

Collège des Sciences et Technologies pour l'Énergie et l'Environnement – STEE

Campus de la Côte Basque

Licence Physique-Chimie

Mesure des coefficients de thermodiffusion du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n- heptane et n-décane

BURTIN Matthieu

Stage effectué du 1^{er} avril au 7 juin 2019 au

Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFCR), UPPA ANGLET

Sous la direction scientifique de Mr BATALLER Henri



« Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité du LFCR ou ses partenaires »

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	1
I. Le laboratoire d'accueil	2
II. La thermodiffusion	3
III. Le projet SCCO	4
IV. La technique de la colonne de thermogravitation [7]	5
V. Chromatographie en Phase Gazeuse	6
1) Principe de fonctionnement.....	7
2) Exploitation d'un chromatogramme.....	9
V. Résultats	10
1) Recherche des conditions opératoires	10
a) Conditionnement des échantillons.....	11
b) Optimisation de la méthode chromatographique :.....	13
c) Optimisation de la méthode analytique :	15
2) Validation de la méthode.....	18
Conclusion.....	22
Bibliographie	23
Résumé	24

Remerciements

Je remercie mon tuteur de stage Mr Henri BATALLER pour m'avoir accueilli et épaulé durant mon stage de 3^{ème} année de Licence Physique-Chimie, au sein du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs à l'UPPA. Son aide fut précieuse.

Je remercie également, Ange, Loreto, Fabrizio et les autres membres de l'équipe pour avoir favorisé mon intégration dans cette structure.

Je remercie Mme MONPERRUS, maître de conférences au collège STEE, pour son aide apportée sur la chromatographie en phase gazeuse.

Je remercie Mme BOSSUET-PLANTE Sabine, technicienne au collège STEE, pour nous avoir facilité la prise en main du chromatographe ainsi que l'accès à une partie du matériel.

Je tenais de plus, à remercier mes camarades Hannah, Julie et Kevin stagiaires au collège STEE qui ont fait que ce stage s'est déroulé de manière agréable et plaisante et ont donc contribué à l'atmosphère joviale présente durant ces deux mois.

Enfin, je remercie le Centre National d'Etudes Spatiales qui a permis le financement de cette étude.

Introduction

Dans l'industrie du pétrole et du gaz, une évaluation précise de la distribution initiale (pré-exploitée) des hydrocarbures dans les couches souterraines et dans les sédiments est un des pré-requis nécessaires pour une exploitation réussie d'un puit. Ce n'est pas un travail simple étant donné que les fluides pétroliers sont des mélanges très complexes, composés d'une grande variété d'espèces chimiques, et confinés dans un milieu poreux sous haute pression. La distribution des espèces chimiques dans un réservoir est influencée par plusieurs phénomènes [1, 2]; traditionnellement la ségrégation gravitationnelle a été supposée être la plus importante, du moins dans un réservoir fermé sans convection. Plus récemment, la thermodiffusion a été considérée comme étant un autre phénomène pouvant influencer majoritairement la distribution initiale des espèces chimiques [1, 2].

La thermodiffusion, parfois appelée thermophorèse ou effet Soret dans les phases denses, est un phénomène qui a été découvert il y a plus de 100 ans [3] et observé dans les mélanges gazeux, liquides et même solides, quand ils sont soumis à un gradient de température. Dans un environnement absent de convection, l'application d'un gradient de température produit un gradient de concentration dans un mélange, les espèces chimiques migrant soit vers le côté chaud soit vers le côté froid. Cette séparation a lieu aussi dans les milieux poreux, et il a été montré que le milieu poreux a un effet négligeable sur l'amplitude de la thermodiffusion, et par conséquent les mesures de thermodiffusion en milieu libre peuvent être utilisées pour les applications pétrolières [1, 2].

La thermodiffusion a lieu dans la plupart des réservoirs car les fluides en place, sur des périodes géologiques, sont soumis à un gradient thermique vertical d'approximativement 0.03K/m [1, 2]. De plus, les fluides sont confinés dans des milieux poreux peu perméables ce qui évite la convection. Dans certains réservoirs de gaz ou de pétrole, il a même été mis en évidence que la thermodiffusion peut-être plus importante que la ségrégation gravitationnelle [1, 2] et par conséquent ne doit pas être négligée lors de l'évaluation de la distribution initiale des hydrocarbures dans un réservoir.

Henri Bataller, Maître de Conférences au laboratoire, étudie depuis plus de 10 ans le phénomène de thermodiffusion dans des fluides modèles en condition de réservoirs. Il a contribué notamment à développer des méthodes optiques pour la mesure de coefficients de diffusion et de thermodiffusion de mélanges binaires et ternaires. Il est également impliqué dans le projet international "Soret Coefficient measurements of Crude Oil" (SCCO), dont l'objectif principal est de mesurer en conditions de microgravité les coefficients de thermodiffusion de mélanges multiconstituants d'intérêt pétrolier. Des mesures au sol sont également envisagées afin de les confronter aux mesures faites dans l'espace. L'équipe de Mr Henri Bataller, en collaboration avec l'équipe du Pr Bou-Ali de l'Université de Mondragón, ont pensé à coupler la technique de l'analyse dynamique de la lumière diffusée par les fluctuations de non-équilibre et la technique de la colonne de thermogravitation. Une faible valeur des facteurs de contrastes optiques du mélange ternaire de n-pentane, n-heptane et n-décane les a conduits à remplacer la méthode optique par une autre méthode analytique. Ils ont d'abord fait appel à une société de service de l'Université de Pau pour analyser par chromatographie en phase gaz (CPG) les séparations du ternaire faites par thermogravitation.

Des erreurs, sans doute attribuables au mauvais conditionnement des échantillons et à une chaîne de mesure trop longue, les ont amenés à développer dans l'équipe d'Anglet la technique d'analyse par CPG.

L'an dernier, Baptiste Passicot, stagiaire de 3^{ème} année de Licence de Physique-Chimie a mis au point un protocole d'analyse par CPG sur le site d'Anglet du Collège STEE. Deux colonnes furent utilisées. L'une était adaptée aux molécules organiques mais trop courte nécessitant un système de cryogénéisation non disponible sur Anglet. L'autre était plus longue mais pas adaptée aux alcanes. Malgré de bons facteurs de résolution entre pics chromatographiques, la reproductibilité n'était pas suffisante pour une détermination précise des coefficients de thermodiffusion du mélange. Une nouvelle colonne spécifique aux alcanes a été achetée. Sous forme de stage, Mr Henri Bataller m'a proposé d'optimiser la méthode chromatographique et la méthode analytique et tenter une mesure précise des coefficients de thermodiffusion de ce mélange ternaire.

Pour la suite du rapport, après une présentation du laboratoire d'accueil, des rappels sur la thermodiffusion, le projet SCCO, la technique de thermogravitation et la chromatographie en phase gazeuse seront réalisés. Finalement, les résultats obtenus seront présentés.

I. Le laboratoire d'accueil

Le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs est issu d'une série de regroupements d'équipes de recherche qui se sont déroulés entre les années 2000 et 2010 [4]. En 2000, la fusion de deux anciens laboratoires de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour a provoqué la création d'une Unité Mixte de Recherche qui a pu à son tour concrétiser le partenariat qu'entretenaient les divers acteurs du laboratoire avec la société ELF AQUITAINE, connue aujourd'hui sous le nom de TOTAL.

En 2007, le laboratoire a cherché à se diversifier et créer le développement d'une thématique « Géomécanique » sur le site d'Anglet afin de concrétiser les projets l'associant à TOTAL au sein de l'IPRA.

Le laboratoire était donc à l'origine centré sur l'étude des fluides pétroliers mais l'apparition de projets portant sur les milieux poreux et la genèse des réservoirs géologiques l'a conduit à devenir le « Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs- LFC-R » en janvier 2011 puis LFCR en janvier 2016.

Actuellement sous la direction de Guillaume Galliéro, le LFCR est un laboratoire de taille moyenne (environ 90 personnes) spécialisé dans la thermodynamique des fluides complexes en lien avec la production de pétrole et de gaz, la géo-mécanique et la géologie des réservoirs contenant ces fluides. On compte environ 2 millions d'euros de ressources propres par an. [4] Cette UMR est organisée en quatre équipes de recherche :

- « Interfaces et systèmes dispersés » dirigée par Daniel Broseta
- « Propriétés thermophysiques » dirigée par Hervé Carrier
- « Géomécanique et Milieux poreux » dirigée par David Grégoire

- « Caractérisation des Réservoirs géologiques » dirigée par Daniel Brito

Ces équipes travaillent sur deux axes transverses :

- « Imagerie » dirigé par Peter Moonen
- « Approches multi-échelles » dirigé par Guillaume Galliéro

Il est à noter que le LFCR est membre de la fédération de recherche Institut Pluridisciplinaire de Recherches Appliquées (IPRA) et membre fondateur de l'institut Carnot ISIFoR (Institute for the Sustainable Engineering of Fossil Resources).

