

CHROM. 7772

ÉCHANGE D'IONS EN LIT MOBILE À PLUSIEURS CONSTITUANTS

RECHERCHE D'UNE MÉTHODE DE CONCEPTION ET DE CALCUL POUR DES COLONNES PRÉPARATIVES DE PETITE DIMENSION

MICHEL BAILLY et DANIEL TONDEUR

Centre de Cinétique Physique et Chimique du C.N.R.S., Route de Vandœuvre, 54600-Villers-les-Nancy (France)

SUMMARY

Multi-component moving-bed ion exchange. An approach to the design of small-scale preparative columns

It is shown how the theory of non-linear multi-component chromatography can be used for defining and designing continuous separation. The influence of kinetic and dispersion factors is studied. Preliminary experimental results are presented, comparing performance of a moving and a fixed bed.

INTRODUCTION

Nous nous proposons, à long terme, de développer des méthodes de conception et de calcul pour des séparations continues en lit mobile à petite échelle, par échange d'ions ou adsorption. Cette méthodologie est basée sur l'analogie de ces séparations avec les séparations chromatographiques non-linéaires. Nous pensons en effet, qu'à petite échelle, il est possible de concevoir des séparations continues avec une "efficacité" comparable à celle d'une colonne chromatographique (en plus des avantages inhérents au fonctionnement continu).

Dans cette optique, nous résumons ici les méthodes et résultats de nos travaux préliminaires, dirigés suivant trois axes: (i) L'application de la théorie de la chromatographie d'équilibre non-linéaire à plusieurs constituants^{1,2} à la définition et à l'étude d'une séparation en continu. (ii) L'évaluation de l'influence des effets dispersifs (cinétique de transfert, dispersion axiale) non pris en compte par le modèle d'équilibre ci-dessus. (iii) L'étude expérimentale comparative du lit fixe et du lit mobile justifiant les démarches ci-dessus.

THÉORIE DE L'ÉQUILIBRE APPLIQUÉE À UNE SÉPARATION

Nous nous proposons d'étudier la séparation par un ion éluant E de deux ions A et B, dont l'isotherme d'équilibre vérifie une loi d'action de masse à coefficients α_A et α_B constants.

$$\alpha_A = \frac{y_A}{y_E} / \frac{x_A}{x_E} \quad \text{et} \quad \alpha_B = \frac{y_B}{y_E} / \frac{x_B}{x_E}$$

La théorie de l'équilibre^{1,2}, en négligeant tout effet dispersif, permet de montrer qu'au cours d'une opération de percolation, deux types de transition sont susceptibles de se développer dans une colonne: une transition stable, représentée par une discontinuité se déplaçant à une vitesse constante dans la colonne, et une transition dispersive, représentée par l'étalement d'un gradient de composition dans la colonne. Chacune de ces compositions est affectée d'une vitesse constante. Deux transitions successives sont séparées par un palier, de composition constante.

Cette théorie a été transposée au lit mobile³ par l'application du même traitement mathématique au bilan de matière en lit mobile sur chaque espèce ionique. Cette transposition montre que pour une même opération de percolation, les natures des transitions et la composition des paliers intermédiaires sont identiques en lit mobile et en lit fixe, mais que la vitesse des transitions stables et de chaque composition d'une transition dispersive est différente dans le cas du lit mobile et dépend d'un paramètre μ , égal au rapport des flux de capacité dans les deux phases.

Pour une valeur de ce paramètre μ , il sera possible de rendre nulle la vitesse d'un palier, d'une transition stable ou d'une composition d'une transition dispersive, et donc de stabiliser en régime permanent un de ces points dans la colonne.

Un lit mobile devra donc être considéré comme une succession de sections de colonne dans chacune desquelles sera stabilisé un des points particuliers décrits ci-dessus. Chacune de ces sections de colonne sera séparée de la suivante par une injection ou un soutirage de solution, de façon analogue à une opération de distillation et caractérisée par une valeur de μ .

