

CHROM. 19 450

DESCRIPTION PHYSICO-CHIMIQUE DE LA CHROMATOGRAPHIE AVEC ÉLUANT SUPERCRITIQUE

I. ÉCOULEMENT DE FLUIDES EN ÉTAT SUPERCRITIQUE DANS LES MILIEUX POREUX

MICHEL PERRUT

Laboratoire de Physico-Chimie Industrielle, École Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1, Rue Grandville, 54042 Nancy Cedex (France)

(Reçu le 7 novembre 1986; manuscrit modifié reçu le 27 janvier 1987)

SUMMARY

Physico-chemical description of supercritical fluid chromatography. I. Supercritical fluid flow through porous media

Hydrodynamic description of supercritical fluid flow through the porous packing of analytical high-performance liquid chromatography columns is founded on Darcy's law (laminar flow), the Peng-Robinson equation of state and viscosity correlation. This predictive model fits experimental results with a very good accuracy for both pressure drop of several eluents (carbon dioxide, nitrous oxide, trifluoromethane, bromotrifluoromethane, sulfur hexafluoride) through various types of columns and eluent residence time measurements.

These results show that it is possible to describe supercritical fluid properties (equation of state, viscosity) with relatively simple correlations. Moreover, it is possible to predict the eluent residence time through a simple calculation in order to obtain the capacity ratios (k') from the retention times in supercritical fluid chromatography on packed columns, while no simple experimental method is available.

INTRODUCTION

Les fluides supercritiques font actuellement l'objet de nombreuses études et leurs applications comme solvants d'extraction ou comme éluant chromatographique se multiplient depuis quelques années avec des développements industriels prometteurs¹⁻³. Si le plus utilisé d'entre eux, le dioxyde de carbone, est bien connu et si on trouve facilement dans la littérature ses différentes caractéristiques physico-chimiques aussi bien à l'état supercritique que liquide ou gazeux, il n'en est pas de même de la plupart des autres fluides susceptibles d'être utilisés dans des applications futures.

Nous développons depuis quelques années un procédé de chromatographie

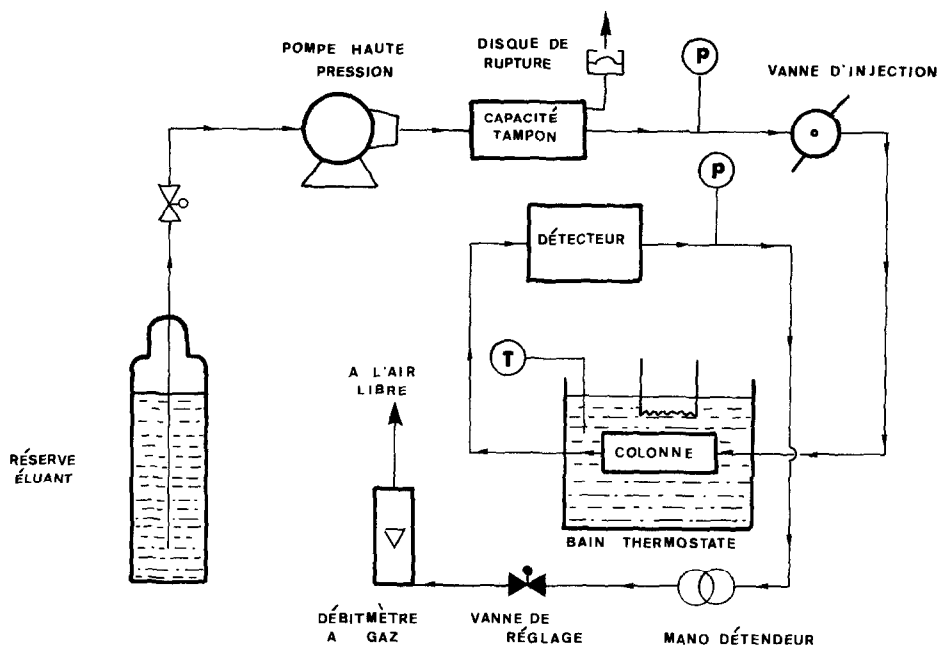


Fig. 1. Schéma de principe du chromatographe avec éluant supercritique.

préparative avec éluant supercritique et nous opérons également un chromatographe analytique; il nous a paru intéressant de nous pencher sur l'hydrodynamique de l'écoulement dans les milieux poreux chromatographiques à la fois pour extrapoler les résultats obtenus au stade analytique (colonnes de diamètres voisins de 4 mm) au stade préparatif (colonnes de diamètre 60 mm) et pour interpréter les résultats concernant la rétention des différents composés étudiés; en effet, il n'est pas possible comme en chromatographie en phase gazeuse (pic de l'air) ou en chromatographie en phase liquide (mesure précise du débit d'un éluant non compressible) de déterminer simplement le temps de passage (t_0) de l'éluant dans la colonne et de tirer des temps de rétention (t_R) les facteurs de capacité (k') [$k'_i = (t_{Ri} - t_0)/t_0$].

APPAREIL UTILISÉ

L'ensemble des résultats expérimentaux a été obtenu sur un chromatographe avec éluant supercritique que nous avons construit à partir d'éléments habituellement destinés à la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC).

