

Feuilleter (/chimie/journals/CRCHIM) des articles, des auteurs Rechercher

Précédent Feuilleter > Tome 23 (2020) > non. 6-7 > p. 415-431 Suivant

Plan ▾

Mémoire

Effet du pont diffusionnel dans un emballage multicapillaire

François Parmentier (/chimie/search/%22Fran%C3%A7ois%20Parmentier%22-c/)

Comptes Rendus. Chimie, 2020, 23, non. 6-7, p. 415-431

 (/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0.pdf)

Résumés

Français Anglais

La chute de pression requise par les garnissages de colonne de chromatographie actuels constitue un inconvénient ayant des conséquences opérationnelles et financières. Certaines tentatives pour résoudre ce problème ont été orientées vers l'utilisation de garnissages d'une multiplicité de tubes capillaires travaillant en parallèle. Malheureusement, les faibles différences de dimensions entre les capillaires individuels rendent cette solution sans intérêt pratique. Dans cette étude, nous montrons que la superposition d'un terme de diffusion radiale entre canaux adjacents élimine efficacement cette limitation. Le comportement devient celui d'un garnissage particulière commun, avec l'avantage d'une chute de pression qui est inférieure d'environ un ordre de grandeur pour des dimensions caractéristiques identiques. L'effet est quantifié pour les longs temps de rétention par une combinaison d'études théoriques, d'analyse des fonctions de transfert et d'études de simulation. Le HEPT partiel réduit des phénomènes de dispersion est donné quantitativement par la formule suivante valable pour k élevé lorsque la résistance au transfert de matière de la phase stationnaire est négligeable :

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2}{\frac{1}{u} + \frac{1}{2t}}$$

Métadonnées

Détail BibTeX Comment citer

Reçu le : 2020-06-04

Accepté le : 2020-06-30

Publié le : 2020-11-10

DOI : <https://doi.org/10.5802/crchim.37> (<https://doi.org/10.5802/crchim.37>)

Mots clés: Chromatography, Multicapillary, Diffusion, Bridging, Transfer function

Texte intégral

1. Introduction

L'utilisation et les performances de la séparation chromatographique dans les laboratoires et l'industrie d'aujourd'hui sont fortement entravées par la perte de charge requise par les garnitures de colonne de particules disponibles. La chromatographie impose aujourd'hui de forcer des écoulements à travers des lits de particules extrêmement petites de 50 à 1,7 μm de diamètre avec une résistance extrêmement élevée à la percolation d'un fluide. Cela induit de fortes chutes de pression de plusieurs centaines de bars [1].

Dans le domaine analytique, la technologie de chromatographie liquide ultra haute performance (UHPLC) est finalement limitée par la perte de charge extrêmement élevée des poudres ultrafines utilisées comme milieux de séparation.

L'uniformité de l'emballage est importante pour l'efficacité chromatographique. Les non-uniformités du lit entraîneront des schémas d'écoulement irréguliers conduisant à des pertes d'efficacité. Les lits de particules sont difficiles à empiler uniformément [2] en raison de leur taille et de leur caractère ultrafin et des effets de paroi du conteneur, et ils souffrent d'un manque de stabilité à long terme en raison de leurs déformations lentes lorsqu'ils sont soumis à l'écoulement, à la pression et aux cycles. En chromatographie liquide industrielle (LC), la stabilisation et le confinement de grands lits de colonnes impliquent des niveaux de complexité et des coûts élevés qui interdisent l'utilisation de cette puissante méthode de séparation dans la plupart des processus chimiques.

Les tentatives pour résoudre ce problème ont été dirigées vers l'utilisation de garnitures monolithiques, fabriquées à la fois en polymères [3] et en gel de silice [4]. L'extrapolation à de grandes tailles s'est avérée un problème difficile pour les monolithes organiques et inorganiques.

La perméabilité des tubes capillaires est beaucoup plus élevée. Dans le domaine de la chromatographie en phase gazeuse (GC), la colonne de Golay monocapillaire vide [5], de 50 à 500 μm de diamètre, a été largement acceptée. Sa faible perte de charge permet de le rendre exceptionnellement long, et de développer un nombre de plaques ou une efficacité élevés. Cette technique n'a pas été utilisée en LC en raison des petits diamètres de canaux qui seraient nécessaires, de 1 à 10 μm . Cette différence, conséquence du coefficient de diffusion moléculaire beaucoup plus faible dans les liquides, rend le système LC correspondant peu pratique.

Une autre voie a consisté à utiliser des garnitures composées d'une multiplicité de tubes capillaires travaillant en parallèle [6 , 7 , 8 , 9 , 10 , 11]. La phase stationnaire est constituée par ou recouvre le matériau de la paroi et échange de la masse par diffusion avec le fluide dans le cœur du canal. Le trajet d'écoulement du fluide devient parfaitement linéaire sans obstacles. Cette géométrie pourrait combiner l'avantage de la faible perte de charge d'un capillaire, et le débit des colonnes existantes. Il pourrait ainsi être compatible avec les instruments LC existants.

Les emballages multicapillaires sont de nature monolithique et sont potentiellement beaucoup plus faciles à extrapoler en raison de leurs processus de fabrication.

Malheureusement, les petites différences de dimensions entre les capillaires individuels, la difficulté de les revêtir uniformément avec la phase stationnaire et les différences de leur vieillissement individuel affectent négativement leur efficacité à court et à long terme et ont rendu cette solution très limitée dans la pratique [12 , 13].

Des microstructures monolithiques colocalisées avec des canaux capillaires fortement interconnectés ont été décrites et développées à des fins analytiques [11].

Le domaine de la chromatographie multicapillaire suscite néanmoins actuellement un intérêt croissant.

Cet intérêt vient du fait que cette approche offre une solution intéressante au problème de la perte de charge.

Schisla *et coll.* [12], Sidelnikov [13 , 14] et Jaspers [15] ont analysé le comportement d'un groupe de capillaires individuels.

Il a été déduit théoriquement par Giddings [16] que l'élargissement de bande dû à l'écoulement de phase mobile peut être affecté par le couplage entre l'écoulement transversal diffusionnel entre les éléments fluides et la dispersion provoquée par l'élément fluide indépendant s'écoulant à différentes vitesses (ou ce qu'on appelle la diffusion tourbillonnaire).

Leur importance a été évaluée [17] pour les emballages particulières. Cet effet a été étudié par plusieurs chercheurs [18 , 19 , 20 , 21 , 22].

La simulation des effets diffusionnels radiaux dans les colonnes chromatographiques a été entreprise. Les études précédentes ont principalement porté sur la prise en compte de la diffusion axiale, dans des modèles de colonnes unidimensionnels, en raison de son effet direct sur l'élargissement des pics [23 , 24 , 25 , 26 , 27]. Certaines études [28 , 29 , 30] ont examiné l'effet d'un phénomène de transfert radial, le transfert de chaleur, sur l'efficacité des colonnes UHPLC. Des études ont exploré par simulation ou par promenade aléatoire l'effet de la diffusion radiale à travers les lits garnis [18 , 19 , 20 , 31]. Giddings considère que l'échange de masse entre différents parcours d'écoulement convectif peut se produire par mélange (conduisant à un HETP partiel h_f) et par échange diffusionnel (conduisant à un HETP partiel h_D), les deux phénomènes étant couplés. Le couplage des deux effets doit conduire à une efficacité meilleure que celle de chacun des phénomènes pris séparément.

Les présentes colonnes multicapillaires peuvent être considérées comme limitées à l'étape de mélange uniquement. On peut donc s'attendre à ce que l'ajout d'un échange diffusionnel entre les voies d'écoulement de fluide indépendantes constituées par le cœur des canaux améliore le comportement de ces systèmes. A notre connaissance, l'application de ce couplage à la théorie de la chromatographie multicapillaire et comme moyen d'amélioration de cette technologie n'a pourtant jamais été identifiée et quantifiée.

Le but de cette étude est d'estimer l'effet d'un écoulement diffusionnel, passant par des ponts de pores entre canaux provoquant la décharge des bandes d'éluion dans les canaux rapides ou lents par diffusion moléculaire dans des canaux circulant à une vitesse moyenne.

Pour quantifier et vérifier cet effet, nous avons donc conduit une brève dérivation théorique basée sur la théorie de Giddings Random Walk. Les prédictions quantitatives de ce couplage étant considérées par Giddings lui-même comme des estimations dans un ordre de grandeur, nous avons vérifié les résultats par deux approches indépendantes, par analyse de fonction de transfert du système couplé, et par simulations dynamiques informatiques d'un réseau multicapillaire basé sur la méthode des lignes. Les simulations de la distribution du temps de séjour (RTD) d'un réseau capillaire ont été réalisées, enregistrées et analysées, en présence ou en l'absence d'un effet diffusif inter-canal, ou pont diffusionnel. Ce premier travail se concentrera principalement sur le cas de la rétention zéro, car le cas de la rétention de soluté semble faire encore l'objet de discussions [16 , 18 , 19 , 20] et comme il décrit le cas où la résistance au transfert de masse de la couche de phase stationnaire est négligeable car son épaisseur est faible, sa diffusivité massique élevée ou le facteur de rétention du soluté est élevé.

Le travail présenté sera divisé en sections suivantes:

1. 1. Nous rappellerons quelques résultats de base concernant le gain de perte de charge auquel on peut s'attendre en utilisant des garnitures capillaires comme lits chromatographiques au lieu de garnitures de particules ou d'autres technologies existantes.
2. 2. Nous présenterons nos résultats issus des théories de Giddings appliquées à la chromatographie en réseaux multicapillaires. L'effet du pontage diffusionnel sera estimé et son effet comparé aux performances de la chromatographie multicapillaire à l'état actuel de la technique.
3. 3. Nous analyserons la fonction de transfert d'un système couplé constitué de deux capillaires couplés.
4. 4. Nous présenterons nos résultats obtenus par la simulation numérique de tableaux multicapillaires par intégration d'équations différentielles ordinaires (ODE) et les comparerons aux prédictions théoriques.
5. 5. Nous concluons sur le potentiel de cette nouvelle approche pour la chromatographie analytique et préparative.

2. Résultats théoriques

2.1. Equations fondamentales

Nous avons adopté pour cette étude l'équation de Golay [5] écrite:

$$h = \frac{2}{u} + \left[\frac{1 + 6 \cdot k + 11(k)^2}{96 \cdot (1 + k)^2} \right] \cdot u + \left[\frac{1}{6} \frac{k}{(1 + k)^2} \frac{D_m}{D_s} \left(\frac{e_c}{r_c} \right)^2 \right] \cdot u \quad (1)$$

où h est le HETP réduit, k est le facteur de rétention, D_m la diffusivité du soluté dans la phase mobile, D_s la diffusivité du soluté dans la couche de phase stationnaire. u est la vraie vitesse de phase mobile réduite dans le coeur du canal ouvert, e_c l'épaisseur de la phase stationnaire, r_c le rayon du coeur ouvert. Cette forme est valable pour les couches minces de phase stationnaire poreuse.