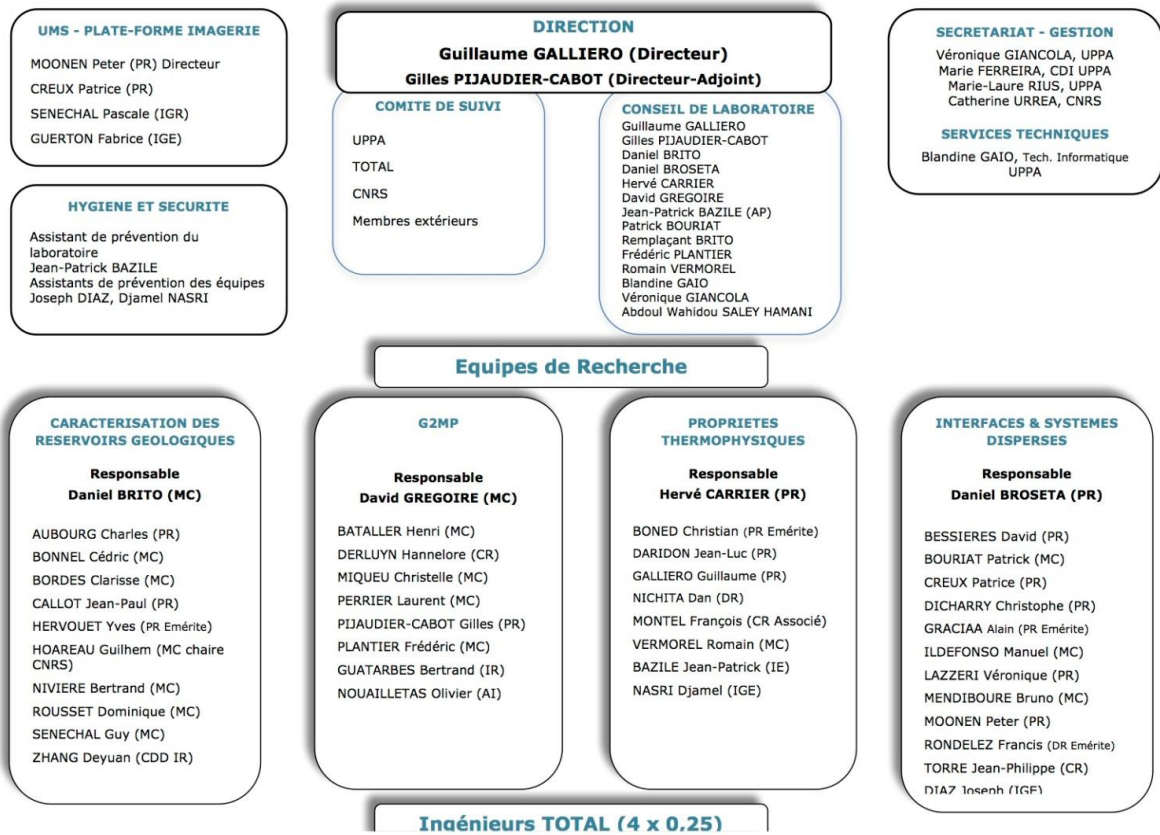


Figure 1: Organigramme 2018 du LFCR [4]

II. La thermodiffusion

En introduction une brève définition de la thermodiffusion a été donnée. La séparation relative du composé i que l'on peut obtenir est caractérisée par le coefficient Soret noté S_{Ti} . Plus précisément, quand un gradient thermique est appliqué à un fluide, compte tenu de l'expansion thermique, un gradient de densité apparaît. De plus, si le liquide est un mélange, la thermodiffusion va produire un gradient de densité liée à l'expansion massique, qui va venir perturber le gradient de densité initialement produit par pur effet thermique. En fonction de

l'orientation relative du gradient de densité par rapport au champ de pesanteur, de la convection peut se produire en conditions terrestres.

Il existe deux familles de montages expérimentaux pour étudier l'effet Soret: les colonnes de thermogravitation qui mettent à profit la convection et les cellules Soret dans lesquelles, à l'état stationnaire, le seul mécanisme de transfert thermique est la conduction. Bien que des progrès aient été faits dans la précision des mesures des coefficients de thermodiffusion, ils restent limités au cas des mélanges binaires et à la pression atmosphérique [3]. Récemment des mesures ont été effectuées sur des mélanges ternaires [3] et sous haute pression [3]. Comme il n'est pas possible d'étudier expérimentalement tous les mélanges, la modélisation du phénomène reste capitale. Malgré des efforts faits en simulation numérique et en modélisation [3], du travail reste à faire pour pouvoir prédire le comportement des fluides pétroliers en conditions de réservoirs. Les raisons pour lesquelles nous en sommes là aujourd'hui sont à attribuer à : (i) la difficulté à analyser ou modéliser le phénomène pour des fluides multiconstituants et (ii) l'amplitude petite du phénomène en conditions normales de laboratoire et son extrême sensibilité à la convection. Ce dernier point peut être amélioré en effectuant des expériences en condition de microgravité [2]. Pour une description plus détaillée du phénomène, modélisation et principaux résultats expérimentaux obtenus à la date d'aujourd'hui, nous renvoyons le lecteur à la référence n°3 et les références qui sont citées dedans.

III. Le projet SCCO

Le projet « Soret Coefficient measurement of Crude Oil » (SCCO) est issue d'un partenariat entre différentes universités françaises (Université de Pau et des Pays de l'Adour, Université Paris-Sud), espagnoles (Université de Mondragon, Université Complutense), britannique (Imperial College of London), l'Académie des Sciences chinoise et dirigé par l'Agence Spatiale Européenne (ESA) en collaboration avec le Centre National des Sciences Spatiales chinois (NSCC). Les partenaires industriels du projet sont le groupe pétrolier français TOTAL et le groupe pétrolier chinois PETROCHINA.

Le projet a pour but de mesurer en conditions de microgravité les coefficients de thermodiffusion de six mélanges multi constituants d'intérêt pétrolier. Des mesures au sol et des simulations numériques sont également prévues. Les expériences de thermodiffusion en conditions de microgravité ont été réalisées en avril 2016 à bord du satellite Chinois SJ10. Après un lancement réussi, suivi d'un un vol en orbite de 12 jours et récupération des échantillons, seulement deux cellules se sont avérées exploitables [2]. Une contenait un mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane et l'autre un condensat composé de méthane, n-pentane, n-heptane et n-décane. Les analyses des échantillons ont été faites par CPG dans les laboratoires de PETROCHINA à Pékin. Les résultats du mélange quaternaire sont en accord avec les simulations numériques. Cependant, un désaccord pour le mélange ternaire a motivé les équipes scientifiques pour effectuer des mesures expérimentales supplémentaires sur Terre, et dont ce travail fait partie.

IV. La technique de la colonne de thermogravitation [7]

Après les toutes premières expériences réalisées dans des tubes en verre en U par Ludwing et Soret, le tube développé en 1938 par Clusius et Dickel et son application aux mélanges liquides représenta une étape importante dans la réalisation de montage expérimentaux fiables pour l'étude de la thermodiffusion. Les évolutions de ces montages ont conduit à ce que l'on appelle de nos jours la technique de la colonne de thermogravitation (TGC de l'anglais).

L'équipe du Pr. Mounir Bou-Ali de l'Université de Mondragón dans le Pays-Basque Espagnol s'est spécialisée dans la mesure des coefficients de thermodiffusion par cette technique. Désireux d'étendre la technique à la haute pression, le Pr. Mounir Bou-Ali pris contact avec le LFCR en 2004. Une TGC consiste en deux plaques planes verticales ou deux cylindres verticaux concentriques, portés à deux températures différentes et séparés par une distance petite L_x (dite gap en anglais), dans laquelle on introduit le mélange à étudier. L'expansion thermique et massique (produite par effet Soret) génèrent de la convection qui va amplifier la séparation. Dans le cas d'un mélange binaire présentant un coefficient Soret positif, le composé le plus dense migre vers la paroi froide puis il est transporté vers le bas de la colonne. Le composé le plus léger migre quant à lui vers la paroi chaude et il est transporté vers le haut de la colonne. Deux TGC parallélépipédiques (à gauche) et la TGC cylindrique haute pression (à droite) de l'Université de Mondragón sont montrées sur la figure 2.



Figure 2: TGC parallélépipédiques (à gauche) et cylindrique haute pression (à droite) toutes équipées avec cinq points d'échantillonnage.

Les TGC cylindriques sont fréquemment utilisées et le gap qui contient le liquide est défini par les deux tubes concentriques. Dans le cas de mélanges présentant un coefficient Soret négatif des instabilités hydrodynamiques peuvent se produire, l'expansion massique s'opposant à l'expansion thermique et les mesures ne sont plus possibles.

La théorie pour les TGC cylindriques a été initialement développée par Furry, Jones et Onsager en 1939. Pour des colonnes à grand rapport d'aspect, le gradient vertical de concentration à l'état stationnaire est donné par la relation:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial z} = -c_0(1 - c_0) \frac{504}{gl_x^4} \times \frac{D_T \nu}{\alpha}} \quad (1)$$

où en plus des notations déjà introduites dans les équations précédentes g représente l'accélération de la pesanteur, D_T le coefficient de thermodiffusion du composé le plus dense, ν la viscosité cinématique du mélange et α le coefficient d'expansion thermique. Pour arriver à l'équation (1), la contribution de l'expansion massique au gradient de densité horizontal initial n'a pas été considérée, et constitue ce que l'on appelle le "forgotten effect". Etant donné que dans l'équation (1) le gap intervient à la puissance quatrième, la précision dans la réalisation technique des TGC doit être très élevée.