Nous présentons sur la Fig. 1 le schéma de principe de cet appareil dont les principaux éléments sont les suivants:

Une réserve d'éluant se présentant sous forme d'une bouteille de fluide comprimé si possible dotée d'un plongeur afin de faciliter le pompage de l'éluant liquide; cet éluant est de toute façon refroidi dans un échangeur maintenu à basse température dans un bain froid;

une pompe haute pression de type HPLC (Sté Lirec-Brunoy, France) à trois

têtes de pompage refroidies par circulation d'eau glacée de façon à éviter la vaporisation de l'éluant et la cavitation de la pompe; elle est suivie d'un petit récipient tampon (≈ 200 ml) d'éluant thermostaté à une température très voisine de celle de la colonne (*cf.* ci-dessous);

une vanne d'injection à boucle de type HPLC, différentes boucles étant utilisées selon le volume que l'on souhaite injecter ($1-20 \mu\text{l}$) (Rheodyne Type 7521; Cotali, CA, U.S.A.);

une colonne garnie de phase stationnaire maintenue à la température souhaitée dans un bain thermostatique (précision $0,1^\circ\text{C}$);

un détecteur spectrophotométrique UV (LC 75 Perkin Elmer, Bois d'Arcy, France), dont la cuve permet de supporter une pression de 200 bar, le signal étant enregistré et traité dans un intégrateur;

un manodétendeur (Air Liquide, Paris, France) suivi d'une vanne aiguille pour assurer la détente de l'éluant et la régulation du débit;

une rotamètre (Brooks, Rungis, France) destiné à mesurer le débit de l'éluant détendu à la pression atmosphérique à la température ambiante;

deux sondes électroniques (SFIM, Massy, France) indiquent la pression avant la vanne d'injection et à la sortie du détecteur UV (précision $0,1$ bar).

Cet appareil simple s'est révélé très fiable avec une bonne régularité du pompage et une bonne reproductibilité des résultats sur de larges gammes de variations des paramètres, la pression étant limitée à 200 bar (sonde de mesure) et la température à 100°C .

On dispose donc ainsi à chaque mesure de l'ensemble des paramètres: température (T), pressions d'entrée (P_E) et de sortie (P_S) de la colonne, débit volumique (Q_V) à la pression atmosphérique (P_0) et la température ambiante (T_0) ainsi que les temps de rétention (t_R) des composés injectés.

Si la colonne est remplie d'une phase stationnaire classique, la plupart des produits visibles au détecteur n'ont pas une rétention nulle; il n'est donc pas possible d'en déduire le temps de passage t_0 de l'éluant et nous avons montré (*cf.* ci-dessous) que les produits classiquement utilisés pour cette mesure sont loin d'avoir une rétention nulle sur de la silice ou de la silice greffée (hydrocarbures, chlorométhane, etc.). C'est pourquoi nous avons utilisé l'injection d'un hydrocarbure fluoré léger (le F13 B1 de formule CF_3Br) en nous appuyant sur les résultats de Paulaitis⁴ qui a montré que les fluorométhane ont effectivement une rétention quasi-nulle. Pour injecter ce composé qui est détecté à 210 nm, nous avons connecté directement la bouteille à la vanne d'injection six voies en assurant ainsi le balayage de la boucle d'injection par ce gaz; lorsque l'on place la vanne en position injection, l'éluant balaie à son tour la boucle d'injection et entraîne le gaz traceur vers la colonne. Nous avons ainsi constaté que le temps de rétention de l'hydrocarbure fluoré est sensiblement inférieur à celui des produits prétendument non retenus. A titre d'exemple nous citerons les résultats obtenus avec le dioxyde de carbone pur comme éluant et une colonne de silice greffée RP 8 ($23,6 \text{ cm} \times 4,6 \text{ mm I.D.}$, silice RP 8, $5 \mu\text{m}$); nous rapportons dans le Tableau I les temps de rétention de plusieurs produits utilisés par de nombreux auteurs pour évaluer le temps de rétention nulle (t_0) pour deux valeurs de la pression d'entrée (P_E) dans la colonne et pour les mêmes température (T) et débit d'éluant (Q_V).

Nous avons également réalisé certaines mesures avec une colonne dotée de

TABLEAU I
VALEURS DES TEMPS DE RÉTENTION EN SECONDES

Conditions	$P_E = 202 \text{ bar}$	$P_E = 145 \text{ bar}$
	$Q_V = 108 \text{ l/h}$ $T = 45,2^\circ\text{C}$	$Q_V = 108 \text{ l/h}$ $T = 45,2^\circ\text{C}$
Hexane	76	—
Benzène	76	68
CH_2Cl_2	74	65
CCl_4	74	66
F 13 B1	67	58

billes de verre non poreuses ne conduisant donc à aucune rétention, le temps de passage de l'éluant étant obtenu par la mesure du temps de passage d'un composé quelconque (nous utilisons classiquement le benzène facile à détecter à 254 nm).

D'autre part, nous avons mesuré la porosité et la perméabilité de chaque colonne. La porosité ε est obtenue par pesée de la colonne préalablement balayée par du gaz et ne contenant donc pas de liquide (m_0) et de la colonne remplie de méthanol (m_1) sous haute pression à température ambiante; si d_c et L sont le diamètre et la longueur de la colonne on a évidemment:

$$\varepsilon = \frac{(m_1 - m_0)}{\rho_m \pi L d_c^2 / 4} \quad (1)$$

ρ_m étant la masse volumique du méthanol à la température considérée; cette méthode n'est pas parfaite car il n'est pas évident que tous les pores soient remplis de méthanol même à 200 bar; néanmoins elle est simple et fournit des résultats en assez bon accord avec les valeurs citées dans la littérature. On notera que la porosité ainsi mesurée correspond à la somme de la microporosité des grains et la macroporosité du lit de grains.

La perméabilité (k) est mesurée par mesure des pressions d'entrée (P_E) et de sortie (P_S) soit d'un courant gazeux (dioxyde de carbone) à basse pression et à température ordinaire (supposé "parfait"), soit d'un liquide (supposé incompressible) comme l'éthanol à partir de la loi de Darcy:

$$\frac{dP}{dx} = -\frac{\eta}{k} u \quad (2)$$

où η est la viscosité de l'éluant et u est la vitesse du fluide en fût vide donnée par

$$u = \frac{Q}{\pi d_c^2 / 4} \quad (3)$$

Q étant le débit volumique du fluide.