Rappelons l'expression de l'équation de Knox Van Deemter:

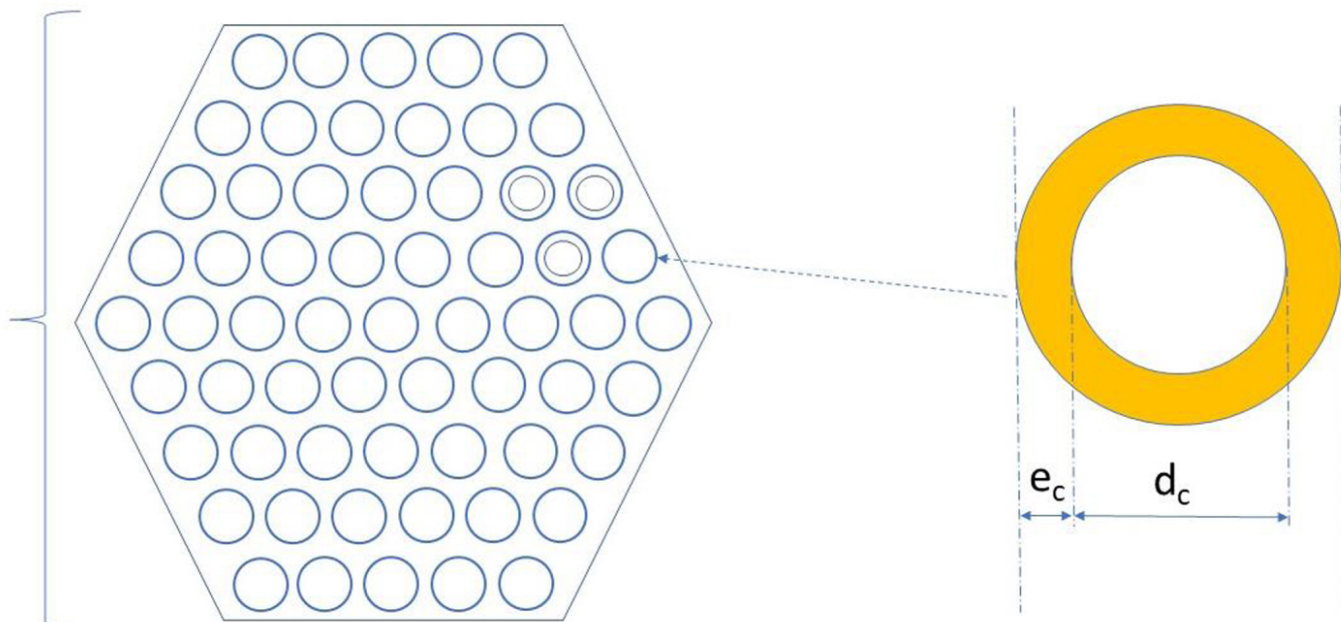
$$h_p = A \cdot u_p^{1/3} + \frac{B'}{u_p} + C \cdot u_p \quad (2)$$

Avec pour C l'expression proposée par [32 , 33], par exemple:

$$C = \frac{(1 + k - z)^2}{30 \cdot P_{\text{part}} \cdot (1 - z) \cdot (1 + k)^2} \cdot \frac{D_m}{D_p} \quad (3)$$

Dans ce cas, la vitesse réduite de la phase mobile dans le lit de particules u_p est relatif au temps de rétention d'une espèce non retenue. h_p est la hauteur réduite d'une plaque théorique dans le lit de particules. $La_{\text{partie}} P$ est le coefficient de tortuosité de l'empilement des particules, z est la fraction de phase mobile à l'extérieur de la particule, D_p est la diffusivité intraparticulaire, D_m est la diffusivité dans la phase mobile.

2.2. Géométrie simulée



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig01.jpg)

Figure 1.

Structure morphologique détaillée de l'emballage multicapillaire.

La figure 1 montre la géométrie simulée: le garnissage est composé d'une masse poreuse contenant la phase stationnaire ou étant constituée par elle. Cette masse poreuse peut être revêtue d'un liquide stationnaire ou d'un gel d'épaisseur e_c , ou constituée par un solide de surface mésoporeux à haute spécificité comme le gel de silice ou un gel polymérique réticulé.

Des canaux vides droits de diamètre d_c traversent cette masse et conduisent le flux convectif de phase mobile à travers le garnissage. La masse poreuse permet la diffusion des molécules d'échantillon de chaque canal convectif vers ses voisins.

2.3. Comparaison des pertes de charge entre les garnitures capillaires et particulaires

La comparaison des pertes de charge dans les capillaires et les lits de particules peut être établie sur la base de la loi de Darcy:

$$\Delta P = \frac{K * \mu * L * v}{d^2} \quad (4)$$

où ΔP est la différence de pression entre l'entrée et la sortie, K est un coefficient de perméabilité, μ la viscosité de la phase mobile, L la longueur de la colonne, d un diamètre caractéristique et v la vitesse du tambour vide.

Pour les lits chromatographiques actuels constitués par empilement de billes sphériques, le coefficient de perméabilité K est compris entre 500 et 800 [1]. Pour les capillaires vides, nous avons dérivé de la loi de Poiseuille:

$$K = \frac{32}{\varepsilon_c} \quad (5)$$

où ε_c est la fraction volumique des canaux dans le lit multicapillaire. En pratique, il peut varier de 0,4 à 0,8, ce qui signifie que K peut varier de 80 à 40 pour les lits multicapillaires, respectivement. Comme discuté ci-dessus, la perméabilité beaucoup plus élevée des lits multicapillaires provient de leur schéma d'écoulement plus simple, droit et à dissipation minimale.

Nous avons constaté que le rapport R_p des chutes de pression à travers les lits de particules et les garnitures multicapillaires à longueur de trajet de diffusion, diamètre de particule et diamètre de canal similaires est simplement donné par le rapport de leurs coefficients de perméabilité et peut être exprimé comme suit:

$$R_p = 25 * \varepsilon_c \quad (6)$$

Nous considérons ici, à titre de simplification, que la distance de diffusion caractéristique régissant la résistance au transfert de masse est le diamètre des particules pour les lits de particules, et le diamètre du canal dans le cas multicapillaire.

Dans le cadre de la validité de ces hypothèses, à efficacité équivalente, la pression de fonctionnement du système multicapillaire est de 10 à 30 fois inférieure à celle du système de garnissage particulaire en fonction de l'épaisseur de la phase stationnaire.

À HETP équivalents, phase stationnaire identique, fraction de vide identique et vitesses identiques la pression de fonctionnement du système multicapillaire ΔP_c est 15 fois inférieure à celle du système de garnissage particulaire ΔP_p , de plus d'un ordre de grandeur ($\Delta P_p / \Delta P_c = 14,6$).

Les monolithes multicapillaires offrent un avantage supplémentaire par rapport aux lits de particules entièrement poreuses: la fraction de vide des monolithes peut être modifiée par un ajustement de l'épaisseur de la couche poreuse entourant le canal. Cela peut leur donner un comportement cinétique semblable à celui des microsphères de noyau de coquille, ou leur permettre au contraire de transporter des charges plus élevées de molécules à purifier.

Les garnitures de coquille de noyau ont l'avantage sur les particules entièrement poreuses d'un meilleur comportement cinétique, en raison du chemin de diffusion raccourci dans la couche externe de particules et d'une meilleure densité de garnissage [34]. Avec les garnitures multicapillaires, le comportement cinétique peut être librement amélioré en rendant la couche de phase stationnaire recouvrant les tubes aussi mince que nécessaire, en conservant l'avantage d'un gain d'un ordre de grandeur en perte de charge à efficacité ou vitesse équivalente.

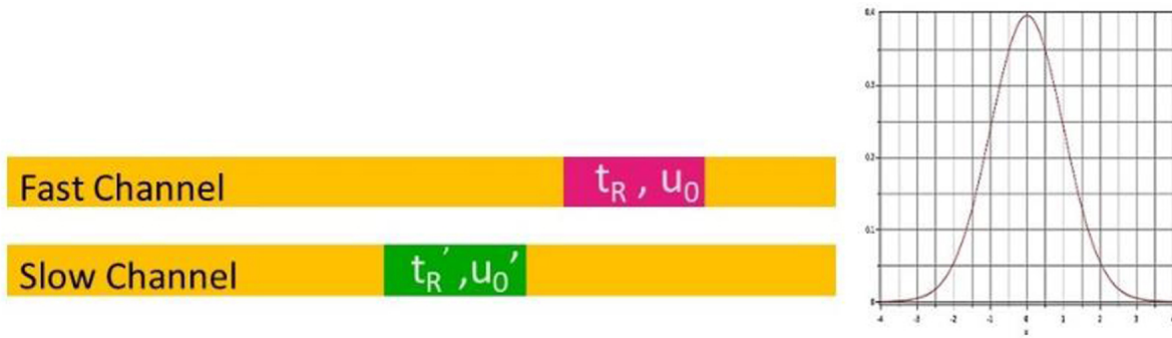
De nouveaux emballages ordonnés comme les réseaux micropillar [11 , 15] se sont avérés efficaces mais manquent à plusieurs égards des avantages de l'amortissement par diffusion radiale et sont sujets aux effets de paroi. Les réseaux micropillar sont aujourd'hui limités en résolution aux structures micrométriques [11] et nécessitent un équipement microflow spécifique. Les réseaux multicapillaires peuvent être fabriqués avec des canaux submicrométriques avec des processus simples [35 , 36 , 37 , 38], jusqu'à des canaux de 0,2 μm de diamètre ou moins. Cela permet des performances théoriquement inégalées sur le nombre de plaques et la vitesse d'analyse réalisables avec l'équipement existant.

2.4. Cas des canaux indépendants

Comme indiqué précédemment, les performances théoriques du garnissage multicapillaire ont été jusqu'à présent limitées par la différence de comportement individuel des capillaires distincts.

L'état de l'art des garnitures multicapillaires est constitué d'un bouquet de capillaires indépendants.