Des petites quantités de liquide sont prélevées le long de la colonne et à distances égales. Habituellement pour des mélanges binaires la densité des échantillons est mesurée et le gradient vertical de densité $\partial\rho/\partial z$ dans la colonne calculée. Le gradient vertical de concentration est établi avec la relation:

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{1}{\beta\rho_0} \times \frac{\partial\rho}{\partial z}} \quad (2)$$

où β représente le coefficient d'expansion massique. Etant donné que l'analyse se fait à l'extérieur de la colonne, d'autres méthodes comme la réfractométrie, la chromatographie peuvent aussi être utilisées. Mon travail de stage de Licence s'inscrit dans cette logique. Après une première phase de calibration et validation sur un mélange binaire de référence, l'objectif est de déterminer les gradients verticaux pour des mélanges ternaires par CPG pour par la suite déterminer les coefficients de thermodiffusion.

Dans le projet, il est prévu, après validation et calibration de la méthode d'analyse, d'aller échantillonner dans la colonne de thermogravitation à l'Université de Mondragon. Nous reviendrons ensuite à Anglet pour effectuer les analyses.

V. Chromatographie en Phase Gazeuse

La chromatographie est une technique de séparation et d'analyse chimique qui a pour principe de base les différences d'affinité des composées d'un mélange par rapport à une phase stationnaire. Cette technique peut être analytique, c'est-à-dire qu'elle permet l'identification des composés présents dans le mélange, ou bien préparative et permet ainsi la séparation des constituants avant une analyse par RMN par exemple. Il existe plusieurs types de chromatographie qui se différencient, entre autres, par la nature de la phase mobile. On en recense cinq, la chromatographie sur couche mince (CCM), la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase liquide (CPL), la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), et enfin, la chromatographie en phase supercritique [5].

Ici, nous allons uniquement nous intéresser à la CPG car il s'agit de la technique utilisée pour réaliser nos analyses. Cette technique s'applique sur des composées qui se trouvent à l'état gazeux ou bien susceptibles d'être vaporisés. Du fait de cette contrainte, seulement 20%

environ des composés organiques sont analysables par cette technique. Le n-pentane, n-heptane et n-décane étant parfaitement éligibles à cette technique d'analyse.

1) Principe de fonctionnement

La CPG repose sur le principe suivant : le mélange, porté à l'état gazeux par l'injecteur, est entraîné dans la colonne de chromatographie, par un gaz vecteur (ici de l'azote). Une fois transportés dans la colonne, les différents composés du mélange vont interagir plus ou moins avec la phase stationnaire présente dans la colonne. Ces différences d'affinités entre la phase stationnaire et les différents composés va induire une séparation de ces derniers. Enfin, un ensemble constitué d'un détecteur, d'un amplificateur et d'un intégrateur va permettre de rendre un résultat sous forme de pics successifs correspondants aux composés étudiés.

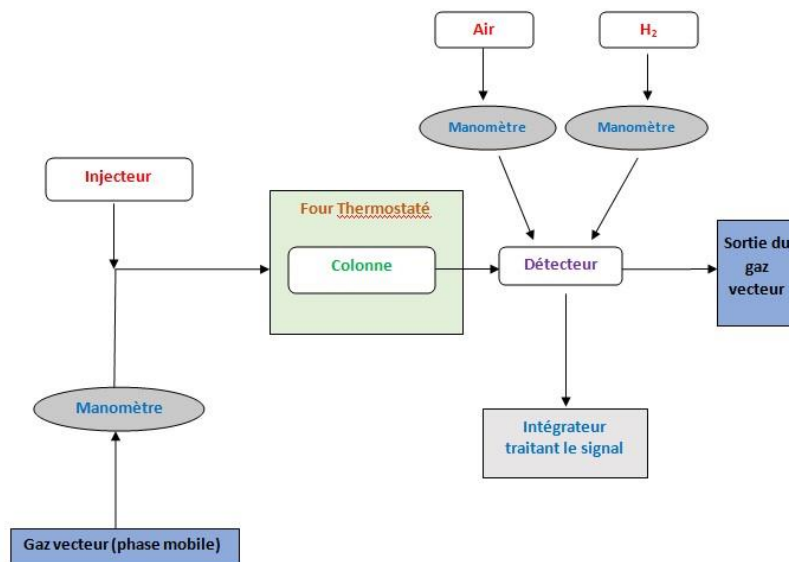


Figure 3. Schéma représentant les différents composants d'un chromatographe avec un détecteur F.I.D [5]

- **L'injecteur :** il permet de vaporiser les composés liquides de l'échantillon à analyser. En effet, il faut régler la température de celui-ci de sorte qu'elle soit supérieure à la température de vaporisation maximale des composés du mélange. Généralement, de faibles quantités d'échantillon sont introduites ($\sim \mu\text{L}$) dans le chromatographe pour ne pas saturer le détecteur.

Il existe différents types d'injecteurs et modes d'injections en fonction de la colonne utilisée (capillaire ou remplie). Dans le cas présent, nous allons utiliser un mode d'injection manuel sans diviseur de flux (mode splitless). Le mode split permet lui au contraire de diviser le flux du mélange injecté. En effet, une infime partie de l'échantillon injecté va arriver jusqu'en tête de colonne, le reste (environ 99 %) étant éjecté par le circuit de sortie. Ce mode permet d'éviter de saturer le chromatographe plus facilement.

- **Le gaz vecteur** : il doit être chimiquement inerte par rapport aux composants de l'échantillon étudié. Dans le cas présent nous utilisons du diazote (N_2). Pour cette étude, le débit a été fixé à $2,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.
- **La colonne** : partie déterminante pour la qualité de l'analyse. En effet, en fonction de la phase stationnaire, le mélange injecté va plus ou moins bien se séparer. Il existe des colonnes remplies ou bien des colonnes capillaires. Les colonnes remplies sont composées d'un support inerte imprégné d'une phase stationnaire avec un taux d'imprégnation variant de 1 % à 10 % en masse. Le tout est contenu dans une colonne en verre ou en inox pour des longueurs variables (de l'ordre du mètre jusqu'à plusieurs dizaines de mètres).
Les colonnes capillaires sont quant à elles généralement en silice entourées d'une gaine de polymère souple. Contrairement aux colonnes remplies, la phase stationnaire n'est pas imprégnée mais elle est greffée directement sur les parois de la colonne. Elles ont des longueurs comparables aux colonnes remplies. En revanche, les colonnes capillaires possèdent un meilleur pouvoir séparateur que les colonnes remplies.
Dans cette étude, nous avons testé deux colonnes remplies en inox : Une colonne, achetée l'an dernier, de 50 cm, Petrocol B [5], dont nous ne connaissons pas la composition interne fabriquée par la société Sigma-Aldrich (ref : 12449).et une colonne, achetée cette année, d'une longueur de 2m, composée de 94 % de *diméthylsiloxane* (phase inerte) et 6 % *cyanopropylphényl* (phase stationnaire) fabriquée par la société Interchim
- **Le four** : il permet de contrôler la température appliquée à la colonne. En effet, grâce à celui-ci, il est possible de maintenir la température de la colonne constante ou bien de lui appliquer un programme de chauffe comprenant une température initiale, une rampe de chauffe et une température finale.
- **Le détecteur** : il existe différents types de détecteurs en chromatographie que l'on peut distinguer dans deux classes différentes, les destructifs et les non destructifs. Les destructifs transforment continuellement l'éluat (combustion, évaporation, mélange avec des réactifs), qui arrive en sortie de colonne, afin de mesurer certaines propriétés physiques du mélange alors que les détecteurs non destructifs mesurent directement les propriétés du mélange sans transformation ultérieure.

Ici, nous allons nous concentrer sur un détecteur destructeur : le détecteur à ionisation de flamme (FID de l'anglais). Ce détecteur fonctionne de la manière suivante : l'éluat, en sortie de colonne, est brûlé par une flamme alimentée par un mélange d'hydrogène et d'air. Cette combustion va entraîner la création d'ions, ce qui va induire l'existence d'un courant entre deux électrodes présentes dans le détecteur (l'une à un potentiel positif, l'autre à un potentiel négatif) et ainsi, le courant alors amplifié, sortira sous forme de pics du chromatographe et ce qui constituera le signal à étudier.