Ainsi l'intégration de l'équation 2 donne, pour un courant gazeux:

$$P_E^2 - P_S^2 = \frac{2\eta L P_S}{k \pi d_c^2 / 4} Q_V \quad (4)$$

TABLEAU II
LES CARACTÉRISTIQUES DE COLONNES UTILISÉES

No.	Type de phase stationnaire	Granulométrie (μm)	Longueur unitaire (m)	Diamètre d_c (m)	Porosité ε	Perméabilité k (m^2)
1 + 1'	Silice greffée RP 18 (2 colonnes en série)	10	0,300	0,004	0,705	$0,77 \cdot 10^{-13}$
2 + 2'	Silice greffée RP 18 (2 colonnes en série)	10	0,300	0,004	0,700	$1,158 \cdot 10^{-13}$
3 + 3'	Silice greffée RP 18 (2 colonnes en série)	10	0,300	0,004	0,668	$1,16 \cdot 10^{-13}$
4	Silice greffée $\text{C}_3\text{-NH}_2$	10	0,300	0,004	0,805	$0,60 \cdot 10^{-13}$
5	Billes de verre	25	0,285	0,00375	0,456	$7,93 \cdot 10^{-13}$
6	Silice (Hypersil)	5	0,235	0,0045	0,807	$0,55 \cdot 10^{-13}$

Q_V étant le débit volumique à la pression de sortie (pression atmosphérique), et pour un courant liquide:

$$P_E - P_S = \frac{\eta L}{k\pi d_c^2/4} Q_L \quad (5)$$

Q_L étant le débit volumique liquide à température considérée. k a été ainsi déterminé avec une bonne reproductibilité.

Les caractéristiques de colonnes utilisées sont données dans le Tableau II.

REPRÉSENTATION DE L'ÉCOULEMENT

L'écoulement de l'éluant en état supercritique (ou liquide subcritique dans certains cas où $P > P_c$ et $T < T_c$) dans le milieu poreux chromatographique est toujours *laminaire* pour les débits que nous avons choisis. D'autre part, nous supposons qu'il est parfaitement isotherme à la température T du bain thermostaté.

On peut donc le décrire par la loi de Darcy (l'équation 2).

Comme l'éluant est compressible et comme sa viscosité varie en fonction de la pression, η et u sont également fonction de x . L'intégration de l'équation 2 va conduire à la perte de charge ΔP

$$\Delta P = P_E - P_S = \int_0^L \frac{dP}{dx} dx \quad (6)$$

et l'évaluation de la vitesse en fût vide $u(x)$ au temps de passage de l'éluant t_0 :

$$t_0 = \int_0^L \frac{dx}{u/\varepsilon} \quad (7)$$

Pour faire ces calculs, nous avons donc besoin d'estimer η et u tout au long de la colonne.

La vitesse $u(x)$ est obtenue à partir du débit massique Q_M et de la masse volumique de l'éluant ρ , elle-même fonction de x :

$$u(x) = \frac{Q_M}{\rho \pi d_c^2 / 4} \quad (8)$$

Q_M est constant tout le long de la colonne et peut être facilement déduit du débit volumique Q_V mesuré à travers le rotamètre de sortie par la relation:

$$Q_M = Q_V \rho_0 \quad (9)$$

avec

$$\rho_0 = \frac{273}{22,4 T_0} \cdot \frac{M}{P_0} \cdot \frac{P_0}{1,013 \cdot 10^5}$$

où M est la masse molaire de l'éluant (en g mol⁻¹), T_0 la température ambiante (K) et P_0 la pression atmosphérique (Pascal).

L'estimation de ρ en fonction de la température de l'éluant T et de sa pression $P(x)$ peut être obtenue par une équation d'état

$$f(P, V, T) = 0$$

Comme de nombreux auteurs le recommandent, nous avons choisi d'utiliser l'équation de Peng-Robinson pour décrire l'éluant:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (10)$$

où

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} [1 + K_i(1 - T_r^{\frac{1}{2}})]^2$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

et

$$K_i = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2$$

Cette équation d'état ne donne pas la masse volumique de façon analytique et l'on doit la calculer numériquement; nous avons choisi de résoudre l'équation équivalente exprimée à partir du facteur de compressibilité Z défini par $Z = PV/RT$:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (11)$$

avec

$$A = \frac{aP}{R^2T^2}; \quad B = \frac{bP}{RT}$$

On déduit facilement Z de l'équation 11 par la méthode de Newton et la masse volumique

$$\rho = M/V = M \frac{P}{ZRT} \quad (12)$$

où M est la masse molaire du fluide.

La viscosité η d'un fluide supercritique (ou d'un liquide subcritique) dépend à la fois de la température et de la pression (dans toute la suite les viscosités sont exprimées en micropoises soit 10^{-7} Poiseuille). Suivant les recommandations de Reid *et al.*⁵, nous avons choisi de corréler $\eta(P, T)$ par

$$\eta(P, T) - \eta_0(T) = \frac{1}{\xi} f(\rho_r) \quad (13)$$

où $\eta_0(T)$ est la viscosité de l'éluant gazeux à basse pression et à la température T et ξ est défini par

$$\xi = T_c^{1/6} M^{-1/3} P_c^{-2/3}$$

où T_c est la température critique en Kelvins; P_c est pression critique en atmosphères; M est la masse molaire, exprimée en g mol^{-1} et ρ_r est la masse volumique réduite $\rho_r = \rho/\rho_c$.

