

CHROM. 7771

## FONCTIONNEMENT CYCLIQUE D'UN LIT FIXE D'ÉCHANGE D'IONS AVEC TROIS CONSTITUANTS

G. GREVILLOT, D. TONDEUR et J. A. DODDS

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

---

### SUMMARY

#### *Cyclic operation of a fixed-bed ion-exchange column with three components*

The cyclic operation of an ion-exchange or adsorption column, involving three components, is studied using the local equilibrium theory. The equilibrium relations are non-linear. The "regenerant" is the component of lesser affinity alone. The influences of the following factors on the periodic effluent history are investigated: equilibrium coefficients, saturant composition, extents of saturation and regeneration, length of column. A numerical example is presented.

---

### INTRODUCTION

L'utilisation d'un lit fixe d'adsorption ou d'échange d'ions consiste toujours en pratique en une alternance de deux opérations: saturation et régénération. L'effluent de la colonne tend alors vers une distribution périodique des concentrations. L'objet de ce texte est l'étude des régimes cycliques de fonctionnement d'un tel lit.

Les cycles sont constitués de deux étapes à co-courant. On considère un système à trois ions échangeables (deux espèces indépendantes). Le régénérant (noté dans la suite ne contient qu'un seul ion, celui de plus faible affinité (l'ordre d'affinité est  $1 > 2 > 3$ ). L'échange est gouverné par une loi d'équilibre non-linéaire du type facteur de séparation constant. Nous utilisons le modèle idéalisé de l'équilibre qui consiste à considérer la cinétique de transfert très rapide et l'absence de dispersion axiale. La théorie de ce modèle a été développée considérablement ces dernières années<sup>1-5</sup> pour des signaux relativement simples (échelons et créneaux en particulier). Nous nous appuyons donc sur ces théories pour l'étude du régime cyclique qui résulte d'une suite de créneaux.

### RÉPONSE DE LA COLONNE À UN ÉCHELON UNIQUE

Le traitement mathématique, maintenant classique, de ce cas, conduit à plusieurs types de représentation des processus:

(i) Le diagramme des caractéristiques dans le plan réel ( $z,t$ ) (Fig. 1), chaque

caractéristique représentant la propagation d'une composition ou d'une discontinuité de concentration (choc) dans la colonne. Une section à  $z = cte$  représente une "histoire" des concentrations à cette section et une coupe à  $t = cte$  représente un profil de colonne à l'instant considéré.

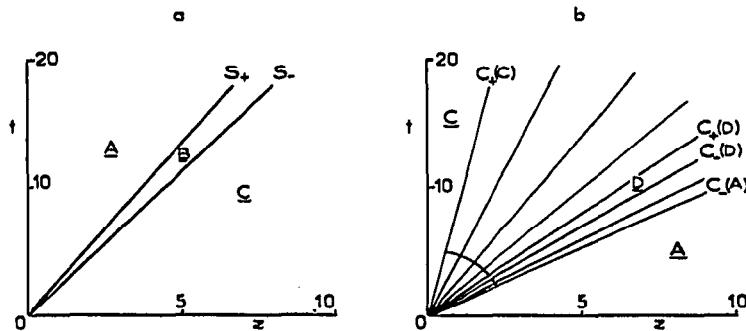


Fig. 1. Espace réel. (a) Échelon de A dans une colonne sous forme C (deux chocs). (b) Échelon de C dans une colonne sous forme A (deux transitions dispersives). B = Zone de composition constante.

(ii) Le diagramme des caractéristiques dans le plan des concentrations (espace d'état) en phase mobile,  $x_1, x_2, x_3$  que l'on représente dans un triangle équilatéral compte-tenu de la relation particulière à l'échange d'ions:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ . Une histoire de l'effluent est représentée par un trajet dans ce diagramme, trajet qui suit en général les caractéristiques (Fig. 2). On montre qu'il existe deux familles de caractéristiques orientées  $\Gamma_+$  et  $\Gamma_-$ . Un trajet porté par une caractéristique  $\Gamma_+$  (resp.  $\Gamma_-$ ) correspond dans l'espace réel à un choc  $S_-$  (resp.  $S_+$ ) si le trajet est décrit dans le sens de  $\Gamma$  ou à une transition disperive formée d'un faisceau de caractéristiques  $C_-$  (resp.  $C_+$ ) si le trajet est décrit en sens inverse. Le trajet correspondant à la réponse à un échelon est constitué en général d'un segment de  $\Gamma_-$  et d'un segment de  $\Gamma_+$ , celui-ci étant toujours en aval du premier.