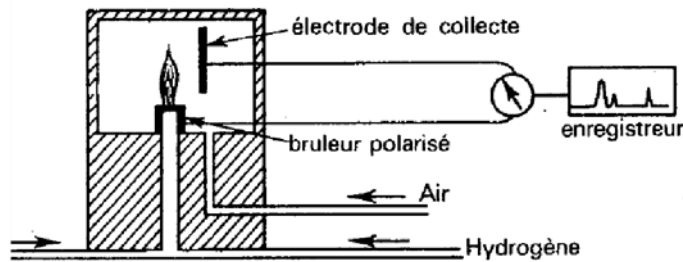


Figure 4. Schéma de fonctionnement d'un détecteur F.I.D [5]

Pour offrir une réponse viable, le détecteur ne doit pas présenter d'oscillations au niveau de la ligne de base (stabilité) et doit fournir la même réponse, pour le même composé dans les mêmes conditions opératoires. Cela nous amène à la partie suivante qui va traiter des manipulations à réaliser afin d'obtenir la réponse la plus précise possibles de la part de la machine.

2) Exploitation d'un chromatogramme

Un chromatogramme est une courbe qui traduit la variation au cours du temps d'un paramètre relié à la concentration ou à la quantité du soluté en sortie de la colonne. Le temps est porté en abscisse (l'origine du temps correspondant à l'introduction de l'échantillon dans le système d'injection) alors que la réponse du détecteur est portée en ordonnée. La ligne de base correspond à la réponse du détecteur en dehors de tout passage de soluté. On dira qu'une séparation entre deux composés sera bonne et complète lorsque le chromatogramme présentera deux pics revenants chacun à la ligne de base. [6]

Un constituant sera caractérisé par son temps de rétention t_R qui représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection et celui qui correspond sur le chromatogramme au maximum du pic qui lui est lié. [6] Le temps de rétention est indépendant de la quantité de soluté injectée. Ce dernier ainsi que la largeur des pics (w) vont nous permettre de calculer la résolution des pics les uns par rapport aux autres et ainsi déterminer la qualité de l'analyse. La figure suivante donne un exemple de chromatogramme obtenu cette année.

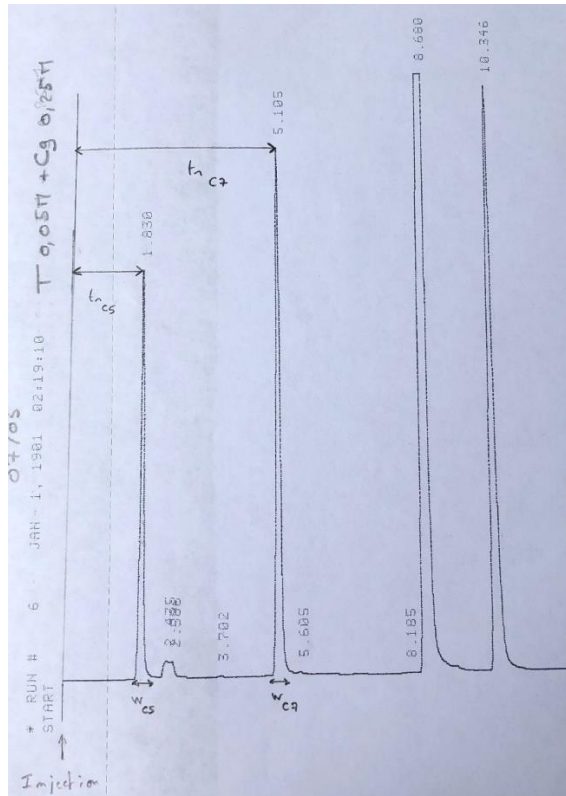


Figure 5. Exemple d'un chromatogramme obtenu dans cette étude pour un mélange ternaire avec une concentration $C_{C5} = C_{C7} = C_{C10} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration $C_{C9} = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ (Programme n°11.Colonne Interchim).

Le facteur de résolution R_s est une grandeur quantitative qui traduit la capacité d'une colonne à séparer deux composés [7]. On peut le calculer à partir de grandeurs lisibles directement sur le chromatogramme en suivant la formule :

$$R_s = 2 \times \frac{t_{r2} - t_{r1}}{w_1 + w_2} \quad (3)$$

Avec : t_{r1} = temps de rétention du composé 1
 t_{r2} = temps de rétention du composé 2
 w_1 = largeur à la base du pic du composé 1
 w_2 = largeur à la base du pic du composé 2

D'après la littérature, nous savons qu'il est possible de dire que deux pics sont résolus lorsque leur facteur de résolution $R_s > 1,5$. On se trouvera alors dans le cas d'une analyse quantitative. En revanche, lorsque $0,8 < R_s < 1,5$ l'analyse sera uniquement qualitative. Plus le facteur de résolution sera grand meilleur sera l'analyse.

V. Résultats

1) Recherche des conditions opératoires

a) Conditionnement des échantillons

Avant toute analyse, il était nécessaire de trouver un contenant adapté à notre manipulation. En effet, le pentane étant très volatil, il fallait trouver un récipient étanche pour y stocker nos solutions et ainsi éviter la perte de masse. De plus, les récipients devaient permettre de stocker les produits durant plusieurs jours du fait que les solutions ont parfois besoin d'être passées plusieurs fois dans le chromatographe (répétabilité, vérification sur certains résultats, ...) Nous avons le choix entre deux contenants différents qui sont des vials à sertir ou bien des vials avec un bouchon à visser. Pour déterminer lequel des deux contenants était le plus adapté à notre analyse, nous avons réalisés une expérience avec 5 échantillons. Le premier était composé d'un vial à sertir dans lequel nous avons versés du pentane sans sertir le bouchon (vial n°1). Le second échantillon était également un vial à sertir remplis de pentane qui, cette fois-ci, a été sertis (vial n°2). Le troisième échantillon est le même que le second auquel nous avons rajoutés du parafilm sur le bouchon (vial n°3). Enfin, les deux derniers échantillons, étaient des vials à visser, remplis de pentane, l'un vissé et l'autre vissé avec du parafilm (vials n°4 et n°5).

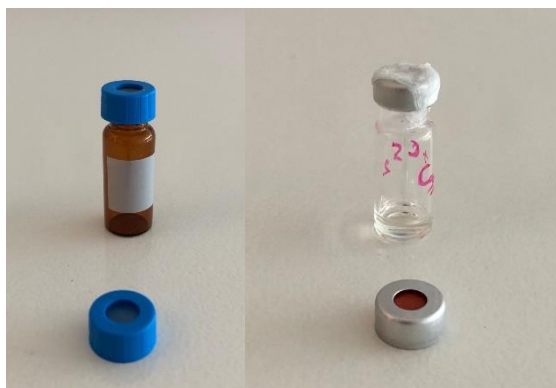


Figure 6. A gauche exemple de vial avec bouchon à visser et à droite exemple de vial avec bouchon à sertir.

Pendant plusieurs jours, nous avons pesés à intervalles réguliers les échantillons et ainsi pu suivre l'évolution de leur masse en fonction du temps. Nous avons utilisé une balance Sartorius CPA225D ayant une précision de 0,01 mg. Sur la figure suivante, nous reportons la variation relative de masse comparativement à la masse initiale.

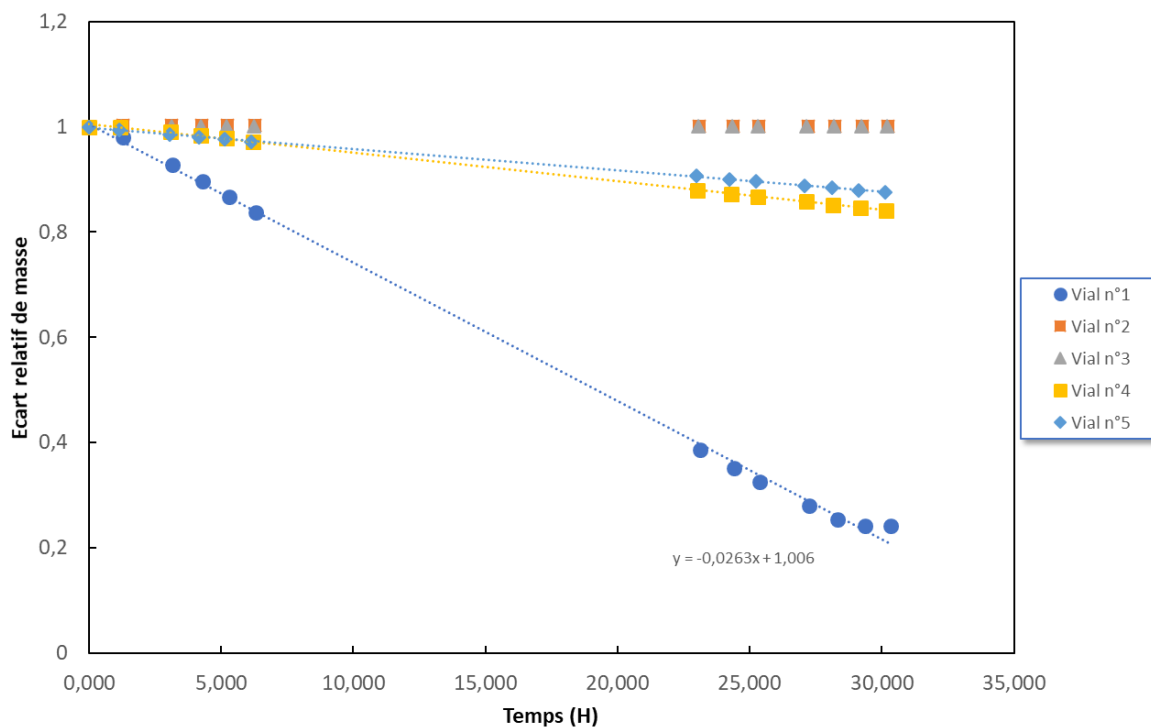


Figure 7. Variation relative de la masse des vials en fonction du temps par rapport à la masse initiale.