Selon que l'éluant est ou non polaire, ces auteurs recommandent d'utiliser les corrélations suivantes:

produit non polaire: corrélation de Jossi *et al.*⁶

$$|(\eta - \eta_0)\xi + 1|^{0.25} = 1,0230 + 0,23364\rho_r + 0,58533\rho_r^2 - 0,40758\rho_r^3 + 0,093324\rho_r^4 \quad (14)$$

pour $0,1 \leq \rho_r \leq 3,0$

produit polaire: corrélation de Stiel et Thodos⁹

$$\log |4 - \log[(\eta - \eta_0)\xi]| = 0,6439 - 0,1005\rho_r \quad (15)$$

pour $0,9 \leq \rho_r \leq 2,2$.

Les équations 6 et 7 peuvent dès lors être résolues numériquement.

TABLEAU III
LES RÉSULTATS OBTENUS AVEC LES ÉLUANTS ET LES COLONNES SUIVANTES DANS LES DOMAINES (P , T) PRÉCISÉS

Éluant	M ($g\ mol^{-1}$)	P_c (bar)	T_c (°C)	ρ_c ($kg\ m^{-3}$)	Colonne(s)*		Pression		Température		Nombre de mesures	Fig.
					No.	Phase stationnaire	P_E (bar)	P_E/P_c	T (°C)	T/T_c		
Dioxyde de carbone	44	73,85	31	468	1 + 1'	RP 18	70-170	0,95-2,30	20-45	0,96-1,05	86	2
					4	C ₃ -NH ₂	80-160	1,08-2,43	30-34	1,00	18	3
					2 + 2'	RP 18	95-165	1,30-2,23	30-60	1,00-1,11	56	6
					6	Silice	107-160	1,45-2,17	40-60	1,03-1,11	28	7
Trifluorométhane	70	48,36	25,9	525	4	C ₃ -NH ₂	60-180	1,24-3,72	16-30	0,96-1,01	27	3
Bromotrifluorométhane	148,9	39,6	67,0	745	3 + 3'	RP 18	60-100	1,51-2,52	60-90	0,98-1,07	47	4
Hexafluorure de soufre	146	37,8	45,6	737	5	Billes de verre	50-100	1,32-2,64	49-59	1,01-1,04	11	5
Protoxyde d'azote	44	72,45	36,4	452	4	C ₃ -NH ₂	95-120	1,31-1,656	37	1,0	9	3

* cf. Tableau II.

Cependant ce calcul nécessite la connaissance de certains paramètres caractérisant l'éluant:

les coordonnées critiques P_c , T_c , ρ_c ; ces grandeurs sont connues pour un très grand nombre de fluides; elles peuvent cependant être estimées par les méthodes classiques si on n'en dispose pas dans les tables⁷;

le facteur acentrique ω ; s'il ne figure pas dans les tables, on peut le calculer par la relation de "définition":

$$\omega = -\log P_{V_R} - 1 \quad (16)$$

P_{V_R} étant la pression réduite de vapeur saturante (P_V/P_C) à une température réduite égale à 0,7 (soit $T/T_c = 0,7$) (Bibl. 8);

la viscosité du gaz à basse pression $\eta_0(T)$; pour les gaz usuels, elle peut être calculée avec une excellente précision à partir des paramètres du potentiel de Lennard-Jones qui sont σ et ϵ/k par⁵:

$$\eta_0 = 26,69 \cdot \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_V} \quad (17)$$

où

$$\Omega_V = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{\exp DT^*} + \frac{E}{\exp FT^*}$$

avec $T^* = kT/\epsilon$; $A = 1,16145$; $B = 0,14874$; $C = 0,52487$; $D = 0,77320$; $E = 2,16178$; $F = 2,43787$. Pour les éluants moins courants, on doit avoir recours à des méthodes estimatives moins précises fondées sur les contributions de groupe; nous avons utilisé la méthode de Reichenberg⁵:

$$\eta_0(T) = \frac{a^* T_r}{|0,36(T_r - 1)T_r + 1|^{1/6}} \quad (18)$$

avec

$$a^* = \frac{M^{1/2} T_c}{\sum_i n_i C_i}$$

intégrant les contributions C_i des n_i groupements A_i dans la molécule.

Nous présentons en annexe les méthodes d'estimation et les valeurs retenues pour chacun de ces paramètres et pour chacun des éluants utilisés.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Nous présentons les résultats obtenus avec les éluants et les colonnes suivantes dans les domaines (P , T) précisés dans le Tableau III.

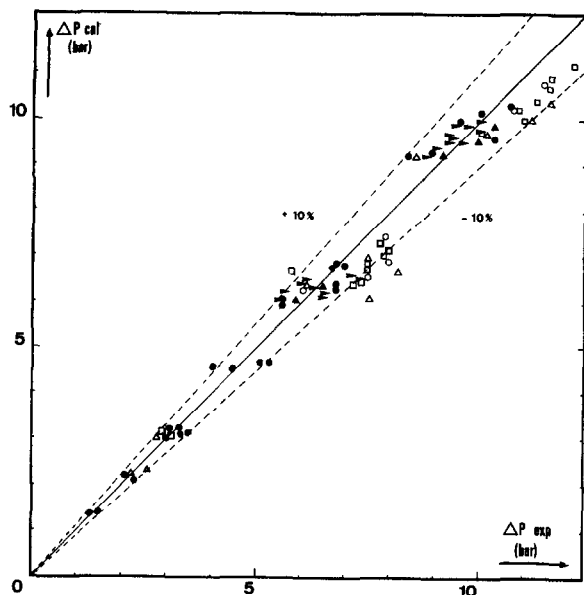


Fig. 2. Pertes de charge calculées et expérimentales. Eluant: dioxyde de carbone. Deux colonnes, RP 18, 300×4 mm I.D. Températures: \square , 20°C; \circ , 25°C; \triangle , 30°C; \bullet , 35°C; \blacktriangleright , 40°C; \blacktriangle , 45°C.

