Les procédés chromatographiques Introduction à la modélisation

Christophe Castel Christophe.castel@univ-lorraine.fr



Petit tour d'horizon historique

Mikhaïl Semenovitch TSVET (1872-1920)

La première chromatographie a été réalisée en 1906 par le botaniste russe Mikhaïl Tswett et consistait à séparer les pigments (en grec : "chromato") d'une feuille d'épinard (Tswett M. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, (1906) 24, 316). Tswett avait observé la séparation des colorants végétaux, dont les chlorophylles, lorsqu'il filtrait leur solution dans l'éther de pétrole, sur une colonne de carbonate de calcium. Dans ces conditions, en effet, des zones colorées vertes et jaunes se forment. Tswett constatait : "Tout comme les rayons lumineux d'un spectre, les différentes composantes d'un mélange de colorants se déploient sur la colonne de carbonate de calcium selon une l



FIG. 1.2. MIKHAIL TSWETT. (Reproduced through the courtesy of Ch. Dhéré from Zechmeister, L., "Progress in Chromatography," Wiley, New York, 1950, by permission of Chapman & Hall, Ltd.)



6 FUNDAMENTALS OF CHROMATOGRAPHY

An adsorbent that is saturated with one substance is still able to take up and bind a certain amount of another. However, substitutions may also take place. For example, the xanthophylls are partially displaced by the chlorophyllins from their adsorption compounds, but not vice versa. There exists a certain adsorption sequence according to which the substances are able to displace one another. The following important application is based on this law. When a petroleum ether solution is filtered through a column of adsorbent (I use mainly calcium carbonate which is tamped firmly into a narrow glass tube), the pigments are resolved, according to the adsorption sequence, from top to bottom into various colored zones, since the more strongly adsorbed pigments displace the more weakly adsorbed ones and force them farther downward. This separation becomes practically complete when, after the pigment solution has flowed through, one passes a stream of pure solvent through the adsorbent column. Like light rays in the spectrum, the different components of a pigment mixture, obeying a law, separate on the calcium carbonate column and can thus be qualitatively and quantitatively determined. I call such a preparation a chromatogram, and the corresponding method the chromatographic method.

... It is self-evident that the adsorption phenomena described are not restricted to the chlorophyll pigments, and one must assume that all kinds of colored and colorless chemical compounds are subject to the same laws. 1906 - Le botaniste russe, M. TSWETT, publie son livre: "Les chromophylles dans le monde végétal et animal", où sa méthode de séparation de pigments est décrite en détail.





1941 - MARTIN et SYNGE (Prix Nobel Chimie, 1952) chromatographie de partage sur gel de silice puis HPLC.







Fig. 5. Comparison of plates needed in chromatography and batch distillation. Separation of equimolar mixtures into two fractions of 97.7% purity.

Crank « Mathematics for diffusion » Danckwerts DTS

van Deemter J.J. et al. (1956) Chemical Engineering Science, 5, 271-289

6

1959 - Chromatographie de perméation de gel (encore appelée d'exclusion stérique = SEC / GPC)





Porath, J., Flodin, P. Nature 183 (1959) 1657-59

A simple and rapid method for fractionation of water-soluble substances, primarily depending on differences in molecular size, is reported. Experiments are made by filtration through a bed of packed grains of a cross-linked polysaccharide.

Experiments with glucose and fractions of dextran of different molecular weights show that the separation is dependent on the molecular size of the substances. In another filtration experiment with a solution of serum albumin containing 40 % ammonium sulphate a complete separation of protein and solt is achieved.

Since after each complete operation the gel is automatically regenerated, gel filtration is well suited for cyclic purification procedures.



