport des colonnes monolithiques courtes pour la chromatographie en phase gazeuse haute pression.

Résumé : En milieu industriel, si l'analyse en ligne d'effluents gazeux à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse est actuellement réalisée sans difficultés majeures, l'analyse des liquides reste une des principales problématiques à résoudre. En effet, comparée à une analyse réalisée au laboratoire, l'analyse en ligne d'un échantillon liquide permettrait de s'affranchir de l'étape de prélèvement et de préparation avant injection ainsi que des problèmes de contamination et de représentativité de l'échantillon. Si des systèmes d'injection de liquide en ligne sont actuellement disponibles, des difficultés d'injection liées à la discrimination des composés sont rencontrées. Une nouvelle vanne dédiée à l'injection des liquides en ligne a donc été développée puis caractérisée en laboratoire avant d'être mise en œuvre sur des applications industrielles pétrolières. Un tout autre enjeu, lié entre autres à la réduction des coûts de maintenance et d'installation ainsi qu'à la compatibilité de systèmes analytiques destinés à l'industrie et aux micro-pilotes, a orienté des développements instrumentaux vers la miniaturisation des systèmes. Un assemblage de différentes briques technologiques a alors été réalisé afin d'évaluer la faisabilité d'un système miniaturisé incorporant la technologie d'injection des liquides en ligne. Finalement et toujours dans ce cadre de miniaturisation, des colonnes monolithiques courtes ont été mises en œuvre en chromatographie en phase gazeuse à haute pression, au laboratoire pour commencer puis sur des effluents industriels gazeux. Elles ont permis de réaliser des analyses très rapides avec une grande efficacité par unité de longueur tout en pouvant agir sur la sélectivité des colonnes grâce à un contrôle de leurs propriétés de surface.

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Analytique – Analyse Industrielle

Mots clés : analyse en ligne, analyse industrielle, vanne d'injection de liquide, chromatographie en phase gazeuse, colonnes monolithiques, miniaturisation, échantillonnage, matrice hydrocarbure.

Intitulé et adresse de l'unité de recherche:

IFP Energies nouvelles, Direction Expérimentation Procédés, Établissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France.

Université Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.

Title: Development of a liquid injection system dedicated to on-line analysis by gas chromatography and refining applications - Study of the behavior and contribution of short monolithic columns in high pressure gas chromatography.

Abstract: In industry, although on-line analysis of gaseous effluents using gas chromatography is carried out without major issues, the analysis of liquids remains problematic and is one of the main target to be addressed in industrial analysis. Indeed, compared to an analysis carried out in a laboratory, the on-line analysis of a liquid sample would bypass the steps of sampling and preparation prior to injection and would avoid problems of contamination and representativeness of the sample. Systems to inject liquids on-line are currently available, but difficulties are encountered, due to the compounds discrimination. A new injection device dedicated to on-line injection of liquids was developed, characterized under laboratory conditions and finally implemented in the oil industry. Another issue, related, to the reduction of maintenance tasks and installation costs, as well as to the compatibility of analytical systems for industry and for micro-pilots, steered instrumental developments towards the miniaturization of systems. Different technological bricks were therefore brought together to assess the feasibility of a miniaturized system involving the technology for on-line injection of liquid. Finally, and still in the context of miniaturization, short monolithic columns were implemented in gaseous phase chromatography at high pressure, first in the laboratory and then on industrial gas effluents. They allowed very fast analyses to be performed with high efficiency per meter. Selectivity of the columns can be tuned thanks to the control of the surface properties of the monolith.

Subject: Chemistry

Specialty: Analytical Chemistry – Industrial Analysis

Keywords: on-line analysis, industrial analysis, liquid injection system, gas chromatography, monolithic columns, miniaturization, sampling, hydrocarbon matrix.

Title and address of the research unit:

IFP Energies nouvelles, Direction Expérimentation Procédés, Établissement de Lyon, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP 3, 69360 Solaize, France.

Université Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France.

Remerciements

Ce travail de thèse est loin d'être un travail solitaire et je n'aurais jamais pu le réaliser sans le soutien d'un grand nombre de personnes qui m'ont sans cesse encouragé et soutenu avec leur joie de vivre, leurs conseils et leur intérêt à l'égard de ma recherche dont certains décrochaient dès l'énonciation de mon sujet. Toutes ces personnes m'ont permis d'avancer dans cette phase délicate de l'apprenti-chercheur.

Je souhaiterais tout d'abord remercier Franck Baco-Antoniali pour ses conseils et pour m'avoir offert l'opportunité de travailler sur ce sujet de recherche pendant ces trois belles années tout d'abord au sein d'IDEEL puis de l'IFPEN. Merci également à toute l'équipe d'IDEEL et plus particulièrement aux équipes d'analyse industrielle et de simulation numérique pour les diverses relectures, leurs conseils et les petits déjeuners devenus quasi quotidiens : Sylvain Charquet, Joris Tardy, Chéryl Caron, Clio Payet, Thomas Michon, Marie Thieulin, Serge Henrot, Noémie Caillol, Lionel Gamet et Nessim Ghamri, ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué à la bonne ambiance de cet divine IDEEL : Éric Larrey, Pierre Collet, Mary Hanoun, Marie Capelli, Mélissa Mimille et tous ceux que je peux oublier. Je remercie également Sandra Grimaldi qui m'a suivi pendant ma première année de thèse, pour son temps, son rire communicatif, ses précieux conseils, le partage de son savoir et avec qui j'aurais beaucoup aimé continuer à travailler.

Mes remerciements vont ensuite à mon directeur de thèse, Jérôme Randon pour ses multiples conseils et toutes les heures consacrées souvent dans des timings serrés de relecture. Je tenais également à le remercier pour sa confiance et pour m'avoir guidé dans mes recherches.

Pour leur assistance aussi bien scientifique que matérielle, je remercie toutes les équipes de l'IFPEN qui m'ont apporté leur aide : Annie Borg pour tous les aspects administratifs et sa joie de vivre communicative, Nadège Cellier pour les férules de masse, Vincent Souchon et toutes les personnes du laboratoire de chromatographie en phase gazeuse pour les différents échantillons fournis et leurs conseils ainsi que l'équipe d'analyse en ligne pour ces longues minutes passées au téléphone afin d'en apprendre un peu plus sur les procédés et leurs problématiques : Arnaud Cordier, Sébastien Giroud, Aurélien Coquard, Aurélie Barczyk et Yolande Patoux. Je souhaite également remercier Sébastien Esnault de l'IFPEN et Chantal Lorentz de l'IRCE Lyon qui ont pris le temps de m'apporter leur expertise sur la chromatographie bidimensionnelle ainsi que Mathieu Rolland de l'IFPEN pour son aide précieuse sur certains calculs.

Une profonde reconnaissance est adressée à toutes les personnes avec qui j'ai pu travailler au sein de la société SRA Instruments : Ronan Cozic pour sa disponibilité permanente, ses conseils et son expertise instrumentale, Axel Bart pour son savoir et ses anecdotes, Alain Delauzun pour tous les montages réalisés, ses précieux conseils et son humour décalé, Xavier Cardot pour son soutien, Sylvain et Antoine pour toutes les modifications de dernière minute sur les différents montages et tous les autres pour leur bonne humeur et leur soutien quotidien. Merci également à Roger Majdalani pour son soutien et ses retours encourageants lors de la diffusion de mes différents rapports d'expérimentations.

Je pense également à toutes les personnes avec qui j'ai eu la chance de travailler au sein de l'Institut des Sciences Analytiques ; Guy Raffin pour m'avoir accompagné et pour tous ses précieux conseils, les Maries pour leur soutien, et les stagiaires avec qui j'ai eu la chance de travailler et qui ont grandement contribué à certains de mes travaux : Tiffany Vittori, Mikail Aksoy et Nicolas Bruyer.

Un grand merci à Martine, ma maman, pour avoir joué le rôle de relectrice du document final, merci pour sa présence et ses encouragements. Une pensée va aussi à ma sœur Cyrielle et mes frères Janis et Kolin pour leur intérêt et leur amour. Je pense également à tous mes amis et membres de ma famille qui m'ont soutenu dans les moments de doutes et qui sauront se reconnaître.

Une pensée toute particulière pour Gaëtan sans qui ne j'aurais jamais pu aller jusqu'au bout de ce travail, qui m'a épaulé et soutenu pour sortir la tête de l'eau à un moment où je sombrais. Merci pour ces longs échanges à se soutenir l'un l'autre et à refaire le monde !

Je remercie également Maud Rey-Bayle, mon unique et très chère collègue thésarde... pour son soutien infaillible et ses précieux conseils.

Je garde le meilleur pour la fin en souhaitant apporter toute ma reconnaissance à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ces dernières années. Je voudrais remercier Natacha, ma femme, pour son soutien quotidien indéfectible et son enthousiasme à l'égard de mes travaux comme de la vie en général. Je n'oublie pas non plus nos enfants : Rose et Valentin, pour leur sourires et l'amour incommensurable qu'ils m'ont donné, pour la force que cela m'a procuré pour avancer et rester optimiste.

À Rose, Valentin et ceux à venir...

Tables des matières

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. CONTEXTE	3
1.1. L'ANALYSE EN LIGNE	3
1.2. LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE POUR L'ANALYSE EN LIGNE	5
1.3. PROBLEMATIQUE INDUSTRIELLE SUR LES EFFLUENTS LIQUIDES : PROCEDES D'HYDROTRAITEMENT.....	6
1.4. L'ANALYSE DES LIQUIDES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE ET LES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDE	8
1.4.1. <i>L'injection seringue, méthode de référence</i>	8
1.4.2. <i>Les vannes rotatives</i>	9
1.4.3. <i>Vanne à temps d'ouverture</i>	11
1.4.4. <i>Les vannes à piston</i>	12
1.5. LA DISTILLATION SIMULEE.....	16
1.6. LA CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE : GC×GC.....	19
1.6.1. <i>Généralités</i>	19
1.6.2. <i>Les modulateurs</i>	24
2. DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL : LA VANNE OLIS, ON-LINE LIQUID INJECTION SYSTEM	31
2.1. INTRODUCTION.....	31
2.2. MATERIELS ET METHODES.....	31
2.2.1. <i>Vanne OLIS</i>	31
2.2.2. <i>Montage expérimental</i>	34
2.2.3. <i>Produits chimiques</i>	35
2.2.4. <i>Logiciels</i>	35
2.2.5. <i>Méthode statistique de comparaison entre deux moyennes expérimentales [60]</i>	35
2.3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	37
2.3.1. <i>Influence de la durée de chauffe du piston</i>	37
2.3.2. <i>Caractérisation de la vanne OLIS</i>	39
2.3.2.1. Répétabilité en comparaison avec l'injection seringue	39
2.3.2.2. Efficacité par rapport à l'injection seringue	42
2.3.2.3. Discrimination en comparaison avec l'injection seringue.....	42
2.3.3. <i>Bilan</i>	46
2.4. APPLICATIONS INDUSTRIELLES.....	47
2.4.1. <i>Distillation simulée en ligne</i>	47
2.4.2. <i>Chromatographie bidimensionnelle : GC×GC</i>	52
2.4.2.1. Validation du bon fonctionnement du modulateur fluide	52
2.4.2.2. Mise en œuvre de la vanne OLIS sur un système de GC×GC.....	53
2.5. SIMULATION NUMERIQUE	60
2.5.1. <i>Étude de l'influence de la forme de la gorge : ronde ou carrée</i>	62
2.5.2. <i>Étude de l'influence de la position de l'entrée du gaz vecteur avec la gorge carrée</i>	64

2.6.	CONCLUSION SUR LE DEVELOPPEMENT INSTRUMENTAL DE LA VANNE OLIS	65
3.	LA MINIATURISATION DES SYSTEMES	69
3.1.	CONTEXTE.....	69
3.1.1.	<i>La micro-GC.....</i>	69
3.1.2.	<i>Les systèmes de chauffage LTM.....</i>	75
3.1.3.	<i>Les micro-FID.....</i>	76
3.2.	ÉVALUATION DES PERFORMANCES D'UN MICRO-FID ET DE SON ELECTROMETRE	78
3.2.1.	<i>Matériels et méthodes.....</i>	78
3.2.2.	<i>Résultats et discussions.....</i>	79
3.3.	ESSAIS DE FAISABILITE D'UN PROTOTYPE OLIS-LTM-MICRO-FID	82
3.4.	BILAN DE CE PREMIER PROTOTYPE ET AXES D'AMELIORATION	85
4.	LES COLONNES MONOLITHIQUES EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	87
4.1.	PREPARATION ET CARACTERISTIQUES DES COLONNES MONOLITHIQUES A BASE DE SILICE	89
4.1.1.	<i>Le procédé sol-gel [114].....</i>	89
4.1.2.	<i>Préparation des colonnes monolithiques en silice</i>	91
4.1.3.	<i>Préparation des colonnes monolithiques en silice avec des groupements vinyles : 80-VTMS</i>	91
4.1.4.	<i>Caractéristiques des colonnes monolithiques utilisées.....</i>	92
4.2.	VALIDATION DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE HAUTE PRESSION.....	93
4.2.1.	<i>Caractérisation d'une colonne OT en configuration S/SL-OT-FID.....</i>	93
4.2.2.	<i>Validation du système HP-Valco-OT-FID.....</i>	94
4.2.3.	<i>Validation du système HP-Valco-Monolithe-FID.....</i>	96
4.2.4.	<i>Validation du système HP-OLIS-Monolithe-FID.....</i>	97
4.3.	LE COMPORTEMENT DES COLONNES MONOLITHIQUES COURTES EN SILICE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE A HAUTE PRESSION.....	99
4.4.	LE COMPORTEMENT DES COLONNES MONOLITHIQUES COURTES 80-VTMS EN COMPARAISON AVEC LA SILICE ..	108
4.4.1.	<i>Influence de la température et de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité des colonnes 80- VTMS et comparaison avec les colonnes monolithiques en silice.....</i>	108
4.4.2.	<i>Influence de la température et de la nature du gaz vecteur sur la rétention pour les colonnes en 80-VTMS</i>	110
4.4.3.	<i>Comparaison de la rétention et de la sélectivité des colonnes monolithiques en silice et en 80- VTMS</i>	111
4.4.4.	<i>Conclusion.....</i>	114
4.5.	PROBLEMATIQUES INDUSTRIELLES SUR DES EFFLUENTS GAZEUX	115
4.5.1.	<i>Hydrogénation sélectives des coupes C₃.....</i>	115
1.1.1	<i>Déshydratation de l'isobutanol.....</i>	119
1.1.2	<i>Conclusion.....</i>	121
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	123
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

PRINCIPAUX ACRONYMES	135
LISTE DES FIGURES	137
LISTE DES TABLEAUX.....	141
ANNEXES.....	143
CORRESPONDANCE DES TEMPS DE RETENTION DES N-PARAFFINES AUX TEMPERATURES D'ÉBULLITION DE LA COURBE DE CALIBRATION	143
VUE ECLATÉE DE LA VANNE OLIS	143
PID DU BANC ANALYTIQUE LIQUIDE.....	144
PRODUITS CHIMIQUES UTILISÉES DANS LA PARTIE 2 : DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL : LA VANNE OLIS, ON-LINE LIQUID INJECTION SYSTEM.....	144
CALCUL DE LA PRESSION INTERMÉDIAIRE DANS UNE COLONNE COURTE UTILISÉE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	145
LES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDE EN CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE POUR L'ANALYSE EN LIGNE	146

Introduction générale

Introduction générale

Dans le domaine de la pétrochimie et du raffinage, la chromatographie en phase gazeuse est largement répandue pour le contrôle et l'optimisation des procédés. Si l'analyse en ligne de la phase gazeuse ne pose en général pas de problème, l'analyse des liquides est, quant à elle, plus généralement pratiquée en laboratoire, surtout pour les produits possédant une large gamme d'ébullition. Le développement et la mise en œuvre d'un système d'injection optimisé dédié aux liquides permettrait de s'affranchir des étapes de prélèvement et de préparation de l'échantillon. Ceci éviterait toute intervention humaine et limiterait ainsi le risque sanitaire, l'évolution et la contamination de l'échantillon tout en garantissant la représentativité du mélange analysé et la qualité des résultats analytiques. L'obtention de résultats rapides pour le contrôle des procédés permettrait finalement à l'opérateur de réajuster les conditions du procédé dans des délais les plus courts possibles minimisant ainsi toute production en dehors des spécifications requises.

Aujourd'hui, des solutions existent pour injecter des liquides en ligne en chromatographie en phase gazeuse dans les conditions opératoires du procédé. Ces vannes sont performantes en termes de répétabilité, mais la plupart ne permettent pas l'injection sans discrimination de produits ayant un nombre de carbones supérieur au C_{20} (température d'ébullition de 344°C). De plus, elles nécessitent l'utilisation d'un injecteur conventionnel, et ne peuvent être adaptées sur des systèmes miniaturisés. Dans ce contexte, notre objectif a été de développer un système d'injection dédié aux liquides, de le caractériser en termes de répétabilité, d'efficacité et de discrimination tout en le comparant aux performances de l'injection seringue, référence actuelle pour l'injection des liquides en chromatographie en phase gazeuse. Ce système d'injection doit aussi être évalué sur des problématiques industrielles d'effluents liquides, telles que la distillation simulée et la chromatographie bidimensionnelle (GC×GC). La distillation simulée détermine le pourcentage poids de matière distillée en fonction du point d'ébullition des coupes pétrolières et la chromatographie bidimensionnelle associe deux colonnes chromatographiques pour des analyses détaillées de mélanges complexes.

La miniaturisation des systèmes a pour conséquences la réduction des coûts associés à l'analyse en ligne, l'obtention d'analyses rapides et la compatibilité avec les procédés industriels comme les micro-pilotes. Une étude de faisabilité a donc été réalisée en associant le système d'injection développé avec un système de chauffage de colonne permettant l'obtention de rampe rapide de température ne nécessitant pas la mise en œuvre d'un four conventionnel et un nouveau micro-FID.

Pour l'analyse rapide de gaz industriels, une approche alternative aux colonnes capillaires actuellement mises en œuvre sur les systèmes conventionnels consiste à utiliser des colonnes monolithiques courtes. Les facteurs d'influence sur les performances de ces colonnes monolithiques jusque-là très peu employées en chromatographie en phase gazeuse ont été étudiés en s'attachant aux aspects hydrodynamiques, thermodynamiques et cinétiques. Ces colonnes s'apparentent à des colonnes remplies mais diffèrent par leur mode de fabrication où la phase stationnaire est directement polymérisée à l'intérieur de la colonne. Elles disposent d'une grande efficacité par unité de longueur et permettent des analyses très rapides à haute pression. L'influence de la nature du gaz vecteur, de la température et de la pression a été étudiée sur deux types de colonnes à base de silice mais possédant un caractère hydrophobe différent. Ces colonnes ont été mises en œuvre afin de répondre à deux applications industrielles de l'IFPEN : l'hydrogénation sélective des coupes C_3 et la déshydratation de l'isobutanol. Les quantifications réalisées aujourd'hui sur ces procédés nécessitent des analyses sur plusieurs colonnes en parallèle, avec des temps d'analyse pouvant parfois atteindre 30 minutes. L'intégration de ces colonnes a diminué le temps d'analyse de façon considérable avec la possibilité d'en utiliser une seule par application. C'est au travers de ces différentes études que s'est orientée l'écriture de ce manuscrit, constitué de quatre chapitres principaux dont le contenu est présenté brièvement ci-dessous.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les problématiques actuelles de l'injection des liquides en chromatographie en phase gazeuse est présentée, ainsi que les solutions associées. Les applications industrielles sur lesquelles le système d'injection a été évalué sont également détaillées.

Le deuxième chapitre concerne le système d'injection développé, tout d'abord caractérisé en termes de répétabilité, d'efficacité et de discrimination, puis validé sur les applications industrielles de distillation simulée et de chromatographie bidimensionnelle sur des gazoles. Enfin, l'aérodynamique au cœur du système d'injection a été étudiée.

Dans un objectif de miniaturisation et de réduction des coûts, le troisième chapitre est consacré à l'étude d'un prototype associant le système d'injection à une colonne séparative chauffée par contact direct et un détecteur miniaturisé.

Le quatrième et dernier chapitre concerne l'étude en termes de rétention, d'efficacité et de sélectivité de colonnes monolithiques courtes en silice (fonctionnalisées avec des groupements méthyl et vinyl) rendant possible des analyses très rapides d'hydrocarbures légers. L'association avec le système d'injection de liquide a également été réalisée dans le but d'étudier la séparation d'hydrocarbures plus lourds sur ce type de colonne. Enfin ce chapitre intégrera les résultats obtenus sur les deux applications industrielles d'effluents gazeux.

Chapitre 1

Contexte

1. Contexte

1.1. L'analyse en ligne

Dans un contexte d'amélioration continue des performances industrielles, le maintien des conditions optimales des procédés est une nécessité absolue pour les industriels. Être à même de mesurer et quantifier les paramètres déterminants au bon fonctionnement des procédés aussi bien physiques (pression et température) que physico-chimiques (composition moléculaire, élémentaire, etc.) est un enjeu majeur pour les industriels. La connaissance des variations des paramètres influents facilite la compréhension et la conception des installations lors des phases de R&D et en tout état de cause, à terme, le contrôle et le pilotage de ce procédé industriel.

Le contrôle des procédés présente des enjeux très importants pour de nombreux secteurs de l'industrie tels que la chimie, les matériaux (notamment bio-sourcés), l'énergie et l'environnement tant au niveau de la production qu'au niveau de la recherche. Le développement de nouvelles technologies analytiques et leur mise en application industrielle améliore la maîtrise des procédés, qui doivent être suivis par des systèmes d'analyse industrielle en ligne performants afin de garantir entre autre : [1]

- **La représentativité de l'échantillon.** Les risques d'évolution et de contamination de l'échantillon sont minimisés tout en réalisant une analyse dans les mêmes conditions de pression et de température que celles du procédé.
- **Une productivité accrue.** Un suivi optimisé limite les conditions de synthèse non optimales et donc de mieux contrôler les coûts de production. Les produits non conformes et hors des spécifications attendues représentent des pertes directes et occasionnent un surcoût pour le traitement des déchets correspondants.
- **Un gain en termes de sécurité et d'environnement.** L'absence de prélèvement manuel de l'échantillon sur l'unité et son transport jusqu'au laboratoire ainsi qu'un contrôle plus fin des conditions opératoires des unités industrielles sécurise mieux les procédés pour une meilleure prévention du risque chimique envers l'environnement, les exploitants des unités, le personnel de laboratoire et les riverains (à titre d'exemple, la catastrophe de la raffinerie de Feyzin (1966) a eu pour origine un prélèvement pour analyse sur un réservoir de gaz de pétrole liquéfié [2]).

- **Une recherche accélérée.** Le développement de méthodes analytiques adaptées, rapides et faciles à intégrer ainsi que de systèmes d'échantillonnage simplifiés et d'analyseurs miniaturisés intensifie la recherche sur pilotes et micro-pilotes et réduit les coûts.

Les attentes des industriels restent nombreuses en termes d'innovation (R&D) et de mise en œuvre pour la conduite des procédés industriels :

- Etre en mesure d'analyser en ligne et si possible « in situ » des paramètres tels que la composition de mélanges complexes au plus près du réacteur (analyse au cœur du procédé). Grâce à l'analyse « in situ », les phénomènes sont mieux compris et des optimisations peuvent être proposées. Des systèmes d'analyse optimisés et compatibles aux conditions industrielles souvent extrêmes (température, pression, milieu corrosif, etc.) sont nécessaires.
- Disposer de mesures en « temps réel » intégrées dans des boucles de contrôle avancé afin de réagir au plus vite en cas de dérive du procédé (gain économique, aspect sécurité en cas de dérive pouvant enclencher des risques, etc.).
- Disposer dans tous les cas de systèmes à coût « adapté » : dont le retour sur investissement se justifie sur chaque ligne de production (notion de pay-back).
- Disposer de systèmes miniaturisés performants qui s'adaptent aisément aux procédés et aux conditions de micro échantillonnage ou d'analyse « in situ ».

Ces demandes alimentent le marché de l'instrumentation où œuvrent plus de 400 entreprises en France. À noter que le marché des instruments de mesure et de contrôle réalisait 13 milliards d'euros de chiffre d'affaires en 2007, dont 60% sur l'instrumentation scientifique, technique et de contrôle [3]. Ce secteur s'enrichit régulièrement de start-up qui apportent des briques technologiques innovantes. Cependant, les acteurs de l'instrumentation scientifique, technique et de contrôle sont essentiellement des PME très technologiques, mais qui n'ont pas toutes une bonne connaissance des contraintes industrielles ou des procédés. De ce fait, les solutions pour le suivi industriel avancé sont encore loin d'être satisfaisantes et grand nombre d'applications de contrôle et/ou d'optimisation ne sont pas réalisables actuellement avec des analyseurs traditionnels et cela engendre ainsi des développements instrumentaux spécifiques.

Dans les industries, la chromatographie en phase gazeuse (CPG ou GC pour Gas Chromatography) est une des principales techniques analytiques utilisées pour l'analyse en ligne des phases gazeuses. Cette technique est également utilisée pour l'analyse des liquides au laboratoire mais l'analyse en ligne de la phase liquide reste aujourd'hui une problématique bien connue des industriels, liée

essentiellement à la difficulté d'injection de liquide dans les instruments de chromatographie en phase gazeuse. En effet, l'injection par seringue à partir d'un flacon d'échantillon ayant généralement subi une étape de préparation (dilution par exemple) telle qu'elle est réalisée au laboratoire ne peut pas être simplement transposée sur un analyseur en ligne.

1.2. La chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse en ligne

La chromatographie est une technique séparative bien connue des analystes répondant à la problématique d'analyse de mélanges complexes pouvant être mise en œuvre via l'utilisation de phase mobile liquide, gazeuse ou supercritique. La chromatographie en phase gazeuse apparue en 1952 [4] est devenue une des techniques analytiques les plus importantes et les plus répandues dans le domaine de la chimie et de la biochimie. Couplée à un détecteur, elle sépare et quantifie dans un même temps les différents composés d'un mélange. La chromatographie en phase gazeuse n'est pas seulement utilisée dans le domaine de la recherche et du développement, c'est aussi une technique de choix pour le contrôle qualité dans de nombreuses industries, particulièrement dans les domaines de la pétrochimie, de l'environnement, de l'agroalimentaire, de la pharmacie et du médico-légal. Dès 1956, les chromatographes en phase gazeuse étaient déjà bien implantés dans les industries pétrolières, qu'ils soient en laboratoire ou dédiés au contrôle du procédé et implantés sur pilote industriel [5]. La chromatographie en phase gazeuse est connue pour sa grande robustesse et ses performances telles qu'une gamme dynamique linéaire supérieure à 10^7 (pour le détecteur FID, détecteur à ionisation de flamme), une sélectivité en fonction du détecteur utilisé, une efficacité supérieure à la chromatographie liquide, une bonne répétabilité et une maintenance facilitée. Des avancées technologiques ont régulièrement vu le jour, essentiellement au niveau des colonnes analytiques, de la détection et de l'injection de l'échantillon, ainsi que sur les systèmes de régulation fluidique et thermique.

Dans le cas d'échantillons complexes constitués de gaz et de liquide, un échantillonnage spécifique est nécessaire avant l'étape de préparation. Si l'analyse en ligne d'une phase gazeuse ne pose en général pas de problème [6,7], les fractions liquides sont, quant à elles, souvent collectées et analysées en laboratoire faute de systèmes d'injection de liquide en ligne performants et robustes. Les fractions liquides et gazeuses sont donc analysées séparément puis leurs résultats sont recombinaés pour connaître la composition totale du mélange. Cette procédure pose plusieurs problèmes qui mènent tous à des erreurs de représentativité de l'échantillon et de quantification du mélange, comme par exemple la présence de gaz dissous dans la fraction liquide qui dégazent lors du

prélèvement [8]. Afin de mieux illustrer cette problématique, le suivi de réaction d'une unité d'hydrotraitement de gazoles est pris comme exemple dans le chapitre suivant.

1.3. Problématique industrielle sur les effluents liquides : procédés d'hydrotraitement

L'hydrotraitement désigne l'ensemble des procédés qui visent à éliminer des composés indésirables présents dans les coupes pétrolières au moyen d'un traitement catalytique sous des conditions de pression et de température bien définies en présence d'hydrogène. Ces procédés améliorent les caractéristiques des produits finis : teneur en soufre, indice de cétane, point de fumée, teneur en aromatiques et oléfines, etc. Dans le cas des gazoles, on cherche à réduire le soufre et les aromatiques afin d'augmenter l'indice de cétane et à améliorer la stabilité thermique. En effet, la présence de composés aromatiques et de composés soufrés pose de nombreux inconvénients tels que des problèmes d'empoisonnement de catalyseurs, de corrosion des canalisations des réacteurs et des moteurs et de pollution atmosphérique [9,10].

Le procédé d'hydrotraitement visant à l'élimination du soufre est appelé procédé d'hydrodésulfuration (HDS), illustré par la **Figure 1**. La charge est mélangée au gaz riche en hydrogène sous une pression d'environ 50 à 60 bar et portée à une température comprise entre 340°C et 380°C en entrée de réacteur. En sortie de réacteur, le mélange obtenu passe dans un séparateur gaz liquide. Les sous-produits qui émanent de ces procédés sont les gaz H₂S (sulfure d'hydrogène) et un peu de naphta (gaz légers d'hydrocarbures) qui sont analysés par chromatographie en phase gazeuse en ligne. La fraction liquide qui contient le produit hydorraffiné est prélevée et sera analysée au laboratoire.

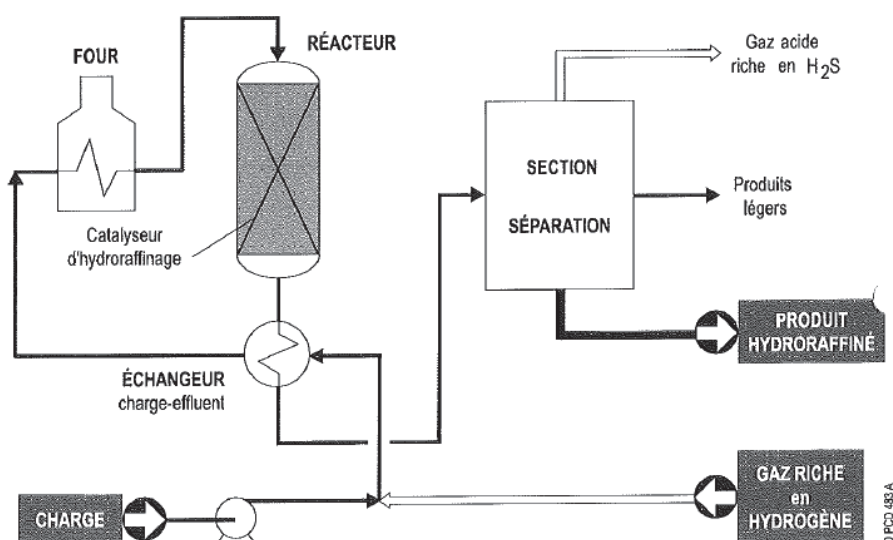


Figure 1. Schéma de fonctionnement d'un procédé d'hydrodésulfuration [9]

Afin de connaître les caractéristiques de la fraction liquide, la teneur en soufre est généralement analysée par fluorescence des rayons X ou par fluorescence UV. Quant aux composés aromatiques, leurs teneurs et leur nature peuvent être déterminées par spectroscopie UV-visible, spectrométrie de masse ou encore par chromatographie en phase gazeuse. Enfin, d'autres analyses telles que la distillation simulée (DS) et la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC×GC) peuvent être mises en œuvre. La distillation simulée, détaillée dans le chapitre 1.1, détermine la répartition en masse du produit en fonction de la température d'ébullition afin de définir les différents points de coupe de ce dernier. Des informations très précises sur les différents composés du mélange sont obtenues par la GC×GC présentée au chapitre 1.6.

Le cas idéal d'une analyse en ligne d'un procédé d'hydrodésulfuration serait de pouvoir injecter directement la fraction liquide en ligne dans le chromatographe en phase gazeuse afin de réaliser des analyses de type distillation simulée et chromatographie bidimensionnelle sans dilution. Afin de répondre à cette problématique des solutions sont régulièrement développées et celles-ci sont présentées dans le chapitre suivant dédié aux vannes d'injection de liquides (VIL).

1.4. L'analyse des liquides en chromatographie en phase gazeuse et les vannes d'injection de liquide

1.4.1. L'injection seringue, méthode de référence

Au laboratoire, la méthode de référence pour l'injection des liquides en chromatographie en phase gazeuse est l'injection par seringue, le plus souvent automatisée dès lors que le flacon contenant l'échantillon liquide est positionné dans un passeur automatique. La vaporisation de l'échantillon doit être la plus rapide possible et totale, de manière à éviter d'une part l'élargissement des pics chromatographiques et d'autre part de minimiser les risques de discrimination liés à l'injection entre composés lourds et légers de façon à avoir en tête de colonne un échantillon gazeux représentatif de l'échantillon liquide. Outre cette difficulté, une très faible quantité de produit doit être injectée lors de l'utilisation de colonnes capillaires. Ces deux contraintes ont conduit à l'utilisation des injecteurs avec diviseur (split/splitless ou S/SL). L'injection seringue de liquide dans un injecteur split se fait en trois étapes, illustrées sur la **Figure 2**. Avant l'injection (1), l'échantillon (en rouge) se trouve dans la seringue et le gaz vecteur alimente l'injecteur de manière continue. Lors de la phase d'injection (2), la seringue transperce le septum, l'échantillon est alors injecté dans le corps de l'injecteur dans lequel il se vaporise. L'échantillon alors gazeux est entraîné par le gaz vecteur (3) et une fraction de l'échantillon est emmené dans la colonne, l'autre partie étant rejetée via la ligne de purge de l'injecteur split.

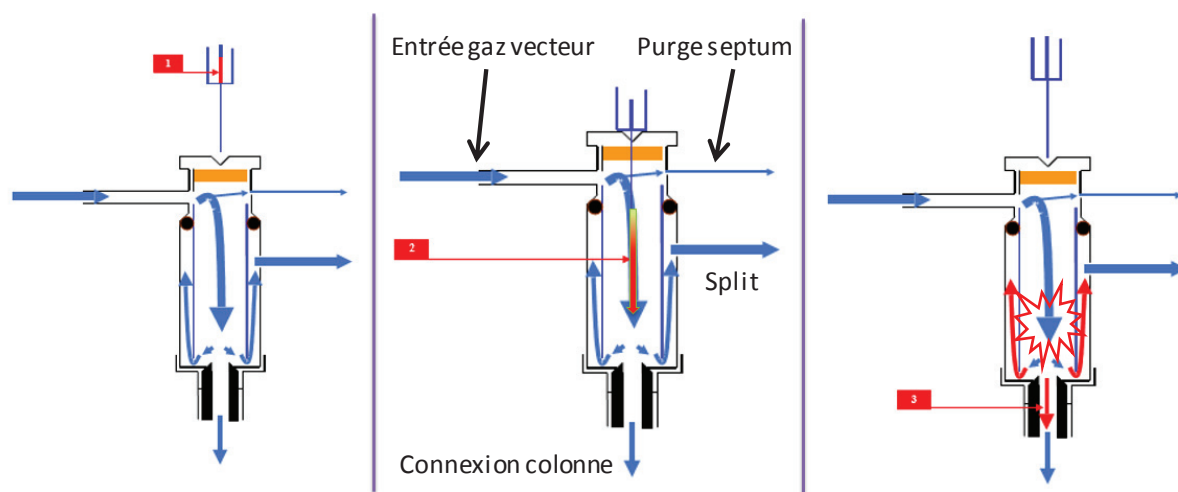


Figure 2. Schéma de l'injection seringue dans un injecteur split/splitless

Au regard de son fonctionnement, l'injection seringue ne permet donc pas l'introduction d'échantillons sous pression ou d'échantillons très volatils ce qui en fait les limites de ce mode d'injection [11]. Une injection mal réalisée peut affecter la résolution du système, la représentativité de l'échantillon et par conséquent la qualité de l'analyse [12].

Afin de répondre à la problématique de l'injection des liquides en ligne en chromatographie en phase gazeuse, des solutions ont été proposées via le développement de vannes d'injections dédiées aux liquides, notamment sous pression. La vanne idéale doit pouvoir injecter l'échantillon brut sans dilution et dans les conditions du procédé. L'injection doit être la plus rapide possible (vaporisation et transfert en tête de colonne), avec un volume injecté répétable et sans discrimination (composition en tête de colonne identique à celle injectée). En plus de la robustesse du système, sa maintenance devra être facilitée.

Plusieurs constructeurs ou équipes de recherche ont développé des systèmes d'injection de liquide destinés à l'analyse en ligne par chromatographie en phase gazeuse : les vannes Valco (VICI), HPLI (Agilent Technologies), ROLSI (Armines), Siemens, ABB, PLIS et HPLIS (Transcendent). Elles peuvent être divisées en trois catégories : les vannes rotatives, les vannes avec un temps d'ouverture et les vannes à piston. La synthèse liée aux vannes d'injection de liquide utilisées pour la chromatographie en phase gazeuse a fait l'objet d'une publication dans la revue Spectra Analyse n°307 de décembre 2015 (présentée en annexe à la page 146).

1.4.2. Les vannes rotatives

Les vannes rotatives de type Valco [13] peuvent être installées en amont de l'injecteur du chromatographe et chauffées à température constante. Elles fonctionnent sur la base d'un système à deux positions, représentées sur la **Figure 3**. En position échantillonnage (A), le fluide circule dans la boucle interne pendant que le gaz vecteur alimente la colonne de façon continue ; en position injection (B), après que la vanne a pivoté d'un quart de tour, le gaz vecteur balaie la boucle d'échantillonnage et entraîne l'échantillon vers la colonne.

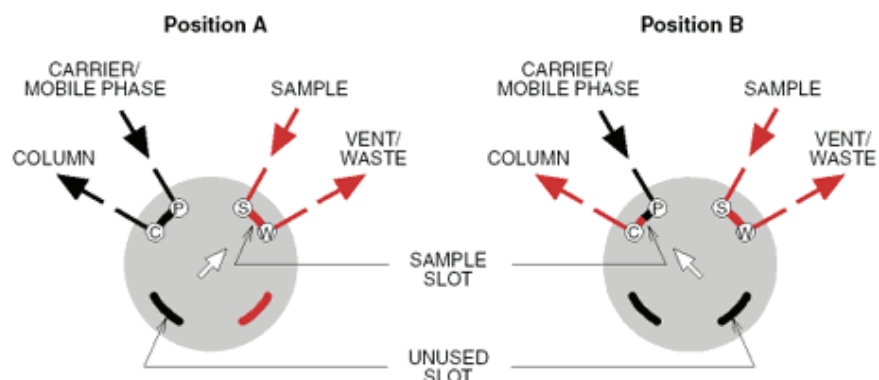


Figure 3. Schéma de fonctionnement d'une vanne Valco 4 voies en mode échantillonnage et en mode injection [13]

Ce type de vanne est très largement installé comme système d'injection de gaz sur les appareils de chromatographie en phase gazeuse en ligne [14,15]. Dans le domaine des liquides, il est utilisé sans injecteur diviseur et la totalité du produit, dans la mesure où il est vaporisable, est introduit en tête de colonne (utilisation de colonne remplie). Plusieurs études ont montré que l'usage classique de ce système de vanne pour l'injection des liquides est approprié pour l'analyse de composés volatils légers sous pression (jusqu'à nC_{10} , température d'ébullition (T_{eb}) = 174°C). En effet, la haute pression du système (50 bar) a permis d'améliorer l'homogénéisation du mélange afin d'assurer la représentativité de l'analyse et limiter la discrimination [8,16].

L'utilisation de cette vanne a également été détournée en utilisant un module de vaporisation extérieur en aval de la vanne : l'échantillon liquide est apporté via une vanne puis transféré dans un vaporiseur lui-même connecté à un injecteur S/SL [11]. Au-delà du nC_{15} (T_{eb} = 271°C) la vaporisation de l'échantillon n'est pas assez rapide, il y a présence de discrimination à l'injection et un élargissement des pics est observé.

Agilent Technologies propose un montage avec une vanne rotative à volume fixe directement montée sur l'injecteur S/SL d'un chromatographe (nommé HPLI pour High Pressure Liquid Injection Device). Malgré un échantillonnage pouvant se faire jusqu'à 350 bar et 75°C, ce système est adapté pour des analyses jusqu'au nC_{16} (T_{eb} = 287°C), au-delà, il y a présence de discrimination [17,18].

1.4.3. Vanne à temps d'ouverture

L'échantillonneur-injecteur ROLSI développé par l'Ecole des Mines ParisTech et Armines (**Figure 4**) fonctionne sur le principe d'un prélèvement par un temps d'ouverture sur la vanne.

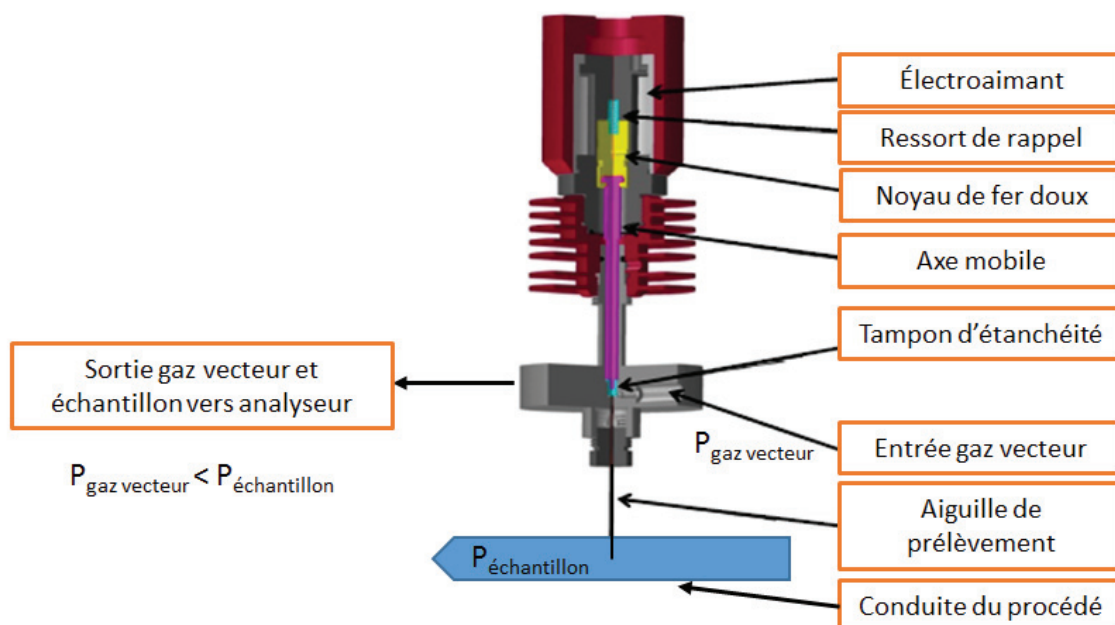


Figure 4. Schéma de principe de la vanne ROLSI IV [19]

Le gaz vecteur traverse la vanne de part en part et l'extrémité du capillaire de prélèvement est plongée dans la conduite du procédé. Cette dernière est obstruée par une pièce métallique reliée à un noyau de fer doux d'un électroaimant. Lorsqu'il s'actionne, une fuite vers le gaz vecteur est créée, prélevant ainsi l'échantillon. La mise sous tension de l'électroaimant et en conséquence son temps d'ouverture sont contrôlés avec précision (de 50 millisecondes à plusieurs secondes). La quantité prélevée est alors dépendante du temps d'ouverture et est proportionnelle à la pression du procédé. L'échantillon est ensuite transporté par le gaz vecteur jusqu'en tête de colonne par une ligne de transfert chauffée, et dans ce cas des analyses sans discrimination sont possibles jusqu'au nC_{16} ($T_{eb} = 287^{\circ}C$) [20]. Des essais ont été réalisés en installant la vanne directement sur l'injecteur (sans l'utilisation de la ligne de transfert) permettant des analyses sans discrimination jusqu'au nC_{26} ($T_{eb} = 412^{\circ}C$) [19]. Cette vanne est conçue pour fonctionner avec des produits corrosifs, dans une gamme de température allant de la cryogénie à la haute température ($600^{\circ}C$) et à haute pression (1000 bar) tout en disposant des normes NeSSI¹ et ATEX².

¹ New Sampling/Sensor Initiative : une partie explicative est consacrée à l'initiative NeSSI dans le chapitre 3.1.1

² ATmosphère EXplosive, analyseur nécessitant des normes de sécurité supplémentaires (anti-déflagration par exemple)

1.4.4. Les vannes à piston

Des constructeurs tels que Siemens (**Figure 5**) ou ABB (**Figure 6**) se sont penchés sur un système de vanne à piston qui vient en remplacement de l'injecteur du chromatographe. L'échantillon circule dans une boucle d'échantillonnage usinée sur le piston (dont le volume peut être variable et ajusté lors de sa fabrication), et lorsque le piston passe en mode injection (via une actuation pneumatique), l'échantillon liquide est transféré dans une chambre de vaporisation de la vanne (zone chauffée), puis entraîné par le gaz vecteur directement vers la colonne de séparation par l'intermédiaire d'un split. Chez Siemens, le piston de la vanne est traversé de part en part par un canal alors qu'un tore est usiné à la circonférence du piston sur la vanne ABB.

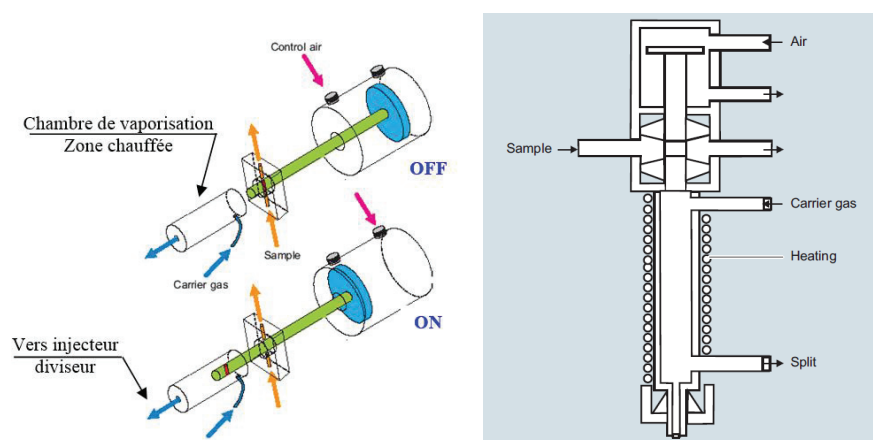


Figure 5. Schéma de principe de l'injection de la vanne Siemens IV [21,22]

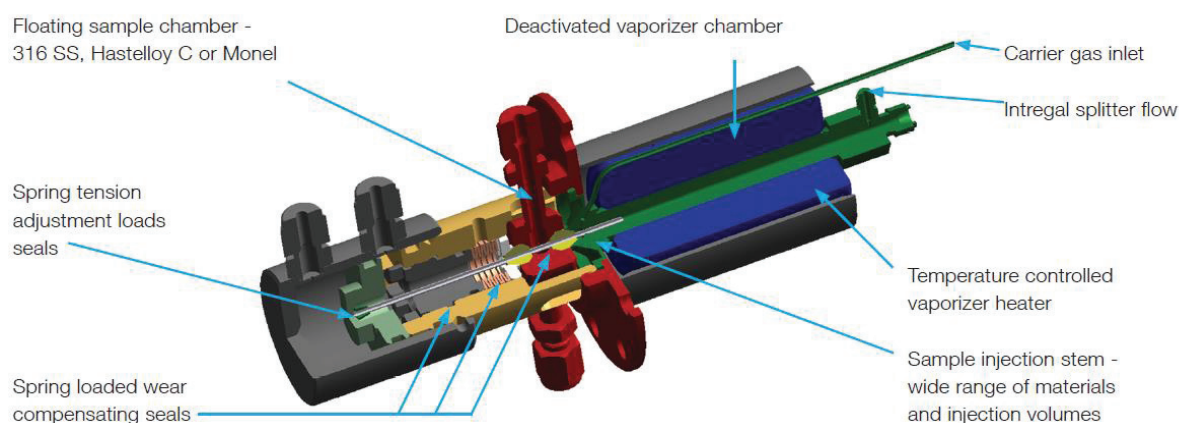


Figure 6. Schéma de principe de la vanne ABB [23]

La vanne Siemens permet des analyses en ligne sans discrimination jusqu'au nC_{30} ($T_{eb} = 449^{\circ}C$) avec des performances similaires à l'injection seringue [11], et a l'avantage d'être adapté à des

liquides sous pression (jusqu'à 60 bar). La version de chez ABB possède une tenue plus faible en pression (30 bar) et des analyses jusqu'au nC_{28} ($T_{eb} = 431^{\circ}C$) sans discrimination sont possibles. Un système de refroidissement est également disponible au niveau du passage de l'échantillon sur la vanne d'ABB afin d'éviter la discrimination des coupes légères (par vaporisation de l'échantillon au contact de la vanne chauffée).

En se basant sur ce système de vanne, la société Transcendent (Canada) a développé deux vannes prévues pour l'injection d'échantillons liquides jusqu'à 80 bar en vue d'analyse sur un chromatographe équipé d'un injecteur S/SL. Contrairement aux vannes de chez Siemens et ABB, elles ne viennent pas en remplacement de l'injecteur du chromatographe et n'intègrent pas de split. Ces vannes (**Figure 7**) dénommées PLIS pour Pressurized Liquid Injection System et HPLIS pour Heated Pressurized Liquid Injection System, se différencient par le système de chauffage supplémentaire intégré sur le modèle HPLIS.

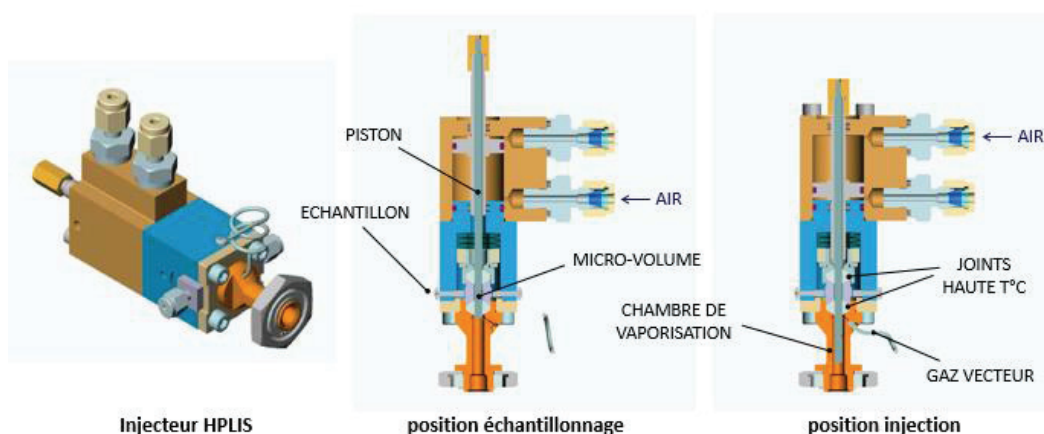


Figure 7. Vanne HPLIS, de gauche à droite : dessin de la vanne, schéma de principe de la vanne en mode échantillonnage et en mode injection [24]

Ce système de chauffage additionnel se situe sur le sillon (**Figure 8**) et est assuré par une résistance électrique qui peut atteindre de façon quasi immédiate une température de l'ordre de $350^{\circ}C$ lors de l'étape d'injection. Cette vitesse de montée à haute température assure une vaporisation rapide de l'échantillon qui est ensuite transporté jusque dans l'injecteur du chromatographe puis dans la colonne analytique [24].

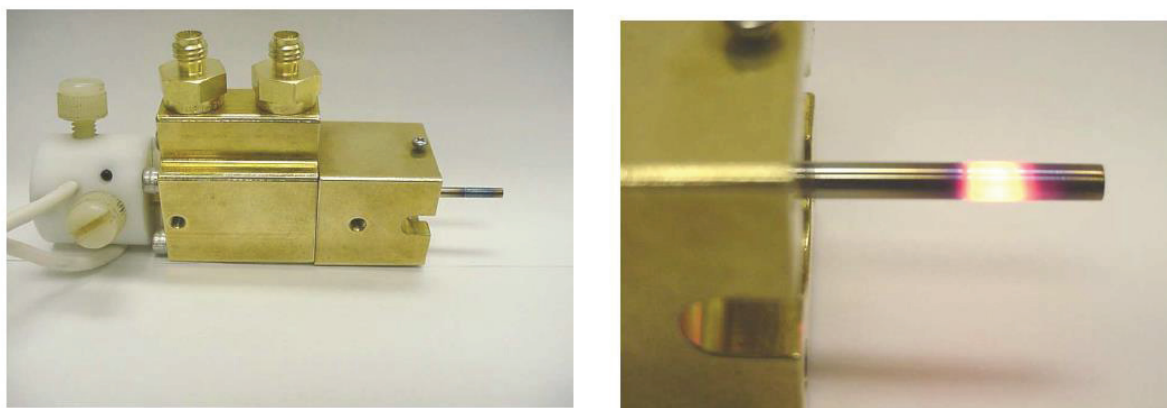


Figure 8. Photographies de la vanne HPLIS piston à nu hors tension (gauche) et sous tension (droite)

La vanne HPLIS permet des analyses sans discrimination jusqu'au nC_{40+} ($T_{eb} = 522^{\circ}C$) grâce au système de chauffage rapide intégré au niveau du passage de l'échantillon [25]. Différentes expérimentations menées sur des matrices pétrolières ont montré des résolutions comparables avec l'injection seringue [12].

Les solutions pour l'analyse des liquides en ligne par chromatographie en phase gazeuse sont rassemblées dans le **Tableau 1**. La seule vanne permettant l'analyse de composés à haut point d'ébullition, la vanne HPLIS, s'utilise sur l'injecteur diviseur de flux d'un chromatographe. Elle n'est donc pas compatible avec n'importe quel système de chromatographie en phase gazeuse (miniaturisé ou non). Un des objectifs de cette thèse a été de développer un système d'échantillonnage en s'affranchissant de l'injecteur du chromatographe, afin de rendre possible l'injection de liquides organiques directement in-situ. Ce système d'injection adapté à la chromatographie en phase gazeuse doit ensuite pouvoir être associé à des analyseurs miniaturisés (micro-GC) pour répondre à la problématique de miniaturisation et de réduction des coûts.

Avant de présenter le travail de développement instrumental consacré à cette vanne dédiée à l'injection de liquide en ligne et détaillé dans le chapitre 2, les chapitres suivants 1.1 et 1.6 sont une introduction à la distillation simulée et à la chromatographie bidimensionnelle qui représentent les applications industrielles majeures de cette étude.

Vanne	Volume d'échantillonnage (µL)	Pression maximale d'échantillonnage		Température maximale de l'échantillon /°C	Température de chauffage maximale de la vanne /°C	Limitation de la vanne		Vaporisation flash	Référence associée
		Psi	bar			Nombre de carbones	Température d'ébullition /°C		
VICI Valco Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₀	174	Non	[13] [16] [8]
VICI Valco, vaporisation aval Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₅	271	Non	[11]
HPL, Agilent Technologies	0,06	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₅	271	Non	[17] [18]
ROLSI, Mines et ParisTech Armées	Volume variable : dépendant de la pression et de la température	14500	1000	600	300	nC ₂₆	412	Non	[20] [19]
Siemens	0,1 à 9,5	870	60	150	350	nC ₃₀	449	Non	[11] [21] [22]
ABB	0,035 à 1	435	30	200	430	nC ₂₈	431	Non	[23]
HPLS, Transcendent	0,06 à 2	1160	80	350	350	nC ₄₀₊	522	Oui	[12] [24] [25]

Tableau 1. Récapitulatif des caractéristiques des différentes vannes d'injection de liquide sur le marché

1.5. La distillation simulée

Les méthodes de distillation simulée (DS) [10] sont des méthodes chromatographiques en phase gazeuse déterminant la distribution massique d'un mélange en fonction de la température d'ébullition. Dans la mesure où elles sont simples d'utilisation, précises et rapides, il s'agit de méthodes largement répandues dans l'industrie pétrolière et faisant l'objet d'une norme ASTM D2887 [26]. L'élution des constituants d'un mélange en fonction de leur point d'ébullition se fait sur une colonne apolaire (100 % polydiméthylsiloxane) avec une programmation en température et un détecteur à ionisation de flamme. D'une manière générale, les méthodes de distillation simulée ne requièrent pas une résolution très élevée et peuvent être opérées sur des colonnes courtes de large diamètre interne avec une épaisseur de film importante (supérieure à 1 μm). Le chromatogramme obtenu permet alors une analyse quantitative des composés selon leur volatilité.

Une correspondance entre les temps de rétention et les températures d'ébullition est tout d'abord établie grâce à une calibration réalisée (**Figure 9** et **Tableau 30** en annexe, page 143) avec un mélange connu d'hydrocarbures (des n-paraffines dont les valeurs de référence des points d'ébullitions sont fixés par l'API : American Petroleum Institute).

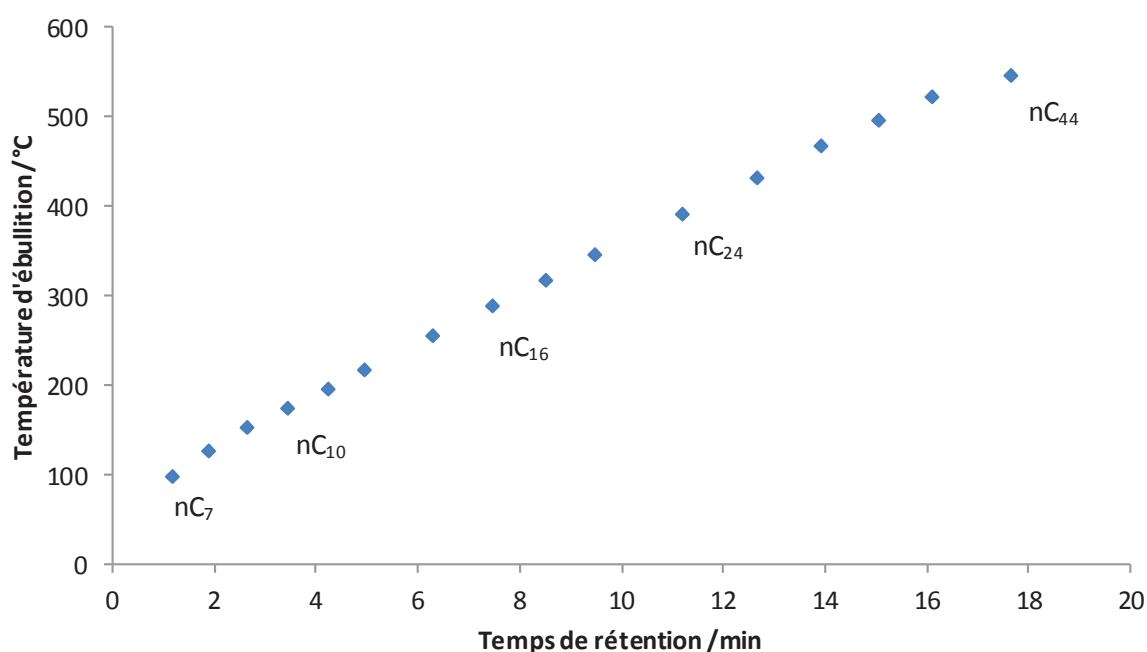


Figure 9. Courbe de calibration obtenue sur un mélange de n-paraffines pour la distillation simulée sur une colonne DB-1 (5 m x 0,53 mm x 2,88 μm), injection seringue (0,35 μL) on-column, débit constant de 12 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 35°C puis 20°C.min⁻¹ jusqu'à 350°C pendant 2 min, détection FID à 50 Hz

Le chromatogramme de l'échantillon est ensuite réalisé et les temps de début et de fin d'élution sont déterminés. Le chromatogramme est finalement fictivement découpé en « tranches verticales » correspondant aux séparations désirées (**Figure 10**). Le détecteur utilisé étant un détecteur à ionisation de flamme, les pourcentages en surface de chaque « tranche » correspondent directement à des pourcentages en poids dans l'échantillon.

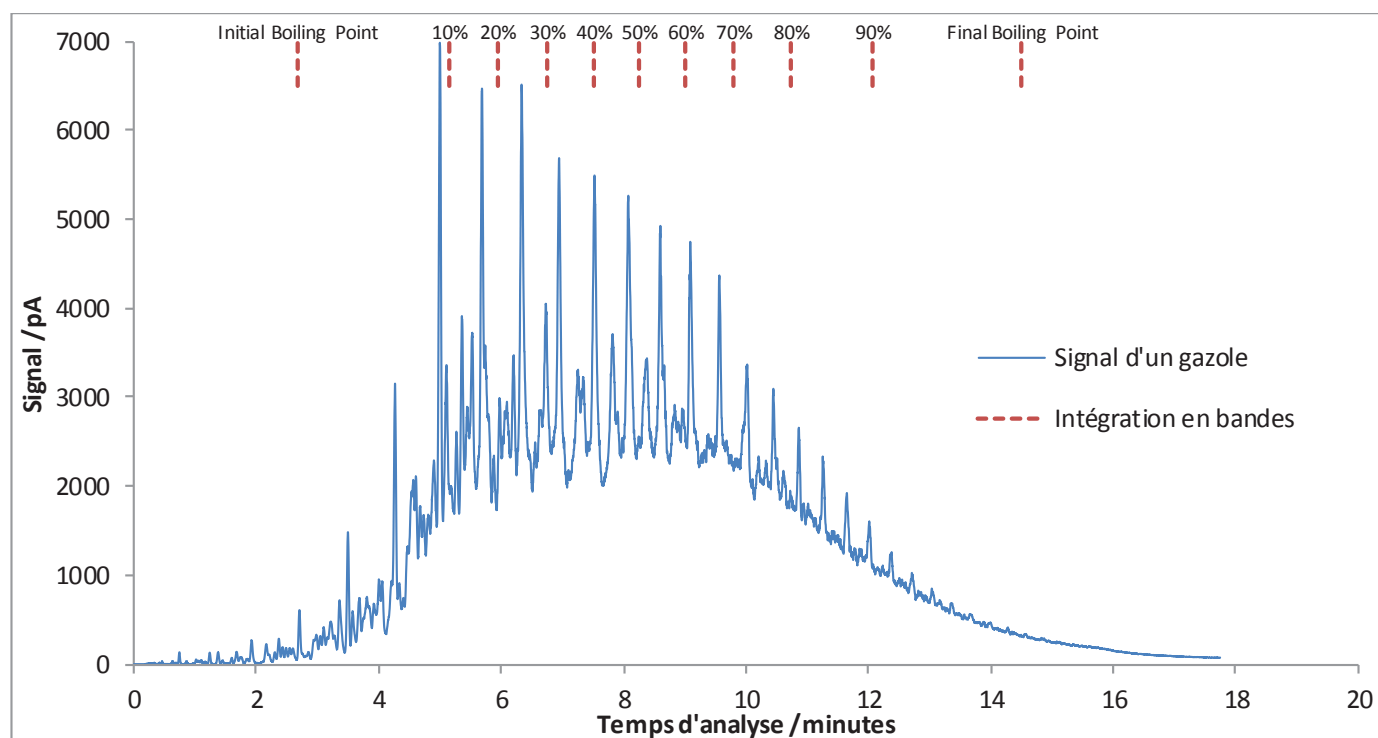


Figure 10. Chromatogramme de distillation simulée d'un gazole (bleu) et son intégration en pourcentages poids schématisée par des bandes verticales (rouge)

Une température d'ébullition peut alors être associée à chaque « tranche » par le biais de la courbe de calibration et par sommation il est possible de remonter à la distribution massique des composés en fonction de leur point d'ébullition (**Figure 11** et **Tableau 2**).