Cette théorie de l'équilibre fournit donc un modèle très simple décrivant le régime de fonctionnement d'un lit mobile. Elle permet, en particulier, de choisir l'éluant en fonction de la séparation que l'on désire réaliser.

Supposons que le constituant A est préféré au constituant B par la résine.

On peut prétendre obtenir trois résultats à la séparation, si l'on ne dispose que des solutions E et A + B: (i) recueillir une fraction de B pur, (ii) recueillir une fraction de A pur et (iii) recueillir A et B séparés l'un de l'autre, mais mélangés à l'éluant E. Ces trois séparations type seront réalisées si l'on choisit l'éluant E tel que: (i) $\alpha_A > \alpha_B > 1$, (ii) $1 > \alpha_A > \alpha_B$ et (iii) $\alpha_A > 1 > \alpha_B$.

Nous avons porté, en Fig. 1, ces trois modes de fonctionnement du lit mobile: (1) sur un diagramme des caractéristiques (z, t), l'abscisse z représentant la longueur réduite de la colonne, l'ordonnée t le temps (pour obtenir plus de précisions sur cette représentation, on se reportera à la réf. 3) et (2) sur un diagramme de composition (z, x), les profils des titres de chaque espèce dans la colonne, en régimes transitoire et permanent.

Définissons, pour les deux premiers modes de fonctionnement, un rendement théorique de séparation, par le rapport du flux du produit pur soutiré au flux de ce même produit introduit dans le mélange d'alimentation. Nous avons montré, à l'aide du modèle considéré, que ce rendement théorique est indépendant de la composition de ce mélange et ne dépend que des relations d'équilibre.

En conclusion, la théorie de l'équilibre permet de définir le régime de fonctionnement du lit mobile, mais elle présente l'inconvénient de faire abstraction des