1961: Le Lit Mobile Simulé (LMS) Procédé SORBEX (Broughton)



Types d'adsorbants et mises en oeuvre

Types d'adsorbants: composition

Charbon actif



Zéolites



Polymères (gels, résines)



Représentation de la des charbons actifs Source : "Carbon" vol. 28 pages 1-6, 1990

microstructure H.F. Stoeckli





Types d'adsorbants: structure



Tissus

Monolithes







En lit fixe : l'adsorbant est confiné (dans une colonne) et disposé en lit compact, au moins pendant l'étape d'adsorption. Ceci n'exclut pas des opérations de soulèvement, de fluidisation partielle etc. pendant les phases de régénération.

En lit fluidisé : ce lit peut être confiné (batch) ou transporté (lit mobile).

En lit mobile : L'adsorbant est introduit dans la colonne, s'y déplace, (à contre-courant du fluide) et en ressort. Le lit mobile peut être compact ou plus ou moins fluidisé.

En lit mobile simulé, ou à contre-courant simulé

Le solide ne se déplace pas, mais les points d'injection et de soutirage de la phase mobile se déplacent le long de la colonne, ce qui simule une opération à contre-courant.

Mode opératoire (II)

Chromatographie frontale - Analyse frontale

L'introduction continuelle d'un mélange dans une colonne "vierge" produit une succession de fronts séparation partielle des divers constituants.

Chromatographie de pics, d'élution

L'injection du mélange à séparer est relativement brève, et est suivie de passage d'éluant (corps non adsorbé ou moins fortement retenu que les corps à séparer). Il s'ensuit en formation de "pics" plus ou moins symétriques. L'injection du mélange peut se faire sur un "fond continu" d'éluant (cas de la chromato analytique).

Chromatographie de déplacement

Dans ce mode opératoire, la colonne contient initialement un "éluant", donc faiblement retenu. Le mélange à séparer est injecté en quantité suffisante pour réaliser une analyse frontale. Puis on "pousse" par un agent de déplacement, plus fortement retenu que les corps à séparer. Ceux-ci s'ordonnent alors en "bandes" bien distinctes, séparées par des fronts raides, chaque bande contenant un seul des constituants.

Chromatographie éluto-frontale

Début comme ci-dessus, mais on pouse par un éluant au lieu d'un déplaçant. Les fronts "arrières" sont alors de type dispersif et s'étalent à mesure qu'ils avancent.

Echelle de production ou finalité

Chromatographie	Analytique	Préparative
Matériel	standardisé	adapté au cas par cas
Investissement	prix de la phase assez marginal	la phase peut représenter une part importante
choix de la phase	granulométrie très petite	à voir A faissan fais par pon
Temps de rétention	aussi faibles que possible	à choisir en fonction des mass injectables
mise en oeuvre	élution	à voir
détection	très sensible	robuste et peu sensible
coût éluant	peu Important	très critique
recyclage éluant	inexistant and and a second	primordial
critères de choix de l'éluant	force éluante transparence U.V.	force éluante toxicité prix évaporation

Modélisation des processus

L'adsorption/chromatographie est un procédé de séparation ... comme un autre





Equilibres d'adsorption : le modèle de Langmuir

Hypothèses :

Existence de sites définis et localisés Une seule molécule par site Equipartition (sites identiques) Pas d'interaction site à site



Vitesse d'adsorption

 $r_{ads} = k \cdot (1 - \theta) P$

 θ = fraction de sites occupés = q/q_m

Vitesse de désorption $r_{des} = k' \cdot \theta$

Equilibre $r_{des} = r_{ads}$

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{(k/k')P}{1 + (k/k')P}$$

 $q = \frac{q_m \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot P} = \frac{a \cdot P}{1 + bP}$

Equation de Langmuir



ETHYLENE

 $q = \frac{q_m \cdot K \cdot P}{1 + K \cdot P} = \frac{a \cdot P}{1 + bP}$

d Loi de Henry à faible pression (q=q_m.K.P)

\square Saturation à forte pression ($q=q_m$)

Classification des isothermes (selon Brunauer)





- Bilans de matière (et de chaleur) en régime transitoire
- Hydrodynamique
- Équilibre thermodynamique local