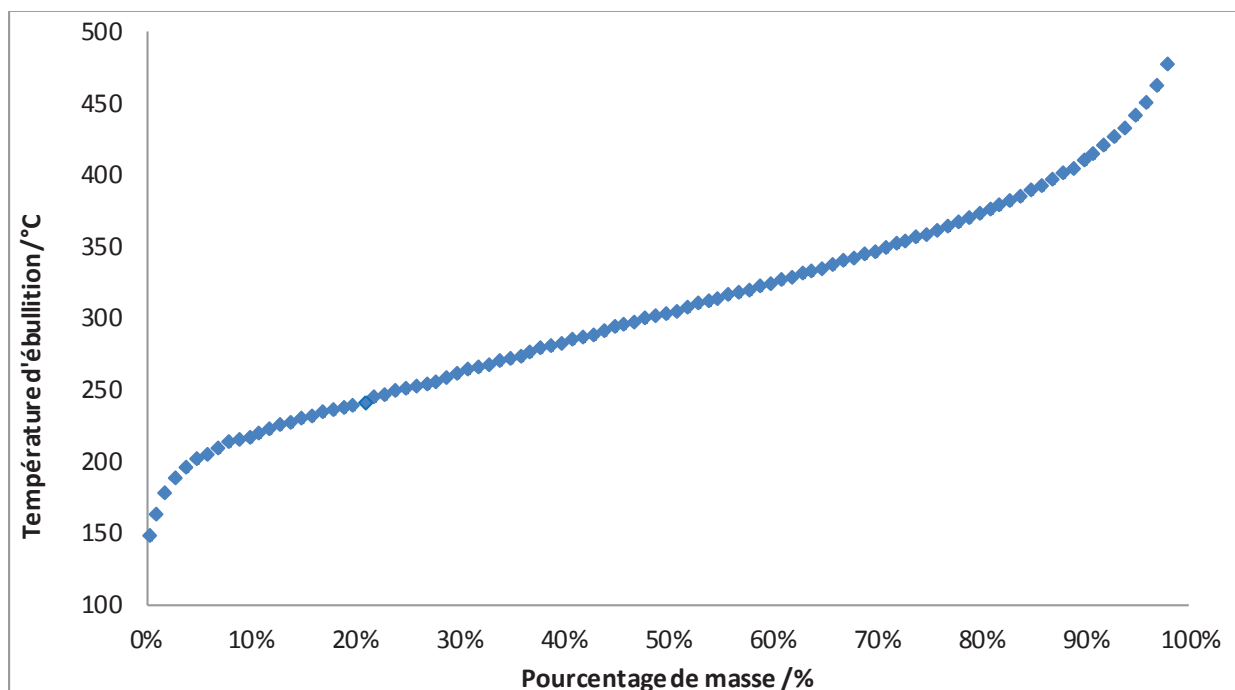


Figure 11. Température d'ébullition en degré Celsius en fonction du pourcentage de masse du produit en pourcentage

Pourcentage de masse	Température d'ébullition /°C
IBP (Initial Boiling Point)	147
5%	201
10%	216
20%	238
30%	261
40%	282
50%	303
60%	324
70%	346
80%	372
90%	409
95%	441
FBP (Final Boiling Point)	477

Tableau 2. Pourcentage de masse correspondant à la température d'ébullition du mélange en degré Celsius

Les avantages d'une telle méthode résident dans sa rapidité (30 minutes maximum pour les méthodes chromatographiques sur des colonnes ouvertes), la faible quantité d'échantillon requise (inférieur au microlitre) et son automatisation. Les résultats obtenus permettent ensuite de déterminer des rendements de coupe de l'échantillon sans avoir à procéder à une distillation physique (distillation préparative de type TBP, True Boiling Point).

1.6. *La chromatographie bidimensionnelle : GC×GC*

1.6.1. Généralités

L'analyse des matrices complexes (produits pétroliers, protéines, etc.) contenant plusieurs milliers de composés différents est encore un véritable défi au début de ce 21^{ème} siècle dans des domaines aussi variés que la R&D, le contrôle qualité et l'industrie. Pour mettre en place des processus de plus en plus efficaces, il est essentiel d'étendre la caractérisation des matrices à une analyse moléculaire plus détaillée. La connaissance des produits pétroliers à l'échelle moléculaire a toujours été essentielle pour comprendre les mécanismes conduisant à leur formation, afin de concevoir des modèles thermodynamiques et cinétiques utilisés dans les procédés de raffinage et de prédire leurs propriétés physiques [27]. Compte tenu de la complexité des produits pétroliers, les efforts de recherche très importants ont été réalisés au cours des 15 dernières années pour améliorer les techniques d'analyse pertinentes, en particulier dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse afin d'améliorer son pouvoir de séparation. L'avènement de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle (GC×GC) à la fin des années 1990, constitue une véritable révolution permettant un aperçu sans précédent d'un mélange très complexe au niveau moléculaire [28].

Cette technique est entre autre basée sur deux dimensions indépendantes (dites orthogonales) de séparation obtenue par deux colonnes capillaires de chromatographie de différentes sélectivités et compositions chimiques. Cette notion d'orthogonalité ou complémentarité des colonnes est importante en GC×GC, elle traduit des mécanismes de rétention différents et donc la possibilité d'obtenir une meilleure séparation. Le pouvoir résolutif de l'analyse est donc accru à condition que les constituants d'un mélange soient séparés dans des dimensions orthogonales et que la résolution obtenue dans chaque dimension soit conservée tout au long de la séparation. Les colonnes utilisées vont permettre à l'analyste de jouer sur la sélectivité et l'orthogonalité du système, cependant, ces dernières ayant des géométries différentes (longueur, diamètre interne et épaisseur de film), il est difficile de travailler dans des débits optimaux sur deux dimensions en même temps : un compromis est donc souvent nécessaire.

Une haute fréquence d'échantillonnage entre les deux colonnes est réalisée par un modulateur, en veillant à ce que l'ensemble de l'échantillon transféré soit analysé en continu dans les deux dimensions, permettant ainsi un gain de capacité de pics (illustré par la **Figure 12**), de résolution et de sensibilité sans impacter le temps d'analyse [29]. De façon théorique la capacité de pic (n_c) et la

résolution totale du système (Rs_{TOT}) résultent de la somme quadratiques des résolutions et du produit des capacités de pic : $Rs_{TOT} = \sqrt{Rs_1^2 + Rs_2^2}$ et $n_{c,TOT} = n_{C1} * n_{C2}$ [30].

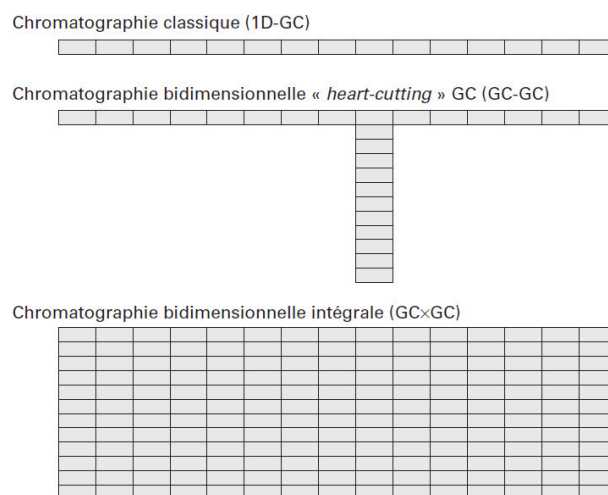


Figure 12. Principe mis en jeu en chromatographie monodimensionnelle et bidimensionnelle [31]

Les systèmes conventionnels de chromatographie bidimensionnel sont constitués d'un chromatographe monodimensionnel (injecteur, four, détecteur) et d'un système de modulation faisant le lien entre les deux colonnes. La **Figure 13** illustre un système de « comprehensive » GC où l'intégralité de l'échantillon est soumise à la capacité de séparation des deux colonnes chromatographiques.

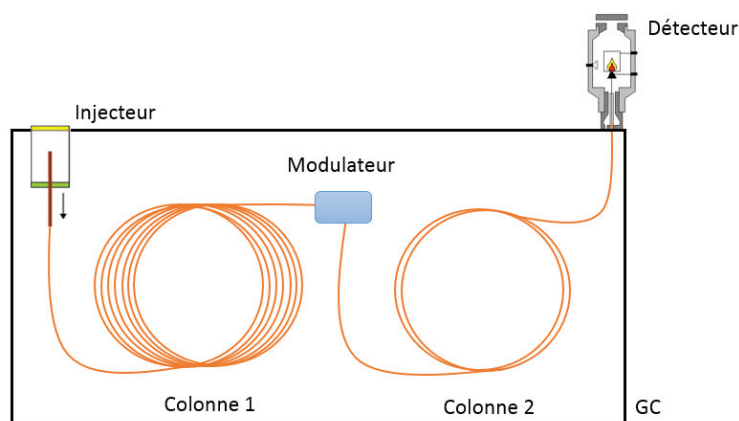


Figure 13. Schéma d'un chromatographe bidimensionnel en mode « comprehensive » GC

Le modulateur qui est le cœur du système bidimensionnel a pour fonction la focalisation des composés provenant de la 1^{ère} colonne et leur réinjection dans la 2^{ème} colonne, il joue le rôle d'un

injecteur séquentiel pour la 2^{ème} colonne. La durée de cycle (focalisation puis réinjection) est définie comme la période de modulation (P_M). Le **Figure 14** représente le chromatogramme obtenu en sortie de la 1^{ère} dimension (a) découpé par la période de modulation et présentant deux pics coélus, le chromatogramme obtenu après la 2^{ème} dimension (b), et le traitement du signal réalisé par un logiciel dédié (c) afin d'obtenir une carte 2D (d), obtenue en réalisant la somme des sub-chromatogrammes.

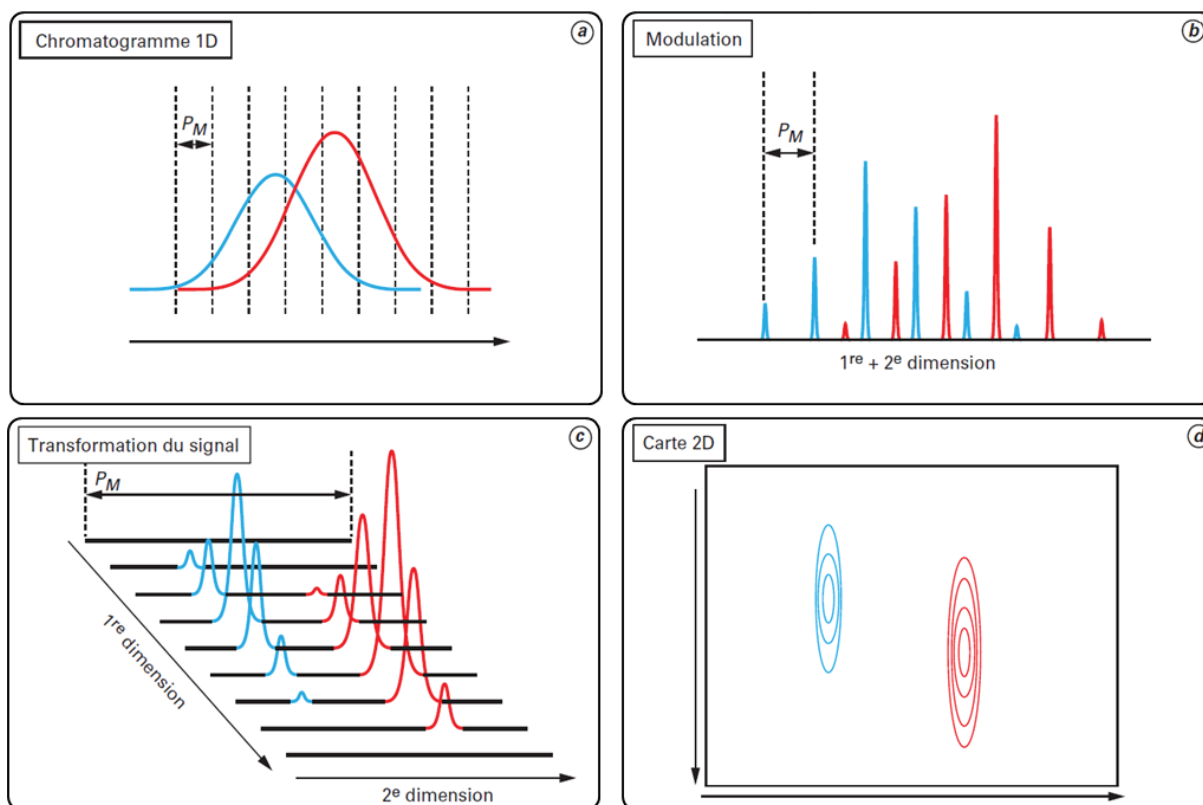


Figure 14. Schéma illustrant les périodes de modulations sur un chromatogramme 1D, 2D, et la transformation du signal menant à la carte 2D [31]

La période de modulation doit être suffisamment rapide pour préserver la séparation provenant de la 1^{ère} dimension. Ainsi, chaque composé sortant de la 1^{ère} colonne doit être modulé au moins 3 fois (critère de Murphy), ce qui implique que la séparation qui a lieu dans la 2^{ème} colonne doit être très rapide afin que chaque composé soit séparé dans un temps inférieur à la période de modulation. L'efficacité de la modulation dépend de sa capacité à générer les bandes d'injection les plus fines possibles [32]. Il existe un risque de coélution de certains composés au cours de la période de modulation suivante : ce phénomène est appelé « wrap-around » et se traduit par l'élution d'un pic dans une zone d'élution d'intérêt d'un autre pic.

La fréquence d'acquisition du détecteur doit être assez rapide pour avoir un nombre de points suffisamment importants par pic. La largeur typique d'un pic en sortie de la 2^{ème} dimension est de

100-150 ms. Le détecteur associé doit donc posséder une fréquence d'au moins 100 Hz (un point toutes les 10 ms environ afin de définir un pic avec un minimum de 10 points) que l'on peut retrouver sur les détecteurs FID, à capture d'électrons, à chimiluminescence et certains spectromètres de masse.

La majorité des applications en chromatographie bidimensionnelle sont dérivées d'applications en chromatographie monodimensionnelle que l'on souhaite optimiser. Quelques exemples d'applications sont regroupés dans le **Tableau 3**.

Domaine	Application	Référence
Parfum	Analyses des allergènes responsables de l'irritation de la peau dans des parfums, par GC×GC-MS avec modulateur cryogénique	[33]
	Analyse en routine des allergènes dans des parfums par GC-GC avec un Deans switch	[34]
Huiles essentielles	Analyse d'huiles essentielles par cryogénie	[35]
	Analyse du profil quantitatif de mélanges moyennement à hautement complexe (huiles essentielles de lavande et de menthe) ainsi que l'empreinte génétique du vétiver par flow modulation	[36]
	Évaluation de différents jeux de colonnes pour évaluer les performances de l'orthogonalité sur des mélanges naturels ayant une large gamme de polarité (allergènes et huile essentielle de menthe poivrée)	[37]
Environnement	Quantification d'une bactérie par GC×GC/qMS provoquant de la mousse dans les procédés des boues activées	[38]
	Analyses des COVs dans l'air	[39]
	Analyse de bactéries d'ester méthyliques d'acides gras par GC×GC-FID/MS par flow modulation	[40]
	Analyses de métaboliques du pétrole dans les nappes d'eau sous terraines par GC×GC-TOFMS	[41]
Agroalimentaire	Analyses des COVs émis par les truffes blanches lors de leur stockage par GC×GC-FID/MS.	[42]
	Isomères des esters méthyliques d'acides gras par GC×GC flow modulation extraits à partir de feuilles de brocolis de différentes variétés	[43]
Biologie	Analyse d'une molécule contribuant à la neurodégénérescence dans la maladie de Parkinson ou Alzheimer par cryogénie	[44]
Toxicologie	Dépistage de produits dopant par cryogénie	[45,46]
Pétrochimie	Analyse de composés odorants présents dans le gaz naturel avec un modulateur fluide	[47]
	Analyse de composés aromatiques de l'essence avec un modulateur à vannes	[48]
	Analyses en ligne d'effluents de réacteur (mélures complexes d'hydrocarbures) avec un GC×GC-FID/TOFMS et des vannes rotatives	[49]

Tableau 3. Exemples d'applications en chromatographie bidimensionnelle

Afin de fournir une identification moléculaire plus précise des hydrocarbures, les chromatogrammes bidimensionnels sont généralement obtenus selon la volatilité et la polarité du soluté. Cette configuration dite normale est obtenue via l'utilisation d'une colonne apolaire en 1^{ère} dimension et d'une colonne polaire en 2^{ème} dimension. Les différents constituants du mélange sont alors distribués sur le chromatogramme bidimensionnel selon leur structure chimique et une

approche intuitive peut être utilisée pour interpréter le chromatogramme. En effet, la volatilité d'un hydrocarbure est directement lié au nombre d'atomes de carbone et sa polarité au nombre de liaisons non saturées (pour le même nombre d'atomes de carbone). Les constituants du mélange sont alors répartis sur l'axe des abscisses suivant leur nombre d'atomes de carbone et sur l'axe des ordonnées suivant l'augmentation du nombre d'insaturations (**Figure 15**).

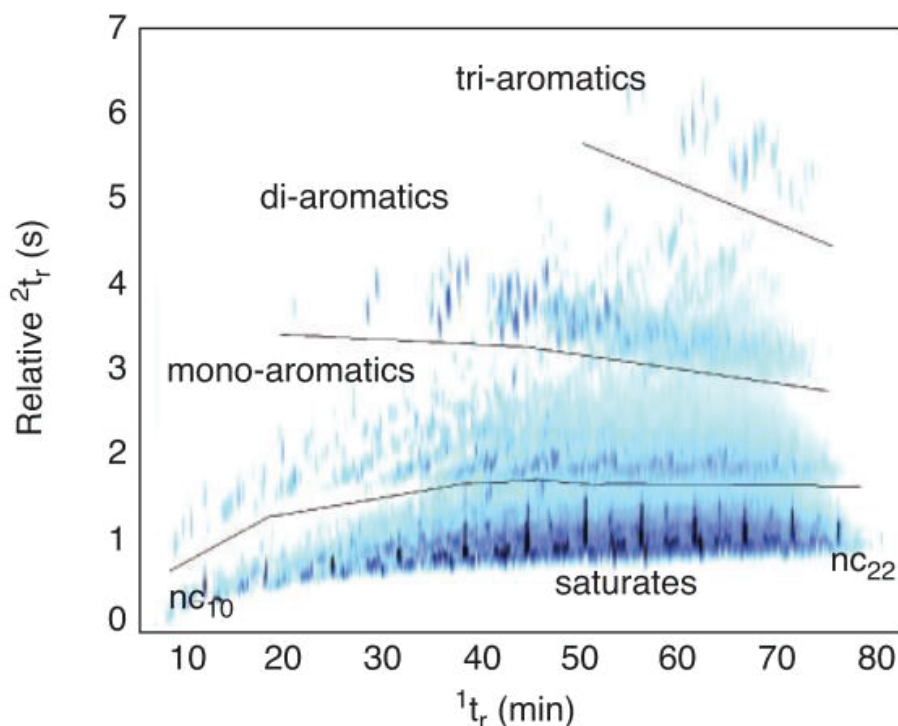


Figure 15. Chromatogramme bidimensionnel d'un gazole obtenu en configuration normale : 1^{ère} dimension colonne apolaire, 2^{ème} dimension colonne polaire [50]

La construction du modèle d'intégration représente le point clé dans le traitement des données des analyses par chromatographie bidimensionnelle. Toutefois, étant donné que cette étape ne peut être automatisée, elle est laissée à l'appréciation de l'analyste et représente donc la principale source d'erreur [28].

Le logiciel 2DChrom développé par l'IFPEN a été utilisé pour le traitement des données. 2DChrom permet de définir des zones d'élution (ou « blobs ») manuellement sur le chromatogramme bidimensionnel afin d'évaluer l'aire des pics bidimensionnels. Un algorithme de synchronisation détecte automatiquement le début et la fin du pic pour ajuster le « blob ». Chaque fraction individuelle est donc sommée pour obtenir l'aire totale par le biais d'un algorithme d'intégration. Un masque d'intégration peut également être défini afin de comparer des chromatogrammes bidimensionnels provenant de différents échantillons [51]

Les paramètres du modulateur, élément clé de la chromatographie bidimensionnelle, jouent un rôle crucial sur la qualité de la séparation et sur l'aspect des pics chromatographiques. Afin d'orienter le choix d'un modulateur pour l'analyse industrielle, les caractéristiques des différents types de modulateur sont présentées dans le paragraphe suivant.

1.6.2. Les modulateurs

Il existe deux grandes catégories de modulateurs : les modulateurs thermiques et les modulateurs fluidiques, avec pour chaque catégorie, différents modes de fonctionnement [31].

- Les modulateurs thermiques :
 - Les modulateurs chauffants mécaniques,
 - Les modulateurs cryogéniques mécaniques,
 - Les modulateurs à jets cryogéniques,
- Les modulateurs fluidiques :
 - Les modulateurs à vanne,
 - Les systèmes micro fluidiques à modulation de flux.

Les premiers modulateurs thermiques consistaient en deux segments de colonne capillaire chauffés par un fil résistif peint sur la surface [52]. Cependant les points froids étaient difficiles à éviter lors de l'application du film et la connexion avec les fils électriques était une opération délicate. Certains modulateurs ont duré quelques mois, d'autres ont brûlé lors de leur première utilisation. Les évolutions de ce type de modulateurs ont vu apparaître des modulateurs thermiques dit « Sweeper », 1^{er} modulateur commercial apparu en 1996 (**Figure 16**). La résistance n'est plus directement sur la colonne, un tube de modulation se situe à l'intérieur du passage d'un bras articulé chauffant, accélérant ainsi la circulation des composés dans la colonne capillaire sur différents points [53].

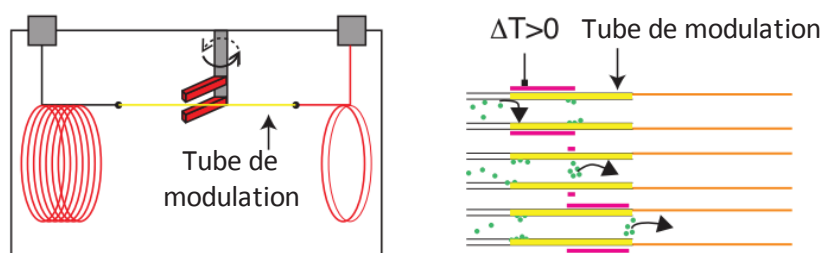


Figure 16. Schémas de principe et fonctionnement du modulateur chauffant mécanique [50]

Sont ensuite apparus les modulateurs de type cryogénique : mécaniques ou à jets. Ils agissent par une alternance de froid sur le capillaire en sortie de la première colonne afin de piéger les solutés avant que ceux-ci soient relâchés dans la deuxième colonne (**Figure 17**).

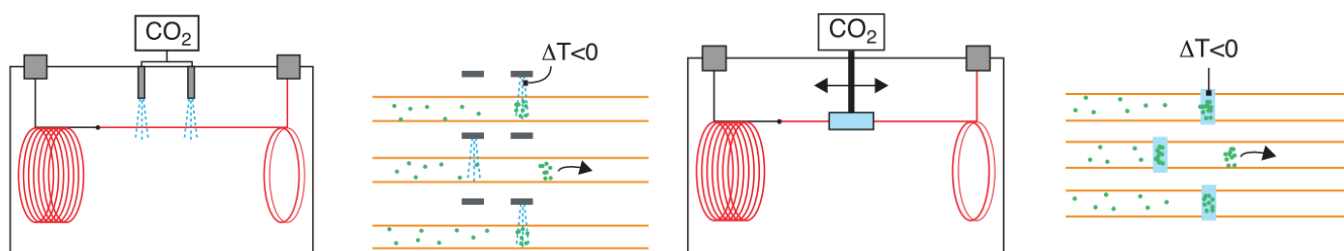


Figure 17. De gauche à droite : schémas de principe et fonctionnement du modulateur cryogénique mécanique et du modulateur cryogénique à jets [50]

Le jet froid doit être adaptée à la volatilité des composés du mélange et est assuré par une détente de gaz, souvent par du dioxyde de carbone ou de l'azote liquide, descendant jusqu'à des températures de l'ordre de -180°C . Le froid peut aussi être généré par un groupe froid ou par un échangeur de chaleur qui produit un jet à -90°C . Il existe des contrôleurs de modulation qui ajustent la puissance du piégeage cryogénique en fonction de la volatilité des composés à analyser (exemple avec l'Optimode commercialisé par SRA Instruments [54]). Des systèmes cryogéniques de jet froid continus contrecarrés par un jet chaud sur une boucle du capillaire permettent une focalisation et une réinjection des composés encore plus efficace. La **Figure 18** est un exemple de ce type de système commercialisé par ZOEX.

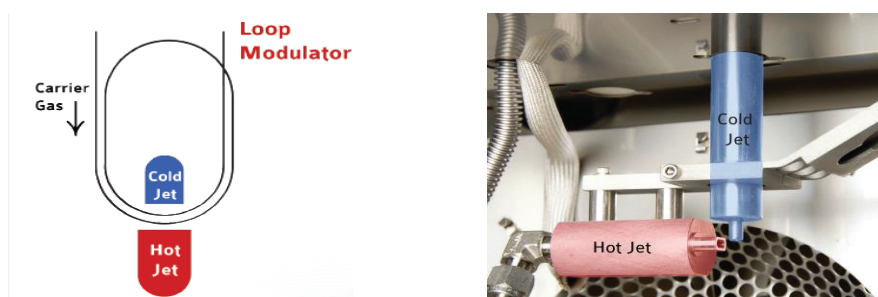


Figure 18. De gauche à droite schéma de principe et photographie du modulateur cryogénique de ZOEX[®]™

Les modulateurs de type fluïdique (à vanne ou micro fluïdique) quant à eux fonctionnent avec des systèmes de différence de pression. Ils peuvent être réalisés avec des vannes rotatives (à boucle interne ou externe) ou des électrovannes. La **Figure 19** illustre le fonctionnement d'une vanne rotative 6 voies utilisée comme modulateur fluïdique, où les effluents de la première colonne sont réinjectés périodiquement dans la deuxième avec un débit 20 fois supérieur ($15\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ contre $0,75$

mL.min⁻¹) [55]. Les périodes de commutation de la vanne sont donc caractérisées par des cycles de modulation qui comprennent une période de remplissage de la boucle et une période d'injection. Ces périodes précises et synchronisées doivent être parfaitement maîtrisées (rapport optimal) afin de ne pas surcharger la boucle d'injection (temps de remplissage trop long) et d'éviter un transfert non total des composés vers la seconde dimension (temps d'injection trop court).

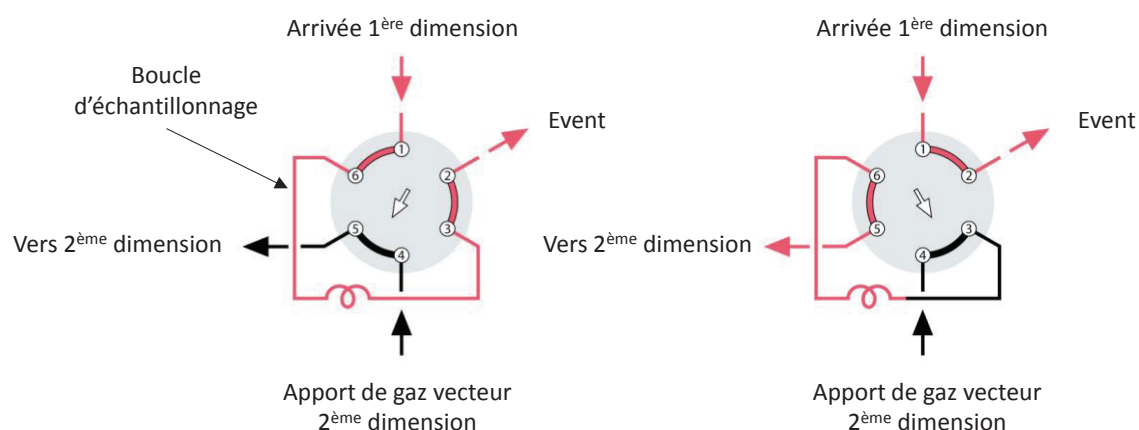


Figure 19. Schéma d'une vanne rotative 6 voies à deux positions utilisées comme modulateur en chromatographie bidimensionnelle à l'aide d'une boucle d'échantillonnage, de gauche à droite : position échantillonnage des composés de la 1^{ère} dimension et position de réinjection dans la 2^{ème} dimension [13]

D'autres études avec des vannes rotatives ont montré de nombreuses possibilités avec des boucles d'échantillonnage externes : couplage de 2 vannes 4 voies à deux positions ou encore l'utilisation d'une vanne 8 ou 12 voies à deux positions [56]. Une des limitations de ce système est la température. En effet, les différents essais réalisés ont montré que l'utilisation d'une température supérieure à 300°C (nC₁₇) impactait la durée de vie de ces vannes, ce qui est un réel problème pour les analyses du domaine de la pétrochimie.

D'autres systèmes réalisés avec des électrovannes et du capillaire désactivé tels que le « Deans Switch » (**Figure 20**), n'utilisant pas un bloc de vannes, permettent de monter plus haut en nombre de carbones et d'aller jusqu'au nC₄₀ (T_{eb} = 522°C) [57]. Les « Deans Switch » sont cependant uniquement utilisés dans des systèmes de chromatographie bidimensionnelle de type « heart-cutting ».

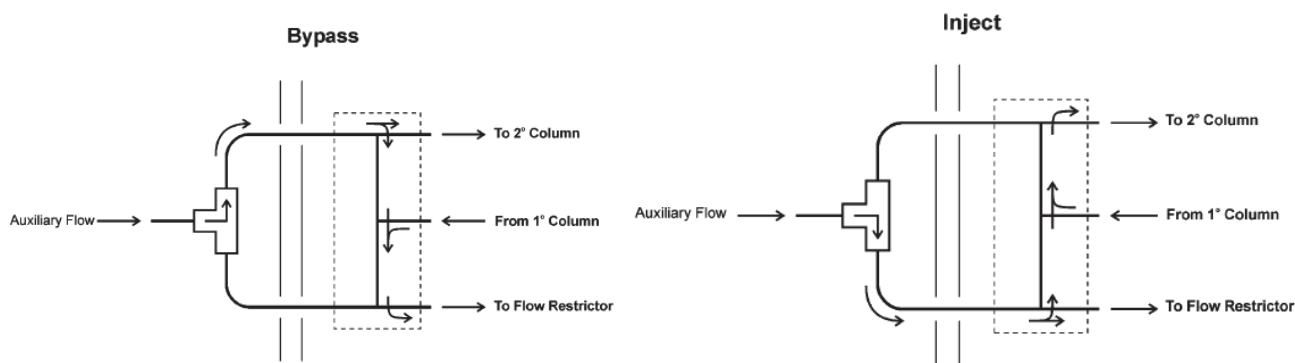


Figure 20. Schéma de fonctionnement d'un Deans Switch, de gauche à droite : collecte des composés provenant de la 1^{ère} dimension et réinjection de ces derniers dans la 2^{ème} dimension [57]

Lors de l'utilisation de ces systèmes de modulation, seulement une petite portion de l'effluent est réinjectée et la sensibilité n'est pas maximisée due aux périodes de modulation courtes.

Sur ce même principe, un modulateur micro fluidique commercialisé par Agilent Technologies sous le nom de « GC×GC Flow Modulator » et basé sur la technologie CFT (Capillary Flow Technology) a été développé. Ce modulateur est chimiquement inerte et possède une faible masse (afin de suivre la programmation de température du four). Différents canaux sont usinés sur une plaque métallique où sont connectées les colonnes pour permettre la focalisation et la réinjection des composés. Les schémas fluidiques du modulateur en mode échantillonnage et en mode injection sont représentés sur la **Figure 21**.

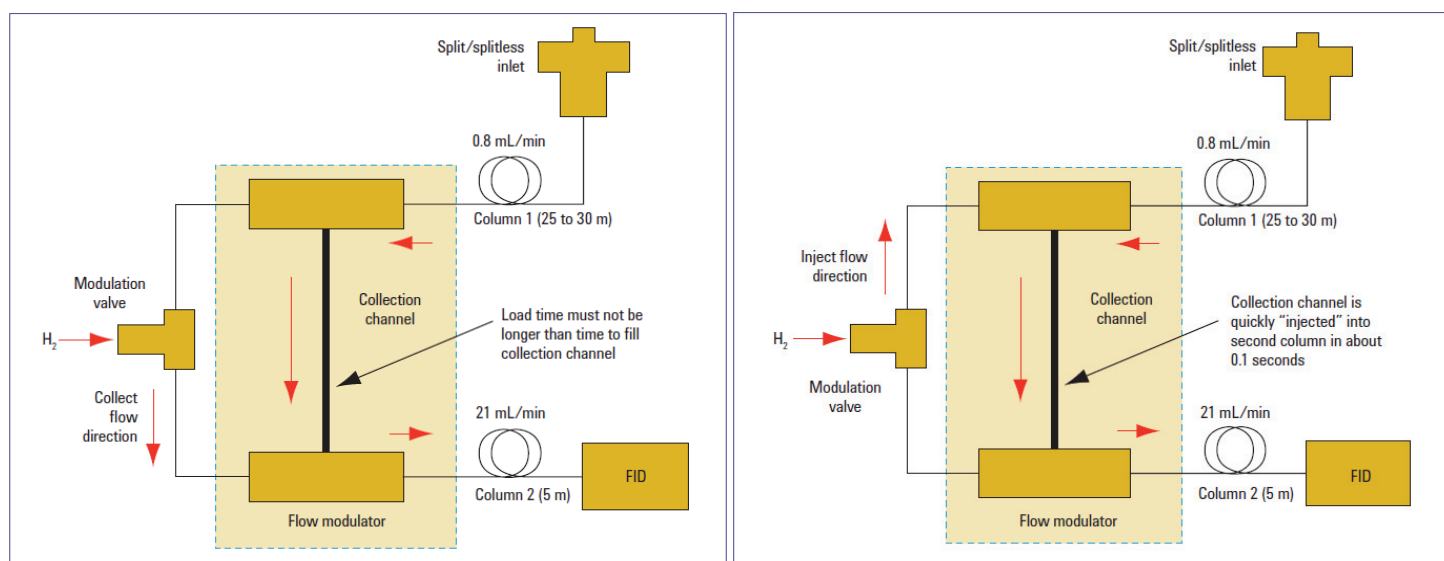


Figure 21. De gauche à droite : schémas représentant le modulateur fluidique Agilent Technologies en mode échantillonnage et en mode injection [58]

Au début du cycle, la boucle d'échantillonnage, d'un volume fixe uniquement, (« collection channel » sur les schémas) est balayée par le gaz vecteur. Puis les effluents provenant de la 1^{ère} dimension entrent par le haut du modulateur et s'écoulent dans la boucle d'échantillonnage. Pendant ce temps, la colonne de 2^{ème} dimension est alimentée en gaz vecteur à des débits typiques de l'ordre de 10 à 20 mL.min⁻¹.

À un instant t, l'électrovanne commute pour diriger le gaz vecteur vers le haut de la boucle d'échantillonnage afin d'injecter rapidement l'intégralité de la boucle. Ce transfert rapide permet l'injection d'une bande très étroite dans la deuxième dimension où les composés échantillonnés subissent une séparation très rapide. Lors de l'étape de modulation, il y a un ralentissement du débit dans la première dimension, lié aux contre pressions.

Lors de l'utilisation de modulateurs fluidiques il est possible de se rapprocher des conditions optimales de débit dans les deux colonnes car ces derniers diffèrent entre les deux dimensions tout comme la géométrie des colonnes. Les méthodes mises en place avec ce type de modulateur sont plus robustes et la détection peut se faire par un détecteur standard ou spécifique. Toutefois, la spectrométrie de masse ne supportant pas les flux importants, il est nécessaire d'installer un splitter lorsqu'un modulateur fluidique est utilisé impliquant une perte de sensibilité.

Le **Tableau 4** résume les avantages et inconvénients des modulateurs cryogéniques et fluidiques.

Type de modulateur	Avantages	Inconvénients
Cryogénique	- Compatible avec tous les détecteurs ayant une fréquence d'acquisition supérieur à 50 Hz - Couplage à la GC-MS sans split (pas de perte de sensibilité) - Pics réinjectés très fins	- Modulation à partir de C₂ jusqu'au C₅₀ - Coûteux - Mise en œuvre de gaz cryogéniques - Consommation de gaz (N₂ ou CO₂ à ± 20 L.minute⁻¹)
Fluidique	- Modulation à partir du C₁ jusqu'à des hauts points d'ébullition (C₅₀+) - Bon marché et robuste - Installation facile - Adapté pour des analyses de routine	- Split nécessaire pour l'utilisation d'un spectromètre de masse (perte de sensibilité) - Traînes de pics plus importantes qu'avec un modulateur cryogénique (écoulement continu) - Boucle d'échantillonnage fixe - Restrictions au niveau des temps de modulation et des dimensions de colonne - Pics plus larges, perte en résolution

Tableau 4. Avantages et inconvénients des modulateurs cryogéniques et fluidiques

Chaque type de modulateur présente plusieurs caractéristiques clés qui doivent être prises en considération lors du choix d'un système bidimensionnel. Il doit être adapté à l'application visée et compatible avec l'environnement de travail. Il faut retenir que les modulateurs fluidiques, moins onéreux que les modulateurs cryogéniques, peuvent traiter des échantillons de toute volatilité, allant des gaz aux composés très lourds, qu'ils sont robustes et que leur fonctionnement reste bon marché tout en s'affranchissant de la mise en œuvre de gaz cryogéniques. Cependant, les modulateurs fluidiques possèdent un effet de focalisation moins important que les modulateurs cryogéniques et leur pouvoir de résolution est plutôt adapté à l'analyse par famille de composés, suffisant pour suivre un procédé d'hydroraffinage. Quant aux modulateurs cryogéniques, ils offrent des performances supérieures en termes de résolution afin de caractériser des échantillons d'une plus grande complexité. Cependant leur plage de volatilité est limitée, ils sont moins robustes et leur coût d'opération est important dû à l'utilisation de gaz cryogéniques.

Dans un environnement industriel et dans une perspective de développement d'un système d'analyse en ligne, le modulateur fluidique apparaît donc comme plus adapté, évitant l'utilisation de gaz cryogéniques, pouvant travailler sur une large gamme de produits (légers et lourds), avec des performances analytiques suffisantes pour des analyses de routine ou de suivi de procédé.

Cependant, nous nous sommes efforcés de lever un verrou technologique qui subsiste, lié à l'injection des liquides en ligne de fluide complexe et permettant des injections répétables sans discrimination. Le chapitre suivant est consacré au développement instrumental d'une vanne dédiée à l'injection de liquides en ligne, divisé en plusieurs sous parties : sa présentation, ses caractéristiques et son évaluation sur les deux problématiques industrielles.

Chapitre 2

Développement instrumental : la vanne
OLIS, On-line Liquid Injection System

2. Développement instrumental : la vanne OLIS, On-line Liquid Injection System

2.1. Introduction

Afin d'apporter des solutions pour répondre aux besoins de l'analyse en ligne des liquides en milieu industriel, une collaboration avec la société SRA Instruments (France) a été mise en place afin de développer une vanne d'injection de liquides en ligne (VIL) dite vanne OLIS, version inspirée de la vanne HPLIS. Ce chapitre est entièrement dédié à l'évaluation des performances de cette vanne. Tout d'abord, la vanne et le matériel de laboratoire utilisé pour mener à bien ces différents essais sont présentés. Puis les expérimentations sur la vanne ont porté sur l'influence de la durée de chauffe du piston et sur les caractéristiques de la vanne en termes de répétabilité, d'efficacité et de discrimination à l'injection. Lors de cette étude, l'importance d'un refroidissement au niveau du passage de l'échantillon a été mise en évidence sur la vanne pour l'analyse des composés légers et les performances obtenues ont été comparées à l'injection seringue qui est actuellement la méthode de référence pour l'injection des liquides en chromatographie en phase gazeuse. Les différentes comparaisons ont toujours été effectuées dans des conditions opératoires identiques (analyses en parallèle). Ensuite, des essais de faisabilité ont été réalisés sur deux applications industrielles ; une première concernant une analyse de distillation simulée et une deuxième sur de la chromatographie bidimensionnelle, toutes deux sur des coupes de type gazole. Enfin, une étude de simulation numérique a été réalisée sur l'aérodynamique dans la vanne en faisant varier des paramètres tels que la forme de la gorge d'échantillonnage et la position de l'entrée du gaz vecteur. Ces essais avaient pour but d'évaluer l'influence de ces modifications sur la vanne en vue de la fabrication d'une version évoluée.

2.2. Matériels et méthodes

2.2.1. Vanne OLIS

La vanne OLIS (**Figure 22**) associe les différentes fonctionnalités des vannes ABB et Siemens (sortie de split et connectique directe pour la colonne analytique) et de la vanne HPLIS (chambre de vaporisation et chauffage du tore d'échantillonnage jusqu'à 420°C de façon quasi instantanée). Le chauffage de la chambre de vaporisation de la vanne est assuré par le bloc de chauffe de l'injecteur du chromatographe (jusqu'à 450°C) dans lequel la vanne vient s'installer (**Figure 23**).

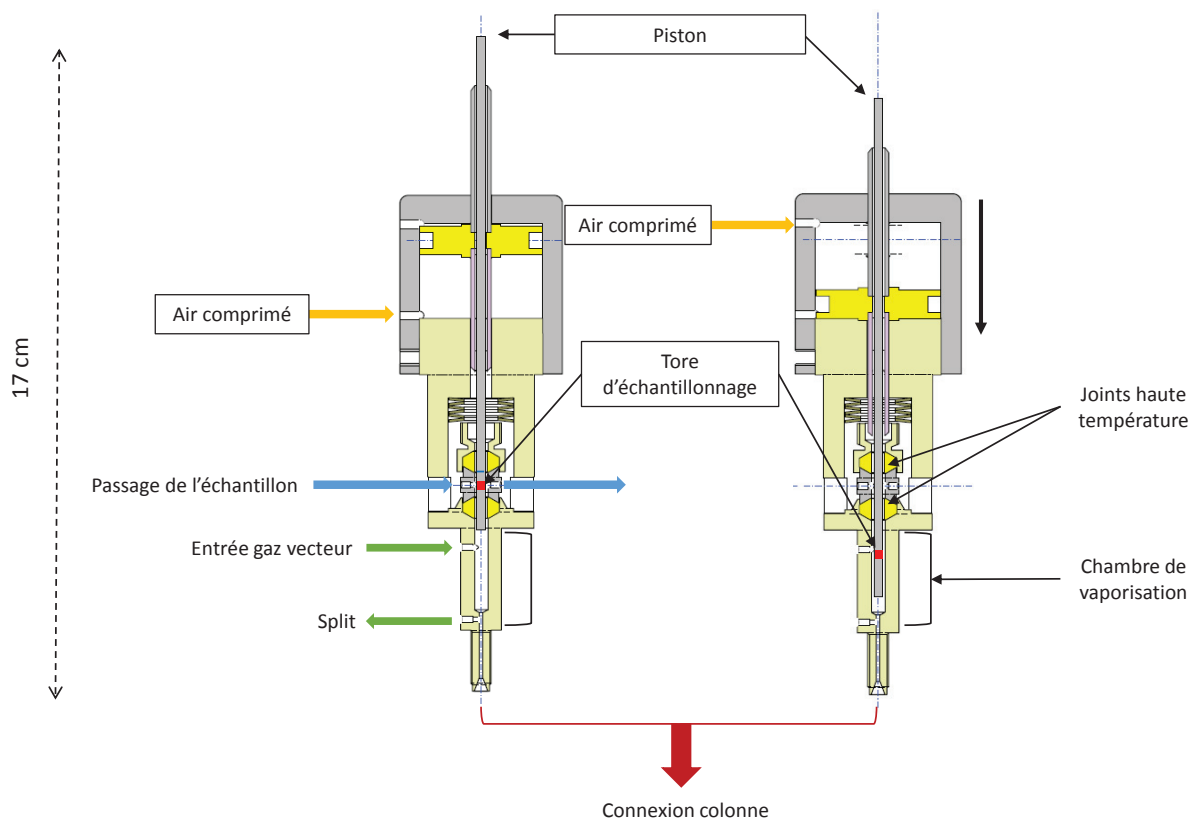


Figure 22. Schéma de principe de la vanne OLIS pneumatique. De gauche à droite : vanne en position échantillonnage et en position injection [59]

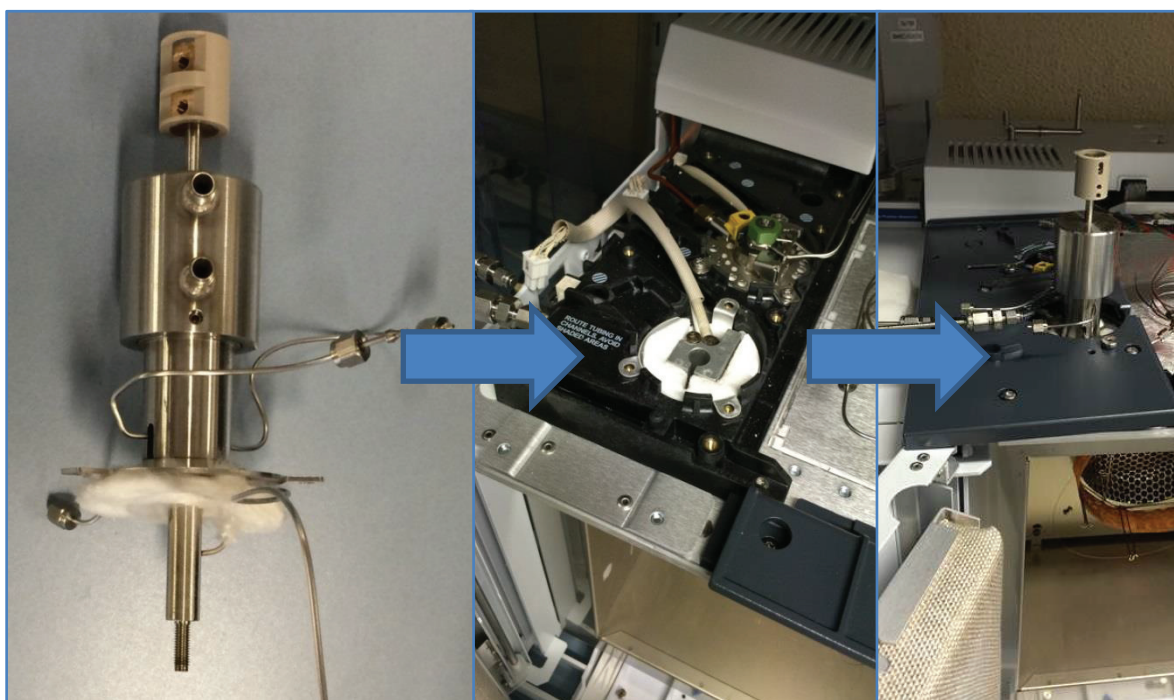


Figure 23. De gauche à droite : photographies de la vanne OLIS, du bloc de chauffe de la chambre de vaporisation et de la vanne montée sur un chromatographe Agilent Technologies 7890B

L'échantillon circule dans une unique gorge d'échantillonnage (ou tore) d'un volume calibré allant de 0.09 μL à 0.36 μL par pas de 0.09 μL usinée à la surface du piston, au niveau duquel se trouve une résistance électrique permettant la vaporisation de l'échantillon (**Figure 24**). Une vue éclatée de la vanne avec sa légende est disponible en annexe (**Figure 76**, page 143).

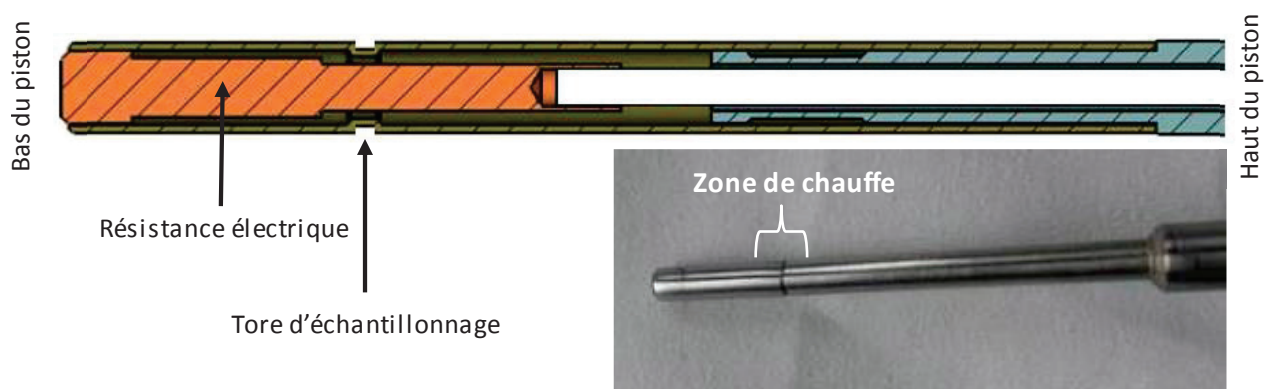


Figure 24. Schéma de principe du piston représentant le tore d'échantillonnage et la résistance électrique accompagné d'une photographie de l'ensemble

Une pression d'air de 7 bar est nécessaire pour l'actuation de la vanne, déclenchée par un boîtier de contrôle et corrélée avec le début de l'analyse sur le chromatographe. Ce boîtier permet également la mise sous tension du chauffage du tore d'échantillonnage à une puissance fixe, pour des temps allant de 0 à 2 secondes. La durée de chauffe est modifiable à l'intérieur du boîtier électrique de la vanne.

Plusieurs joints sont disponibles sur la vanne en fonction de la puissance de chauffage nécessaire (**Tableau 5**). Dans notre étude, les joints haute température (code rouge) ont toujours été utilisés du fait des hautes températures mises en œuvres.

Code couleur	Composition	Température supportée
Blanc	PTFE ³	0-60°C
Vert	PTFE chargé verre (15 %)	60-200°C
Rouge	PTFE chargé verre (25 %)	200-400°C

Tableau 5. Caractéristiques des différents joints disponibles pour la vanne OLIS

L'écartement de la pièce métallique comprenant le joint supérieur (voir **Figure 76**, page 143) modifie la tenue en pression de la vanne : 10 bar lorsque celle-ci est resserrée et 80 bar avec un écartement de quelques millimètres. Pour des raisons de sécurité, un écartement de quelques millimètres a été maintenu pour toute la durée de l'étude permettant une tenue en pression de 80 bar.

³ Polytétrafluoroéthylène

2.2.2. Montage expérimental

Dans la version la plus simple, un pousse seringue (Harvard Apparatus B-25075) ou une pompe HPLC (Gilson 305) a été utilisée afin d'assurer la circulation des échantillons sur la vanne à pression atmosphérique. Une deuxième série d'expérimentation a été réalisée à l'aide d'un banc analytique liquide pour des analyses sous pression jusqu'à 24 bar (limites du banc). Le banc liquide se compose des éléments suivants : un coffret électrique pour l'alimentation des différents appareils, une pompe HPLC (Knauer 40P) pour la circulation du fluide, une platine de gestion des fluides et une capacité de 1L avec agitation magnétique (**Figure 25**). Le PID (Piping and Instrumentation Diagram) du banc analytique est disponible en annexe (**Figure 77**, page 144). La vanne OLIS était directement connectée en sortie de pompe avec un retour dans la capacité.

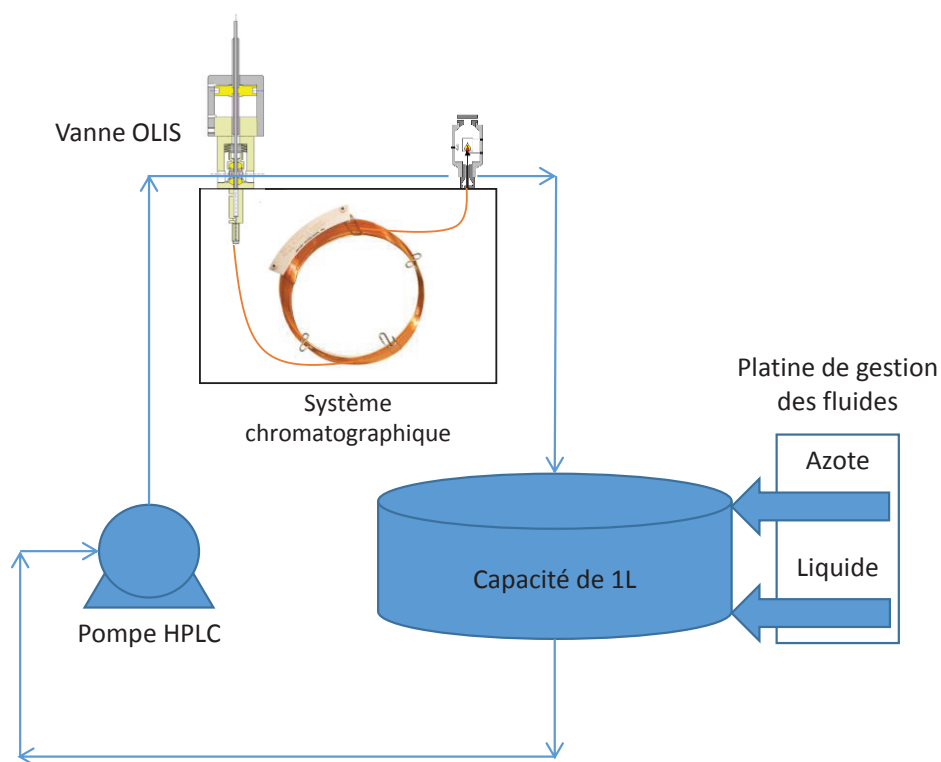


Figure 25. Schéma de principe du banc analytique liquide

Le système chromatographique utilisé est composé d'un chromatographe Agilent Technologies 7890B possédant deux voies avec détecteurs FID. La vanne OLIS était montée sur la première voie, et la deuxième voie était équipée d'une tourelle d'injection automatisée avec une seringue de 5 μ L. Les différents jeux de colonnes utilisés proviennent de chez Agilent Technologies.

2.2.3. Produits chimiques

Le chloroforme ou trichlorométhane (CHCl_3), le disulfure de carbone (CS_2), les mélanges ASTM D2887 Quantitative Calibration Mix ($\text{nC}_7\text{-nC}_{44}$) ont été achetés chez Sigma Aldrich (France). Le mélange $\text{nC}_5\text{-nC}_{18}$ provient de chez Agilent Technologies, l'hélium et l'azote de chez Air Liquide (France). Le détail des mélanges utilisés est disponible en annexe, page 144.

2.2.4. Logiciels

Le logiciel OpenLAB CDS Chemstation a servi à l'acquisition et au retraitement des données chromatographiques. Les logiciels Chromdis et 2DChrom développés au sein d'IFPEN ont permis le traitement des données chromatographiques pour la distillation simulée et la chromatographie bidimensionnelle. D'autres logiciels dédiés à la simulation numérique ont été utilisés tels que Pointwise pour réaliser le maillage, OpenFoam comme solveur (résolution d'équations) et Paraview pour le post-traitement et la visualisation des résultats.

2.2.5. Méthode statistique de comparaison entre deux moyennes expérimentales [60]

Une méthode statistique de comparaison entre deux moyennes expérimentales a été utilisée dans certains chapitres de ce manuscrit, afin de juger si la différence détectée entre les moyennes de deux séries d'analyses était réelle et constituait une différence de performance significative entre les deux systèmes d'injections, ou si l'écart était simplement la conséquence d'erreurs aléatoires qui affectent les deux séries.

Un exemple est pris ci-dessous pour illustrer le calcul de cette méthode statistique. Supposons N_1 une première série d'analyses qui conduit à une moyenne $\bar{x}_1$ et N_2 une deuxième série d'analyses qui conduit à une moyenne $\bar{x}_2$ (**Tableau 6**). La différence des deux moyennes obtenues doit être comprise dans l'intervalle de confiance défini par le membre de droite de l'**équation 1** (en utilisant la valeur de t, coefficient de Student, correspondant au degré de confiance désiré) pour que les deux séries de données soient statistiquement peu différentes au degré de probabilité défini.

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| < t \cdot s_{\text{groupé}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \quad (1) \quad \text{avec} \quad s_{\text{groupé}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2}{N_1 + N_2 - 2}}$$

Numéro d'analyse	Série 1, N ₁ Aire d'un pic de C ₃ /pA.s	Série 2, N ₂ Aire d'un pic de C ₃ /pA.s
1	1,09	1,11
2	1,07	1,11
3	1,15	1,06
4	1,20	1,08
5	1,00	1,10
6	0,93	1,19
7	1,21	1,11
8	1,14	1,08
9	1,10	1,04
10	1,03	1,16
Moyenne	1,09	1,10
Écart-type	0,088	0,045
Somme des carrés des écarts	0,070	0,019

Tableau 6. Résultats des deux séries d'analyse pris en exemple pour l'étude statistique de comparaison de deux séries de données

Le calcul de la différence des moyennes et l'intervalle de confiance au degré de confiance 95 % défini par l'**équation 1** sont calculés grâce aux résultats obtenus.

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = 0,011 \quad \text{et} \quad t \cdot s_{\text{groupé}} \cdot \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = 0,066$$

Dans cet exemple, $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ est inférieur à la valeur statistique, ce qui signifie qu'il n'existe pas de différence significative entre les deux séries d'analyses au degré de probabilité de 95 %. Toutefois, cette constatation n'équivaut pas à dire que $\bar{x}_1$ est égal à $\bar{x}_2$.

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Influence de la durée de chauffe du piston

La durée de chauffe du piston étant réglable, il a été important de définir sa valeur optimale de fonctionnement avant de caractériser la vanne OLIS en termes de répétabilité, d'efficacité et de discrimination.

Pour étudier l'influence de la durée de chauffe du piston, des temps de chauffe de 0,2 et 1,6 s (soit 10 et 80 % de la durée maximale de 2 s) ont été programmés à l'injection d'un mélange d'hydrocarbures. Six ampoules de 1 mL du mélange « ASTM 2887 Quantitative Calibration Mix » (nC₇-nC₄₄) ont été diluées dans 225 mL de CHCl₃. Le banc liquide a été utilisé pour réaliser un circuit fermé avec ce mélange à température ambiante et sous une pression d'environ 18 bar d'azote évitant l'évaporation du solvant et des composés légers. La méthode chromatographique utilisée (**Tableau 7**) pour les différentes analyses est une méthode adaptée pour des analyses de composés hydrocarbonés sur une colonne de type HP-5.

Colonne analytique	Nature	HP-5
	Géométrie	30 m x 0,32 mm x 0,25 µm
Gaz vecteur	Nature	Hydrogène
	Débit	0,8 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	40°C pendant 5 minutes
	Rampe 1	20°C.min ⁻¹ jusqu'à 325°C
	Température finale	325°C pendant 22,75 minutes
Injecteur	Type	OLIS
	Volume injecté	0,36 µL
	Rapport de split	Variable (Splitless, 10 et 100)
	Température OLIS	250°C
Détecteur	Type	FID
	Température	340°C
	Fréquence d'acquisition	50 Hz

Tableau 7. Conditions analytiques du système chromatographique pour l'étude sur l'influence de la durée de chauffe du piston de la vanne OLIS

Une répétition de six analyses a été effectuée sur la vanne OLIS en mode splitless, avec un rapport de split de 10 et de 100. Un rapport sur la moyenne des aires (0,2 s/1,6 s) de chaque composé a été calculé et tracé en fonction du nombre de carbones (**Figure 26**).