La figure 2 présente un schéma de leur comportement. Les canaux indépendants se comportent comme des colonnes chromatographiques indépendantes avec des signaux de sortie inégaux en raison des différences de diamètre des canaux, de charge de phase stationnaire, de longueur et de vieillissement. Cette irrégularité peut être prise en compte par une variance supplémentaire du signal de sortie.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig02.jpg)

Figure 2.

Comportement hydrodynamique d'un réseau de colonnes capillaires parallèles indépendantes. Les différents temps de séjour provoquent une dispersion du signal mélangé en sortie de colonne.

Parmi ces sources de variances, la plus sensible est le diamètre du canal, car la vitesse de la phase mobile varie avec son carré, et le débit varie avec sa quatrième puissance.

Shisla *et coll.* [12] ont donné une analyse du comportement chromatographique d'une multiplicité de canaux indépendants. Cette étude est basée sur l'équation de Golay et considère une distribution normalisée de plusieurs capillaires parallèles de rayons répartis selon une fonction $g(R)$ et de longueurs égales.

L'écriture de l'équation de Golay en contributions partielles avec un terme de polydispersité donne:

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle \sigma^2 \rangle_{\text{axial diffusion}} + \langle \sigma^2 \rangle_{\text{Taylor Aris dispersion}} + \langle \sigma^2 \rangle_{\text{stationary phase}} + \langle \sigma^2 \rangle_{\text{polydispersity}} \quad (7)$$

La conclusion de l'étude de Shisla *et al.* est que la polydispersité des canaux est un effet potentiellement dévastateur, particulièrement proche de la vitesse optimale.

L'équation de Shisla peut être réécrite en termes de contribution partielle de la hauteur h , comme d'habitude:

$$h = h_{\text{axial diffusion}} + h_{\text{Taylor Aris dispersion}} + h_{\text{stationary phase}} + h_{\text{polydispersity}}$$

Sidelnikov [13] a étudié le cas d'un réseau capillaire avec une distribution aléatoire des diamètres. Les capillaires sont censés avoir un diamètre constant sur leur longueur, et les diamètres sont répartis selon une loi normale d'écart type σ_d . Sidelnikov propose la loi suivante:

$$H = H_c + \frac{L \cdot \sigma_d^2}{d_c^2} \cdot \frac{[2 + (3 - \alpha) \cdot k]^2}{(1 + k)^2} \quad (8)$$

où α est un coefficient proche de 1 dans le cas présent.

Par conséquent, le nombre de plaques théoriques équivalentes (NETP) augmente avec la longueur de L/H_c pour les petites longueurs jusqu'à une valeur limite limite NETP qui ne peut être dépassée.

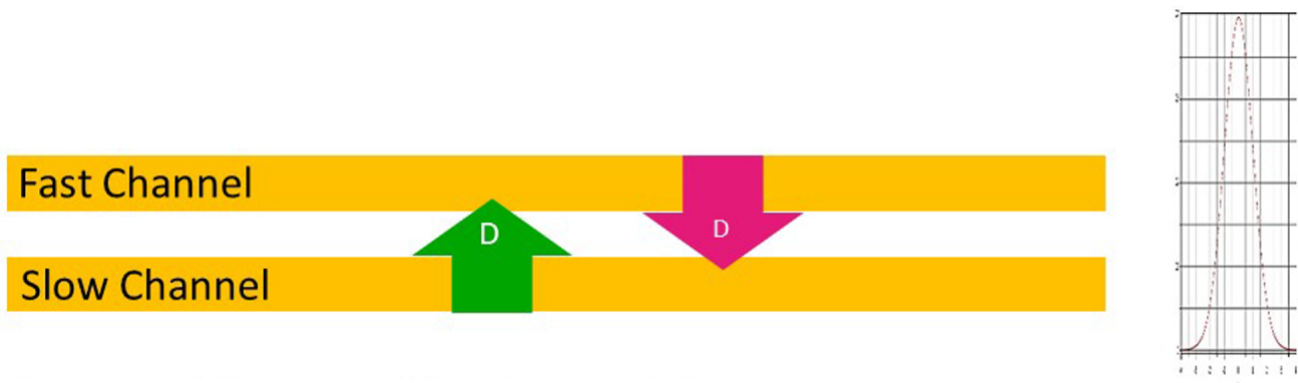
H est le HETP du réseau, H_c est le HETP du capillaire moyen unique, le troisième terme est un HETP H_d attribuable à la dispersion de diamètre des canaux

$$\text{NETP}_{\text{limiting}} = \frac{L}{H_d} = \left(\frac{\sigma_d}{d_c} \right)^{-2} \cdot \frac{(1 + k)^2}{[2 + (3 - \alpha) \cdot k]^2} \quad (9)$$

2.5. Théorie de l'effet de pont diffusif

Si les capillaires ne sont pas indépendants mais communiquent par diffusion, le comportement devient différent.

La figure 3 donne un schéma de cette disposition. La diffusion moléculaire est autorisée entre les canaux à travers une paroi poreuse supportant la phase stationnaire.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig03.jpg)

Figure 3.

Effet du pont diffusif sur un réseau de colonnes capillaires parallèles. Le couplage nivelle les différences individuelles.

2.5.1. Travaux théoriques précédents: les considérations de marche aléatoire de Giddings

Le phénomène considéré dans ce travail théorique peut être considéré comme un couplage entre la diffusivité moléculaire et la diffusion provoquée par les inégalités de vitesse de phase mobile, ou diffusivité tourbillonnaire. Giddings [16] présente dans son livre des lignes directrices théoriques pour considérer cet aspect de la propagation des bandes dans les lits de particules. Giddings considère que l'échange de masse entre différents chemins d'écoulement convectif peut se produire par mélange (conduisant à un HETP partiel h_f) et par échange diffusif (conduisant à un HETP h_D partiel), les deux phénomènes étant couplés. Giddings formule son raisonnement en analysant le parcours d'une diffusion comme un marcheur aléatoire dans une colonne.

Le raisonnement de Giddings repose sur trois équations (voir aussi Khirevitch, Tallarek *et al.* [20]):

1. Définition de la hauteur de la plaque comme le rapport de la variance de la zone à analyser à la distance parcourue par le centre de la bande:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \quad (10)$$

2. Formule de déplacement carré moyen d'Einstein

$$\sigma^2 = 2 \cdot D_m \cdot t$$

qui peut être exprimée en temps caractéristique t_{mp} associé à une longueur de diffusion caractéristique l :

$$t_{mp} = \frac{l^2}{2 \cdot D_m} \quad (11)$$

3. La relation pour la variance σ du déplacement d'un marcheur aléatoire:

$$\sigma^2 = l^2 \cdot n \quad (12)$$

Ici, L est la longueur de la colonne, l est la longueur moyenne du pas de marche aléatoire et n est le nombre de pas.

Giddings quantifie l'effet grâce à l'utilisation de trois paramètres, ω_α est la distance entre les vitesses d'écoulement extrêmes dans le tassement mesurée en diamètres de particules d_p unités; ω_β est le rapport entre un débit extrême et le débit moyen; ω_λ est la distance de persistance de vitesse entre laquelle deux chemins d'écoulement indépendants persistent avant le remixage, mesurée en unités d_p .

Cette dérivation donne pour le terme HETP partiel dû à ce couplage:

$$h_{disp} = \frac{1}{\frac{1}{h_D} + \frac{1}{h_f}} \quad (13)$$

où h_{disp} est le HETP global réduit résultant du couplage de h_D hauteur réduite résultant de la diffusion et h_f hauteur réduite résultant du mélange de flux (tourbillons).

L'échange diffusif conduit à l'expression de la hauteur de la plaque:

$$h_D = \frac{\omega_\alpha^2 * \omega_\beta^2}{2} * \frac{d_c^2 * v_c}{D} \quad (14)$$

avec v_c étant la véritable vitesse de phase mobile dans le cœur du canal, et l'échange de flux conduit à:

$$h_f = \frac{\omega_\lambda * \omega_\beta^2}{2} * 2 * d_c \quad (15)$$

Giddings distingue cinq échelles correspondant à cinq contributions h_f, h_D à la variance globale:

1. La contribution transcanal. Dans le cas des colonnes de Golay, cela correspond à la dispersion due au profil de vitesse parabolique laminaire, ou terme de Taylor Aris.
2. L'effet transparticulaire. Dans le cas d'un garnissage multicapillaire, cela correspond à un effet transcanal. La source de l'étalement de zone sont les inhomogénéités entre les canaux individuels, résultant de différences de diamètres, de charge de phase stationnaire, de longueur et de vieillissement.
3. L'effet inter-canal à courte portée. Nous supposons que les capillaires sont régulièrement répartis avec uniquement des variations purement aléatoires de diamètre et d'épaisseur de phase stationnaire. Cet effet disparaît dans ce cas.
4. L'effet inter-canal longue portée. Les structures multicapillaires sont de nature monolithique. Ils ne sont pas soumis aux procédures d'emballage. En tant que tel, cet effet sera supposé n'avoir aucune validité.
5. L'effet transcolonne. Les structures multicapillaires ne présentent aucun défaut près des parois des colonnes, car elles ont leurs propres caractéristiques fluidiques avec leur propre couche de phase stationnaire. En tant que tel, cet effet sera supposé n'avoir aucune validité.

D'autres variables peuvent être éventuellement affectées d'une variation aléatoire:

- les rapports moyens éluent / phase stationnaire des canaux,
- la longueur des canaux
- les différences de courbures entre canaux,
- les imperfections ou aspérités de la surface interne des canaux
- autres inhomogénéités ou imperfections mécaniques de la phase stationnaire.

Ces différents facteurs peuvent eux-mêmes varier localement sur la longueur du canal. Nous avons limité cette première étude à l'effet transcanal lié aux variations aléatoires du diamètre des canaux à facteur de rétention constant.

ω_α est la distance entre les débits extrêmes entre lesquels se produit la diffusion moléculaire, conduisant aux phénomènes de dispersion, mesurée dans ce cas en d_c unités. Dans notre cas, nous le supposons égal à 1, distance séparant deux canaux adjacents.

ω_β est le rapport de vitesse entre le débit extrême et le débit moyen mesuré en unités v_c . La vitesse dans un canal est proportionnelle au carré de son diamètre. En négligeant les termes du second ordre, nous prendrons ω_β égal à deux fois l'écart type relatif du diamètre $2 * \sigma_{rel}$.

ω_λ est la distance de persistance de la vitesse entre laquelle deux chemins d'écoulement indépendants persistent avant le remixage, mesurée en unités d_c . Dans notre cas, la distance de persistance est simplement la longueur de colonne réduite l , donc ω_λ est égal à l/d_c .