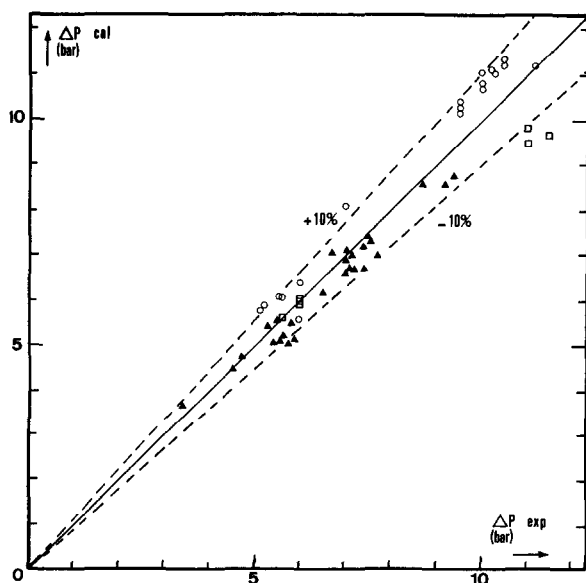


Fig. 3. Pertes de charge calculées et expérimentales. Eluants: \circ , dioxyde de carbone; \blacktriangle , fluoroforme; \square , protoxyde d'azote. Colonne, C_3-NH_2 , 300×4 mm I.D. $20^\circ C < T < 45^\circ C$.

Pertes de charge

Nous présentons sur les Figs. 2-7 les résultats obtenus dans quelques-uns des cas étudiés; à part quelques rares points aberrants, on constate que l'accord est assez satisfaisant entre les valeurs mesurées et celles calculées grâce à la méthode décrite ci-dessus. Cependant, on notera que cet accord est meilleur pour les fluides en état supercritique que pour les liquides subcritiques. Ceci était parfaitement prévisible car il est bien connu que la plupart des équations d'état sont assez peu précises pour représenter les liquides subcritiques (ainsi que le voisinage immédiat du point critique).

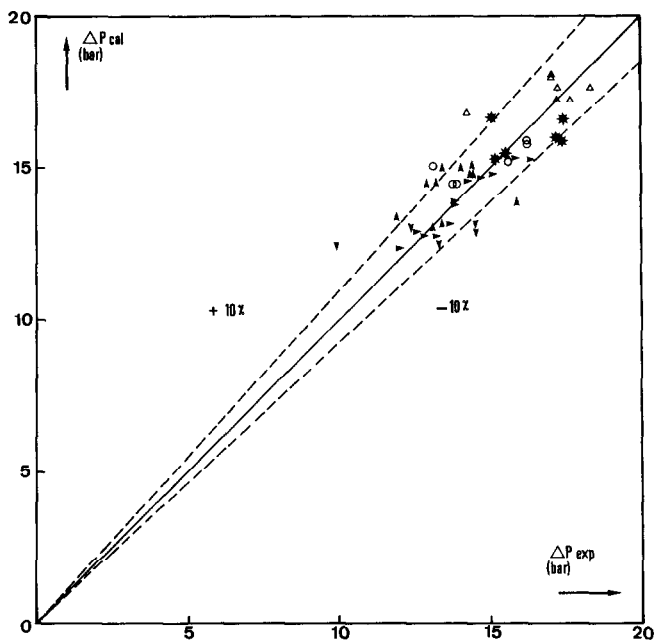


Fig. 4. Pertes de charge calculées et expérimentales. Eluant, bromotrifluorométhane. Deux colonnes, RP 18, 300×4 mm I.D. Températures: \triangle , 60°C; *, 69°C; \circ , 75°C; \blacktriangleright , 80°C; \blacktriangle , 85°C; \blacktriangledown , 90°C.

Temps de passage

Les mesures présentées ont été réalisées, soit avec les colonnes remplies de billes de verre présentant une rétention nulle (traceur: benzène), soit avec une colonne avec un traceur à rétention nulle (CF_3Br).

Dans le premier cas, l'hexafluorure de soufre (SF_6) a été utilisé comme éluant; comme le montre la Fig. 5, un petit nombre de résultats a été obtenu et l'accord avec les temps de passage calculés est correct mais assez grossier; en effet, nous avons préféré porter notre effort sur la deuxième méthode qui permet d'accéder expérimentalement de façon directe au temps de passage dans une colonne chromatographique classique. Ainsi nous avons obtenu des résultats très complets en utilisant le dioxyde de carbone comme éluant. Comme le montrent les Figs. 6 et 7 l'accord entre le temps de passage expérimental et le temps de passage calculé est excellent, de même que l'accord entre la perte de charge mesurée et la perte de charge calculée pour ces mêmes essais.