- Bilans de matière
- Equilibre entre phases
- Vitesse d'onde de concentration
- Nature des fronts

Mise en oeuvre des procédés d'adsorption et de chromatographie en colonne remplie (packed column): Notion de porosité de lit



Soluté dans diluant (c)

Généralités sur les bilans matière en régime transitoire



Equation générale des procédés chromatographiques

Bilan de matière écoulement réel (non piston)



$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + \frac{\frac{u_0}{\varepsilon}}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq_k}{dc_k}} \frac{\partial c_k}{\partial z} = 0$$

Écoulement piston

formalisme général de la propagation d'ondes

Nature des fronts

Equation d'onde de concentration c(z,t)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\frac{u_0}{\varepsilon}}{1 + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \frac{dq}{dc}} \frac{\partial c}{\partial z} = 0$$

Écoulement piston

Vitesse de concentration c(z,t)





Nature des fronts

La courbe d'équilibre q=f(c) détermine la nature des fronts et les différents profils



Fig. I.4. Sharpening behavior of sorption and desorption waves of ideal chromatography tion profiles at successive times t_1 and $t_2 > t_1$ of waves diffuse at t_1 (schematic).

Sens l'éche	de elon	positif (montée en c)	négatif (descente en c)		
de l'équilibre			is Q American de 3. Referi medie set o		
concave vers c q" (c) < 0		compressif	dispersif		
convexe vers c q" (c) > 0		dispersif	compressif		
La courbure de l'is	otherme	détermine trois tenda	nces :		
compressivité :	tendano cinétiq pour de (irréver	ce à raidir les fronts, c ue de transfert et la dis onner naissance aux fi rsibles)	ontrebalancée par la spersion hydrodynamiq ronts stabilisés, ou choc	ue, S.	
dispersivité :	tendance à étaler les fronts, qui agit dans le même sens que la cinétique et l'hydrodynamique				
linéarité :	seules contrib	la cinétique de tra puent à étaler les fronts	nsfert de l'hydrodyna	ımique	

La compressivité/dispersivité est donc caractéristique des processus non-linéaires capacitifs. Elle dépend de la non-linéarité d'une capacité du système (ici la capacité de sorption du solide q) en fonction du flux qui la traverse.

27

Ecoulements réels : notion de coefficient de dispersion D

Déformation du profil de concentration due :

- au phénomène de diffusion moléculaire, indépendante de l'écoulement,
- à la dispersion cinématique liée à la vitesse d'écoulement du fluide.

représentés par un seul terme appelé coefficient de dispersion axiale.

$$Pe_{g} = \frac{v d_{p}}{D_{ax}} \qquad \qquad \frac{1}{Pe_{g}} = \frac{1}{Pe_{m}} + \frac{1}{Pe_{c}}$$

De nombreuses relations reliant le nombre de Peclet de grain aux nombres de Reynolds et de Schmidt

ont été proposées. Une formulation courante est celle de Edwards et Richardson :

$$\frac{1}{Pe_g} = \frac{0,73 \varepsilon}{Re Sc} + \frac{0,5}{1 + \frac{9,49 \varepsilon}{Re Sc}}$$

pour 0,008 < Re < 400 et 0,28 < Sc < 2,2

 $-\varepsilon \frac{\partial c_k}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q_k}{\partial t} + u_0 \frac{\partial c_k}{\partial z} = D_{ax} \varepsilon \frac{\partial^2 c_k}{\partial z^2}$

$$D_{ax} = 0,73 \varepsilon D_{m} + \frac{0,5 v d_{p}}{1 + \frac{9,49 \varepsilon D_{m}}{v d_{p}}}$$

Coefficients de dispersion en lit fixe



29



Limitations au transfert de matière (et de chaleur)

- Interne
- externe

- Bilans de matière et de chaleur en régime transitoire
- Hydrodynamique
- Équilibre local

Cinétique (limitations au transfert de matière)