Ces valeurs doivent être prises comme une simple hypothèse de départ, car le phénomène sous-jacent est en fait constitué d'un agencement beaucoup plus complexe de canaux disposés aléatoirement. Un établissement complet de leur pertinence probabiliste n'a pas été fait. Le problème d'une grille de canaux à diamètres aléatoires échangeant de la masse par diffusion avec six voisins est d'une complexité mathématique beaucoup plus élevée et une maîtrise du résultat n'est pas évidente. Nous avons trouvé plus complémentaire pour mener des premières expériences virtuelles par simulation informatique. De plus, la fonction de transfert d'un canal jumeau a été dérivée analytiquement et utilisée pour valider les résultats physiques généraux et les résultats de la simulation.

Avec ces valeurs oméga h_D et h_f s'écrit:

$$h_D = \frac{\alpha_{\text{disp}} \cdot 2 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2 \cdot d_c^2 \cdot v_c}{D_m} \quad (16)$$

$$h_f = 4 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2 \cdot l \quad (17)$$

α_{disp} est un facteur géométrique considérant la nature cylindrique du canal et le nombre de voisins échangeurs. Dans une configuration hypothétique planaire et parallèle des canaux, $\alpha_{\text{disp}} = 1$.

En réintégrant ces valeurs dans (13), on obtient:

$$h_{\text{disp}} = \frac{1}{\frac{D_m}{\alpha_{\text{disp}} \cdot 2 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2 \cdot d_c^2 \cdot v_c} + \frac{1}{4 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2 \cdot l}} \quad (18)$$

Cette dernière valeur est en accord avec (8).

2.5.2. Évaluation des performances d'emballage avec une couche de phase stationnaire

L'influence du transfert de masse en phase stationnaire et son couplage avec la théorie du transfert de masse tourbillonnaire de Giddings a été examinée par divers auteurs [16 , 17 , 18 , 19 , 20].

Selon Giddings [16], la dispersion des tourbillons n'est que légèrement influencée par les facteurs de rétention.

Rédaction en termes réduits:

$$h_d = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{rel}}^2}{\frac{1}{D \cdot u} + \frac{1}{2 \cdot l}} = A \quad (19)$$

Lorsque, selon Giddings, la résistance au transfert peut être négligée en phase stationnaire, le terme de dispersion D s'écrit (24):

$$D = \alpha_{\text{disp}} \quad (20)$$

Et d'après Sidelnikov [11 , 14] (9), nous pouvons écrire:

$$l = \frac{L}{d_c} \cdot \frac{4 \cdot (1+k)^2}{[2 + (3-\alpha) \cdot k]^2} \quad (21)$$

2.5.3. Équation finale

Nous suggérons d'écrire l'équation de Golay modifiée avec un terme A :

$$h = \frac{B}{u} + C_m \cdot u + C_s \cdot u + A \quad (22)$$

Pour les calculs numériques actuels, en accord avec les travaux de Giddings, nous avons pris $\alpha_{\text{disp}} = 1$.

3. Analyse de la fonction de transfert

3.1. Détermination de la fonction de transfert

Depuis les travaux pionniers de Martin et Synge [39], la fonction de transfert des systèmes chromatographiques a été examinée par divers auteurs, Lapidus et Amundson [40], VanDeemter, Zuiderweg et Klinkenberg [41], et d'autres.

La méthode de base consiste à écrire les bilans de masse caractéristiques du système dans le domaine temporel et à les transférer dans le domaine de Laplace pour trouver l'expression de la fonction de transfert.

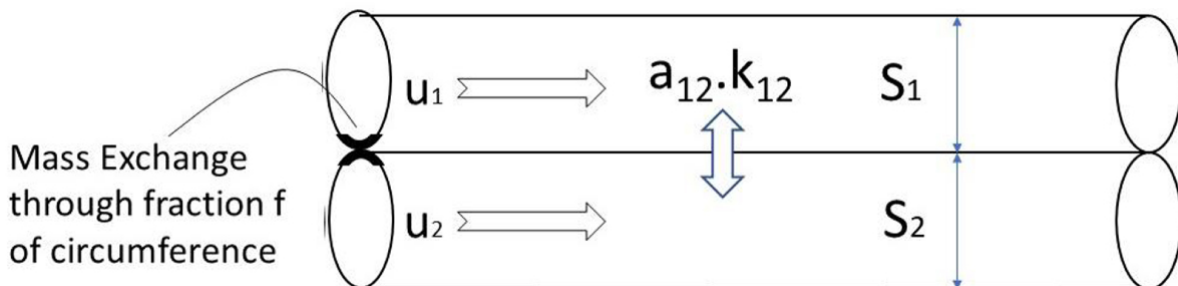
Cette dernière expression est inversée dans le domaine temporel chaque fois que possible, ou ses moments sont directement calculés à partir de la relation de Van Der Laan:

$$\mu_k = (-1)^k \cdot \left[\frac{\delta^k G}{\delta s^k} \right]_{s=0} \quad (23)$$

μ_k étant le moment d'ordre k et G la fonction de transfert.

Les solutions analytiques de la fonction de transfert ne sont en pratique possibles que pour des systèmes limités à deux ou trois équations différentielles.

Nous allons considérer et limiter le problème à deux canaux adjacents échangeant de la masse par diffusion avec un coefficient d'échange k_{12} sur une fraction f de leur circonférence α_{12} . Cette géométrie est représentée sur la figure 4. La diffusion axiale D_m n'est pas prise en compte dans l'analyse. Ceci limite l'ordre de l'ODE à deux et n'a aucun impact sur les résultats finaux car les différentes contributions sont additives dans la limite d'un nombre de plaques élevé.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig04.jpg)

Figure 4.

Schéma d'échange de masse de la fonction de transfert: tubes jumeaux échangeant de la masse à travers une fraction arbitraire f de leur circonférence.

Les équations différentielles à résoudre s'écrivent :

$$S_1 \cdot u_1 \frac{\delta C_1}{\delta z} + S_1 \frac{\delta C_1}{\delta t} = k_{12} \cdot a_{12} (C_2 - C_1) \quad (24)$$

$$S_2 \cdot u_2 \frac{\delta C_2}{\delta z} + S_2 \frac{\delta C_2}{\delta t} = k_{12} \cdot a_{12} (C_1 - C_2) \quad (25)$$

L'index 1 concerne un premier canal, l'indice 2 un deuxième canal. S_i est la section du canal i , u_i est la vitesse du fluide dans le canal i , C_i est la concentration molaire dans le canal i .

Dans le domaine de Laplace, les équations (24) et (25) deviennent :

$$S_1 \cdot u_1 \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta z} + S_1 \cdot s \cdot \bar{C}_1 = k_{12} \cdot a_{12} (\bar{C}_2 - \bar{C}_1) \quad (26)$$

$$S_2 \cdot u_2 \frac{\delta \bar{C}_2}{\delta z} + S_2 \cdot s \cdot \bar{C}_2 = k_{12} \cdot a_{12} (\bar{C}_1 - \bar{C}_2) \quad (27)$$

Présentation :

$$\gamma = \frac{1}{k_{12} \cdot a_{12}} \quad (28)$$

Après transformation en fonction de C_2 et C_1 :

$$\bar{C}_2 = \gamma \cdot S_1 \cdot u_1 \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta z} + \gamma \cdot S_1 \cdot s \cdot \bar{C}_1 + \bar{C}_1 \quad (29)$$

$$\bar{C}_1 = \gamma \cdot S_2 \cdot u_2 \frac{\delta \bar{C}_2}{\delta z} + \gamma \cdot S_2 \cdot s \cdot \bar{C}_2 + \bar{C}_2 \quad (30)$$

De (27) et (29) :

$$u_1 \cdot u_2 \cdot \frac{\delta^2 \bar{C}_1}{\delta z^2} + \left(u_2 \cdot s + \frac{u_2}{\gamma \cdot S_1} + u_1 \cdot s + \frac{u_1}{\gamma \cdot S_2} \right) \cdot \frac{\delta \bar{C}_1}{\delta z} + \bar{C}_1 \cdot \left(s^2 + s \cdot \left(\frac{1}{\gamma \cdot S_1} + \frac{1}{\gamma \cdot S_2} \right) \right) = 0 \quad (31)$$

qui est un ODE du second ordre avec deux racines distinctes.

Le déterminant Δ sur (30) est :

$$\Delta = \left((u_1 - u_2) \cdot s + \left(\frac{u_1}{\gamma \cdot S_2} - \frac{u_2}{\gamma \cdot S_1} \right) \right)^2 + \frac{4 \cdot u_1 \cdot u_2}{\gamma^2 \cdot S_1 \cdot S_2} \quad (32)$$

Δ est toujours positif.

Les racines sont écrites :

$$r_i = \frac{- \left(u_2 \cdot s + \frac{u_2}{\gamma \cdot S_1} + u_1 \cdot s + \frac{u_1}{\gamma \cdot S_2} \right) \pm \sqrt{\left((u_1 - u_2) \cdot s + \left(\frac{u_1}{\gamma \cdot S_2} - \frac{u_2}{\gamma \cdot S_1} \right) \right)^2 + \frac{4 \cdot u_1 \cdot u_2}{\gamma^2 \cdot S_1 \cdot S_2}}}{2 \cdot u_1 \cdot u_2} \quad (33)$$

Lorsque u_1 ou u_2 s'approche de zéro, la seule racine définie est celle avec un signe plus avant la racine carrée, notée r_1 .

