



CentraleSupélec



Centre d'Excellence en Biotechnologies Blanches

Modélisation de la chromatographie d'acides organiques sur résines anioniques

Lemaire Julien, Blanc Claire-Line, Théoleyre Marc-André,
Pareau Dominique, Stambouli Moncef

02/02/2015

Sommaire

Sommaire	2
1 Contexte	3
2 Modèle développé	4
2.1 Principe général	4
2.2 Type de modèle utilisé	5
2.3 Réactions considérées en phase mobile	5
2.4 Réactions considérées en phase stationnaire	6
2.5 Bilans de matière	9
2.6 Paramètres d'ajustement du modèle	10
3 Résolution numérique du modèle	10
3.1 Simplification du système d'équation	10
3.2 Discrétisation du système d'équations différentielles	11
3.3 Conditions initiales	13
3.4 Conditions aux limites	14
3.5 Résolution numérique du système discrétisé	15
3.6 Initialisation de la méthode de résolution numérique	16
3.7 Calcul de la matrice jacobienne	18
3.8 Limitation du temps de calcul	20
3.9 Optimisation du temps de calcul	20
Nomenclature	23
Structure du programme	25
4 Confrontation aux résultats expérimentaux	26
4.1 Simulation des éluions simples avec seulement un mécanisme d'adsorption de type Langmuir et les données des isothermes expérimentales	26
4.2 Simulation des éluions simples avec seulement un mécanisme d'adsorption de type Langmuir après optimisation des variables d'ajustement	28
4.3 Simulation d'une éluion simple d'acide citrique avec adsorption et échange d'ions à partir des données expérimentales et de la littérature	30
5 Conclusion et perspectives	32

1 Contexte

L'étude des profils chromatographiques de différents acides organiques obtenus avec une résine anionique forte (ammonium quaternaire) a permis de montrer que leur rétention ne pouvait pas toujours s'expliquer seulement par un mécanisme d'adsorption de type Langmuir. En effet, le coefficient d'affinité de certains acides estimé par analyse frontale ne devrait pas être significativement différent de celui estimé par élution simple. On constate ainsi que les profils d'élution simple de certains acides sont anormalement en retard, de plus, ils ne devraient pas présenter une traîne si importante (Figure 1).

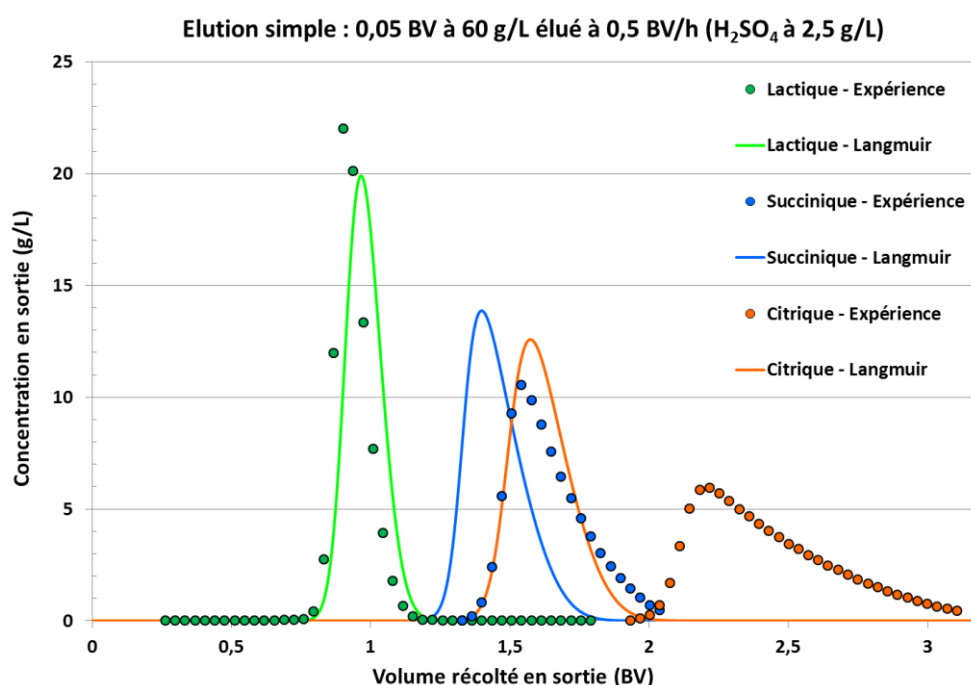


Figure 1 - Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation avec rétention seulement par adsorption de type Langmuir et utilisation des coefficients des isothermes déterminés en analyse frontale

Ces observations nous ont amenés à suspecter l'influence de la rétention par échange d'ions de la forme dissociée de l'acide organique (base conjuguée). En effet, c'est un anion qui peut très bien s'échanger avec les contre-anions de la résine anionique forte.

Habituellement, ce mécanisme n'est pas considéré car la résine anionique forte est utilisée à des pH très acides (1,2 à 1,5), tels que l'on peut considérer que les acides organiques sont totalement sous forme moléculaire. En effet, la forme dissociée représente alors 0,2% à 0,4% de l'acide lactique, 0,1% à 0,2% de l'acide succinique et 1,2% à 2,3% de l'acide citrique.

Cependant, si cette fraction résiduelle s'échange significativement à chaque plateau théorique de la colonne de chromatographie, cela pourrait créer un retard significatif à la fin d'une colonne qui présente généralement plusieurs centaines de plateaux.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons décidé de modéliser la chromatographie d'acides organiques sur résines anioniques en prenant en compte les mécanismes d'adsorption de type Langmuir et d'échange d'ions. La comparaison avec les résultats expérimentaux d'élution simple ou d'analyse frontale permettrait d'étudier sa validité.