Cinétique (limitations au transfert de matière)



Transfert de matière en lit fixe



Application pratique: courbe de van Deemter

Variance réduite du pic:



Simulation des procédés chromatographiques

Approches de résolution des équations

- Solutions analytiques
- Méthodes numériques
- Les fonctions de transfert
1. Solutions analytiques

Prise en compte du transfert de matière en mode frontal Exemple de résolution analytique: modèle de Rosen

Hypothèses de base:

- Système isotherme
- Particules sphériques
- Equilibre linéaire: $q=\alpha.c$
- Transfert dans couche limite décrit par k
- Transfert dans l'adsorbant décrit par D
- Écoulement piston : $D_{ax} = 0$





Prise en compte du transfert de matière en mode frontal Exemple de résolution analytique: modèle de Rosen



Exemple d'application de l'équation de Rosen



Equation de Rosen: Influence de la diffusion interne et du coefficient d'équilibre



1. Solutions analytiques



Adsorption linéaire avec dispersion axiale Equilibre thermodynamique local

2. Méthodes numériques

N équations de bilan et isothermes de sorption :

A. General Equations

Modeling of a fixed-bed chromatographic reactor is based on classical mass balance equations. In the following treatment, it will be assumed that:

- 1. The chromatographic reactor is an isothermal and isobaric column, of length L and constant cross section Ω , packed with a stationary phase of density ρ . The porosity is constant and equal to ϵ .
- 2. The volumetric flow rate is constant and not modified by the chemical reactions and/or separation (fluid phase is incompressible).
- 3. Mass transfer kinetics are taken into account by linear driving force model.
- 4. Competition bewteen reaction and internal diffusion is ignored.

Taking into account adsorption, mass transfer kinetics, dispersion effect, and chemical reactions, the mass balance equations for species A_j in mobile phase are

$$u\frac{\partial A_{j}}{\partial x} + \frac{\partial A_{j}}{\partial t} + k_{mj}S(A_{j} - A_{j}^{*}) - D_{A}\frac{\partial^{2}A_{j}}{\partial x^{2}} = \sum_{i=1}^{R \text{ reactions}} v_{ij}r_{i} = \Re_{j}$$

$$j = 1 \text{ to } N \text{ (species)}$$
(33)

For species in the stationary phase the equations are

$$\frac{\partial A_{fj}}{\partial t} - k_{mj}S(A_j - A_j^*) = \sum_{i=1}^R v_{i,fj}r_i = \Re_{fj}$$
(34)

2. Méthodes numériques

Espèces en phase mobile

$$u \frac{\partial A_{j}}{\partial z} + \frac{\partial A_{j}}{\partial t} + k_{m,j} S(A_{j} - A *_{j}) = D_{A} \frac{\partial^{2} A_{j}}{\partial z^{2}} + \sum_{i=1}^{Nréactions} v_{ij} r_{i}$$

$$j = 1 \text{ à N}$$

$$i = 1 \text{ à N réactions}$$

 $\left\{ \right\}$

Limitations dues au transfert de matière

Espèces en phase stationnaire

$$\frac{\partial \overline{A_j}}{\partial t} - k_{m,j} S(A_j - A_{j}^*) = \sum_{i=1}^{Nréactions} v_{ij} \overline{r_i}$$
 Réactions chimiques

Dispersion numérique en plus de la dispersion axiale D_A

Les modèles de mélangeurs parfaitement agités en cascade



J cellules de Volume V/J

$$QC_{i}^{k-1} = QC_{i}^{k} + \frac{\varepsilon V}{J} \frac{dC_{i}^{k}}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)V}{J} \frac{dq_{i}^{k}}{dt} + r_{i} \frac{\varepsilon V}{J}$$
$$\frac{dq_{i}^{k}}{dt} = \frac{dq_{i}^{k}}{dC_{i}^{k}} \frac{dC_{i}^{k}}{dt}$$
Pas de limitations au transfert de matière