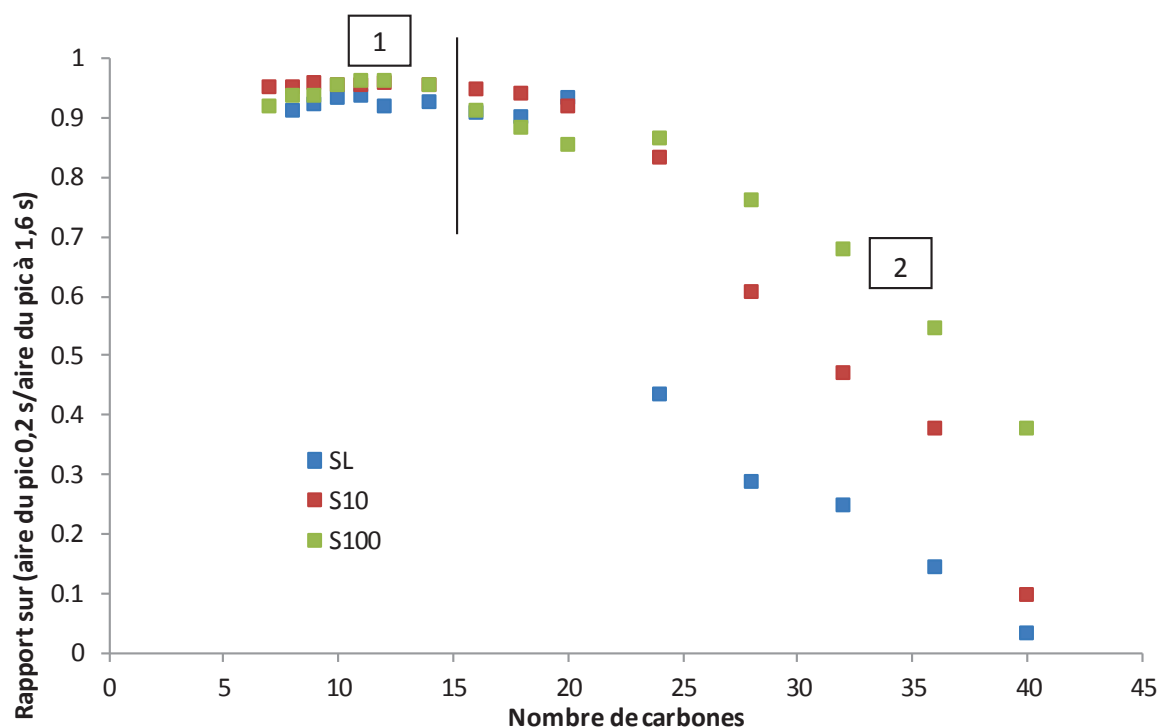


Figure 26. Rapport de l'aire des pics avec une durée de chauffe de 0,2s sur l'aire des pics avec une durée de chauffe de 1,6 s en fonction du nombre de carbones

Lorsque le rapport des aires est égal à 1, le chauffage de 0,2 s est suffisant pour vaporiser le composé en question. A contrario, lorsque le rapport des aires est inférieur à 1, le chauffage de 0,2 s est insuffisant pour vaporiser le composé concerné.

On observe deux situations sur la **Figure 26**. Dans la première zone (1), même si les résultats sont proches de 1, la quantité d'énergie transférée n'est pas suffisante pour vaporiser la totalité de l'échantillon. Dans la deuxième zone (2), une diminution du rapport des aires est observée ce qui traduit un phénomène de discrimination à partir du nC_{15} de plus en plus important en fonction du nombre d'atomes de carbone. L'absence de résultats pour le nC_{44} est expliquée par le fait que celui-ci n'était pas présent sur les chromatogrammes avec un temps de chauffe de 0,2 s. Ce phénomène de discrimination est atténué par l'effet de split, qui, à débit constant dans la colonne favorise la vaporisation de l'échantillon grâce à un débit de gaz vecteur (gaz sec) plus important sur l'échantillon contenu dans la gorge.

La durée de chauffe appliquée sur le piston a donc un effet non négligeable sur les composés supérieurs au nC_{15} et celui-ci a été défini à 1,6 s pour la suite des expérimentations. Il n'a volontairement pas été réglé au temps de chauffe maximal qui est de 2 s par mesure de sécurité car une usure prématurée des joints et du piston a été observée pour un temps de chauffe aussi long et une maintenance avancée s'était avérée nécessaire.

2.3.2. Caractérisation de la vanne OLIS

2.3.2.1. Répétabilité en comparaison avec l'injection seringue

Les n-paraffines d'une essence commerciale ont été utilisées afin d'évaluer la répétabilité de la vanne OLIS et de la comparer à une injection seringue par une tourelle d'injection automatisée. Un circuit fermé a été mis en œuvre à l'aide du banc liquide à température ambiante sous une pression d'environ 10 bar. La méthode utilisée pour les différentes analyses est la méthode ASTM D 6733-01 [61] avec une colonne de type PONA 50 m x 0,20 mm x 0,50 μm (**Tableau 8**).

Colonne analytique	Nature	PONA
	Géométrie	50 m x 0,20 mm x 0,50 μm
Gaz vecteur	Nature	Hydrogène
	Débit	0,9 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	40°C pendant 10 minutes
	Rampe 1	1,1°C.min ⁻¹ jusqu'à 114°C
	Rampe 2	1,7°C.min ⁻¹ jusqu'à 250°C
	Température finale	250°C pendant 5 minutes
Injecteur	Type	OLIS / Seringue
	Volume injecté	0,36 μL OLIS / 0,50 μL seringue
	Rapport de split	277 : 1
	Température inj./OLIS	250°C / 250°C
Détecteur	Type	FID
	Température	280°C
	Fréquence d'acquisition	50 Hz

Tableau 8 Conditions analytiques du système chromatographique pour l'étude de répétabilité

Trois séries de dix analyses ont été réalisées sur chaque système et pour chaque série d'analyse le coefficient de variation⁴ (CV) a été calculé sur l'aire des pics chromatographiques correspondant à 8 alcanes : de nC₃ à nC₁₀. Dix chromatogrammes correspondant à des répétitions de l'injection d'essence commerciale avec la vanne OLIS sont représentés sur la **Figure 27** montrant visuellement la bonne répétabilité du système. Les moyennes des coefficients de variation et leur intervalle de confiance au degré de probabilité 95 % ont ensuite été calculés afin de mettre en évidence la dispersion des résultats sur plusieurs séries d'analyses (**Tableau 9** et **Figure 28**).

⁴ Sur une série d'analyse : $CV (\%) = \left(\frac{\text{écart type}}{\text{moyenne}} \right) * 100$

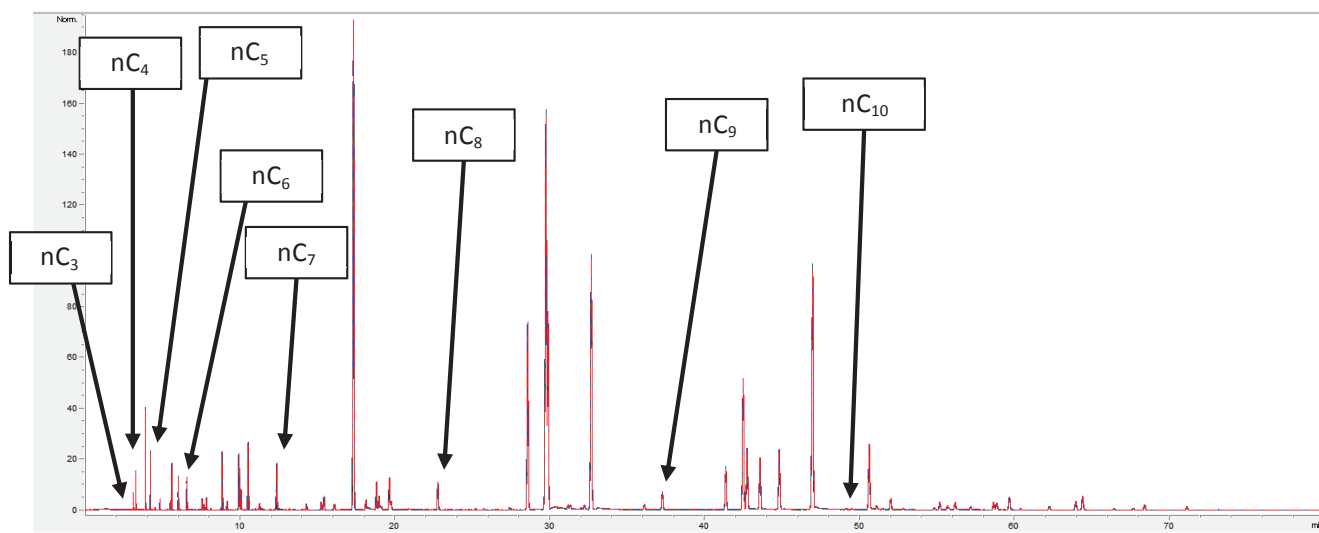


Figure 27. Superposition de 10 chromatogrammes de l'essence commerciale A injectée via la vanne OLIS

Moyennes des coefficient de variation et leur intervalle de confiance					
nCx	Injection seringue /%			Injection OLIS /%	
nC ₃	5,1	±	6,2	38	± 45
nC ₄	2,3	±	3,2	2,9	± 3,9
nC ₅	1,6	±	1,4	2,2	± 2,0
nC ₆	1,5	±	1,1	2,2	± 1,3
nC ₇	1,4	±	0,1	1,9	± 1,1
nC ₈	1,5	±	0,9	1,9	± 1,1
nC ₉	1,5	±	1,1	1,8	± 0,8
nC ₁₀	1,6	±	0,9	2,2	± 1,8

Tableau 9. Comparaison des valeurs de la moyenne des coefficients de variation obtenus sur les aire des pics et leurs intervalles de confiance au degré de probabilité 95 % pour les deux systèmes d'injection

L'essence analysée n'était pas refroidi dans la tourelle d'injection ce qui conduit à une perte des composés légers pour l'injection seringue et celle-ci ne peut pas être prise comme référence pour les composés inférieurs au nC₅. Cependant, grâce à la pression de 10 bar sous laquelle les analyses ont été effectuées avec la vanne OLIS, toutes les conditions étaient normalement favorables à l'analyse des composés légers. Néanmoins, le système de chauffe de la chambre de vaporisation de la vanne OLIS étant thermiquement proche du lieu de passage de l'échantillon, une vaporisation des composés légers au contact de la vanne par conduction a été observée.

De ce fait les valeurs des coefficients de variation du nC₃ et nC₄ ne sont pas présentés sur la **Figure 28** par souci d'échelle et de représentativité. Enfin, la méthode statistique de comparaison entre deux moyennes expérimentales présentée dans le paragraphe 2.2.5 a été mise en œuvre (**Tableau 10**).

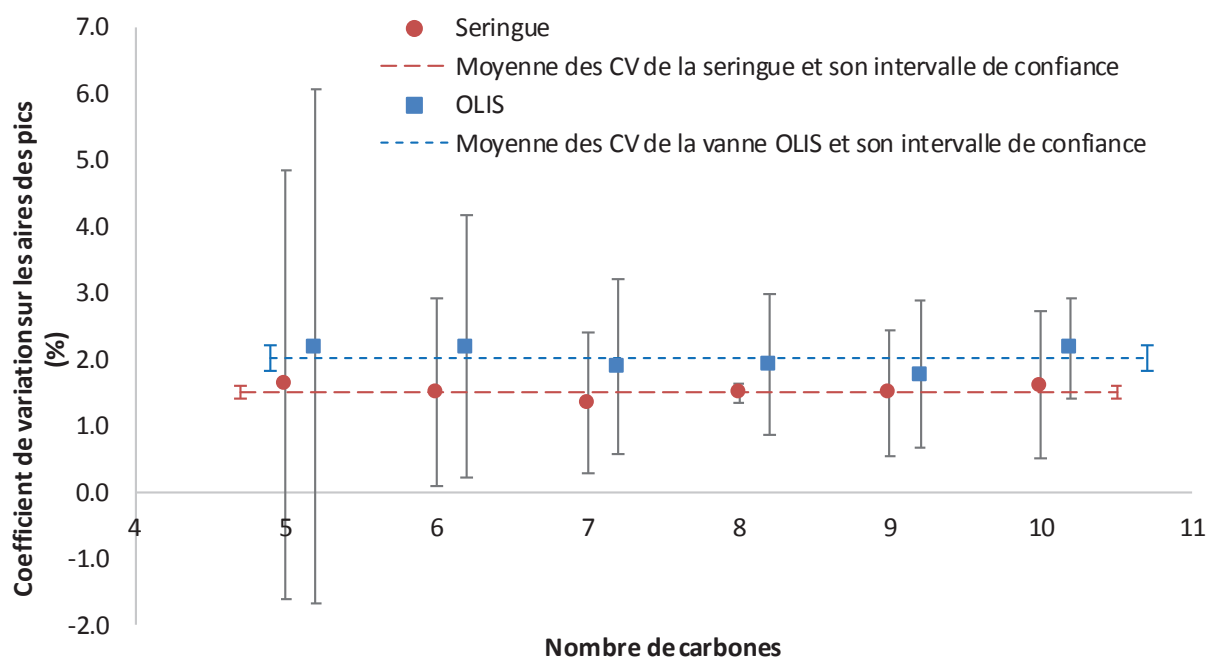


Figure 28. Valeur moyenne du coefficient de variation obtenue sur les aires des pics pour l'injection seringue et OLIS du nC_5 au nC_{10} et leur intervalle de confiance au degré de probabilité 95 % en fonction du nombre de carbones

Test statistique de comparaison des deux séries de données sur les coefficients de variation					
Système d'injection	Seringue	OLIS	Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %	Limite de spécification du coefficient de variation à 3%
Moyenne de nC_5 à nC_{10} (Ecart-type de nC_5 à nC_{10})	1,52 (0,07)	2,02 (0,04)	0,51	0,19	✓

Tableau 10. Test statistique de comparaison des deux séries de données au degré de probabilité 95 % sur la répétabilité des deux systèmes d'injection

La différence des moyennes sur les coefficients de variations (de nC_5 à nC_{10}) des deux systèmes d'injection (0,51) est supérieure à la valeur obtenue lors du test statistique de comparaison de deux séries de données (0,19). Les deux systèmes d'injection sont donc statistiquement différents, c'est-à-dire que la dispersion externe de la vanne OLIS apparaît plus grande que celle de la seringue. Cependant, les coefficients de variations de la vanne OLIS obtenus sur les aires des pics (de nC_5 à nC_{10}) sont toujours inférieurs à la valeur limite de spécification de 3 % avec toutefois une réserve sur les composés très légers du fait de leur vaporisation au contact de la vanne.

Des solutions doivent alors être apportées pour l'analyse quantitative des essences par la mise en place d'un refroidissement du corps de la vanne par exemple, mais cette vanne pourrait potentiellement déjà être mise en œuvre pour l'analyse de produits pétroliers plus lourds tels que les kérosènes et les gazoles.

2.3.2.2. Efficacité par rapport à l'injection seringue

L'efficacité de la colonne a été déterminée sur le pic du nC_5 à partir des trois séries de dix injections réalisées sur l'essence A et comparée à celle obtenue avec l'injection seringue (**Tableau 11**). Une moyenne, son écart type et un test statistique ont donc été calculés sur les 30 valeurs disponibles.

Test statistique de comparaison des deux séries de données sur le nombre de plateaux théoriques lié au système d'injection				
Système d'injection	Seringue	OLIS	Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %
Moyenne des 30 analyses (Ecart-type des 30 analyses)	223 000 (191)	240 000 (248)	17 000	600

Tableau 11. Test statistique de comparaison des deux séries de données au degré de probabilité 95 % sur l'efficacité des deux systèmes d'injection

Comme le montrent les résultats, l'efficacité de la colonne n'est pas affectée lorsque l'injection du liquide est effectuée avec la vanne OLIS (240000 contre 223000) mettant ainsi en évidence que la vanne OLIS n'est pas source de dispersion externe dans le montage. De plus, le test statistique montre une différence significative sur l'efficacité obtenue entre les deux systèmes d'injections en faveur de la vanne OLIS.

2.3.2.3. Discrimination en comparaison avec l'injection seringue

Les phénomènes de discrimination que peut apporter la vanne OLIS ont été étudiées en comparaison avec l'injection seringue. Pour cela, six ampoules de 1 mL du mélange « ASTM 2887 Quantitative Calibration Mix » (nC_7 - nC_{44}) ont été dilués dans 225 mL de $CHCl_3$ et mis en circulation sur le banc liquide à température ambiante sous une pression de 18 bar d'azote. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles concernant l'étude sur la durée de chauffe du piston en injection on-column (**Tableau 12**).

Colonne analytique	Nature	HP-5
	Géométrie	30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m
Gaz vecteur	Nature	Hydrogène
	Débit	0.8 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	40°C pendant 5 minutes
	Rampe 1	20°C.min ⁻¹ jusqu'à 325°C
	Température finale	325°C pendant 22,75 minutes
Injecteur	Type	OLIS / seringue
	Volume injecté	0,36 μ L / 0,50 μ L
	Rapport desplit	Splitless
	Température inj./OLIS	300°C / 300°C
Détecteur	Type	FID
	Température	340°C
	Fréquence d'acquisition	50 Hz

Tableau 12. Conditions analytiques du système chromatographique pour l'étude de discrimination

Pour l'évaluation de la discrimination, l'aire du pic de chaque n-paraffine a été divisée par le pourcentage de l'espèce dans le mélange (**relation 1**) puis une aire normalisée par rapport au nC₁₂ (pic majoritaire dans le milieu de gamme des composés du mélange) a été calculée pour chaque espèce (**relation 2**).

$$(Aire\ Relative)_{\%nC_x} = \frac{Aire\ sous\ le\ pic\ (nC_x)}{\%de\ l'espèce\ (nC_x)\ en\ masse\ dans\ le\ mélange} \quad (1)$$

$$Aire\ Normalisée = \frac{(Aire\ Relative)_{\%nC_x}}{(Aire\ Relative)_{\%nC_{12}}} \quad (2)$$

Une répétition de six analyses a été réalisée afin d'obtenir une moyenne et un intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %. Les aires normalisées ont été tracées en fonction du nombre de carbone de chaque alcane présent dans le mélange (**Figure 29**). Dans un système sans discrimination et avec une tolérance de 10 %⁵ les résultats sont compris entre 0,9 et 1,1 (représentée par les lignes horizontales rouges).

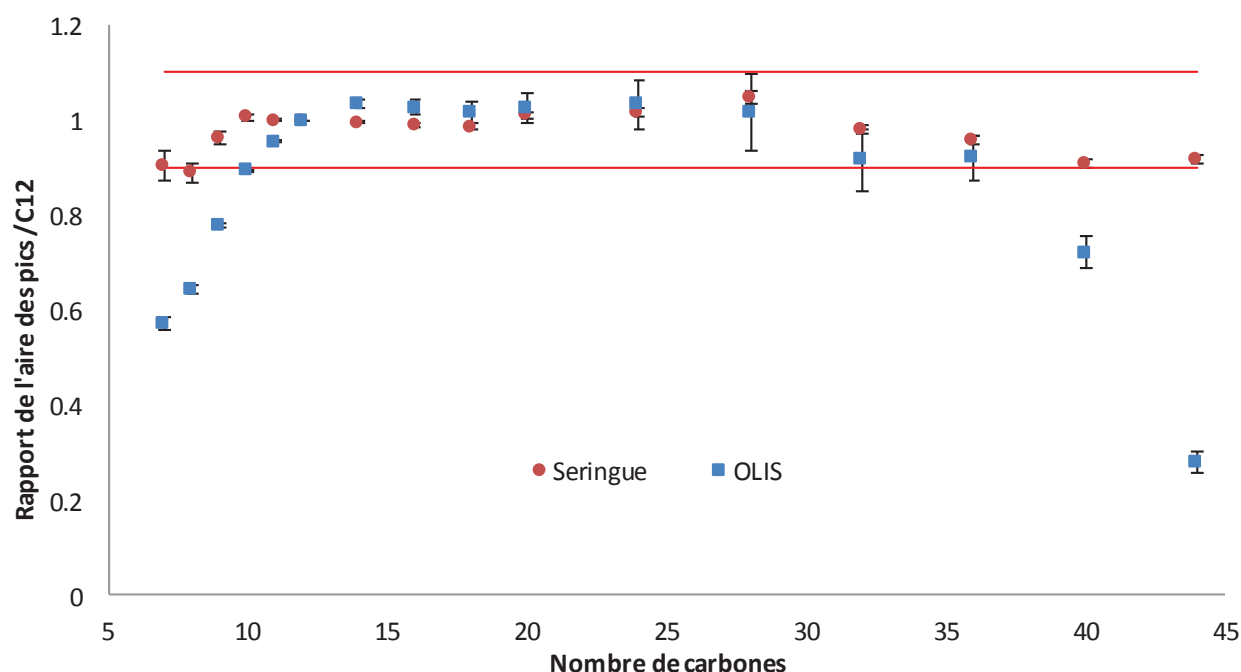


Figure 29. Rapport des aires des pics normalisé par rapport au nC₁₂ en fonction du nombre de carbones sur l'injection seringue et la vanne OLIS

⁵ Tolérance prise suivant la norme ASTM D2887

On constate une discrimination supérieure à 10 % sur les composés légers jusqu'au nC_{10} et au-delà du nC_{35} pour les composés lourds. La présence de points froids n'ayant pas été détectée, la discrimination sur les composés lourds nous renseigne sur une injection imparfaite. Ce phénomène peut s'expliquer par des températures de flash et de la chambre de vaporisation pas assez élevées, une vitesse de descente du piston trop lente ou la mauvaise synchronisation avec le chauffage présent sur le tore d'échantillonnage. La discrimination sur les légers est liée au chauffage de la vanne, qui par conduction, vient chauffer l'échantillon au niveau de son passage dans la gorge et vaporise les composés légers. En effet, des « bulles » étaient observées en sortie de vanne sur les lignes d'échantillonnage.

Afin de limiter le phénomène sur les composés légers, une nouvelle chambre de circulation de la vanne a été réalisée (**Figure 30**) afin de refroidir l'échantillon au niveau de son passage dans le sillon. La pièce est constituée d'une double enveloppe, permettant de faire circuler un fluide caloporteur.

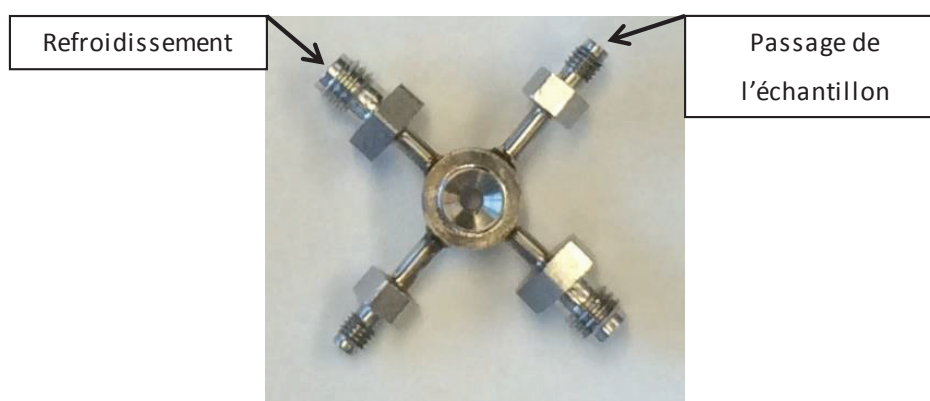


Figure 30. Photographie de la pièce dédiée au passage de l'échantillon et à son refroidissement dans la vanne OLIS

Des relevés de température ont alors été mis en œuvre au niveau du passage de l'échantillon pour différentes consignes de température de chauffe de la vanne sans refroidissement et avec de l'eau à température ambiante à un débit de $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ mis en œuvre par une pompe HPLC (**Figure 31**).

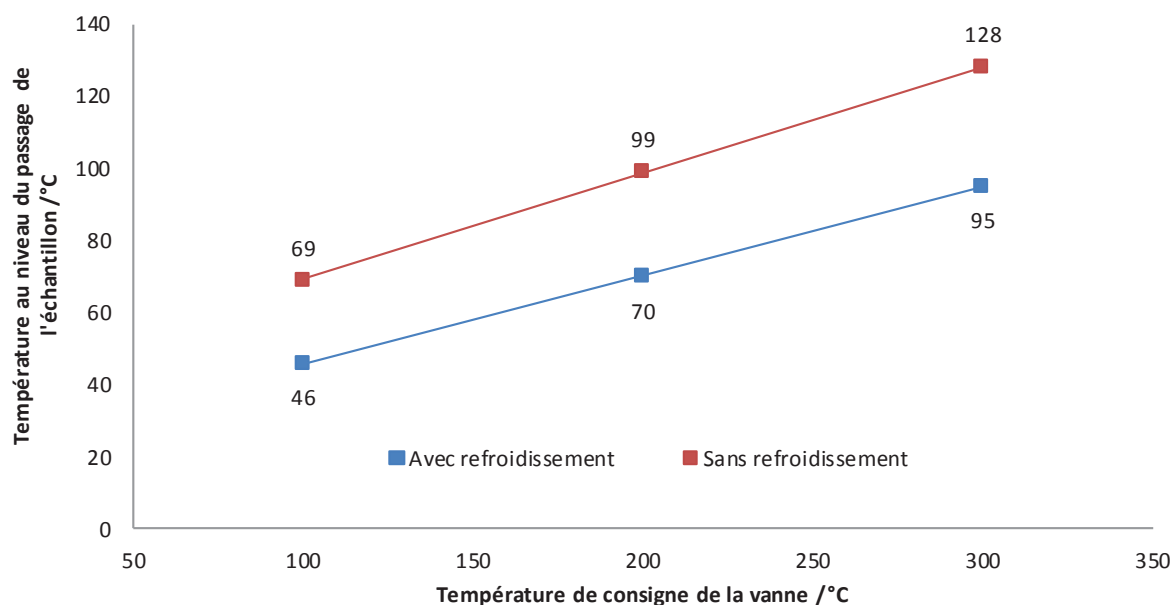


Figure 31. Températures relevées au niveau du passage de l'échantillon en fonction de la température de consigne de la vanne avec et sans refroidissement.

La température au niveau du sillon est proportionnelle à la température de consigne sur la vanne et un gain d'environ 30°C est observée lorsque la vanne est refroidie. Un nouveau mélange (« ASTM 2887 Quantitative Calibration Mix » 1 mL dans 30 mL de CS_2) a été mis en circulation à l'aide d'une pompe HPLC et six analyses ont été réalisées avec et sans refroidissement sur la vanne à pression atmosphérique et à température ambiante. Les résultats sont représentés sur la **Figure 32**.

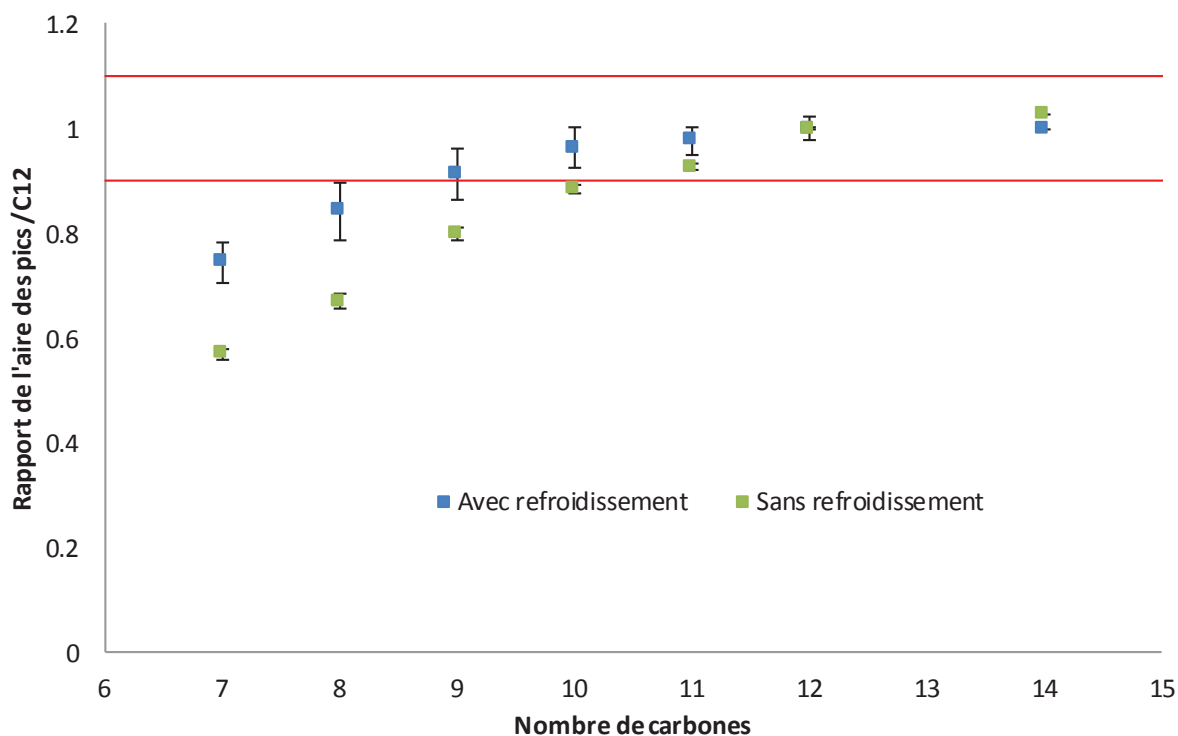


Figure 32. Influence du refroidissement du passage de l'échantillon sur la vanne OLIS

Avec la mise en place d'un débit de refroidissement d'eau à température ambiante à $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et malgré le fait que le solvant utilisé (CS_2) possède une température d'ébullition de 46°C favorisant la volatilisation des espèces les plus volatils, on constate une légère diminution de la discrimination sur les composés légers (jusqu'au nC_8 contre nC_{10} auparavant). Afin de limiter au maximum la discrimination des composés légers due au chauffage de l'échantillon par conduction, plusieurs stratégies peuvent être mises en place :

- Augmenter le débit et intégrer un cryostat pour réguler la température du fluide caloporteur. Lors de l'utilisation d'un circuit fermé pour le fluide caloporteur, si la température de ce dernier n'est pas régulée, le fluide va se réchauffer au fil du temps, augmentant progressivement la discrimination.
- Réaliser des analyses sous pression diminuant ainsi la volatilité des composés du mélange.
- Isoler une partie du passage de l'échantillon avec la partie inférieure de la vanne afin de limiter les zones de contact et donc la conduction de chaleur.
- Utiliser une température moins élevée de la chambre de vaporisation, dans le cas où l'échantillon à analyser ne contient pas de composés lourds.

Ces résultats sur la discrimination montrent que la vanne OLIS est parfaitement adaptée pour l'étude de produit pétrolier à partir du nC_{10} jusqu'au nC_{35} . Elle ne convient donc pas pour l'analyse des essences ($\text{C}_5\text{-C}_{10}$) ayant des points d'ébullition compris entre 36 et 174°C , mais est complètement adaptée pour les kérosènes ($\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$, $T_{\text{eb}} = 174\text{-}235^\circ\text{C}$) et les gazoles ($\text{C}_{13}\text{-C}_{25}$, $T_{\text{eb}} = 235\text{-}402^\circ\text{C}$).

2.3.3. Bilan

Les différents essais sur des mélanges de n-paraffines ont montré que la vanne réalise des analyses répétables et sans perte d'efficacité. Cependant, des discriminations ont été observées sur les composés légers (jusqu'au nC_{10}) dues à la géométrie de la vanne et un système de refroidissement de l'échantillon a été développé afin d'améliorer ce point. Sur les composés lourds, une discrimination au-delà du nC_{35} ($T_{\text{eb}} = 489^\circ\text{C}$) a été observée. Une amélioration et une augmentation de la vitesse de descente du piston et une meilleure synchronisation avec une puissance de chauffe augmentée, pourraient permettre de monter encore plus haut en point d'ébullition afin de se rapprocher encore de l'injection sous la forme d'un créneau de type Dirac⁶.

⁶ Injection ponctuelle sur un temps le plus court possible (qui tend vers zéro) sans trainées de pics

Malgré ces résultats prometteurs, un développement sur la vanne OLIS est encore nécessaire afin de s'affranchir au maximum de la discrimination. Une nouvelle version de la vanne où la partie inférieure est désolidarisée du reste de la vanne limitant ainsi la conduction thermique est actuellement à l'essai.

Suite à ces résultats encourageants, la vanne a ensuite été évaluée sur deux applications industrielles dans son domaine de performances optimales (C_{10} - C_{35}): distillation simulée et chromatographie bidimensionnelle en ligne sur des effluents de type gazole.

2.4. Applications industrielles

2.4.1. Distillation simulée en ligne

Pour réaliser une distillation simulée au laboratoire, la fraction de liquide prélevée sur le procédé est diluée dans du disulfure de carbone solvant extrêmement volatil et très toxique. La dilution dans le CS_2 est indispensable car l'analyse du produit pur sur un système conventionnel poserait des problèmes de contamination de la seringue et de l'injecteur dus notamment à la forte viscosité du produit à pression atmosphérique et à température ambiante. Pour minimiser les interventions humaines, un processus robotisé est implanté dans les industries afin de réaliser les dilutions sans l'intervention d'un opérateur. Une analyse en ligne du produit brut permettrait de s'affranchir de cette étape sensible de préparation et d'acquérir également des données avec une fréquence plus élevée.

La norme ASTM D2887-14 [26] propose une méthode d'analyse du produit pur sur une colonne apolaire avec une épaisseur de film de $2,65\ \mu m$ afin d'éviter la saturation. Cette méthode a été mise en place sur notre système présent au laboratoire afin de comparer les résultats obtenus entre la vanne OLIS et l'injection seringue (**Tableau 13**). Les injections directes de l'échantillon sur la vanne OLIS ont été réalisées à pression atmosphérique et à température ambiante avec une simple circulation de l'échantillon par l'intermédiaire d'un pousse seringue.

Colonne analytique	Nature	HP-1
	Géométrie	10 m x 0,53 mm x 2,65 μ m
Gaz vecteur	Nature	Hélium
	Débit	10 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	35°C
	Rampe 1	20°C.min ⁻¹ jusqu'à 350°C
	Température finale	350°C
Injecteur	Type	OLIS/seringue
	Volume injecté	0,36 μ L OLIS/0,35 μ L seringue
	Rapport de split	Splitless
	Température OLIS	340°C
Détecteur	Type	FID
	Température	370°C
	Fréquence d'acquisition	50 Hz

Tableau 13. Conditions analytiques du système chromatographique pour l'analyse de distillation simulée d'un produit pur provenant de la norme ASTM D2887-14

Les courbes de calibration ont tout d'abord été réalisées à l'aide d'un mélange de n-paraffines (mélange Calibration Mix D2887 dans 30 mL de CS₂) sur chaque système d'injection (**Figure 33**). L'utilisation de la vanne OLIS ou de l'injection seringue entraîne une différence absolue maximale inférieure à 3 secondes entre le nC₆ et le nC₄₀ et inférieur à 5 secondes pour le nC₄₄ sur ces courbes de calibration. La significativité de ces différences n'a pas été étudiée puisque chaque traitement des données réalisé en aval a été effectué indépendamment sur chaque système d'injection avec sa propre courbe de calibration.

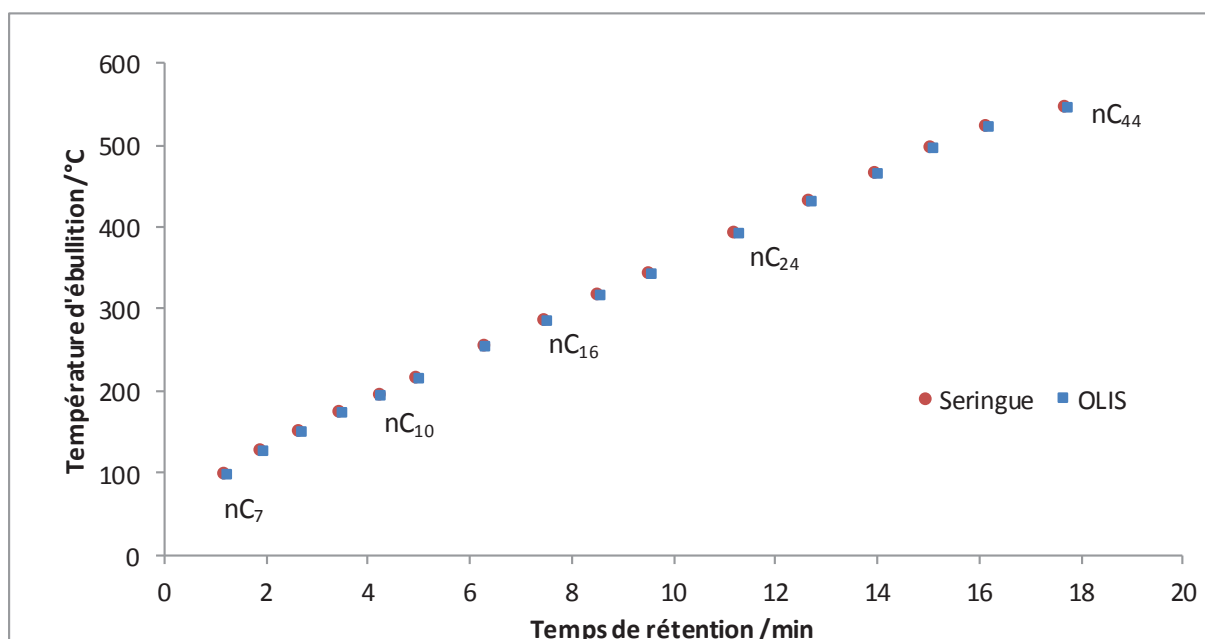


Figure 33. Courbes de calibrations obtenues avec l'injection seringue et la vanne OLIS sur le mélange de n-paraffines

Vingt injections d'un gazole de conversion⁷ ont été réalisées sur chaque système. La **Figure 34** représente la superposition de deux chromatogrammes obtenus avec chaque système d'injection.

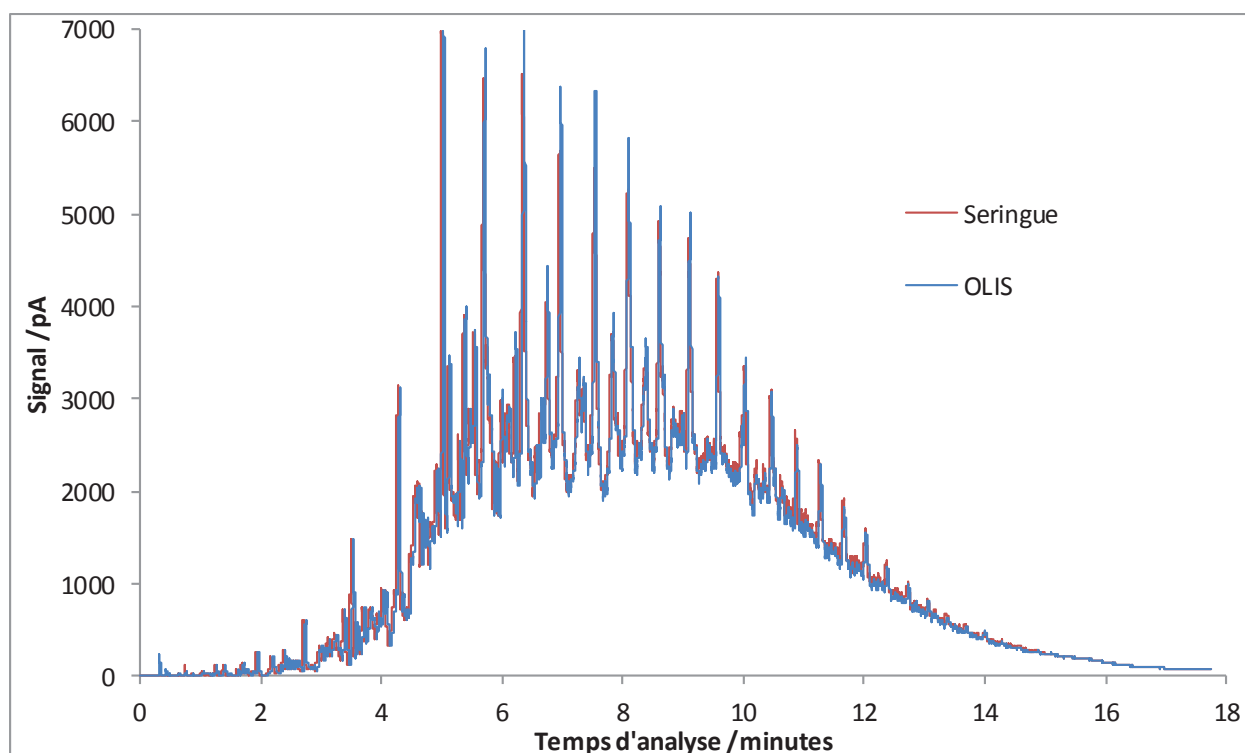


Figure 34. Chromatogrammes obtenus sur une analyse de distillation simulée d'un gazole avec l'injection seringue et la vanne OLIS

Les données brutes de signaux FID ont été acquises à l'aide du logiciel OpenLAB CDS Chemstation (Agilent Technologies) puis importées dans le logiciel Chromdis⁸ qui a permis de soustraire un blanc aux différents chromatogrammes et de lier la température d'ébullition aux pourcentages massiques grâce à la courbe de calibration précédemment réalisée (**Figure 35** et **Tableau 14**). Six analyses ont été choisies aléatoirement pour réaliser une comparaison des systèmes (moyenne et intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %).

⁷ obtenu par craquage de produit lourd

⁸ Logiciel de retraitement d'analyses de distillation simulée – Licence IFPEN

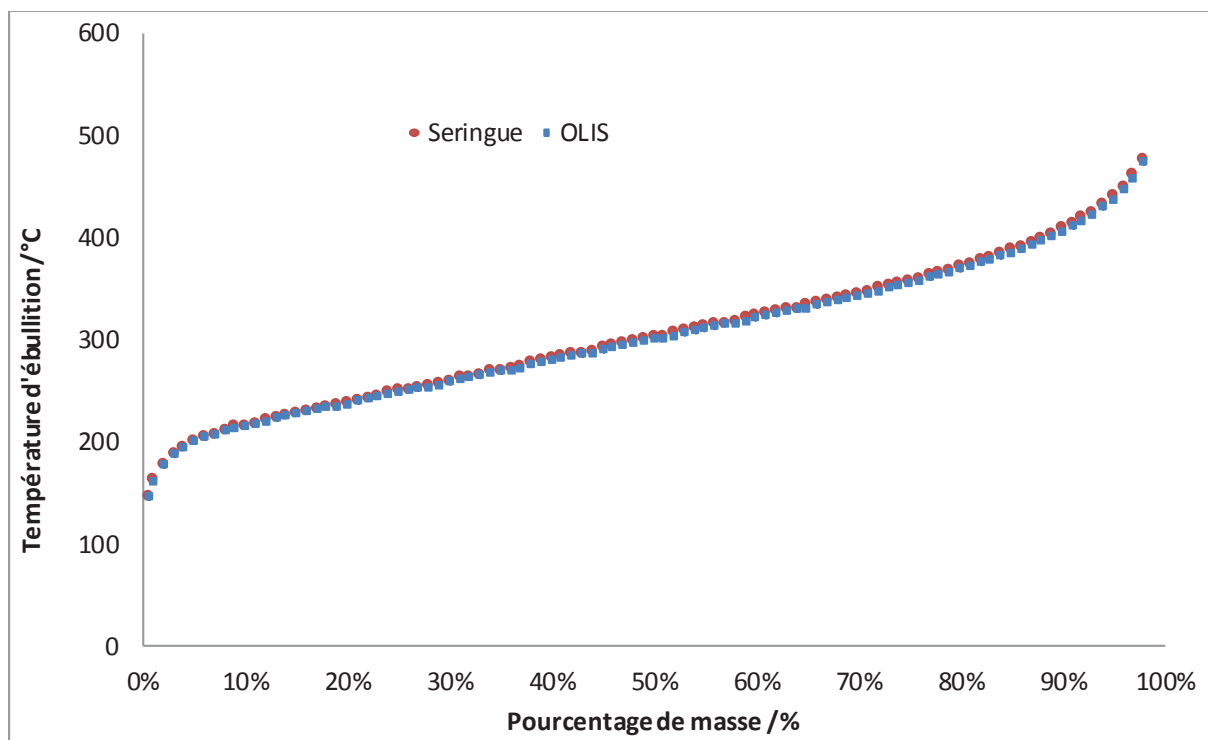


Figure 35. Température d'ébullition en fonction du pourcentage de masse du produit pur sur l'injection seringue et la vanne OLIS

Pourcentage de masse	OLIS			Seringue		
	Température /°C			Température /°C		
IBP ⁹	146,0	±	0,5	146,7	±	0,2
5%	201,0	±	0,04	201,2	±	0,1
10%	215,7	±	0,04	215,9	±	0,1
20%	237,3	±	0,1	238,1	±	0,1
30%	259,1	±	0,1	260,6	±	0,2
40%	280,2	±	0,1	281,9	±	0,2
50%	301,2	±	0,1	302,5	±	0,1
60%	321,4	±	0,1	323,6	±	0,1
70%	343,7	±	0,1	345,6	±	0,1
80%	369,5	±	0,2	371,8	±	0,2
90%	406,7	±	0,3	409,1	±	0,2
95%	438,1	±	0,4	440,6	±	0,2
FBP ¹⁰	473,8	±	0,5	477,0	±	0,4

Tableau 14. Compilation des résultats obtenus sur la distillation simulée d'un gazole de conversion sur la vanne OLIS et l'injection seringue et leur intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %

⁹ Initial Boiling Point

¹⁰ Final Boiling Point

La norme donne une notion de reproductibilité concernant la différence entre deux résultats successifs obtenus par différents opérateurs travaillant dans différents laboratoires sur du matériel identique. Au vu de la bonne répétabilité des analyses de distillation simulée sur les deux systèmes d'injection, cette notion de reproductibilité a été extrapolée à notre cas, où seul le système d'injection a changé (**Tableau 15**).

Pourcentage de masse	Écart absolu OLIS-Seringue /°C	Écart acceptable de la norme /°C
IBP	0,8	9,7
5%	0,2	4,5
10%	0,3	4,7
20%	0,8	5,1
30%	1,5	4,7
40%	1,6	4,3
50%	1,3	4,3
60%	2,2	4,3
70%	2,0	4,3
80%	2,3	4,3
90%	2,4	4,3
95%	2,5	5,0
FBP	3,3	11,8

Tableau 15. Écarts absolus entre les deux systèmes d'injections et écarts acceptables de la norme

Avec une différence maximale absolue de 3,3°C obtenue sur le point final d'ébullition et des différences absolues entre les deux systèmes d'injection inférieures à celle de l'exigence de la norme, aucune différence significative ne ressort entre les résultats de l'injection seringue et de la vanne OLIS pour des analyses de distillation simulée du produit brut. La mise en place de ces systèmes dédiés à la distillation simulée en ligne sur des gazoles en sortie d'unité est désormais possible.

2.4.2. Chromatographie bidimensionnelle : GC×GC

Quand la distillation simulée donne la répartition en masse du produit en fonction de la température d'ébullition, la chromatographie multidimensionnelle, quant à elle, permet d'obtenir des informations beaucoup plus riches, telles que la composition moléculaire en fonction de la température. Une étude de GC×GC a donc été réalisée sur la charge et les effluents d'un mélange de gazoles de LCO¹¹ hydrotraité. Les résultats obtenus suite à une injection avec la vanne OLIS ont été comparés avec ceux obtenus via une injection seringue afin de montrer la possibilité de mise en œuvre de ce type d'analyses en ligne sur le procédé.

Suite à l'étude réalisée dans le paragraphe 1.6.2, un modulateur micro fluide « GC×GC Flow Modulator » de chez Agilent Technologies a été installé dans un système de chromatographie conventionnel. Le bon fonctionnement du modulateur a tout d'abord été vérifié à travers une étude de surface des pics avec ou sans modulation, avant de comparer les résultats obtenus entre les deux systèmes d'injection sur des quantifications des différents produits.

2.4.2.1. Validation du bon fonctionnement du modulateur fluide

La validation du modulateur fluide a porté sur un mélange de paraffines linéaires nC₅-nC₁₈ pour lequel des analyses chromatographiques ont été réalisées avec ou sans modulation de flux afin de mettre en évidence l'absence de perte de masse dans le système (**Figure 36**, extrait du nC₁₂).

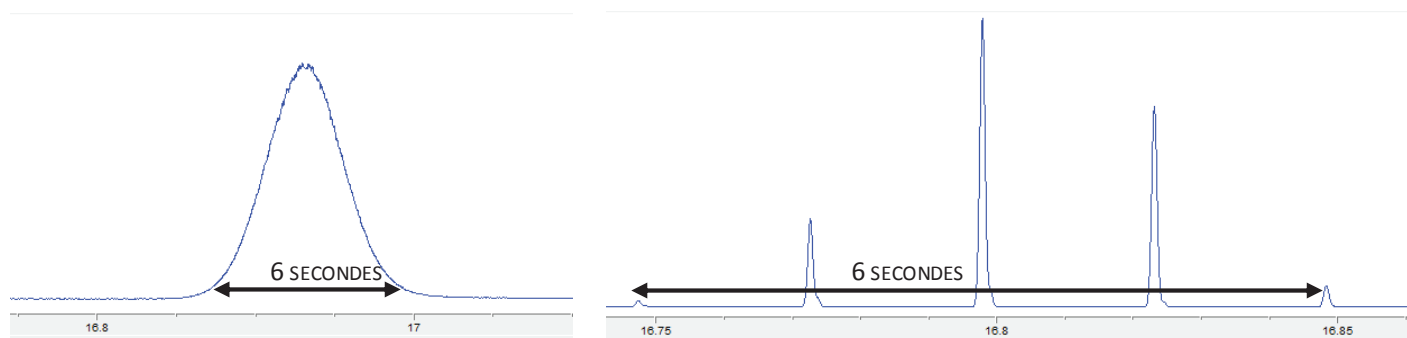


Figure 36. De gauche à droite : chromatogrammes obtenus sur le pic de nC₁₂ non modulé et modulé sur le mélange nC₅-nC₁₈

Les analyses montrent un retour à la ligne de base entre chaque modulation et une durée de pic équivalente avec et sans modulation. De plus, la différence des aires des pics modulés additionnées et non modulés est égale à 2 % inférieure à la valeur de 4 % nécessaire pour la validation du système.

¹¹ Light Cycle Oil : gazole de craquage catalytique

2.4.2.2. Mise en œuvre de la vanne OLIS sur un système de GC×GC

Une charge et deux effluents hydrotraités ont été analysés pour comparer les performances de l'injection OLIS et de l'injection seringue. Les deux effluents ont respectivement été obtenus dans des conditions de pression et de température normales (T_1 et VVH_1^{12}) et plus sévères (T_2 et VVH_2). Les concentrations en soufre, en saturés et en aromatiques des différents échantillons sont résumées dans le **Tableau 16**.

Type	Teneur en soufre ppm	% saturés (m/m)	% aromatiques (m/m)
Charge	9000	32	67
Effluent 1	286	45	55
Effluent 2	1	79	21

Tableau 16. Concentration en soufre, en aromatique (comprenant les mono-, di- et tri-aromatiques) et en saturés dans la charge et les effluents analysés en GC×GC – mis à disposition par l'IFPEN

La méthode chromatographique présentée (**Tableau 17**) est une adaptation des travaux de Semard et al. [62]. La méthode a été optimisée avec des injections de la charge (produit le plus lourd) en faisant varier la rampe de température et le débit de la seconde dimension afin d'occuper le maximum d'espace sur le chromatogramme. L'influence de la période de modulation a également été étudiée afin d'éviter tout « wrap around » (chevauchement des séparations) et perte d'information. Les injections ont été réalisées à pression atmosphérique et à température ambiante et le mode de circulation sur la vanne OLIS s'est fait par l'intermédiaire d'une pompe HPLC.

Colonne analytique	1D	DB1 : 10 m x 0,1 mm x 0,4 μ m
	2D	DB17HT : 10 m x 0,32 mm x 0,15 μ m
Gaz vecteur	Nature	Hélium
	Débit 1D	0,2 mL.min ⁻¹
	Débit 2D	22 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	40°C pendant 0,5 minutes
	Rampe 1	3°C.min ⁻¹ jusqu'à 330°C
	Température finale	330°C pendant 10 minutes
Injecteur	Type	OLIS / Seringue
	Volume injecté	0,27 μ L – OLIS / 0,20 μ L - Seringue
	Rapport de split	400 :1
	Température	300°C
Détecteur	Type	FID
	Température	370°C
	Fréquence d'acquisition	100 Hz
Modulateur	Temps de modulation	11 secondes
	Temps d'injection	0,74 secondes
	Temps de remplissage	10,26 secondes

Tableau 17. Conditions analytiques du système chromatographique pour la chromatographie bidimensionnelle

¹² Vitesse volumique horaire

Les données brutes de signaux FID ont été acquises à l'aide du logiciel OpenLAB CDS Chemstation (Agilent Technologies) et exportées pour le traitement ultérieur des données dans le logiciel 2DChrom permettant de définir des « blobs » et d'intégrer des pics sur le chromatogramme bidimensionnel obtenu. Les résultats sont exprimés en pourcentage masse, le logiciel 2DChrom réalisant une normalisation à 100 de tous les « blobs » définis et les intensités sont affichées par des couleurs contrastées, allant du bleu pâle au bleu foncé pour les pics mineurs et majeurs [63].

Dans le cas d'analyses de distillats moyens, il est courant de réaliser une analyse quantitative par groupe de pics afin de s'affranchir des coélutions présentes sur le chromatogramme. Certes l'analyse quantitative ne nous permet pas d'aller dans un niveau de détail important mais pourrait s'avérer suffisante pour suivre et contrôler un procédé. L'objectif est de regrouper les composants du mélange par famille (saturés, mono-, di- et tri-aromatique) afin de produire un modèle d'intégration robuste et aussi universel que possible. Ce modèle d'intégration est représenté sur les figures de la page 56 et est resté figé quel que soit le type d'échantillon (charge ou effluents) [28].

Les quantifications par famille de composés (saturés (1), mono-aromatiques (2), di-aromatiques (3) et tri-aromatiques (4)) sont illustrées sur la **Figure 37** pour la charge, et sur les **Figure 38** et **Figure 39** pour les deux effluents. Les données de chaque série d'analyse retraitées sont présentées dans les **Tableau 18**, **Tableau 19** et **Tableau 20**. Les résultats ont tout d'abord été comparés suivant la méthode statistique de comparaison entre deux moyennes expérimentales présentée dans le paragraphe 2.2.5 puis suivant leur écart relatif. Une acceptabilité à 5 % de l'écart relatif entre les deux systèmes d'injections a été définie, suffisante pour suivre un procédé industriel.

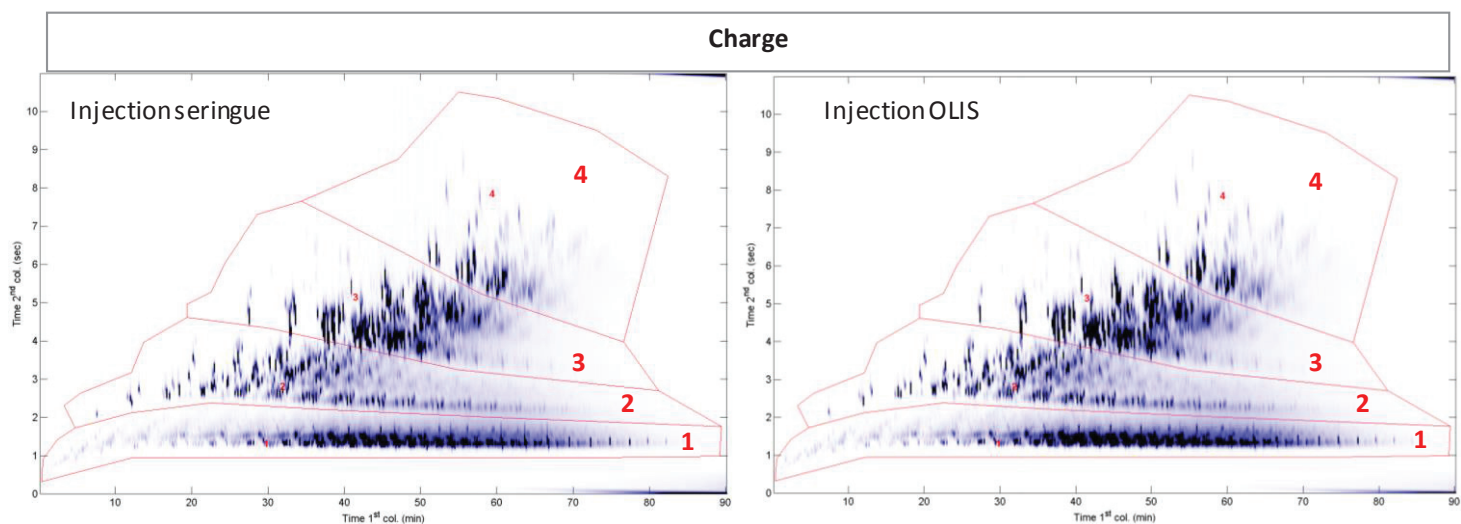


Figure 37. De gauche à droite : chromatogrammes 2D de la charge obtenus avec l'injection seringue et la vanne OLIS

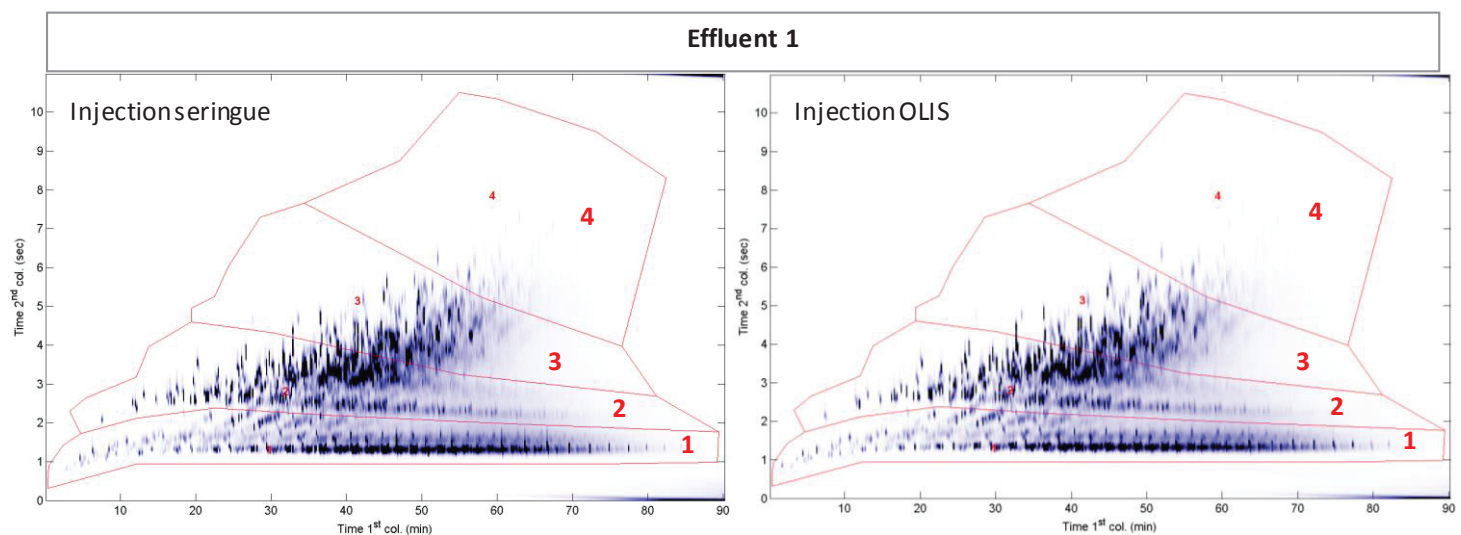


Figure 38. De gauche à droite : chromatogrammes 2D de l'effluent 1 obtenus avec l'injection seringue et la vanne OLIS

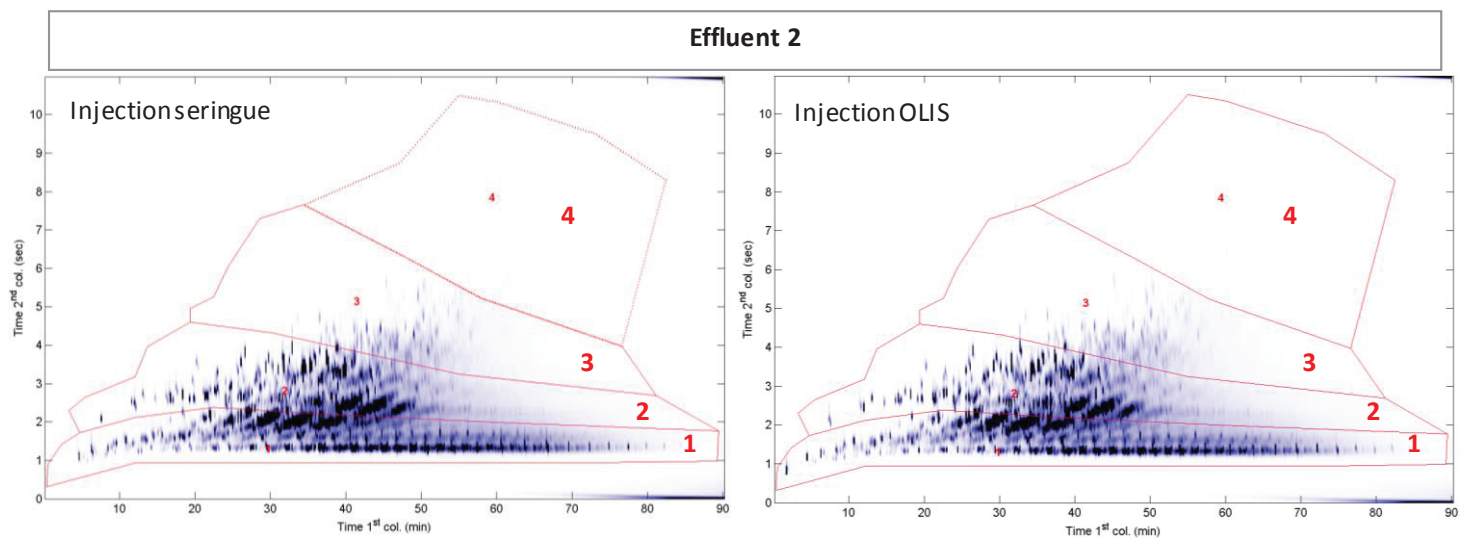


Figure 39. De gauche à droite : chromatogrammes 2D de l'effluent 2 obtenus avec l'injection seringue et la vanne OLIS

Charge						
Famille de composés	Moyenne en % des aires (écart type en % des aires)		Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %	Écart relatif /%	Acceptabilité à 5% d'écart relatif
	Seringue 3 analyses	OLIS 6 analyses				
Saturés	27,85 (0,01)	28,89 (0,13)	1,04	0,44	3,7	✓
Mono-aromatiques	21,56 (0,03)	21,71 (0,12)	0,15	0,42	0,7	✓
Di-aromatiques	41,81 (0,01)	41,01 (0,23)	0,79	0,80	1,9	✓
Tri-aromatiques	8,78 (0,05)	8,38 (0,05)	0,39	0,20	4,5	✓

Tableau 18. Résultats obtenus sur la charge pour l'injection seringue et OLIS sur les familles de composés

Effluent 1						
Famille de composés	Moyenne en % des aires (écart type en % des aires)		Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %	Écart relatif /%	Acceptabilité à 5% d'écart relatif
	Seringue 3 analyses	OLIS 6 analyses				
Saturés	31,74 (0,02)	32,64 (0,04)	0,90	0,14	2,8	✓
Mono-aromatiques	47,33 (0,04)	46,31 (0,14)	1,02	0,50	2,1	✓
Di-aromatiques	19,62 (0,05)	19,69 (0,03)	0,08	0,14	0,4	✓
Tri-aromatiques	1,31 (0,04)	1,36 (0,10)	0,05	0,36	3,6	✓

Tableau 19. Résultats obtenus sur l'effluent 1 pour l'injection seringue et OLIS sur les familles de composés

Effluent 2						
Famille de composés	Moyenne en % des aires (écart type en % des aires)		Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %	Écart relatif /%	Acceptabilité à 5% d'écart relatif
	Seringue 3 analyses	OLIS 6 analyses				
Saturés	55,91 (0,05)	55,31 (0,19)	0,60	0,65	1,1	✓
Mono-aromatiques	38,69 (0,07)	39,15 (0,08)	0,46	0,28	1,2	✓
Di-aromatiques	5,10 (0,02)	5,33 (0,16)	0,24	0,56	4,6	✓
Tri-aromatiques	0,30 (0,03)	0,21 (0,09)	0,09	0,31	31,3	✗

Tableau 20. Résultats obtenus sur l'effluent 2 pour l'injection seringue et OLIS sur les familles de composés

Les écarts types des analyses sont globalement plus faibles pour l'injection seringue ce qui confirme la meilleure répétabilité de la seringue par rapport à la vanne OLIS, déjà mise en évidence dans la partie 2.3.2.1. Afin d'obtenir des résultats significativement peu différents entre les deux systèmes d'injection, les différences absolues des quantifications réalisées doivent être comprises dans l'intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %. Malgré quelques résultats significativement différents entre les deux systèmes d'injection, les écarts sont tous acceptables car inférieurs à 5 % d'écart relatif, excepté pour la quantification des tri-aromatiques du dernier effluent qui sont dans une très faible quantité. Ce qui est suffisant pour permettre à un industriel de contrôler et piloter un procédé industriel sur ce type d'échantillon.