2 Modèle développé

2.1 Principe général

Le modèle permet de simuler l'élution d'une solution d'acide organique pure à travers un lit de résine anionique forte (élution simple ou analyse frontale). La résine est constituée d'un nombre $q_{ei\ max}$ de sites cationiques fixes $R-Me_3N^+$ ($mol.L_{résine}^{-1}$), correspondant à sa capacité d'échange d'ions. Elle est initialement sous forme sulfate ; cela correspond à la présence de contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} retenus par liaison ionique sur les sites cationiques. Ces 2 formes sont en équilibre avec leur concentration en phase mobile qui dépend du pH.

Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses concernant les mécanismes de rétention des différentes espèces chimiques présentes en solution :

- Deux mécanismes de rétention de l'acide organique sont en compétition ; l'adsorption de la forme moléculaire AH via des liaisons faibles (mécanisme de type Langmuir) et l'échange d'ions de la forme dissociée A^- avec les contre-anions de la résine.
- L'adsorption de la forme moléculaire AH se fait soit sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} (faiblement nucléophiles) de la résine soit sur sa matrice polymère, constituée d'un nombre $q_s\ max$ de sites d'adsorption. On suppose qu'elle ne peut pas se faire sur la forme dissociée A^- occupant un site $RMesN^+$. De plus, on suppose que son adsorption sur d'autres types de site est négligeable.
- L'adsorption de AH sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} ne modifie pas leur affinité pour les sites cationiques (les coefficients de sélectivité de la résine vis-à-vis des contre-anions sont considérés constants).

2.2 Type de modèle utilisé

Deux modèles unidimensionnels sont habituellement utilisés pour décrire le transport des espèces chimiques dans une colonne de chromatographie :

- le modèle continu à écoulement piston avec dispersion axiale, caractérisée par le nombre de Péclet Pe ,
- le modèle discret assimilant la colonne à une cascade de mélangeurs parfaitement agités, où la dispersion axiale est caractérisée par le nombre de réacteurs N , appelé aussi nombre d'étage théorique.

Bien que le modèle continu soit plus représentatif de la réalité, il est généralement plus gourmand en temps de calcul (pas de temps et d'espace plus faibles) et peut conduire à des problèmes numériques (instabilité temporelle). C'est pourquoi, le modèle discret est souvent préféré pour caractériser l'écoulement avec dispersion axiale (Figure 2).

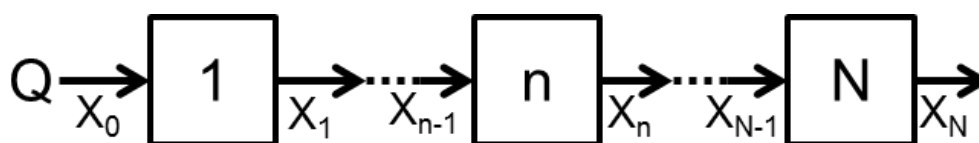


Figure 2 - Représentation schématique du modèle discret à réacteurs parfaitement agités en cascade, avec Q le débit d'alimentation et X_n la concentration en phase mobile d'une espèce X en sortie du réacteur n

Dans chaque réacteur, supposé de même volume V , la phase mobile occupe un volume εV et la phase stationnaire un volume $(1 - \varepsilon)V$, où ε est la porosité du lit de résine anionique. On suppose également que les transferts de matière externe et interne sont instantanés et ainsi que l'équilibre est atteint à chaque instant entre les phases mobile et stationnaire.

2.3 Réactions considérées en phase mobile

La présence d'un seul acide organique à la fois a été étudiée. À pH très acide (< 2), cet acide est essentiellement sous forme moléculaire AH mais sa forme dissociée A^- a aussi été prise en compte. Dans le cas des polyacides organiques (succinique et citrique par exemple), seul la forme mono-dissociée A^- majoritaire a été considérée. Ainsi 5 espèces sont présentes en phase mobile : H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} , AH et A^- .

Elles sont liées entre elles par les **équilibres acido-basiques suivants** :



Avec les constantes d'équilibre correspondantes :

$$K_{a_{AH}} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \quad (1) \quad K_{a_{HSO_4^-}} = \frac{[SO_4^{2-}][H^+]}{[HSO_4^-]} \quad (2)$$

Où [X] désigne la concentration de l'espèce X en phase mobile.

2.4 Réactions considérées en phase stationnaire

Dans la phase stationnaire, l'échange d'ions correspond à la fixation par liaison ionique d'un anion HSO_4^- ou A^- sur un site $R-Me_3N^+$ à la place d'un autre, ou d'un anion SO_4^{2-} sur deux sites, chassant alors 2 anions monovalents ou 1 anion divalent. L'adsorption correspondrait à une interaction plus faible (liaison hydrogène ou de Van der Waals) entre les molécules d'acides organiques et les contre-anions sulfate de la résine, qui ont un caractère faiblement basique (*cf.* brevets d'UOP), ou bien avec sa matrice polymère. Ainsi, la forme moléculaire AH s'adsorberait via les contre-anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} ou bien directement sur la résine.

Six espèces sont alors présentes en phase stationnaire : HSO_4^- , SO_4^{2-} , A^- , $AH-(HSO_4^-)_x$, $AH-(SO_4^{2-})_y$ et AH (Figure 3). Les indices x et y correspondent respectivement aux nombres de contre-anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} « occupés » par une molécule d'acide organique. Ce ne sont pas forcément des nombres entiers et ils peuvent être inférieurs à 1 si les contre-anions peuvent adsorber plus d'une molécule.