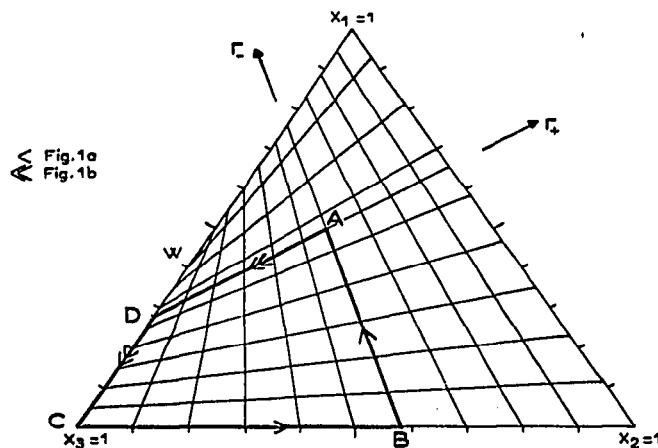


Fig. 2. Espace d'état (les flèches indiquent le sens du trajet dans l'histoire).

## RÉPONSE À UN CRÉNEAU —INTERFÉRENCES

La réponse d'une colonne à un créneau de A de durée  $t_A$  (Fig. 3a) est déduite en partie de la réponse aux échelons de A et de C précédents. Les caractéristiques des deux échelons s'interceptent nécessairement ce qui indique des interactions, appelées interférences, entre les chocs et les transitions dispersives<sup>3-5</sup>. Les points d'intersection I sont définis sur la Fig. 3a. La transition dispersive  $C_-$  est transmise à travers le choc  $S_+$ ; l'amplitude du choc, différence des compositions entre les bornes amont P et aval Q, varie et la caractéristique s'incurve (I<sub>1</sub> I<sub>2</sub>).

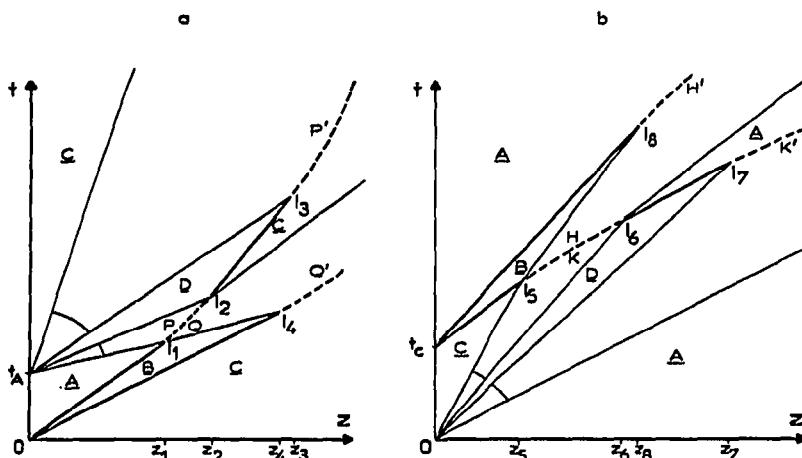


Fig. 3. Réponse d'une colonne à un créneau dans l'espace réel (schématique). (a) Créneau de A. (b) Créneau de C. ——, Choc d'amplitude variable.

Dans l'espace d'état, l'histoire de l'effluent est représentée par le trajet  $C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow C$ , si la longueur  $Z$  de la colonne est inférieure à  $z_1$ . Si  $Z$  est compris entre  $z_1$  et  $z_2$ , le palier A n'existe plus et les paliers B et D sont reliés par le trajet B → Q → P → D (cf. Fig. 4).

À partir de  $I_2$ , le choc retrouve une amplitude constante jusqu'au point  $I_3$  où il rencontre la transition dispersive  $C_+$ . Le choc et cette transition appartenant à la même caractéristique  $\Gamma_-$ , la transition dispersive est absorbée par le choc dont l'amplitude varie de nouveau par sa borne amont  $P'$ . Sa caractéristique s'incurve à partir de  $I_3$  mais on montre qu'elle ne rattrape jamais  $C_+(C)$ . De manière semblable, le choc  $S_-$  absorbe indéfiniment la transition dispersive transmise  $C_-$ .