Ces analyses par famille donnent une vision très macroscopique de l'analyse par chromatographie bidimensionnelle. Afin d'adapter le système à une analyse plus détaillée sur une large gamme de température d'ébullition, nous nous sommes alors focalisés sur onze composés représentatifs des paraffines, des mono- di- et tri-aromatiques (**Figure 40** et **Tableau 21**). L'identification des différents composés sélectionnés a été réalisée à l'aide d'analyses préliminaires de GC×GC-MS au laboratoire.

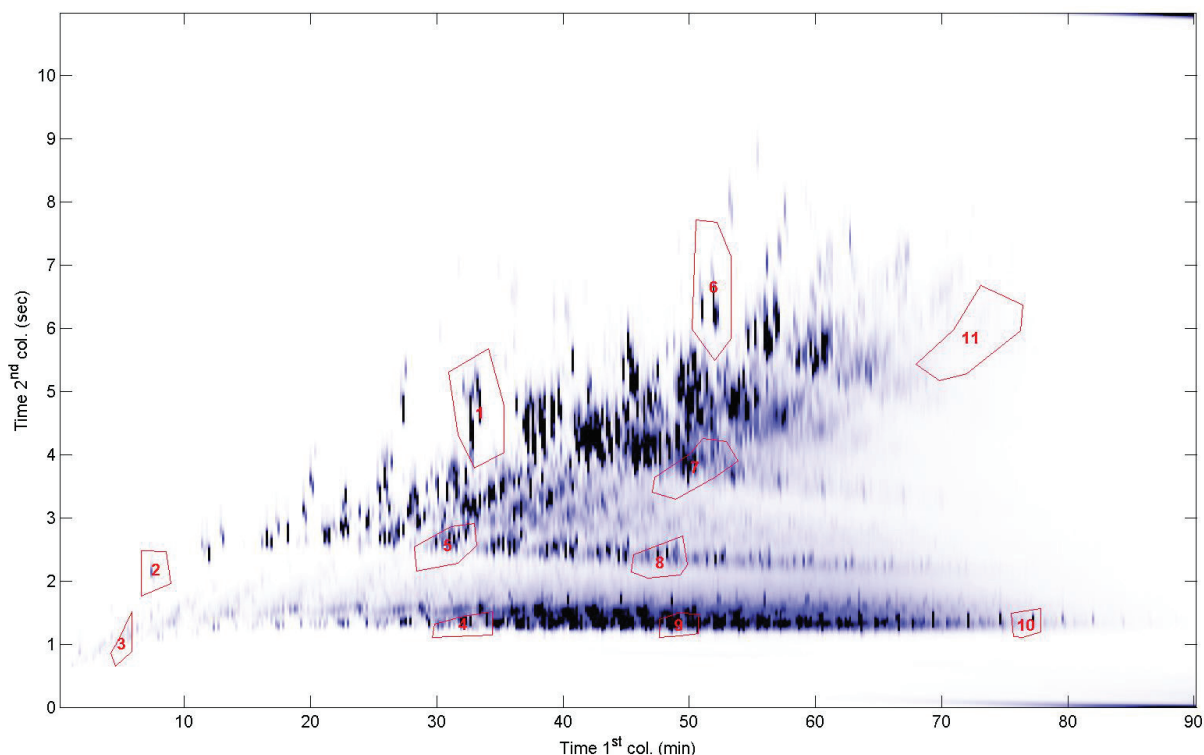


Figure 40. Chromatogrammes 2D de la charge obtenus avec la vanne OLIS et blobs des onze composés utilisés pour la comparaison des systèmes

Famille de composés	N° de blob	Moyenne en % des aires (écart type en % des aires)		Différence absolue	Intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %	Écart relatif /%	Acceptabilité à 5% d'écart relatif (10 % pour les teneurs <1 %)
		Seringue 3 analyses	OLIS 6 analyses				
C ₇ paraffines	3	0.028 (0.005)	0.027 (0.017)	0.001	0.002	1,8	✓
Toluène	2	0.027 (0.001)	0.030 (0.001)	0.003	0.002	9,5	✓
C ₁₃ paraffines	4	0.72 (0.001)	0.75 (0.001)	0.036	0.016	5,1	✓
C ₁₂ mono-aromatique	5	0.70 (0.004)	0.70 (0.004)	0.003	0.014	0,4	✓
C ₁₁ di-aromatique	1	3.86 (0.007)	3.75 (0.003)	0.105	0.059	2,7	✓
C ₁₇ paraffines	9	1.45 (0.003)	1.46 (0.005)	0.016	0.039	1,1	✓
C ₁₆ mono-aromatique	8	0.78 (0.016)	0.76 (0.001)	0.017	0.013	2,2	✓
C ₁₆ di-aromatique	7	1.93 (0.006)	1.76 (0.003)	0.170	0.024	8,8	✗
C ₁₄ tri-aromatique	6	1.04 (0.020)	0.96 (0.007)	0.073	0.017	7,1	✓
C ₂₆ paraffines	10	0.18 (0.001)	0.19 (0.002)	0.006	0.006	3,5	✓
C ₁₉ naphta, tri-aromatique	11	0.18 (0.004)	0.19 (0.001)	0.012	0.006	6,7	✓

Tableau 21. Résultats obtenus sur la charge pour l'injection seringue et OLIS sur les onze composés couvrant l'ensemble du chromatogramme

Les résultats obtenus mettent en évidence une différence significative entre les deux systèmes d'injection mais ne permettent pas de conclure sur la justesse de la vanne OLIS ne disposant d'aucune valeur de référence. Cependant, si l'on considère les résultats de l'injection seringue comme critère de référence, les résultats obtenus avec la vanne OLIS en comparaison avec ceux de l'injection seringue à 5 % d'écart relatif sont satisfaisants. En effet, excepté pour le C₁₆ di-aromatique, sujet à coélution avec les pics adjacents, toutes les valeurs comprises entre 5 % et 10 % d'écart relatif sont obtenues pour des composés dont le pourcentage est inférieur à 1 %, acceptable pour un industriel. Seules quelques zones d'intérêt suffiraient pour le suivi, la conduite et l'optimisation des procédés.

De plus, la résolution chromatographique obtenue est satisfaite et le chromatogramme pourrait être utilisé afin d'obtenir dans le même temps des courbes de distillation simulée. Cette nouvelle approche de la distillation simulée (DS-GC×GC) a déjà été proposée dans la littérature [64]. Par rapport à la méthode ASTM D2887, elle donne des informations complémentaires pour une meilleure compréhension du processus de conversion grâce au calcul de propriétés physiques post-traitement plus précis.

Toutefois, une des contraintes actuelles pour l'analyse en ligne concerne le développement d'un logiciel entièrement automatisé pour l'application d'un masque d'intégration, la collecte et l'interprétation des importantes quantités de données collectées [32]. Le masque d'intégration définie pour une campagne d'essai doit être robuste, l'opérateur ne pouvant pas redéfinir des zones d'élution (ou « blobs ») dans le chromatogramme bidimensionnel à posteriori, étape longue et fastidieuse, incompatible avec le suivi du procédé. En plus d'être robuste, le masque d'intégration doit être adapté au niveau d'information souhaité nécessaire à l'expérimentation des procédés. L'absence de la mise en place d'une automatisation robuste du traitement des données serait rédhibitoire pour l'analyse industrielle [28].

Pour aller plus loin dans l'étude de ce système d'injection et afin d'ouvrir les perspectives sur un nouveau modèle de vanne, une étude de simulation numérique a été réalisée sur le modèle actuel concernant l'aérodynamique au cœur de cette dernière, présentée dans le chapitre suivant.

2.5. Simulation numérique

Dans le but d'étudier l'aérodynamique dans la vanne avec différentes formes de sillon et positions de l'entrée du gaz vecteur pour une future évolution de la vanne OLIS, différentes études de simulation numérique ont été réalisées avec l'aide de l'équipe CFD (Computational Fluid Dynamics) de l'Institut de Transition Énergétique IDEEL. La CFD consiste à simuler numériquement les écoulements, comme par exemple la mécanique des fluides (prédiction d'un champ de vitesse, de pression et d'autres variables), pour une configuration géométrique donnée. Dans un premier temps, les conditions limites (entrée/sortie, symétrie), les paramètres physiques et le maillage de l'espace occupé par le fluide ont été définis grâce au logiciel Pointwise. Les modèles mathématiques et les calculs ont été réalisés avec OpenFoam, et Paraview a été utilisé en post traitement des résultats.

Les études de CFD ont été réalisées en supposant un écoulement laminaire. La méthode de calcul utilisée est la DNS (Direct Numerical Simulation ou Simulation Numérique Directe en français), qui permet, grâce aux équations de Navier-Stokes, de résoudre toutes les échelles de la turbulence présentes dans l'écoulement. Les dimensions et vitesses caractéristiques de cette configuration (en particulier dans le tube capillaire) nous permettent en effet de nous passer d'une modélisation de la turbulence. Dans le cas général de géométries complexes, il n'y a pas de solution analytique aux équations de Navier-Stokes, leur résolution reste donc numérique.

Nous nous sommes intéressés à l'aérodynamique du gaz vecteur dans le corps de la vanne en position injection. Pour cela, le piston a été considéré statique à l'intérieur de la vanne et seule la partie inférieure de la vanne a été prise en compte, illustrée par le rectangle rouge sur la **Figure 41**.

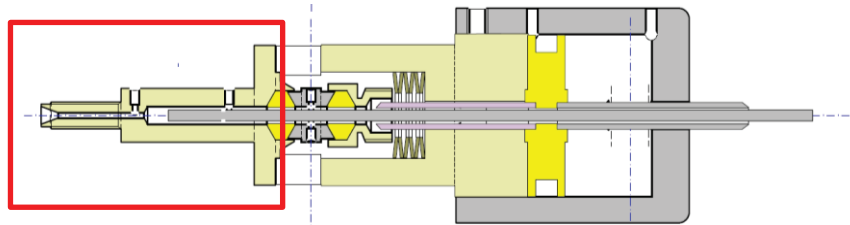


Figure 41. Schéma de coupe de la vanne OLIS (le rectangle rouge représente la partie d'intérêt pour l'étude de simulation mécanique des fluides)

La géométrie de cette partie de la vanne est représentée par la **Figure 42**. Les **Figure 43** et **Figure 44** illustrent respectivement le maillage réalisé pour les différents calculs et une vue de la conception assistée par ordinateur (CAO).

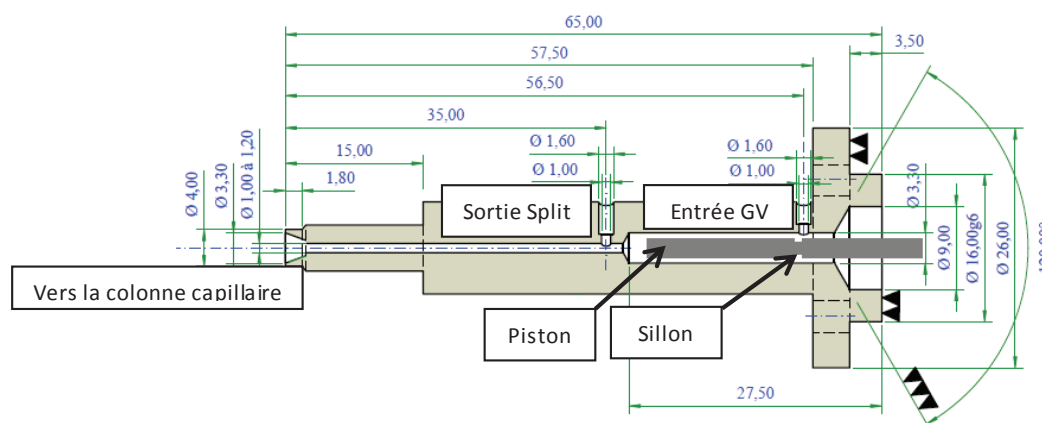


Figure 42. Géométrie de la partie inférieure de la vanne, données en mm

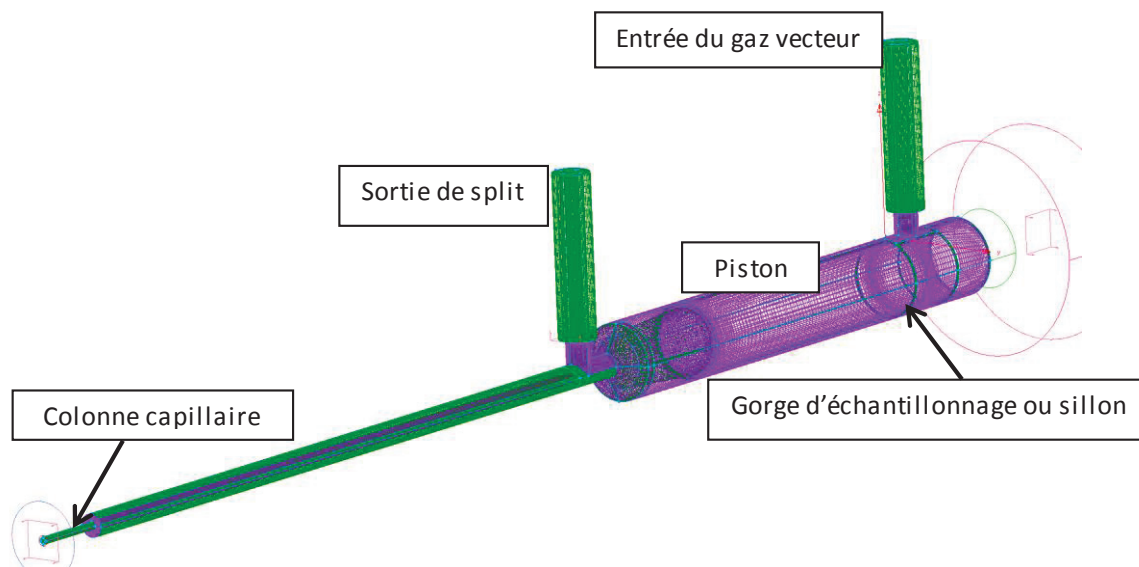


Figure 43. Vue du maillage obtenue via le logiciel Pointwise de la vanne OLIS en mode injection (piston descendu)

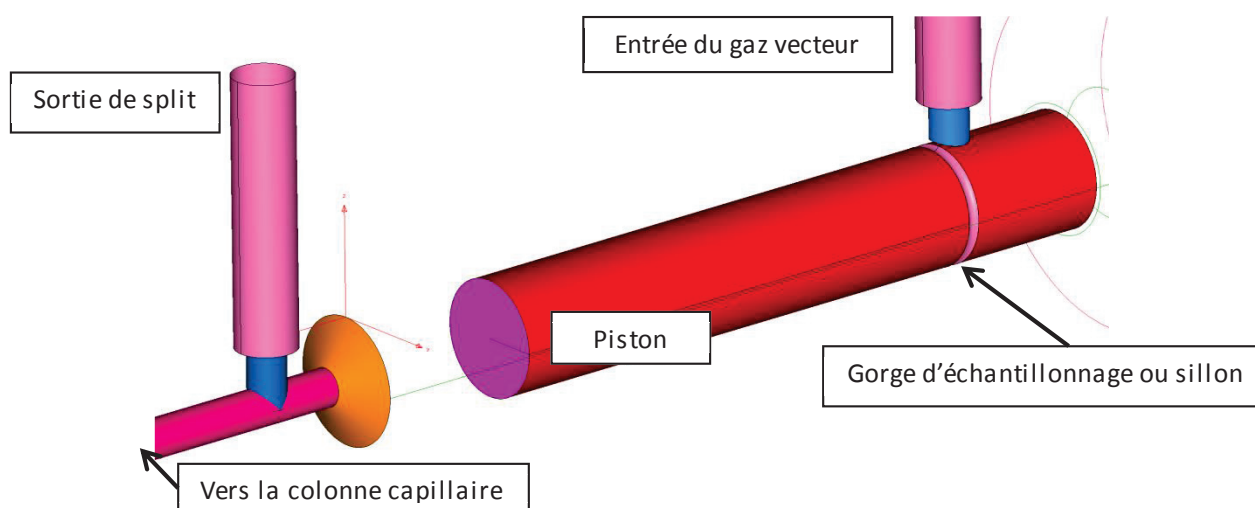


Figure 44. Vue de la CAO obtenue via le logiciel Pointwise de la vanne OLIS en mode injection (piston descendu)

Tout d'abord, l'influence de la forme du sillon (ou gorge d'échantillonnage) ronde ou carrée a été étudiée avant de s'intéresser à la position relative de l'entrée du gaz vecteur par rapport à la gorge d'échantillonnage.

2.5.1. Étude de l'influence de la forme de la gorge : ronde ou carrée

Un écoulement laminaire à débit uniforme, représentatif de l'écoulement du gaz vecteur dans la vanne a été appliqué en entrée de vanne. La **Figure 45** est une comparaison des vecteurs de vitesses en m.s^{-1} obtenus à l'aide du logiciel Paraview au niveau des sillons possédant un volume identique ($0.27 \mu\text{L}$) mais présentant une géométrie différente (ronde ou carrée). Le diamètre de la gorge ronde

est de 0,20 mm pour un diamètre de piston de 3,0 mm, et la gorge carrée est constituée par un rectangle de 0,1 mm de profondeur par 0,2 mm de largeur.

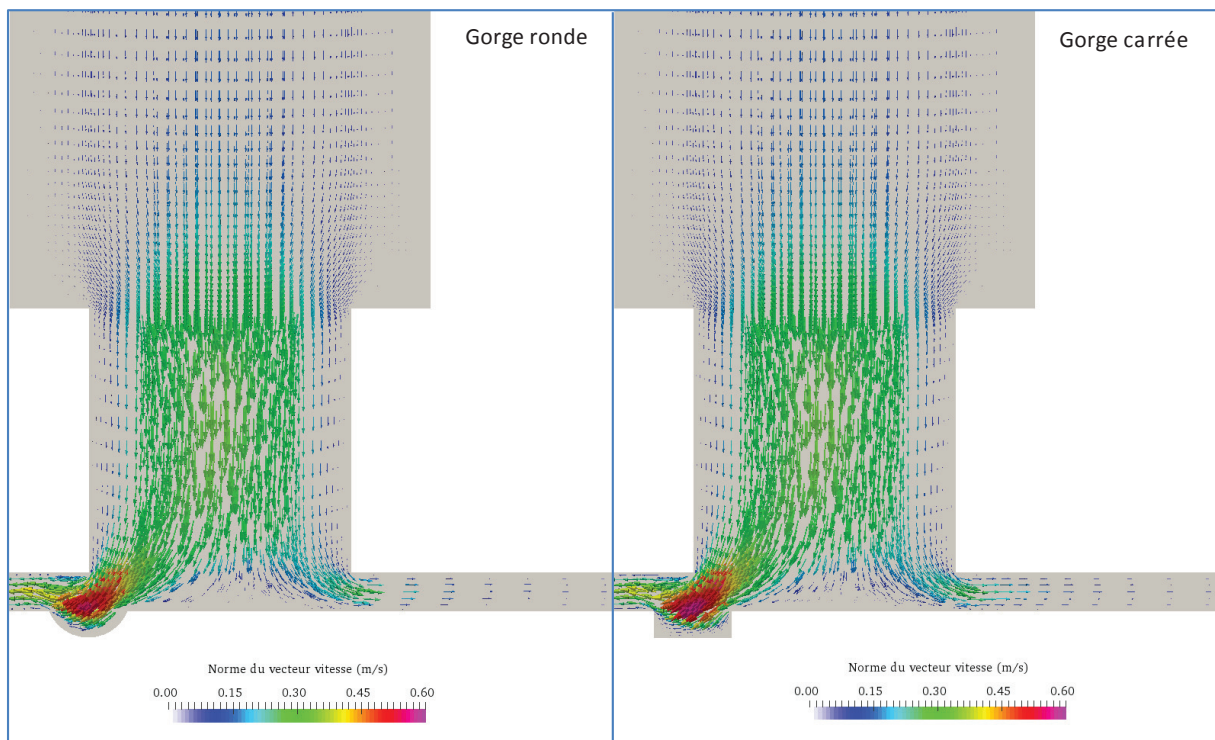


Figure 45. Comparaison des vecteurs vitesses au niveau de la gorge du sillon dans le cas d'une gorge ronde à gauche et d'une gorge carrée à droite

Les résultats montrent que les vecteurs de vitesses sont légèrement plus élevés à l'entrée du sillon dans le cas de la gorge carrée. L'inconvénient de ce type de gorge peut être la présence de zone morte dans les coins du sillon et la création de tourbillons contrarotatifs du gaz vecteur. Pour vraiment étudier ce phénomène en profondeur, un maillage encore plus fin au niveau de la gorge du sillon aurait été nécessaire. Les contraintes de fabrication de la gorge sur le piston (usinée au laser) sont moins importantes sur un sillon carré qui permet l'obtention d'un volume calibré et répétable d'un piston à l'autre. Il a donc été décidé de conserver la forme carrée du sillon et de s'intéresser à la position de cette gorge par rapport à l'entrée du gaz vecteur.

En amont de l'entrée du gaz vecteur de la vanne, une certaine zone « d'eau morte »¹³ est présente. Afin d'étudier l'influence de ce volume mort, nous avons joué sur la position de l'entrée du gaz vecteur.

¹³ Zone où le débit est moindre

2.5.2. Étude de l'influence de la position de l'entrée du gaz vecteur avec la gorge carrée

Pour étudier l'influence de la position de l'entrée du gaz vecteur, le volume mort entre la gorge du piston et le joint inférieur de la vanne a été minimisé en la déplaçant de 6 mm en amont de la gorge (Figure 46).

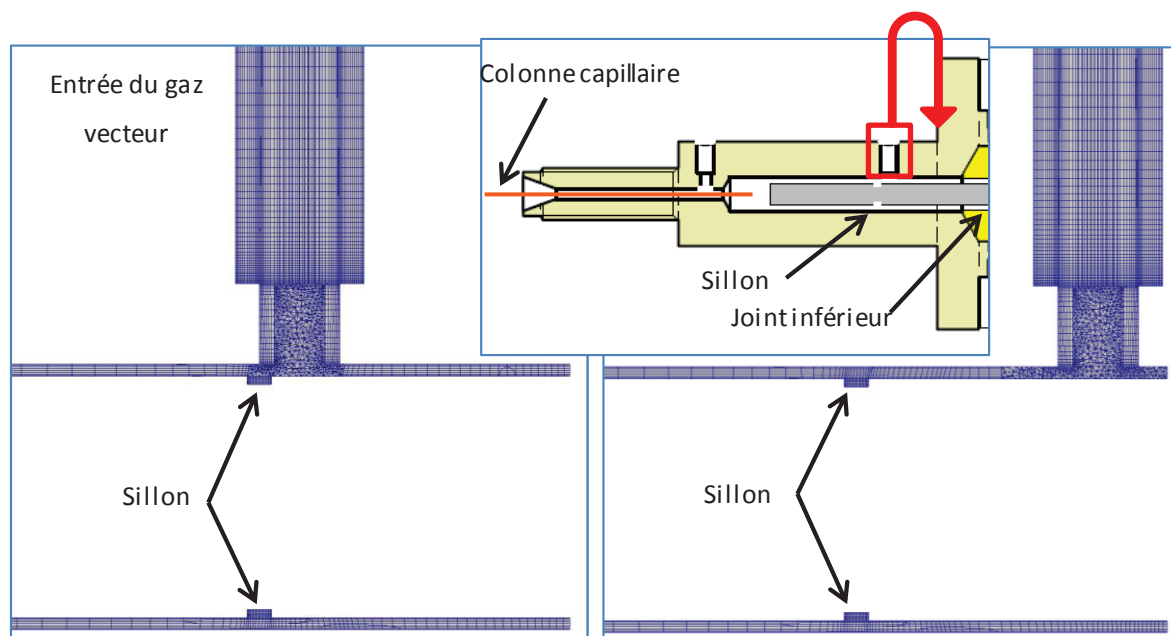


Figure 46. De gauche à droite : coupe verticale de la vanne OLIS gorge carrée avec l'entrée gaz vecteur non décalée et décalée de 6 mm

Afin d'étudier l'aérodynamique d'un échantillon présent dans la gorge de la vanne au moment de l'injection, un volume de 80 μL de gaz (correspondant à la vaporisation des 0,27 μL d'heptane à 350°C) a été diffusé perpendiculairement aux parois de la gorge, soit une vitesse de vaporisation de 0,18 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant 0,1 s. Numériquement, la vaporisation de l'échantillon présent dans la gorge a été modélisée par un créneau de débit (condition aux limites de vitesse) d'une valeur de concentration égale à 1, qui a été diffusé au niveau de la paroi de la gorge du sillon pendant un temps de 0,1 s (simulant le temps de vaporisation de l'heptane présent dans le sillon à l'instant t_0). Il s'agit d'un modèle simplifié par rapport à la réalité. Sur la base de ces différentes hypothèses, la concentration à l'entrée de la colonne a été calculée en fonction du temps pour les deux positions de l'entrée du gaz vecteur (Figure 47).

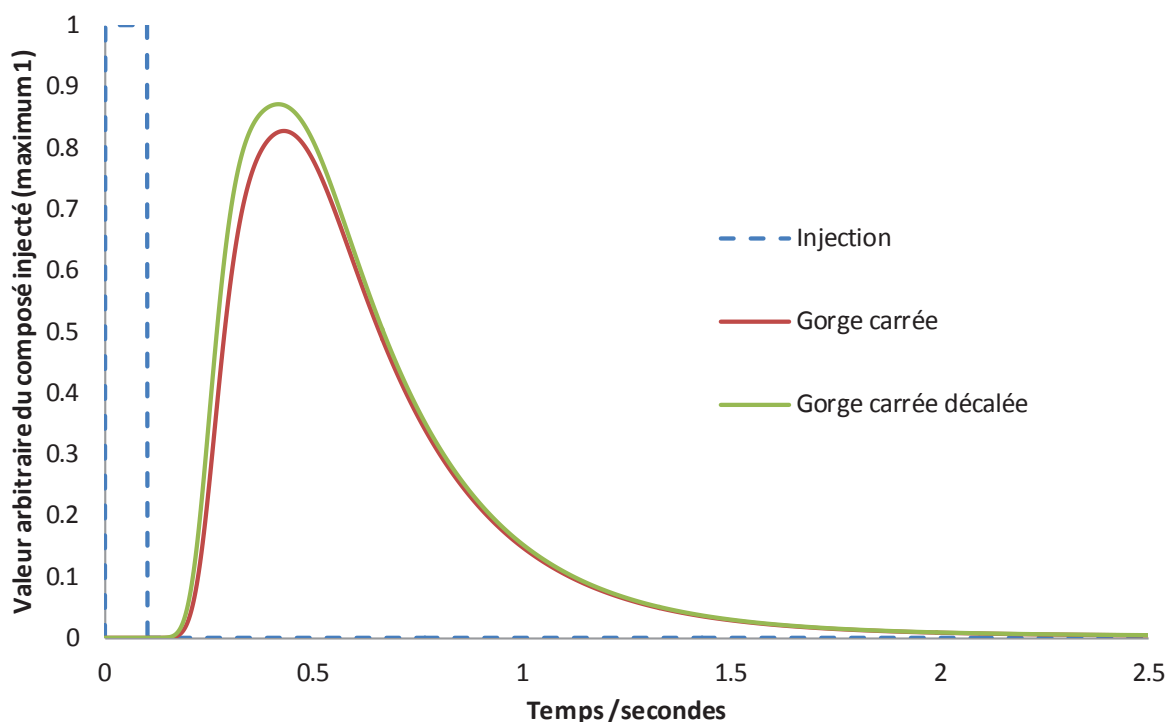


Figure 47. Concentration du scalaire passif en fonction du temps à l'entrée de la colonne dans la vanne pour différentes configurations de la vanne : gorge carrée et gorge carrée avec décalage de l'entrée du gaz vecteur

L'injection dans la colonne capillaire se fait sous la forme d'une gaussienne légèrement asymétrique (avec une légère traînée de pic). On constate une légère différence lorsque l'entrée des gaz vecteurs est déplacée injectant une quantité plus importante dans la colonne (écart de 5 % relatif).

Si cette étude de CFD nous a permis de mettre en évidence l'influence du positionnement de l'entrée du gaz vecteur sur l'injection, la différence obtenue n'est pas significative et ne justifie pas une modification de la géométrie de la vanne, trop coûteuse par rapport au gain de performance espéré.

2.6. Conclusion sur le développement instrumental de la vanne OLIS

Les travaux réalisés ont montré que la vanne OLIS est une solution idéale pour l'injection de liquides en ligne en chromatographie en phase gazeuse de par la possibilité d'injecter de faibles volumes répétables d'échantillon sans dilution et dans les conditions opératoires du procédé. Des études préliminaires réalisées sur une ancienne version de la vanne OLIS ont montré que la quantité de produit injectée était très peu dépendante de la pression d'échantillonnage [19]. La vanne OLIS ne

génère pas de dispersion externe et ses caractéristiques en termes de répétabilité sont très proches des performances de l'injection seringue. La mise en œuvre de la vanne sur différentes applications industrielles montre que cette dernière peut être implantée en ligne sur une dérivation du flux d'un procédé. En effet, elle supporte des pressions pouvant aller jusqu'à 80 bar et des températures allant jusqu'à 400°C et permet une maintenance simple et rapide. Cependant, l'utilisation d'un système de refroidissement performant semble indispensable pour l'analyse de composés légers, échantillons de type essence par exemple. D'autre part, associée à des technologies comme la chromatographie bidimensionnelle, la vanne OLIS permet d'envisager l'utilisation en ligne de techniques analytiques jusqu'à maintenant spécifiques au laboratoire. Les performances de la vanne OLIS actuelle sont résumées dans le **Tableau 22** afin de permettre une comparaison avec les autres vannes actuellement disponibles sur le marché.

Ces différentes études ont permis l'élaboration d'une nouvelle version de la vanne actuellement à l'essai. L'actuation pneumatique du piston a été remplacée par une actuation électrique et le corps de chauffe n'est plus en contact direct avec le passage de l'échantillon limitant ainsi la conduction et la discrimination sur les composés légers. Cette version électrique permet un contrôle accru grâce au suivi de la position du piston (moteur pas à pas), de sa vitesse de descente, de la durée du flash et de la température de l'échantillon. Ces différents contrôles permettront de ne pas vaporiser l'échantillon lorsque le piston n'est pas descendu complètement, évitant ainsi l'activation du flash quand le piston se trouve au niveau du passage de l'échantillon (risque d'inflammation du produit) ou au niveau des joints (nécessitant une maintenance avancée). D'autre part, des alertes de maintenance préventive sont également possibles par le comptage automatique du nombre d'injections.

L'intégration du split et sa taille réduite rendrait l'association de la vanne OLIS à des modules micro-GC possible. La colonne capillaire pourrait être directement connectée à la vanne OLIS et ainsi éviter l'utilisation d'un injecteur MEMS (Microsystème électromécanique ou Microelectromechanical systems) des micro-GC non compatibles avec les échantillons liquides.

La suite de ce manuscrit est consacré au développement et à l'évaluation d'un premier prototype intégrant la vanne OLIS, un système de chauffage de colonne Low Thermal Mass (LTM) et un micro-FID développé par SRA Instruments.

Vanne	Volume d'échantillonnage (µL)	Pression maximale d'échantillonnage		Température maximale de l'échantillon /°C	Température de chauffage maximale de la vanne /°C	Limitation de la vanne		Vaporisation flash	Référence associée
		Psi	bar			Nombre de carbones	Température d'ébullition /°C		
VICI Valco Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₀	174	Non	[13] [16] [8]
VICI Valco, vaporisation aval Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₅	271	Non	[11]
HPL, Agilent Technologies	0,06	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC ₁₅	271	Non	[17] [18]
ROLSI, Mines et Paris Tech Armines	Volume variable : dépendant de la pression et de la température	14500	1000	600	300	nC ₂₆	412	Non	[20] [19]
Siemens	0,1 à 9,5	870	60	150	350	nC ₃₀	449	Non	[11] [21] [22]
ABB	0,035 à 1	435	30	200	430	nC ₂₈	431	Non	[23]
HPLS, Transcendent	0,06 à 2	1160	80	350	350	nC ₄₀₊	522	Oui	[12] [24] [25]
Vanne OLS	0,09 à 0,36 µL	1160	80	400	350	nC36	496	Oui	

Tableau 22. Récapitulatif des caractéristiques des différentes vannes d'injection de liquide sur le marché

Chapitre 3

La miniaturisation des systèmes

3. La miniaturisation des systèmes

D'une manière générale, la miniaturisation des analyseurs et des capteurs réduit les coûts analytiques d'achat et de fonctionnement associés à l'analyseur tels que l'échantillonnage, l'abri analytique, les différents éléments de sécurité, etc. La possibilité d'être au plus proche du procédé réduit les étapes d'échantillonnage et ainsi d'avoir peu de volume mort, une consommation d'échantillon réduite et des temps de réponse rapides. Les analyseurs miniaturisés permettent également une facilité de maintenance, moins onéreuse dans la plupart des cas, ainsi qu'une consommation énergétique relativement faible. D'autre part, leur compatibilité avec les micro-pilotes, disposant d'une faible quantité de produit pour l'analyse est un réel avantage pour le domaine de la R&D.

Cependant, dans le milieu industriel notamment pétrolier, différents verrous technologiques liés à l'injection, à l'analyse en gradient de température et à la détection spécifique des hydrocarbures subsistent en micro-GC pour l'analyse des produits liquides.

Dans ce contexte, afin de lever les différents verrous technologiques des micro-GC et après évaluation de différentes briques technologiques au laboratoire, un premier prototype comprenant la vanne OLIS, un système de chauffage LTM et une détection par un micro-FID a été évalué en vue du développement d'un appareil compact pour une future intégration au plus près du procédé.

3.1. Contexte

3.1.1. La micro-GC

La micro-chromatographie existe depuis la fin des années 70. Le premier micro-GC a été développé dans le cadre du programme spatial international grâce au développement de la technologie MEMS [65]. Ce micro-GC était constitué d'une vanne d'injection gaz, d'une colonne capillaire de 1,5 m et d'un détecteur de type catharomètre (TCD pour Thermal Conductivity Detector), le tout intégré sur une plaque de silicium de 5 cm de diamètre pour des analyses complètes d'échantillons gazeux.

La technologie micro-GC est aussi bien utilisée pour des analyses détaillées et rapides d'air ambiant que pour des applications de terrain ou industrielles [5]. Les instruments peuvent être mis en œuvre pour le contrôle qualité d'un effluent gazeux (réponse rapide sur la qualité de la matière) ou pour la surveillance environnementale de rejets gazeux d'une usine par exemple (méthane,

dioxyde de carbone, dioxyde de soufre, sulfure d'hydrogène). Le micro-GC est un outil fiable et robuste avec de bonnes performances instrumentales si l'on prend des précautions pour son utilisation : le traitement de l'échantillon est indispensable et doit être adapté (filtration, pièges, chauffage, etc.). En l'absence d'outils intégrés de vaporisation d'échantillons liquides les micro-GC sont ce jour uniquement dédiés à l'analyse de gaz [5].

Les micro-GC peuvent être classés en plusieurs catégories suivant leur géométrie qui diffère par leur boîtier lié à leur fonction et à leur contrainte d'usage. Ils existent dans des versions rackables (pouvant être adaptés en salle de contrôle ou près d'une unité de production), en versions ATEX, pour une implantation dans des environnements industriels contraignants, portables pour des analyses de terrain avec une autonomie limitée, nucléarisés pour un usage en boîte à gants ou en chaîne blindée ou encore en version NeSSI (explicitée dans la suite du chapitre). La **Figure 48** représente des micro-GC en version ATEX, rackable et portable.



Figure 48. De gauche à droite, micro-GC ATEX, en rack et portable de la gamme I-graphX [66]

Les micro-GC dédiés au contrôle du procédé possèdent une composition modulaire, compacte et flexible, pouvant intégrer jusqu'à quatre systèmes séparatifs. Cette configuration modulaire sur un seul système est un réel atout car elle permet d'être le plus versatile possible en fonction de la campagne d'analyse tout en réalisant des analyses en parallèle sur plusieurs modules afin de fournir un maximum d'informations en un minimum de temps. Chaque compartiment analytique ou module est chauffé et intègre un régulateur de pression, un injecteur MEMS, une colonne analytique, une colonne de référence, et un détecteur (micro-TCD). Les colonnes utilisées dans ces modules analytiques ont des diamètres de l'ordre de 0,20 mm et ces instruments ont des limites de détection de l'ordre de la dizaine de ppm. Les **Figure 49** et **Figure 50** sont respectivement des photographies de l'intérieur d'un module analytique d'un micro-GC (de marque Inficon) et les principaux éléments qui le composent.



Figure 49. Photographie de l'intérieur d'un module analytique d'un micro-GC Inficon

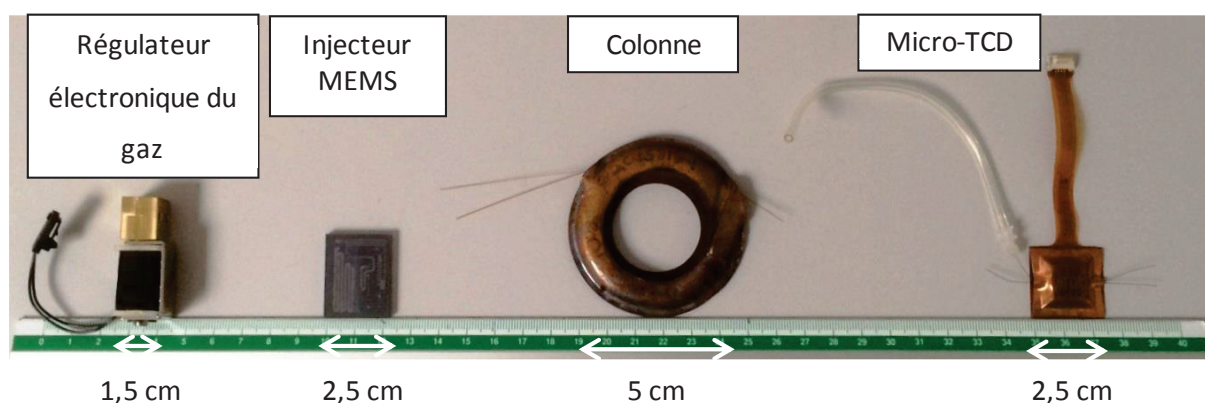


Figure 50. Principaux éléments qui composent un module de micro-GC Inficon, de gauche à droite : régulateur électronique de pression, injecteur MEMS, colonne capillaire et micro-TCD avec les dimensions associées

L'injecteur MEMS possède de très faibles volumes morts avec des volumes d'injection fixes ou variables avec un backflush optionnel, mais ne peut être utilisé qu'avec des échantillons à l'état gazeux. La présence de liquide dans l'injecteur entraîne une dégradation irréversible et représente actuellement une des limites de la micro-GC.

Certains micro-GC sont compatibles NeSSI, système d'échantillonnage créé dans le but de rendre beaucoup plus compactes les étapes d'échantillonnages. L'échantillonnage classique requiert une dérivation du flux du procédé (ou une quantité de produit importante est dérivée via une boucle rapide), demande des investissements complémentaires à l'analyseur (pompe, lignes chauffées, abri pour l'analyseur avec des systèmes de sécurité, etc.), nécessite une consommation énergétique

élevée et augmente le risque d'altération de l'échantillon tout en rallongeant le temps de réponse. Le système NeSSI¹⁴ peut être décliné en une platine modulaire (en 2D) ou une colonne (en 3D) développé par la société EIF, système Astute) qui vient se brancher directement sur le flux principal du procédé et sur laquelle vont pouvoir être connectés des analyseurs miniaturisés ou des capteurs. Le système NeSSI réduit les coûts d'étude, abaisse les temps de réponse, accroît le niveau de sécurité des installations (réduction du volume et du transport de l'échantillon), réduit le niveau des investissements, standardise les composants et garantit l'interchangeabilité offerte notamment par le standard ISA SP 76 (ou norme NeSSI). De plus, c'est un système d'échantillonnage compact qui peut évoluer d'une campagne d'analyse à l'autre en fonction des informations réunies. Une colonne 3D est représentée sur la **Figure 51**, sur laquelle sont connectés différents capteurs et analyseurs montrant la capacité d'un ensemble d'analyseurs [67].

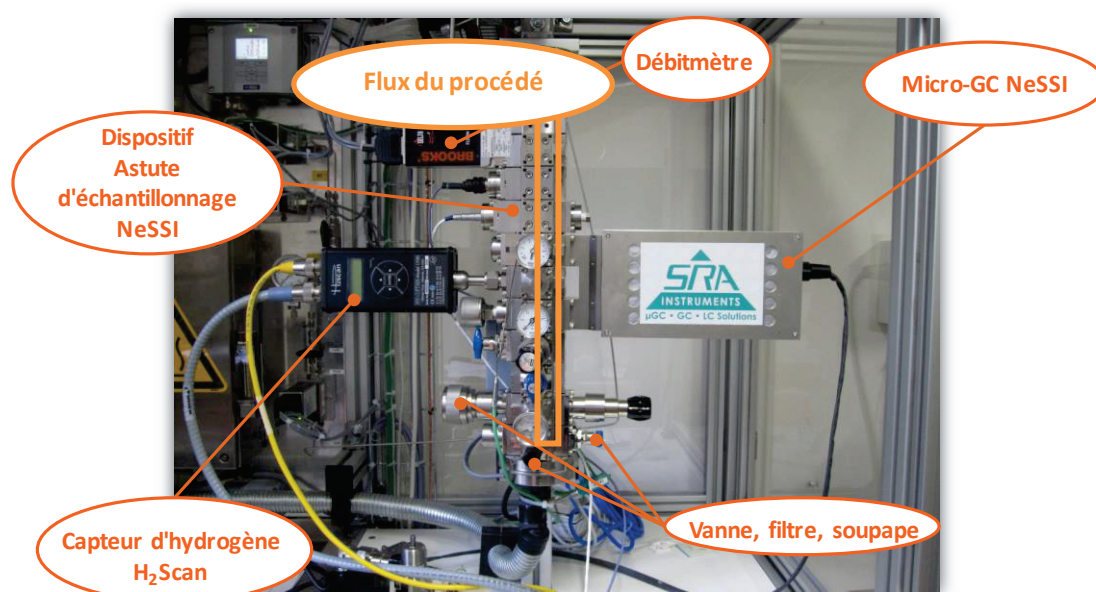


Figure 51. Colonne 3D NeSSI avec des exemples de capteurs, d'analyseurs et d'outils pour le traitement de l'échantillon

Des sociétés comme SRA Instruments [68], Qmicro [69], et APIX Analytics [70] proposent des micro-GC compatibles avec cette norme. Ces micro-GC ont pour la plupart la caractéristique d'être également ATEX.

Cette étude bibliographique sur les micro-GC a permis de dresser une liste des différents systèmes actuellement sur le marché et les caractéristiques techniques de ces derniers sont compilées dans le **Tableau 23**.

¹⁴ Pour plus d'informations : <http://www.mesures.com/pdf/old/811-Dossier-2-Analyse-Industrielle-NeSSI.pdf>

Aujourd'hui des verrous technologiques subsistent en micro-GC pour l'analyse des produits liquides, notamment pétroliers. En effet, aucun des micro-GC commercialement disponibles n'est équipé d'un système d'injection dédié aux liquides et la plupart d'entre eux ne permettent pas d'analyses en programmation de température, limitation rédhibitoire pour l'analyse des produits pétroliers. D'autre part, les micro-GC n'intègrent pas de détecteur FID plus sensible que le catharomètre. Le verrou lié à l'analyse de liquides peut être levé grâce à l'utilisation de la vanne OLIS. L'objectif est donc de développer un système chromatographique doté d'une régulation de température programmable et variable pendant l'analyse et d'intégrer un détecteur FID spécifique des espèces hydrocarbonées.

Constructeur	Modèle	Température maximale de l'échantillon /°C	Pression relative maximale de l'échantillon /bar	Température maximale du four /°C	Gradient possible	Détecteur	En rack	Portable	Modulaire	ATEX	NéSSI
Agilent Technologies (anciennement Varian) [71]	490 Micro GC	100	1	180		μTCD	X		X	X	
Alpha MOS [72]	Micro GC	120	2	180		μTCD	X				
Apix Technology [73,74]	MAX-ONE	NR (Non Renseigné)	NR	150		μTCD et réseau NEMS ¹⁵	X	X	X	X	X
Cbana Labs [75]	Portable micro GC	NR	NR	NR		μFID		X			
Defiant Technology [76]	Frog 4000 Canary-0-3	TA (Température Ambiante)	PA (Pression Atmosphérique)	150	X	PID ¹⁶		X			
Elster GmbH [77]	Encal 3000	55	4	55		μTCD				X	
Falcon Analytical [78]	Calidus	TA	3,5	400	X	μTCD et μFID		X	X		
Global Analyser Solutions [79]	Compact GC 4.0	150	21	250		TCD/PED ¹⁷ /PID/PFPD ¹⁸ /MS ¹⁹	X		X		
HNU PID Analyzers [80]	312 Portable GC	TA	PA	150		PID/TCD/FID		X			
INRAG AG [66]	I-GraphX	NR	10	350		μTCD	X	X		X	
Qmicro [81] [69]	Qmicro GC cartridge	50	1	180	X	μTCD					X
Seacost [82]	SeaPort	TA	PA	160		MCCD ²⁰		X			
Torion [83]	Tridion-9 GC-MS	TA	PA	300	X	Trap MS		X			
Siemens [84]	Micro SAM	120	0,5	165		μTCD				X	
SRA Instruments (technologie INFICON) [68,85]	Sur une base de modules INFICON	100	2	180		μTCD	X	X	X	X	X

Tableau 23. Caractéristiques de micro-GC actuellement commercialisés

¹⁵ Nano Electro-Mechanical Systems

¹⁶ PhotoIonization Detector

¹⁷ Plasma Emission Detector

¹⁸ Pulsed Flame Photometric Detector

¹⁹ Mass Spectrometer

²⁰ Multi-core Continuous Collision Detection

3.1.2. Les systèmes de chauffage LTM

Certains constructeurs proposent des systèmes de chauffage alternatifs plus performants que les systèmes de chauffage actuellement en place dans les chromatographes conventionnels. Thermo et l'UFM (Ultra Fast column Module) qui consiste en une cage comprenant un mode de chauffage en contact direct avec la colonne capillaire indique des rampes de chauffage jusqu'à $1200^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [86]. Shimadzu commercialise un module de chauffage annexe pour le four du chromatographe, pour des rampes de température allant jusqu'à $120^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [87].

La plupart des micro-GC proposent uniquement des analyses en isotherme ; cependant, quelques sociétés proposent des instruments permettant des gradients de température. Chez Falcon Analytical [78] par exemple, une différence de potentiel est appliquée sur un tube métallique dans lequel se trouve la colonne analytique (technologie brevetée) et annonce des rampes de températures rapides de $600^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [88].

La technologie LTM a été introduite dans les années 1990 dans le but d'atteindre des rampes de température très rapides. La colonne analytique est enroulée avec du fil résistif et des capteurs de température, l'ensemble étant enveloppé dans une feuille conductrice (**Figure 52**.

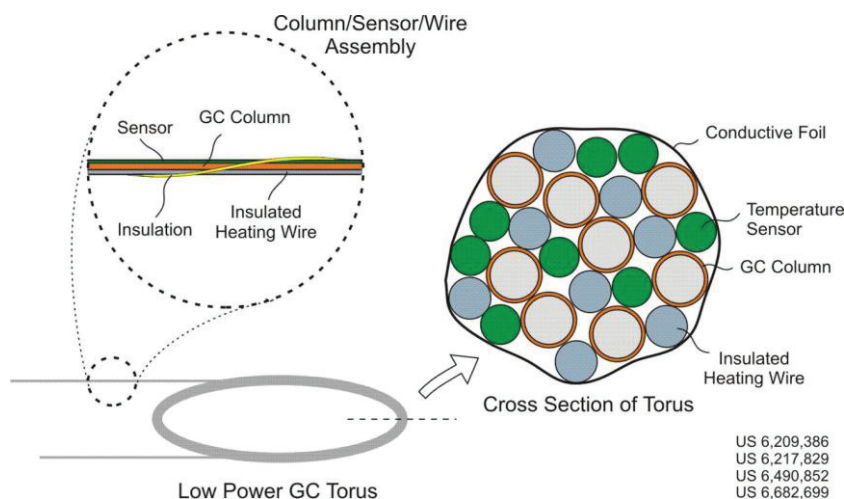


Figure 52. Schéma de principe du système LTM d'Agilent Technologies

Dans cette configuration, la relative faible masse thermique d'une colonne capillaire, son enroulement avec du fil résistif et la grande surface de contact entre la colonne et l'air chauffé permet d'obtenir des rampes de température rapides et reproductibles allant jusqu'à $100^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ [89]. Ces systèmes LTM réalisent également des économies d'énergie : en effet ce système de chauffage ne représente que 1 % de la consommation d'un chromatographe conventionnel. Agilent

Technologies propose aujourd'hui un système LTM en option sur ses chromatographes suite au rachat de RVM Scientific en 2008 [90] et annonce des rampes de températures jusqu'à $1800^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivant les dimension de la colonne et de la configuration du système.

Le système LTM montre des possibilités de gradient très intéressantes pour réaliser des analyses très rapides, tout en s'affranchissant de la mise en œuvre d'un four conventionnel. La colonne analytique peut donc être positionnée sur un support sans devoir être confinée dans une enceinte thermostatée. Ce mode de chauffage de la colonne a donc été associé à la vanne OLIS sur le premier assemblage.

3.1.3. Les micro-FID

Le détecteur FID (**Figure 53**) a été introduit en 1958. Une flamme est générée par la combustion de l'hydrogène dans l'air et des ions sont alors formés au sein de cette flamme. Lorsqu'une substance carbonée organique arrive dans la flamme, le nombre d'ions formés augmente considérablement. Une différence de potentiel est appliquée entre deux électrodes permettant de collecter les ions générés. Le courant électrique d'ionisation est recueilli par un électromètre qui transforme le courant en tension. Après amplification, le signal obtenu est proportionnel à la quantité de matière présente dans le détecteur par unité de temps [91]. Le détecteur FID est insensible aux composés inorganiques et peu sensible aux substances qui ne sont pas oxydables ou déjà fortement oxydées [48].

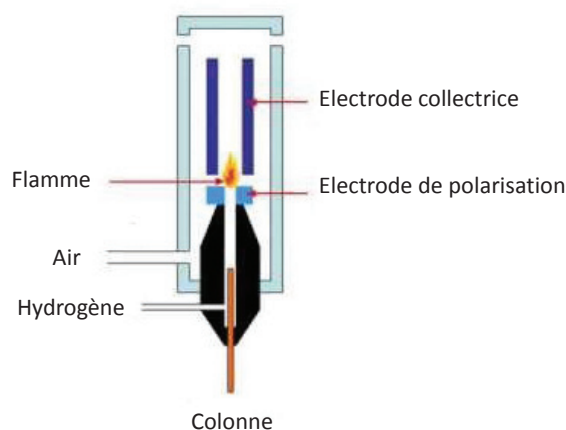


Figure 53. Schéma de principe du détecteur FID

Le détecteur FID est caractérisé par une limite de détection basse de l'ordre du $\text{pg}\cdot\text{s}^{-1}$ et une grande gamme dynamique (10^7) [92]. Le faible niveau du bruit de fond de ce détecteur, uniquement

dû aux impuretés de l'hydrogène, de l'air, du gaz vecteur et du phénomène de « bleeding » (ressuage de la colonne) est un autre avantage de ce détecteur.

Le développement d'un micro-FID permettrait d'avoir un autre détecteur en micro-GC que le micro-TCD, afin d'obtenir de meilleures sensibilités sur les composés hydrocarbonés.

Dans la littérature, la fabrication d'un micro-FID basée sur des techniques conventionnelles de fabrication a diminué la consommation des gaz de 70 % avec des débits inférieurs à 50 mL.min⁻¹ et d'obtenir une limite de détection de 200 pgC.s⁻¹ [93]. Un autre développement de micro-FID sur puce (technologie MEMS) a permis d'atteindre une limite de détection de 146 pgC.s⁻¹ à des débits de gaz inférieurs à 20 mL.min⁻¹ [94,95]. Malgré ces tentatives de simplification de la structure du détecteur et la réduction de son volume, la sensibilité obtenue était supérieure à celle d'un FID conventionnel. Par conséquent, d'autres auteurs après re-conception de la structure et optimisation des dimensions de leur micro-FID, ont atteint de meilleures performances avec une limite de détection de 0,5 pgC.s⁻¹ et une consommation de gaz trois fois plus faible qu'un FID conventionnel, débits d'air et d'hydrogène de 120 mL.min⁻¹ et 10 mL.min⁻¹ [96,97].

En vue de l'obtention d'appareils de chromatographie en phase gazeuse miniaturisés dédiés à l'analyse d'hydrocarbures, l'adaptation d'un micro-FID avec un système associant la vanne OLIS et un système de chauffage LTM semble donc possible.

La suite de ce chapitre est consacrée au développement et à l'évaluation des performances d'un nouveau micro-FID et de son électromètre.

3.2. Évaluation des performances d'un micro-FID et de son électromètre

Le développement d'un micro-FID et de son électromètre a été conduit par SRA Instruments à partir de la buse FID d'Agilent Technologies. Cette stratégie permet de bénéficier des consommables Agilent tout en étant indépendant en termes de fabrication et de maintenance. Afin d'évaluer les performances du nouveau système en termes de répétabilité et de sensibilité, le micro-FID et son électromètre ont été comparés à du matériel de laboratoire (FID et électromètre Agilent Technologies) dont les performances sont connues.

3.2.1. Matériels et méthodes

Un chromatographe 7890A de chez Agilent Technologies équipé de 2 voies a été utilisé pour cette étude. La partie détection du micro-FID SRA a été installée à l'emplacement d'un FID, dans un premier temps connectée à l'électromètre et la carte d'acquisition Agilent (logiciel ChemStation, OpenLAB CDS) puis dans un deuxième temps connectée sur l'électromètre SRA et sa carte d'acquisition dédiée (avec le logiciel PeakSimple). Des injections seringues ont été réalisées sur des injecteurs split/splitless en parallèle sur les deux voies équipés de colonnes capillaires de type HP-5 (30m x 0,32 mm x 0,25 μm) et dans les mêmes conditions opératoires afin d'évaluer les performances du micro-FID développé et de les comparer aux performances du FID conventionnel d'Agilent Technologies. Le micro-FID a été utilisé à 300°C, il opère avec des débits d'hydrogène et d'air de 20 mL.min⁻¹ et 220mL.min⁻¹ (conditions optimales de fonctionnement définies lors d'études préliminaires [19]). Un schéma de la conception du micro-FID est représenté sur la **Figure 54**.

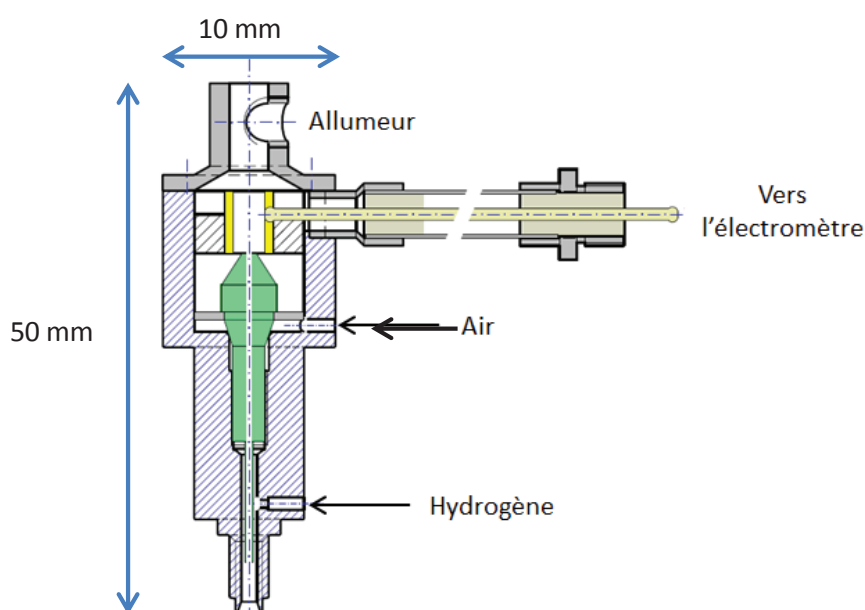


Figure 54. Schéma du micro-FID développé par SRA Instruments

Un mélange de référence avec des niveaux de concentration différents et dédié à l'évaluation des performances pour les détecteurs FID a été fourni par Agilent Technologies : (référence 5188-5372) il contient du n-tridecane (nC_{13}) à $2,37 \text{ mgL}^{-1}$, du n-tetradecane (nC_{14}) à $2,37 \text{ mgL}^{-1}$, du n-pentadecane (nC_{15}) à $23,6 \text{ mgL}^{-1}$ et du n-hexadecane (nC_{16}) à $23,7 \text{ mgL}^{-1}$ dans l'isooctane. La méthode chromatographique utilisée pour cette étude est présentée dans le **Tableau 24**.

Colonne analytique	Nature	HP-5
	Géométrie	30m x 0,32mm x 0,25 μ m
Gaz vecteur	Nature	Hélium
	Débit	6,5 mL.min ⁻¹
Four	Température initiale	75°C pendant 0,5 minutes
	Rampe 1	20°C.min ⁻¹ jusqu'à 190°C
	Température finale	190°C
Injecteur	Type	Seringue
	Volume injecté	1 μ L
	Rapport de split	SL
	Température injecteur	300°C
Détecteur	Type	FID - micro-FID
	Température	300°C / 300°C
	Fréquence d'acquisition	50 Hz / 50 Hz
	Débits hydrogène/air	30/300 – 20/220

Tableau 24. Conditions analytiques du système chromatographique pour l'évaluation du micro-FID

Les critères de performance suivants ont été utilisés :

- Le coefficient de variation (CV) sur l'aire des pics des composés,
- Le bruit de fond, mesuré pendant une période de 30 secondes sur la moyenne de 10 injections distinctes,
- La limite de détection (LDD) a été calculée d'après le document d'Agilent Technologies, "A Guide to Interpreting Detector Specifications for Gas Chromatographs" [98], suivant l'équation suivante.

$$LDD \text{ (pgC/s)} = \frac{3 * \text{bruit de fond} * \text{masse de carbone injectée}}{\text{aire du pic}}$$

3.2.2. Résultats et discussions

Le micro-FID développé a été installé sur une des voies d'un chromatographe en utilisant tout d'abord l'électromètre et la carte d'acquisition Agilent Technologies. La connectique entre le détecteur et l'électromètre était assuré par un câble coaxial blindé. Afin de déterminer les limites de détection du micro-FID ainsi que les coefficients de variation sur les aires des pics et de les comparer

aux performances d'un système conventionnel, six injections du mélange de référence ont été réalisées en parallèle sur les deux voies du système chromatographique.

Les résultats obtenus montrent que les coefficients de variation obtenus sur les aires des pics sont similaires quel que soit le détecteur utilisé, respectivement inférieur à 0,8 % et 0,9 % pour le FID Agilent et le micro-FID.