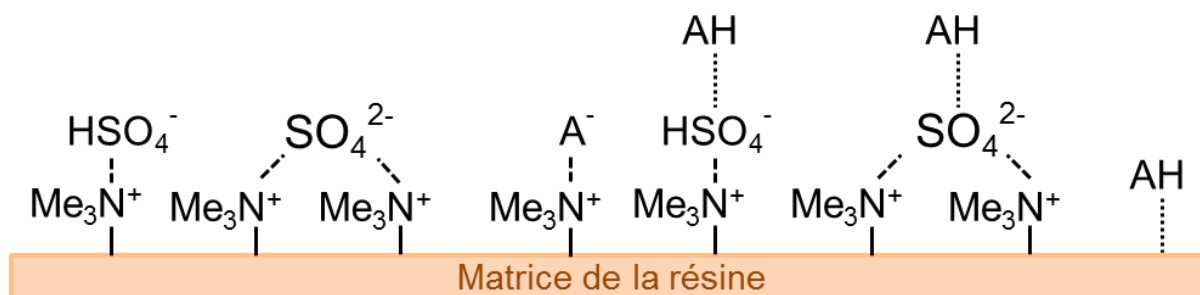
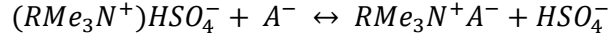
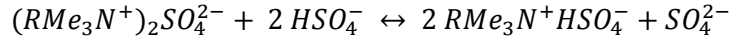
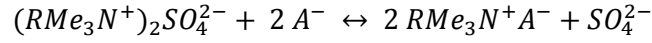


Figure 3 - Représentation schématique des six espèces pouvant être présentes en phase stationnaire

Les **échanges d'ions** sont caractérisés par les équilibres suivants :



Comme on suppose que l'affinité des contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} pour les sites cationiques n'est pas modifiée par l'adsorption de molécules d'acide organique (AH), les constantes d'équilibre correspondantes s'écrivent :

$$Ke_{A^-/SO_4^{2-}} = \frac{[SO_4^{2-}]q_{A^-}^2}{[A^-]^2q_{SO_4^{2-}}} \quad (3)$$

$$Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}} = \frac{[SO_4^{2-}]q_{HSO_4^-}^2}{[HSO_4^-]^2q_{SO_4^{2-}}} \quad (4)$$

$$Ke_{A^-/HSO_4^-} = \frac{[HSO_4^-]q_{A^-}}{[A^-]q_{HSO_4^-}} = \sqrt{\frac{Ke_{A^-/SO_4^{2-}}}{Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}}}} \quad (5)$$

Où $q_{HSO_4^-}$ et $q_{SO_4^{2-}}$ désigne respectivement la concentration totale en ions HSO_4^- et SO_4^{2-} en phase stationnaire (libres ou liés à AH) et q_{A^-} , la concentration en ions A^- .

Les constantes d'échange d'ions Ke peuvent être estimées à partir des données de fournisseurs. Par exemple, Dow caractérise l'affinité de ses résines pour un anion X^- par un coefficient de sélectivité $k_{X/OH}$ défini par rapport à l'anion hydroxyde OH^- selon :

$$k_{X/OH} = \frac{q_{X^-}[OH^-]}{[X^-]q_{OH^-}} \quad (6)$$

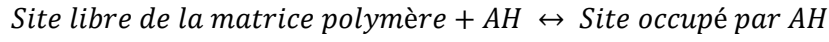
Nous pouvons ainsi en déduire :

$$Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}} = \frac{k_{HSO_4^-/OH}^2}{k_{SO_4^{2-}/OH}} \quad (7)$$

$$Ke_{A^-/SO_4^{2-}} = \frac{k_{A^-/OH}^2}{k_{SO_4^{2-}/OH}} \quad (8)$$

$$Ke_{A^-/HSO_4^-} = \frac{k_{A^-/OH}}{k_{HSO_4^-/OH}} \quad (9)$$

D'après le modèle de Langmuir, l'**adsorption** des molécules AH sur les contre-anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} ou sur la matrice polymère est caractérisée par les équilibres suivants :



Avec les constantes d'équilibre suivantes :

$$K_{s_{\text{AH}/\text{HSO}_4^-}} = \frac{q_{\text{AH}-\text{HSO}_4^-}}{[\text{AH}]q_{\text{HSO}_4^-}^{\text{libre}}} \quad (10) \quad K_{s_{\text{AH}/\text{SO}_4^{2-}}} = \frac{q_{\text{AH}-\text{SO}_4^{2-}}}{[\text{AH}]q_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{libre}}} \quad (11) \quad K_{s_{\text{AH}}} = \frac{q_{\text{AH}}}{[\text{AH}]q_{\text{site}}^{\text{libre}}} \quad (12)$$

Où $q_{\text{AH}-X}$ et q_{AH} correspondent respectivement à la concentration de molécules AH liées aux contre-anions X ou à la matrice polymère, tandis que q_X^{libre} et $q_{\text{site}}^{\text{libre}}$ représentent la concentration en sites d'adsorption libres sur les contre-anions X ou sur la matrice.

Ces équations d'équilibre sont valables dans le cas où les hypothèses du modèle de Langmuir sont vérifiées : tous les sites d'adsorption du même type (SO_4^{2-} , HSO_4^- ou matrice) sont parfaitement équivalents en termes de capacité de fixation et d'accessibilité ; chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule molécule, formant une monocouche ; il n'y a pas d'interaction entre une molécule adsorbée et un site d'adsorption vacant voisin.