Vial n°1= vial à sertir avec bouchon posé remplis de C5.

Vial n°2= vial à sertir avec bouchon sertis remplis de C5.

Vial n°3= vial à sertir avec bouchon sertis + parafilm remplis de C5.

Vial n°4= vial à visser avec bouchon vissé remplis de C5.

Vial n°5= vial à visser avec bouchon vissé + parafilm remplis de C5.

Nous pouvons constater que les vials apportant un resultat satisfaisant sont les vials n°2 et n°3. En effet, pour les trois autres échantillons, nous pouvons observer une importante perte de masse. Pour l'échantillon n°1, cela est dut au fait que le bouchon ne soit pas serti, en revanche pour les vials n°4 et n°5, cela est dut à une fente sur le bouchon. Nous avons par la suite fait un suivi plus long dans le temps des vials n°2 et n°3, le résultat est reporté sur la figure suivante :

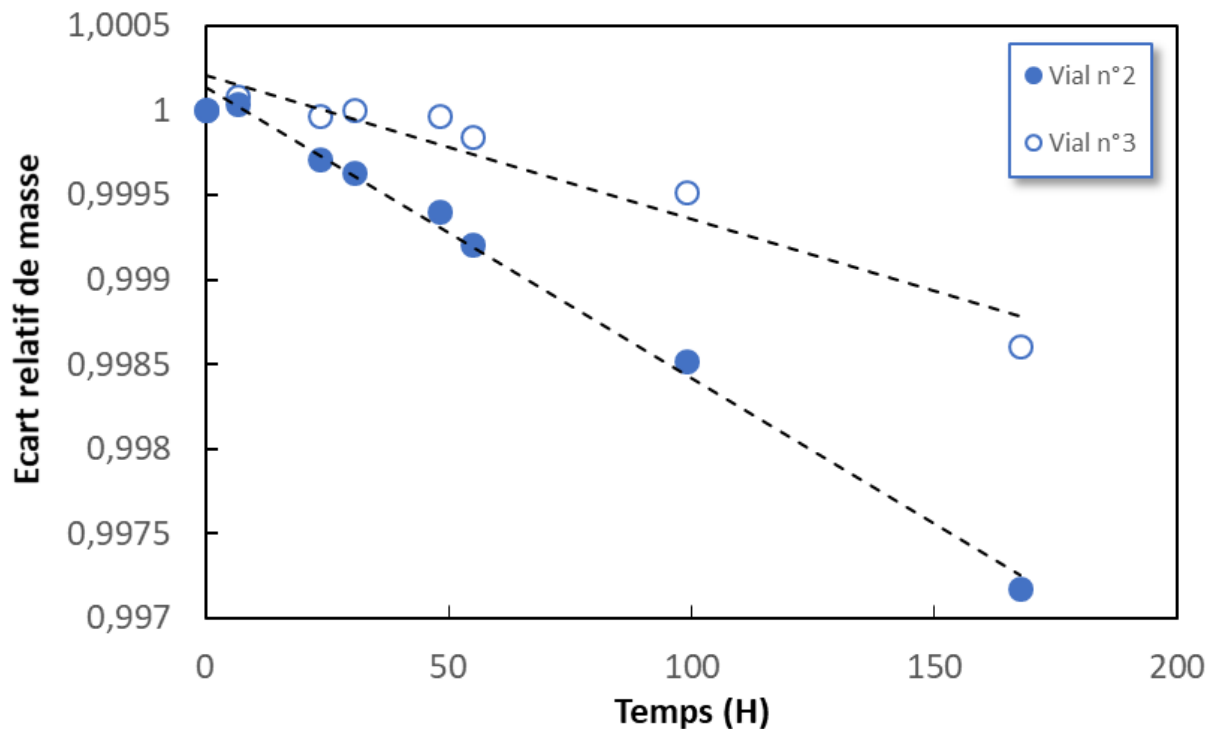


Figure 8. Variation relative de la masse des vials en fonction du temps par rapport à la masse initiale.

Vial n°2 = vial à sertir avec bouchon sertis remplis de C5.

Vial n°3 = vial à sertir avec bouchon sertis + parafilm remplis de C5.

A l'aide de ce graphique, nous avons ainsi pu déterminer le contenant dans lequel nous allons stocker nos solutions. Nous avons effectivement décidé de garder ces dernières dans des vials sertis auxquels nous avons rajouté du parafilm sur le bouchon.

Après avoir trouvé le contenant, il fallait désormais déterminer la méthode d'analyse la plus adaptée à notre expérience.

b) Optimisation de la méthode chromatographique :

L'année précédente, l'étude a été réalisée avec le chromatographe de référence 4890D de chez Agilent Technologie ainsi qu'un intégrateur de la même société de référence HP 3396C. Suite à travail exhaustif, le CS_2 a été sélectionné comme solvant et le C9 comme étalon interne. Nous avons décidé de conserver ces éléments pour notre étude.

L'optimisation d'une analyse chromatographique repose sur trois critères : la rapidité, la sensibilité et la résolution. Il faut en effet trouver un compromis entre ces trois caractéristiques, liés, pour qu'aucune ne bride les deux autres. Pour cela, on peut jouer sur plusieurs paramètres tels que la longueur de la colonne, sa composition, le programme de chauffe, le débit du gaz vecteur par exemple. En ce qui concerne le débit, celui-ci nous a été imposé et fixé à $2,6 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Comme expliqué précédemment, nous avons en revanche le choix entre deux colonnes. Afin de déterminer la plus optimale pour l'analyse, nous avons testé les deux colonnes en leur appliquant différents programmes de chauffe et ainsi calculé les différents temps de résolutions entre les composées pour déterminer quelle colonne nous permet d'obtenir les R_s les plus grands possibles. Particulièrement, nous nous sommes

concentrés sur le R_s (C10/C9), ces deux composés étant très proches sur les chromatogrammes. Nous avons appliqué les programmes de chauffe suivants au mélange ternaire :

Date	Colonne	N° de programme	T initiale (°C)	t initiale (min)	Rate (deg/mir)	T finale (°C)	t finale (min)
17-avr	Petrocol B	1	40	5	10	180	0
17-avr	Petrocol B	2	30	5	20	180	0
19-avr	Interchim	3	30	2	20	120	2
19-avr	Interchim	4	30	3	20	120	3
19-avr	Interchim	5	30	5	20	120	0
24-avr	Interchim	6	30	2	20	120	2
24-avr	Interchim	7	30	1	20	150	2
24-avr	Interchim	8	30	1	15	150	2
24-avr	Interchim	9	30	1	15	140	2
24-avr	Interchim	10	30	1	12	140	2
24-avr	Interchim	11	30	1	12	130	5
24-avr	Interchim	12	30	1	10	130	5
24-avr	Interchim	13	30	1	12	120	5

Tableau 1. Programmes de chauffe testés sur le mélange ternaire composé de 14% de C5, 27% de C7, 34% de C10 et 25% de C9 dilués à 1% dans du CS₂.

Le mélange utilisé pour tester les programmes de chauffe est composé, en masse, de 14% de C5, 27% de C7, 34% de C10 et 25% de C9 dilués à 1% dans du CS₂. Dans le tableau suivant, on donne les facteurs de résolutions R_s obtenus pour chaque programme.

N° de programme	R_s (C5/C7)	R_s (C5/C10)	R_s (C7/C10)	R_s (C9/C10)
1	1,865	18,422	18,079	8,634
2	4,718	46,942	33,542	13,303
3	25,296	21,898	14,545	5,614
4	21,366	31,369	21,823	8,896
5	45,134	38,348	18,553	8,865
6	30,811	38,005	22,078	9,187
7	27,819	52,129	27,336	8,703
8	28,561	59,312	30,264	9,315
9	28,886	55,687	29,138	9,242
10	30,115	70,340	35,582	10,920
11	32,941	67,023	36,683	11,846
12	31,249	65,702	34,259	10,651
13	29,825	50,883	28,795	10,408

Tableau 2. Facteurs de résolutions calculés en fonction des programmes de chauffe appliqués au mélange ternaire composé, en masse, de 14% de C5, 27% de C7, 34% de C10 et 25% de C9 dilués à 1% dans du CS₂.