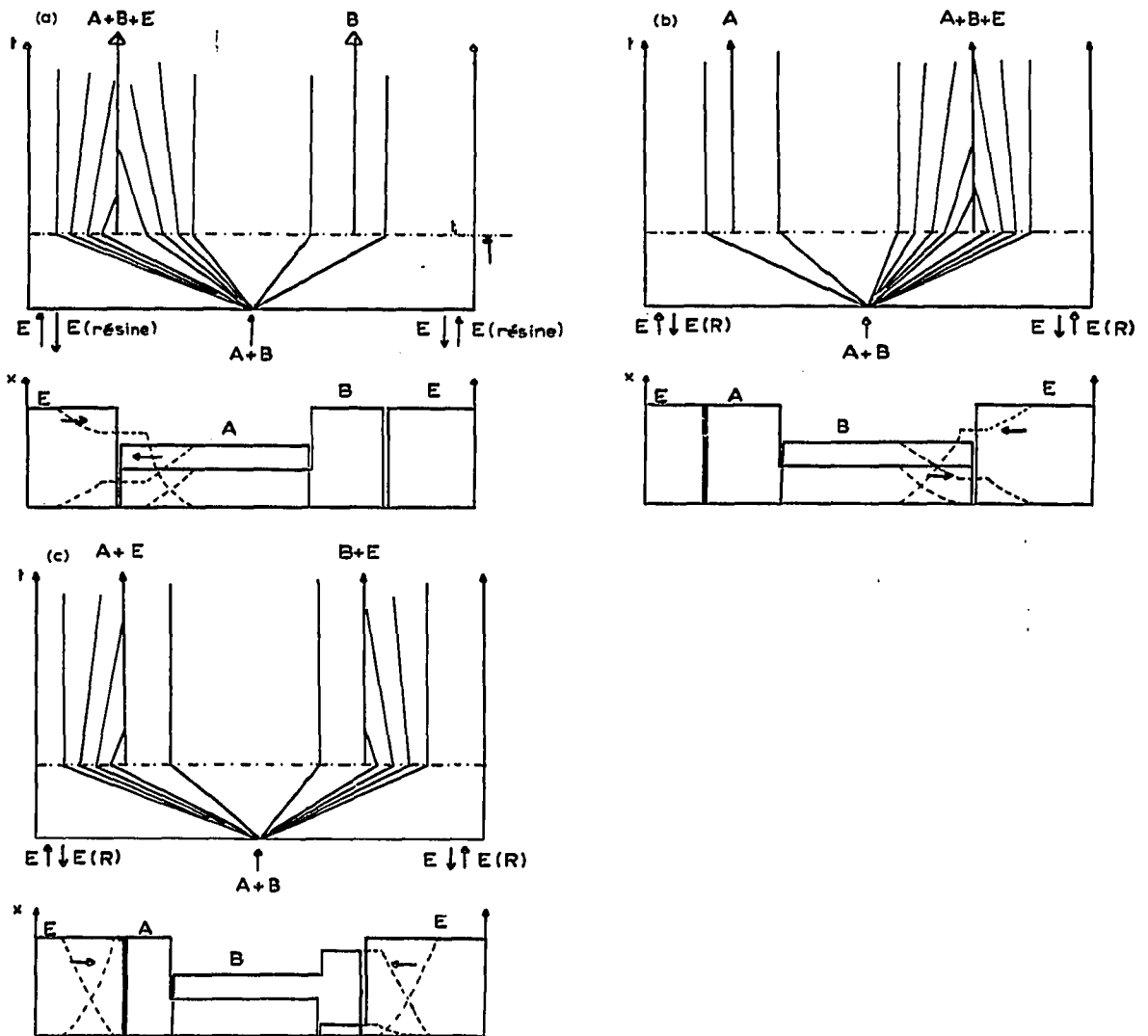


Fig. 1. Diagramme des caractéristiques et des profils en régimes transitoires ($t < t_1$) et permanent. —, t_∞ ; - - -, t_1 . (a) $\alpha_A > \alpha_B > 1$; (b) $1 > \alpha_A > \alpha_B$; (c) $\alpha_A > 1 > \alpha_B$.

résistances au transfert de matière. Dans le cas d'une transition dispersive, il est couramment admis⁴ que la théorie de l'équilibre représente une bonne approximation du comportement réel du système. Par contre, dans le cas d'une transition stable, la description du comportement du système nécessaire à l'évaluation de son efficacité ne saurait être obtenue sans introduire les résistances au transfert de matière.

EXTENSION À UN SYSTÈME AVEC EFFETS DISPERSIFS

La non-linéarité de l'isotherme type loi d'action de masse ne permet pas d'obtenir une solution analytique de la transition dans la colonne. De nombreux auteurs

ont simplifié ce problème en supposant, pour un système à un constituant indépendant, par analogie avec une opération à contre-courant, que les effets dispersif de la résistance au transfert de matière, et compressif de l'isotherme, se compensent, et que la transition stable se déplace à vitesse constante dans la colonne, sans se déformer. Cette hypothèse simple dite de la solution asymptotique, assortie d'une grande variété de lois cinétiques, est à l'origine de nombreuses correlations publiées.

D'autre part, Amundson⁵ a étudié les conditions d'existence de cette solution asymptotique et a vérifié par intégration numérique que pour une loi de diffusion interne, avec dispersion axiale, le régime transitoire d'un système à un constituant indépendant approche rapidement la solution asymptotique. Nous avons, pour notre part, étendu partiellement cette démarche à un système à N constituants.

Ecrivons comme Amundson⁵, le bilan de matière dans la colonne sur chaque constituant, en présence de dispersion axiale et d'une loi cinétique quelconque

$$\frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 x_i}{\partial z^2} - \frac{\partial x_i}{\partial z} + \mu \frac{\partial y_i}{\partial z} = \frac{\partial x_i}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial y_i}{\partial \tau} \quad i = 1, \dots, N$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial \tau} = G(x_i, y_i) \text{ avec } G(x_i, y_i) = 0 \text{ si } y_i = y_i^{eq}(x_i)$$