Considérons maintenant un créneau "inverse" du précédent, de composition C et de durée  $t_C$  (Fig. 3b). Il s'agit des mêmes chocs et des mêmes transitions qu'auparavant, mais maintenant les transitions sont en aval des chocs. La description des interférences ainsi que les correspondances entre espace d'état et espace réel établies ci-dessus sont intégralement et aisément transposables ici.

## RÉGIME CYCLIQUE

La colonne est soumise à des variations cycliques de l'alimentation, un cycle étant constitué de la juxtaposition d'un créneau de A et d'un créneau de C.

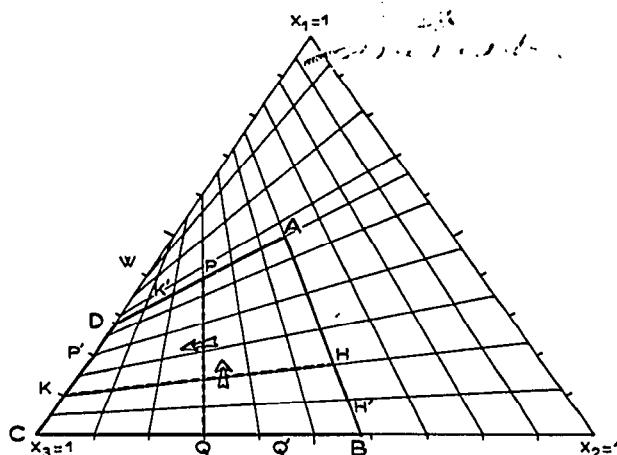


Fig. 4. Espace d'état correspondant à la Fig. 3.

### Espace réel

Pour obtenir la configuration de l'espace réel en régime cyclique, amenons par translation les deux droites de choc  $S_+$  et  $S_-$  de la Fig. 3a en coïncidence avec celles de la Fig. 3b. La configuration cyclique réelle ne peut pas être la simple superposition des deux diagrammes car il est physiquement impossible que chacun des deux chocs donne lieu simultanément et complètement aux deux types d'interférences correspondant aux deux types de crêteau. Par exemple, si le point  $I_5$  existe, le point  $I_4$  n'existe pas; alors, si  $I_8$  existe,  $I_1$  n'existe pas et la caractéristique  $C_-(A)$  (Fig. 3a) intercepte la ligne de choc issue de  $I_8$  (Fig. 3b), et si  $I_1$  existe,  $I_8$  n'existe pas et les deux caractéristiques  $C_-(B)$  et  $C_+(B)$  se rejoignent (soit  $I_9$  ce point d'intersection éventuel). Après  $I_9$ , il y aurait une interférence entre les deux transitions dispersives transmises.

La configuration de l'espace réel en régime cyclique résulte donc de la compétition entre les différents points  $I_i$  et comporte d'autres interférences que celles décrites précédemment. Nous limiterons notre étude à la zone de l'espace réel où ne se produisent que les interférences illustrées par la Fig. 3 (en particulier les points  $I_4$  et  $I_8$  n'existent pas).

*Combination des points  $I$ .* L'étude topologique de l'espace réel de la Fig. 3 montre que les points suivants s'excluent mutuellement:  $I_1$  et  $I_8$ ,  $I_5$  et  $I_4$ ,  $I_2$  et  $I_7$ ,  $I_3$  et  $I_6$ . On en déduit que dans la zone étudiée, les points  $I_1$ ,  $I_5$  et  $I_9$  existent toujours. La configuration cyclique est donc basée sur l'une des trois combinaisons de points  $I$  suivantes:

$$(I_1, I_5, I_9, I_2, I_3) \quad (C1)$$

$$(I_1, I_5, I_9, I_2, I_6) \quad (C2)$$

$$(I_1, I_5, I_9, I_6, I_7) \quad (C3)$$

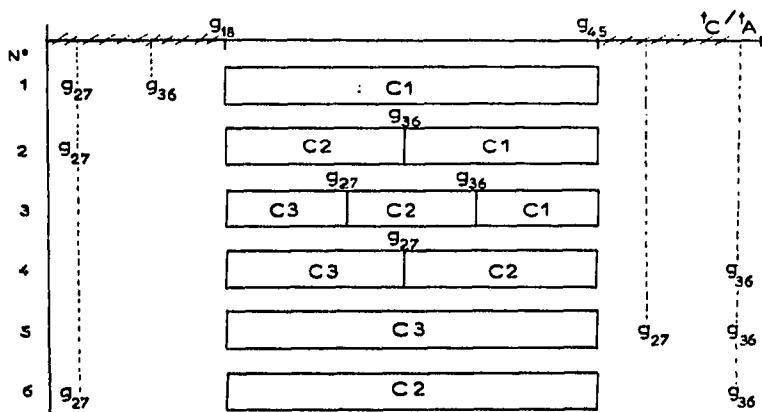
Le choix de la combinaison s'effectue en comparant les abscisses des points

qui s'excluent mutuellement (le point à retenir est celui qui a l'abscisse la plus faible). On montre qu'il y a permutation de l'arrangement des points  $I_i$  et  $I_j$  pour:

$$\frac{t_C}{t_A} = g_{ij}(A)$$

où  $g$  est une fonction ne dépendant que de la composition du point  $A$  et des coefficients d'équilibre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ . Ceci nous conduit à faire un classement des valeurs  $g(A)$  sur une échelle  $t_C/t_A$ . On montre qu'il existe au maximum six types de classement définissant, dans la zone étudiée (qui correspond à l'intervalle  $[g_{18}, g_{45}]$ ), la ou les combinaisons possibles (Tableau I).

**TABLEAU I**  
**COMBINAISONS POSSIBLES DANS LA ZONE ÉTUDIÉE SUIVANT LE CLASSEMENT DES  $g$**



Si  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont donnés, les  $g$  ne dépendent que de  $A$ ; on peut alors déterminer des domaines de composition de  $A$  dans le diagramme triangulaire correspondant à des types de classement (Fig. 5). Dans certaines conditions de coefficients d'équilibre  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , certains types de classement peuvent ne pas exister, quelle que soit la composition de  $A$ .

*Arrangements des points  $I_i$ .* Plusieurs types de configuration de l'espace réel peuvent être obtenus pour chaque combinaison suivant l'arrangement des points  $I_i$  qui la constitue, en fonction de leur abscisse  $z_i$  (c'est ce classement qui est nécessaire si l'on s'intéresse à l'histoire de l'effluent, c'est-à-dire à la distribution des concentrations sur une droite  $z = \text{cte}$ ). Le classement fait intervenir des quantités  $g_{ij}$  (où  $I_i$  et  $I_j$  sont deux points de la combinaison) que l'on peut placer sur l'axe  $t_C/t_A$ . Ces quantités définissent sur chaque segment de l'axe correspondant à une combinaison plusieurs sous-segments correspondants aux différents arrangements de la combinaison.

Si  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sont donnés, un diagramme triangulaire du type de la Fig. 5 indique à quelles combinaisons on peut s'attendre; la position de  $A$  indique la ou les combinaisons possibles. Alors le choix de  $t_C/t_A$  fixe l'arrangement des points  $I_i$ , c'est-à-dire la configuration cyclique de l'espace réel.

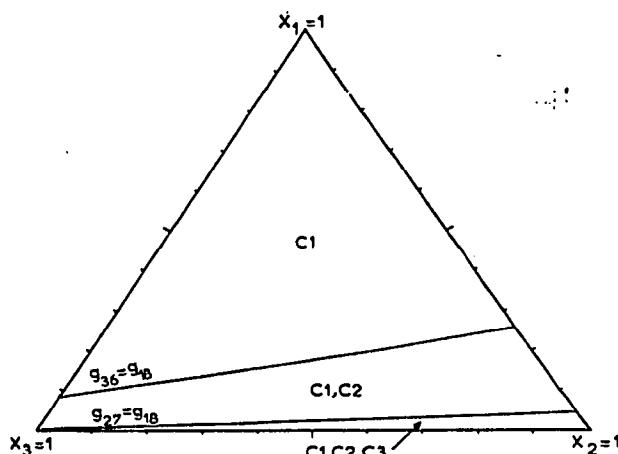


Fig. 5. Combinaisons possibles des points  $I$  pour  $\alpha_1 = 8$  et  $\alpha_2 = 2$ .