Un bilan sur les trois types de site d'adsorption conduit aux relations suivantes :

$$q_{\text{HSO}_4^-}^{\text{libre}} = \frac{q_{\text{HSO}_4^-}}{x} - q_{\text{AH}-\text{HSO}_4^-} \quad (13) \quad q_{\text{SO}_4^{2-}}^{\text{libre}} = \frac{q_{\text{SO}_4^{2-}}}{y} - q_{\text{AH}-\text{SO}_4^{2-}} \quad (14) \quad q_{\text{site}}^{\text{libre}} = q_{s \text{ max}} - q_{\text{AH}} \quad (15)$$

Ces relations permettent de retrouver la forme classique de l'équation de Langmuir liant la concentration en phase stationnaire à celle en phase mobile :

$$q_{\text{AH}-\text{HSO}_4^-} = \frac{K_{s_{\text{AH}/\text{HSO}_4^-}}[\text{AH}] \left(\frac{q_{\text{HSO}_4^-}}{x} \right)}{1 + K_{s_{\text{AH}/\text{HSO}_4^-}}[\text{AH}]} \quad (16)$$

$$q_{\text{AH}-\text{SO}_4^{2-}} = \frac{K_{s_{\text{AH}/\text{SO}_4^{2-}}}[\text{AH}] \left(\frac{q_{\text{SO}_4^{2-}}}{y} \right)}{1 + K_{s_{\text{AH}/\text{SO}_4^{2-}}}[\text{AH}]} \quad (17)$$

$$q_{\text{AH}} = \frac{K_{s_{\text{AH}}}[\text{AH}]q_{s \text{ max}}}{1 + K_{s_{\text{AH}}}[\text{AH}]} \quad (18)$$

2.5 Bilans de matière

En résumé, la composition à l'équilibre de la phase mobile et stationnaire d'un réacteur obéit à 7 relations d'équilibre indépendantes (éq. 1 à 4, 10 et 12). Ce système d'équations contient 11 inconnues : 5 concentrations en phase mobile ($[X]$) et 6 en phase stationnaire (q_X). En supposant les constantes d'équilibre connues, il est donc nécessaire d'écrire 4 bilans de matière pour résoudre le système et connaître la composition du réacteur **n** à l'instant **t**, à partir de la composition des réacteurs à l'instant **t-1**.

Bilan en sites d'échange d'ions R-Me₃N⁺ :

$$2 q_{SO_4^{2-}}^n + q_{HSO_4^-}^n + q_A^n = 2 q_{SO_4^{2-}}^{n-1} + q_{HSO_4^-}^{n-1} + q_A^{n-1} = q_{ei\ max} \quad (19)$$

Bilan en SO₄ :

$$\begin{aligned} \varepsilon V \left(\frac{d[HSO_4^-]_t^n}{dt} + \frac{d[SO_4^{2-}]_t^n}{dt} \right) + (1 - \varepsilon) V \left(\frac{dq_{SO_4^{2-}}^n}{dt} + \frac{dq_{HSO_4^-}^n}{dt} \right) \\ = Q([HSO_4^-]_t^{n-1} - [HSO_4^-]_t^n) + Q([SO_4^{2-}]_t^{n-1} - [SO_4^{2-}]_t^n) \end{aligned} \quad (20)$$

Bilan en H :

$$\begin{aligned} \varepsilon V \left(\frac{d[H^+]_t^n}{dt} + \frac{d[HSO_4^-]_t^n}{dt} + \frac{d[AH]_t^n}{dt} \right) + (1 - \varepsilon) V \left(\frac{dq_{HSO_4^-}^n}{dt} + \frac{dq_{AH-HSO_4^-}^n}{dt} + \frac{dq_{AH-SO_4^{2-}}^n}{dt} + \frac{dq_{AH}^n}{dt} \right) \\ = Q([H^+]_t^{n-1} - [H^+]_t^n) + Q([HSO_4^-]_t^{n-1} - [HSO_4^-]_t^n) + Q([AH]_t^{n-1} - [AH]_t^n) \end{aligned} \quad (21)$$

Bilan en A :

$$\begin{aligned} \varepsilon V \left(\frac{d[A^-]_t^n}{dt} + \frac{d[AH]_t^n}{dt} \right) + (1 - \varepsilon) V \left(\frac{dq_{A^-}^n}{dt} + \frac{dq_{AH-HSO_4^-}^n}{dt} + \frac{dq_{AH-SO_4^{2-}}^n}{dt} + \frac{dq_{AH}^n}{dt} \right) \\ = Q([A^-]_t^{n-1} - [A^-]_t^n) + Q([AH]_t^{n-1} - [AH]_t^n) \end{aligned} \quad (22)$$

Dans les bilans en SO₄, H et A, le premier terme à gauche de l'égalité correspond à l'accumulation dans la phase mobile, le deuxième à l'accumulation dans la phase stationnaire et le terme à droite de l'égalité correspond à la différence entre les quantités entrantes (solution issue du réacteur précédent **n-1**) et sortantes (solution issue du réacteur considéré **n**). Les concentrations dans la phase mobile et dans la résine sont exprimées à l'instant **t**. V est le volume d'un réacteur ($V = V_{col}/N$).