44 Modélisation. Méthodes numériques

Les modèles de mélangeurs en cascade



$$QC_{i}^{k-1} = QC_{i}^{k} + \frac{\varepsilon V}{J} \frac{dC_{i}^{k}}{dt} + \frac{(1-\varepsilon)V}{J} \frac{dq_{i}^{k}}{dt} + r_{i}\frac{\varepsilon V}{J}$$
$$\frac{dq_{i}^{k}}{dt} = \frac{dq_{i}^{k}}{dC_{i}^{k}} \frac{dC_{i}^{k}}{dt}$$

Il ne reste plus que la dispersion numérique due à la discrétisation :

On choisit J pour que la dispersion numérique représente la dispersion physique.

CODE IMPACT (Michel JAUZEIN 1987)

Comparaison des modèles continus et mélangeurs en cascade



Equivalence entre les modèles :

$$\frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} \cdot \left(1 - e^{-Pe}\right) = \frac{1}{N}$$

Cette équation est très bien approchée par la relation :

 $N = 0,50 \cdot Pe + 0,65$ $Pe = 2(N - 0,65) \approx Pe = 2(N - 1)$

3. Les fonctions de transferts : LE CAS LINEAIRE

Modèle des mélangeurs en cascade avec échange :



+ isotherme de sorption LINEAIRE

3. Les fonctions de transferts : LE CAS LINEAIRE

Modèle générale de la Chromatographie en colonne

$$G(s) = \left\{ 1 + \frac{St_0}{J} \left[1 + M(s) \right] \right\}^{-J}$$

avec

$$t_R = t_O(1 + M(0)) = t_O(1 + K')$$
 Facteur de capacité

$$\frac{\sigma^2}{t_R^2} = \frac{1}{J} + \frac{2K'}{1+K'} \frac{t_m}{t_R}$$
 Temps caractéristique de transfert
de matière

Approches de résolution des équations

- Solutions analytiques
- Méthodes numériques
- Les fonctions de transfert

Quelques résultats et applications ...









ChromWorks Ypso-Facto

Procédés chromatographiques « avancés »

- Recyclage et inversion du sens de l'écoulement
- Procédés cycliques
- Le réacteur chromatographique

La théorie de l'équilibre : application à la chromatographie d'élution



Figure 1 One-way nonlinear elution chromatography. Experimental example: separation of a $(Na^* + K^*)$ mixture by hydrochloric acid $(H^*$ cation) on cation-exchange column (conditions in Table 1).

Séparation « parfaite »

Temps d'élution trop court : Composé 2 reste dans la colonne

chromato elution

5000

t (s)

10000

component 1

component 2

Colonne trop courte : Composés moins séparés Mais moins dilués





52 Modélisation. Théorie de l'équilibre

Forme des pics et fronts : fonction de l'isotherme (type)



Forme des pics et fronts : influence des limitation au transfert et de l'hydrodynamique



54

Recyclage et mélange avec alimentation.

Colonne trop courte : Composés moins séparés Mais moins dilués

× 10⁴



S5 Recyclage et inversion du sens de l'écoulement

Recyclage et mélange avec alimentation.

K" product (cycle n) Injection of misture 1 (cycle n+1) Recycled frection Injection of eluant (cycle n) K* product (cycle n-1) Injection misture I τ. (cycle a) F4. n-1 Length along column

Recherche du cycle optimal

Figure 9 Optimal cyclic steady state of mixed-recycle chromatography. Distance-time diagram showing the imbrication of the successive cycles.