#### *Histoire de l'effluent*

Pour une configuration donnée de l'espace réel, on peut obtenir différents types d'histoire suivant la longueur  $Z$  de la colonne. Par exemple, si  $Z$  est inférieur à tous les  $z_i$ , il ne se produit pas d'interférence dans la colonne et l'histoire est représentée dans l'espace d'état par le trajet  $B \rightarrow A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B$ . Si  $Z$  devient supérieur à  $z_1$ , le palier A disparaît et les paliers B et D sont alors reliés par le trajet  $B \rightarrow Q \rightarrow P \rightarrow D$ . On peut associer à chaque point  $I$  des modifications similaires du trajet suivi dans l'espace d'état, ce qui permet de déterminer très rapidement le trajet cyclique, pour une longueur  $Z$  donnée, par modifications successives en partant de  $Z = 0$ , sans qu'il soit nécessaire de tracer le diagramme  $(z, t)$ .

Dans l'espace d'état, le temps intervient comme paramètre variant sur le trajet cyclique. Il est souvent nécessaire de représenter l'histoire plus explicitement en portant les concentrations  $x$  en fonction de  $t$ . Pour les opérations cycliques, la représentation en coordonnées polaires ( $x = \text{distance radiale}$ ;  $t = \text{angle tel que } t_A + t_C = 2\pi$ ) est particulièrement concise. De plus, les quantités de matière  $y$  sont mesurées par des longueurs d'arcs ce qui peut être très pratique pour calculer des bilans de matière par exemple.

#### *Exemple numérique*

Avec les valeurs des coefficients d'équilibre  $\alpha_1 = 8$  et  $\alpha_2 = 2$ , la Fig. 5 indique que pour **A** ( $x_1 = 0.5$ ;  $x_2 = 0.2$ ), la combinaison **C1** existe seule sur l'intervalle  $|g_{18}; g_{45}| = |4.15; 9.14|$ . En choisissant  $t_C = 67$  et  $t_A = 12$ , on obtient un rapport  $t_C/t_A$  qui appartient à l'intervalle. Sa valeur par rapport aux autres  $g_{ij}$  détermine l'arrangement des points  $I$ :

$$(I_1, I_5, I_2, I_9, I_3)$$

Si la longueur  $Z$  de la colonne est comprise entre  $z_5$  et  $z_2$ , on en déduit que l'histoire cyclique de l'effluent est représentée dans l'espace d'état par un trajet en boucle croisée du type (cf. Fig. 4):

$$D \rightarrow K \rightarrow H \rightarrow B \rightarrow Q \rightarrow P \rightarrow D$$

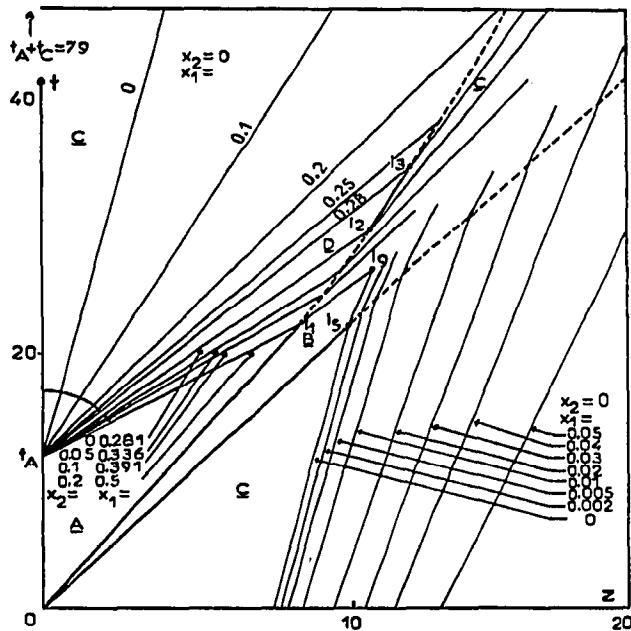


Fig. 6. Exemple de configuration cyclique de l'espace réel.  $\alpha_1 = 8$ ;  $\alpha_2 = 2$ ;  $x_1(A) = 0.5$ ;  $x_2(A) = 0.2$ ;  $t_A = 12$ ;  $t_C = 67$ .