On obtient pour la fonction de transfert d'une colonne de longueur L :

$$G = e^{r_1 \cdot L} \quad (34)$$

Le premier moment μ_1 et le deuxième moment centré μ_2' sera évalué avec la relation Van Der Laan, dans le cas particulier du système à deux canaux. S_i et u_i sont fixés distincts d'une valeur moyenne par un écart-type négatif et positif σ , en supposant deux canaux avec une longueur et une perte de charge égales :

$$\begin{aligned} u_1 &= v \cdot (1 - \sigma) \\ S_1 &= S \cdot (1 - \sigma) \\ u_2 &= v \cdot (1 + \sigma) \\ S_2 &= S \cdot (1 + \sigma) \end{aligned} \quad (35)$$

Nous posons que l'écart type sur la section du canal circulaire est le double de celui du diamètre du canal :

$$\sigma = 2 \cdot \sigma_d \quad (36)$$

Après une simple traction de (23), (33), (34), (35), (38) et (39), nous obtenons du théorème de Van der Laan :

$$\mu_1 = \frac{L}{v} \cdot (1 - \sigma^2) \quad (37)$$

Le temps de rétention est identique pour chaque canal.

$$\mu_2 = \left(\frac{L}{v} \cdot (1 - \sigma^2) \right)^2 + \frac{L \cdot S \cdot \sigma^2}{v \cdot k_{12} \cdot a_{12}} \quad (38)$$

Pour le second moment, et pour le moment central correspondant:

$$\mu_2' = \frac{L \cdot S \cdot \sigma^2}{v \cdot k_{12} \cdot a_{12}} \quad (39)$$

le k_{12} terme peut être exprimé à l'aide de la définition du nombre de Sherwood, d étant ici le diamètre moyen du canal:

$$Sh = \frac{k_{12} \cdot 2 \cdot d}{D_m} \quad (40)$$

Et en prenant a_{12} en fraction f de la circonférence du canal

$$a_{12} = f \cdot 2 \cdot \pi \cdot d \quad (41)$$

On obtient à partir de (36) et (37), en tenant compte du fait que le transfert de masse se produit entre deux tubes circulant en régime laminaire en série:

$$\frac{S}{k_{12} \cdot a_{12}} = \frac{d^2}{2 \cdot Sh \cdot f \cdot D_m} \quad (42)$$

Partage μ_2' par μ_1^2 on a:

$$\frac{\mu_2'}{\mu_1^2} = \frac{1}{N} = \frac{2 \cdot u \cdot \sigma_d^2}{l \cdot f \cdot Sh} \quad (43)$$

Et pour la hauteur partielle réduite de plateau théorique des phénomènes de dispersion:

$$h = \frac{l}{N} = \frac{2 \cdot u \cdot \sigma_d^2}{f \cdot Sh} \quad (44)$$

À partir de la comparaison de (18) et (44), nous obtenons:

$$\alpha_{disp} = \frac{1}{f \cdot Sh} \quad (45)$$

3.2. Détermination de la fonction de transfert

k_{12} en (42) dépend de la somme de la résistance de transfert de masse de la phase mobile dans les tubes 1 et 2, et de la résistance de transfert de masse d'une éventuelle phase stationnaire entre les deux. k_{12} correspondra approximativement à la résistance de la phase mobile lorsque la résistance de transfert de masse d'une phase stationnaire peut être négligée. Cela signifie que dans la plupart des cas pratiques de facteurs de rétention, avec une diffusion superficielle importante sur la phase stationnaire, une chromatographie de partition liquide-liquide ou un petit e_c/d_c , la formule (42) doit donner une bonne approximation des pertes dues à la dispersion des canaux . Cela concorde avec les suppositions de Gidding.

Quantitativement, cela peut être estimé brièvement par la comparaison du coefficient de transfert k_m dans la phase mobile fluide de diamètre d_c et du coefficient de transfert k_s dans la couche de phase stationnaire d'épaisseur e_c en considérant le coefficient de partage K_s .

$$k_m = \frac{Sh_{Tube} \cdot D_m}{d_c} \quad (46)$$

$$k_s = K_s \frac{Sh_{Wall} \cdot D_s}{e_c} \quad (47)$$

Avec K_s étant lié à la concentration moyenne de la couche de phase stationnaire, et D_s à la diffusivité effective dans la couche de phase stationnaire. L'effet du matériau interstitiel (voir figure 1) est négligé.

Ça suit:

$$k_{12} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_s} \right)} \quad (48)$$

Si $k_s / k_m > 10$, la partie droite de (48) se réduit à $k_m/2$.

$$k_{12} \approx \frac{1}{2} \cdot k_m \quad (49)$$

Si nous considérons que $D_s = 0.1 D_m$, $e_c = 0.1 d_c$, et comme hypothèse simplificatrice $Sh_{Tube} = Sh_{Wall}$, l'équation (49) est valide pour $K_s > 10$. Pour $e_c = 0.1 d_c$, cela signifie que le facteur de rétention k doit être supérieur à 2, condition qui est en général réalisée.

Il faut souligner que cela constitue une surestimation, car les phénomènes de transfert vers la phase stationnaire se produisent en partie de manière instable. Cela fera l'objet de recherches complémentaires.

4. Modélisation

4.1. Méthodes de simulation et hypothèse de départ

Le système à modéliser est un réseau infini de colonnes capillaires chromatographiques parallèles avec des diamètres variables aléatoirement.

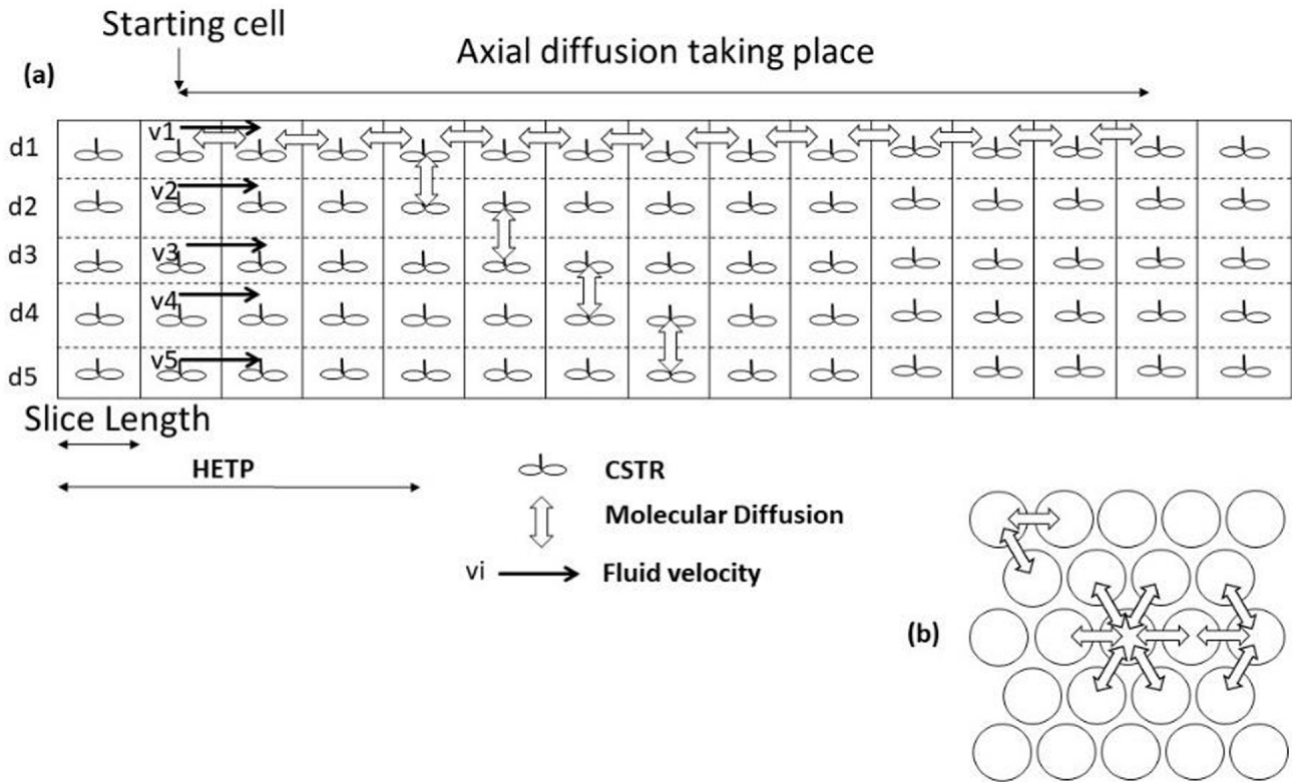
Une littérature abondante décrit le calcul et la simulation des performances chromatographiques des lits de particules à partir de calculs purement mathématiques ou informatiques [23 , 24 , 25 , 26 , 27 , 42]. Les modèles de calcul sont basés sur différents schémas classiques, généralement une propagation à travers une grille ou un ensemble intégré d'équations différentielles. Dans cette dernière catégorie de modèles de calcul, on trouve des modèles de taux généraux, des modèles de diffusion de pores localisés et des modèles de dispersion à l'équilibre et de dispersion de transport. La présente approche de modélisation diffère des tentatives précédentes en ce qu'elle adopte comme point de départ un modèle discrétisé basé sur la méthode des lignes [43]. La méthode des lignes consiste à écrire localement sur une grille les équations aux dérivées partielles à intégrer, en séparant les termes d'espace et les termes dépendant du temps. Les termes spatiaux sont calculés avec les termes différentiels approximatés par une équation algébrique interpolée linéairement à partir des valeurs de la grille, et l'intégration dans le temps est réalisée par un solveur ODE.

Cela permet de s'appuyer sur une intégration purement physique des premiers principes du génie chimique, décrivant les lois physiques de base, la diffusion, la dynamique des fluides et la thermodynamique à très petite échelle où elles peuvent être supposées linéaires, de manière explicite plus facile à comprendre, à corriger et déboguer. Cela nécessite des hypothèses minimales. Elle s'appuie sur la discrétisation pour construire le résultat intégré en tenant naturellement compte des différents effets comme la dispersion de Taylor Aris, les phénomènes de transfert de masse dominants, et les effets purement diffusionnels. Le résultat peut permettre des résultats quantitatifs et précis avec le risque le plus faible possible en raison de préliminaires erronés.

Notre objectif sera de vérifier les phénomènes de pontage diffusionnel limités à la contribution en résistance des noyaux du canal. On peut s'attendre à ce que deux résistances limitent le transfert de masse entre des canaux adjacents, la phase mobile circulant dans le canal central et la phase stationnaire les séparant. Sections précédentes 2.5.2 et 3a discuté de cette limitation. Nous nous concentrerons sur l'analyse de l'effet de la résistance de phase mobile, qui doit être prédominant pour les cas pratiques de facteurs de rétention, diffusivités et épaisseurs de phase stationnaire. Pour étudier la base de l'effet de la diffusion radiale sur l'efficacité de la colonne, la géométrie la plus simple est dans ce cas suffisante, et nous limiterons l'analyse au pic à rétention nulle (distribution du temps de séjour) d'un faisceau de capillaires sans accumulation de phase stationnaire et avec des canaux échangeant directement de la masse.

4.2. Bilans massiques et conditions initiales et aux limites

Les canaux sont considérés comme circulaires avec une disposition hexagonale. La masse est échangée sur un sixième de leur circonférence avec chacun des six canaux adjacents. Le diamètre du canal est supposé uniforme le long de chaque capillaire, et les valeurs individuelles varient selon une loi normale avec un écart type σ_d autour d'une valeur moyenne d_c . Le réseau de canaux est discrétisé sur sa longueur en N tranches équidistantes définissant les cellules (figure 5).



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig05.jpg)

Figure 5.