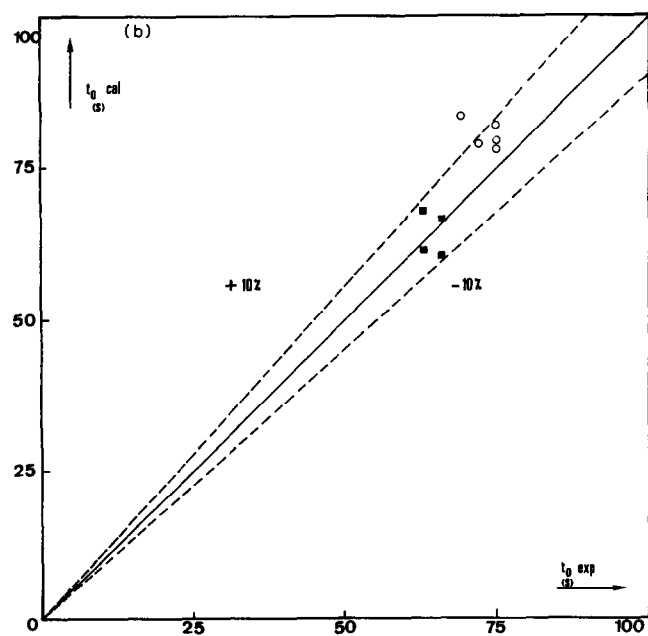
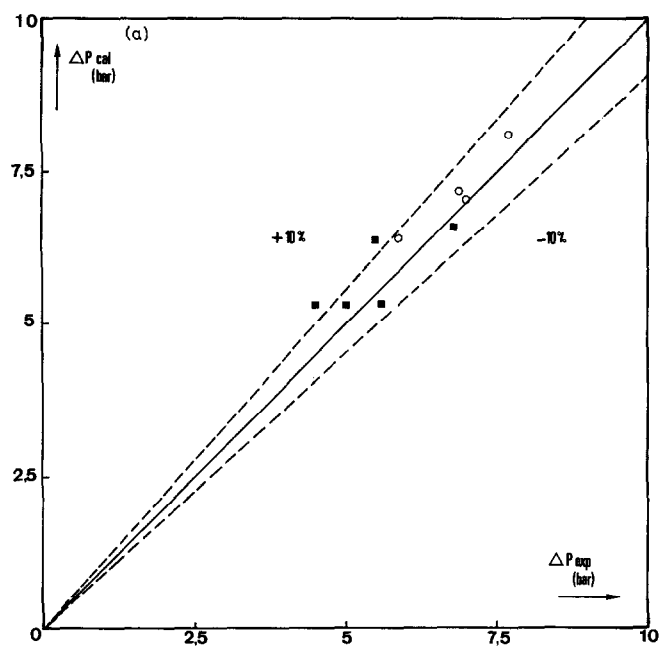


Fig. 5. Pertes de charge calculées et expérimentales. Temps de séjour de l'éluant calculés et expérimentaux. Eluant, hexafluorure de soufre. Colonne, billes de verre, $285 \times 3,75$ mm I.D. Températures: ■, 49°C; ○, 59°C. (a) ΔP calculé versus ΔP expérimental. (b) t_0 calculé versus t_0 expérimental.

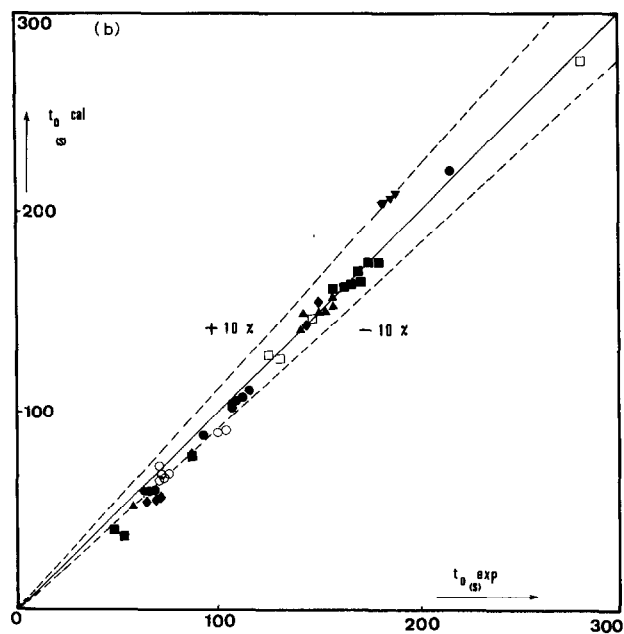
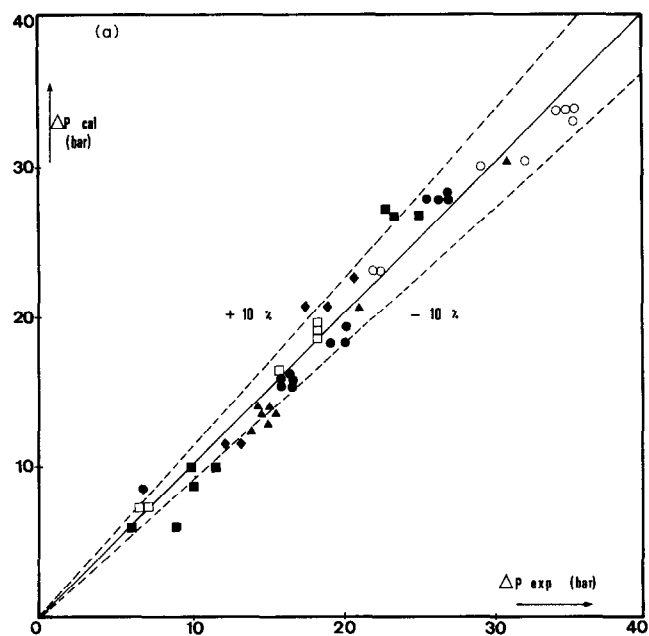


Fig. 6. Pertes de charge calculées et expérimentales. Temps de séjour de l'éluant calculés et expérimentaux. Eluant, dioxyde de carbone. Deux colonnes, RP 18, 300×4 mm I.D. Traceur: F 13 B1. Températures \square , 30°C; \circ , 35°C; \bullet , 40°C; \blacktriangle , 45°C; \blacktriangledown , 50°C; \blacklozenge , 55°C; \blacksquare , 60°C. (a) ΔP calculé versus ΔP expérimental (b) t_0 calculé versus t_0 expérimental.