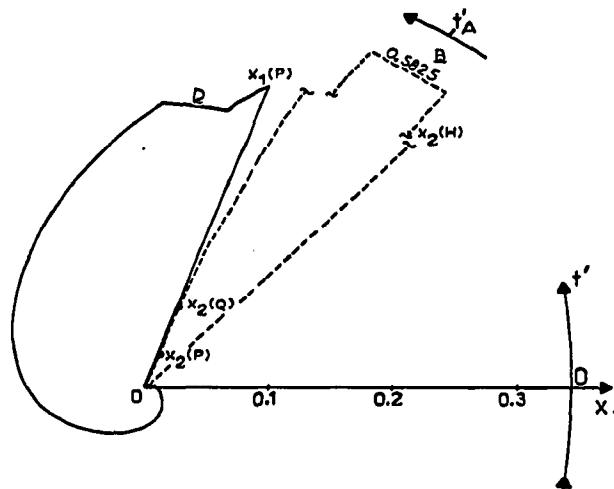


Fig. 7. Histoire cyclique de l'effluent en coordonnées polaires pour  $Z = 10$  cm dans les conditions de la Fig. 6. —,  $x_1$ ; ---,  $x_2$ .

Ceci est illustré par les Fig. 6 et 7 qui représentent respectivement la configuration cyclique de l'espace réel et l'histoire cyclique de l'effluent pour  $Z = 10$  cm.

#### CONCLUSION

On a appliqué la théorie de l'équilibre à une colonne d'échange d'ions en

fonctionnement cyclique. La méthode présentée permet de prévoir les influences respectives des coefficients d'équilibre, de la composition du saturant et du rapport des durées de saturation et de régénération sur la configuration cyclique de l'espace réel. On a étudié ensuite l'influence de la longueur de la colonne sur l'histoire de l'effluent. Cette méthode est encore restreinte à un intervalle de valeurs de  $t_c/t_A$ . Diverses extensions peuvent être envisagées: en particulier en dehors de l'intervalle (interférences multiples), pour du régénérant non-pur et dans le cas d'un changement éventuel des conditions d'équilibre entre les deux étapes du cycle.

L'importance des opérations cycliques d'échange d'ions ou d'adsorption justifie à notre avis de telles études.

## NOTATIONS

- $g_{IJ}$  = fonction adimensionnelle  $= (z_i/z_J)/t_c/t_A$ ;
- $t$  = temps, sec;
- $t'$  = temps normalisé par la durée du cycle (ad.);
- $t_A$  = durée du créneau de composition A, sec;
- $t_C$  = durée du créneau de composition C, sec;
- $x_i$  = fraction équivalente de l'ion  $i$  dans la phase mobile (ad.);
- $y_i$  = fraction équivalente de l'ion  $i$  dans la phase fixe (ad.);
- $z$  = abscisse depuis l'entrée du lit, cm;
- $z_I$  = abscisse du point  $I_i$ , cm (voir bibl. 4, p. 384);
- $\alpha_1, \alpha_2$  = facteurs de séparation:  $\alpha_1 = (y_1/x_1)/(y_3/x_3)$  et  $\alpha_2 = (y_2/x_2)/(y_3/x_3)$ .

## RÉSUMÉ

On étudie le fonctionnement cyclique d'une colonne d'échange d'ions ou d'adsorption, dans le cas d'un système à trois constituants, en s'appuyant sur la théorie de l'équilibre. Les relations d'équilibre sont non-linéaires. Le régénérant du cycle est le constituant de plus faible affinité, pur. On montre les influences respectives des coefficients d'équilibre, de la composition du saturant, des durées de régénération et de saturation et de la longueur de la colonne sur l'histoire périodique de l'effluent. Un exemple numérique est présenté.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 D. Tondeur, *J. Chim. Phys.*, 68 (1971) 311.
- 2 D. Tondeur, *Chim. Ind. Génie Chim.*, 100 (1968) 1058.
- 3 R. Aris et N. R. Amundson, *Mathematical Methods in Chemical Engineering*, Vol. 2, Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1973.
- 4 F. Helfferich et G. Klein, *Multicomponent Chromatography: Theory of Interference*, Marcel Dekker, New York, 1970.
- 5 H. K. Rhee, R. Aris et N. R. Amundson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A*, 267 (1970) 419.