Comme nous pouvons le constater, pour la colonne Petrocol B, le facteur de résolution entre le C5 et le C7 est faible. Cela posait un problème pour exploiter les pics, ceux-là n'étant pas assez distincts. Nous avons donc choisi d'essayer une nouvelle colonne (Interchim) offrant

une meilleure résolution de ces deux pics. Enfin, nous avons sélectionnés le programme n°11 car il s'agit de celui qui offre la meilleure résolution entre le C9 et le C10 avec la colonne Interchim.

c) Optimisation de la méthode analytique :

Les aires des pics des produits à quantifier sont comparées avec celle d'un composé de référence appelé *étalon interne*, introduit à une concentration connue dans l'échantillon [6]. Pour une gamme de concentrations données et ayant préalablement calibré les rapports des surfaces en fonction de la concentration du composé i que l'on cherche à doser, pour un échantillon donné il suffit par la suite d'estimer le rapport des surfaces du pic du composé i et du pic de l'étalon interne pour estimer la concentration du composé. La méthode suppose une réponse linéaire entre le rapport des surfaces et le rapport des concentrations du type :

$$\boxed{\frac{A_i}{A_e} = a_i \times \frac{c_i}{c_e}} \quad (4)$$

avec a_i le coefficient de réponse pour i et donné par la calibration. Cette méthode générale et reproductible exige un bon choix de l'étalon interne. En effet :

- il doit être pur et ne pas se trouver initialement dans l'échantillon
- son pic d'élution doit être bien résolu par rapport à tous les autres pics formant le chromatogramme
- son temps de rétention doit être proche de ceux des solutés à doser
- sa concentration doit être proche ou supérieure à celle des autres solutés afin d'être dans les conditions d'une réponse linéaire du détecteur
- il doit avoir des propriétés physiques et chimiques proches de celles des composés de l'échantillon
- il doit être inerte vis-à-vis des composés de l'échantillon

Le point fort de cette méthode est de ne pas avoir besoin d'une reproductibilité parfaite des injections ce qui permet de faire des injections manuelles si l'appareil ne possède pas d'injecteur automatique.

Après avoir optimisé la méthode chromatographique, il était nécessaire de repérer le domaine de linéarité des composés. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (équation 2), il y a une relation de linéarité entre le rapport des aires et le rapport des concentrations. De ce fait nous devons travailler avec des concentrations en composés qui se situaient dans le domaine de linéarité de ces derniers. Nous avons pour cela balayé un domaine de concentration en composés compris entre $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ et $7,5 \text{ mol.L}^{-1}$ en alcane en revanche la concentration du

C9 a été fixée à $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons tracé sur le graphique suivant le rapport des aires (A_x/A_{C9}) en fonction du rapport des concentrations ($[X]/[C9]$).

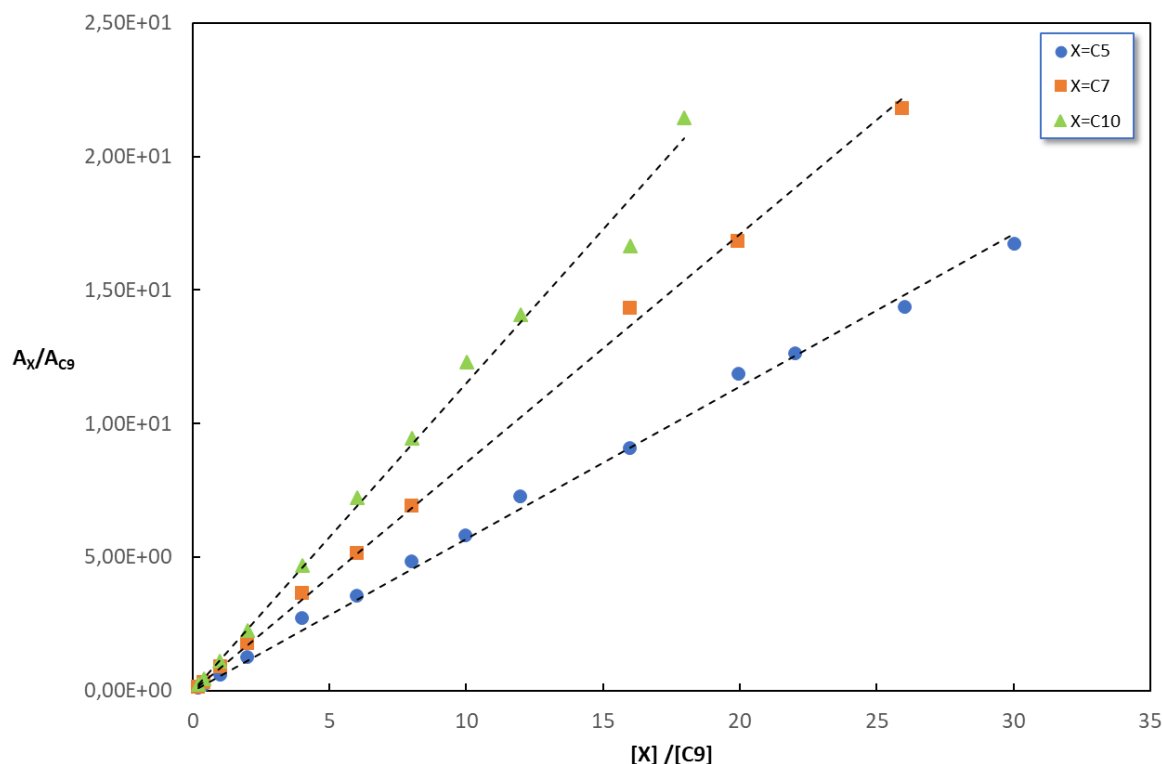


Figure 9. Rapport des aires A_x / A_{C9} en fonction du rapport des concentrations $[X]/[C9]$ pour les différents alcanes (C5, C7, C10). (Colonne Interchim).

La réponse est parfaitement linéaire pour une large gamme de concentration et pour les trois alcanes. Les coefficients de réponse pour les différents alcanes ont été déterminés à l'aide de la fonction Droitereg d'Excel. Ils sont reportés sur le tableau suivant :

Molécule	pende	r^2
C5	$0,570 \pm 0,005$	0,999
C7	$0,855 \pm 0,008$	0,999
C10	$1,15 \pm 0,02$	0,996

Tableau 3. Coefficients de réponses pour les alcanes (Colonne Interchim).

Enfin, après avoir déterminé les domaines de linéarités de chaque composé, il est désormais important de réaliser des tests de répétabilité afin d'estimer la précision des mesures. Pour cela, nous nous sommes placés à une concentration en composés qui se trouve dans leur domaine de linéarité. Nous avons donc choisi une concentration en composés dans le mélange, $C_i = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en étalon interne $C_{C9} = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous avons injecté cette solution dans le chromatographe 10 fois et avons obtenu les résultats suivants :

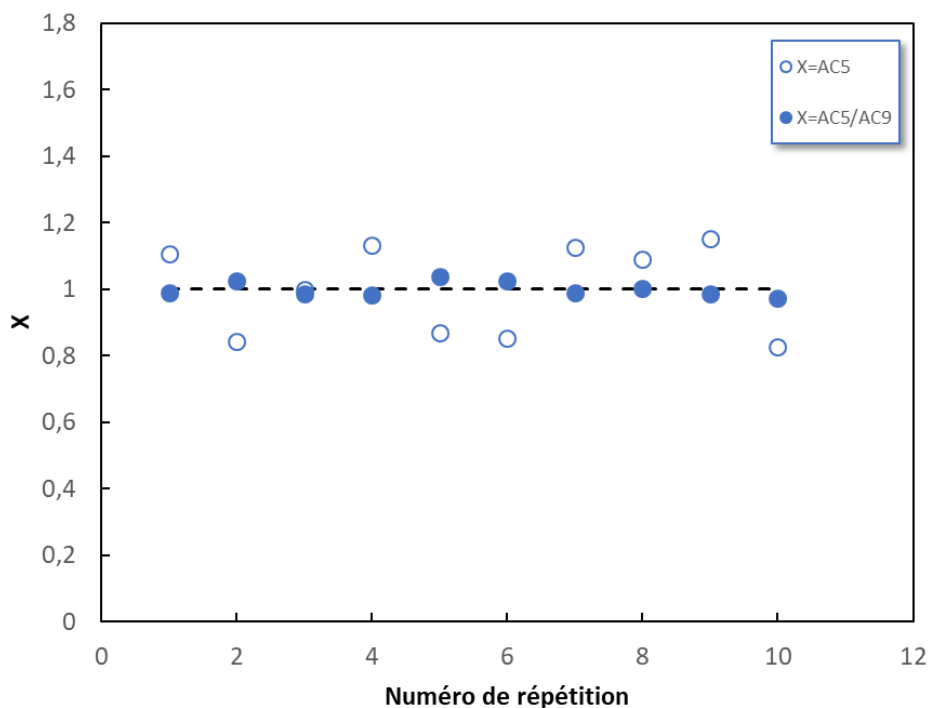


Figure 10. Rapport des aires A_{C5}/A_{C9} ou la valeur de l'aire A_{C5} en fonction du numéro de répétitions (répétabilité) pour une concentration en C5, $C_{C5} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en C9, $C_{C9} = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (Colonne Interchim).

Le rapport des surfaces du C5 par rapport au C9 est estimé à 1,8%.