Résultats expérimentaux

Table 1 Experimental Conditions

Adsorbent: Duolite C20, a sulfonated polystyrene resin, cross-linked with 8% DVB; the sieve cut used is 0.3 to 0.5 mm in diameter; total ion-exchange capacity $Q = 2.15$ equiv. L ⁻¹
Solutions: 0.2 N chloride solution of K*, Na*, H*
Column: about 125 cm length; 2.5 cm internal diameter; bed volume 0.612 L; exchange capacity 1.3 equiv; intergranular porosity $\epsilon = 0.4$
Flow rate: $F = 0.18 \text{ L} \text{ h}^{-1} \approx 0.3 \text{ bed volume} \cdot \text{h}^{-1}$; interstitial velocity $u_i = 0.015 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ Equilibria: $\alpha_{\text{K}} = 2.46$; $\alpha_{\text{Na}} = 1.6$; $\nu = 10.75$

Table 3 Results and Performances*

950 - 4.3		Rec	ycle	One-way		
		Calculated	Measured	Calculated	Measured	
Breakthrough	T	13.8	13.4	11.7	11.6	
volumes	Ta	16.6	16.2	16.6	16.5	
	the second	21.6	20.9	16.6	16.5	
	rese beller	34.6	40.9	29.6	35.0	
Product		0.472	0.495	0.27	0.21	
	T	0.104	0.080	0.10	0.06	
Performance indices	8	71.7	93.5	61	79.9	
	PR	0.037	0.027	0.044	0.028	
	SEC	4.86	6.30	5.25	9.7	
	Tr	2.68	3.42	2.68	2.24	

in hours; PR is in bed volumes per hour (VVH).

Alimentation / élution

Consommation d'éluant

Recyclage et inversion du sens de l'écoulement

Inversion du sens de l'écoulement



Figure 14 Two-way chromatography. Flowsheet and experimental results. Shows the simplest version (one-side feed injection). K⁺ product is obtained during step 2 and Na⁺ product during step 3.

Validation expérimentale

Débit : 1,8 L.h-1 Vitesse interstitielle : 0,15 m.mn-1 Longueur totale de colonne : 3,2m Position intermédiaire : AB=1,2 m Capacité d'échange : 3,86 éq Rapport de capacité : 10,75 =Q/C

aleveen	b ane he while	7, 1	= T ₄ - T ₂	- τ ₁	TI	τ2	т,	τ.	2
Operating parameters	Calculated (optimal)	Tagiclas Bha inch attaic: a	1.1		5.7	11.0 j	17.2	17.7	0.4
	(Fig. 14)	121	1.6		4.4	11.4	16.6	17.4	0.3
	log in mechan A	XK	Na %	XNa	K %	SEC	2 θ (h)	PR	= T,
Performance	Calculated	and service	Mel. You	idial.	it and the	IL outrings	chard Server	1.25	100
indices	(optimal) Experimental	0.104	0	1	0	4.3	16.25		0.07
	(Fig. 14)	0.076	0.02	0.99	7 × 10	-4 6.1	15.9	Star 1	0.10

S7 Recyclage et inversion du sens de l'écoulement

Application aux Procédés Cycliques



Existe-t-il un régime permanent de fonctionnement ?

Si oui, est-il prévisible ?

Le procédé FLUOREL.



PERGAMON

Construction of the second second

 Description of a new circonuto of selective remark of fluoride ion a excess chemicals loads to methods with the preservat Chemical Engineering Science

Chemical Engineering Science 55 (2000) 3341-3352

Selective removal of fluoride ions by a two-way ion-exchange cyclic process

C. Castel^a, M. Schweizer^a, M.O. Simonnot^{b,*}, M. Sardin^a

^aLSGC-CNRS-INPL, 1 rue Grandville, BP 451, 54 001 Nancy Cedex, France ^bLaboratoire des Sciences du Genie, LSGC and EEIGM, 6 rue B. Lepage, 54 000 Nancy, France Received 17 December 1998; accepted 8 December 1999

« Cousin cationique » : élimination sélective de Li⁺ d'une matrice Na⁺, K⁺, Ca²⁺ ...

Séparation chromatographique sur résine échangeuse d'ions.



Fig. 1. Simulated breakthrough curves of HCO₃, F⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ corresponding to the percolation of the feed solution (Table 2) on an anion-exchange resin bed ($N_e = 2$ eq Bed volume. J = 50 mixing cells) and with the equations given in Table 1.