2.6 Paramètres d'ajustement du modèle

Finalement, les 7 relations d'équilibre indépendantes (éq. 1 à 4, 10 et 12) et les 4 bilans (éq. 19 à 22) nous permettent de déterminer la composition du réacteur **n** à chaque nouvel instant **t** à partir de sa précédente composition et de celle du réacteur voisin **n-1**. Au total, le modèle dépend de 10 paramètres dont la valeur est connue plus ou moins précisément et qui peuvent être ajustés par comparaison du modèle et des points expérimentaux :

- Le nombre d'étages théoriques : **N**
- Le nombre total de sites d'échange d'ions R-Me₃N⁺ sur la résine : **q_{ei max}**
- Le nombre total de sites d'adsorption de la matrice polymère : **q_{s max}**
- La constante d'échange d'ions entre A⁻ et HSO₄⁻ : **Ke_{A⁻/HSO₄⁻}**, correspondant au rapport des affinités respectives de A⁻ et HSO₄⁻ pour la résine
- La constante d'échange d'ions entre HSO₄⁻ et SO₄²⁻ : **Ke_{HSO₄⁻/SO₄²⁻}**, correspondant au rapport des affinités respectives de HSO₄⁻ et SO₄²⁻ pour la résine
- La constante d'adsorption de AH sur les contre-anions HSO₄⁻ : **Ks_{AH/HSO₄⁻}**
- La constante d'adsorption de AH sur les contre-anions SO₄²⁻ : **Ks_{AH/SO₄²⁻}**
- La constante d'adsorption de AH sur la matrice polymère : **Ks_{AH}**
- Le nombre **x** de contre-anions HSO₄⁻ « occupés » par une molécule d'acide organique
- Le nombre **y** de contre-anions SO₄²⁻ « occupés » par une molécule d'acide organique

3 Résolution numérique du modèle

3.1 Simplification du système d'équation

Le modèle développé repose sur un système de 11 équations dont 7 peuvent être isolées en exprimant les 7 inconnues : $q_{AH-HSO_4_t}^n$, $q_{AH-SO_4_t}^n$, $q_{AH_t}^n$, $q_{SO_4^{2-}_t}^n$, $q_{A^-_t}^n$, $[A^-]_t^n$ et $[SO_4^{2-}]_t^n$ en fonction des 4 autres : $[AH]_t^n$, $[H^+]_t^n$, $[HSO_4^-]_t^n$ et $q_{HSO_4^-_t}^n$ (éq. 16 à 18 et 23 à 26). Il reste alors à résoudre un système de 4 équations différentielles à 4 inconnues, qui correspondent aux 4 bilans de matière (éq. 19 à 22).

$$q_{SO_4^{2-}}^n = \frac{(q_{HSO_4^-}^n)^2 Ka_{HSO_4^-}}{Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}}[H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} \quad (23)$$

$$q_{A^-}^n = \frac{Ke_{A^-/HSO_4^-} Ka_{AH} [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{[H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} \quad (24)$$

$$[A^-]_t^n = \frac{Ka_{AH} [AH]_t^n}{[H^+]_t^n} \quad (25)$$

$$[SO_4^{2-}]_t^n = \frac{Ka_{HSO_4^-} [HSO_4^-]_t^n}{[H^+]_t^n} \quad (26)$$

3.2 Discretisation du système d'équations différentielles

La méthode des différences finies a été choisie en raison de sa facilité de mise en œuvre et de son adaptation au problème. Un schéma implicite a été préféré pour discrétiser les dérivées temporelles. En effet, il assure la stabilité de la résolution numérique et évite les problèmes de diffusion numérique au prix d'un nombre un peu plus élevé de calcul. Il consiste à approximer les dérivées temporelles à l'instant t par le taux de variation temporelle entre les instants $t-1$ et t , avec un pas de temps Δt fixé :

$$\frac{d[X]_t^n}{dt} \sim \frac{[X]_t^n - [X]_{t-1}^n}{\Delta t} \quad (27)$$

$$\frac{dq_{X_t}^n}{dt} \sim \frac{q_{X_t}^n - q_{X_{t-1}}^n}{\Delta t} \quad (28)$$

Après discrétisation entre les instants $t-1$ et t , simplification puis normalisation (resp. par $q_{ei\ max}$, A_{SO_4} , A_H et A_{AH}), on obtient alors les 4 équations suivantes :

$$f_1 \begin{pmatrix} [AH]_t^n \\ [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix} = \frac{2C_2 (q_{HSO_4^-}^n)^2}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max}} + \frac{C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} - 1 = 0 \quad (29)$$

$$f_2 \begin{pmatrix} [AH]_t^n \\ [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix} = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + Ka_{HSO_4^-}) [HSO_4^-]_t^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^n} + \frac{C_1 C_2 (q_{HSO_4^-}^n)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1 q_{HSO_4^-}^n}{A_{SO_4}} - 1 = 0 \quad (30)$$

$$f_3 \begin{pmatrix} [AH]_t^n \\ [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix} = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + [HSO_4^-]_t^n + [AH]_t^n) + C_1 q_{HSO_4^-}^n}{A_H} + \frac{C_1 C_8 [AH]_t^n}{A_H (1 + K_{SAH} [AH]_t^n)} \quad (31)$$

$$+ \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n (q_{HSO_4^-}^n)^2}{A_H [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n (1 + K_{SAH/SO_4^{2-}} [AH]_t^n)} + \frac{C_1 C_7 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_H (1 + K_{SAH/HSO_4^-} [AH]_t^n)} - 1 = 0$$

$$f_4 \begin{pmatrix} [AH]_t^n \\ [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix} = \frac{C_5([H^+]_t^n + Ka_{AH})[AH]_t^n}{A_{AH}[H^+]_t^n} + \frac{C_1 C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH}[H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1 C_8 [AH]_t^n}{A_{AH}(1 + Ks_{AH} [AH]_t^n)} \quad (32)$$

$$+ \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n (q_{HSO_4^-}^n)^2}{A_{AH}[H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n (1 + Ks_{AH/SO_4^{2-}} [AH]_t^n)} + \frac{C_1 C_7 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH}(1 + Ks_{AH/HSO_4^-} [AH]_t^n)} - 1 = 0$$