Si l'on introduit une représentation paramétrique, $\xi = z - \lambda\tau$, du système $[x_i(\xi), y_i(\xi)]$ et que l'on cherche les points singuliers de ce système $[(dx_i)/(d\xi) = (dy_i)/(d\xi) = 0; i = 1, \dots, N]$, on obtient une relation de compatibilité entre deux points singuliers successifs, k et $k + 1$

$$\frac{y_i^{eq}(k + 1) - y_i^{eq}(k)}{x_i(k + 1) - x_i(k)} = \Delta_{(k)}; i = 1, \dots, N$$

ainsi que la vitesse de la transition correspondante

$$\lambda_{(k)} = \frac{1 - \mu\Delta_{(k)}}{1 + \nu\Delta_{(k)}}$$

Ces relations sont les mêmes que celles que propose la théorie de l'équilibre, et, si on les assortit d'une condition de cohérence, relative aux vitesses des transitions,

$$\lambda(1) < \lambda(2) < \lambda(3) < \lambda(4) \dots$$

on peut tirer la conclusion suivante:

La solution asymptotique d'un système à plusieurs constituants, si elle existe, sera constituée d'une succession de transitions séparées par les mêmes paliers et se déplaçant à la même vitesse que ceux prédits par la théorie de l'équilibre.

La condition d'existence de cette solution ne pourra être obtenue que par l'étude de la stabilité du système d'équations différentielles obtenues. Nous avons effectué cette étude dans le cas d'un système à deux constituants indépendants en présence de dispersion axiale et nous avons toujours obtenu une solution asymptotique lorsque la théorie de l'équilibre prédit l'existence d'une transition stable. Nous avons, de plus, calculé la réponse d'une cascade de réacteurs agités à un échelon de composition engendrant deux transitions stables, et nous avons constaté que les deux solutions asymptotiques correspondantes représentaient rapidement la réponse de cette cascade (Fig. 2).

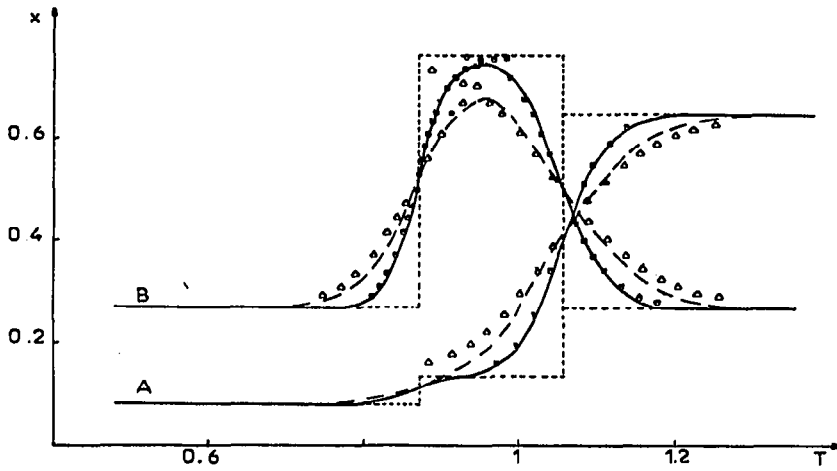


Fig. 2. Comparaison du régime transitoire d'une cascade de réacteurs agités à la solution asymptotique. $\alpha_A = 2.14$; $\alpha_B = 1.54$. ----, Théorie de l'équilibre. Régime transitoire: ———, 100 réacteurs agités; - - -, 50 réacteurs agités. Solution asymptotique: □, Péclet, 200; △, Péclet, 100.

Dans le cas général, nous pouvons de plus tirer deux conclusions qualitatives sur les performances relatives d'un lit fixe et d'un lit mobile: (1) La vitesse d'une transition est toujours plus faible en lit fixe qu'en lit mobile:

$$\lambda_{\text{lit mobile}} = \frac{1 - \mu \Delta \tau}{1 + \nu \Delta \tau} < \frac{1}{1 + \nu \Delta \tau} = \lambda_{\text{lit fixe}}$$

(2) Dans les mêmes conditions d'alimentation, deux transitions successives sont plus distantes l'une de l'autre en lit mobile qu'en lit fixe:

$$\left(\frac{(z_1 - z_2)_{\text{lit mobile}}}{(z_1 - z_2)_{\text{lit fixe}}} \right)_{\tau} = 1 + \frac{\mu}{\nu} > 1$$

Une transition donnée est plus étalée en lit fixe qu'en lit mobile ainsi que l'a noté Amundson, pour une même valeur des paramètres caractérisant la dispersion axiale et le transfert de matière.