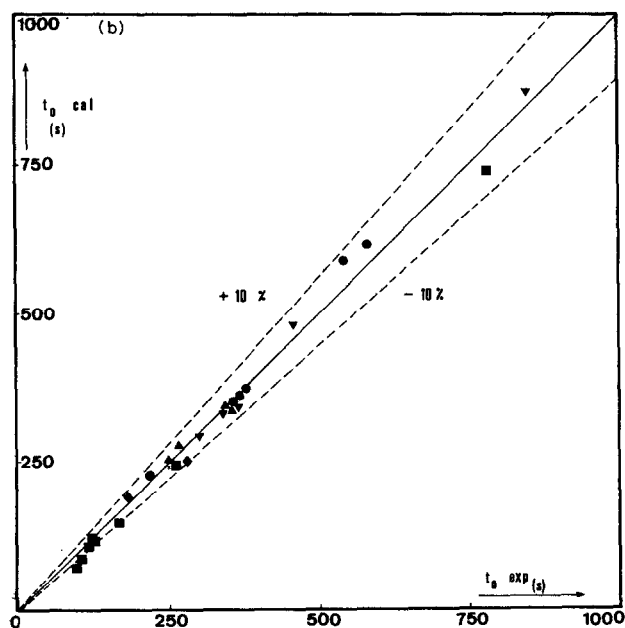
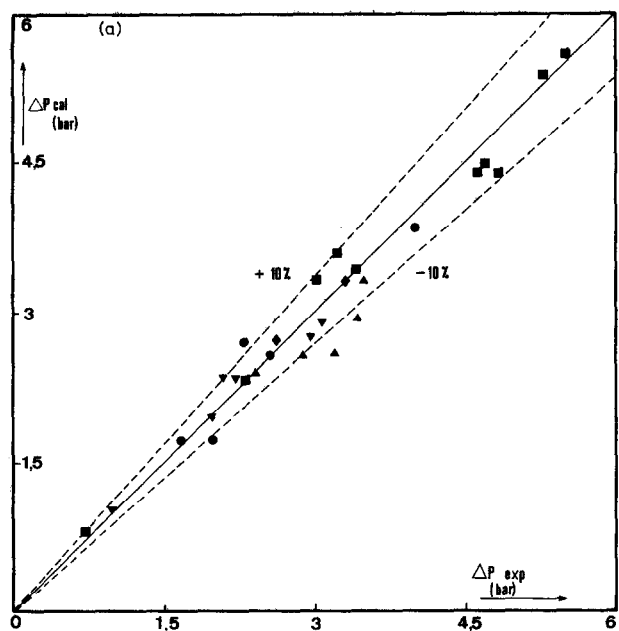


Fig. 7. Pertes de charge calculées et expérimentales. Temps de séjour de l'éluant calculés et expérimentaux. Eluant, dioxyde de carbone. Colonne, Hypersil, 235 \times 4,6 mm I.D. Traceur F13 B1. Températures: \bullet , 40°C; \blacktriangle , 45°C; \blacktriangledown , 50°C; \blacklozenge , 55°C; \blacksquare , 60°C. (a) ΔP calculé versus ΔP expérimental. (b) t_0 calculé versus t_0 expérimental.

CONCLUSION

Il est relativement surprenant qu'une représentation assez simple puisse prédire de façon aussi satisfaisante l'écoulement laminaire d'un fluide supercritique au sein d'un milieu poreux chromatographique compte-tenu de l'utilisation de plusieurs corrélations assez approximatives.

Nous y voyons deux intérêts. (1) Cette méthode de calcul sera utilisée pour déterminer le temps de passage (t_0) en chromatographie avec éluant supercritique, grandeur nécessaire à l'évaluation des facteurs de capacité (k') dont la connaissance est impérative pour interpréter le phénomène chromatographique proprement dit tant au stade analytique qu'à l'échelle préparative; nous présenterons l'ensemble de nos résultats sur ce domaine dans la seconde partie de cet article (à paraître ultérieurement). (2) Ces résultats confirment la qualité satisfaisante des corrélations utilisées, à tout le moins pour les fluides que nous avons mis en oeuvre, ce qui revêt un intérêt particulier dans la mesure où pour plusieurs d'entre eux, les données physico-chimiques sont rares ou inexistantes dans le domaine supercritique.

Enfin il nous paraîtrait souhaitable d'essayer d'adapter cette représentation au cas des mélanges dont la description est beaucoup moins avancée que celle des produits purs.

REMERCIEMENTS

L'auteur tient à remercier les étudiants qui lui ont apporté une aide précieuse pour obtenir et traiter l'ensemble des résultats expérimentaux présentés ci-dessus: Jean-Pascal Moch, Cécile Huynh, Joëlle Marblé, Claudine Berruyer, Claire Berger, Pascal Jusforgues, Annick Muller, Christophe Nicoud et Abdellatif Baâkili.

L'auteur remercie également la Société Nationale ELF Aquitaine pour son support financier et la Société ATOCHEM pour la fourniture gracieuse des composés fluorés.

ANNEXE

Méthode d'estimation des paramètres:

Dioxyde de carbone (CO_2): $T_c = 31^\circ\text{C}$; $P_c = 73,85 \text{ bar}$; $\rho_c = 468 \text{ kg/m}^3$ (Bibl. 7). Facteur acentrique: $\omega = 0,225$ (Bibl. 7). Viscosité à basse pression: relation 17 avec $\sigma = 3,941 \text{ \AA}$ et $\varepsilon/k = 195,2 \text{ K}$ (Bibl. 7).