Avec, pour alléger l'écriture des bilans, les constantes suivantes :

$$C_1 = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \quad (33)$$

$$C_2 = \frac{Ka_{HSO_4^-}}{Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}}} \quad (34)$$

$$C_3 = Ka_{AH} Ke_{A^-/HSO_4^-} \quad (35)$$

$$C_4 = \frac{\Delta t}{\tau} \quad (36)$$

$$C_5 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \quad (37)$$

$$C_6 = \frac{Ks_{AH/SO_4^{2-}}}{y} \quad (38)$$

$$C_7 = \frac{Ks_{AH/HSO_4^-}}{x} \quad (39)$$

$$C_8 = Ks_{AH} q_{s \max} \quad (40)$$

Ainsi que les variables A_H , A_{SO_4} et A_{AH} (connues) qui représentent respectivement les quantités d'atomes H, de sulfates (HSO_4^- ou SO_4^{2-}) et d'acides organiques (AH ou A^-) présentes en phase mobile et stationnaire dans le réacteur **n** à l'instant **t-1** et provenant du réacteur **n-1** entre l'instant **t-1** et **t** (exprimées en mol/L_{solution}) :

$$A_H = ([AH]_{t-1}^n + [H^+]_{t-1}^n + [HSO_4^-]_{t-1}^n) + C_4([AH]_t^{n-1} + [H^+]_t^{n-1} + [HSO_4^-]_t^{n-1}) + C_1(q_{AH-SO_4}^n + q_{AH-HSO_4}^n + q_{AH}^n + q_{HSO_4^-}^n) \quad (41)$$

$$A_{SO_4} = ([HSO_4^-]_{t-1}^n + [SO_4^{2-}]_{t-1}^n) + C_4([HSO_4^-]_t^{n-1} + [SO_4^{2-}]_t^{n-1}) + C_1(q_{SO_4^{2-}}^n + q_{HSO_4^-}^n) \quad (42)$$

$$A_{AH} = ([AH]_{t-1}^n + [A^-]_{t-1}^n) + C_4([AH]_t^{n-1} + [A^-]_t^{n-1}) + C_1(q_{AH-SO_4}^n + q_{AH-HSO_4}^n + q_{AH}^n + q_{A^-}^n) \quad (43)$$

La constante $\tau (= \varepsilon V / Q)$ correspond au temps de passage de la phase mobile dans un étage théorique. Le pas de temps Δt (fixé par l'utilisateur) doit être faible par rapport à τ pour que la résolution numérique soit précise. Si Δt est trop élevé, cela entraîne une diminution apparente du nombre d'étages théoriques N et par conséquent un élargissement des profils dans la colonne (augmentation de la dispersion).

3.3 Conditions initiales

La résolution du système discrétisé (éq. 29 à 32) nécessite de connaître l'état initial de chaque réacteur n . Initialement, on considère que la composition des phases mobile et stationnaire de chaque étage théorique est identique. Comme ils sont supposés être toujours à l'équilibre, les 7 relations d'équilibre et le bilan en site d'échange d'ions doivent être vérifiés (éq. 1 à 4 et 10 à 12). Par conséquent, il faut fixer 3 paramètres pour déterminer leur composition initiale (11 inconnues au total).

Dans notre programme, l'utilisateur doit fixer le pH initial de la phase mobile (pH_0), sa concentration totale (acide et base conjuguée) en acide organique ($[A_{tot}]_0$) et en sulfate ($[SO_4]_{tot,0}$). La composition initiale de tous les étages théoriques est alors donnée par les équations suivantes :

Pour la phase mobile : $[H^+]_0^n = 10^{-pH_0}$ (44)

$$[AH]_0^n = \frac{[A_{tot}]_0 [H^+]_0^n}{[H^+]_0^n + Ka_{AH}} \quad (45)$$

$$[A^-]_0^n = \frac{[A_{tot}]_0 Ka_{AH}}{[H^+]_0^n + Ka_{AH}} \quad (46)$$

$$[HSO_4^-]_0^n = \frac{[SO_4]_{tot,0} [H^+]_0^n}{[H^+]_0^n + Ka_{HSO_4^-}} \quad (47)$$

$$[SO_4^{2-}]_0^n = \frac{[SO_4]_{tot,0} Ka_{HSO_4^-}}{[H^+]_0^n + Ka_{HSO_4^-}} \quad (48)$$