Cependant les limites de détection du FID se trouvent être environ 7 fois plus faibles que celles du micro-FID, avec des limites de détection sur le FID Agilent de $(2,5 \pm 0,2)$ pgC.s⁻¹ contre $(24,7 \pm 1,1)$ pgC.s⁻¹ sur le micro-FID. Les moyennes des aires des pics et du bruit de fond sur chaque détecteur ont alors été relevées et sont présentées dans le **Tableau 25** montrant une aire des pics 1,5 fois plus élevée et un bruit de fond plus de 6 fois inférieur sur le FID en comparaison avec le micro-FID.

	FID Agilent Technologies Électromètre Agilent Technologies	Micro-FID SRA Instruments Électromètre Agilent Technologies	Rapport des valeurs FID/micro-FID
Moyenne de l'aire des pics sur le nC ₁₅ et nC ₁₆ /pA.s	1,64x10 ⁷	1,09x10 ⁷	1,51
Moyenne de l'aire des pics sur le nC ₁₅ et nC ₁₆ /pA	670	4460	0,15

Tableau 25. Comparaison des valeurs obtenues sur l'aire des pics et le bruit de fond entre les détecteurs FID et micro-FID

Cet écart de performance est principalement dû à la valeur du bruit de fond mesurée. En effet, la source de bruit supplémentaire sur le micro-FID peut être expliquée par la connectique réalisée entre le détecteur et l'électromètre, assurée un câble coaxial blindé.

Des essais complémentaires ont ensuite été réalisés en connectant le micro-FID à l'électromètre développé par SRA qui après modification de sa partie électronique a montré des coefficients de variation sur les aires des pics inférieurs à 1,0 %.

Une évolution significative de la limite de détection a également été observée après modification de l'électromètre conduisant à une limite de détection de $(63,6 \pm 3,1)$ pgC.s⁻¹.

À la vue de ces résultats une attention toute particulière a ensuite été apportée à l'électromètre développé par SRA. En effet, en connectant l'électromètre SRA au détecteur FID conventionnel, un bruit de fond presque trois fois plus important qu'avec l'électromètre Agilent a été mis en évidence.

Des améliorations seront donc nécessaires sur la partie électronique de l'électromètre et la connectique de l'ensemble détecteur électromètre dans une future version afin d'obtenir des limites de détection plus basses.

Même si l'ensemble micro-FID électromètre développé s'avère être 15 fois moins sensible que le FID de référence, il est plus performant que certains FID miniaturisés retrouvés dans la littérature (**Tableau 26**). Une consommation de gaz réduite de l'ordre de 10 mL.min⁻¹ pour l'hydrogène et 100 mL.min⁻¹ pour l'air est obtenue avec une répétabilité similaire au matériel de laboratoire.

Détecteur	Électromètre	Moyenne des LDD sur 6 analyses / pgC.s ⁻¹	Débits de gaz hydrogène/(air ou oxygène) /mL.min ⁻¹
FID Agilent Technologies	Agilent Technologies	4,3 ± 0,1	30 / 300 air
Micro-FID SRA	Agilent Technologies	28,1 ± 0,3	20 / 220 air
Micro-FID SRA	SRA Instruments	63,6 ± 3,1	20 / 220 air
Quelques micro-FID de la littérature			
Étude [93]		200	40 / 7 oxygène
Étude [94,95]		146	10 / 10 oxygène
Étude [96,97]		0,5	10 / 120 air

Tableau 26. Récapitulatif des meilleures performances atteintes FID, micro-FID

Afin de maîtriser l'ensemble du processus de fabrication et de vente du micro-FID et d'un futur prototype, le micro-FID a ensuite été associé à une colonne LTM et à la vanne OLIS afin d'évaluer la faisabilité d'un prototype dédié à l'analyse des liquides en ligne, et ses performances sont présentées dans le chapitre suivant.

3.3. Essais de faisabilité d'un prototype OLIS-LTM-micro-FID

Suite au développement de la vanne OLIS et du micro-FID, des essais préliminaires ont tout d'abord été réalisés sur des colonnes LTM assemblées au laboratoire intégrant une cage en aluminium, une colonne capillaire, des fils résistifs et un thermocouple. Pour chacun des montages testés, la colonne a prématurément rompu suite à une surchauffe au niveau des fils résistifs (problème lié à l'électronique), ce qui a conduit à l'utilisation d'un module LTM autonome provenant d'Agilent Technologies sur le prototype OLIS-LTM-micro-FID.

Le premier prototype était constitué de la dernière version pneumatique de la vanne OLIS avec refroidissement, d'une colonne LTM, du micro-FID et de son électromètre, ainsi que toutes les régulations électroniques des gaz et de chauffage associées (**Figure 55**).

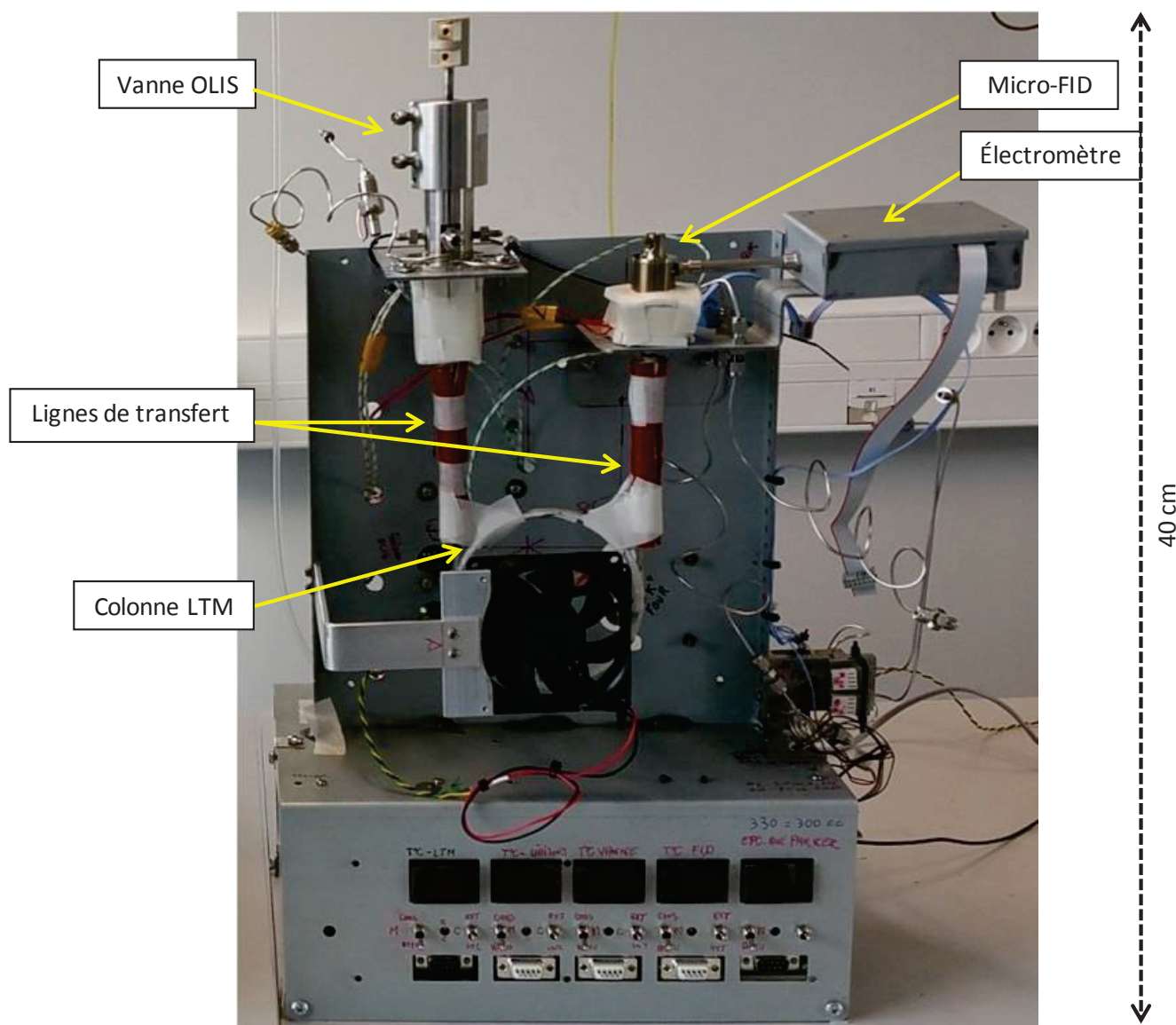


Figure 55. Prototype OLIS-LTM-micro-FID

Des injections d'un mélange de n-paraffines ont montré la possibilité d'analyse jusqu'au nC_{36} ($T_{eb} = 496^{\circ}C$). Cependant, de nombreuses difficultés ont été rencontrées lors des phases de test du prototype et des propositions d'amélioration ainsi que les verrous technologiques de chaque élément du système sont repris dans le **Tableau 27**.

Ce premier prototype constituant un assemblage des différentes briques technologiques montre les possibilités d'un futur développement qui après intégration pourrait rendre possible l'analyse des liquides en ligne sur un système miniaturisé ayant des performances similaires aux appareils de chromatographie en phase gazeuse conventionnels.

Élément du prototype	Problème rencontré	Améliorations à apporter	Verrous technologiques
Connectiques	Fragilité du système : casses colonne fréquentes	Conception d'un système ergonomique	/
Régulations électroniques des gaz	Régulations manuelles au niveau du micro-FID et du split	Régulation de gaz automatique adaptée à chaque gamme de débit	/
Calorifugeage des lignes de transfert	Présence de points froids	Calorifugeage intégré dans le système, précis et homogène	/
Chauffage colonne	Système de régulation de température LTM autonome non disponible à la vente	Nouveau système de chauffage à concevoir	Le système LTM d'Agilent Technologies est maintenant intégré dans les chromatographes, il n'est plus disponible dans sa version autonome
Acquisition du signal	Malgré la séparation des différentes alimentations (chauffage injecteur/détecteur/lignes de transfert), le bruit de fond est perturbé (« spikes » et décrochements) dû au déclenchement et à l'arrêt de chaque élément de chauffe du système, expliqué par des interférences entre les différents éléments dû à la carcasse métallique	Séparer la partie analyse de la partie électronique Utilisation d'un autre support non métallique	/
Logiciel et interface	Multi-logiciels à cause des différentes cartes électroniques utilisées sur le prototype	Une seule interface conviviale	Compatibilité des systèmes

Tableau 27. Récapitulatif des différents problèmes rencontrés sur le système

3.4. Bilan de ce premier prototype et axes d'amélioration

Cette première étude nous a permis de connaître les limites du système et de proposer des axes d'amélioration sur les points critiques de la première version de ce prototype.

Une solution reste à développer pour dissocier dans deux boîtiers différents la partie analytique de la partie électronique : des essais préliminaires ont d'ores et déjà montré qu'en les séparant un gain d'un facteur 100 sur le rapport signal sur bruit pouvait être obtenu.

Un nouveau système de chauffage doit également être mis à l'étude ; en favorisant les aspects robustesse et répétabilité. En effet le système LTM d'Agilent Technologies utilisé n'est plus commercialisé dans sa version autonome, il est maintenant vendu comme option sur les chromatographes de la marque. D'un point de vue technologique, tout point froid au niveau des connectiques (injecteur/colonne/détecteur) doit être banni. Les différentes connectiques de la vanne au détecteur, conçues avec des matériaux favorables à la conduction d'électricité et de chaleur pourrait permettre l'utilisation d'un chauffage par induction tout en rendant possible l'utilisation de colonnes commerciales. Le tout serait associé à un système de contrôle et de mesure avec si possible une seule carte électronique pilotant toutes les électrovannes et les régulations de chauffage sur un logiciel unique. Dans l'état actuel des choses, même si le problème de LTM était résolu, seules des analyses de routine en distillation simulée seraient possibles du fait des performances du micro-FID.

Dans ce contexte, Agilent Technologies annonce aujourd'hui la sortie d'un nouvel analyseur avec un système de chauffage direct au contact de la colonne et des connectiques sans férules ni écrous. Ce mini-GC est compatible avec tous les injecteurs et détecteurs de leur gamme de chromatographes, y compris les spectromètres de masse [99]. L'association de la vanne OLIS avec cette nouvelle génération d'analyseur GC (de taille réduite par rapport à un chromatographe conventionnel) permettrait l'analyse en ligne de liquides sans être confronté à toutes les difficultés d'assemblage d'un système miniaturisé soulevées dans ce chapitre (électronique, point froid, logiciel, etc.) et avec les performances d'un chromatographe de laboratoire.

La miniaturisation des colonnes de chromatographie en phase gazeuse est à priori la meilleure approche pour obtenir des analyses rapides sur des colonnes courtes linéaires avec des rampes de température élevées. C'est dans ce contexte qu'une étude s'est portée sur l'utilisation de colonnes monolithiques courtes (≈ 25 cm) en chromatographie en phase gazeuse à haute pression (jusqu'à 60 bar), présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Les colonnes monolithiques en
chromatographie en phase gazeuse

4. Les colonnes monolithiques en chromatographie en phase gazeuse

Les colonnes chromatographiques dites monolithiques résultent d'une polymérisation in situ de la phase stationnaire à l'intérieur de la colonne alors que les colonnes remplies sont obtenues par empilement de billes. Cette polymérisation conduit à l'obtention d'une structure solide monolithique possédant en son sein un réseau de pores permettant la libre circulation de la phase mobile (**Figure 56**).

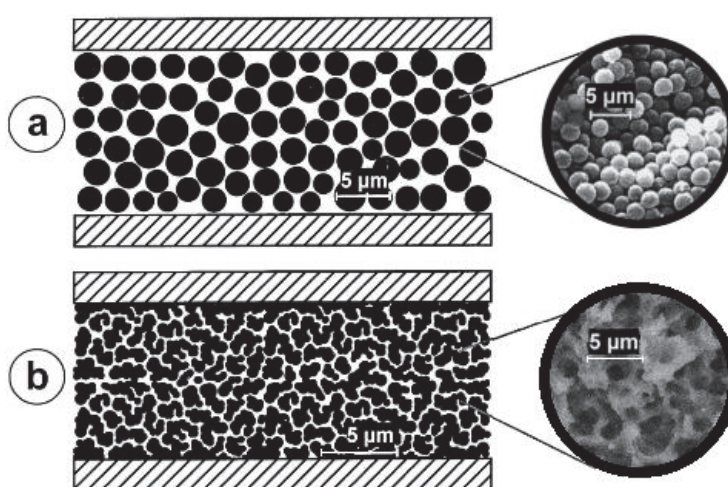


Figure 56. Schémas et photographies au microscope électronique à balayage (MEB) d'une colonne remplie (a) et d'une colonne monolithique inorganique (b) [100]

La circulation de la phase mobile est ainsi rendue possible grâce à la macroporosité²¹ interconnectée tandis que la présence de micro/mésopores²² développe la surface spécifique du monolithe et accroît sa capacité de rétention tout en conservant une faible résistance au transfert de masse. En termes de dispersion, les monolithes présentent des hauteurs équivalentes à un plateau théorique comparables aux colonnes remplies de particules d'un diamètre de 3 μm tout en générant une perméabilité 5 à 10 fois plus importante que ces dernières. Il devient de fait possible d'utiliser des colonnes de grande longueur qui possèdent une très grande efficacité.

D'un autre côté, la préparation des colonnes monolithiques étant réalisée à partir d'une solution de faible viscosité, il est aussi possible de conduire la synthèse des monolithes dans des systèmes miniaturisés par exemple au format de type colonne capillaire (diamètre interne de

²¹ Les macropores sont des pores ayant des cavités de plus de 50 nm de diamètre

²² Les mésopores sont des pores ayant des cavités comprises entre 2 à 50 nm de diamètre [121]

l'ordre de 50-100 μm). Si ces colonnes ont largement contribué au développement de la nano chromatographie en phase liquide, elles ont été peu étudiées en chromatographie en phase gazeuse. En effet, les systèmes de chromatographie conventionnels utilisant des colonnes open tubular (OT) ne permettent de travailler qu'avec une pression de gaz vecteur limitée à 10 bar. Même si la perméabilité des colonnes monolithiques est importante comparée aux colonnes remplies, des pressions en tête de colonne parfois supérieures à 80 bar sont nécessaires pour les utiliser dans des conditions optimales de fonctionnement.

Les premiers monolithes, organiques, introduits dans les années 70 comme une alternative aux colonnes remplies [101], ont été préparés à base de polymères de différentes polarités : mousse de polyuréthane, polydivinylbenzene et polyméthacrylate [102]. Ils séduisent par leur facilité de préparation et leur variété de chimie de surface. Ils offrent la possibilité d'analyser des mélanges contenant une quantité d'eau importante sans impact sur la structure du monolithe [103]. Leur inconvénient majeur est lié à leur faible stabilité thermique (généralement limité à 200°C) et leur faible perméabilité comparée aux monolithes inorganiques [104].

Les monolithes inorganiques introduits par Tanaka au milieu des années 90 sont généralement réalisés sur une base de silice [103]. En comparaison avec les monolithes organiques, les monolithes inorganiques sont mécaniquement et thermiquement plus résistants [105]. Contrairement aux monolithes de silice [106], les monolithes réalisés avec des bases d'oxyde de métaux de transition, zircone (ZrO_2) [107], oxyde d'hafnium (HfO_2) [107] et oxyde de titane (TiO_2) [108], atteignent de très bonnes stabilités chimiques mais ne permettent pas d'atteindre les efficacités des colonnes monolithiques en silice [109,110]. La silice reste donc à ce jour le matériau de choix pour les monolithes inorganiques.

Dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse, les colonnes monolithiques à base de silice native représentent une alternative aux colonnes de type PLOT (Porous Layer Open Tubular) pour l'analyse des mélanges gazeux. En effet, les colonnes PLOT sont constituées de matériaux solides (SiO_2 , Al_2O_3 , tamis moléculaire, polymères poreux) déposés sous forme de film (quelques micromètres) à l'intérieur d'un capillaire de chromatographie en phase gazeuse. Les colonnes PLOT présentent une efficacité limitée (rarement supérieure à 5000 plateaux par mètre) et une faible capacité de charge. Sous un format de colonne monolithique, d'une part, la capacité de charge peut être augmentée d'un facteur 50 [111], et d'autre part des efficacités plus importantes (de l'ordre de 30 000 plateaux par mètre) ont été obtenues [112,113].

En raison de la nécessité d'un appareillage dédié à des pressions élevées de travail (jusqu'à une centaine de bars) et d'un nombre limité de groupes de recherche ayant la capacité à élaborer des colonnes monolithiques en silice à grande efficacité, le nombre d'études dédiées à la chromatographie en phase gazeuse sous haute pression est très limité.

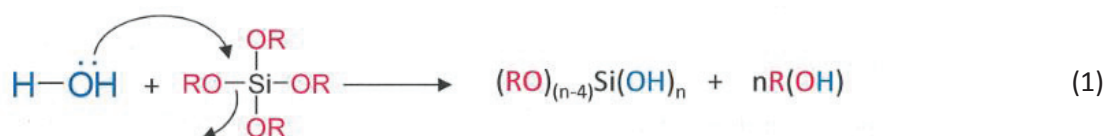
Notre étude s'est portée sur l'utilisation des colonnes à base de silice native ou incorporant des groupements vinyl dans leur structure. La préparation de ces monolithes développée au sein de l'Institut des Sciences Analytiques est détaillée dans le paragraphe suivant.

4.1. Préparation et caractéristiques des colonnes monolithiques à base de silice

4.1.1. Le procédé sol-gel [114]

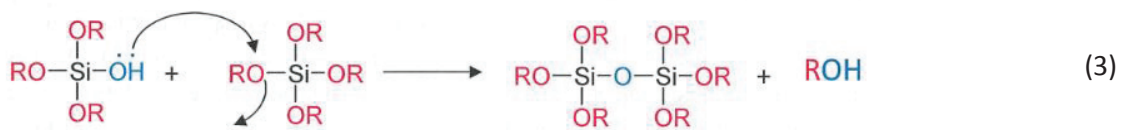
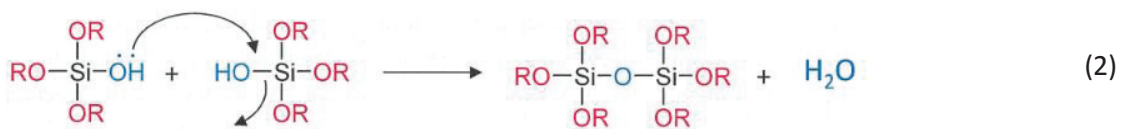
Le procédé sol-gel a été adapté en 1994 pour la synthèse de monolithes de silice dédiés à la chromatographie [115]. Son principe est le suivant : une transformation liquide-solide est réalisée le plus souvent à basse température (inférieure à 60°C) par un ensemble de réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation, à partir d'une solution composée de précurseurs de silice en présence d'un porogène²³ tel que le polyéthylène glycol (PEG). Les différentes réactions d'hydrolyse et de condensation conduisent à une séparation de phase figée par la transition sol-gel. Le solide ainsi formé est soumis à un vieillissement puis à un échange de solvant qui précède une étape de restructuration thermique, de séchage et de calcination du monolithe.

Les précurseurs les plus utilisés aujourd'hui sont les alkoxydes métalliques de silicium $\text{Si}(\text{OR})_4$, où R symbolise un groupe alkyle. L'hydrolyse a lieu en milieu acide ou basique, ce qui permet la conversion des groupements alkoxydes en fonctions hydroxyles (attaque du centre métallique Si par les molécules d'eau, **relation 1**).

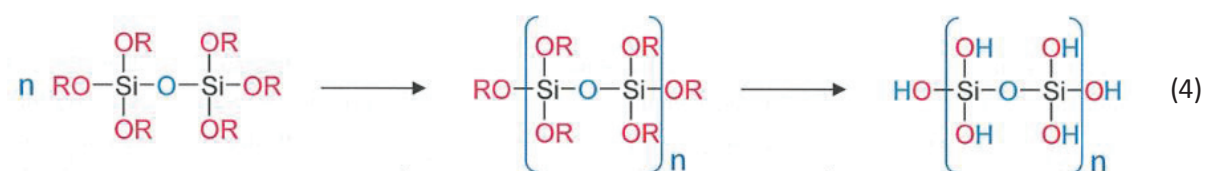


Les précurseurs hydrolysés se condensent ensuite entre eux (**relation 2**) ou avec d'autres précurseurs non hydrolysés (**relation 3**).

²³ Provoquant l'apparition de pores



Des réactions de polycondensation s'enchaînent ensuite entre les espèces condensées créant des liaisons entre elles pour former le réseau polymérique de l'oxyde qui constituera le squelette du monolithe. Ces réactions sont finalement suivies par une hydrolyse des fonctions alkoxydes résiduelles (**relation 4**).



L'étape finale d'élimination des solvants et des résidus organiques est réalisée par lavage (avec un solvant polaire) ou par calcination (traitement thermique) pour l'obtention d'un monolithe de silice. La **Figure 57** est une photographie d'un monolithe de silice réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) montrant le réseau inorganique et sa structure macroporeuse, ainsi que la bonne accroche du monolithe aux parois du capillaire.

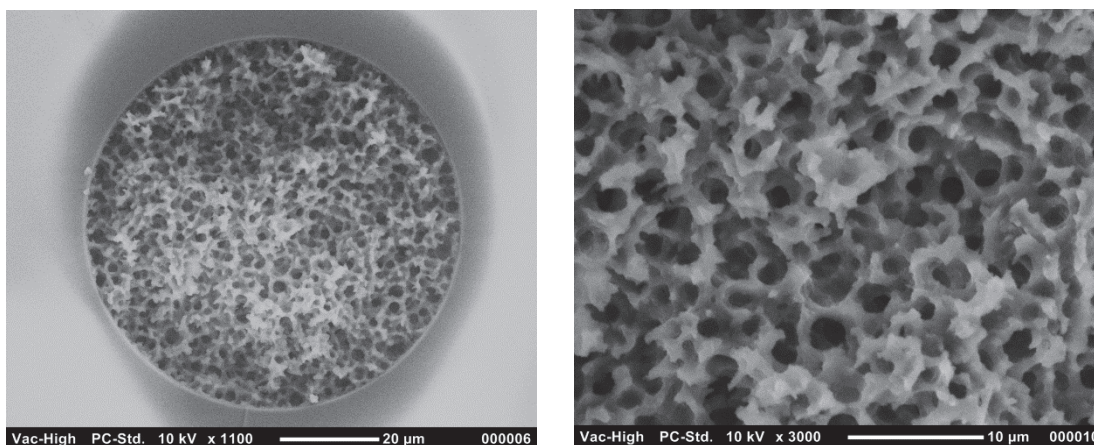


Figure 57. Photographie réalisée au MEB sur une colonne monolithique de silice synthétisée par l'équipe Techniques Séparatives de l'ISA

4.1.2. Préparation des colonnes monolithiques en silice

Dans un premier temps, les capillaires (75 μm de diamètre interne, et 375 μm de diamètre externe) sont prétraités pour assurer ultérieurement la liaison covalente du monolithe avec les parois du capillaire. La paroi interne du capillaire de silice fondu est rincée avec de l'hydroxyde de potassium KOH 1M (1 h, 2 bar à 25°C) pour éliminer les impuretés présentes dans le capillaire et activer la silice. Les extrémités sont ensuite scellées et le capillaire est laissé à 60°C pendant 1 h avant d'être rincé avec de l'eau et séché à 150°C sous un flux d'azote. Les monolithes de silice sont préparés à partir d'un mélange de tetraméthoxysilane (TMOS) / méthyltriméthoxysilane (MTMS) (85 : 15, v/v). 18 mL de ce mélange sont ajoutés à 40 mL d'acide acétique (0,01 mol.L⁻¹) contenant 1,9 g de PEG et 4,05 g d'urée et mélangés pendant 30 minutes à 0°C. La température est ensuite élevée à 40°C et la solution est agitée pendant 10 minutes avant d'être introduite dans les capillaires prétraités. Le capillaire est ensuite stocké à 40°C pendant la nuit afin de démarrer l'hydrolyse et la condensation des réactifs. La température est lentement augmentée (0,1°C.min⁻¹) avant d'être stabilisée à 120°C pendant 4 h. La taille des mésopores est contrôlée à travers l'hydrolyse du porogène en ammoniac. Le monolithe est finalement refroidi et lavé au méthanol.

4.1.3 Préparation des colonnes monolithiques en silice avec des groupements vinyles : 80-VTMS

Les monolithes ont été préparés à partir d'un mélange de TMOS / vinyltriméthylsiloxane (VTMS) (20 : 80, w/w) en vue d'intégrer directement dans le monolithe des fonctions vinyliques provenant d'un co-précurseur. Un total de 3,2 g de ce mélange a été ajouté à 1,24 g d'acide nitrique (1 M) et 2,8 g de formamide, le tout agité à 0°C pendant 5 min. Le mélange a ensuite été maintenu à 40°C pendant 48 h pour la gélification et le vieillissement. Puis le mélange a été introduit dans les capillaires prétraités sous une pression contrôlée. Les monolithes ont ensuite été lavés pendant 12 h sous un flux d'eau et séchés à 100°C pendant 12 h [116,117].

4.1.4. Caractéristiques des colonnes monolithiques utilisées

Plusieurs colonnes provenant de différents lots ont été sélectionnées et leurs caractéristiques sont résumées dans le **Tableau 28**. Les noms des colonnes sont représentés comme suit : SiO₂ (M [numéro de lot]-[numéro de colonne]) ou 80-VTMS (L [numéro de lot]-[numéro de colonne]). Les colonnes ont été comparées en termes de diamètre interne, diamètre des pores, longueur, perméabilité (mesurée sous CO₂ à 120°C), temps de rétention relatif de C₂ sur C₁ (à 75°C sous 20 bar de CO₂) et hauteur équivalente à un plateau théorique minimum (HEPT_{min}) obtenue sous CO₂ à 75°C.

Colonne	Diamètre interne (MEB) / μm	Diamètre de pores (MEB) / μm	Longueur /cm	Perméabilité B ₀ (GC) / m ²	(t _{RC2} /t _{RC1}) 75°C, 20 bar, CO ₂	HEPT _{min} de C ₂ , 75°C, CO ₂ / μm
SiO ₂ (M1-1)	68	1.9	16.4	3.1x10 ⁻¹⁴	1.25	15
SiO ₂ (M3-1)	70	1.9	18.6	6.3x10 ⁻¹⁴	1.22	14
SiO ₂ (M3-2)	61	1.9	22.8	6.4x10 ⁻¹⁴	1.23	18
80-VTMS (L1-1)	65	2	35.1	5.7x10 ⁻¹³	1.33	81
80-VTMS (L2-1)	67	2	59.5	7.4x10 ⁻¹³	1.34	99
80-VTMS (L3-1)	67	2	26	3.2x10 ⁻¹³	1.32	86

Tableau 28. Géométrie et performance des colonnes monolithiques en silice et en 80-VTMS utilisées pour l'étude

Les colonnes provenant de différents lots sont homogènes. Si les colonnes sont globalement similaires en termes de diamètre interne et diamètre de pores, les colonnes 80-VTMS sont toutefois dix fois plus perméables et six fois moins efficaces que les colonnes en silice qui ont une efficacité par unité de longueur pouvant atteindre plus de 70 000 plateaux par mètre. L'analyse détaillée de leurs caractéristiques en chromatographie en phase gazeuse sera présentée dans les paragraphes 4.3 et 4.4.

Afin de pouvoir utiliser ces colonnes dans une large gamme de vitesse, un système chromatographique travaillant avec des pressions de gaz vecteur pouvant aller jusqu'à 60 bar a dû être élaboré. Ce système doit pouvoir injecter des mélanges gazeux mais aussi, grâce à l'introduction d'une vanne OLIS de travailler sur des échantillons liquides.

4.2. Validation du système chromatographique haute pression

Afin de pouvoir ultérieurement évaluer la performance globale du système chromatographique modifié, une colonne open tubular (OT) de très faible diamètre interne générant une grande efficacité par unité de longueur a tout d'abord été installée dans un système conventionnel (injections seringue de liquide) et ses performances ont été mesurées. Après avoir positionné une vanne haute pression pour l'injection de gaz et un système de régulation de pression adapté, l'analyse sous haute pression de gaz vecteur a pu être réalisée sur la colonne OT. Le système d'injection a alors été optimisé pour retrouver les performances de la colonne OT préalablement mesurées. Une colonne monolithique a finalement été installée et des essais préliminaires ont montré que le système chromatographique permettait d'évaluer les performances intrinsèques de ce type de colonne. Afin d'injecter des composés avec un nombre de carbone plus élevé, la vanne à gaz a été remplacée par une vanne d'injection OLIS.

4.2.1. Caractérisation d'une colonne OT en configuration S/SL-OT-FID

Une colonne OT de 9,5 m x 50 μm x 0,05 μm a été installée sur l'injecteur d'un chromatographe Agilent Technologies 7820A muni d'un détecteur FID travaillant à une fréquence d'acquisition de 100 Hz afin d'évaluer l'efficacité intrinsèque de la colonne OT.

D'après l'approche de Gritti et Guiochon [118] il est possible d'obtenir la hauteur équivalente à un plateau théorique ($H_{\text{intrinsèque}}$ ou H_{colonne}) en traçant $H_{\text{observé}} = f\left(\frac{1}{(1+k^2)}\right)$ pour une série de composés de la même famille présentant des facteurs de rétention différents, en accord avec la relation $H_{\text{observée}}(k) = H_{\text{intrinsèque}} + L \frac{\sigma_{v,ext}^2}{V_0^2} \frac{1}{(1+k)^2}$. Des injections seringue d'un mélange d'hydrocarbures (nonane (C_9), décane (C_{10}), undécane (C_{11}) et dodécane (C_{12}) dans de l'heptane (C_7)) ont été réalisées et ont permis de déterminer la hauteur équivalente à un plateau théorique de la colonne ($H = 53,5 \pm 4,8$) μm (intervalle de confiance au degré de probabilité 95 %), ce qui est en adéquation avec la hauteur de plateaux attendue pour une colonne capillaire de diamètre interne 50 μm .

Le système d'injection a ensuite été modifié afin de pouvoir travailler à haute pression et sa validation a été réalisée avec la colonne OT précédemment caractérisée.

4.2.2. Validation du système HP-Valco-OT-FID²⁴

Afin de se placer dans des conditions d'analyse en ligne, une vanne VICI Valco 4 voies (référence ACI4WE.06), avec une boucle interne d'un volume de 0,06 μL et une tenue en pression jusqu'à 1000 psi (69 bar) a été installée sur le chromatographe. La régulation de pression de gaz vecteur se fait par l'intermédiaire des détendeurs à double étage en bypassant la régulation électronique de l'instrument de chromatographie. Des manomètres numériques (Leo 2 de chez Keller) ont été ajoutés au montage afin de mesurer les pressions d'échantillon et de gaz vecteur.

Un mélange gazeux contenant des hydrocarbures légers de C_1 à C_6 (mélange A, page 102) a alors été injecté sous différentes pressions de gaz vecteur. Les premiers résultats (**Figure 58**) conduisent à une valeur de la hauteur équivalente à un plateau théorique de l'ordre de 400 μm , ce qui indique la présence de dispersion externe sur le montage. Au vu de l'allure du chromatogramme, la quantité d'échantillon injectée est acceptable sur la colonne mais la durée de l'injection semble trop importante.

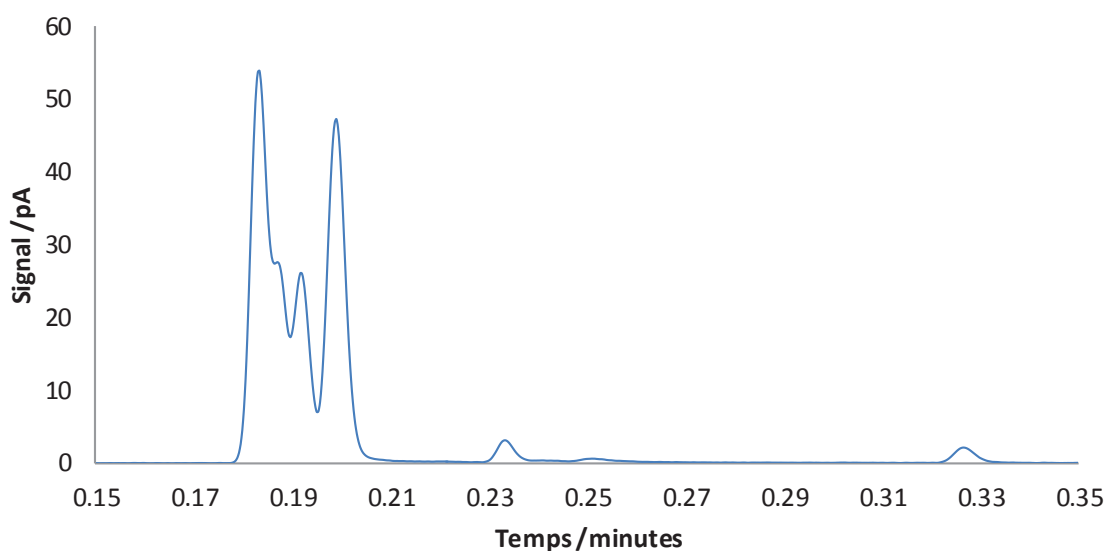


Figure 58. Chromatogramme du mélange A sur la colonne OT à 25°C sous 30 bar d'hélium sans split

Afin d'améliorer la vitesse d'injection, un split a été installé à l'aide d'un simple té dont la perte de charge dans la fuite est contrôlée par les caractéristiques du capillaire utilisé, diamètre interne et longueur. L'ensemble du système est schématisé sur la **Figure 59**.

²⁴ Haute Pression-Valco-Open Tubular-FID

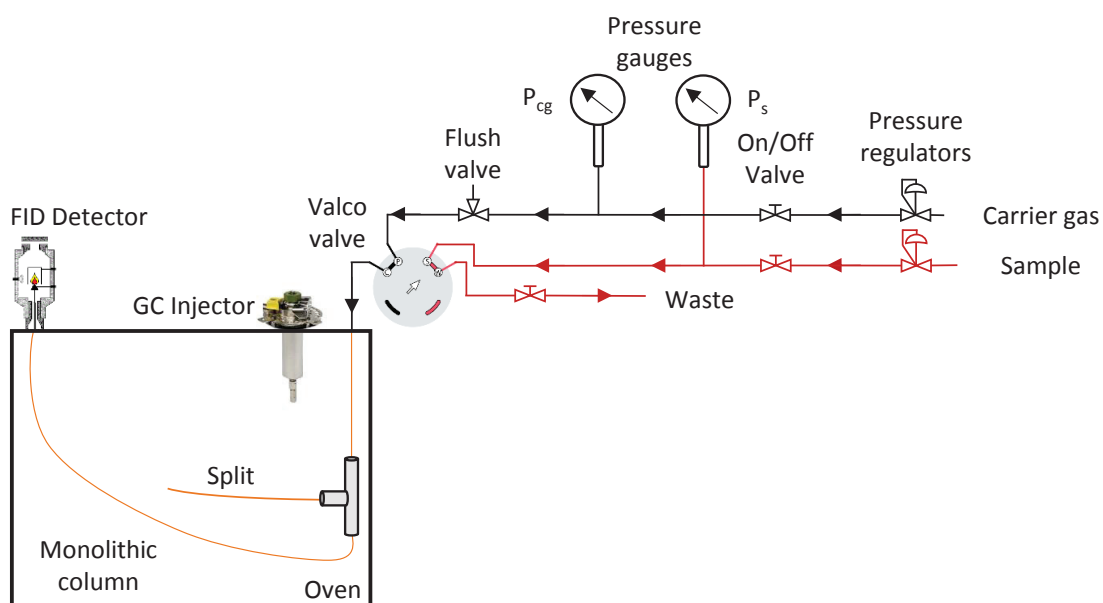


Figure 59. Schéma du système de chromatographie utilisé supportant des pressions de gaz vecteur jusqu'à 60 bar

Dans cette configuration la hauteur équivalente à un plateau théorique observée pour la colonne OT est de $48 \mu\text{m}$ pour une vitesse de gaz vecteur de l'ordre de 32 cm.s^{-1} en adéquation avec les performances intrinsèques précédemment mesurées. Avec un tel montage, la fuite a réduit considérablement la dispersion liée à l'injection et le système chromatographique ne génère plus d'effet notable de dispersion externe (Figure 60, séparation à une vitesse de 47 cm.s^{-1}).¹⁾

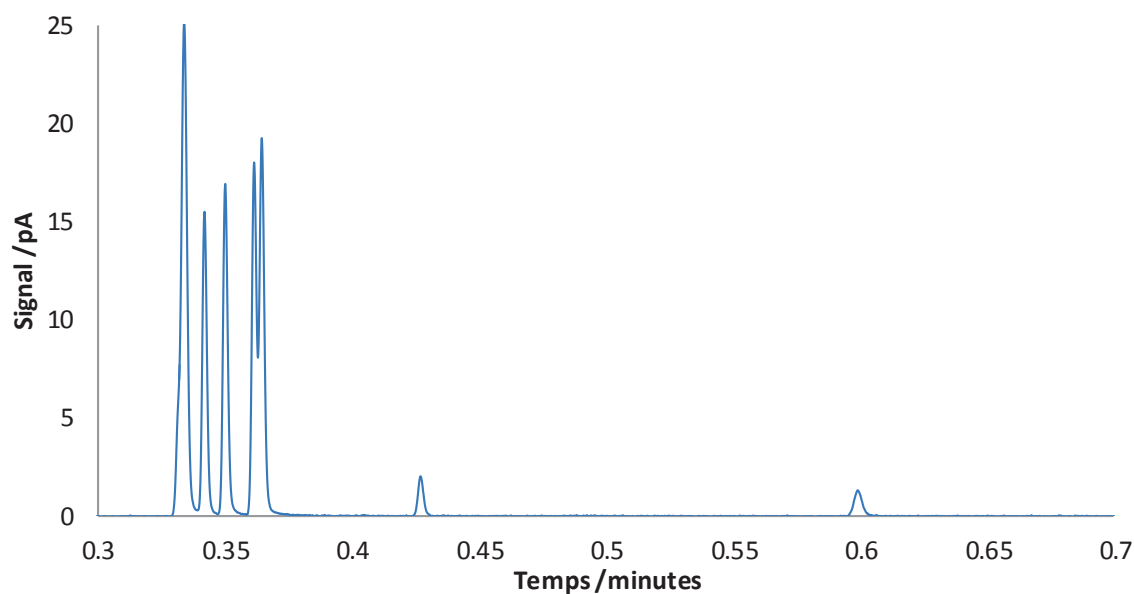


Figure 60. Chromatogramme du mélange A sur la colonne OT à 25°C sous 15 bar d'hélium avec un rapport de split de 10

L'utilisation d'un système HP-Valco-OT-FID pourrait aussi permettre l'utilisation de colonne OT de faible diamètre et d'une très grande longueur présentant une efficacité très importante. En effet, pour une colonne OT de 10 m / 50 μm , il est nécessaire d'utiliser une pression d'environ 12 bar pour travailler à une vitesse de gaz vecteur de l'ordre de 50 cm.s^{-1} . Le système HP-Valco-OT-FID pouvant travailler jusqu'à 60 bar, une colonne OT d'une longueur de 50 m et de 50 μm de diamètre interne pourrait être utilisée en travaillant sous cette pression limite. Une efficacité de 1×10^6 plateaux pourrait alors facilement être atteinte et le temps mort serait d'environ 1'40''. Sur un système de chromatographie en phase gazeuse conventionnel, une telle efficacité ne pourrait être obtenue que sur une colonne capillaire de 250 μm de diamètre interne pour une longueur de 250 m en fonctionnant sous 10 bar pour une vitesse moyenne de 30 cm.s^{-1} et conduisant à un temps mort de l'ordre de 15 minutes.

4.2.3. Validation du système HP-Valco-Monolithe-FID

Une colonne monolithique a été installée en remplacement de la colonne OT et des injections d'hydrocarbures légers (mélange B, page 102) ont été réalisées sous une pression de gaz d'échantillonnage variable (de 1 à 8 bar), sous 60 bar de CO_2 . Les résultats obtenus montrent que l'aire des pics en fonction de la pression du gaz échantillonné est linéaire pour le C_1 et le C_2 (**Figure 61** et **Figure 62**). De plus, les variations de pression n'ont pas d'influence sur la forme des pics chromatographiques et quant aux coefficients de variation ($n = 10$) obtenus sur les temps de rétentions et les aires des pics, ils sont respectivement inférieurs à 0,2 et 1,0 %.

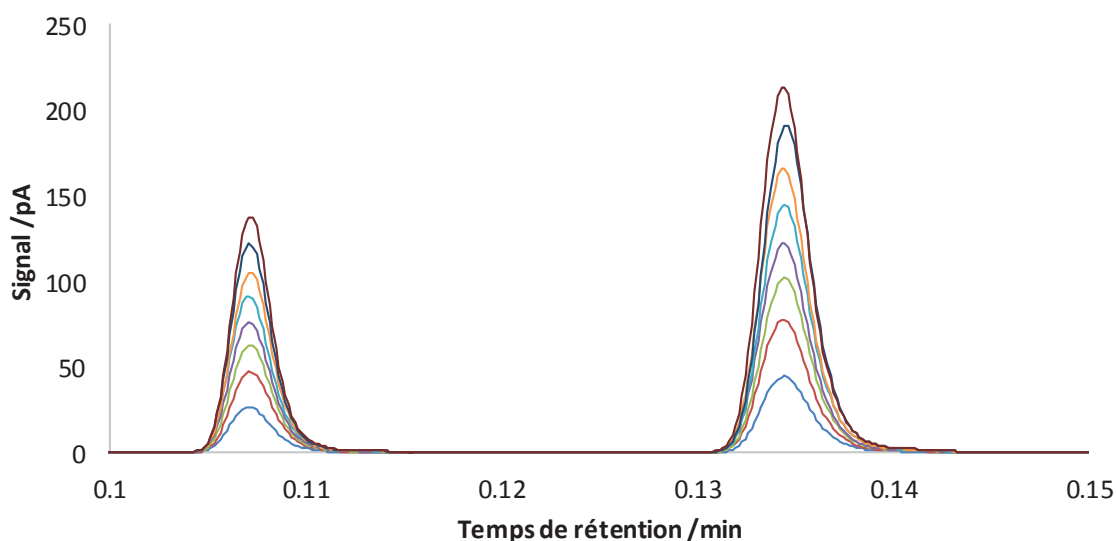


Figure 61. Chromatogrammes du méthane et de l'éthane du mélange B à 25°C avec une pression d'échantillon comprise entre 1 et 8 bar sous CO_2 à 60 bar

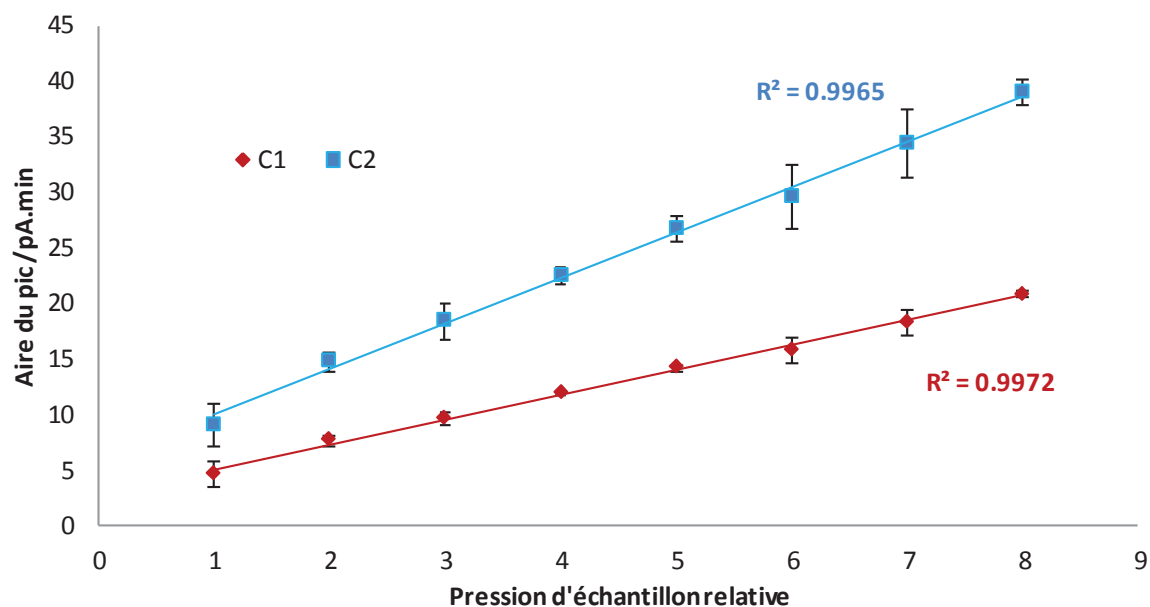


Figure 62. Aire du pic de l'éthane et du méthane (mélange B) en fonction de la pression d'échantillon sous 60 bar de CO₂ réalisé sur la colonne SiO₂ (M3-2)

4.2.4. Validation du système HP-OLIS-Monolithe-FID

Après avoir évalué le système Valco-Monolithe-FID, la vanne OLIS a été connectée au système en remplacement de la vanne VICI Valco afin de pouvoir injecter des liquides sous pression (60 bar). Cette association pourrait également permettre des injections liquides dans des colonnes OT de grande longueur et de faible diamètre en travaillant à des vitesses de gaz vecteur importantes tout en conservant les performances intrinsèques des colonnes comme énoncé précédemment avec la vanne Valco.

La **Figure 63** présente un chromatogramme obtenu sous 60 bar d'hélium à 120°C sur une colonne en silice correspondant à la séparation d'un mélange d'alcane de nC₅, iC₈, nC₈, nC₁₀ et C₁₁ chacun à 20 %.

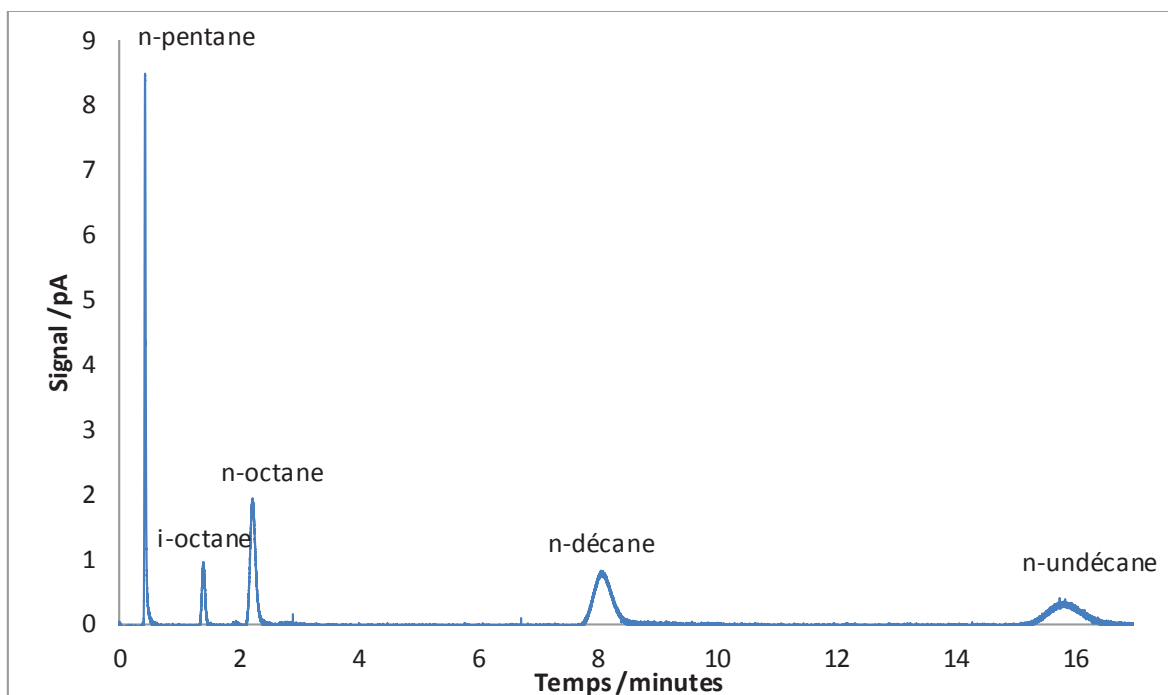


Figure 63. Chromatogramme d'une injection liquide réalisée par la vanne OLIS sous 60 bar d'hélium à 120°C sur la colonne SiO_2 (M3-1)

Les symétries de pics obtenues sont comprises entre 0,8 et 1,0. Une légère trainée est observée sur la partie descendante du pic et pourrait être corrigée par une injection plus rapide (en augmentant la vitesse de descente et la puissance de chauffage du piston). Il est toutefois important de noter que le mélange analysé est composé d'alcane à un niveau de concentration très important mais que les pics chromatographiques n'apparaissent pas déformés, mettant en évidence la capacité de charge importante de ces colonnes.

Les différentes configurations du système ayant été validées avec une colonne OT dont les caractéristiques intrinsèques étaient connues, puis avec des colonnes monolithiques, les prochains chapitres 4.3 et 4.4 sont respectivement consacrés à l'étude du comportement des colonnes monolithiques courtes en silice et fonctionnalisées avec des groupements vinyl.

4.3. Le comportement des colonnes monolithiques courtes en silice en chromatographie en phase gazeuse à haute pression

Le comportement des colonnes monolithiques courtes en silice en chromatographie en phase gazeuse à haute pression se présente dans les pages suivantes sous la forme d'un article scientifique publié dans le périodique Journal of Chromatography A, 1460 (2016) 153–159 (*DOI : 10.1016/j.chroma.2016.07.011*). Les principaux éléments de cet article sont repris succinctement ci-dessous.

Les propriétés hydrodynamiques des colonnes monolithiques courtes en silice (moins de 30 cm) ont été étudiées avec le système HP-Valco-Monolithe-FID précédemment validé. Le méthane est généralement considéré comme un composé non retenu et son temps de sortie permet de mesurer la vitesse moyenne du gaz vecteur dans la colonne. Avec des colonnes monolithiques courtes, pour des pressions de gaz vecteur comprises entre 5 et 60 bar et une température du four de 25 à 120°C, l'évolution du temps de sortie du méthane avec la variation de viscosité du gaz vecteur en fonction de la température et de la pression ne correspond pas aux observations habituelles. Les abaques viscosité/pression/température relevées sur la base NIST montre que la viscosité est peu influencée par la différence de pression et augmente avec la température. Ainsi une augmentation de la température devrait conduire à une augmentation du temps de sortie du méthane. Or le phénomène inverse a été observé sur les colonnes monolithiques courtes. Une attention toute particulière a donc, d'une part, été portée sur la différence de température du système entre le four et le détecteur FID qui contenait une longueur de colonne non négligeable (7 cm) par rapport à la longueur totale des colonnes monolithiques (≈ 25 cm) induisant des différences de viscosité de la phase mobile tout au long de la colonne, et d'autre part, sur la mise en évidence de la rétention du méthane sous certaines conditions de pression et de température. Ces deux phénomènes ont permis d'interpréter l'ensemble des résultats observés.

Il a ensuite été montré que la nature du gaz vecteur est un paramètre important, à la fois en termes de rétention, de sélectivité et d'efficacité.

En effet, contrairement à l'hélium, les gaz tels que l'azote ou le dioxyde de carbone ont une influence sur la rétention et la sélectivité. Pour ces deux gaz, un mécanisme d'adsorption sur la phase stationnaire explique les différences de rétention observées lorsque la pression de gaz vecteur est élevée et lorsque la température du four est basse. Les molécules de gaz vecteur

s'adsorbent sur le support de façon compétitive par rapport aux solutés et diminuent ainsi la rétention de ces derniers.

Cette adsorption conduit aussi à des variations de sélectivité, liée cette fois-ci à une hétérogénéité des sites de surface du matériau constitutif du monolithe.

En termes d'efficacité, les plus faibles hauteurs équivalentes à un plateau théorique ont été obtenues sous dioxyde de carbone : environ 15 μm contre près de 100 μm sous hélium et 30 μm sous azote. Ces différences d'efficacité sur la colonne en fonction de la nature du gaz vecteur utilisé peuvent être interprétées par l'adsorption des gaz vecteur tels que l'azote et le dioxyde de carbone sur les sites de surface les plus actifs du monolithe, diminuant ainsi des interactions secondaires entre la phase stationnaire et les solutés.

Finalement et à titre d'illustration, le système chromatographique HP-Valco-Monolithe-FID a permis de séparer méthane, éthane, éthylène acétylène, propane, cyclopropane et butane en moins de 30 secondes.



Behavior of short silica monolithic columns in high pressure gas chromatography



Adrien Maniquet^b, Nicolas Bruyer^a, Guy Raffin^a, Franck Baco-Antoniali^b,
Claire Demesmay^a, Vincent Dugas^a, Jérôme Randon^{a,*}

^a Univ Lyon, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Ens de Lyon, Institut des Sciences Analytiques, UMR 5280, 5 rue de la Doua, F-69100 Villeurbanne, France

^b IFP Énergies nouvelles – établissement de Lyon, Expérimentation Procédés, Rond-point de l'échangeur de Solaize, BP3, 69360 Solaize, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 June 2016

Received in revised form 4 July 2016

Accepted 5 July 2016

Available online 6 July 2016

Keywords:

Silica monolith

Gas chromatography

Hydrodynamic flow

Light hydrocarbons

Holdup time marker

ABSTRACT

In order to analyze light hydrocarbons mixtures with silica monolithic columns, a conventional gas chromatograph was modified to work with carrier gas pressure as high as 60 bar. To understand hydrodynamic flow and retention with short columns (less than 30 cm), special attention was required due to the temperature difference between the oven area and the FID detector which contain a significant length of the column. Efficiency and selectivity using various carrier gases (helium, nitrogen and carbon dioxide) at different inlet pressure for different oven temperature were studied. Carrier gas nature was a very significant parameter: on one side, linked to adsorption mechanism for gases like nitrogen and carbon dioxide onto the stationary phase modifying retention and selectivity, on the other side in relation to the minimum theoretical plate height which was as low as 15 μm (66 000 plate m^{-1}) using carbon dioxide as carrier gas. The chromatographic system was then used to separate methane, ethane, ethylene, acetylene, propane, cyclopropane, and butane in less than 30 s.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Even if monolithic capillary columns have been widely used for nano-liquid chromatography or capillary electrochromatography, several studies have been carried out in gas chromatography and some reviews have been recently published on this topic [1,2]. Such monolithic columns have been used mainly for separation of light hydrocarbon mixtures which was previously performed using porous layer open tubular (PLOT) columns. The monolithic columns can indeed overcome some issues related to PLOT columns such as the low efficiency per column length of PLOT columns (which is rarely above 5000 plate m^{-1}), the low sample capacity of PLOT column for industrial applications, and the limited number of commercially available materials used as PLOT columns.

The first organic monolithic columns were used in GC in the 1970s as an alternative to packed columns [3], but after the commercial release of open tubular capillary columns during the same decade their interest dramatically decreased. Nowadays, organic monoliths can be prepared based on several polymers having dif-

ferent polarities: polyurethane foams, polydivinylbenzene (PDVB) or polymethacrylate [4]. Even if very good mechanical, chemical and thermal stability (up to 300 °C [5]) have been obtained with one specific PDVB monolithic columns, the main drawback of organic monoliths is still related to their poor thermal stability (usually limited to 200 °C) and their very low permeability [6].

Based on a thermally resistant inorganic material, the first silica monolithic columns were introduced by Tanaka's group in the middle of the 90's for liquid phase separations [2]. These columns showed very high porosity (90–95%) compared to packed columns, so their permeability were somewhere between open tubular capillary columns and packed columns with comparable particle sizes [7]. Up to now, Kurganov's group has published several papers based on Tanaka's columns and Azzouz et al. have reported the preparation of silica monolith for GC. In these articles, the analyzed sample is mainly based on methane, ethane, propane and butane mixtures and various carrier gases have been considered in relation to the adsorption process on the silica surface. Despite these few studies, there is today a lack of publication concerning silica based monolithic columns in order to use them for the separation of more complex mixtures.

Considering packed columns, when high efficiency per unit of column length was required (low HEPT), the particle diameter was

* Corresponding author.

E-mail address: randon@univ-lyon1.fr (J. Randon).

reduced and according to Darcy's law, the column resistance to the mobile phase transfer which is inversely proportional to the square value of the particle diameter increased dramatically [8]. With silica monolithic columns in LC, the same efficiency per unit of column length (same low HEPT) was obtained with higher permeability compared to packed columns. However, monolith permeability cannot be in the same order of magnitude as the one observed for open tubular (OT) columns, so separations have to be performed using inlet pressure which is significantly higher than the conventional operating conditions used for gas chromatographs with OT columns. To overcome this issue, column length has to be reduced, and instrument modifications were also required to allow higher inlet pressure of the carrier gas [9]. Moreover, with such miniaturized columns, the control of column temperature all along the column (inside the injector, inside the oven, inside the detector) can be critical and is discussed in this paper.

To study the chromatographic characteristics of short monolithic columns for gas separation, GC instrument has been modified and optimized to work with a carrier gas pressure as high as 60 bar. Then, this device has been used to study the hydrodynamic properties of short silica monolithic columns as well as the chromatographic properties of silica material facing different carrier gases (helium, nitrogen and carbon dioxide). Unconventional results have been observed and have been related to the geometry of the different parts of the instrument (split, oven, FID) which can be critical for an optimal use of short monolithic column.

2. Materials and methods

2.1. Chemical and reagents

Fused-silica capillaries (75 μm I.D., 375 μm O.D.) were obtained from Cluzeau (France). Ethanol, TMOS (Tetramethylorthosilicate), PEG (Polyethylene glycol 10 000), urea, pentane, heptane, nonane, decane, undecane, dodecane and naphthalene were purchased from Sigma-Aldrich (France), acetic acid was from Prolabo (France), and sodium hydroxide from Laurylab (France). Nitrogen and carbon dioxide were from Air Liquide (France). Helium and gas sample mixtures were from Messer (France) mixture A: methane (998 ppm), ethane (970 ppm), ethylene (994 ppm), acetylene (1019 ppm), propane (987 ppm), cyclopropane (1016 ppm), *n*-butane (989 ppm), 1-butene (989 ppm), carbon monoxide (996 ppm), carbon dioxide (1008 ppm), *n*-pentane (100 ppm), *n*-hexane (100 ppm), hydrogen (98.6 ppm) in nitrogen; mixture B: hydrogen (15 mol%), carbon monoxide (15 mol%), carbon dioxide (15 mol%), methane (15 mol%) and ethane (15 mol%) in nitrogen.

2.2. Preparation of the silica capillary monolithic columns

Columns have been prepared by sol-gel process according to previous report [10].

The inner wall of the fused-silica capillary was rinsed with 1 M KOH (1 h, 2 bar, 25 °C) to eliminate any impurities present in the capillary. Then the ends were sealed with silicone rubber and the capillary was kept at 60 °C for 1 h. After that, the capillary was rinsed with water and dried at 150 °C under nitrogen stream. Monolithic silica capillary columns were prepared from a mixture of tetramethoxysilane/methyltrimethoxysilane (85:15; v/v). A total of 18 mL of this mixture was added to 40 mL acetic acid (0.01 mol L⁻¹) containing 1.9 g PEG and 4.05 g urea at 0 °C and stirred for 30 min. Then the temperature was increased up to 40 °C and the mixture was stirred for 10 min before it was charged into pretreated fused-silica capillaries. After that, the capillary was stored at 40 °C overnight in order to start hydrolysis and condensation of reactants. Then the temperature was raised slowly with an increment of 0.1 °C min⁻¹

and allowed to react at 120 °C for 4 h to form mesopores with the ammonia generated by the hydrolysis of urea. The monolithic silica columns were cooled and washed with methanol. Column permeability was determined using nano-LC 400 from Eksigent (France) with UV detector (model ActiPix D100) using naphthalene as hold-up time marker and in GC under CO₂ at 120 °C. A scanning electron microscope (SEM) Neoscope JCM-5000 from JEOL (France) was used to measure the internal diameter of the silica capillaries and to estimate the pore size diameter of the monoliths.