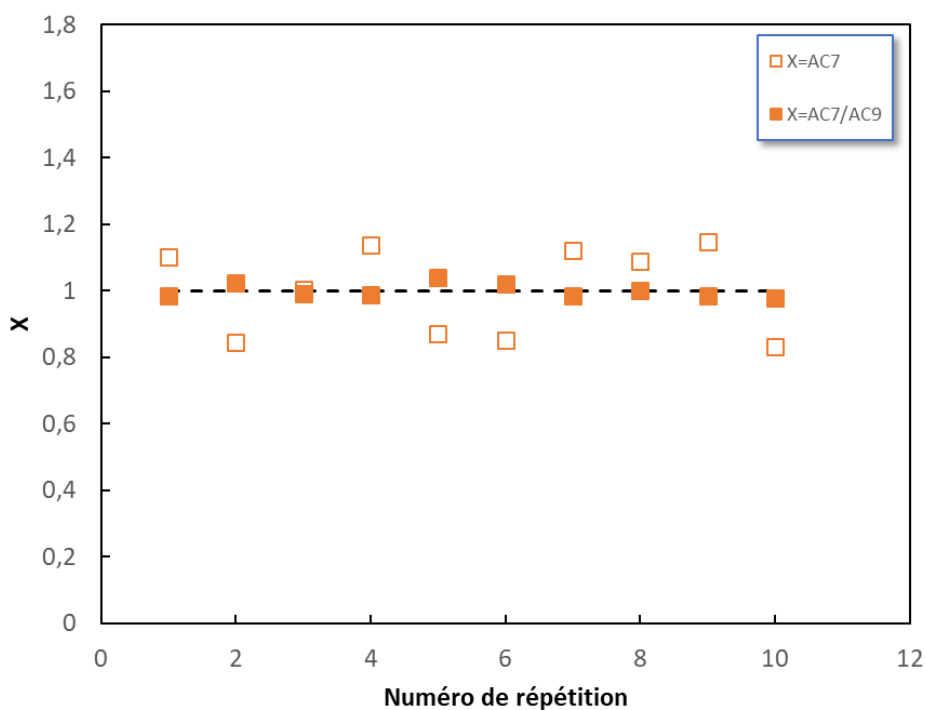


Figure 11. Rapport des aires A_{C7}/A_{C9} ou la valeur de l'aire A_{C7} en fonction du numéro de répétitions (répétabilité) pour une concentration en C7, $C_{C7} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en C9, $C_{C9} = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (Colonne Interchim).

Le rapport des surfaces du C7 par rapport au C9 est estimé à 1,8%.

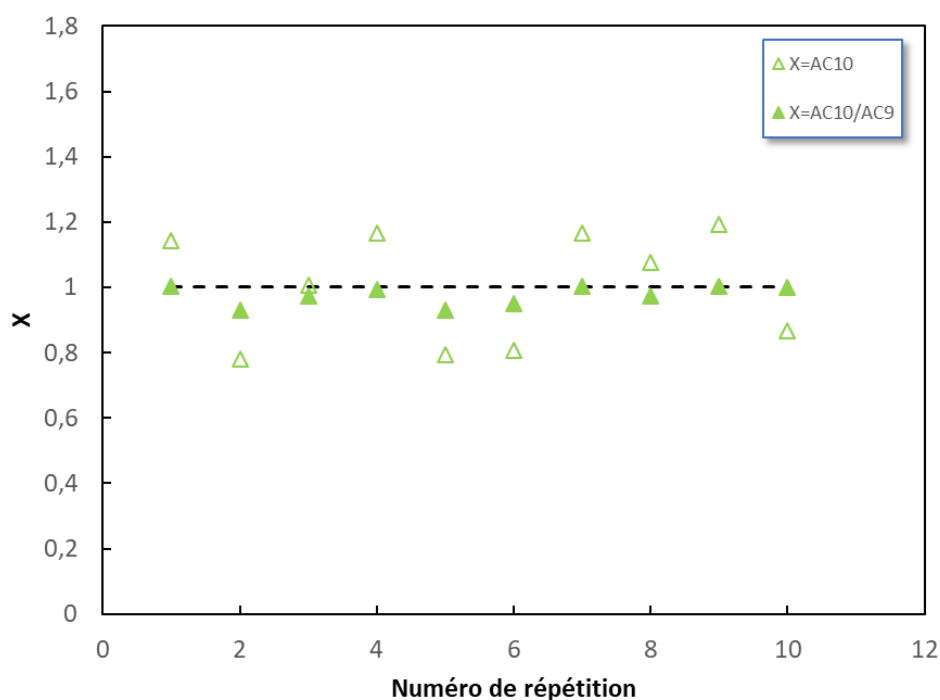


Figure 12. Rapport des aires A_{C10} / A_{C9} ou la valeur de l'aire A_{C10} en fonction du numéro de répétitions (répétabilité) pour une concentration en C10, $C_{C10} = 1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ et une concentration en C9, $C_{C9} = 1,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (Colonne Interchim).

Le rapport des surfaces du C10 par rapport au C9 est estimé à 2,5%.

Les résultats d'analyses donnent une bonne précision sur la détermination des rapports des surfaces. À la suite de ces résultats, nous pouvons lancer la campagne de mesure.

2) Validation de la méthode

Nous avons préparé quatre mélanges ternaires de compositions différentes dont les caractéristiques sont détaillées dans le tableau suivant :

Echantillon	Molécule	Fraction molaire pesée	Fraction molaire mesurée
1	C5	0,334	0,362 ± 0,012
	C7	0,333	0,329 ± 0,003
	C10	0,334	0,309 ± 0,015
2	C5	0,099	0,112 ± 0,004
	C7	0,100	0,100 ± 0,003
	C10	0,801	0,789 ± 0,006
3	C5	0,100	0,109 ± 0,005
	C7	0,799	0,798 ± 0,005
	C10	0,101	0,093 ± 0,001
4	C5	0,799	0,817 ± 0,010
	C7	0,101	0,094 ± 0,004
	C10	0,100	0,088 ± 0,007

Tableau 4. Caractéristiques des mélanges ternaires utilisés pour valider la méthode d'analyse.

Les fractions molaires mesurées sont données dans la colonne de droite. Les incertitudes associées correspondent aux maximum des écarts par rapport à la valeur moyenne obtenue sur trois injections.

Nous avons préparé ces mélanges dans des flacons, sur une base de 10g, puis nous avons prélevé 1 mL des solutions obtenus, que nous avons alors dilué dans des fioles de 10 mL avec du CS₂. La concentration en C₉ a été fixée à 1 mol.L⁻¹. Cela nous permet de nous positionner dans les mêmes conditions opératoires que lorsque nous irons échantillonner dans la colonne de thermogravitation à l'université de Mondragon.

Nous avons alors passé les quatre mélanges issus des fioles de 10 mL dans le chromatographe, puis avons déterminé le rapport des aires des composés sur l'aire du C₉. Nous sommes par la suite remontés aux concentrations des solutions filles C_f (fioles de 10 mL) en suivant l'équation :

$$c_f = \frac{A_x}{A_{C_9}} \times \frac{1}{a_x} \times C_{C_9} \quad (5)$$

Les incertitudes sont données par la formule suivante : $\Delta c_f = C_f \times \left(\frac{\Delta A_x}{A_x} + \frac{\Delta a_x}{a_x} + \frac{\Delta C_{C_9}}{C_{C_9}} \right)$

Par la suite, nous sommes remontés aux concentrations mères C_m en composés dans les échantillons en suivant la relation :

$$C_m = \frac{C_f \times v_f}{v_m} \quad (6)$$

Ayant pour incertitude : $\Delta C_m = C_m \times \left(\frac{\Delta C_f}{C_f} + \frac{\Delta v_f}{v_f} + \frac{\Delta v_m}{v_m} \right)$

Enfin, nous sommes remontés aux fractions molaires des composés à l'aide de l'équation :

$$x_i = \frac{C_{m_i}}{\sum C_m} \quad (7)$$

Puis nous déterminerons les incertitudes associées :

$$\Delta x_i = x_i \times \left(\left| \frac{1}{C_{m_i}} - \frac{1}{C_{m_i} + C_{m_j} + C_{m_k}} \right| \times \Delta C_{m_i} + \frac{\Delta C_j}{C_i + C_j + C_k} + \frac{\Delta C_k}{C_i + C_j + C_k} \right)$$

Sur les graphiques suivants, nous reportons les fractions molaires mesurées à l'aide de la chromatographie en fonction des fractions molaires pesées:

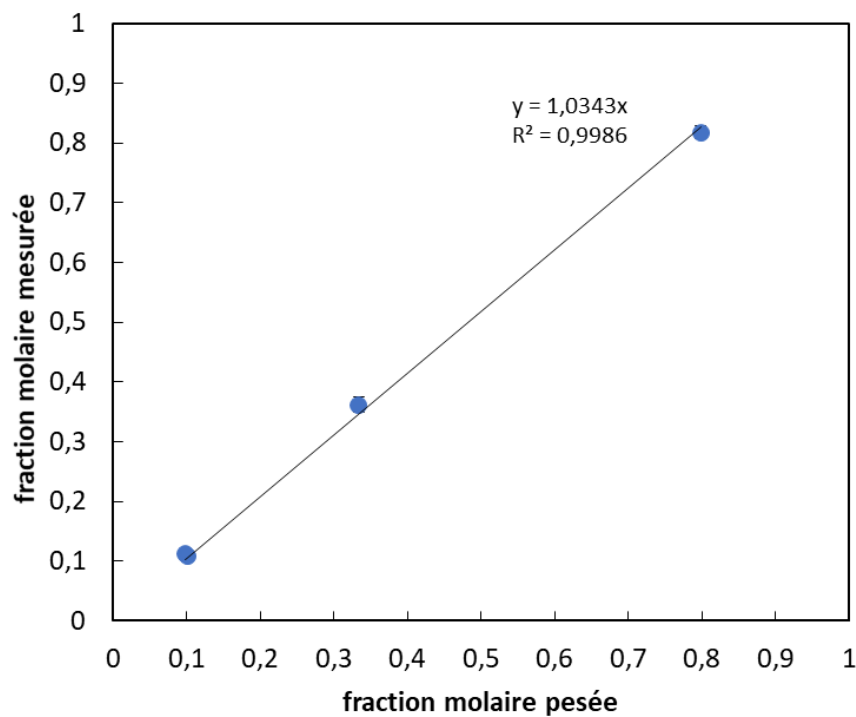


Figure 13. Fraction molaire mesurée en fonction de la fraction molaire pesée pour le C5.