Pour la phase stationnaire :

$$q_{HSO_4^-} = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad (49)$$

$$a = 2C_2$$

$$b = [H^+]_0^n [HSO_4^-]_0^n + C_3 [AH]_0^n$$

$$c = -q_{max} [H^+]_0^n [HSO_4^-]_0^n$$

$$q_{SO_4^{2-}} = \frac{C_2 (q_{HSO_4^-})^2}{[H^+]_0^n [HSO_4^-]_0^n} \quad (50)$$

$$q_{A^-} = \frac{C_3 [AH]_0^n q_{HSO_4^-}}{[H^+]_0^n [HSO_4^-]_0^n} \quad (51)$$

$$q_{AH-SO_4} = \frac{C_6 [AH]_0^n q_{SO_4^{2-}}}{1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_0^n} \quad (52)$$

$$q_{AH-HSO_4^-} = \frac{C_7 [AH]_0^n q_{HSO_4^-}^n}{1 + K_{S_{AH/HSO_4^-}} [AH]_0^n} \quad (53)$$

$$q_{AH} = \frac{C_8 [AH]_0^n}{1 + K_{S_{AH}} [AH]_0^n} \quad (54)$$

3.4 Conditions aux limites

La résolution du système discrétisé (éq. 29 à 32) nécessite également de connaître la composition de l'alimentation $[X]_t^0$ à chaque instant t . Lors de la simulation, un volume fixé d'échantillon $V_{éch}$ est injecté en entrée à un débit volumique donné Q (pendant une durée $t_{éch} = V_{éch}/Q$) puis un volume fixé d'éluant $V_{élu}$ (pendant une durée $t_{élu} = V_{élu}/Q$).

La composition de l'alimentation (5 inconnues) obéit à deux équilibres acido-basiques (éq. 1 et 2). Il faut donc fixer 3 paramètres pour la déterminer dans le cas de l'échantillon et de l'éluant. Dans notre programme, l'utilisateur doit fixer leur pH ($pH_{éch}$ et $pH_{élu}$), leur concentration totale (acide et base conjuguée) en acide organique ($[A_{tot}]_{éch}$ et $[A_{tot}]_{élu}$) et en sulfate ($[SO_4]_{éch}$ et $[SO_4]_{élu}$). La composition de l'alimentation (échantillon ou éluant) à l'instant t est alors donnée par les équations suivantes :

$$[H^+]_t^0 = 10^{-pH_{éch}} \text{ ou } 10^{-pH_{élu}} \quad (55)$$

$$[AH]_t^0 = \frac{[A_{tot}]_{éch} [H^+]_t^0}{[H^+]_t^0 + Ka_{AH}} \text{ ou } \frac{[A_{tot}]_{élu} [H^+]_t^0}{[H^+]_t^0 + Ka_{AH}} \quad (56)$$

$$[A^-]_t^0 = \frac{[A_{tot}]_{éch} Ka_{AH}}{[H^+]_t^0 + Ka_{AH}} \text{ ou } \frac{[A_{tot}]_{élu} Ka_{AH}}{[H^+]_t^0 + Ka_{AH}} \quad (57)$$

$$[HSO_4^-]_t^0 = \frac{[SO_4]_{éch} [H^+]_t^0}{[H^+]_t^0 + Ka_{HSO_4^-}} \text{ ou } \frac{[SO_4]_{élu} [H^+]_t^0}{[H^+]_t^0 + Ka_{HSO_4^-}} \quad (58)$$

$$[SO_4^{2-}]_t^0 = \frac{[SO_4]_{éch} Ka_{HSO_4^-}}{[H^+]_t^0 + Ka_{HSO_4^-}} \text{ ou } \frac{[SO_4]_{élu} Ka_{HSO_4^-}}{[H^+]_t^0 + Ka_{HSO_4^-}} \quad (59)$$

Connaissant l'état initial du système ainsi que la composition de l'alimentation à chaque instant, la composition de chaque étage théorique n , à chaque instant t , peut alors être calculée de manière séquentielle comme cela est figuré dans la Figure 4. Ainsi à $t_1 = t_0 + \Delta t$, la composition de l'étage n_1 est calculée, puis celle de n_2 jusqu'à n_N . Arrivée à l'étage n_N , la simulation passe à l'instant $t_2 = t_1 + \Delta t$ et la composition des étages théoriques est à nouveau calculée en partant de n_1 .

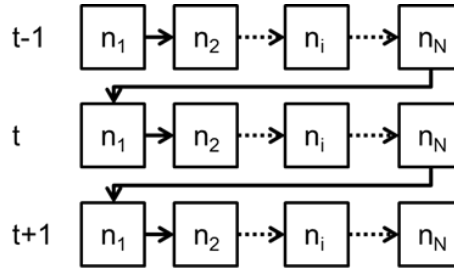


Figure 4 – Séquence de calcul de la composition de chaque étage théorique n à chaque instant t

3.5 Résolution numérique du système discrétisé

Pour résoudre le système discrétisé (éq. 29 à 32) à chaque instant t et au réacteur n , il est nécessaire d'utiliser une méthode numérique. En raison de sa forte non-linéarité, la méthode itérative de Newton-Raphson a été choisie. Elle permet de trouver rapidement la meilleure combinaison des 4 inconnues $([AH]_t^n, [H^+]_t^n, [HSO_4^-]_t^n, q_{HSO_4^-}^n)$ qui vérifie les 4 bilans (fonctions f_1 à f_4). Le calcul s'arrête quand deux conditions sont atteintes. D'une part, les 4 bilans doivent être suffisamment bien vérifiés (proches de zéro). D'autre part, la variation relative ou absolue des solutions obtenues d'une itération à l'autre doit être suffisamment faible. Quand ces deux critères sont atteints, les 6 autres inconnues sont calculées à partir des 4 premières (éq. 16 à 18 et 23 à 26). La composition de l'étage n à l'instant t est alors connue et le programme peut passer à l'étage suivant.