Par conséquent, si nous choisissons comme critère d'efficacité d'une colonne la longueur nécessaire à l'établissement d'un palier intermédiaire, nous pouvons conclure de l'étude de ce modèle que le lit mobile sera plus efficace que le lit fixe fonctionnant dans les mêmes conditions.

Nous nous proposons maintenant de vérifier s'il est réaliste de supposer que les effets dispersifs sont semblables en lit fixe et en lit mobile.

ÉTUDE DYNAMIQUE D'UN LIT MOBILE

Cet appareil (Fig. 3) est réalisé simplement par sédimentation des billes de résine à travers un orifice calibré. Le débit maximal de 5 cm^3 de solide peut être ajusté jusqu'à une valeur nulle à l'aide d'un contre-courant de solution à travers ce même orifice.

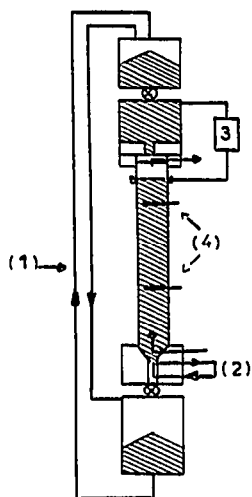


Fig. 3. Appareillage expérimental. (1) Recyclage de la résine; (2) régulation du débit de résine; (3) asservissement du niveau de résine; (4) sondes de conductivité.

Un détecteur photoélectrique permet d'ajuster en permanence le niveau supérieur du lit à une position constante.

Le débit de solution à contre-courant peut varier de 0 à 50 cm³/min. Cet appareil fonctionnant indifféremment en lit fixe ou en lit mobile, nous pourrions étudier *in situ* l'évolution de ses performances.

Dans la modélisation d'une opération de transfert de matière, trois types de résistances sont généralement mises en jeu, séparément ou simultanément: (1) La diffusion interne, qui n'est fonction que du diamètre des particules d'échangeur et du système ionique considéré: Elle ne sera donc pas affectée par le mode de mise en oeuvre de la résine. Nous avons évalué son importance par l'étude d'une réaction de neutralisation⁶ à forte concentration en réacteur agité fermé. (2) La dispersion axiale, qui est le paramètre le plus susceptible d'évoluer en cas de déplacement de la phase solide. Nous avons mesuré ce paramètre en lit fixe et en lit mobile par l'étude d'une injection d'un traceur adsorbable par la méthode des deux mesures. Nous avons constaté dans le domaine de débits étudiés que la dispersion axiale ne variait pas de façon notable, et, de plus, que la porosité du lit restaient constante. (3) La diffusion externe: Sur un système échangeur d'ion, cette grandeur est difficile à atteindre indépendamment des autres résistances, et nous l'avons extrapolée à partir des paramètres optimisés d'un modèle de réaction irréversible⁷.

Ce modèle suppose, dans le cas d'une opération de percolation avec neutralisation que: (1) Le régime asymptotique est atteint. (2) La dispersion axiale intervient tout au long de l'échange. (3) À faible concentration, le transfert de matière est régi par la diffusion externe, $(\partial y)/(\partial t) = k_e C$. (4) Il est régi par la diffusion interne à forte concentration $(\partial y)/(\partial t) = k_i(y - 1)$.