Schéma de discrétisation axiale (a) et radiale (b) du réseau multicapillaire.

Le modèle est une cascade de réacteurs à cuve à agitation continue (CSTR) (un CSTR d'accumulation molaire X par cellule) (Figure 5 (a)).

Le réseau capillaire est disposé selon une géométrie régulière avec un motif hexagonal (figure 5 (b)). L'effet secondaire d'un système de taille limitée sur les coins (deux voisins) et les côtés (trois voisins) est pris en compte. Le système simulé global est approximativement un carré de $N \times N$ canaux.

Les bilans de masse $N * (\text{ComponentNumber} - 1)$ (un pour chaque cellule) sont écrits sous forme différentielle:

Ensemble d'équations différentielles ordinaires

$$\begin{aligned}
 \frac{dX_{l,i,j}^n}{dt} &= F_{l-1,i,j} * C_{l-1,i,j}^n - F_{l,i,j} * C_{l,i,j}^n \\
 &+ D_{axial} * (C_{l-1,i,j}^n - C_{l,i,j}^n) * \frac{S_{axial,i,j}}{l} \\
 &+ D_{axial} * (C_{l+1,i,j}^n - C_{l,i,j}^n) * \frac{S_{axial,i,j}}{l} \\
 &+ \sum_{m=1}^6 k_{radial,l,i,m,j_m} * (C_{l,i_m,j_m}^n - C_{l,i,j}^n) * S_{radial,l,i_m,j_m}
 \end{aligned} \tag{50}$$

X est l'accumulation molaire dans une cellule, F est le flux convectif, C est la concentration molaire, D est le coefficient de diffusion, S est la surface d'échange, l est la distance de diffusion effective, k_{radial} est le coefficient d'échange radial. L'indice l est le rang de la cellule dans la direction axiale, les index i et j sont la position des coordonnées algébriques de la cellule dans chaque tranche, n est l'indice de la composante.

Les conditions initiales et aux limites sont:

$$\begin{aligned}
 t =]0, +\infty[, \quad F_{l,i,j} &= F_{0,i,j} \\
 t =]-\infty, 0[, \quad X_{l,i,j}^n &= X_{0,i,j}^n, \quad X_{0,i,j}^0 = a_{i,j}, \quad X_{0,i,j}^{n>0} = 0 \\
 t = 0, \quad \begin{cases} X_{0,i,j}^0 = 0, & X_{0,i,j}^{n>0} = b_n \\ X_{l>0,i,j}^0 = a_{i,j}, & X_{l>0,i,j}^{n>0} = 0 \end{cases} \\
 t =]0, +\infty[, \quad X_{0,i,j}^0 &= a_{i,j}, \quad X_{0,i,j}^{n>0} = 0 \\
 (D_{axial})_{x=0} &= 0 \\
 (D_{axial})_{x=l} &= 0
 \end{aligned} \tag{51}$$

La perte de charge est imposée et identique pour chaque canal, le débit convectif dans chaque canal varie en conséquence.

k_{radial} est défini par l'équation suivante:

$$k_{\text{radial}} = \frac{D_{\text{radial}}^{\text{eff}}}{e_{\text{radial}}^{\text{eff}}} \tag{52}$$

où $e_{\text{radial}}^{\text{eff}}$ est la longueur de diffusion effective. Il est ajusté en considérant un nombre Sherwood égal à 3,66 pour un écoulement cylindrique laminaire comme cela se fait habituellement en génie chimique.

$$k_{\text{radial}} = \frac{D_{\text{radial}}^{\text{eff}} * 3.66}{d_c} \tag{53}$$

Chaque diamètre de canal individuel est calculé selon des données calculées par un algorithme pseudo-aléatoire générant une distribution normale.

Le volume molaire du mélange de solvant et d'analytes est supposé être égal au volume molaire de la phase mobile pure, ce qui signifie que seul le cas des petites molécules (Molar Weight < 500 g) sont considérés dans cette première étude.

4.3. Réglages des paramètres numériques

Trois sources principales d'erreur doivent être considérées.

- La grille de discrétisation
- Le pas de temps
- La dimension des tableaux (nombre de canaux $N \times N$).

La simulation dynamique a été réalisée sur un modèle maillé d'un réseau de colonnes capillaires 41×41 . Cette dimension a été choisie après une étude de sensibilité de ce paramètre. Les résultats de la simulation sont entièrement stabilisés pour les grilles 41×41 , avec une différence par rapport au tableau asymptotique infiniment large de moins de 2%.

L'épaisseur axiale du volume élémentaire de la cellule est prise égale à une fraction du HETP final (10 à 20%) afin de limiter les effets de dispersion numérique à moins de 2% sur la valeur asymptotique finale mesurée. La phase mobile est considérée comme une accumulation molaire dans chaque cellule.

Les équations différentielles sont intégrées à un algorithme de Runge - Kutta explicite avec un pas de temps suffisamment petit pour éviter les instabilités numériques et les imprécisions, selon la méthode des lignes. Lors de tests préliminaires, nous avons constaté que l'algorithme était stable si le rapport du flux convectif dans une cellule sur un pas unique sur l'accumulation de cellules est supérieur à 20, ce qui est comme un nombre de Courant. En pratique, nous avons utilisé typiquement des pas de temps de 1×10^{-4} s pour simuler des canaux de 10 μm . Dans ce cas, le résultat de la simulation est surestimé de moins de 2% par rapport au cas limite d'un pas de temps infiniment petit.

4.4. Test logiciel

Plusieurs tests ont été effectués sur le code final.

- La diffusivité radiale à l'état instable du canal central de la grille a été mise en correspondance avec succès avec l'équation thermique de Fourier avec une différence sur l'écart type du signal meilleure que 5%.
- Les premier et deuxième moments de la fonction de transfert théorique d'un système à deux canaux à entrée unique (SISO) ont été mis en correspondance avec les résultats d'une simulation à deux canaux avec une différence inférieure à 4,0%.

4.5. Matériel

Le calcul a été réalisé sur un Intel Core i7 -6700K avec 8 cœurs et une fréquence de 4 GHz. La durée moyenne d'une analyse était de 30 min.

Le codage a été réalisé en programmation orientée objet sous C ++ sur la plateforme Microsoft Visual 2010.

5. Résultats numériques

5.1. Cas des canaux indépendants

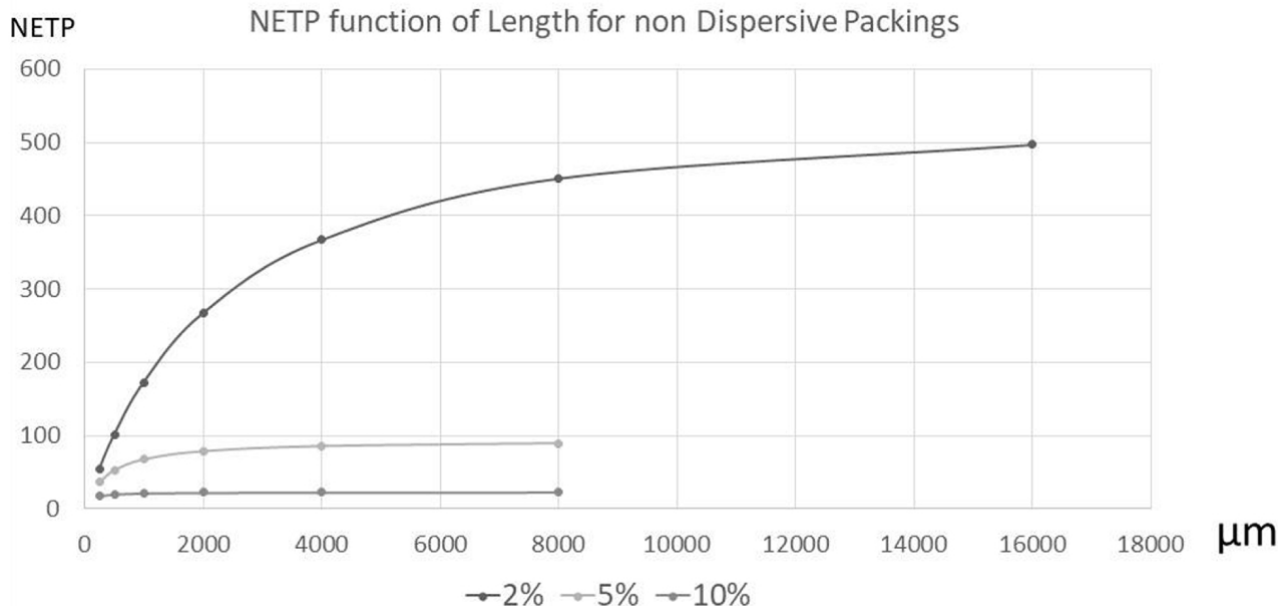
Le tableau suivant (Tableau 1) donne l'évaluation du nombre de plateaux théoriques réalisables dans le cas de canaux indépendants, non pontés, pour la distribution aléatoire de leurs diamètres individuels et pour l'augmentation de l'écart type relatif.

Table 1.

Valeurs numériques de la λ_{limite} NETP calculées selon (9)

| RSD = SD r/r_0 % | $k = 0$ | $k = 5$ |
|--------------------|---------|---------|
| 0.5 | 10000 | 4981 |
| 1 | 2500 | 1245 |
| 2 | 625 | 311 |
| 5 | 100 | 50 |
| 10 | 25 | 12.5 |

Les résultats quantitatifs de (8) et (9) sont bien corrélés avec les résultats de simulation rapportés sur la figure 6, comme on le voit de leur ajustement avec les valeurs asymptotiques théoriques du tableau 1.



(/chimie/article/CRCHIM_2020__23_6-7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig06.jpg)

Figure 6.

Simulation de la limitation de NETP due à des phénomènes dispersifs en réseau multicapillaire non diffusif; diamètre du canal d_c , $10 \mu\text{m}$; vitesse de phase mobile v , $940 \mu\text{m/s}$.

Table 2.

Hauteur partielle théorique d'un réseau multicapillaire avec pontage diffusionnel de la fonction RW de Giddings Théorie de l'écart type relatif du diamètre du canal

| $\sigma_{\text{rel}} (\%)$ | $H_D (\mu\text{m})$ | $H_f (\mu\text{m})$ | $H_{\text{disp}} (\mu\text{m})$ | $H (\mu\text{m})$ | % Dispersif |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|-------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 | 3.11 | 0 |
| 1 | 0.0188 | 40.02 | 0.0188 | 3.1288 | 0.601% |
| 2 | 0.0752 | 160.09 | 0.0752 | 3.1852 | 2.36% |
| 5 | 0.47 | 1000.55 | 0.47 | 3.58 | 13.1% |
| 10 | 1.88 | 4002.20 | 1.88 | 4.99 | 37.7% |
| 20 | 7.52 | 16008.81 | 7.52 | 10.63 | 70.8% |

Diamètre moyen du canal d_c $10 \mu\text{m}$; vitesse moyenne v $940 \mu\text{m/s}$; longueur de colonne L 100mm ; coefficient de diffusion en phase mobile D_m $1 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$; $\alpha_{\text{disp}} = 1$.