2.3. Silica capillary monolithic columns

Several columns were made from different batches (Table 1). Columns name are represented as follow: M[batch number-column number]. Columns were compared in terms of internal diameter, pore diameter, length, permeability, relative retention time of C₂ over C₁ (at 25 °C under 60 bar of helium, from mixture A and B) and H_{min} (minimum plate height). Results were very similar comparing different parts of the same column and inter batch columns. This set of homogenous columns from different batches has been used in order to be sure that the reported results were representative of the silica column behavior.

2.4. Gas chromatography

Agilent Technologies 7820 gas chromatograph (GC) with a split/splitless injector and a flame ionization detector (FID) was lent by SRA Instruments (France), and gas injection valve and high pressure regulators have been added to the GC: Fig. 1. Valves, lines, ferrules and nuts were in stainless steel 316L from Swagelok (France). Pressure regulators were bought from Messer (France) and Air Liquide (France). Pressures gauges were obtained from Keller AG (Switzerland). The injection valve was from VICI Valco (Switzerland): the model used has an internal sample loop of 0.06 μL and a pressure limit of 1000 psi (69 bar). Actuation was made with helium. Split injection was designed using open capillary tubing with controlled flow resistance based on internal diameter and length of the capillary.

3. Results and discussion

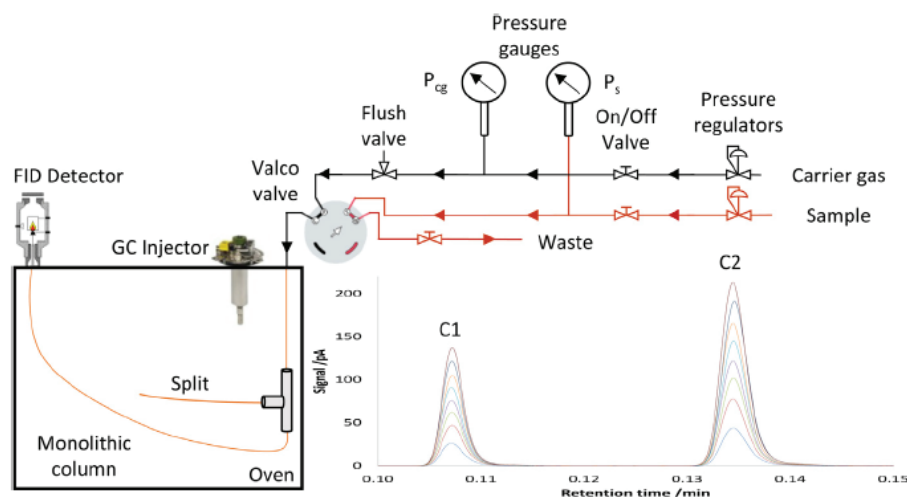
3.1. Validation of the chromatographic instrument for high pressure gas chromatography

In order to validate the chromatographic system, a Wall Coated Open Tubular column (WCOT 10 m x 50 μm x 0.05 μm , DB-5MS) has been used. The column was initially connected to the conventional split/splitless injector using helium as carrier gas to determine the intrinsic efficiency value of the column (N and HETP) according to Gritti and Guiochon [11] with a sample mixture of C₉-C₁₂ in solution in heptane. At the optimum velocity of the column, the HEPT value was 53 $\pm$ 6 μm which is in agreement with the expected value of 50 μm (i.e. the internal diameter of the column). The column was then directly connected to the VICI valve and the corresponding Van Deemter curve has been plotted (carrier gas pressure from 5 to 30 bar) using hexane in mixture A as test solute. Even with a detector time constant as low as 0.004 min, the observed H_{min} value without split was 400 μm , which was clearly higher than the intrinsic H value of the WCOT column. Setting up the split, using an open capillary (L = 1 m, 50 μm I.D.) to obtain a split ratio close to 50, lead to the expected H_{min} value of 53 $\pm$ 5 μm with an optimum gas velocity of 32 cm s⁻¹. Relative Standard Deviation (RSD) of retention times, areas and efficiency have been measured with ethane in mixture B (n = 10) and the low observed values, respectively <0.3%, <1.5% and <1.0%, confirmed the correct setup of the instrument for

Table 1

Characteristics of the set of monolithic columns used in this study.

Column number	Internal diameter (SEM)/ μm	Pore diameter (SEM)/ μm	Length/cm	Permeability B_0 (nanoLC)/ m^2	Permeability B_0 (GC)/ m^2	(t_{R2}/t_{R1}) 25 °C, 60 bar, CO_2	H_{min} on C_2 , $\text{CO}_2/\mu\text{m}$
M1-1	68	1.9	16.4	3.9×10^{-14}	3.1×10^{-14}	1.3	15
M2-1	75	2.0	25.5	3.8×10^{-14}	2.9×10^{-14}	1.3	17
M3-1	70	1.9	18.6	8.6×10^{-14}	6.3×10^{-14}	1.2	14
M3-2	61	1.9	22.8	8.6×10^{-14}	6.4×10^{-14}	1.3	18

**Fig. 1.** Schematic diagram of the GC system and chromatograms of methane and ethane from mixture B at 25 °C with a sample pressure between 1 to 8 bars under CO_2 at 60 bar.

High Pressure Gas Chromatography. Moreover, injections in variable pressure of sample (from 1 to 8 bar) of methane and ethane from mixture B at a constant carrier gas pressure (60 bar of CO_2) don't show any influence on peaks shape: Fig. 1.

3.2. Hydrodynamic flow using short silica monolithic capillary columns

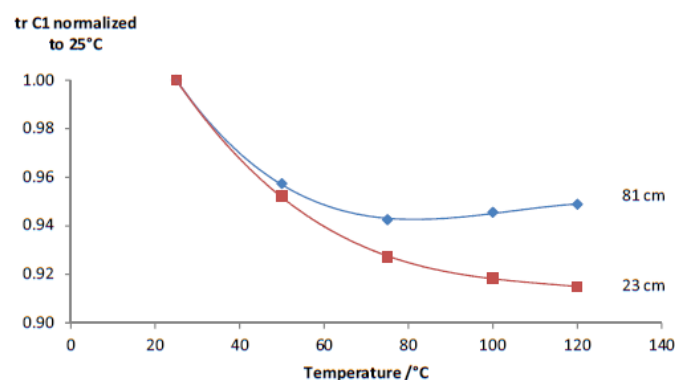
Monoliths have been characterized from a hydrodynamic point of view (permeability) according to the measurement of the holdup time at different temperature and inlet pressure using helium as carrier gas. The average velocity ($\bar{u}$) can be related to the geometrical and pressure parameters using Eq. (1).

$$\bar{u} = ((3.B_0)/(4.\eta.L)) \times ((P_i^2 - P_0^2)^2 / (P_i^3 - P_0^3)) = L/t_M \quad (1)$$

Where η is the gas viscosity, L is the length of the column, B_0 is the column permeability, P_i and P_0 are respectively the pressure at the inlet and the outlet of the column, and t_M is the holdup time.

For a specific column (B_0 , L constant), the holdup time is strongly dependent on inlet pressure P_i (the outlet pressure P_0 was equal to atmospheric pressure) but also on viscosity which depends on pressure and temperature. If the viscosity is clearly temperature dependent for Helium, the pressure effect is not so important and so the influence of pressure variation across the column on viscosity can be neglected [12].

Methane is often used as holdup time marker in literature for monolithic silica columns [13,14]. So using a silica monolithic column under helium at a constant inlet pressure, an increase of methane retention time was expected when the temperature increased from 25 to 120 °C due to higher helium viscosity. However, for a 30 cm silica monolithic column, the observed retention time of methane decreased when temperature increased. This observation was in total contradiction with the statement that methane can be used as holdup time marker (i.e. methane retention can be suspected). Moreover, considering columns with different

**Fig. 2.** Comparison of methane retention times with a monolithic column of 81 cm and a shorter part of the same column (23 cm) carrier gas He, P_i = 60 bar, mixture B sample pressure 1 bar.

length, the shape of the curve retention time of methane versus temperature (Fig. 2) was different with a monolithic column of 81 cm compared to a shorter part of the same column (23 cm), and such behavior cannot be explained by simple retention of methane.

These observations lead us to reconsider temperature conditions in the GC instrument. For a 30 cm monolithic column, 23 cm of the column were effectively located in the oven but 7 cm were inside the detector part which was heated at a constant temperature of 160 °C (minimum temperature allowed by the GC instrument). Because the temperature was not homogeneous all along the column, the viscosity of the carrier gas cannot be considered constant from the inlet to the outlet of such short monolithic column. This assumption was reinforced by changing the FID temperature from 160 °C to 250 °C whereas the column temperature was kept at 80 °C and this modification lead to an unconventional increase of the hold-up time.

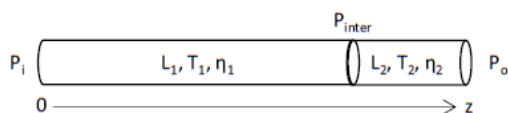


Fig. 3. Schematic diagram of the column in the GC instrument with two heating zones: from left to right, the section located in the oven with a length L_1 at a temperature T_1 and a viscosity η_1 at an inlet pressure P_i and an outlet pressure P_{inter} , and the section inside the detector with a length L_2 at a temperature T_2 and a viscosity η_2 at an inlet pressure P_{inter} and an outlet pressure P_o and z the longitudinal coordinate.

The gas flow was then calculated from Darcy's law considering two different zones (Fig. 3) where P_i is the inlet pressure, P_{inter} is the intermediate pressure at an imaginary section between the oven and the detector, P_o is the outlet pressure, L_1 , T_1 and η_1 are respectively the length of the column, the temperature and the gas viscosity in the oven, L_2 , T_2 and η_2 are respectively the length of the column (7 cm), the temperature (160 °C) and the gas viscosity inside the detector.

Darcy's law can be written according to Eq. (2).

$$dP/dz = B_0 \cdot \eta \cdot u \quad (2)$$

Using a simple mass flow relationship ($F = \rho \cdot S \cdot u \cdot \varepsilon$), the gas velocity could be expressed as Eq. (3) for any z value.

$$u = (F \cdot R \cdot T) / (P \cdot M \cdot S \cdot \varepsilon) \quad (3)$$

Where R is the gas constant, S is the section of the column, ε is the column porosity, M and ρ respectively the molar weight and the density of the carrier gas, P the pressure and T the temperature.

In the oven area, Eqs. (2) and (3) lead to Eq. (4).

$$(1/2) \times [P_i^2 - P_{inter}^2] = (B_0 \cdot F \cdot R) / (S \cdot \varepsilon \cdot M) \times \eta_1 \cdot T_1 \cdot L_1 \quad (4)$$

A similar relationship is obtained for the detector area, Eq. (5).

$$(1/2) \times [P_{inter}^2 - P_o^2] = (B_0 \cdot F \cdot R) / (S \cdot \varepsilon \cdot M) \times \eta_2 \cdot T_2 \cdot L_2 \quad (5)$$

As the mass flow of the carrier gas is identical in both parts of the column, the intermediate pressure can be calculated according to Eq. (6).

$$P_{inter} = \text{SQRT}((P_i^2 + A \cdot P_o^2) / (Q + 1)), \quad (6)$$

where $Q = (\eta_1 \cdot T_1 \cdot L_1) / (\eta_2 \cdot T_2 \cdot L_2)$

For any inlet pressure and Q value, intermediate pressure can be calculated and the holdup time was then defined as the sum of the time spent in part 1 (t_{M1}) and the time spent in part 2 (t_{M2}), both t_{M1} and t_{M2} being calculated from Eq. (1) according to corresponding pressure values in each zone. At this stage, the column permeability was the only adjustable parameter of the model in order to calculate $t_M = t_{M1} + t_{M2}$.

To go further in analysis of the geometrical constraints, a meaningful parameter called column length ratio (LR) was considered and defined as the length of the column in the oven divided by the length of the column inside the detector. Hold up time was then calculated for different LR values as a function of oven temperature varying from 25 to 160 °C: Fig. 4. Lower is the length ratio and far away we are from the conventional situation in GC (dashed line). With a 7 cm FID zone for conventional column geometry (typically $L = 25$ m, $LR = 350$), the hold-time increases with oven temperature as it is typically observed in GC. But for short monolithic column ($L = 14$ cm, $LR = 2$), the hold-up time decreases in the low oven temperature range when temperature conditions in both oven and FID are significantly different. In this figure, the influence of temperature ratio (T_{FID}/T_{oven}) can also be pointed out: the difference observed from $LR = 1$ to $LR = \infty$ is more important at 25 °C compared to 140 °C.

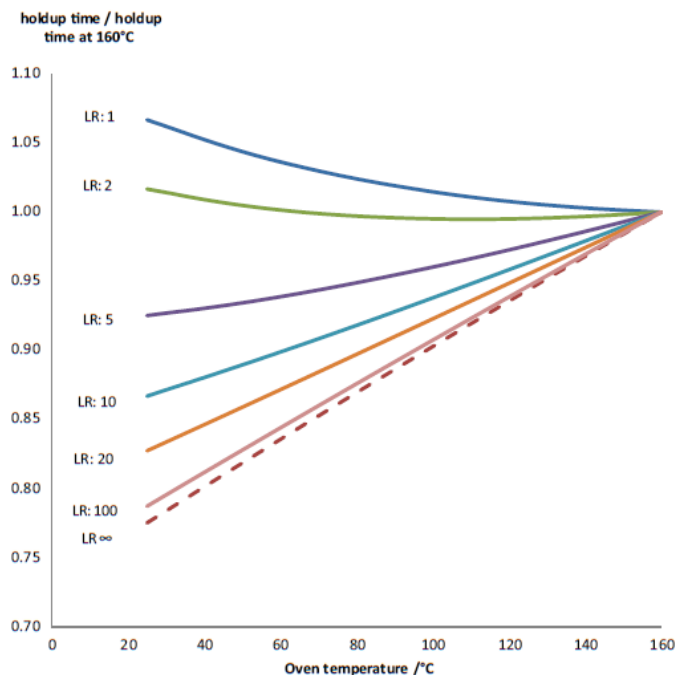


Fig. 4. Relative hold-up time versus the oven temperature considering a column with two zones at different temperatures for several length ratio values.

Retention time of methane has been measured for a 32 cm silica monolith column using mixture B ($P_{sample} = 1$ bar, carrier gas He, $P_i = 20$ and 30 bar) in a temperature range from 25 to 120 °C. The experimental retention values (Fig. 5 – methane triangles) were then compared to the holdup time calculated considering two zones (dotted line) after fitting using column permeability as an adjustable parameter. The C_1 retention time variations experimentally observed cannot be explained only with viscosity variation, so retention contribution is discussed in the following paragraph.

3.3. Retention on silica monolithic capillary columns

Due to the lack of fitting for methane data (triangles compared to dotted line), methane retention was assumed on silica monolithic columns. Hence, an improved model was used according to Eq. (7) to calculate the retention time of methane considering it, as well as ethane, as retained compound.

$$k_T = K_T \times (N_s / V_m) \quad (7)$$

Where k_T is the retention factor, K_T the distribution coefficient, N_s the number of adsorption site on the stationary phase and V_m volume of the mobile phase.

Based on thermodynamic considerations, Eq. (7) leads to Eq. (8)

$$\ln k = -\Delta H / (R \cdot T) + \Delta S / T + \ln \phi = A / T + B \quad (8)$$

Where ΔH and ΔS are respectively enthalpy and entropy changes and the phase ratio. Retention time (t_R) can be calculated in each zone using Eq. (9).

$$t_{R,i} = t_{M,i} \times (1 + \exp(A/T + B)) \quad (9)$$

The calculated retention time was then defined as the sum of the time spent in part 1 (t_{R1}) and the time spent in part 2 (t_{R2}).

So the improved model was built considering methane as a retained compound with a retention factor which was also dependent on the zone in the GC instrument due to the temperature difference in these two zones. A_{C1} , B_{C1} , A_{C2} , B_{C2} , and permeability B_0 were obtained using Excel's solver minimizing the sum of the

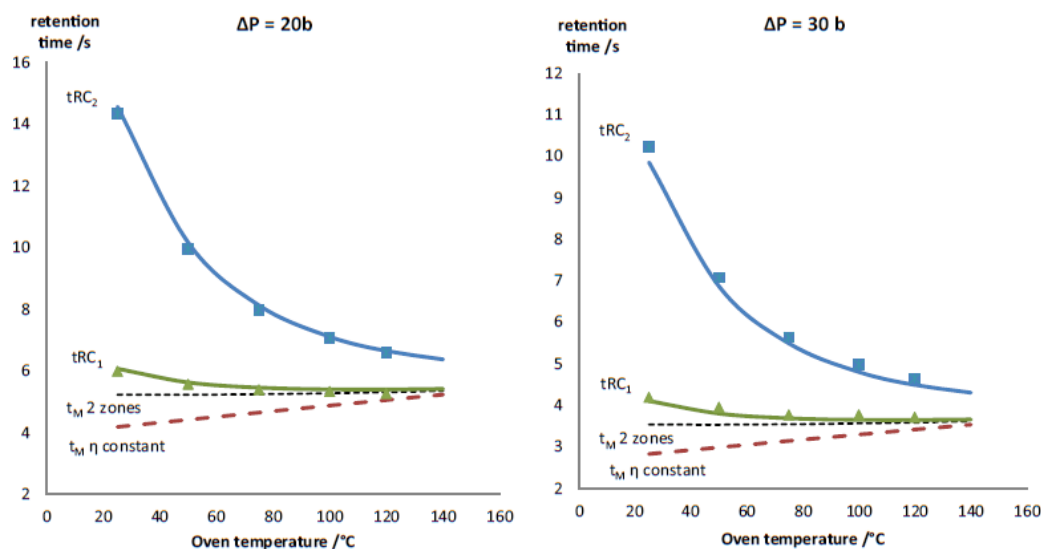


Fig. 5. Retention time versus temperature at 20 bar and 30 bar for different temperatures under helium, $T_{FID} = 160^\circ\text{C}$, the dash line is the holdup time calculated from Eq. (1) considering the column with constant η , the dotted line is the holdup time calculated from Eq. (1) considering the column in two parts (two η), full lines represent the theoretical value of methane and ethane, triangles are the experimental values of methane and the squares are the experimental values of ethane.

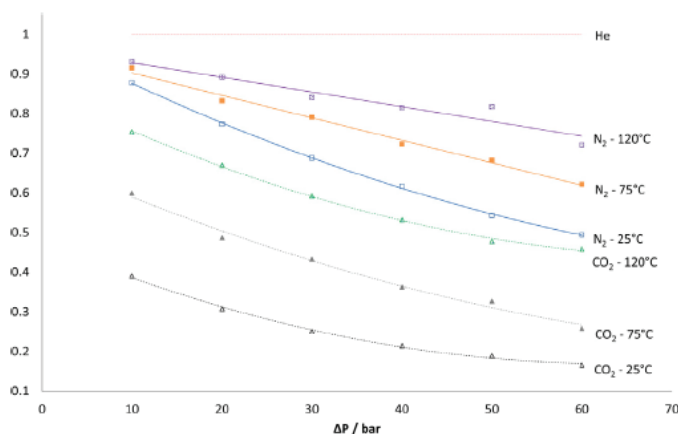


Fig. 6. k_{N_2}/k_{He} and k_{CO_2}/k_{He} for C_2 versus ΔP at different temperatures: 25°C , 75°C and 120°C .

squares of the residues between experimental and calculated values (Eqs. (6), (1) and (9)). On Fig. 6, experimental values of retention time of methane (triangles) and ethane (squares) can be compared to the model (full lines), a good correlation was observed between experimental and calculated values, for both methane and ethane.

To confirm these assumptions, mixture B was injected on an gas chromatograph hyphenated to a mass spectrometer (5977A Series GC/MSD System from Agilent Technologies, France) for oven temperature from 25°C to 120°C using a PLOT silica column (GS-GasPro60 $m \times 0.320$ mm, Agilent Technologies, France) with helium as carrier gas. The results showed a clear separation between the air (assumed to be a hold-up time marker) and methane in the range 25°C – 70°C . Above 70°C , methane appeared co-eluted with air and the two peaks were not distinguishable meaning that methane retention was negligible above 70°C .

3.4. Influence of carrier gas nature in HPGC on retention, selectivity and efficiency

The retention factor of C_2 from mixture B at a sample pressure of 1 bar was measured for different temperature and pressures of helium, nitrogen and carbon dioxide used as carrier gas. With temperature above 75°C , methane was not retained regardless of

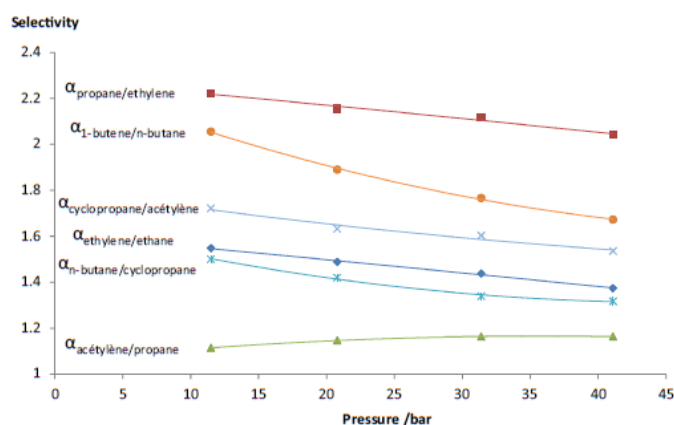


Fig. 7. Selectivity from mixture A at 50°C from 10 to 40 bar under CO_2 .

the carrier gas, and C_2 retention factor can be easily calculated as $t_{RC2}/t_{RC1} - 1$. Furthermore, when helium is used as carrier gas, the retention factor of C_2 does not depend on the carrier gas pressure, and so can be used as a reference to compare the retention obtained with other carrier gases. Fig. 6 represents the retention factor of C_2 for both N_2 and CO_2 normalized to the retention factor of C_2 using helium at the same temperature. Whatever the oven temperature, k_{C_2} decreased when nitrogen or carbon dioxide pressure increased. Such kind of behavior is known for adsorption chromatography [4,14–22], the molecules of the carrier gas being adsorbed on the stationary phase surface reducing the number of available adsorption site accessible for the analyte leading to a decrease of retention factor (Eq. (7)). The effect of the carrier gas is less significant when temperature increased or when carrier gas pressure decreased, due to lower adsorption of carrier gas molecules.

For both gas-solid and gas-liquid chromatography, the oven temperature had an influence on the retention factor according to Eq. (8). Because of different A values for each analyte, a selectivity change can be observed when the oven temperature is modified and this well-known effect has also been observed in this study. More interestingly, when the carrier gas pressure was modified, the selectivity of two adjacent peaks also changed: Fig. 7. Such behavior is related to surface heterogeneity of the silica monolith. As for all solid materials, some adsorption sites on the surface are much

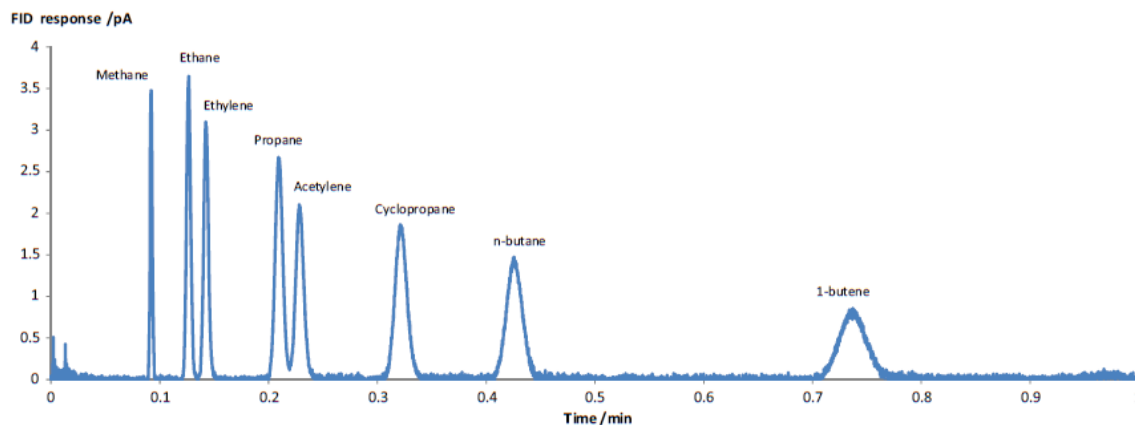


Fig. 8. Chromatogram of mixture A at 20 bar and 25 °C under CO₂.

stronger than others. Using an inert gas such as He, a mean retention coming from the different adsorption sites is observed and there is no influence of gas pressure on both retention and selectivity. With a carrier gas such as N₂ or CO₂, which can be adsorbed on the surface, the carrier gas molecules interact with some of the stronger adsorption sites on the surface, reducing the contribution of these sites to the analyte retention (sites which can be selective for some analytes) and modifying consequently the observed selectivity.

Van Deemter's curves have been plotted for each carrier gas (He, N₂ and CO₂) for pressures from 10 to 60 bar and for temperatures between 25 °C and 120 °C to study the influence of carrier gases nature on H_{min}. With such monolithic columns, the optimal velocity (6–8 cm s⁻¹) was lower than the optimum velocity observed for open tubular column (15–20 cm s⁻¹). For all tested columns, the minimum plate height always reach the lowest value when carbon dioxide was used, followed by nitrogen, and helium (typical H_{min} values are 15 μm, 30 μm, 100 μm respectively for CO₂, N₂ and He).

In order to illustrate the ability of silica monolithic capillary columns to perform separations in HPGC, Fig. 8 shows the chromatogram obtained with mixture A (CO₂ P_i = 20 bar, T_{oven} = 25 °C). All light hydrocarbons are well separated in a very short time, without any peak asymmetry. Furthermore, the system was able to maintain the chromatographic performances when high sample pressure was used: using mixture B which contains 15% methane and 15% ethane, no significant change on retention factor, efficiency and asymmetry have been observed when P_{sample} increase from 1 to 8 bar: Fig. 1.

4. Conclusion

Silica monolithic capillary columns can be easily used for gas analysis using high pressure injection valve and pressure regulators allowing sample injection at high pressure of carrier gas (up to 60 bar). Characterization of multiple silica monolithic capillary columns has confirmed the good repeatability and reproducibility for intra-batch and inter-batch columns. Then, to understand the hydrodynamic flow and retention on monolithic columns, a special attention was required due to the temperature difference between the oven area and the FID detector which contain a significant length of the column when short columns (less than 30 cm) were used. Nitrogen or carbon dioxide used as carrier gas has a strong effect on efficiency, retention and selectivity. Indeed, due to carrier gas interaction with some active surface sites, the retention time is reduced and furthermore the selectivity can be modified in relation to different types of site on the silica surface. Higher is the pressure of the carrier gas, or lower is the temperature, higher is the adsorption of the carrier gas on active sites and lower is the reten-

tion. Finally, the lowest H_{min} values were obtained with carbon dioxide, followed by nitrogen and helium.

The high pressure used to perform analysis on silica monolithic columns could also be profitable for industrial applications. Indeed, as industrial processes often work with high sample pressure, and so sample line could be connected directly to the injection valve on a HPGC set up without any need of pressure reduction during sampling.

Acknowledgments

The authors are grateful to SRA Instruments for providing the conventional GC and installing the injection valve. They also thank Tiffany Vittori and Mikail Aksoy for conducting the preliminary tests during their internships.

References

- [1] A. Kurganov, Monolithic column in gas chromatography, *Anal. Chim. Acta* 775 (2013) 25–40.
- [2] F. Svec, A. a. Kurganov, Less common applications of monoliths. III. Gas chromatography, *J. Chromatogr. A* 1184 (2008) 281–295.
- [3] F.D. Hileman, R.E. Sievers, G.G. Hess, W.D. Ross, In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns, *Anal. Chem.* 45 (1973) 1126–1130.
- [4] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, High productivity chromatographic separations on monolithic capillary columns, *Russ. J. Phys. Chem. A* 87 (2013) 508–511.
- [5] D. Sykora, E.C. Peters, F. Svec, J.M.J. Fréchet, Molded porous polymer monoliths: a novel format for capillary gas chromatography stationary phases, *Macromol. Mater. Eng.* 275 (2000) 42–47.
- [6] K. Yusuf, A. Aqel, Z. Alothman, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, Preparation and characterization of alkyl methacrylate-based monolithic columns for capillary gas chromatography applications, *J. Chromatogr. A* 1301 (2013) 200–208.
- [7] A.A. Korolev, T.P. Popova, V.E. Shiryayeva, A.A. Kurganov, Permeability porosity, and structure of monolithic capillary columns in gas chromatography, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 120–123.
- [8] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, A study of the efficiency of monolithic silica gel capillary columns for gas chromatography, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 609–614.
- [9] E.P. Nesterenko, M. Burke, C. de Bosset, P. Pessutto, C. Malafosse, D. Collins, Monolithic porous layer open tubular (monoPLOT) capillary columns for gas chromatography, *RSC Adv.* 5 (2015) 7890–7896.
- [10] R. El-Debs, V. Dugas, C. Demesmay, Photografting as a versatile localizable, and single-step surface functionalization of silica-based monoliths dedicated to microscale separation techniques, *J. Sep. Sci.* 36 (2013) 993–1001.
- [11] F. Gritti, G. Guiochon, Accurate measurements of the column efficiency and of the instrument band broadening contributions in the presence of a chromatographic column, *J. Chromatogr. A* 1327 (2014) 49–56.
- [12] WebBook de Chimie NIST, (n.d.). <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 01.02.16).
- [13] I. Azzouz, A. Essoussi, J. Fleury, R. Haudebourg, D. Thiebaut, J. Vial, Feasibility of the preparation of silica monoliths for gas chromatography: fast separation of light hydrocarbons, *J. Chromatogr. A* 1383 (2015) 127–133.

- [14] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Effect of the nature of the carrier gas on the chromatographic characteristics of monolithic silica capillary columns, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 1135–1140.
- [15] T.N. Gvosdovich, A.V. Kiselev, Y.I. Yashin, Study of the effect of the nature of the carrier gas on retention volumes and differential molar changes of internal energy during adsorption on some porous polymers, *Chromatographia* 11 (1978) 137–140.
- [16] G.S.M. Rabbani, M. Rusek, J. Janák, Gas chromatographic investigation of some ethylvinylbenzene polymers using different carrier gases, *J. Gas Chromatogr.* 6 (1968) 1966–1967.
- [17] A. Karmen, I. McCaffrey, R.L. Bowman, Use of carbon dioxide as carrier gas in gas chromatography, *Nature* 193 (1962) 575–576.
- [18] V.G. Berezkin, I.V. Malyukova, V. Alishoev, The influence of the carrier gas on retention in capillary gas-solid chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr.* 19 (1996) 272–276.
- [19] A.V. Kozin, A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, The influence of the natures of the carrier gas and the stationary phase on the separating properties of monolithic capillary columns in gas adsorption chromatography, *Russ. J. Phys. Chem. A* 82 (2) (2008) 276–281.
- [20] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Enthalpy-entropy compensation effect on adsorption of light hydrocarbons on monolithic stationary phases, *J. Sep. Sci.* 34 (2011) 2362–2369.
- [21] A.A. Korolev, E.V. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Thermodynamic parameters of the sorption of light hydrocarbons on monolithic capillary columns in gas chromatography, *Russ. J. Phys. Chem. A* 81 (2007) 1136–1140.
- [22] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Polar monolithic capillary columns: analysis of light hydrocarbons, *Russ. J. Phys. Chem. A* 87 (2013) 120–124.

4.4. Le comportement des colonnes monolithiques courtes 80-VTMS en comparaison avec la silice

Des colonnes monolithiques avec groupements vinyliques (base de 80 % de VTMS : vinyltriméthylsiloxane) ont été développées à l'Institut des Sciences Analytiques dans les dernières années et présentent de meilleures propriétés hydrophobiques que leurs homologues greffés pour une utilisation en chromatographie en phase liquide en phase inverse [116,117]. Ces matériaux hybrides sont aussi chimiquement réactifs et peuvent servir comme une base « générique » pour introduire des modifications spécifiques. Le comportement de ces colonnes monolithiques 80-VTMS a donc été étudié en chromatographie en phase gazeuse à haute pression et comparé aux colonnes monolithiques en silice suivant la méthodologie utilisée précédemment (influence de la pression et de la nature du gaz vecteur ainsi que de la température sur la rétention, l'efficacité et la sélectivité) [119].

4.4.1. Influence de la température et de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité des colonnes 80-VTMS et comparaison avec les colonnes monolithiques en silice

Tout d'abord, les courbes de Van Deemter sur l'éthane provenant du mélange B ont été tracées pour les colonnes 80-VTMS sous hélium et sous dioxyde de carbone pour des pressions comprises entre 10 et 50 bar et pour des températures comprises entre 25°C et 120°C (**Figure 64**).

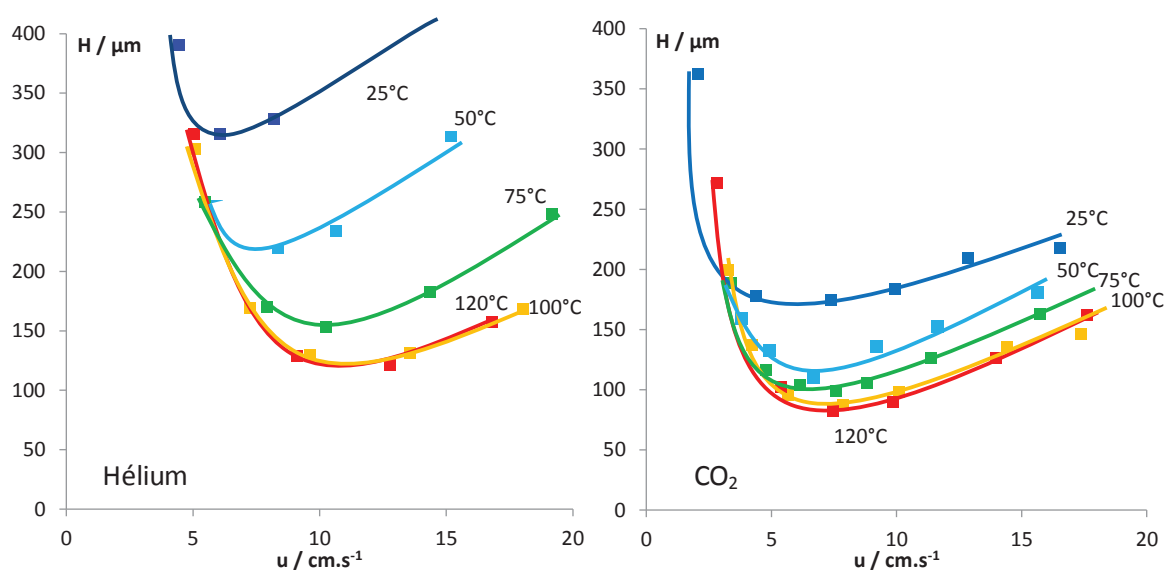


Figure 64. Courbes de Van Deemter sur l'éthane (mélange B) pour une pression d'échantillon de 0,3 bar à différentes températures sous hélium (à gauche) et sous CO₂ (à droite) sur la colonne 80-VTMS (L2-1)

La **Figure 64** met en évidence l'influence de la température sur l'efficacité de la colonne et sa dépendance à l'égard du gaz vecteur utilisé de par l'adsorption compétitive du dioxyde de carbone sur la phase stationnaire. Sous hélium, la température influe fortement sur l'efficacité de la colonne, un gain proche d'un facteur trois est observé lorsque cette dernière passe de 25 à 120°C. Sous dioxyde de carbone l'effet est moins important, seul un facteur 2 est observé. L'influence de la température sur l'efficacité de la colonne pourrait être expliquée par une diminution de la résistance au transfert de masse sur la phase stationnaire lorsque la température augmente.

Le gain d'efficacité en fonction du gaz vecteur à une température intermédiaire de 75°C a été comparé pour les colonnes monolithiques en silice et en 80-VTMS (**Figure 65-A**). Les résultats montrent que l'effet de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité est plus important pour les colonnes en silice que pour les colonnes en 80-VTMS : le passage de l'hélium au dioxyde de carbone permet respectivement un gain d'un facteur 4 contre un facteur 2. Une différence de microporosité des colonnes silice et 80-VTMS pourrait expliquer ce gain sur l'efficacité lors du passage de l'hélium au dioxyde de carbone. En effet, la présence d'une microporosité plus élevée sur les colonnes en silice mènerait à une obstruction plus importante des micropores par l'adsorption du dioxyde de carbone sur la surface de la colonne.

Enfin, l'étude du gain d'efficacité de 50 à 120°C sous hélium (**Figure 65-B**) a montré que la température n'a pas d'effet notable sur l'efficacité des colonnes en silice alors qu'un gain d'un facteur 2 est observé pour les colonnes en 80 VTMS. Une diminution à la résistance au transfert de masse dans la phase stationnaire lorsque la température augmente pourrait justifier ce gain d'efficacité sur les colonnes 80-VTMS.

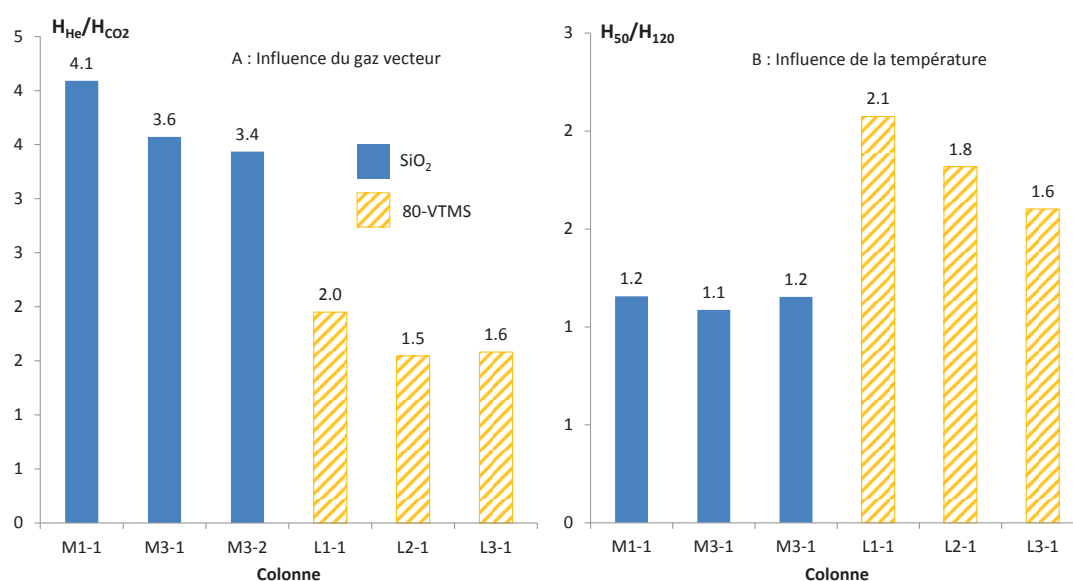


Figure 65. A : influence de la nature du gaz vecteur sur H_{He}/H_{CO_2} à 75°C, B : influence de la température sur H_{50}/H_{120} sous hélium pour différentes colonnes monolithique en silice et en 80-VTMS

Ces résultats montrent que les colonnes monolithiques en silice sont très efficaces même à basse température et sont très bien adaptées pour l'analyse de composés très volatils. Quant aux colonnes 80-VTMS, ces dernières atteignent leur efficacité maximale à une température élevée et seraient plus appropriées pour l'analyse de composés moins volatils.

4.4.2. Influence de la température et de la nature du gaz vecteur sur la rétention pour les colonnes en 80-VTMS

Le facteur de rétention de l'éthane a été mesuré pour différentes températures et pressions d'hélium, d'azote et de dioxyde de carbone utilisés comme gaz vecteur. Quand l'hélium est utilisé, le facteur de rétention de l'éthane ne dépend pas de la pression du gaz vecteur. L'hélium peut donc servir de référence afin de comparer les rétentions obtenues avec les autres gaz vecteur. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 66** et montrent le même type d'interaction entre le gaz vecteur et la phase stationnaire que sur les colonnes monolithiques en silice.

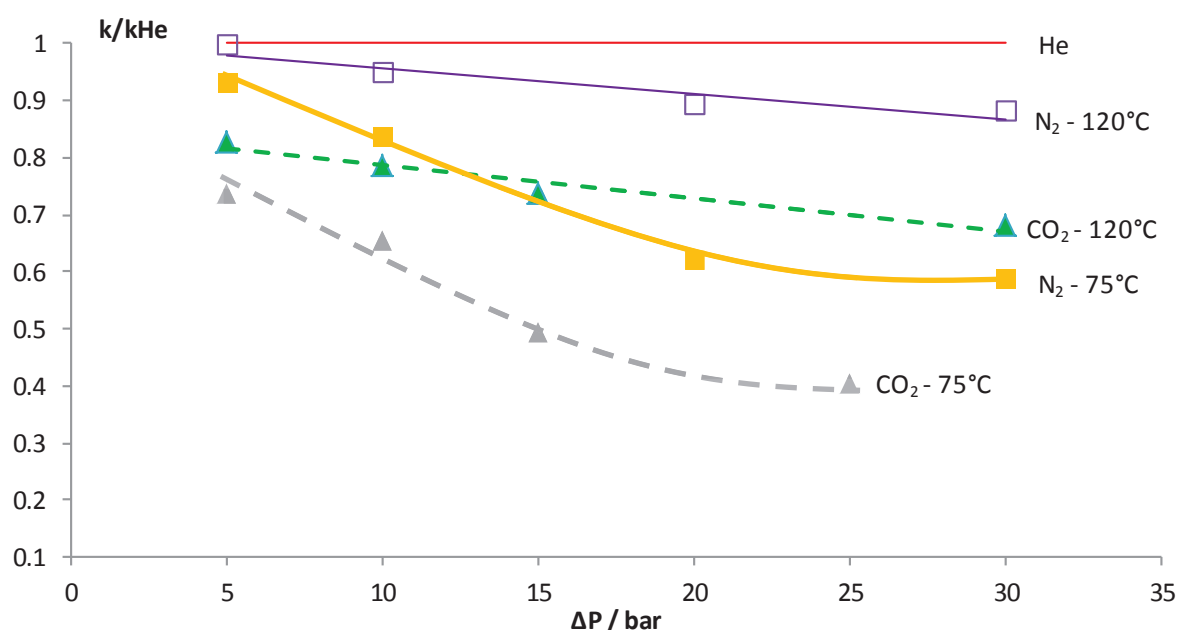


Figure 66. k_{N_2}/k_{He} et k_{CO_2}/k_{He} pour l'éthane du mélange B (à une pression d'échantillon de 1 bar) en fonction de la différence de pression ΔP pour des températures de 75°C et de 120°C sur la colonne 80-VTMS (L3-1)

Quelle que soit la température, le facteur de rétention de l'éthane relatif à l'hélium diminue quand la pression de gaz (azote et dioxyde de carbone) augmente. Ceci peut être expliqué par une adsorption des molécules du gaz vecteur sur la surface de la phase stationnaire qui réduit le nombre de sites d'adsorption accessibles pour l'analyte conduisant à une diminution du facteur de rétention. Cette tendance est moins importante lorsque la température augmente ou quand la pression de gaz vecteur diminue dû à une adsorption plus faible des molécules du gaz vecteur.

4.4.3. Comparaison de la rétention et de la sélectivité des colonnes monolithiques en silice et en 80-VTMS

Afin d'étudier l'influence des groupements vinyles sur la rétention et la sélectivité des colonnes 80-VTMS, en comparaison avec la silice, différents échantillons liquides et gazeux ont été injectés sur les deux types de colonnes (exemple **Figure 68** pour le mélange A sous CO_2). Pour l'ensemble des composés, le logarithme du facteur de rétention sous hélium à 120°C a été représenté en fonction du nombre de carbones (**Figure 67**) pour les colonnes SiO_2 (M3-1) et 80-VTMS (L3-1). Les indices de Kovats (I_K) sont résumés dans le **Tableau 29** pour mieux qualifier les différences de rétention et de sélectivité entre les deux phases stationnaires.

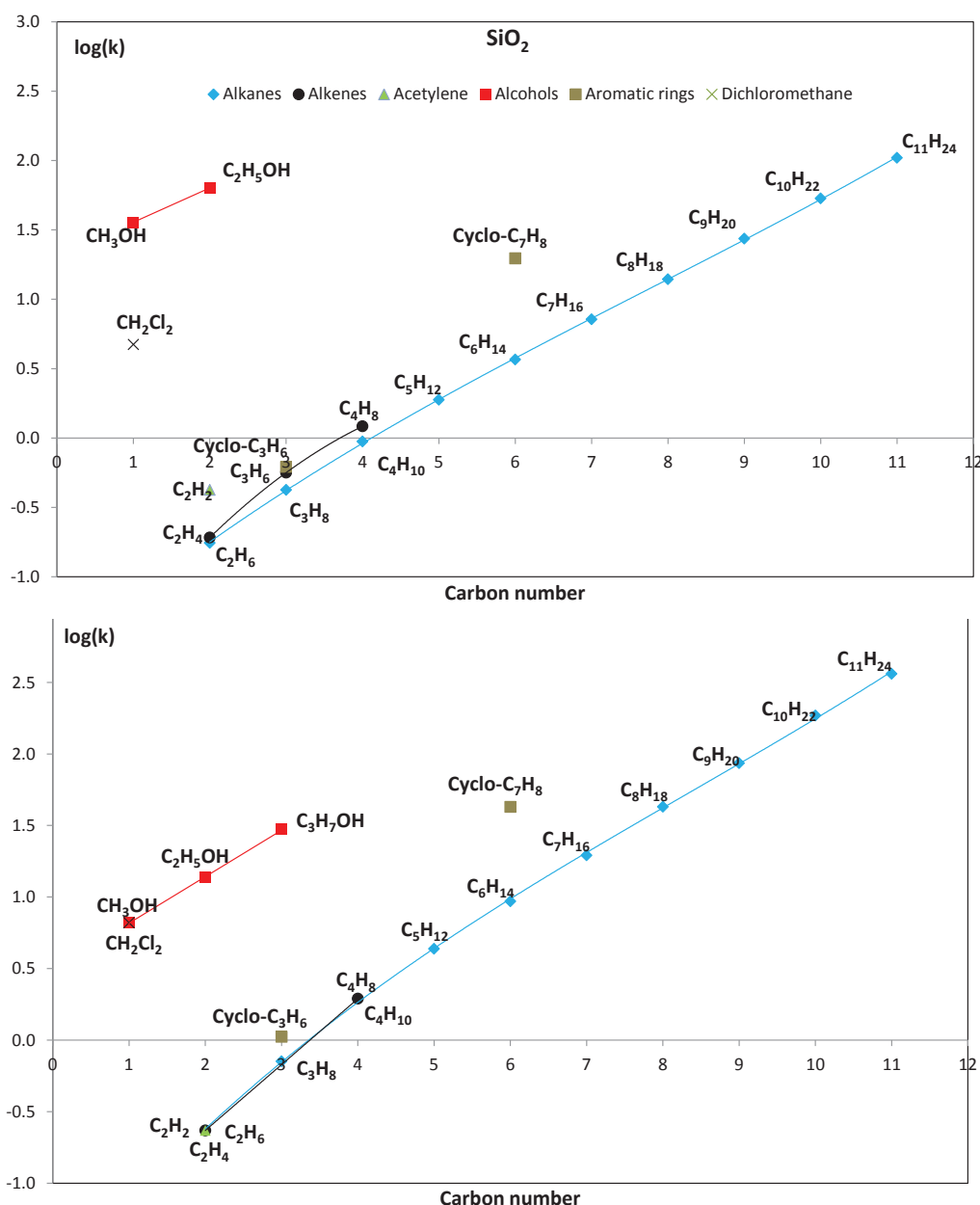


Figure 67. $\log(k)$ en fonction du nombre de carbones pour des composés compris entre le C_1 et le C_{11} (via les vannes d'injection Valco et OLIS, voir §4.2.4) à 120°C sous hélium pour les colonnes SiO_2 (M3-1) et 80-VTMS (L3-1)

Composé / Colonne	Indices de rétention de Kovats à 120°C sous hélium	
	SiO ₂ (M3-1)	80-VTMS (L3-1)
Éthylène	210	200
Acétylène	300	200
Cyclopropane	348	339
1-butène	436	400
Dichlorométhane	638	555
Toluène	852	800
Méthanol	941	555
Éthanol	1026	651

Tableau 29. Indices de rétention de Kovats pour plusieurs composés retenus sur les colonnes SiO₂ (M3-1) and 80-VTMS (L3-1) à 120°C et sous hélium

La rétention des alcanes apparaît plus importante sur la phase 80-VTMS que sur la silice. Cette différence peut être liée soit à la présence des groupements vinyl qui augmentent l'hydrophobicité, soit à la surface spécifique de la phase stationnaire. Sous la forme macromonolithe la surface spécifique des colonnes en silice (550 m².g⁻¹) étant plus importante que la surface spécifique des colonnes en 80-VTMS (159 m².g⁻¹), l'augmentation de la rétention des alcanes semble être principalement liée à la présence des groupements vinyl.

Le changement de la silice au 80-VTMS induit une diminution des indices de Kovats des alcènes (éthylène, butène, toluène) et conduit à une coélution entre l'éthylène et l'éthane, et le 1-butène avec le butane. La diminution de l'indice de Kovats de l'acétylène est plus importante ($\Delta I_K \approx 100$) que pour les alcènes ($\Delta I_K \approx 20-50$). L'acétylène bien séparé sur la silice, apparaît maintenant plus proche des molécules en C₂. Ce phénomène est commun à l'alcyne et aux alcènes et les composés semblent se regrouper suivant leur nombre d'atomes de carbones sur les colonnes 80-VTMS (**Figure 68**), ce qui conduit à une inversion dans les positions des pics du propane et de l'acétylène.

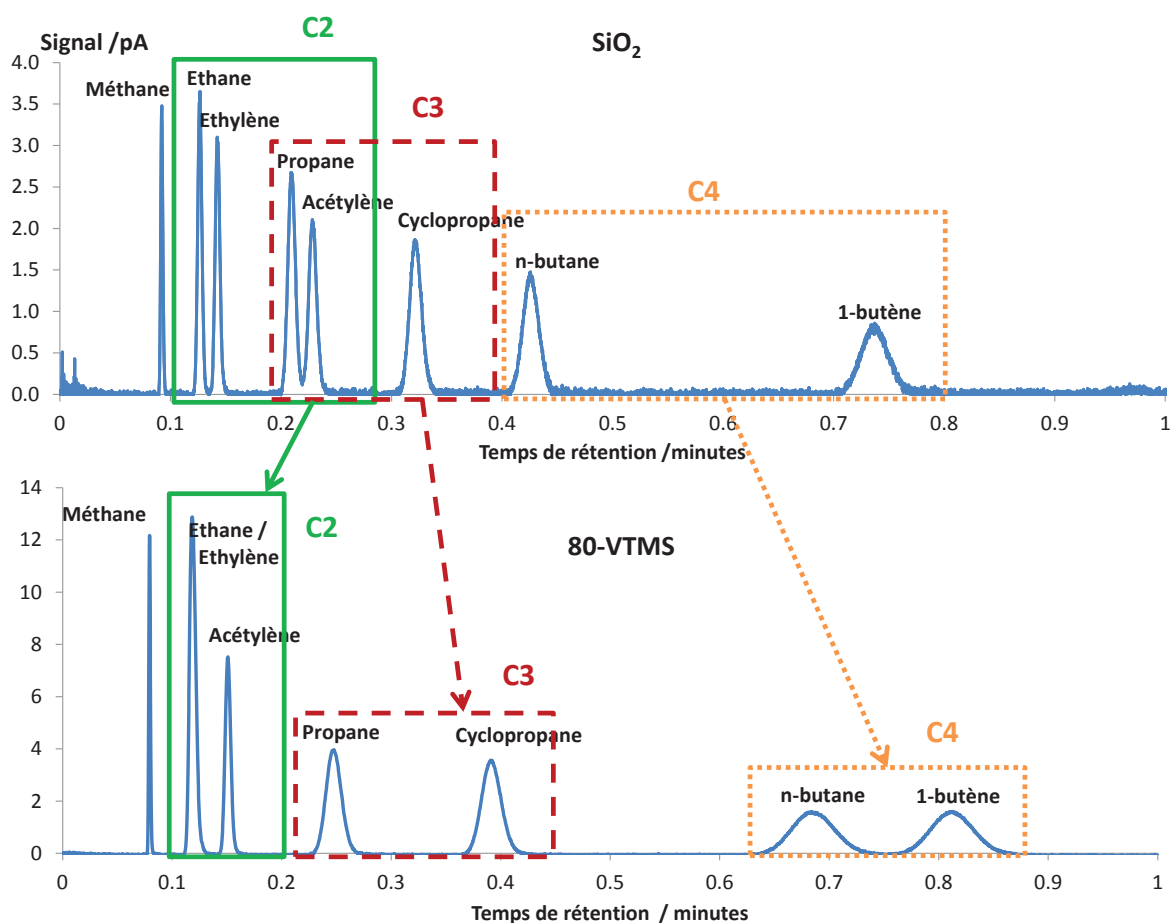


Figure 68. Chromatogrammes du mélange A à 20 bar et 25°C sous CO_2 sur une colonne en silice (haut) et en 80-VTMS (bas)

Les alcools (méthanol, éthanol, propanol) présentent de fortes asymétries de pics sur les colonnes monolithiques en silice dû à la présence de groupements silanols sur la surface de la colonne. Le nombre de groupements silanols résiduels est limité par la présence de groupements vinyl sur la surface des colonnes 80-VTMS, permettant une meilleure symétrie de pics et une forte diminution de la rétention. Les indices de rétention de Kovats du méthanol et de l'éthanol se situent entre 900 and 1100 pour la silice contre des valeurs comprises entre 500 et 700 sur les colonnes en 80-VTMS.

4.4.4. Conclusion

La caractérisation des colonnes monolithiques en silice et en 80-VTMS montre la bonne répétabilité et reproductibilité de la fabrication des colonnes inter- et intra-batch permettant d'obtenir des efficacités à l'optimum de vitesse de l'ordre de 70 000 plateaux par mètre.

Des différences d'efficacité entre les deux types de colonnes ont été remarquées suivant la température et la nature du gaz vecteur utilisé. En effet, l'influence de la nature du gaz vecteur sur l'efficacité permet un gain d'un facteur 4 sur les colonnes en silice et d'un facteur 2 sur les colonnes en 80-VTMS lorsque le dioxyde de carbone est utilisé à la place de l'hélium. L'adsorption du dioxyde de carbone sur la phase stationnaire joue un rôle important sur la rétention quel que soit le type de colonne utilisé. Quant aux effets de température (de 50 à 120°C) sur l'efficacité, ils sont négligeables sur les colonnes en silice et permettent de gagner un facteur 2 sur les colonnes en 80-VTMS.

La différence de sélectivité entre les deux types de phases a également été démontrée avec un regroupement des composés en fonction de leur nombre de carbones sur les colonnes en 80-VTMS. Ces colonnes sont complémentaires et permettent des analyses rapides d'une grande variété de composés plus ou moins lourds plutôt apolaires. Pour les composés polaires, une fonctionnalisation des groupements silanols résiduels pourrait réduire l'asymétrie des pics surtout sur les colonnes en silice.

Ces colonnes monolithes ont ainsi pu être utilisées en chromatographie en phase gazeuse à haute pression pour l'analyse d'effluents gazeux de deux applications industrielles. Les résultats de ces deux études sont présentés dans le paragraphe suivant.

4.5. Problématiques industrielles sur des effluents gazeux

Des études de faisabilité ont été réalisées sur deux applications industrielles que sont les effluents de procédés d'hydrogénation sélectives des coupes C_3 et de déshydratation de l'isobutanol. Dans les deux cas, les colonnes monolithiques de silice et de 80-VTMS ont été testées dans différentes conditions opératoires (nature du gaz vecteur, pression, température).

4.5.1. Hydrogénation sélectives des coupes C_3

Dans l'industrie pétrochimique, afin de répondre aux spécifications attendues des différentes coupes de pétrole, l'hydrogénation, qui consiste en l'ajout d'une molécule de dihydrogène est largement utilisée. Dans cette technique, les hydrocarbures sont mis en présence de vapeur d'eau à 700°C (vapocraquage), ce qui scinde les longues chaînes carbonées et donne naissance à des gaz. Une coupe C_3 contient principalement du propane, du propylène, du méthylacétylène (MA) ou propyne et du propadiène (PD) (**Figure 69**).

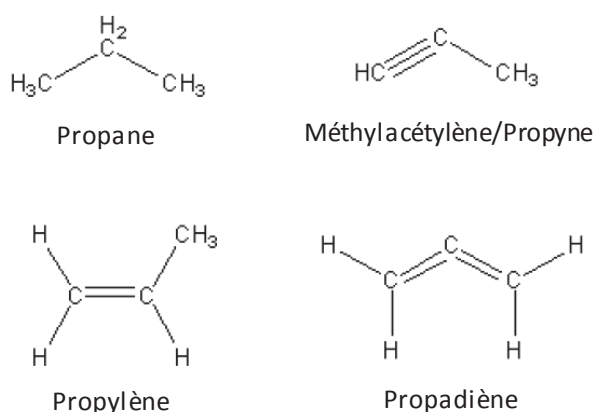


Figure 69. Représentation des différentes molécules présentes dans les coupes C_3 : propane, méthylacétylène, propylène et propadiène

Les coupes C_3 sont des bases dans la fabrication du polypropylène par polymérisation. Le domaine d'application du propylène est vaste et celui-ci peut être utilisé dans la fabrication d'une large gamme de produits finis telle que les matières plastiques, les fibres synthétiques, les emballages, les tissus, les adhésifs, etc. Dans les coupes C_3 on veut alors extraire un maximum de propylène, le méthylacétylène et le propadiène étant considérés comme des impuretés. Une étape de purification par hydrogénation sélective est donc nécessaire pour réaliser le passage des dioléfinés en oléfinés (**Figure 70**) sans aller jusqu'aux paraffines. Il est en effet souhaitable d'éviter

de mener la réaction jusqu'au propane car ce dernier ne peut pas servir d'intermédiaire de synthèse [120].

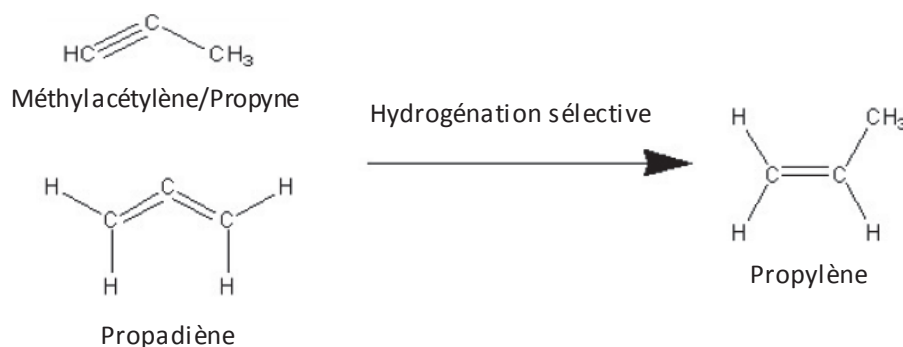


Figure 70. Schéma représentant la réaction chimique visée lors de l'hydrogénation sélective des coupes C_3

L'hydrogénation sélective se fait dans des réacteurs maintenus à des pressions et températures bien définies (24 bar et 30°C) en présence d'un catalyseur. Les catalyseurs développés et testés par l'IFPEN favorisent la cinétique de certaines réactions et améliorent les performances du procédé en termes de sélectivité et de taux de conversion. Les essais pratiqués sont destinés à comprendre le mode d'action de ces catalyseurs et de les tester sur le long terme dans des conditions industrielles pour évaluer leur performance en termes de rendement, de stabilité et de sélectivité. Afin de quantifier l'efficacité du catalyseur, les concentrations en méthylacétylène et propadiène sont mesurées en sortie de réacteur : l'analyse est effectuée classiquement en ligne par un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur FID. Les concentrations initiales étant connues, l'efficacité du catalyseur peut donc être évaluée.

L'analyse est réalisée sur deux voies en parallèle afin de doser les composés d'intérêt majoritaires (split de 100 pour le propylène 95 % volumique et le propane 2,5 % volumique), et minoritaires (split de 20 pour le propadiène 1 % volumique et méthylacétylène 1 % volumique) en une seule analyse. L'injection se fait à pression atmosphérique avec un chauffage des blocs d'injection à 200°C. L'analyse dure 20 minutes par cycle complet d'analyse, elle est réalisée sous hélium sur des colonnes de type Alumina Plot : 50 m x 0,32 mm x 5 μm (chromatogramme type **Figure 71**). L'une des problématiques actuelles de l'analyste est la perte continue de signal du propadiène et du méthylacétylène pour une concentration donnée (dérive des coefficients de réponse dans le temps). L'utilisation de colonnes Alumina Plot de type MAPD limite ce phénomène mais une recalibration mensuelle est nécessaire.