Protoxyde d'azote (N_2O): $T_c = 36,4^\circ\text{C}$; $P_c = 72,45 \text{ bar}$; $\rho_c = 452 \text{ kg/m}^3$. Facteur acentrique: $\omega = 0,16$ (Bibl. 7). Viscosité à basse pression: relation 17 avec $\sigma = 3,828 \text{ \AA}$ et $\varepsilon/k = 232,4 \text{ K}$ (Bibl. 7).

F23 (CHF_3): $T_c = 25,9^\circ\text{C}$; $P_c = 48,36 \text{ bar}$; $\rho_c = 525 \text{ kg/m}^3$ (Bibl. 10). Facteur acentrique: $\omega = 0,264$, calculé par la relation 11 d'après les courbes d'équilibre liquide-vapeur¹⁰. Viscosité à basse pression: $\eta_0(T)$ a été estimée par la méthode de Reichenberg⁵ avec $a^* = 156 \mu\text{P}$.

F13 B1 (CF_3Br): $T_c = 67,0^\circ\text{C}$; $P_c = 39,6 \text{ bar}$; $\rho_c = 745 \text{ kg/m}^3$ (Bibl. 10). Facteur acentrique: $\omega = 0,166$, calculé par la relation 11 d'après les courbes d'équilibre liquide-vapeur¹⁰. Viscosité à basse pression: $\eta_0(T)$ a été estimée par la méthode de Reichenberg⁵ avec $a^* = 168,2 \mu\text{P}$.

Hexafluorure de soufre (SF_6): $T_c = 45,6^\circ\text{C}$; $P_c = 37,8$ bar; $\rho_c = 737$ kg/m³ (Bibl. 7). Facteur acentrique: $\omega = 0,286$ (Bibl. 5). Viscosité à basse pression: relation 17 avec $\sigma = 5,128$ Å et $\varepsilon/k = 222,1$ K (Bibl. 5).

NOTATIONS

a, b	coefficients dans l'équation de Peng-Robinson;
A, B	coefficients dans l'équation de compressibilité;
C	contribution de groupement;
d_c	diamètre intérieur de la colonne;
K	coefficient dans l'équation de Peng-Robinson;
k	perméabilité;
k'	facteur de capacité [$k'_i = (t_{Ri} - t_0)/t_0$];
L	longueur de la colonne;
M	masse molaire;
n	nombre de groupements;
P	pression;
Q	débit;
R	constante des gaz parfaits;
t_R	temps de rétention;
t_0	temps de séjour de l'éluant (temps de rétention nulle);
T	température;
u	vitesse linéaire en fût vide;
Z	facteur de compressibilité;
ε	porosité;
ε/k	paramètre dans le potentiel de Lennard-Jones;
η	viscosité;
ρ	masse volumique;
ξ	facteur caractéristique $\xi = T_c^{1/6} M^{-1/2} P_c^{-2/3}$;
Ω	intégrale de collision;
ω	facteur acentrique;
σ	paramètre dans l'équation de Lennard-Jones;

Indices et exposants

c	relatif à l'état critique;
i	relatif au composé i;
E	entrée de la colonne;
M	massique;
S	sortie de la colonne;
r	coordonnées réduites $X_r = X/X_c$;
V	volumique;
V_R	vapeur saturante;
0	conditions ambiantes.

RÉSUMÉ

L'écoulement de fluides en état supercritique dans les milieux poreux constitués

de colonnes remplies utilisées classiquement en chromatographie analytique liquide à hautes performances (HPLC) est décrit par une représentation simple fondée sur la loi de Darcy (écoulement laminaire), l'équation d'état de Peng-Robinson et des corrélations permettant d'évaluer la viscosité du fluide.

Un accord satisfaisant a été obtenu entre cette représentation entièrement prédictive et les nombreuses mesures de pertes de charge obtenues avec plusieurs types de colonnes et plusieurs fluides (dioxyde de carbone, protoxyde d'azote, trifluorométhane, bromotrifluorométhane, hexafluorure de soufre). De plus, on peut également prévoir, à partir de la même représentation, le temps de passage du fluide avec une bonne précision comme l'ont montré plusieurs ensembles de mesures de temps de passage d'un composé à rétention nulle.

On peut déduire de cet ensemble de résultats d'une part que des méthodes simples de calcul des propriétés des fluides (équation d'état, viscosité) considérés en état supercritique permettent de les décrire avec une précision acceptable alors que pour la plupart d'entre eux ces éléments n'ont pas été mesurés directement à ce jour, et d'autre part que l'on peut ainsi calculer le temps de passage (t_0) de l'éluant en chromatographie supercritique et en déduire les facteurs de capacité (k') alors qu'aucune mesure simple ne permet d'obtenir directement t_0 .

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Perrut (Rédacteur), in *Actes du Colloque sur les Fluides Supercritiques, Paris, 24 Mai 1984*, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, Nancy, 1984.
- 2 L. G. Randall, *Sep. Sci. Technol.*, 17 (1982) 1.
- 3 P. Mourier, P. Sassiat, M. Caude et R. Rosset, *Analisis*, 12 (1984) 229.
- 4 M. Paulaitis, communication personnelle.
- 5 R. C. Reid, J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 3rd ed., 1977, p. 391.
- 6 J. A. Jossi, L. I. Stiel et G. Thodos, *AIChE J.*, 8 (1962) 59.
- 7 R. C. Reid, J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 3rd ed., 1977, p. 629.
- 8 R. C. Reid, J. M. Prausnitz et T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw Hill, New York, 3rd ed., 1977, p. 19.
- 9 L. I. Stiel et G. Thodos, *AIChE J.*, 10 (1964) 275.
- 10 *Forane, Document Technique*, ATOCHEM. 1983, Paris-la-Défense.