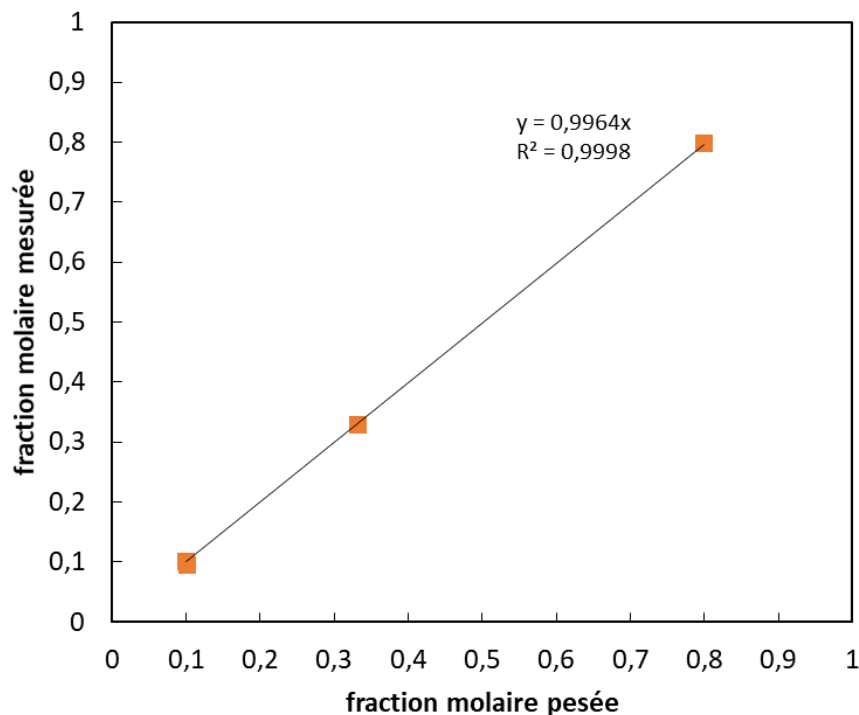


Figure 14. Fraction molaire mesurée en fonction de la fraction molaire pesée pour le C7.

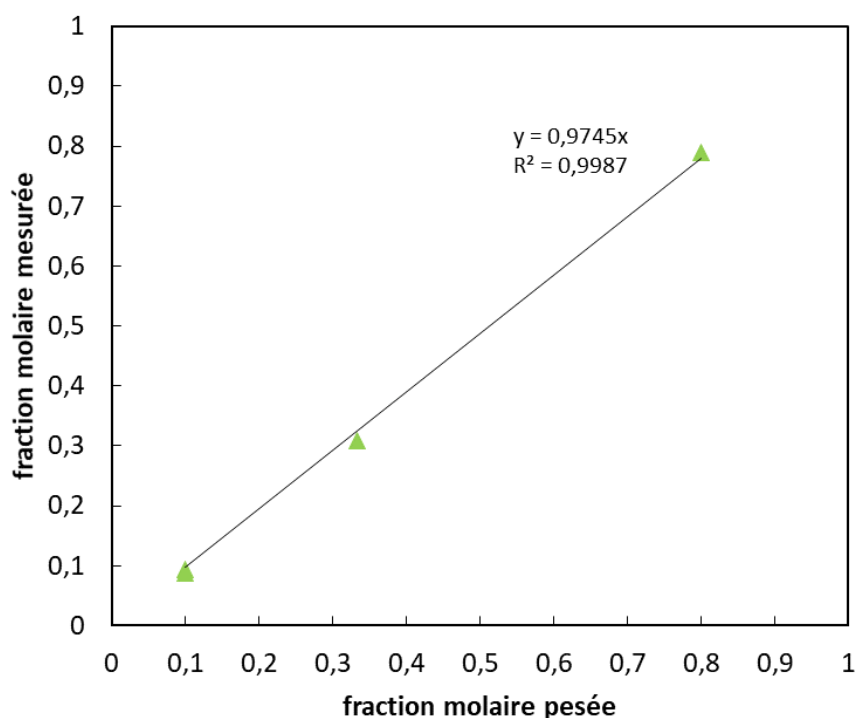


Figure 15. Fraction molaire mesurée en fonction de la fraction molaire pesée pour le C10.

Nous pouvons constater que pour les trois composés, les valeurs des pentes sont très proches de 1 avec des coefficients de corrélations très bon. Cela nous permet de valider notre méthode d'analyse. De ce fait, nous pouvons passer à l'étape final et ainsi aller échantillonner, à l'Université de Mondragon, le mélange ternaire équimolaire, après passage dans la colonne de thermogravitation, et mesurer les coefficients de thermodiffusion des composés avec une

bonne précision. En effet, pour le mélange équimolaire, nous avons obtenus des résultats avec une précision de 1,2 % pour le C5, 0,2 % pour le C7 et 1,5% pour le C10.

Conclusion

Le projet SCCO moteur de notre recherche, nous a poussé à mettre en place un protocole d'analyse de la composition du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane avec un désir de précision sur les résultats obtenus. Nous avons alors mis au point et optimisé un protocole utilisant la CPG en faisant varier de nombreux paramètres tels que les contenants utilisés, le type de colonne, les concentrations en composés. A la suite de son optimisation, nous avons été en mesure d'obtenir une précision de 2% environ sur la répétabilité du rapport des aires des alcanes (C5, C7, C10) avec l'étalon interne (C9). Par la suite, une série de mesure nous a permis de valider notre protocole. Les fractions molaires du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane sont estimées quant à elles à 3% près. La campagne d'échantillonnage et de mesure à l'Université de Mondragon a eu lieu le 6 et 7 juin avec comme objectif de présenter les résultats lors de la soutenance orale. Ces données pourront alors peut être servir à une meilleure compréhension du comportement des fluides pétroliers dans les milieux géologiques.

Bibliographie

- [1] G. Galliero, H. Bataller, F. Croccolo, R. Vermorel, P.-A. Artola, B. Rousseau, V. Vesovic, M. Bou-Ali, J.M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, F. Montel, *Impact of thermodiffusion on the initial vertical distribution of species in hydrocarbon reservoirs*, *Microgravity Sci. and Technol.* **28**, 79 (2016)
- [2] G. Galliero, H. Bataller, , J-P. Bazile, J. Diaz, F. Croccolo, H. Hoang, R. Vermorel, P.-A. Artola, B. Rousseau, V. Vesovic, M. Bou-Ali, J.M. Ortiz de Zárate, S. Xu, K. Zhang, F. Montel, A. Verga, O. Minster, *Thermodiffusion in multicomponent n-alkane mixtures*, *Nature Microgravity* **3**, 20 (2017)
- [3] W. Köhler, K.I. Morozov, *The Soret effect in liquid mixtures - A review*. *J. Of Non-Equilib. Thermodynamics* **41**, 151 (2016)
- [4] <https://lfc.univ-pau.fr/fr/index.html>
- [5] B. Passicot, *Mise au point d'une méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange ternaire équimolaire de npentane, n-heptane et n-décane*, Rapport de stage L3 PC, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2018)
- [6] Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales, F.Rouessac, A.Rouessac, 4^{ème} édition, Dunod
- [7] H. Bataller, Développement de techniques expérimentales pour l'étude des propriétés de transport de fluides multiconstituants, Mémoire d'HDR, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2019)

Résumé

Dans ce travail une méthode d'analyse du mélange ternaire équimolaire de n-pentane, n-heptane et n-décane par chromatographie en phase gazeuse a été mise au point. Les fractions molaires du mélange ternaire équimolaire sont estimées quant à elles à 3% près.

Abstract

In this work a method for the analysis of the equimolar ternary mixture of n-pentane, n-heptane and n-decane by gas chromatography has been developed. The molar fractions of the ternary mixture are estimated to 3%.

Mots clés : mélange ternaire équimolaire, alcanes, chromatographie en phase gazeuse, méthode de l'étalon interne, calibration.