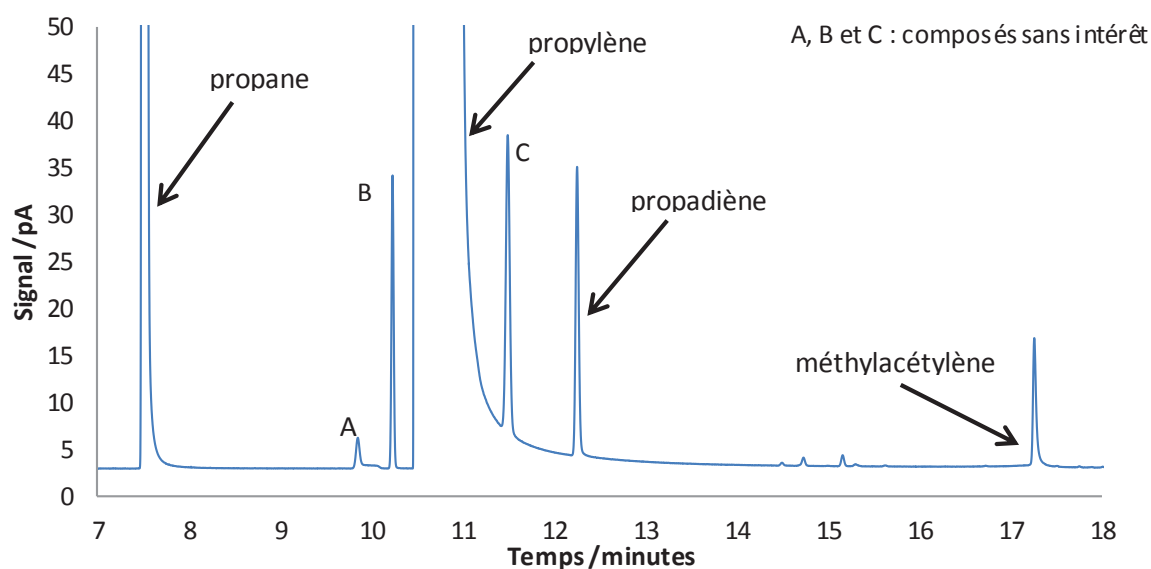


Figure 71. Chromatogramme type d'une analyse de coupe C_3 sur une colonne Alumina Plot MAPD : 50 m x 0,32 mm x 5 μ m, 500 μ L injecté à 200°C avec un split de 100 sous 48 $cm.s^{-1}$ d'hélium à 50°C pendant 3 minutes puis 10°C.min⁻¹ jusqu'à 90°C et enfin 17°C.min⁻¹ jusqu'à 200°C pendant 3 minutes, détection par FID à 20 Hz

Afin d'évaluer la possibilité d'utilisation des colonnes monolithiques sur cette application, des analyses ont été effectuées au laboratoire sous différentes conditions de gaz vecteur et de température. Les meilleurs résultats ont été obtenus sur une colonne de 28 cm en silice, à une température de four de 50°C, sous une pression d'échantillon de 12,5 bar et sous 60 bar de CO_2 (Figure 72).

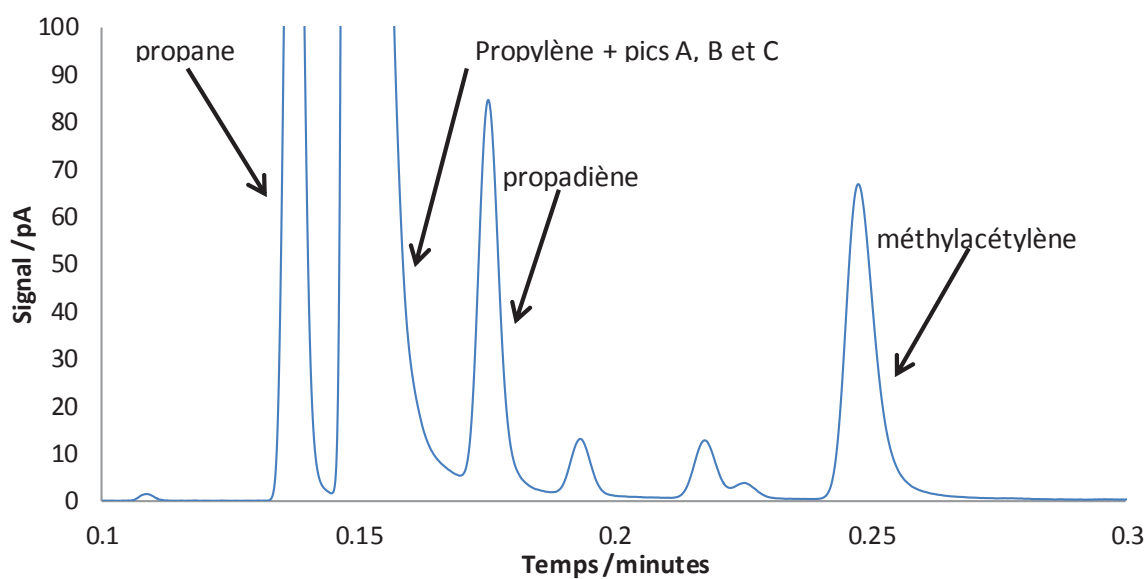


Figure 72. Chromatogramme d'une analyse de coupe C_3 sous 60 bar d'hélium à 50°C sur une colonne monolithique de silice de 28 cm pour une pression d'échantillon de 12,5 bar à 4,6 $cm.s^{-1}$, détection FID à 100 Hz

La colonne monolithique a permis d'obtenir une analyse complète des composés d'intérêt en moins de 0,3 min, ce qui réduit le temps d'analyse de 60 par rapport à la GC classique et de 6 par rapport à une analyse en micro-GC (analyse possible sur des modules équipés d'une colonne de type Pora PLOT Q en moins de 2 min pour une longueur de 8 m). Les coélutions présentes entre le pic de propylène et les composés sans intérêt (pics A, B et C), n'auront pas d'impact significatif sur la quantification du propylène dû aux faibles quantités de A, B et C. Le temps de réponse très court est un premier avantage non négligeable pour l'industriel qui souhaite obtenir des résultats quasi immédiats et continus. De plus, la possibilité d'injecter l'échantillon sous pression évite l'étape de mise à pression atmosphérique, indispensable sur les micro-GC car l'injecteur ne supporte pas les pressions supérieures à 2 bar et quasi systématique sur les chromatographes conventionnels (régulation électronique de pression limitée à 10 bar). Une injection sous pression est donc possible, cette dernière doit cependant être maîtrisée en termes de mesure de la pression d'échantillonnage car elle peut avoir un impact significatif sur la quantité injecté (**Figure 61** et **Figure 62**).

Ces premiers essais sont prometteurs et montrent la faisabilité d'utilisation de ces colonnes sur des effluents industriels. Cependant, des essais complémentaires devront être réalisés afin de s'assurer de la stabilité des coefficients de réponse du propadiène et du méthylacétylène dans le temps qui est une problématique identifiée sur les colonnes Alumina Plot actuellement utilisées.

1.2.1 Déshydratation de l'isobutanol

Ce procédé est utilisé pour produire des intermédiaires dédiés à la fabrication des plastiques. La réaction de déshydratation de l'isobutanol se fait dans un réacteur (dilution 50/50 eau) en présence d'un catalyseur sous certaines conditions de température (250-350°C) et de pression (2-8 bar). Le but étant de maximiser les butènes linéaires par déshydratation et isomérisation (**Figure 73**) avec un taux de conversion de l'ordre de 99.5%.

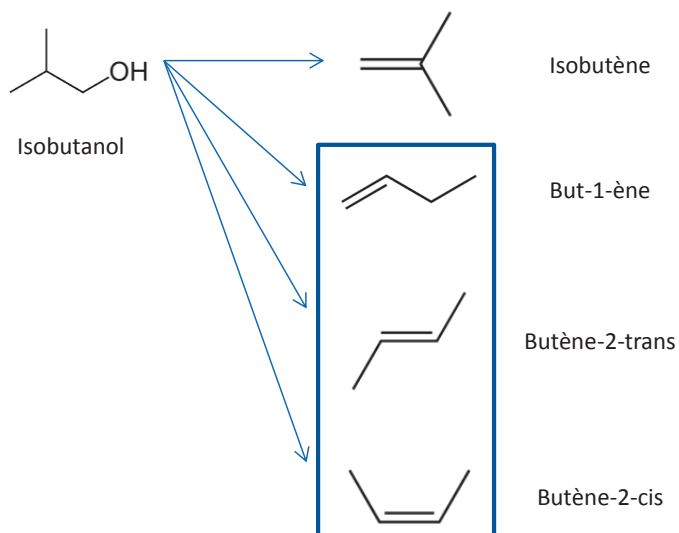


Figure 73. Schéma représentant la réaction de déshydratation de l'isobutanol et les composés désirés (rectangle bleu)

Dans le cadre du projet ATOL (pétrochimie biosourcée) l'IFPEN évalue différents catalyseurs afin d'obtenir le meilleur rendement possible sur les intermédiaires de fabrication biosourcés. En ce qui concerne la déshydratation des alcools, le choix de l'isobutanol n'est pas anodin. En effet, l'isobutanol est aujourd'hui plus courant et moins cher que le butanol et c'est un des composés phares de la chimie verte. Sa production à partir de biomasse permet la fabrication de plastiques biosourcés qui sont un impact marketing important. L'entreprise Coca-Cola par exemple, produit des bouteilles PlantBottle® (d'origine biosourcée) avec aujourd'hui seulement 30% maximum de PET biosourcé mais avec pour objectif des bouteilles d'origine 100% végétale à l'horizon 2020.

Comme pour l'hydrogénation sélective des coupes C₃, les compositions initiales sont connues et la quantification des différents isomères se fait en sortie de procédé sur un chromatographe en phase gazeuse conventionnel. L'analyse quantitative des isomères du butène est possible sur une seule colonne apolaire de type PONA en utilisant de la cryogénie. Toutefois les gaz cryogéniques à mettre en place pour des analyses en ligne continues sur un système de chromatographie en phase gazeuse cryogénique sont des réelles contraintes rédhibitoires pour l'industrie. L'analyse

est alors menée en parallèle sur deux voies (avec deux configurations possibles suivant si le procédé dispose d'un séparateur gaz-liquide). Une analyse de l'effluent total en sortie de réacteur sera plus chargée en eau et dans ce cas l'analyse se fait sur une colonne apolaire de type PONA et sur une colonne polaire de type Gaspro (deux isomères du butène coéluent sur chacune des colonnes, il est ainsi possible de remonter à la composition du mélange par un calcul). Si l'analyse se fait uniquement sur la phase gaz après une étape de séparation (c'est l'exemple que nous prendrons car il s'agit du plus répandu) : une colonne apolaire PONA (50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m) est utilisée pour l'analyse globale et une colonne Alumina Plot CP-Al₂O₃/Na₂SO₄ (50 m x 0,53 mm x 10 μ m) sépare tous les isomères du butène. Un chromatogramme de cette séparation est présenté sur la **Figure 74** : en rouge l'analyse réalisée sur la colonne PONA et en bleu celle sur la colonne Aluminaplot.

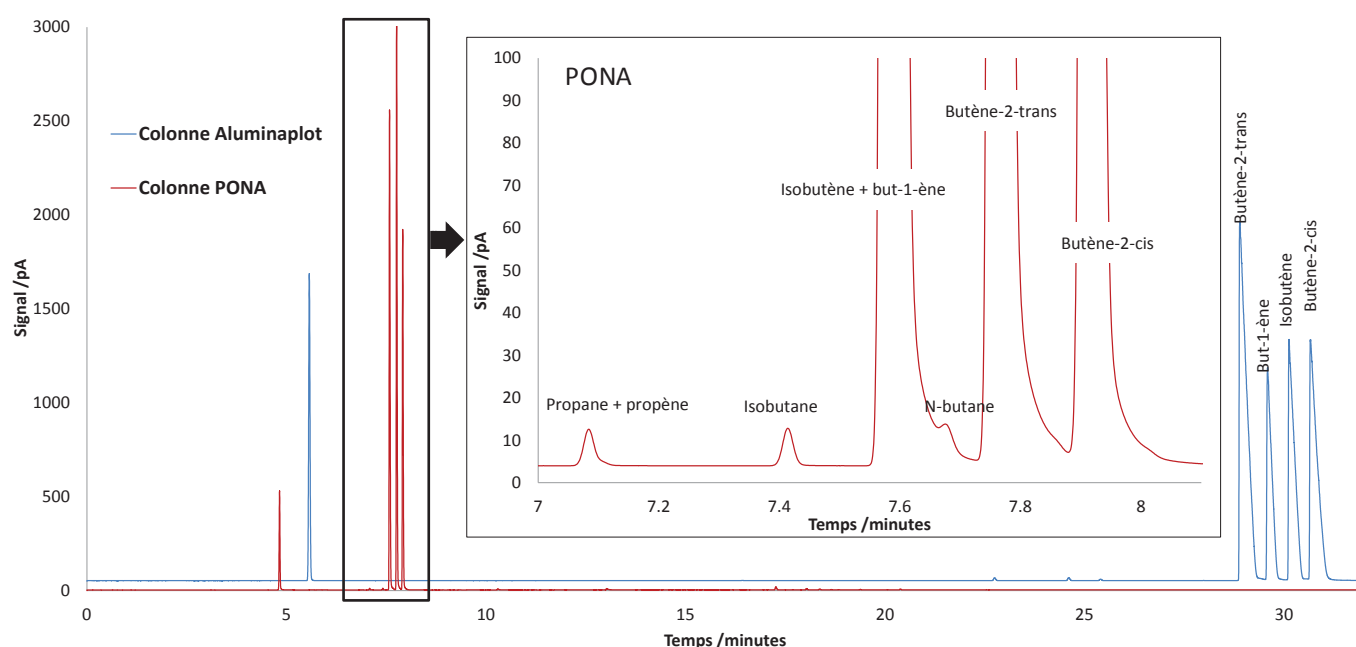


Figure 74. Chromatogramme type de la phase gaz d'un procédé de déshydratation de l'isobutanol, sur une colonne PONA 50 m x 0,2 mm x 0,5 μ m (signal rouge), 1 mL injecté à 200°C avec un split de 100 sous 25 cm.s⁻¹ d'hélium et une colonne Aluminaplot 50 m x 0,53 mm x 10 μ m (signal bleu), 1 mL injecté à 200°C avec un split de 20 sous 22 cm.s⁻¹ d'hélium, de 35°C jusqu'à 200°C à 5°C.min⁻¹, détection par FID à 20 Hz

Pour nos essais, nous disposons d'une bouteille contenant les composés coélus sur la colonne PONA, soit du but-1-ène et de l'isobutène. Des essais ont été réalisés sur les colonnes monolithiques dans différentes conditions de gaz vecteur, de température et de pression. L'analyse présentée sur la **Figure 75** a été réalisée sur une colonne en silice de 26 cm, à 50°C, sous une pression de CO₂ de 20 bar et pour une pression d'échantillon de 0,6 bar.

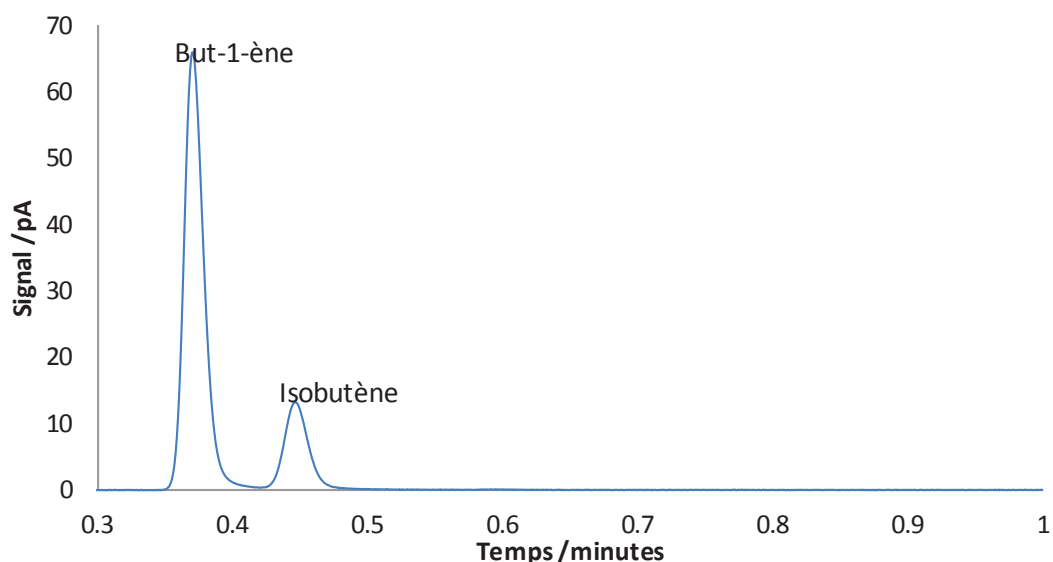


Figure 75. Chromatogramme d'une analyse de but-1-ène et d'isobutène sous 20 bar d'hélium à 14 cm.s^{-1} sur une colonne monolithique de silice de 28 cm pour une pression d'échantillon de 0,6 bar, détection FID à 100 Hz

L'analyse des isomères du butène se fait en une trentaine de minutes sur une analyse classique, en moins d'une minute sur un module de micro-GC (sur une colonne alumine de 10 m) et en moins de 0,6 minutes pour le but-1-ène et l'isobutène sur colonne monolithique. Ces résultats sont encourageants et même si des coélutions existent sur la colonne monolithique avec le butène-2-trans ou le butène-2-cis (non présent dans le mélange analysé), cette application pourrait être menée en parallèle avec une colonne PONA (analyse globale) afin de quantifier les quatre isomères du butène grâce au détecteur FID. Des essais complémentaires pourraient être réalisés sur un mélange comprenant tous les isomères du butène afin de mettre en évidence l'éventuelle séparation des isomères et ainsi le gain en temps d'analyse sur le mélange étudié.

1.2.2 Conclusion

Ces essais de faisabilité montrent la grande capacité de séparation des colonnes monolithiques à réaliser des analyses rapides, ce qui permettrait d'être plus réactif sur les conditions opératoires du procédé. Des études supplémentaires sont encore nécessaires afin d'optimiser chaque séparation et de montrer la stabilité dans le temps de ces phases stationnaires si peu utilisées en chromatographie en phase gazeuse jusqu'à aujourd'hui.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Le challenge de ce travail de thèse était dans un premier temps de développer un système d'injection autonome dédié à l'analyse des liquides en ligne en chromatographie en phase gazeuse puis d'évaluer ses performances et son potentiel sur deux applications industrielles pétrolières. Dans un deuxième temps, le comportement des colonnes monolithiques courtes sur des analyses rapides en chromatographie en phase gazeuse à haute pression a été étudié, puis ces colonnes ont été mises en œuvre sur les effluents gazeux de deux procédés industriels.

L'état de l'art réalisé dans la première partie de ce manuscrit a permis de comprendre la problématique actuelle de l'injection des liquides en ligne par chromatographie en phase gazeuse et les différents verrous technologiques à lever malgré les solutions actuellement disponibles. En effet, des injections de liquide en ligne sur des appareils conventionnels de chromatographie en phase gazeuse ont été expérimentées par l'intermédiaire de vannes rotatives, à temps d'ouverture et à piston. Les vannes à piston permettant l'analyse de mélanges complexes sans discrimination (jusqu'au nC_{40}) sont celles qui se rapprochent le plus des performances de l'injection seringue, qui reste aujourd'hui la méthode de référence pour l'injection des liquides en chromatographie en phase gazeuse. Cependant, ces modèles de vanne ne pourraient pas être associés à des technologies de type micro-GC du fait de leur installation nécessaire sur l'injecteur d'un chromatographe conventionnel.

Le développement de la vanne OLIS et son évaluation en comparaison avec l'injection seringue a permis de mettre en avant ses atouts en termes de répétabilité et d'efficacité ainsi que les points qui restent à améliorer tels que la discrimination. Ces différentes études ont permis le développement d'une nouvelle vanne limitant la discrimination sur l'ensemble des composés. En effet, la partie inférieure comprenant le chauffage est désormais désolidarisée de la partie supérieure dans laquelle l'échantillon circule afin de limiter la conduction de la chaleur et la discrimination sur les composés légers. De plus, une augmentation de la puissance de chauffe et une synchronisation du flash avec la descente du piston par la mise en place d'un capteur devraient permettre l'injection de composés supérieurs au nC_{35} sans discrimination. D'autre part, et dans le cas d'analyses de traces, plusieurs gorges d'échantillonnage peuvent être usinées sur le piston pour augmenter considérablement le volume injecté.

L'étude du prototype associant le système d'injection OLIS, le micro-FID et le chauffage LTM pour une analyse en programmation de température a montré des limitations : analyses non répétables, présence de points froids, fragilité du système, interférences électromagnétiques, etc.

Toutefois, certains résultats sont encourageants avec des analyses possibles jusqu'au nC_{36} , ce qui ouvre des perspectives intéressantes. Un développement supplémentaire pourrait être réalisé afin d'obtenir un système de chauffage précis et répétable de l'ensemble du système. L'éloignement et la séparation des composants électroniques de la partie analytique dans un boîtier externe devraient limiter les interférences, et le tout pourrait être piloté par une carte électronique unique.

L'adaptation de la vanne d'injection OLIS sur un système de chromatographie en phase gazeuse conventionnel nous permet d'ores et déjà de disposer d'un ensemble analytique fiable pour des applications industrielles. En effet, l'analyse en ligne de distillation simulée et chromatographie bidimensionnelle sur des hydrocarbures bruts dans les conditions opératoires du procédé est désormais possible sans aucune intervention humaine (prélèvement et préparation de l'échantillon). Sur ces applications, la vanne OLIS donne des résultats similaires à l'injection seringue, ce qui ouvre les portes de l'analyse en ligne sur d'autres procédés liquides.

Les différentes études menées sur les colonnes monolithiques courtes ont permis de comprendre l'influence de la nature du gaz vecteur, de la température et de la pression sur la rétention, l'efficacité et la sélectivité des différentes phases étudiées : silice et 80-VTMS. Elles ont montré la possibilité d'analyses très rapides avec un fort potentiel de séparation sur les gaz légers. Leur mise en œuvre en milieu industriel a mis en lumière d'autres possibilités d'analyse jusque-là jamais décrites dans la littérature. De plus, le couplage des monolithes avec la vanne OLIS a montré leur capacité de charge importante et suggère une adaptation possible de ces colonnes sur un système miniaturisé. En effet, l'utilisation d'une colonne courte et linéaire de moins de 30 cm simplifierait le système de chauffage à mettre en place car aucun enroulement de la colonne ne serait nécessaire.

Le champ des applications possibles n'est pas exhaustif et ne se limite certainement pas au seul domaine du raffinage du pétrole. La mise en place d'analyses en ligne sur des molécules issues de la biomasse par fermentation permettrait par exemple de suivre l'évolution de la fermentation et arrêter la production avant que les métabolites n'inhibent le processus. Dans le domaine de la chimie, certains effluents liquides, une fois à pression et à température atmosphérique, deviennent très visqueux et créent des bouchages au niveau de la seringue lors de l'injection. Pour permettre des injections seringues, l'échantillon doit subir une étape de préparation qui peut dénaturer ce dernier et engendrer une analyse non représentative. Une analyse en ligne avec une circulation sur la vanne OLIS éviterait ces problèmes. Une autre problématique, également présente dans les industries pharmaceutiques, se pose au moment du

contrôle qualité effectué avant dépotage lors de la livraison de produits chimiques. Cette analyse réalisée off-line s'assure des spécifications du produit avant livraison et les temps de réponse sont très longs (jusqu'à 3 h). La mise en place d'un tank intermédiaire lors du dépotage avec une analyse en ligne sur le produit concerné permettrait sa caractérisation en temps réel. La miniaturisation des systèmes et la possibilité d'y intégrer des détecteurs spécifiques est un avantage majeur pour ces industries qui ont besoin de quantifier avec précision les impuretés présentes dans le produit.

Toutes ces raisons renforcent l'intérêt de pouvoir injecter des liquides en ligne en chromatographie en phase gazeuse avec des temps de réponse rapides. Il est alors nécessaire de continuer les recherches vers des systèmes miniaturisés, portables et polyvalents.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Ian J. Adlard, E.R.. Handley, Gas chromatographic techniques and applications, Taylor & Francis, 2001.
- [2] Minsitère chargé de l'environnement, Blève dans un dépôt de GPL en raffinerie Le 4 janvier 1966, (2005) 1–20.
- [3] INSEE, Panorama de l'industrie française française - E35 Instruments de mesure et de contrôle, (2009). http://www.insee.fr/fr/themes/detail.asp?ref_id=panorama-industrie&page=donnees-detaillees/panorama-industrie/E35_v.htm.
- [4] A.T. James, A.J.P. Martin, Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid., *Biochem. J.* 50 (1952) 679–690.
- [5] T. Lenior, Micro process gas chromatography (μ PGCs), Chromedia. (2012). <http://www.chromedia.org/chromedia?waxtrapp=gaxgfIDsHonOvmOIEcCvBFgB&subNav=dqfxkmDsHonOvmOIEcCvBFgBnB>.
- [6] R.A. Glajch, K.L. Schunn, Rapid On-Line Analysis of Low Molecular Weight Hydrocarbons Using Glass Capillary Gas Chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 4 (1981) 333–336.
- [7] J.L. Dierickx, P.M. Plehiers, G.F. Froment, On-line gas chromatographic analysis of hydrocarbon effluents: Calibration factors and their correlation, *J. Chromatogr. A.* 362 (1986) 155–174.
- [8] J. Zhao, H. Wang, Y. Guan, On-line introduction of high-pressure gas-liquid sample for capillary gas chromatographic analysis, *J. Chromatogr. A.* 1045 (2004) 23–28.
- [9] IFP Énergies nouvelles, Formation brut raffinage pétrole, (2012).
- [10] J.-P. Wauquier, Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication, Volume 1, 1994. https://books.google.fr/books?id=UzOZCgAAQBAJ&hl=fr&source=gbps_navlinks_s.
- [11] F. Baco-Antoniali, A. Chevalier, A.S. Funke, Documentation interne IFP Énergies nouvelles : L'injection des liquides en GC, (2004).
- [12] F. Baco-Antoniali, On-line analysis of petroleum liquid products using Heated Pressure Liquid Injection System (HPLIS) with capillary gas chromatography Introduction, in: IFPAC, Baltimore, USA, 2011.
- [13] Valco Instruments Company Incorporated, Valco Instruments Company Incorporated, (n.d.). <http://www.vici.com/> (accessed July 20, 2015).
- [14] J.C.M. Wessels, R.P.M. Dooper, Switching valve for glass capillary gas chromatography, *J. Chromatogr.* 219 (1983) 349–355.
- [15] G.M. Gross, B.J. Prazen, J.W. Grate, R.E. Synovec, High-speed gas chromatography using synchronized dual-valve injection, *Anal. Chem.* 76 (2004) 3517–3524.
- [16] J.H. Marsman, H.J. Panneman, A.A.C.M. Beenackers, Automatic on-line pressurized liquid injection in gas chromatography, *J. Chromatogr.* 3 (1989) 111–120.
- [17] R.L. Firor, N. Zou, High-Pressure Liquid Injection Device for the Agilent 7890A and 6890 Series Gas Chromatographs, *Doc. Agil. Technol.* (2008) 1–14.
- [18] J. Luong, R. Gras, R. Firor, L. Sieben, B. Winniford, H. Cortes, Dual-purpose gas chromatographic injection device for pressurized liquid and gas injection, *J. Chromatogr. A.*

1216 (2009) 2740–2748.

- [19] Vincent Ylane Malicet, Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides pour la micro-chromatographie en phase gazeuse – Applications à des problématiques industrielles, Université Claude Bernard - Lyon 1, 2015.
- [20] P. Guilbot, A. Valtz, H. Legendre, D. Richon, Rapid on-line sampler-injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis, *Analusis*. 28 (2000) 426–431.
- [21] Siemens, Liquid Injection Valve, n.d.
- [22] Siemens, Process Gas Chromatographs, (2015) 1–27.
- [23] ABB, Liquid sample valve, 2013.
- [24] J. Luong, R. Gras, R. Tymko, High Performance Pressurized Liquid Injection System (HPLIS) for Fast Gas Chromatography, in: Las Vegas USA, 2003.
- [25] J. Luong, R. Gras, R. Tymko, Innovations in high-pressure liquid injection technique for gas chromatography: pressurized liquid injection system., *J. Chromatogr. Sci.* 41 (2003) 550–559.
- [26] ASTM, Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography - D2887 – 14, (2014).
- [27] F. Bertoncini, B. Celse, C. Dartiguelongue, Procédé pour déterminer des propriétés physico-chimiques d'un échantillon pétrolier à partir de chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle, EP 2120047 A1, 2009.
<https://www.google.com/patents/EP2120047A1?cl=fr&dq=patent+bnoit+celse&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwinuliXgKPPAhXK34MKHacHAosQ6AEIOTAD>.
- [28] F. Bertoncini, M. Courtiade, D. Thiébaut, Gas Chromatography and 2D-Gas Chromatography For Petroleum Industry, 2013.
- [29] F. Bertoncini, C. Vendeuvre, D. Espinat, D. Thiébaut, Apport de la chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle pour la caractérisation de matrices, *Spectra Anal.* (2005) 26–31.
- [30] L. Ramos, Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography, 2009.
https://books.google.fr/books?id=22vFUI-Q10oC&dq=résolution+en+GC+2D&hl=fr&source=gbs_navlinks_s.
- [31] X. Fernandez, J.-J. Filippi, M. Jeanville, Chromatographie en phase gazeuse à deux dimensions : GC-GC et GCxGC, *Doss. Les Tech. L'ingénieur*. 33 (2011).
- [32] T. Górecki, O. Panić, N. Oldridge, Recent Advances in Comprehensive Two Dimensional Gas Chromatography (GCxGC), *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 29 (2006) 1077–1104.
- [33] C. Debonneville, A. Chaintreau, Quantitation of suspected allergens in fragrances - Part II. Evaluation of comprehensive gas chromatography-conventional mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*. 1027 (2004) 109–115.
- [34] A. Rey, E. Corbi, C. Pérès, N. David, Determination of suspected fragrance allergens extended list by two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry in ready-to-inject samples, *J. Chromatogr. A*. 1404 (2015) 95–103.
- [35] R. Shellie, P. Marriott, P. Morrison, Comprehensive two-dimensional gas chromatography with flame ionization and time-of-flight mass spectrometry detection: qualitative and quantitative analysis of West Australian sandalwood oil., *J. Chromatogr. Sci.* 42 (2004) 417–422.
- [36] C. Cordero, P. Rubiolo, L. Cobelli, G. Stani, A. Miliazza, M. Giardina, R. Firor, C. Bicchi, Potential of the reversed-inject differential flow modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography in the quantitative profiling and fingerprinting of

- essential oils of different complexity, *J. Chromatogr. A.* 1417 (2015) 79–95.
- [37] C. Cordero, P. Rubiolo, B. Sgorbini, M. Galli, C. Bicchi, Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of volatile samples of natural origin: A multidisciplinary approach to evaluate the influence of second dimension column coated with mixed stationary phases on system orthogonality, *J. Chromatogr. A.* 1132 (2006) 268–279.
 - [38] T. Dunkel, E.L. de León Gallegos, C.D. Schönsee, T. Hesse, M. Jochmann, J. Wingender, M. Denecke, Evaluating the influence of wastewater composition on the growth of *Microthrix parvicella* by GCxGC/qMS and real-time PCR, *Water Res.* 88 (2016) 510–523.
 - [39] C. Arsene, D. Vione, N. Grinberg, R.I. Olariu, GC x GC-MS Hyphentaed techniques for the analysis of volatile organic compounds in air, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* 34 (2011) 1077–1111.
 - [40] Q. Gu, F. David, F. Lynen, K. Rumpel, G. Xu, P. De Vos, P. Sandra, Analysis of bacterial fatty acids by flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography with parallel flame ionization detector/mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 4448–4453.
 - [41] R.E. Mohler, K.T. O'Reilly, D.A. Zemo, A.K. Tiwary, R.I. Magaw, K.A. Synowiec, Non-targeted analysis of petroleum metabolites in groundwater using GCxGC-TOFMS, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10471–10476.
 - [42] R. Costa, C. Fanali, G. Pennazza, L. Tedone, L. Dugo, M. Santonico, D. Sciarrone, F. Cacciola, L. Cucchiaroni, M. Dach??, L. Mondello, Screening of volatile compounds composition of white truffle during storage by GCxGC-(FID/MS) and gas sensor array analyses, *LWT - Food Sci. Technol.* 60 (2015) 905–913.
 - [43] P. Manzano, E. Arnaiz, J.C. Diego, L. Toribio, C. Garcia-Viguera, J.L. Bernal, J. Bernal, Comprehensive two-dimensional gas chromatography with capillary flow modulation to separate FAME isomers, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 4952–4959.
 - [44] L.R. Snyder, J.C. Hoggard, T.J. Montine, R.E. Synovec, Development and application of a comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry method for the analysis of l-??-methylamino-alanine in human tissue, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 4639–4647.
 - [45] S.M. Song, P. Marriott, P. Wynne, Comprehensive two-dimensional gas chromatography - Quadrupole mass spectrometric analysis of drugs, *J. Chromatogr. A.* 1058 (2004) 223–232.
 - [46] A.I. Silva, H.M.G. Pereira, A. Casilli, F.C. Conceição, F.R. Aquino Neto, Analytical challenges in doping control: Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time of flight mass spectrometry, a promising option, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 2913–2922.
 - [47] T. Hayward, R. Gras, J. Luong, Determination of Sulfur-Based Odorants in Commercially Available Natural Gas with Flow- Modulated Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography Mar, *LCGC North Am.* 31 (2013) 224–231.
 - [48] N.J. Micyus, J.D. McCurry, J. V. Seeley, Analysis of aromatic compounds in gasoline with flow-switching comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1086 (2005) 115–121. doi:10.1016/j.chroma.2005.06.015.
 - [49] K.M. Van Geem, S.P. Pyl, M.-F. Reyniers, J. Vercammen, J. Beens, G.B. Marin, On-line analysis of complex hydrocarbon mixtures using comprehensive two-dimensional gas chromatography., *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 6623–6633.
 - [50] C. Vendevre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, D. Thiebaut, Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterisation of petroleum products, *Oil Gas Sci. Technol. D Ifp Energies Nouv.* 62 (2007) 43–55.
 - [51] T. Dutriez, Chromatographie multidimensionnelle : vers une caractérisation moléculaire

- étendue des charges type distillat sous vide et la compréhension de leur réactivité à l'hydrotraitement, 2010.
- [52] Z.Y. Liu, J.P. Phillips, Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface, *J. Chromatogr. Sci.* 29 (1991) 227–231.
 - [53] J. Beens, J. Blomberg, P.J. Schoenmakers, A Robust Thermal Modulator for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr.* 23 (2000) 182–188.
 - [54] Optimode V2 - La modulation optimisée pour GCxGC - SRA Instruments, (n.d.). <http://www.sra-instruments.com/fr/index.php?page=optimode.htm> (accessed October 15, 2015).
 - [55] J. V. Seeley, F. Kramp, C.J. Hicks, Comprehensive two-dimensional gas chromatography via differential flow modulation, *Anal. Chem.* 72 (2000) 4346–4352.
 - [56] F.C.Y. Wang, New valve switching modulator for comprehensive two-dimensional gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1188 (2008) 274–280.
 - [57] J. V. Seeley, N.J. Micyus, S. V. Bandurski, S.K. Seeley, J.D. McCurry, Microfluidic deans switch for comprehensive two-dimensional gas chromatography, *Anal. Chem.* 79 (2007) 1840–1847.
 - [58] Agilent Technologies, Capillary Flow Technology: GCxGC Flow Modulator, (2013).
 - [59] A. Maniquet, Documentation interne IDEEL - Rapport d'expérimentation sur la vanne OLIS, Solaize, 2014.
 - [60] D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, *Chimie Analytique*, 7th ed., 1997.
 - [61] ASTM, Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 50 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography - D6733 - 01, (2002).
 - [62] G. Semard, C. Gouin, J. Bourdet, N. Bord, V. Livadaris, Comparative study of differential flow and cryogenic modulators comprehensive two-dimensional gas chromatography systems for the detailed analysis of light cycle oil., *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 3146–52.
 - [63] F. Bertoncini, B. Celse, L. Duval, Méthode pour réaliser une analyse quantitative d'un mélange de composés moléculaires par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle, EP1953545 A1, 2008. <https://www.google.com/patents/EP1953545A1?cl=fr&dq=patent+bnoit+celse&hl=fr&sa=X&ved=0ahUKEwinuliXgKPPAhXK34MKHacHAosQ6AEIMjAC>.
 - [64] C. Vendevre, R. Ruiz-Guerrero, F. Bertoncini, L. Duval, D. Thiébaud, M.C. Hennion, Characterisation of middle-distillates by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC): A powerful alternative for performing various standard analysis of middle-distillates, *J. Chromatogr. A.* 1086 (2005) 21–28.
 - [65] S.C. Terry, J.H. Jerman, J.B. Angell, A gas chromatographic air analyzer fabricated on a silicon wafer, *IEEE Trans. Electron Devices.* 26 (1979) 1880–1886.
 - [66] I-GRAPHX, I-GRAPHX – Product Overview, <http://www.i-graphx.com/1/i-graph-technology/>
 - [67] EIF Astute, Astute échantillonnage miniaturisé, (2013). <http://eifastute.com/one-page-theme-2/astute-echantillonnage-miniaturise/>.
 - [68] SRA Instruments, MicroGC SRA Nessi, (n.d.). http://www.sra-instruments.com/fr/index.php?page=microgc_nessi.htm (accessed July 20, 2015).
 - [69] Qmicro, <http://www.qmicro.nl/> (accessed July 20, 2015).
 - [70] M. Petitjean, Analytical Pixel Technology, in: *Journées d'Axelera Sur L'innovation En Analyse Industrielle*, Lyon, 2015.

- [71] Agilent Technologies, Agilent 490 Micro GC, <http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments-Systems/Gas-Chromatography/490-PRO-Micro-GC/Pages/default.aspx>.
- [72] Alpha M.O.S., <http://www.alpha-mos.com/fr/instruments-analytiques/chromatographie-en-phase-gaseuse-pr3000.php>
- [73] Apix Technology, Breakthrough Multigas Analysis Using Nano Silicon Technology.
- [74] J. Whiting, Breakthrough Multigas Analysis Using Nano Silicon Technology, in: CPAC - Fall NeSSI Meet., 2012.
- [75] Cbana Labs, A Portable Gas Analyzer Using a Micro-FID / TCD
- [76] Defiant Technologies, Defiant Technologies, <http://www.defiant-tech.com/> (accessed July 20, 2015).
- [77] E. S.A.S, Elster S.A.S. - PGC EnCal 3000, <http://www.elster-instromet.fr/fr/482.html> (accessed July 20, 2015).
- [78] Falcon Analytical, Calidus ultra fast micro gas chromatograph, <http://www.falconfast.net/calidus-and-enhancements/calidus-gc>
- [79] Global Analyser Solutions, Global Analyser Solutions, <http://www.gassite.com/> (accessed July 20, 2015).
- [80] HNU PID Analyzers, Portable Gas Chromatograph, http://www.hnu.com/Chromatography_Instruments_Guide.php
- [81] V. Spiering, Micro Gas Chromatograph based Gas Analyzer as part of the DIAMANT project, in: MicroNanoConference, 2013.
- [82] Seacost, SeaPORT Mini GC , Model 510-TC-A, <http://www.seacoastscience.com/Downloads/SeaPORT%20miniGC.pdf>
- [83] Torion, Tridion-9-GCMS, <http://torion.com/products/torion.html>
- [84] Siemens, MicroSAM, <http://w3.siemens.com/mcms/sensor-systems/en/process-analytics/process-gas-chromatograph/pages/microsam.aspx>.
- [85] Inficon, Micro-GC 3000, <http://products.inficon.com/en-us/Product/Detail/3000-Micro-GC-Gas-Analyzer?path=Products%2Fpg-ChemicalDetection>
- [86] R. Facchetti, A. Cadoppi, Simulated Distillation of Petroleum Products (ASTM D2887) by GC in Less than Two Minutes, <http://www.thermo.com.cn/Resources/201008/1013132859.pdf>.
- [87] M. Wang, C.M. Taylor, Rapid GC Simulated Distillation Analysis, <http://www2.shimadzu.com/applications/GC/RapidGCSIMDIST.pdf>.
- [88] N. Roques, J. Crandall, Fast micro gas chromatograph system, US8414832 B1, 2013. <http://www.google.com/patents/US8414832>.
- [89] J. Luong, R. Gras, R. Mustacich, H. Cortes, Low thermal mass gas chromatography: principles and applications., J. Chromatogr. Sci. 44 (2006) 253–261.
- [90] Agilent Technologies, Agilent Technologies Acquires RVM Scientific, a Leading Manufacturer of Direct Rapid Heating/Cooling Systems for GC Capillary Columns, (2008). <http://www.agilent.com/about/newsroom/presrel/2008/18jun-gp08009.html> (accessed June 19, 2016).
- [91] T. Holm, Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, J. Chromatogr. A. 842 (1999) 221–227.
- [92] D.G. McMinn, H.H. Hill, Detectors for Capillary Chromatography, John Wiley & Sons, New

- York, 1992.
- [93] T.C. Hayward, K.B. Thurbide, Carbon response characteristics of a micro-flame ionization detector, *Talanta*. 73 (2007) 583–588.
 - [94] W. Kuipers, J. Müller, Characterization of a microelectromechanical systems-based counter-current flame ionization detector, *J. Chromatogr. A*. 1218 (2011) 1891–1898.
 - [95] W. Kuipers, J. Müller, Sensitivity of a planar micro-flame ionization detector, *Talanta*. 82 (2010) 1674–1679.
 - [96] J. Wang, H. Wang, C. Duan, Y. Guan, Micro-flame ionization detector with a novel structure for portable gas chromatograph, *Talanta*. 82 (2010) 1022–1026.
 - [97] J.-W.W. Wang, H. Peng, C.-F.F. Duan, Y.-F.F. Guan, Development of micro-flame ionization detector for portable gas chromatograph, *Fenxi Huaxue/ Chinese J. Anal. Chem.* 39 (2011) 439–442.
 - [98] Agilent, A Guide to Interpreting Detector Specifications for Gas Chromatography, 5989, <https://www.agilent.com/cs/library/technicaloverviews/Public/5989-3423EN.pdf>
 - [99] Agilent Technologies, Intuvo 9000 GC System, <http://www.agilent.com/en-us/products/gas-chromatography/gc-systems/intuvo-9000-gc-system>.
 - [100] H. Oberacher, C.G. Huber, Capillary monoliths for the analysis of nucleic acids by high-performance liquid chromatography – electrospray ionization mass spectrometry, *TrAC Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 166–174.
 - [101] F.D. Hileman, R.E. Sievers, G.G. Hess, W.D. Ross, In situ preparation and evaluation of open pore polyurethane chromatographic columns, *Anal. Chem.* 45 (1973) 1126–1130.
 - [102] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, High productivity chromatographic separations on monolithic capillary columns, *Russ. J. Phys. Chem. A*. 87 (2013) 508–511.
 - [103] F. Svec, A. a. Kurganov, Less common applications of monoliths. III. Gas chromatography, *J. Chromatogr. A*. 1184 (2008) 281–295.
 - [104] K. Yusuf, A. Aqel, Z. Alothman, A.Y. Badjah-Hadj-Ahmed, Preparation and characterization of alkyl methacrylate-based monolithic columns for capillary gas chromatography applications, *J. Chromatogr. A*. 1301 (2013) 200–208.
 - [105] G. Puy, C. Demesmay, J.L. Rocca, J. Iapichella, A. Galarneau, D. Brunel, Electrochromatographic behavior of silica monolithic capillaries of different skeleton sizes synthesized with a simplified and shortened sol-gel procedure, *Electrophoresis*. 27 (2006) 3971–3980.
 - [106] K. Nakanishi, S. Naohiro, Phase Separation in Gelling Silica–Organic Polymer Solution: Systems Containing Poly(sodium styrenesulfonate), *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 2518.
 - [107] D.C. Hoth, J.G. Rivera, L.A. Colón, Metal oxide monolithic columns, *J. Chromatogr. A*. 1079 (2005) 392–396.
 - [108] Koji Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi, K. Hirao, Strong light scattering in macroporous TiO₂ monoliths induced by phase separation, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 5595. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/85/23/10.1063/1.1823596>.
 - [109] J. Randon, S. Huguet, A. Piram, G. Puy, C. Demesmay, J.L. Rocca, Synthesis of zirconia monoliths for chromatographic separations, *J. Chromatogr. A*. 1109 (2006) 19–25.
 - [110] J. Randon, J.F. Guerrin, J.L. Rocca, Synthesis of titania monoliths for chromatographic separations, *J. Chromatogr. A*. 1214 (2008) 183–186.
 - [111] A.A. Korolev, T.P. Popova, V.E. Shiryayeva, A. V Kozin, A.A. Kurganov, Loading Capacities of

- Monolithic Capillary Columns in Gas Chromatography, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 81 (2007) 469–474.
- [112] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Effect of the nature of the carrier gas on the chromatographic characteristics of monolithic silica capillary columns, *Russ. J. Phys. Chem.* 80 (2006) 1135–1140.
 - [113] A.A. Korolev, V.E. Shiryayeva, T.P. Popova, A.A. Kurganov, Polar monolithic capillary columns: Analysis of light hydrocarbons, *Russ. J. Phys. Chem. A.* 87 (2013) 120–124.
 - [114] R. El-Debs, Synthèse de colonnes capillaires de monolithes de silice et développement d'un procédé photochimique simple, localisable et polyvalent de fonctionnalisation de leur chimie de surface, Université de Lyon, 2013.
 - [115] K. Nakanishi, H. Komura, R. Takahashi, N. Soga, Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Poly(ethylene oxide). I. Phase Relation and Gel Morphology., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67 (1994) 1327–1335.
 - [116] R. El-Debs, F. Cadoux, L. Bois, A. Bonhommé, J. Randon, V. Dugas, C. Demesmay, Synthesis and Surface Reactivity of Vinylized Macroporous Silica Monoliths: One-Pot Hybrid versus Postsynthesis Grafting Strategies, *Langmuir*. 31 (2015) 11649–11658.
 - [117] E.D. Racha, P. Gay, V. Dugas, C. Demesmay, One-pot synthesis of a new high vinyl content hybrid silica monolith dedicated to nanoliquid chromatography, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 842–850.
 - [118] F. Gritti, G. Guiochon, Accurate measurements of the column efficiency and of the instrument band broadening contributions in the presence of a chromatographic column, *J. Chromatogr. A.* 1327 (2014) 49–56.
 - [119] A. Maniquet, N. Bruyer, G. Raffin, F. Baco-Antoniali, C. Demesmay, V. Dugas, J. Randon, Behavior of short silica monolithic columns in high pressure gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 1460 (2016) 153–159.
 - [120] A. Maniquet, S. Girardon, Quantification de l'hydrogène dissout dans les coupes pétrolières C3, (2012) 1–29.
 - [121] ScienceWatch.com, Mesoporous Materials, <http://archive.sciencewatch.com/ana/st/mes-mat/> (accessed July 21, 2015).

Principaux acronymes

Principaux acronymes

ATEX	ATmosphère EXplosive
CAO	Conception Assistée par Ordinateur
CFD	Computational Fluid Dynamics
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
CV	Coefficient de Variation
DS	Distillation simulée
FBP	Final Boiling Point
FID	Flame Ionization Detector, détecteur à ionisation de flamme
GC	Gas Chromatography
GC 2D	Chromatographie bidimensionnelle
GC×GC	Chromatographie bidimensionnelle de type « comprehensive »
HDS	Hydrodésulfuration
IBP	Initial Boiling Point
I _K	Indices de Kovats
IR	Infrarouge
LDD	Limite De Détection
LTM	Low Thermal Mass
MA	Méthylacétylène
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MEMS	Microelectromechanical systems
nC _x	Paraffine linéaire d'un nombre de carbone x
NeSSI	New Sampling/Sensor Initiative
OLIS	On-line Liquid Injection System
OLIS	On-line Liquid Injection System
OT	Open Tubular
PD	Propadiène
PEG	Polyéthylène Glycol
PLOT	Porous Layer Open Tubular
P _M	Période de modulation
S/SL	Split/Splitless
TCD	Thermal Conductivity Detector, détecteur de type catharomètre
T _{eb}	Température d'ébullition
TMOS	Tetraméthoxysilane
UV	Ultraviolet
VIL	Vannes d'injection de liquide
VTMS	Vinyltriméthylsiloxane

Liste des figures et des tableaux

Liste des figures

FIGURE 1. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN PROCEDE D'HYDRODESULFURATION [9].....	7
FIGURE 2. SCHEMA DE L'INJECTION SERINGUE DANS UN INJECTEUR SPLIT/SPLITLESS.....	8
FIGURE 3. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UNE VANNE VALCO 4 VOIES EN MODE ECHANTILLONNAGE ET EN MODE INJECTION [13].....	10
FIGURE 4. SCHEMA DE PRINCIPE DE LA VANNE ROLSI IV [19].....	11
FIGURE 5. SCHEMA DE PRINCIPE DE L'INJECTION DE LA VANNE SIEMENS IV [21,22].....	12
FIGURE 6. SCHEMA DE PRINCIPE DE LA VANNE ABB [23].....	12
FIGURE 7. VANNE HPLIS, DE GAUCHE A DROITE : DESSIN DE LA VANNE, SCHEMA DE PRINCIPE DE LA VANNE EN MODE ECHANTILLONNAGE ET EN MODE INJECTION [24].....	13
FIGURE 8. PHOTOGRAPHIES DE LA VANNE HPLIS PISTON A NU HORS TENSION (GAUCHE) ET SOUS TENSION (DROITE).....	14
FIGURE 9. COURBE DE CALIBRATION OBTENUE SUR UN MELANGE DE N-PARAFFINES POUR LA DISTILLATION SIMULEE SUR UNE COLONNE DB-1 (5 M X 0,53 MM X 2,88 μ M), INJECTION SERINGUE (0,35 μ L) ON-COLUMN, DEBIT CONSTANT DE 12 ML.MIN ⁻¹ , 35°C PUIS 20°C.MIN ⁻¹ JUSQU'A 350°C PENDANT 2 MIN, DETECTION FID A 50 Hz.....	16
FIGURE 10. CHROMATOGRAMME DE DISTILLATION SIMULEE D'UN GAZOLE (BLEU) ET SON INTEGRATION EN POURCENTAGES POIDS SCHEMATISEE PAR DES BANDES VERTICALES (ROUGE).....	17
FIGURE 11. TEMPERATURE D'EBULLITION EN DEGRE CELSIUS EN FONCTION DU POURCENTAGE DE MASSE DU PRODUIT EN POURCENTAGE	18
FIGURE 12. PRINCIPE MIS EN JEU EN CHROMATOGRAPHIE MONODIMENSIONNELLE ET BIDIMENSIONNELLE [31].....	20
FIGURE 13. SCHEMA D'UN CHROMATOGRAPHE BIDIMENSIONNEL EN MODE « COMPREHENSIVE » GC.....	20
FIGURE 14. SCHEMA ILLUSTRANT LES PERIODES DE MODULATIONS SUR UN CHROMATOGRAMME 1D, 2D, ET LA TRANSFORMATION DU SIGNAL MENANT A LA CARTE 2D [31].....	21
FIGURE 15. CHROMATOGRAMME BIDIMENSIONNEL D'UN GAZOLE OBTENU EN CONFIGURATION NORMALE : 1 ^{ERE} DIMENSION COLONNE APOLAIRE, 2 ^{EME} DIMENSION COLONNE POLAIRE [50].....	23
FIGURE 16. SCHEMAS DE PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT DU MODULATEUR CHAUFFANT MECANIQUE [50].....	24
FIGURE 17. DE GAUCHE A DROITE : SCHEMAS DE PRINCIPE ET FONCTIONNEMENT DU MODULATEUR CRYOGENIQUE MECANIQUE ET DU MODULATEUR CRYOGENIQUE A JETS [50].....	25
FIGURE 18. DE GAUCHE A DROITE SCHEMA DE PRINCIPE ET PHOTOGRAPHIE DU MODULATEUR CRYOGENIQUE DE ZOEX®™	25
FIGURE 19. SCHEMA D'UNE VANNE ROTATIVE 6 VOIES A DEUX POSITIONS UTILISEES COMME MODULATEUR EN CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE A L'AIDE D'UNE BOUCLE D'ECHANTILLONNAGE, DE GAUCHE A DROITE : POSITION ECHANTILLONNAGE DES COMPOSES DE LA 1 ^{ERE} DIMENSION ET POSITION DE REINJECTION DANS LA 2 ^{EME} DIMENSION [13].....	26
FIGURE 20. SCHEMA DE FONCTIONNEMENT D'UN DEANS SWITCH, DE GAUCHE A DROITE : COLLECTE DES COMPOSES PROVENANT DE LA 1 ^{ERE} DIMENSION ET REINJECTION DE CES DERNIERS DANS LA 2 ^{EME} DIMENSION [57].....	27
FIGURE 21. DE GAUCHE A DROITE : SCHEMAS REPRESENTANT LE MODULATEUR FLUIDIQUE AGILENT TECHNOLOGIES EN MODE ECHANTILLONNAGE ET EN MODE INJECTION [58].....	27
FIGURE 22. SCHEMA DE PRINCIPE DE LA VANNE OLIS PNEUMATIQUE. DE GAUCHE A DROITE : VANNE EN POSITION ECHANTILLONNAGE ET EN POSITION INJECTION [59].....	32

FIGURE 23. DE GAUCHE A DROITE : PHOTOGRAPHIES DE LA VANNE OLIS, DU BLOC DE CHAUFFE DE LA CHAMBRE DE VAPORISATION ET DE LA VANNE MONTEE SUR UN CHROMATOGRAPHE AGILENT TECHNOLOGIES 7890B	32
FIGURE 24. SCHEMA DE PRINCIPE DU PISTON REPRESENTANT LE TORE D'ÉCHANTILLONNAGE ET LA RESISTANCE ELECTRIQUE ACCOMPAGNE D'UNE PHOTOGRAPHIE DE L'ENSEMBLE	33
FIGURE 25. SCHEMA DE PRINCIPE DU BANC ANALYTIQUE LIQUIDE.....	34
FIGURE 26. RAPPORT DE L'AIRES DES PICS AVEC UNE DUREE DE CHAUFFE DE 0,2s SUR L'AIRES DES PICS AVEC UNE DUREE DE CHAUFFE DE 1,6 s EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONES	38
FIGURE 27. SUPERPOSITION DE 10 CHROMATOGRAMMES DE L'ESSENCE COMMERCIALE A INJECTEE VIA LA VANNE OLIS.....	40
FIGURE 28. VALEUR MOYENNE DU COEFFICIENT DE VARIATION OBTENUE SUR LES AIRES DES PICS POUR L'INJECTION SERINGUE ET OLIS DU NC ₅ AU NC ₁₀ ET LEUR INTERVALLE DE CONFIANCE AU DEGRE DE PROBABILITE 95 % EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONES	41
FIGURE 29. RAPPORT DES AIRES DES PICS NORMALISE PAR RAPPORT AU NC ₁₂ EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONES SUR L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	43
FIGURE 30. PHOTOGRAPHIE DE LA PIECE DEDIEE AU PASSAGE DE L'ÉCHANTILLON ET A SON REFROIDISSEMENT DANS LA VANNE OLIS	44
FIGURE 31. TEMPERATURES RELEVÉES AU NIVEAU DU PASSAGE DE L'ÉCHANTILLON EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE CONSIGNE DE LA VANNE AVEC ET SANS REFROIDISSEMENT.....	45
FIGURE 32. INFLUENCE DU REFROIDISSEMENT DU PASSAGE DE L'ÉCHANTILLON SUR LA VANNE OLIS	45
FIGURE 33. COURBES DE CALIBRATIONS OBTENUES AVEC L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS SUR LE MELANGE DE N-PARAFFINES	48
FIGURE 34. CHROMATOGRAMMES OBTENUS SUR UNE ANALYSE DE DISTILLATION SIMULEE D'UN GAZOLE AVEC L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	49
FIGURE 35. TEMPERATURE D'ÉBULLITION EN FONCTION DU POURCENTAGE DE MASSE DU PRODUIT PUR SUR L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	50
FIGURE 36. DE GAUCHE A DROITE : CHROMATOGRAMMES OBTENUS SUR LE PIC DE NC ₁₂ NON MODULE ET MODULE SUR LE MELANGE NC ₅ -NC ₁₈	52
FIGURE 37. DE GAUCHE A DROITE : CHROMATOGRAMMES 2D DE LA CHARGE OBTENUS AVEC L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	56
FIGURE 38. DE GAUCHE A DROITE : CHROMATOGRAMMES 2D DE L'EFFLUENT 1 OBTENUS AVEC L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	56
FIGURE 39. DE GAUCHE A DROITE : CHROMATOGRAMMES 2D DE L'EFFLUENT 2 OBTENUS AVEC L'INJECTION SERINGUE ET LA VANNE OLIS.....	56
FIGURE 40. CHROMATOGRAMMES 2D DE LA CHARGE OBTENUS AVEC LA VANNE OLIS ET BLOBS DES ONZE COMPOSES UTILISEES POUR LA COMPARAISON DES SYSTEMES.....	58
FIGURE 41. SCHEMA DE COUPE DE LA VANNE OLIS (LE RECTANGLE ROUGE REPRESENTÉ LA PARTIE D'INTERET POUR L'ETUDE DE SIMULATION MECANIQUE DES FLUIDES)	61
FIGURE 42. GEOMETRIE DE LA PARTIE INFERIEURE DE LA VANNE, DONNEES EN MM	61
FIGURE 43. VUE DU MAILLAGE OBTENUE VIA LE LOGICIEL POINTWISE DE LA VANNE OLIS EN MODE INJECTION (PISTON DESCENDU)	62
FIGURE 44. VUE DE LA CAO OBTENUE VIA LE LOGICIEL POINTWISE DE LA VANNE OLIS EN MODE INJECTION (PISTON DESCENDU)	62

FIGURE 45. COMPARAISON DES VECTEURS VITESSES AU NIVEAU DE LA GORGE DU SILLON DANS LE CAS D'UNE GORGE RONDE A GAUCHE ET D'UNE GORGE CARREE A DROITE	63
FIGURE 46. DE GAUCHE A DROITE : COUPE VERTICALE DE LA VANNE OLIS GORGE CARREE AVEC L'ENTREE GAZ VECTEUR NON DECALEE ET DECALEE DE 6 MM	64
FIGURE 47. CONCENTRATION DU SCALAIRE PASSIF EN FONCTION DU TEMPS A L'ENTREE DE LA COLONNE DANS LA VANNE POUR DIFFERENTES CONFIGURATIONS DE LA VANNE : GORGE CARREE ET GORGE CARREE AVEC DECALAGE DE L'ENTREE DU GAZ VECTEUR.....	65
FIGURE 48. DE GAUCHE A DROITE, MICRO-GC ATEX, EN RACK ET PORTABLE DE LA GAMME I-GRAPHX [66].....	70
FIGURE 49. PHOTOGRAPHIE DE L'INTERIEUR D'UN MODULE ANALYTIQUE D'UN MICRO-GC INFICON.....	71
FIGURE 50. PRINCIPAUX ELEMENTS QUI COMPOSENT UN MODULE DE MICRO-GC INFICON, DE GAUCHE A DROITE : REGULATEUR ELECTRONIQUE DE PRESSION, INJECTEUR MEMS, COLONNE CAPILLAIRE ET MICRO-TCD AVEC LES DIMENSIONS ASSOCIEES	71
FIGURE 51. COLONNE 3D NeSSI AVEC DES EXEMPLES DE CAPTEURS, D'ANALYSEURS ET D'OUTILS POUR LE TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON	72
FIGURE 52. SCHEMA DE PRINCIPE DU SYSTEME LTM D'AGILENT TECHNOLOGIES.....	75
FIGURE 53. SCHEMA DE PRINCIPE DU DETECTEUR FID	76
FIGURE 54. SCHEMA DU MICRO-FID DEVELOPPE PAR SRA INSTRUMENTS.....	78
FIGURE 55. PROTOTYPE OLIS-LTM-MICRO-FID.....	82
FIGURE 56. SCHEMAS ET PHOTOGRAPHIES AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB) D'UNE COLONNE REMPLIE (A) ET D'UNE COLONNE MONOLITHIQUE INORGANIQUE (B) [100]	87
FIGURE 57. PHOTOGRAPHIE REALISEE AU MEB SUR UNE COLONNE MONOLITHIQUE DE SILICE SYNTHETISEE PAR L'EQUIPE TECHNIQUES SEPARATIVES DE L'ISA.....	90
FIGURE 58. CHROMATOGRAMME DU MELANGE A SUR LA COLONNE OT A 25°C SOUS 30 BAR D'HELIUM SANS SPLIT	94
FIGURE 59. SCHEMA DU SYSTEME DE CHROMATOGRAPHIE UTILISE SUPPORTANT DES PRESSIONS DE GAZ VECTEUR JUSQU'A 60 BAR	95
FIGURE 60. CHROMATOGRAMME DU MELANGE A SUR LA COLONNE OT A 25°C SOUS 15 BAR D'HELIUM AVEC UN RAPPORT DE SPLIT DE 10	95
FIGURE 61. CHROMATOGRAMMES DU METHANE ET DE L'ETHANE DU MELANGE B A 25°C AVEC UNE PRESSION D'ECHANTILLON COMPRISE ENTRE 1 ET 8 BAR SOUS CO ₂ A 60 BAR.....	96
FIGURE 62. AIRE DU PIC DE L'ETHANE ET DU METHANE (MELANGE B) EN FONCTION DE LA PRESSION D'ECHANTILLON SOUS 60 BAR DE CO ₂ REALISE SUR LA COLONNE SiO ₂ (M3-2).....	97
FIGURE 63. CHROMATOGRAMME D'UNE INJECTION LIQUIDE REALISEE PAR LA VANNE OLIS SOUS 60 BAR D'HELIUM A 120°C SUR LA COLONNE SiO ₂ (M3-1)	98
FIGURE 64. COURBES DE VAN DEEMTER SUR L'ETHANE (MELANGE B) POUR UNE PRESSION D'ECHANTILLON DE 0,3 BAR A DIFFERENTES TEMPERATURES SOUS HELIUM (A GAUCHE) ET SOUS CO ₂ (A DROITE) SUR LA COLONNE 80-VTMS (L2-1) .	108
FIGURE 65. A : INFLUENCE DE LA NATURE DU GAZ VECTEUR SUR H _{He} /H _{CO2} A 75°C, B : INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR H _{50°C} /H _{120°C} SOUS HELIUM POUR DIFFERENTES COLONNES MONOLITHIQUE EN SILICE ET EN 80-VTMS.....	109
FIGURE 66. K _{N2} /K _{He} ET K _{CO2} /K _{He} POUR L'ETHANE DU MELANGE B (A UNE PRESSION D'ECHANTILLON DE 1 BAR) EN FONCTION DE LA DIFFERENCE DE PRESSION ΔP POUR DES TEMPERATURES DE 75°C ET DE 120°C SUR LA COLONNE 80-VTMS (L3-1).....	110