L'extrapolation du paramètre de diffusion externe par optimisation de ce modèle sur des manipulations de neutralisation KOH/RH (Fig. 4) montre que dans les mêmes conditions hydrodynamiques, la résistance au transfert par diffusion externe est plus importante en lit mobile qu'en lit fixe. Cependant, la diminution de la vitesse

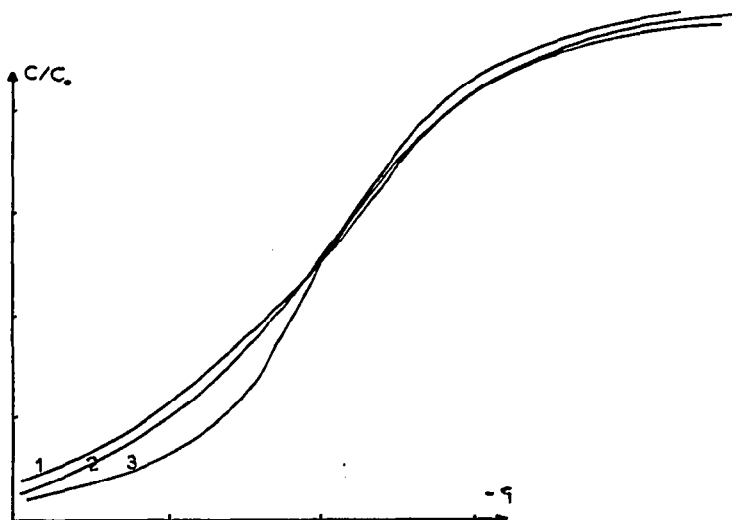


Fig. 4. Fronts de neutralisation KOH/H (résine) en lits fixe ($\mu = 0$) et mobile. (1) $\mu = 0$; (2) $\mu = 0.23$; (3) $\mu = 0.48$.

de propagation de la transition en lit mobile provoquant, ainsi que nous l'avons noté dans la section précédente, un effet opposé à celui de l'augmentation de la résistance au transfert par diffusion externe, nous avons constaté que la largeur de la zone d'échange était moins grande en lit mobile, donc que le régime lit mobile était plus "efficace" que le régime lit fixe.

CONCLUSION

On a montré que la théorie de la chromatographie non-linéaire en lit fixe, qui s'est considérablement développée récemment, permet de définir des modes de séparation continue et d'en calculer les caractéristiques essentielles (débits d'alimentation et de soutirage, rendement théorique de la séparation).

La présence d'effets dispersifs (cinétique de transfert) intervient pour le dimensionnement de l'appareil et la localisation des soutirages, et influe sur la pureté des produits. Mais pour des conditions de fonctionnement convenables, ces effets n'ont pas d'influence sur les débits prévus par le modèle d'équilibre.

RÉSUMÉ

On montre que la théorie de la chromatographie non-linéaire à plusieurs constituants peut être appliquée à la définition et au calcul d'opérations de séparation continues. Le rôle des facteurs dispersifs est analysé. On présente des résultats expérimentaux préliminaires comparant les performances en lit fixe et en lit mobile.

NOTATIONS

y_i = titre de l'espèce i en phase solide;

x_i = titre de l'espèce i en phase liquide;

Q = capacité totale de la phase solide par unité de volume;

C = concentration totale de la phase liquide;

v = vitesse de la phase solide;

u = vitesse de la phase liquide;

ε = porosité du garnissage;

Pe = uL/D = critère de Péclet;

v = $\frac{Q(1 - \varepsilon)}{\varepsilon C}$;

μ = vv/u ;

$\lambda_{(T)}$ = vitesse de déplacement de la transition;

z = $1/L$ variable de position dans la colonne;

τ = ut/L ;

T = $(\tau - 1)v$;

L = longueur de la colonne.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Tondeur, *Thèse*, Nancy, 1969.
- 2 F. Helfferich et G. Klein, *Multicomponent Chromatography. Theory of Interference*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 3 N. R. Amundson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 269 (1971) 187.
- 4 E. Glueckauf, *J. Chem. Soc.*, (1949) 3280.
- 5 N. R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, 28 (1973) 55.
- 6 F. Helfferich, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 1178.
- 7 A. Rodrigues, *Thèse*, Nancy, 1973.
- 8 O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, 1962.