Un écart type relatif de 2% peut être considéré comme réalisable. C'est la valeur standard des fils commerciaux de textiles artificiels. Cela maximise l'efficacité à seulement 625 à 300 plaques, ce qui est très modeste à des fins d'analyse et de préparation, où des valeurs de 5 000 à 50 000 plaques sont généralement obtenues avec les emballages particuliers actuels. Un écart type relatif de 0,5% est nécessaire pour atteindre 5000 plaques théoriques, ce qui est la meilleure performance obtenue dans l'étrépage de monofilament pour l'industrie de la fibre optique. Pour un $5 \mu\text{m}$ canal, cela représente 25 nm de tolérance moyenne, dans la gamme de taille d'une nanoparticule. Pour les canaux plus petits nécessaires pour tirer profit des caractéristiques supérieures des garnitures multicapillaires en termes de perte de charge en HPLC analytique, la tolérance deviendrait proche des dimensions moléculaires.

5.2. Effet du pont diffusionnel

5.2.1. Calculs théoriques à partir de l'analyse Giddings RW

Le tableau 2 ci-dessous rapporte les valeurs des hauteurs théoriques des plaques calculées par (16) et (17) dans le cas le plus simple des canaux virtuels avec des parois de séparation ayant une résistance de transfert de masse négligeable et aucune caractéristique de rétention.

L'observation principale est que la perte d'efficacité induite par la dispersion des diamètres des canaux est limitée à des fractions modérées de la hauteur totale pour un écart quadratique relatif (RSD) inférieur à 5%.

Table 3.

Corrélation de la hauteur de dispersion théorique h_D ((16) et (17)) des garnitures multicapillaires avec pontage diffusionnel, donnée par la théorie RW avec des valeurs simulées

| $d_c (\text{m})$ | RSD | $v (\text{m/s})$ | $D_m (\text{m}^2/\text{s})$ | Theor. $h_d (\mu\text{m})$ | Sim. $h_d (\mu\text{m})$ |
|--------------------|-------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 1×10^{-5} | 0.01 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.0188 | 0.0168 |
| 1×10^{-5} | 0.02 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.0752 | 0.0714 |
| 1×10^{-5} | 0.05 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.47 | 0.4636 |
| 1×10^{-5} | 0.1 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 1.88 | 1.9431 |
| 1×10^{-5} | 0.05 | 4.70×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.235 | 0.1967 |
| 1×10^{-5} | 0.05 | 1.88×10^{-3} | 1×10^{-9} | 0.94 | 0.8997 |
| 5×10^{-6} | 0.1 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.47 | 0.4780 |
| 2×10^{-5} | 0.025 | 9.40×10^{-4} | 1×10^{-9} | 0.47 | 0.4946 |
| 1×10^{-5} | 0.05 | 9.40×10^{-4} | 5×10^{-10} | 0.94 | 0.8997 |
| 1×10^{-5} | 0.05 | 9.40×10^{-4} | 2×10^{-9} | 0.235 | 0.1967 |

5.2.2. Comparaison des résultats de marche simulée et aléatoire (RW)

Le tableau 3 rapporte les résultats de nos outils de simulation et la hauteur partielle de dispersion correspondante calculée selon (16) et (17) avec $\alpha_{\text{disp}} = 1$ dans différentes conditions, à savoir en faisant varier:

- Le diamètre RSD du canal à 1, 2, 5, 10%
- Le coefficient de diffusion D_m à $0,5 \times 10^{-9}$, $1,0 \times 10^{-9}$, $2,0 \times 10^{-9}$.

- La vitesse de phase mobile v à 470, 940, 1880 $\mu\text{m/s}$
- Le diamètre du canal d_c à 5, 10, 20 μm .

Pour la même longueur de colonne de 1 mm.

Table 4.

Corrélation de la hauteur de dispersion théorique h_D (équation (44)) à partir de la fonction de transfert d'une géométrie à double canal avec des valeurs simulées; $Sh = 3,66; f = 1/6$

| d_c (m) | RSD | v (m/s) | D_m (m^2/s) | Theor. h_D (μm) | Sim. h_D (μm) |
|-----------|------|-----------|---------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| 0.00001 | 0.01 | 0.00094 | 1×10^{-9} | 0.031 | 0.031 |
| 0.00001 | 0.02 | 0.00094 | 1×10^{-9} | 0.123 | 0.122 |
| 0.00001 | 0.05 | 0.00094 | 1×10^{-9} | 0.770 | 0.747 |
| 0.00001 | 0.05 | 0.00094 | 2×10^{-9} | 0.385 | 0.325 |
| 0.00001 | 0.05 | 0.00047 | 1×10^{-9} | 0.385 | 0.365 |
| 0.00001 | 0.05 | 0.00188 | 1×10^{-9} | 1.541 | 1.59 |

La relation entre les données théoriques et simulées est linéaire avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,9976. La pente montre moins de 3% d'écart par rapport à l'égalité parfaite.

5.2.3. Comparaison des résultats des fonctions simulées et de transfert

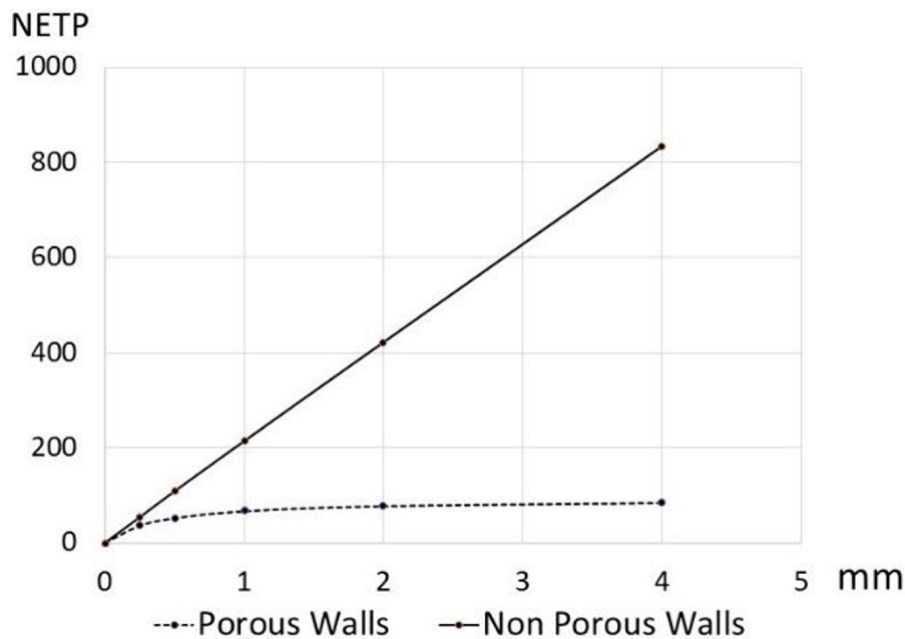
Le tableau 4 présente les résultats de la simulation de la configuration à deux canaux étudiée dans la section 3 et la hauteur partielle de dispersion correspondante calculée selon (44) dans différentes conditions, à savoir en faisant varier:

- Le diamètre RSD du canal à 1, 2, 5, 10%
- La vitesse de phase mobile v à 470, 940, 1880 $\mu\text{m/s}$
- Le coefficient de diffusion D_m à 1×10^{-9} et 2×10^{-9} .

Pour la même longueur de colonne de 1 mm.

La relation entre les données théoriques et simulées est linéaire avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,998. La pente montre moins de 1% d'écart par rapport à l'égalité parfaite. Le tube jumeau simulé h_{disp} est en excès de 61% par rapport à la valeur du tableau du canal 41×41 , égale à $f \cdot Sh$.

La figure 7 résume la différence de comportement fondamentale entre les systèmes avec et sans pont diffusionnel. Le pontage diffusionnel restaure la fonctionnalité chromatographique du réseau multicapillaire.



(/chimie/article/CRCHIM_2020_23_6-

7_415_0/jpg/src/tex/figures/fig07.jpg)

Figure 7.

NETP vs longueur des garnitures multicapillaires à parois diffusives ou non diffusives $d_c = 10 \mu\text{m}$; $v = 940 \mu\text{m/s}$; $D_m = 1 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$; RSD 5%; $e_c = 0$; $k = 0$.

Les valeurs NETP obtenues pour des longueurs de canal jusqu'à 25 mm avec $\sigma = 5\%$ du diamètre moyen ont montré une linéarité jusqu'à au moins 5000 plaques. Aucun écart par rapport à la linéarité n'a été noté.

La concordance des résultats théoriques, des résultats de la fonction de transfert et des résultats de la simulation est étonnamment bonne compte tenu de la simplicité de l'hypothèse de départ de l'interprétation théorique. L'accord entre les trois modèles se soutient très efficacement. Leurs prédictions numériques très similaires conduisent à une bonne confiance dans les résultats quantitatifs de cette étude.

5.3. Discussion

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'analyse de (20) et de cet exemple numérique:

- Premièrement, la limitation précédente attachée à la formule de Shisla-Sidelnikov disparaît. En raison du couplage entre la diffusion tourbillonnaire et la diffusivité moléculaire transversale, la hauteur d'une plaque théorique diminue avec de courtes longueurs de colonne et tend vers une valeur constante pour des longueurs de colonne infinies. Le NETP augmente linéairement avec la longueur et le pouvoir séparatif de la chromatographie est rétabli.
- Une perte d'efficacité constante par rapport à la colonne moyenne unique se produit, le terme de polydispersité sur la variance globale prévue par l'analyse de Shisla. Cette correction dépend fortement de la dispersion du diamètre du canal et augmente avec le carré du RSD.
- La question se pose de savoir à quelle dispersion relative on peut raisonnablement s'attendre. Pour les fils textiles ordinaires, la variance habituelle est de 2%. La perte d'efficacité attribuable à la distribution aléatoire du diamètre du canal sera dans ce cas inférieure à 10%. La contrepartie est une perte de charge légèrement plus élevée, sans changer l'ordre de grandeur de cet avantage.
- Pour des distributions très irrégulières de diamètres de canaux, la perte de NETP peut être compensée par une augmentation de la longueur de colonne ou une diminution du diamètre du canal. En raison du gain potentiel important sur la perte de charge, la solution reste intéressante.