FIGURE 67. LOG(k) EN FONCTION DU NOMBRE DE CARBONES POUR DES COMPOSES COMPRIS ENTRE LE C ₁ ET LE C ₁₁ (VIA LES VANNES D'INJECTION VALCO ET OLIS, VOIR §4.2.4) A 120°C SOUS HELIUM POUR LES COLONNES SiO ₂ (M3-1) ET 80-VTMS (L3-1).....	111
FIGURE 68. CHROMATOGRAMMES DU MELANGE A A 20 BAR ET 25°C SOUS CO ₂ SUR UNE COLONNE EN SILICE (HAUT) ET EN 80-VTMS (BAS).....	113
FIGURE 69. REPRESENTATION DES DIFFERENTES MOLECULES PRESENTES DANS LES COUPES C ₃ : PROPANE, METHYLACETYLENE, PROPYLENE ET PROPADIENE.....	115
FIGURE 70. SCHEMA REPRESENTANT LA REACTION CHIMIQUE VISEE LORS DE L'HYDROGENATION SELECTIVE DES COUPES C ₃	116
FIGURE 71. CHROMATOGRAMME TYPE D'UNE ANALYSE DE COUPE C ₃ SUR UNE COLONNE ALUMINA PLOT MAPD : 50 M X 0,32 MM X 5 µM, 500 µL INJECTE A 200°C AVEC UN SPLIT DE 100 SOUS 48 CM.S ⁻¹ D'HELIUM A 50°C PENDANT 3 MINUTES PUIS 10°C.MIN ⁻¹ JUSQU'A 90°C ET ENFIN 17°C.MIN ⁻¹ JUSQU'A 200°C PENDANT 3 MINUTES, DETECTION PAR FID A 20 Hz	117
FIGURE 72. CHROMATOGRAMME D'UNE ANALYSE DE COUPE C ₃ SOUS 60 BAR D'HELIUM A 50°C SUR UNE COLONNE MONOLITHIQUE DE SILICE DE 28 CM POUR UNE PRESSION D'ECHANTILLON DE 12,5 BAR A 4,6 CM.S ⁻¹ , DETECTION FID A 100 Hz.....	117
FIGURE 73. SCHEMA REPRESENTANT LA REACTION DE DESHYDRATATION DE L'ISOBUTANOL ET LES COMPOSES DESIRES (RECTANGLE BLEU)	119
FIGURE 74. CHROMATOGRAMME TYPE DE LA PHASE GAZ D'UN PROCEDE DE DESHYDRATATION DE L'ISOBUTANOL, SUR UNE COLONNE PONA 50 M X 0,2 MM X 0,5 µM (SIGNAL ROUGE), 1 mL INJECTE A 200°C AVEC UN SPLIT DE 100 SOUS 25 CM.S ⁻¹ D'HELIUM ET UNE COLONNE ALUMINAPLOT 50 M X 0,53 MM X 10 µM (SIGNAL BLEU), 1 mL INJECTE A 200°C AVEC UN SPLIT DE 20 SOUS 22 CM.S ⁻¹ D'HELIUM, DE 35°C JUSQU'A 200°C A 5°C.MIN ⁻¹ , DETECTION PAR FID A 20 Hz.....	120
FIGURE 75. CHROMATOGRAMME D'UNE ANALYSE DE BUT-1-ENE ET D'ISOBUTENE SOUS 20 BAR D'HELIUM A 14 CM.S ⁻¹ SUR UNE COLONNE MONOLITHIQUE DE SILICE DE 28 CM POUR UNE PRESSION D'ECHANTILLON DE 0,6 BAR, DETECTION FID A 100 Hz	121
FIGURE 76. VUE ECLATEE DE LA VANNE OLIS	143
FIGURE 77. PID DU BANC ANALYTIQUE LIQUIDE.....	144
FIGURE 78. SCHEMA REPRESENTATIF DE LA COLONNE AVEC LES DEUX ZONES DE TEMPERATURE, DE GAUCHE A DROITE : ZONE PRESENTE DANS LE FOUR DE LONGUEUR L ₁ , A UNE TEMPERATURE T ₁ ET A UNE VISCOSITE H ₁ AVEC UNE PRESSION D'ENTREE P _i ET UNE PRESSION DE SORTIE P _{INTER} ET LA ZONE PRESENTE DANS LE FID DE LONGUEUR L ₂ , A UNE TEMPERATURE T ₂ ET A VISCOSITE H ₂ AVEC UNE PRESSION D'ENTREE P _{INTER} ET UNE PRESSION DE SORTIE P _o ET Z LA LONGUEUR DE LA COLONNE. ..	145

Liste des tableaux

TABLEAU 1. RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDE SUR LE MARCHE	15
TABLEAU 2. POURCENTAGE DE MASSE CORRESPONDANT A LA TEMPERATURE D'ÉBULLITION DU MELANGE EN DEGRE CELSIUS	18
TABLEAU 3. EXEMPLES D'APPLICATIONS EN CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE	22
TABLEAU 4. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES MODULATEURS CRYOGENIQUES ET FLUIDIQUES.....	28
TABLEAU 5. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS JOINTS DISPONIBLES POUR LA VANNE OLIS.....	33
TABLEAU 6. RESULTATS DES DEUX SERIES D'ANALYSE PRIS EN EXEMPLE POUR L'ÉTUDE STATISTIQUE DE COMPARAISON DE DEUX SERIES DE DONNEES	36
TABLEAU 7. CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR L'ÉTUDE SUR L'INFLUENCE DE LA DUREE DE CHAUFFE DU PISTON DE LA VANNE OLIS	37
TABLEAU 8 CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR L'ÉTUDE DE REPETABILITE.....	39
TABLEAU 9. COMPARAISON DES VALEURS DE LA MOYENNE DES COEFFICIENTS DE VARIATION OBTENUS SUR LES AIRE DES PICS ET LEURS INTERVALLES DE CONFIANCE AU DEGRE DE PROBABILITE 95 % POUR LES DEUX SYSTEMES D'INJECTION.....	40
TABLEAU 10. TEST STATISTIQUE DE COMPARAISON DES DEUX SERIES DE DONNEES AU DEGRE DE PROBABILITE 95 % SUR LA REPETABILITE DES DEUX SYSTEMES D'INJECTION	41
TABLEAU 11. TEST STATISTIQUE DE COMPARAISON DES DEUX SERIES DE DONNEES AU DEGRE DE PROBABILITE 95 % SUR L'EFFICACITE DES DEUX SYSTEMES D'INJECTION	42
TABLEAU 12. CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR L'ÉTUDE DE DISCRIMINATION.....	42
TABLEAU 13. CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR L'ANALYSE DE DISTILLATION SIMULEE D'UN PRODUIT PUR PROVENANT DE LA NORME ASTM D2887-14	48
TABLEAU 14. COMPILATION DES RESULTATS OBTENUS SUR LA DISTILLATION SIMULEE D'UN GAZOLE DE CONVERSION SUR LA VANNE OLIS ET L'INJECTION SERINGUE ET LEUR INTERVALLE DE CONFIANCE AU DEGRE DE PROBABILITE 95 %.....	50
TABLEAU 15. ÉCARTS ABSOLUS ENTRE LES DEUX SYSTEMES D'INJECTIONS ET ECARTS ACCEPTABLES DE LA NORME.....	51
TABLEAU 16. CONCENTRATION EN SOUFRE, EN AROMATIQUE (COMPRENANT LES MONO-, DI- ET TRI-AROMATIQUES) ET EN SATURES DANS LA CHARGE ET LES EFFLUENTS ANALYSES EN GC×GC – MIS A DISPOSITION PAR L'IFPEN	53
TABLEAU 17. CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR LA CHROMATOGRAPHIE BIDIMENSIONNELLE	53
TABLEAU 18. RESULTATS OBTENUS SUR LA CHARGE POUR L'INJECTION SERINGUE ET OLIS SUR LES FAMILLES DE COMPOSES.....	57
TABLEAU 19. RESULTATS OBTENUS SUR L'EFFLUENT 1 POUR L'INJECTION SERINGUE ET OLIS SUR LES FAMILLES DE COMPOSES ...	57
TABLEAU 20. RESULTATS OBTENUS SUR L'EFFLUENT 2 POUR L'INJECTION SERINGUE ET OLIS SUR LES FAMILLES DE COMPOSES ...	57
TABLEAU 21. RESULTATS OBTENUS SUR LA CHARGE POUR L'INJECTION SERINGUE ET OLIS SUR LES ONZE COMPOSES COUVRANT L'ENSEMBLE DU CHROMATOGRAMME.....	59
TABLEAU 22. RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES VANNES D'INJECTION DE LIQUIDE SUR LE MARCHE	67
TABLEAU 23. CARACTERISTIQUES DE MICRO-GC ACTUELLEMENT COMMERCIALISES	74
TABLEAU 24. CONDITIONS ANALYTIQUES DU SYSTEME CHROMATOGRAPHIQUE POUR L'ÉVALUATION DU MICRO-FID.....	79
TABLEAU 25. COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES SUR L'AIRES DES PICS ET LE BRUIT DE FOND ENTRE LES DETECTEURS FID ET MICRO-FID.....	80
TABLEAU 26. RECAPITULATIF DES MEILLEURES PERFORMANCES ATTEINTES FID, MICRO-FID.....	81

TABLEAU 27. RECAPITULATIF DES DIFFERENTS PROBLEMES RENCONTRES SUR LE SYSTEME.....	84
TABLEAU 28. GEOMETRIE ET PERFORMANCE DES COLONNES MONOLITHIQUES EN SILICE ET EN 80-VTMS UTILISEES POUR L'ETUDE	92
TABLEAU 29. INDICES DE RETENTION DE KOVATS POUR PLUSIEURS COMPOSES RETENUS SUR LES COLONNES SiO_2 (M3-1) AND 80-VTMS (L3-1) A 120°C ET SOUS HELIUM	112
TABLEAU 30. CORRESPONDANCES DES TEMPS DE RETENTION DES N-PARAFFINES AUX TEMPERATURES D'EBULLITIONS DE LA COURBE DE CALIBRATION	143

Annexes

Annexes

Correspondance des temps de rétention des *n*-paraffines aux températures d'ébullition de la courbe de calibration

nCx	Température d'ébullition /°C	Temps de rétention /min
nC ₆	69	0,74
nC ₇	98	1,23
nC ₈	126	1,92
nC ₉	151	2,70
nC ₁₀	174	3,49
nC ₁₁	196	4,26
nC ₁₂	216	4,98
nC ₁₄	254	6,31
nC ₁₆	287	7,50
nC ₁₈	316	8,57
nC ₂₀	344	9,54
nC ₂₄	391	11,24
nC ₂₈	431	12,71
nC ₃₂	466	13,98
nC ₃₆	496	15,11
nC ₄₀	522	16,16
nC ₄₄	545	17,71

Tableau 30. Correspondances des temps de rétention des *n*-paraffines aux températures d'ébullitions de la courbe de calibration

Vue éclatée de la vanne OLIS

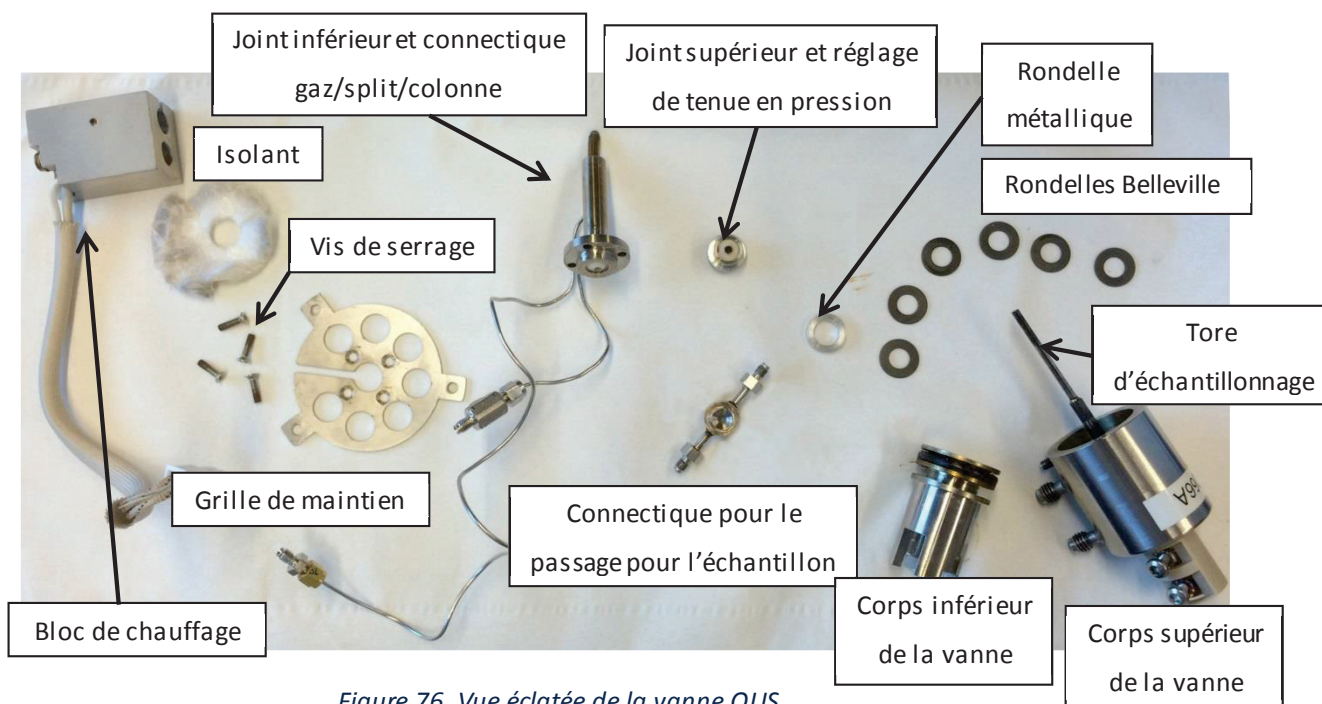


Figure 76. Vue éclatée de la vanne OLIS

PID du banc analytique liquide

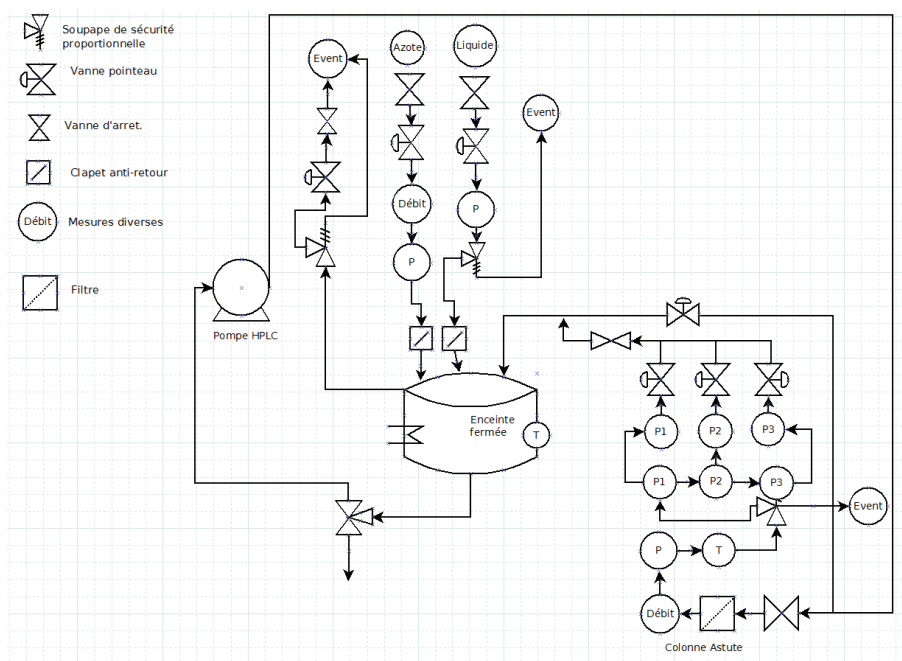


Figure 77. PID du banc analytique liquide

Produits chimiques utilisés dans la partie 2 : Développement instrumental: la vanne OLIS, On-line Liquid Injection System

Les mélanges ASTM D2887 Quantitative Calibration Mix provenant de chez Sigma Aldrich (France) sont exprimés en pourcentage masse et sont composés de : n-heptane 6,47 %, n-octane 8,54 %, n-nonane 8,50 %, n-decane 12,84 %, n-undecane 12,78 %, n-dodecane 12,78 %, n-tetradecane 12,54 %, n-hexadecane 10,63 %, n-octadecane 5,33 %, n-eicosane 2,13 %, n-tetracosane 2,13 %, n-octacosane 1,07 %, n-dotriacontane 1,07 %, n-hexatriacontane 1,07 %, n-tetracontane 1,07 %, n-tetratetracontane 1,07 %).

Le mélange nC_5 - nC_{18} provient de chez Agilent Technologies est exprimé en pourcentage masse et composé de : n-pentane 8,83 %, n-hexane 4,65 %, n-heptane 4,83 %, n-octane 4,97 %, n-nonane 5,06 %, n-decane 10,3 %, n-undecane 5,23 %, n-dodecane 21,1 %, n-tetradecane 10,8 %, n-pentadecane 5,42 %, n-hexadecane 10,9 %, n-heptadecane 5,47 %, n-octadecane 2,42 %.

Calcul de la pression intermédiaire dans une colonne courte utilisée en chromatographie en phase gazeuse

Les colonnes courtes utilisées en chromatographie en phase gazeuse conventionnelle sont soumises à des conditions de température différentes. Une partie de la colonne est située dans le four tandis qu'une longueur voisine de 7 cm se trouve dans le FID qui fonctionne à une température minimale de 160°C. Ainsi la **Figure 78** schématise la colonne avec deux zones de températures: le four (1) et le FID (2).

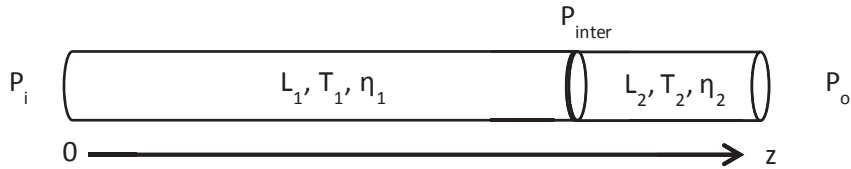


Figure 78. Schéma représentatif de la colonne avec les deux zones de température, de gauche à droite : zone présente dans le four de longueur L_1 , à une température T_1 et à une viscosité η_1 avec une pression d'entrée P_i et une pression de sortie P_{inter} et la zone présente dans le FID de longueur L_2 , à une température T_2 et à viscosité η_2 avec une pression d'entrée P_{inter} et une pression de sortie P_o et z la longueur de la colonne.

La loi de Darcy qui exprime l'écoulement dans un milieu poreux par l'expression : $\left(\frac{dP}{dz} = B_0 \cdot \mu \cdot u\right)$ a été utilisée pour le calcul de la pression à une valeur de z donnée. Une relation simple de flux massique exprimée par $(F = \rho S \cdot u \cdot \varepsilon)$ permet d'exprimer la vitesse du gaz vecteur par $\left(u = \frac{FRT}{PMS\varepsilon}\right)$ et peut ensuite être utilisée pour résoudre l'équation de Darcy, ce qui conduit à la **relation 1**.

$$\frac{dP}{dz} = B_0 \cdot \mu \cdot \frac{F \cdot R \cdot T}{P \cdot M \cdot S \cdot \varepsilon} \Leftrightarrow P \cdot dP = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu \cdot T \, dz \Leftrightarrow P \cdot dP = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu \cdot T \, dz \quad (1)$$

Cette relation est valable entre deux zones. Elle pourra être écrite pour la zone de chauffe du four (**relation 2**), et la zone de chauffe du FID (**relation 3**).

$$\left[\frac{1}{2}P^2\right]_{P_{inter}}^{P_i} = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu_1 \cdot T_1 \cdot L_1 \Leftrightarrow \frac{1}{2}[P_i^2 - P_{inter}^2] = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu_1 \cdot T_1 \cdot L_1 \quad (2)$$

$$\left[\frac{1}{2}P^2\right]_{P_o}^{P_{inter}} = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu_2 \cdot T_2 \cdot L_2 \Leftrightarrow \frac{1}{2}[P_{inter}^2 - P_o^2] = \frac{B_0 \cdot F \cdot R}{S \cdot \varepsilon \cdot M} \mu_2 \cdot T_2 \cdot L_2 \quad (3)$$

Grâce à ces deux équations on peut obtenir la **relation 4**, permettant de déterminer la pression intermédiaire à l'entrée du FID donnée par la **relation 5**.

$$\frac{[P_i^2 - P_{inter}^2]}{[P_{inter}^2 - P_o^2]} = \frac{\mu_1 \cdot T_1 \cdot L_1}{\mu_2 \cdot T_2 \cdot L_2} \quad (4)$$

$$P_{inter} = \sqrt{\frac{P_i^2 + Q P_o^2}{Q + 1}} \quad \text{Avec} \quad Q = \frac{\mu_1 \cdot T_1 \cdot L_1}{\mu_2 \cdot T_2 \cdot L_2} \quad (5)$$

Adrien MANIQUET¹*, Ronan COZIC², Jérôme RANDON³, Franck BACO-ANTONIALI¹

Les vannes d'injection de liquide en chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse en ligne

RÉSUMÉ

L'optimisation et le suivi des unités industrielles est un réel défi pour l'industrie de la chimie, de la pétrochimie et de l'énergie. En effet, un meilleur contrôle du procédé assure un produit final conforme aux spécifications et aux exigences de qualité attendues et permet également de maîtriser les coûts, d'assurer une productivité constante, et de contrôler les risques associés. Dans ce contexte, l'injection de liquide en ligne pour la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une réelle problématique industrielle pour déployer ce type d'analyseurs, connus par ailleurs au laboratoire pour leurs grandes robustesse et performances. Des solutions sont régulièrement développées et, dans cet article, différentes vannes d'injection de liquide en ligne (VIL) dédiées à la chromatographie en phase gazeuse (CPG) sont présentées ainsi que leurs différentes performances analytiques.

MOTS-CLÉS

Chromatographie en phase gazeuse - vanne d'injection de liquide - VIL - analyse en ligne - procédés - matrices liquides

Liquid injection valves for gas chromatography during on-line process analysis

SUMMARY

The optimization and monitoring of industrial units is a real challenge for the chemical, petrochemical and energy industries. Indeed, better process control ensures a final product that meets specifications, expected quality requirements and also helps control costs, ensures consistent productivity and limits associated risks. In this context, the on-line liquid injection for gas chromatography (GC) is a real industrial challenge for deploying this kind of analyzers, known besides for their great robustness and performance in the laboratory. New solutions are developed regularly and, in this article, various on-line liquid injection valves dedicated to GC are shown as well as their different analytical performance.

KEYWORDS

Gas chromatography - liquid injection valve - on-line analysis - process-liquid matrices

1 - Introduction

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) moderne a été développée au milieu du 20^{ème} siècle (1) et est devenue une des techniques analytiques les plus importantes et les plus répandues dans le domaine de la chimie et de la biochimie. C'est aujourd'hui une méthode de référence de contrôle qualité dans de nombreuses industries, que ce soit en laboratoire délocalisé ou dédié au contrôle du procédé et implanté sur un pilote industriel. En effet, l'analyse des flux en milieu industriel renseigne sur la composition du produit concerné, indispensable pour savoir si cette dernière est conforme aux besoins définis. L'analyse en ligne permet de réduire le

taux de produits non conformes ou en dehors des spécifications attendues. Des analyses rapides à différents points critiques du procédé permettent donc un meilleur contrôle de celui-ci, ce qui contribue à diminuer la consommation des utilités (eau, gaz, électricité) et un meilleur rendement. De plus, une unité pilote sous contrôle a un impact positif sur l'environnement car elle réduit les rejets liquides et gazeux. L'analyse en ligne limite également les erreurs induites lors de l'introduction de l'échantillon, et permet ainsi d'être plus représentative de l'échantillon examiné. En effet, en raison de l'absence de prélèvement et de transport, les analyses sont effectuées dans les mêmes conditions de pression et de température que sur le procédé.

¹ IDEEL – Industrial Analysis – Rond-point de l'Échangeur de Solaize - 69360 Solaize

² SRA Instruments - 210 rue des Sources - 69280 Marcy l'Etoile

³ Institute of Analytical Sciences - 5 rue de la Doua - 69001 Villeurbanne

* Pour correspondance : adrien.manique@ideel-factory.fr

Si l'analyse en ligne de la phase gazeuse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ne pose en général pas de problème et se fait par l'intermédiaire de blocs de vannes à gaz de type Valco (2), (3), la fraction liquide, quant à elle, est souvent collectée et analysée en laboratoire délocalisé (Off-line). Les fractions liquide et gazeuse sont donc mesurées séparément puis les données recombinaées pour connaître la composition totale du mélange. Cette procédure pose plusieurs problèmes qui mènent à des erreurs de quantification du mélange comme par exemple le dégazage des gaz dissous dans le mélange lors du prélèvement (4).

Au laboratoire, la méthode de référence pour l'injection des liquides dans un chromatographe est l'injection seringue, qui est le plus souvent automatisée. En effet, la vaporisation de l'échantillon doit être la plus rapide possible, voire instantanée (dite « flash », qui désigne la vaporisation immédiate de la totalité de l'échantillon) et homogène, de façon à éviter un élargissement des pics et la discrimination entre composés lourds et légers. Outre cette difficulté, une très faible quantité de produit doit être injectée dans une colonne capillaire (100 fois moins que dans une colonne remplie) pour ne pas surcharger

la colonne. Ces deux contraintes ont naturellement conduit à l'utilisation des injecteurs avec diviseur (*split/splitless* ou *S/SL*) censés diviser l'échantillon sans discrimination, c'est-à-dire de façon à avoir en tête de colonne un échantillon gazeux représentatif de l'échantillon liquide. L'injection seringue a aussi d'autres contraintes : elle est limitée en pression et ne convient pas pour l'injection de matrices très volatiles (5). Finalement, une injection mal réalisée peut affecter l'efficacité du système séparatif et par conséquent la qualité de la séparation (6).

II - Les différents systèmes d'injection de liquide

Plusieurs constructeurs ou équipes de recherche ont développé des systèmes d'injection de liquide destinés à l'analyse en ligne par CPG : les vannes Valco (VICI), HPLI (Agilent Technologies), ROLSI (Armines), Siemens, ABB, PLIS et HPLIS (Transcendent) et OLIS (SRA Instruments). Les caractéristiques techniques des différentes vannes sont présentées dans le tableau I.

Deux critères de comparaison qualitatifs pour l'évaluation de ces différentes vannes ont été retenus : la non-discrimination à l'injection (la

Tableau I
Caractéristiques des différentes vannes d'injection de liquide

Vanne	Volume d'échantillonnage (µL)	Pression maximale d'échantillonnage		Température maximale de l'échantillon (°C)	Température de chauffage maximale de la vanne (°C)	Limitation en nombre de carbones et en température d'ébullition	Vaporisation flash	Référence associée
		Psi	bar					
VICI Valco Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC10 ($T_{eb}=174^{\circ}\text{C}$)	Non	(7) (10) (4)
VICI Valco, vaporisation aval Vanne liquide	0,06 à 2 (boucle interne)	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC15 ($T_{eb}=271^{\circ}\text{C}$)	Non	(5)
VICI Valco, vaporisation amont Vanne à gaz	0,06 à 2 (boucle interne)	1000	68	174	Pas de chauffage intégré	nC10 ($T_{eb}=174^{\circ}\text{C}$)	Non	(5)
HPLI, Agilent Technologies	0,06	5000	344	75	Pas de chauffage intégré	nC15 ($T_{eb}=271^{\circ}\text{C}$)	Non	(11) (12)
ROLSI, Mines ParisTech et Armines	Volume variable : dépendant de la pression et de la température	14500	1000	600	300	nC26 ($T_{eb}=412^{\circ}\text{C}$)	Non	(13) (15)
Siemens	0,1 à 9,5	870	60	150	350	nC30 ($T_{eb}=449^{\circ}\text{C}$)	Non	(5) (16) (17)
ABB	0,035 à 1	435	30	200	430	nC28 ($T_{eb}=431^{\circ}\text{C}$)	Non	(18)
HPLIS, Transcendent	0,06 à 2	1160	80	non connu	350	nC40+ ($T_{eb}=522^{\circ}\text{C}$)	Oui	(6) (19) (20)
OLIS, SRA Instruments	0,09 à 0,36	940	65	non connu	350	nC40+ ($T_{eb}=522^{\circ}\text{C}$)	Oui	(21)

composition qui arrive en tête de colonne doit être identique à celle injectée) et la rapidité de l'injection (vaporisation et transfert en tête de colonne).

1. Les vannes Valco

1.1. À usage classique

Les vannes Valco, fabriquées par la société VICI peuvent être installées en amont de l'injecteur du chromatographe et chauffées à température constante. Elles fonctionnent sur la base d'un système à deux positions (*Figure 1*) :

- En position échantillonnage, le fluide circule dans la boucle pendant que le gaz vecteur alimente la colonne de façon continue ;
- En position injection, après que la vanne ait pivoté d'un sixième de tour (pour une vanne 6 voies), le gaz vecteur balaie la boucle d'échantillonnage et entraîne l'échantillon vers la colonne.

Ce type de vanne est très largement installé comme système d'injection de gaz sur les appareils de CPG en ligne (8), (9). Dans le domaine des liquides, ce type de système est utilisé sans injecteur diviseur et la totalité du produit, dans la mesure où il est vaporisable et vaporisé, est introduit en tête de colonne (utilisation de colonne remplie). Des analyses de suivi d'une synthèse de méthyl tert-butyl éther ont par exemple été réalisées sous une pression de 20 bar à l'aide d'une vanne avec un volume de boucle d'échantillonnage de 0,1 μL sur une colonne remplie (10). Les écarts-type relatifs (RSD) obtenus sur l'aire du pic du 2-méthylpropène étaient inférieurs à 0,1 %. Pour l'analyse de nC6 à nC10 ($T_{\text{éb}} = 174^\circ\text{C}$) sur une colonne capillaire, une vanne Valco avec une boucle d'échantillonnage de 0,05 μL sous 50 bar et 100°C a été connectée via un capillaire à un injecteur S/SL d'un chromatographe. Les essais ont montré qu'un temps d'injection (temps pendant lequel la vanne est laissée en position injection) trop long élargit les pics et un temps trop court conduit à de la discrimination et donc une perte d'information. La superposition de deux

chromatogrammes respectivement obtenus par l'intermédiaire d'une injection seringue et grâce à ce type de vanne ne montre pas de différence significative (4).

Dans les deux cas, la haute pression du système a permis d'améliorer l'homogénéisation du mélange afin d'assurer la représentativité de l'analyse et éviter la discrimination. Ce système de vanne pour l'injection des liquides est donc approprié pour l'analyse de composés volatils légers sous pression.

1.2. Usage avec un module de vaporisation extérieur en aval de la vanne (5)

Lors de l'utilisation d'un module de vaporisation extérieur en aval de la vanne, l'échantillon liquide est apporté via une vanne puis transféré dans un vaporiseur lui-même connecté à un injecteur S/SL (*Figure 2*).

Avec ce montage, l'échantillon reste dans un premier temps sous pression afin de le maintenir en phase liquide. L'échantillon est ensuite entraîné par le gaz vecteur dans un tube de vaporisation maintenu à 250°C avant d'atteindre l'injecteur S/SL. Ce système laisse l'injecteur accessible pour une injection seringue (utile dans le cas de comparaison/validation du système).

Au-delà du nC15 ($T_{\text{éb}} = 271^\circ\text{C}$) la vaporisation de l'échantillon n'est pas assez rapide, il y a présence de discrimination à l'injection et un élargissement des pics est observé.

1.3. Usage avec un module de vaporisation extérieur en amont de la vanne (5)

Lors de l'utilisation d'un module de vaporisation extérieur en amont de la vanne (*Figure 3*), l'échantillon est vaporisé en continu (à 275°C) avant d'être traité comme un gaz par une vanne d'injection gaz classique (Valco 6 voies avec une boucle d'échantillonnage externe). La vanne de restriction et la mise à l'évent permettent l'échantillonnage à pression atmosphérique.

Ce système est simple à mettre en œuvre, et permet de prélever directement dans le réacteur. Il permet des analyses jusqu'au nC10 ($T_{\text{éb}} = 174^\circ\text{C}$), car au-delà la vaporisation n'est pas assez rapide

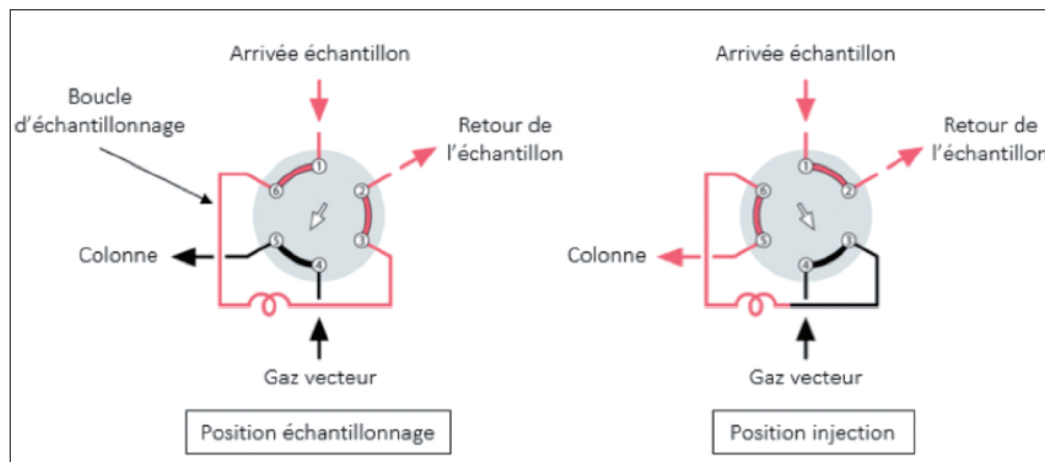


Figure 1
Schéma de
fonctionnement
d'une vanne Valco 6
voies en mode
échantillonnage
et en mode
injection - ©VICI®
Valco Instruments
Company Inc.,
reproduit avec
permission (7)

et la discrimination est importante. Cette configuration montre que la vaporisation de l'effluent en amont de la vanne ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats comparativement à une vaporisation en aval de la vanne.

2. La vanne HPLI : High Pressurised Liquid Injector (Agilent Technologies)

La vanne HPLI commercialisée par la société Agilent Technologies est une vanne rotative 4 voies avec une boucle d'échantillonnage interne à volume fixe de 0,06 μL (Figure 4). Cette vanne est directement montée sur l'injecteur S/SL d'un chromatographe. La vanne n'étant pas chauffée l'échantillon est transporté liquide jusqu'à l'injecteur (l'échantillonnage peut se faire jusqu'à 350 bar et 75 °C) et l'échantillon se vaporise dans l'injecteur du chromatographe. Le débit de gaz auxiliaire doit être assez important (débit réglable entre 50 mL/min et 200 mL/min) afin d'obtenir des pics symétriques et minimiser leur élargissement (11), mais injecté se trouve alors fortement dilué (11), (12). Sur un mélange de n-paraffines (nC8 à nC16), l'écart-type relatif (RSD) obtenu sur les aires est inférieur à 2 % avec une actuation manuelle et inférieur à 0,5 % avec une actuation électrique sur des alkyl mercaptans (12). En comparaison avec une injection seringue sur une analyse de n-paraffines (nC5-nC18), il n'y a pas de différence significative sur les aires des pics jusqu'au nC14. Ce système est donc adapté à des analyses jusqu'au nC16 ($T_{eb}=287\text{ }^{\circ}\text{C}$) puisqu'à partir de cet analyte une perte de signal de l'ordre de 10 % est observée sur les aires, ainsi qu'un léger effet mémoire de l'ordre de 0,5 %.

3. L'échantillonneur-injecteur ROLSI : Rapid On-Line Sampling Injector

L'échantillonneur-injecteur ROLSI a été développé par l'Ecole des Mines ParisTech et Armines (Figure 5). Il est conçu pour fonctionner avec une large gamme de produits (corrosifs, dangereux et toxiques), dans une gamme de température allant de la cryogénie à la haute température (600 °C) et haute pression (1 000 bar). Le corps de chauffe est intégré dans l'échantillonneur et ne génère pas de volume mort. Le gaz vecteur traverse de part en part la vanne et l'extrémité du capillaire de prélèvement est affleurant au flux d'analytes. Cette extrémité est obstruée par une pièce métallique reliée à un noyau de fer doux d'un électroaimant. Lorsque l'électroaimant s'actionne, une fuite vers le gaz vecteur est créée, permettant ainsi le prélèvement de l'échantillon. La mise sous tension de l'électroaimant et en conséquence son temps d'ouverture sont contrôlés avec précision (de 50 millisecondes à plusieurs secondes). La quantité prélevée est donc dépendante du temps d'ouverture et proportionnelle à la pression du flux d'analytes. L'échantillon est ensuite transporté

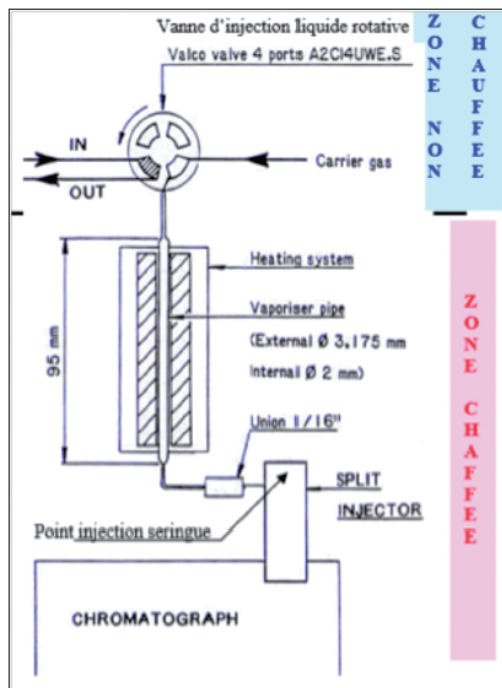


Figure 2
Schéma de fonctionnement d'un montage avec un vaporiseur en aval d'une vanne Valco - ©IFPEN, reproduit avec permission (5)

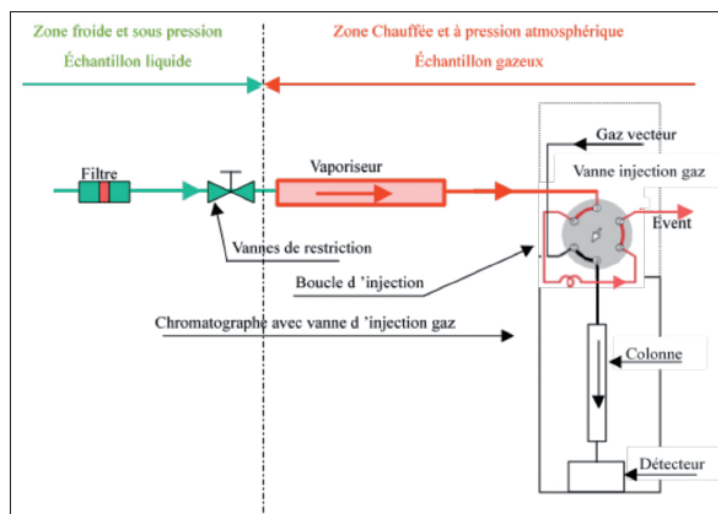


Figure 3
Schéma de fonctionnement d'un montage avec un vaporiseur en amont d'une vanne Valco - ©IFPEN, reproduit avec permission (5)

par le gaz vecteur jusqu'en tête de colonne par une ligne de transfert chauffée (13).

Cet injecteur peut être actionné plusieurs millions de fois sans maintenance, il est également compatible NeSSI (*New Sampling Sensor Initiative* pour un équipement d'échantillonnage miniature et modulaire intégré au procédé sur lequel des analyseurs miniaturisés sont connectés en direct) et labélisée ATEX (*Atmosphere Explosive*, ce qui signifie que cette vanne peut être utilisée dans des zones à risque).

La longueur de la ligne de transfert entre la vanne et la colonne n'est pas négligeable (longueur variable, du procédé jusqu'à l'entrée de l'analyseur) et il existe un risque d'adsorption en cas de points froids. De plus, la vaporisation des analytes liquides n'est pas instantanée. Cet

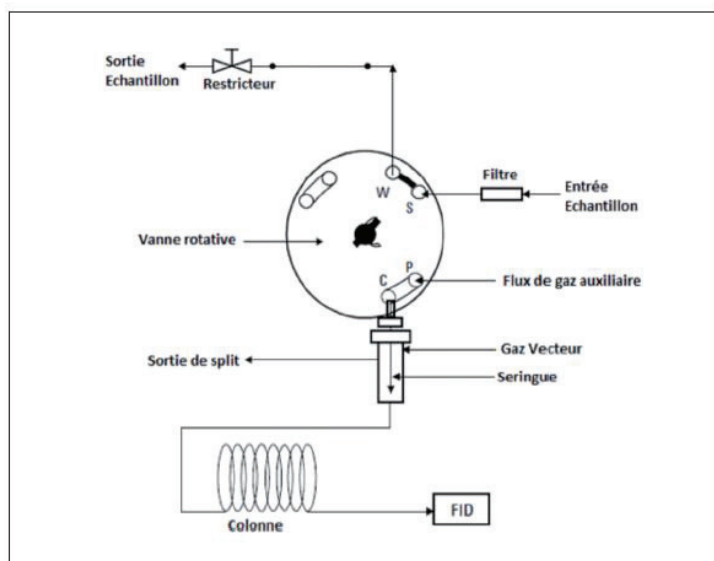


Figure 4
Schéma de principe
de la vanne
HPLI d'Agilent
Technologies
- ©Agilent
Technologies,
reproduit avec
permission (11)

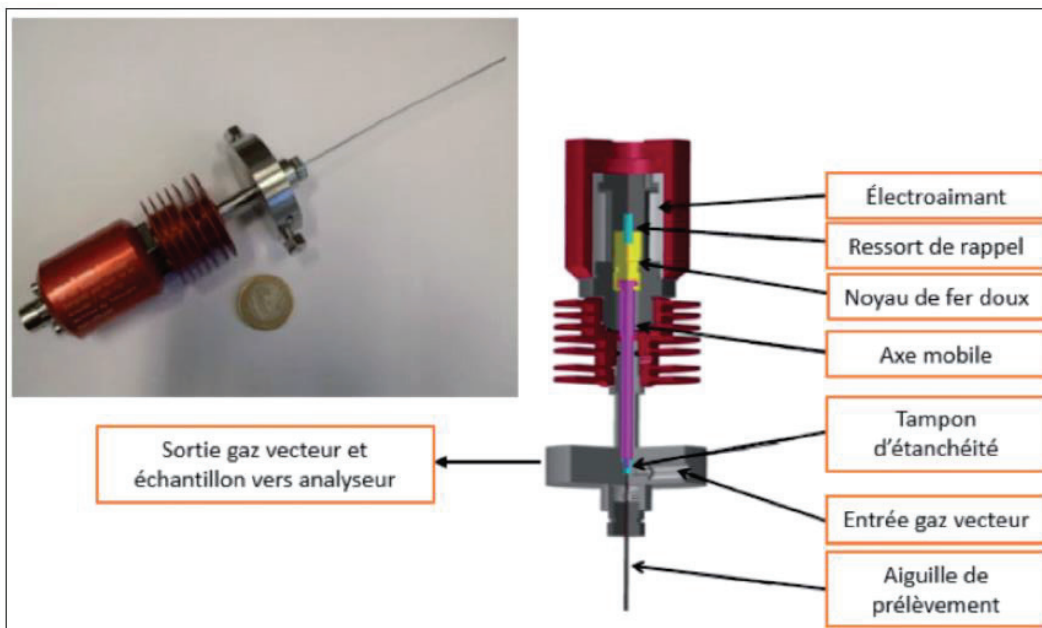
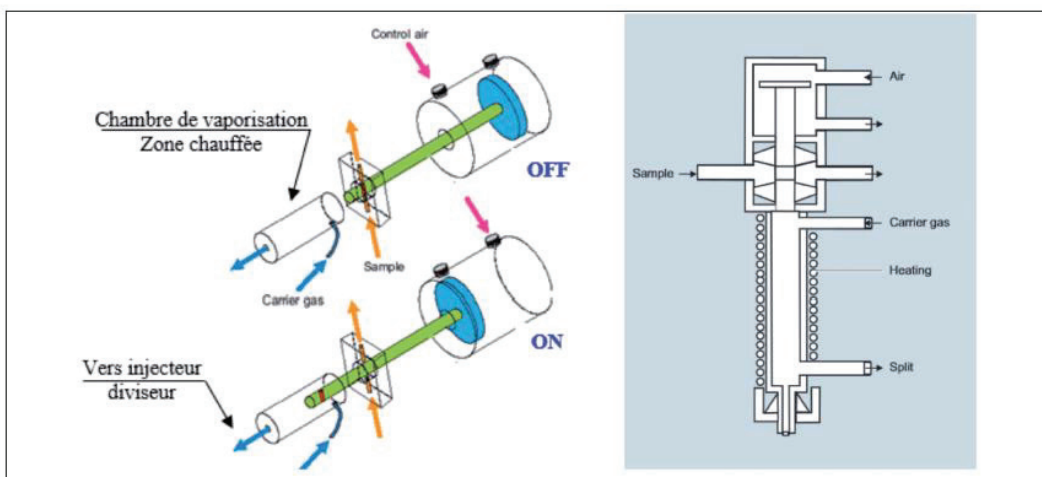


Figure 5
Photographie et
schéma de principe
de la vanne ROLSI IV
- © Mines ParisTech/
Armines et Industrie
& Technologies,
reproduit avec
permission (14)
© YlaneMalicet,
reproduit avec
permission (15)

Figure 6
Schéma de principe
de l'injection de la
vanne Siemens IV - ©
Siemens, reproduit
avec permission (16),
(17)



injecteur permet des analyses sans discrimination jusqu'au nC16 ($T_{eb}=287\text{ °C}$) avec l'utilisation de la ligne de transfert et jusqu'au nC26 ($T_{eb}=412\text{ °C}$) lorsque la vanne est montée directement sur le chromatographe (sans l'utilisation de la ligne de transfert) (15).

4. La vanne d'injection de liquide Siemens

La vanne Siemens est une vanne à piston. Le piston est traversé de part en part par un canal dont le volume peut être variable et ajusté lors de sa fabrication. C'est dans ce canal que l'échantillon liquide va circuler en position échantillonnage (Figure 6) (16).

Lorsque le piston passe en mode injection (via une actuation pneumatique), l'échantillon liquide est transféré dans la chambre de vaporisation de la vanne (zone chauffée), puis entraîné par le gaz vecteur directement vers la colonne de séparation

par l'intermédiaire d'un diviseur de débit. La pression maximale supportée par la vanne est limitée à 60 bar en raison d'une utilisation de joints toriques. Cette vanne permet des analyses en ligne jusqu'au nC30 ($T_{eb}=449\text{ }^{\circ}\text{C}$) avec des performances similaires à l'injection seringue (5), avec l'avantage d'être adaptée à des liquides sous pression.

5. La vanne ABB

La vanne ABB (Figure 7), fonctionne sur le même principe que la vanne Siemens à la différence que le sillon permettant l'échantillonnage est un tore à la circonférence du piston (volume ajustable par construction). Elle intègre également un diviseur de flux (*split*) pour pouvoir fonctionner en injection directe sur une colonne capillaire. Elle possède une tenue de 30 bar et de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ au niveau de l'échantillon. Le corps de chauffe permet une température maximale de vaporisation de $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondant à une analyse au moins possible jusqu'au nC28 ($T_{eb}=431\text{ }^{\circ}\text{C}$). Un système de refroidissement du système est également disponible en option afin d'éviter la discrimination des coupes légères (18).

6. Les vannes Transcendent : PLIS et HPLIS

Les vannes PLIS (*Pressurised Liquid Injection System*) et HPLIS (*Heated Pressurised Liquid*

Injection System) sont développées par la société Transcendent (Canada). Ces vannes sont prévues pour l'injection d'échantillons liquides à haut point d'ébullition, en vue d'analyse sur un chromatographe équipé d'un injecteur S/SL. Elles possèdent un faible volume mort et nécessitent une maintenance limitée. Ces vannes à piston fonctionnent sur le même principe que la vanne ABB et Siemens mais sans intégrer de split. Toutefois le modèle HPLIS se différencie par un système de chauffage au niveau du sillon (tore) sur la tige métallique micro-usinée (également appelé *stem*) toujours actionnable via un système pneumatique (Figure 8). Le système de chauffage sur le sillon est assuré par une résistance électrique qui peut atteindre de façon quasi immédiate une température de l'ordre de $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ lors de l'étape d'injection. Cette vitesse de montée à haute température assure une vaporisation rapide de l'échantillon. L'échantillon vaporisé est transporté jusque dans l'injecteur du chromatographe puis dans la colonne analytique. La vanne peut fonctionner jusqu'à 80 bar et $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ (19).

D'après les différentes expérimentations menées sur cette vanne (6), il n'y a pas de perte de résolution en comparaison avec l'injection seringue. La vanne permet de réaliser des analyses jusqu'au nC40+ ($T_{eb}=522\text{ }^{\circ}\text{C}$). Des études ont montré que la vanne HPLIS permettait d'être plus sensible que la vanne PLIS (modèle sans résistance

Figure 7

Schéma de principe de la vanne ABB - ©ABB, reproduit avec permission (18)

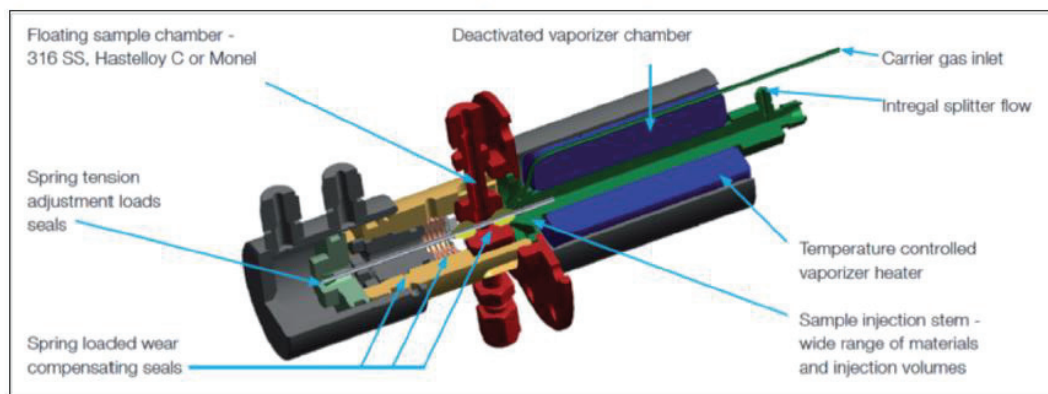
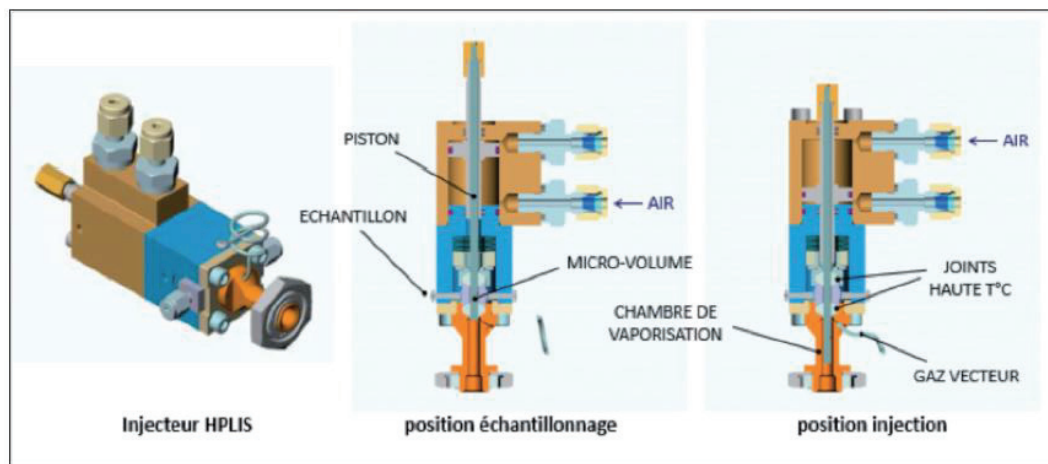


Figure 8

Vanne HPLIS, de gauche à droite : dessin de la vanne, schéma de la vanne en mode échantillonnage, et schéma de la vanne en mode injection - ©Transcendent Enterprises Inc., reproduit avec permission (19)



électrique) grâce au système de chauffage rapide sur le *stem*, et de pouvoir analyser des composés plus lourds (20). Des chromatogrammes obtenus sur une analyse d'essence spéciale montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux systèmes d'injections. La vanne HPLIS a permis l'analyse en ligne des xylènes (ortho, méta, para) avec un RSD < 0,4 %, pour 10 échantillons, avec une excellente quantification et sans perte de résolution.

7. La vanne OLIS : On-line Liquid Injection System

La vanne OLIS a été développée par la société SRA Instruments (France). Elle associe les différentes fonctionnalités de la vanne HPLIS : chambre de vaporisation, chauffage du *stem* (400 °C obtenus de façon quasi immédiate) et de la vanne ABB/Siemens : *split* intégré, permettant d'injecter directement dans des colonnes capillaires, et refroidissement de la vanne afin d'éviter la vaporisation des composés légers lors du passage de l'échantillon dans la vanne (21).

Les différents essais sur des mélanges de n-paraffines montrent que la vanne permet de réaliser des analyses jusqu'au nC40+ ($T_{eb}=522\text{ °C}$) sans discrimination. L'intégration du *split* et sa taille réduite en font une bonne candidate pour la miniaturisation des systèmes : elle pourra être associée à des micro-GC, pour permettre l'analyse de liquides en ligne sur ces derniers. Une version avec un actuateur électrique est en cours de développement.

III - Conclusion

L'analyse en ligne des liquides sur la CPG évitant ainsi tout prélèvement de l'échantillon et permettant d'effectuer une analyse représentative des conditions de pression et de température du procédé est une réelle problématique de l'industrie. Afin d'y répondre, des vannes d'injections de liquide sont développées et commercialisées. En terme de performances analytiques, ces vannes tentent de se rapprocher le plus possible de l'injection seringue qui est actuellement la technique de référence en CPG pour l'injection des liquides au laboratoire. Le choix de la technologie de la vanne doit être adapté en fonction du procédé, de son environnement et des composés d'intérêts de la matrice. En effet, la discrimination générée par la vanne lors de l'étape d'injection ne doit pas affecter les composés d'intérêts. Pour des composés légers, la température de chauffe de la vanne ne doit pas dépasser leurs températures de vaporisation (sauf dans le cas d'un système de refroidissement présent sur la vanne) et actuellement les vannes les plus performantes ne permettent pas d'injecter des composés plus lourds que le nC40.

Le développement de ce type de vannes pourra permettre à terme une utilisation sur des modules de micro-GC, qui ne sont pas compatibles avec des liquides. En effet, afin de ne pas rendre inutilisable la partie MEMS (Microsystème électromécanique) de l'injecteur de ces micro-GC, l'échantillon injecté doit impérativement être à l'état gazeux.

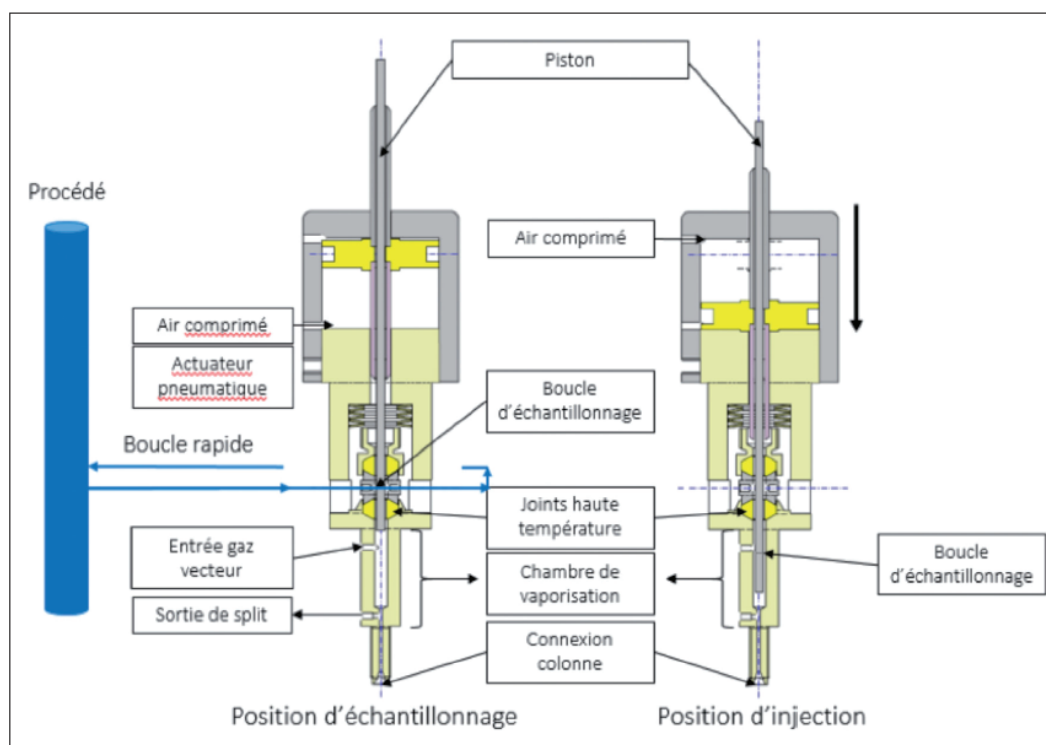


Figure 9
Schéma de principe
de la vanne OLIS.
De gauche à
droite : en position
échantillonnage et
position injection
-©SRA Instruments,
reproduit avec
permission (21)

REFERENCES

- (1) JAMES A. T., MARTIN A. J. P., Gas-liquid partition chromatography; the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid, *Biochem. J.*, 1952, vol. 50, no. 5, pp. 679–690
- (2) GLAJCH R. A. and SCHUNN K. L., Rapid On-Line Analysis of Low Molecular Weight Hydrocarbons Using Glass Capillary Gas Chromatography, *J. High Resolut. Chromatogr. Chromatogr. Commun.*, 1981, vol. 4, pp. 333–336
- (3) DIERICKX J. L., PLEHIERS P. M., and FROMENT G. F., On-line gas chromatographic analysis of hydrocarbon effluents: Calibration factors and their correlation, *J. Chromatogr. A*, 1986, vol. 362, pp. 155–174,
- (4) ZHAO J., WANG H., and GUAN Y., On-line introduction of high-pressure gas-liquid sample for capillary gas chromatographic analysis, *J. Chromatogr. A*, 2004, vol. 1045, no. 1–2, pp. 23–28
- (5) BACO-ANTONIALI F., CHEVALIER A., and FUNKE A. S., Documentation interne IFP Énergies nouvelles : L'injection des liquides en GC, 2004
- (6) BACO-ANTONIALI F., On-line analysis of petroleum liquid products using Heated Pressure Liquid Injection System (HPLIS) with capillary gas chromatography Introduction, *IFPAC*, 2011
- (7) Valco Instruments Company Incorporated, <http://www.vici.com>
- (8) WESSELS J. C. M. and DOOPER R. P. M., Switching valve for glass capillary gas chromatography, *Journal of Chromatography*, 1983, vol. 219, pp. 349–355
- (9) GROSS G. M., PRAZEN B. J., GRATE J. W., SYNOVEC R. E., High-speed gas chromatography using synchronized dual-valve injection, *Anal. Chem.*, 2004, vol. 76, no. 13, pp. 3517–3524
- (10) MARSMAN J. H., PANNEMAN H. J., BEENACKERS A. A. C. M., Automatic on-line pressurized liquid injection in gas chromatography, *J. Chromatogr.*, 1989, vol. 3, no. 483, pp. 111–120
- (11) FIROR R. L., ZOU N., High-Pressure Liquid Injection Device for the Agilent 7890A and 6890 Series Gas Chromatographs, Documentation Agilent Technologies, 2008
- (12) LUONG J., GRAS R., FIROR R., SIEBEN L., WINNIFORD B., and CORTES H., Dual-purpose gas chromatographic injection device for pressurized liquid and gas injection, *J. Chromatogr. A*, 2009, vol. 1216, no. 14, pp. 2740–2748
- (13) GUILBOT P., VALTZ A., LEGENDRE H., RICHON D., Rapid on-line sampler-injector: a reliable tool for HT-HP sampling and on-line GC analysis, *Analisis*, 2000, vol. 28, no. 5, pp. 426–431
- (14) PREVERAUD J.-F.P., Transfert de savoir-faire de la recherche vers l'industrie : l'exemple du Rolsi, Septembre 2010, <http://www.industrie-techno.com/transfert-de-savoir-faire-de-la-recherche-vers-l-industrie-l-exemple-du-rolsi.10224>
- (15) MALICET V. Y., Développement d'une vanne d'injection d'échantillons liquides pour la micro-chromatographie en phase gazeuse – Applications à des problématiques industrielles, Thèse de l'université de Lyon, 2015, Université Claude Bernard - Lyon 1
- (16) Siemens, Liquid Injection Valve, http://infos.mpip.free.fr/siemens/Chromatographie/Liquid%20Injection%20Valve_En_1.0.pdf
- (17) Siemens, Process Gas Chromatographs, 2015, pp. 1–27
- (18) ABB, Liquid sample valve, 2013
- (19) LUONG J., GRAS R., and TYMKO R., High Performance Pressurized Liquid Injection System (HPLIS) for Fast Gas Chromatography, Présentation interne à la société Transcendent, 2003
- (20) LUONG J., GRAS R., and TYMKO R., Innovations in high-pressure liquid injection technique for gas chromatography: pressurized liquid injection system, *J. Chromatogr. Sci.*, 2003, vol. 41, no. 10, pp. 550–559
- (21) MANIQUET A., Documentation interne IDEEL - Rapport d'expérimentation sur la vanne OLIS, 2014