Domaine de séparation des Fluorures

Le procédé Fluorel.

Les étapes du procédés.



Fonctionnement d'un système à ratio minimum ??

Comportement du système au cours des cycles de fonctionnement ? L'apport d'énergie chimique est-il suffisant ?



Simulations (IMPACT) de l'évolution du système.



Le procédé Fluorel.

Détermination analytique des cycles intermédiaires et du régime permanent. Analytical Resolution of Chromatographic B

Analytical Resolution of a Cyclic Two-Way Chromatographic Binary System

> C. Castel and M. Sardin LSGC-CNRS-INPL, F-54001 Nuney, France M. O. Simonnot

 $q_{n} = L_{n} \Big[\epsilon N_{0} x^{\Delta n} + (1 - \epsilon) N_{e} y^{\Delta n} \Big] - \frac{v t_{0}}{\alpha - 1} \epsilon N_{0} \dots \\ \times \Big[\chi^{\Delta n} - \sqrt{E \alpha} \arctan \frac{\chi^{\Delta n}}{\sqrt{E \alpha}} - 1 + \sqrt{E \alpha} \arctan \frac{1}{\sqrt{E \alpha}} \Big] + \dots \\ - \frac{v t_{0}}{1 - \alpha} (1 - \epsilon) N_{e} \sqrt{\frac{\alpha}{E}} \Bigg[\arctan \frac{\psi^{\Delta n}}{\sqrt{\frac{\alpha}{E}}} - \arctan \sqrt{E \alpha} \Bigg].$ (29) $\rightarrow \mathbf{0} \mathbf{q} \mathbf{d} \mathbf{n} \rightarrow \infty$



LSGC and EEIGM, F-54000 Nancy, Franc

 $L_{1,000} = 0.31485 \text{ m}$ $x^{\Delta 1,000} = 0.030138.$

These results are in agreement with the theoretical values of the asymptotic limits:



Figure 5. Location of the concentration profile at the end of the saturation step for the operating conditions presented in Table 1.

Régime périodique.

Système multi-constituant. Courbes de percées



Système multi-constituant. Courbes de percées



Système multi-constituant. Courbes de percées



une nouvelle classe de méthodes de séparation productive : la chromatographie paramétrique

Michel Bailly*, Daniel Tondeur*, et Georges Grevillot*.

Information Chimie n° 255. Novembre 1984 - p 245



Application à la séparation eau / phénol par Thermal Swing Adsorption.





Isothermes et résultats expérimentaux.





Pressure Swing Adsorption: Equilibrium Theory for Purification and Enrichment

M. Douglas LeVan

Department of Chemical Engineering, University of Virginia, Charlottesville, Virginia 22903-2442



Régime périodique.

Système et équations.



Figure 2. Construction for purge step. Flow is from right to left. Top: bed loadings at beginning of purge (block structure to ζ_a) and end of purge (curve q_d^*). Shaded area indicates adsorbate removed during purge. Bottom: characteristics carrying constant concentrations (eq 8).

$$\varrho_{\rm b} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \epsilon' \frac{\partial c_i}{\partial t} + \epsilon v \frac{\partial c_i}{\partial z} = 0 \tag{1}$$

$$q^* \equiv q_i/q_{ref} \qquad (2)$$

$$c^* \equiv c_i/c_{ref} \qquad (3)$$

$$\Lambda \equiv \varrho_b q_{ref}/c_{ref} \qquad (4)$$

$$\zeta \equiv z/L \qquad (5)$$

$$\tau \equiv \epsilon |v| t / \Lambda L \tag{6}$$

$$q^* = \frac{c^*}{R + (1 - R)c^*}$$
(10)

Régime périodique.
Définition du ratio Purge-to-Feed.

Régime permanent fonction d'un ratio volumique « purge-to-feed »



Régime périodique.

Merci de votre attention