Ceci suggère qu'à condition qu'il y ait un pont diffusionnel approprié entre les capillaires, les garnitures multicapillaires permettent la capacité de débit et l'efficacité des garnitures de particules conventionnelles. Étant donné que les réseaux multicapillaires ont une perte de charge inférieure d'un ordre de grandeur, ils devraient être un meilleur candidat pour les applications de séparation.

6. Conclusion

Partant d'une brève base théorique, nous avons utilisé la simulation informatique pour étudier quantitativement le comportement de tableaux multicapillaires avec une variation statistique de leurs diamètres. En l'absence de diffusion radiale inter-canaux, seule une légère dispersion statistique entre les dimensions des canaux induit une limitation purement hydrodynamique de l'efficacité du garnissage en termes de NETP. Cet effet et son ampleur sont vérifiés par simulation informatique. Un écart type de 2% limite le NETP à une valeur de 625. Cette limite ne peut pas être dépassée même avec une longueur d'emballage accrue. Cet effet a empêché à ce jour l'utilisation de ces systèmes potentiellement puissants et à très faible perte de charge en chromatographie analytique et préparative.

Nos résultats théoriques et simulés montrent que la superposition d'un terme diffusif radial entre des canaux adjacents, ou pontage diffusionnel, supprime cette limitation. Dans ce cas, le réseau multicapillaire se comporte comme un garnissage particulaire, avec un NETP augmentant linéairement avec la longueur de garnissage. Dans le cas où le réseau multicapillaire a une diffusivité efficace comparable aux phases stationnaires poreuses LC classiques (c.-à-d. Gel de silice, gels PS-DVB), cet effet est suffisamment fort pour que la perte d'efficacité due à l'inhomogénéité dans les diamètres capillaires, ce qui est catastrophique pour un réseau non diffusif, devient négligeable pour les écarts types typiques du diamètre capillaire.

La perte de 5 à 10% du pouvoir de résolution peut être compensée par une longueur accrue de la garniture. En raison du gain important de perte de charge par rapport aux garnitures conventionnelles, même les réseaux très imparfaits, plus faciles à fabriquer, présenteront toujours un avantage en fonctionnement.

Ce résultat pourrait avoir de nombreuses conséquences pratiques pour la chromatographie et le génie chimique, provenant du fait qu'à dimension caractéristique identique (diamètre des particules versus diamètre du canal), la perte de charge dans le garnissage multicapillaire est d'un ordre de grandeur inférieure.

En LC-UHPLC, la chromatographie analytique a atteint sa limite technologique en diminuant la taille des particules à 1,7 μm et en travaillant à des pressions extrêmement élevées, telles que 1500 bars. Le conditionnement multicapillaire diffus pourrait être une avancée importante dans ce domaine. Avec un garnissage multicapillaire et pour une perte de charge disponible donnée, le HETP disponible en LC peut augmenter d'un ordre de grandeur, se rapprochant avec les instruments standards des 100 000 plaques des colonnes de Gelay. Le temps d'analyse peut diminuer d'un ordre de grandeur rendant le contrôle ultra-rapide. Le débit élevé de la structure multicapillaire permet l'utilisation de la gamme existante de détecteurs, injecteurs et pompes.

En séparation industrielle, cette approche permettra de réaliser la chromatographie avec un rendement élevé et avec des pompes basse pression, des injecteurs, des conduites et d'autres appareils fluidiques. L'investissement et les coûts d'exploitation seront réduits par un facteur important.

La difficulté de stabiliser les grands lits de particules en colonnes disparaît naturellement en raison de la nature monolithique et rigide des garnitures multicapillaires [28]. Les garnitures multicapillaires peuvent être utilisées comme modules en parallèle ou en série pour réaliser des séparations à grande échelle.

Bibliographie

- [1] F. Parmentier (Effet du pont diffusionnel dans des emballages multicapillaires à ordre aléatoire, SPICA 2018, Darmstad, Présentation orale)
- [2] R. Rosset; M. Caude; A. Jardy (Masson 1991)
- [3] M. Dorn; F. Eschbach; D. Hekmat; D. Weuster-Botz **J. Chromatogr. A** Volume 1516 (2017), p. 89-101
- [4] EC Peters; F. Svec; JM Frechet **Adv. Mater.** Volume 11 (1999), pp. 1169-1181
- [5] K. Nakanishi; H. Minakuchi; N. Ishizuka; N. Soga; N. Tanaka **Ceram. Trans.** Volume 95 (1998), pp. 139-150
- [6] **Chromatographie en phase gazeuse** MJE Gelay **1958** , Butterworths, Londres, 1959 (p. 36)
- [7] MJE Gelay **J. Chromatogr haute résolution**. Volume 11 (1988), p. 6
- [8] PI Rodriguez; VO Schmitt; R. Lobinski **Anal. Chem.** Volume 69 (1997), pp. 4799-4807
- [9] RF Meyer; PB Champlin; RA Hartwick **J. Chromatogr. Sci.** Volume 21 (1983), pp. 433-438
- [10] M. Van Deursen; M. Van Lieshout; R. Derks; H. Janssen; C. Cramers **J. Chromatogr haute résolution**. Volume 22 (1999), p. 119-122
- [11] VP Soldatov; AP Archakov; AP Efimenko; II Naumenko; SK Kulov; GP Romanov (URSS (1991), SU 1635128 A1 19910315)
- [12] B. He; F. Regnier **J. Pharm. Biomed. Anal.** Volume 17 (1998), p. 925
- [13] DK Schisla; H. Ding; PW Cam; EL Cussler **AIChE J.** Volume 39 (1993), pp. 946-953
- [14] VN Sidelnikov; YV Patrushev; OA Nikolaeva **Catalysis Ind.** Volume 2 (2010), pp. 206-216
- [15] VP Zhdanov; VN Sidelnikov; AA Vlasov **J. Chromatogr. A** Volume 928 (2001), pp. 201-207
- [16] S. Jespers; S. Schlautmann; H. Gardeniers; W. De Malsche; F. Lynen; G. Desmet **Anal. Chem.** Volume 89 (2017), p. 11605-11613
- [17] JC Giddings **Dynamics of Chromatography, Partie 1** , M. Dekker, New York, 1975
- [18] JH Knox **J. Chromatogr. Sci.** Volume 15 (1977), p. 352
- [19] K. Kaczmarek; G. Guiochon **Modélisation de la cinétique de transfert de masse dans des colonnes chromatographiques remplies de particules coquille et pelliculaire** , *Anal. Chem.* , Volume 79 (2007), pp. 4648-4656 | Article (<https://doi.org/10.1021/ac070209w>)
- [20] G. Desmet **J. Chromatogr. A** Volume 1314 (2013), p. 124-137
- [21] A. Daneyko; D. Hlushkou; V. Baranau; S. Khirevich; A. Seidel-Morgenstern; U. Tallarek **J. Chromatogr. A** Volume 1407 (2015), pp. 139-156
- [22] J. Levic; RG Carbonell **AIChE J.** Volume 31 (1985), pp. 581-590
- [23] J. Levic; RG Carbonell **AIChE J.** Volume 31 (1985), pp. 591-602
- [24] C.-L. Lai; JA Roth **Chem. Eng. Sci.** Volume 22 (1967), pp. 1299-1304
- [25] MA Moreira; LM Gando-Ferreira **Biochem. Eng. J.** Volume 67 (2012), p. 231-240
- [26] F. Gritti; G. Guiochon **Chem. Eng. Sci.** Volume 66 (2011), p. 3773-3781
- [27] HK Teoh; M. Turner; N. Titchener-Hooker; E. Sorensen **Comput. Chem. Eng.** Volume 25 (2001), pp. 893-903
- [28] JE Eble; RL Grob; PE Antle; LR Snyder **J. Chromatogr.** Volume 405 (1987), p. 1-29
- [29] T. Yun; G. Guiochon **J. Chromatogr. A** Volume 672 (1994), pp. 1-10
- [30] K. Kaczmarek; J. Kostca; W. Zapala; G. Guiochon **J. Chromatogr. A** Volume 1216 (2009), pp. 6560-6574
- [31] F. Gritti; M. Gilar; JA Jarrell **J. Chromatogr. A** Volume 1444 (2016), p. 86-98
- [32] KK Unger; AI Liapis **J. Separation Sci.** Volume 35 (2012), pp. 1201-1212
- [33] R. W. Stout; J. J. De Stefano; R. L. Snyder **J. Chromatogr.** Volume 282 (1983), p. 262
- [34] JH Knox; **Termes HP Scott B et C dans l'équation de Van Deemter pour la chromatographie liquide** , *J. Chromatogr.* , Volume 282 (1983), p. 297 | Article ([https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)91609-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)91609-1))

- [35] F. Gritti; G. Guiochon **LCGC Amérique du Nord** Volume 30 (2012), pp. 586-595
- [36] F. Parmentier (Méthode de chromatographie sur un garnissage poreux produit par un procédé d'étirage, PCT Int. Appl. (2017), WO 2017055729 A1)
- [37] F. Parmentier (Méthode de séparation chromatographique économe en énergie, PCT Int. Appl. (2016), WO 2016146905 A1)
- [38] F. Parmentier (Monolithe multicapillaire, PCT Int. Appl. (2011), WO 2011114017 A2)
- [39] F. Parmentier (Méthode de chromatographie à garnissage multicapillaire, PCT Int. Appl. (2016), WO 2016050797 A1)
- [40] AJP Martin; BLM Synge **Biochem. J.** Volume 35 (1941), p. 1358
- [41] L. Lapidus; N. R. Amundson **J. Phys. Chem.** Volume 56 (1952), pp. 984-988
- [42] JJ Van Deemter; FJ Zuiderweg; A. Klinkenberg **Chem. Eng. Sci.** Volume 5 (1956), p. 271
- [43] M. Czok; G. Guiochon **Anal. Chem.** Volume 62 (1990), pp. 189-200
- [44] WE Schiesser **La méthode numérique des lignes** , Academic Press, 1991 | Zbl 0763.65076 (<https://zbmath.org/?q=an:0763.65076>)



(<http://www.centre-mersenne.org>)



(<https://www.academie-sciences.fr>)



Mathdoc (<http://www.mathdoc.fr>)

ISSN: 1631-0748 - e-ISSN: 1878-1543

© 2019-2020 Centre Mersenne (<http://www.centre-mersenne.org>) , l'Académie des Sciences (chimie) , et les auteurs