En pratique, la méthode de Newton-Raphson calcule la nouvelle combinaison \vec{X}_{i+1} des 4 inconnus en fonction de l'ancienne \vec{X}_i selon l'équation suivante :

$$\vec{X}_{i+1} = \vec{X}_i - Jac_i^{-1} \cdot \vec{f}(\vec{X}_i) \cdot F \quad (60)$$

$$\vec{X}_i = \begin{pmatrix} x_1 = [AH]_t^n \\ x_2 = [H^+]_t^n \\ x_3 = [HSO_4^-]_t^n \\ x_4 = q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix}_i \quad \vec{f}(\vec{X}_i) = \begin{pmatrix} f_1(x_1, x_2, x_3, x_4) \\ f_2(x_1, x_2, x_3, x_4) \\ f_3(x_1, x_2, x_3, x_4) \\ f_4(x_1, x_2, x_3, x_4) \end{pmatrix}_i \quad Jac_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} & \frac{\partial f_1}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} & \frac{\partial f_2}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} & \frac{\partial f_3}{\partial x_4} \\ \frac{\partial f_4}{\partial x_1} & \frac{\partial f_4}{\partial x_2} & \frac{\partial f_4}{\partial x_3} & \frac{\partial f_4}{\partial x_4} \end{pmatrix}_i$$

F est un facteur de relaxation (si < 1) ou d'accélération (si > 1). Il est utilisé afin que la méthode de Newton-Raphson puisse toujours converger, au prix d'un certain ralentissement si $F < 1$, et il permet de converger plus rapidement si $F > 1$.

A chaque itération i , F est calculé initialement afin que toutes les composantes de \vec{X}_{i+1} soient positives. Ensuite, si $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\|$ est supérieure à $\|\vec{f}(\vec{X}_i)\|$, alors l'itération i sera relaxée (diminution de F) jusqu'à ce que $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\|$ devienne inférieure à $\|\vec{f}(\vec{X}_i)\|$. Dans le cas contraire, l'itération i sera accélérée (augmentation de F) tant que $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\|$ diminue et que les composantes de \vec{X}_{i+1} restent toutes positives. L'objectif est de rapprocher $\vec{f}(\vec{X}_{i+1})$ de zéro aussi rapidement que possible à chaque itération i .

Pour éviter les problèmes numériques dus au nombre limité de chiffres significatifs, on considère que les bilans sont suffisamment bien vérifiés s'ils le sont de manière :

- absolue (bilan exprimé en quantité de matière par volume de phase mobile) :

$$\begin{cases} f_1(\vec{X}_{i+1}) \cdot q_{ei\ max} \\ f_2(\vec{X}_{i+1}) \cdot A_{SO4} \\ f_3(\vec{X}_{i+1}) \cdot A_H \\ f_4(\vec{X}_{i+1}) \cdot A_{AH} \end{cases} \leq \text{Ecart absolu toléré (mol/L)}$$

- ou relative (bilan normalisé par rapport aux quantités présentes à l'instant **t-1** en phase mobile et stationnaire et qui entrent entre l'instant **t-1** et **t** :

$$\begin{cases} f_1(\vec{X}_{i+1}) \\ f_2(\vec{X}_{i+1}) \\ f_3(\vec{X}_{i+1}) \\ f_4(\vec{X}_{i+1}) \end{cases} \leq \text{Ecart relatif toléré (\%)}$$

Plus ces 2 seuils de tolérance (fixés par l'utilisateur) sont bas, plus la méthode sera précise mais plus la résolution nécessitera de calculs et sera donc longue.

3.6 Initialisation de la méthode de résolution numérique

Comme toute méthode itérative, la méthode de Newton-Raphson doit être initialisée en définissant la combinaison de départ \vec{X}_1 . Celle-ci ne doit pas être trop éloignée de la solution afin que la méthode converge. Deux options sont offertes à l'utilisateur :

- initialisation à partir de la composition du réacteur **n** à l'instant **t-1**. Cette méthode simple est généralement suffisante si le pas de temps n'est pas trop élevé.

- initialisation à partir de la composition que le réacteur **n** aurait à l'instant **t** s'il y avait seulement les 2 équilibres acido-basiques en phase mobile et aucun échange avec la phase stationnaire. Les calculs supplémentaires que requiert cette méthode sont souvent compensés par le nombre d'itération moins élevé pour converger.

Dans ce cas, la composition de la phase stationnaire est considérée constante ($q_{X_t}^n = q_{X_{t-1}}^n$) et seule la composition de la phase mobile change ($[X]_t^n$). Le système comprend alors 5 inconnues qui obéissent aux 2 équilibres acido-basiques (éq. 1 et 2). \vec{X}_1 correspond alors à la solution du système d'équations correspondant aux bilans en SO_4 , H et A (éq. 20 à 22) sans le terme d'accumulation dans la phase stationnaire. Après discrétisation entre les instants **t-1** et **t**, selon la même méthode des différences finies à schéma implicite, puis simplification, ces 3 équations deviennent :

$$C_5([H^+]_t^n + Ka_{HSO_4^-})[HSO_4^-]_t^n - A'_{SO_4}[H^+]_t^n = 0 \quad (61)$$

$$C_5([H^+]_t^n + [HSO_4^-]_t^n + [AH]_t^n) - A'_H = 0 \quad (62)$$

$$C_5([H^+]_t^n + Ka_{AH})[AH]_t^n - A'_{AH}[H^+]_t^n = 0 \quad (63)$$

Les variables A'_H , A'_{SO_4} et A'_{AH} (connues) représentent respectivement les quantités d'atomes H, de sulfates (HSO_4^- ou SO_4^{2-}) et d'acides organiques (AH ou A⁻) présentes en phase mobile dans le réacteur **n** à l'instant **t-1** et provenant du réacteur **n-1** entre l'instant **t-1** et **t** (exprimées en mol/L_{solution}) :

$$A'_H = ([AH]_{t-1}^n + [H^+]_{t-1}^n + [HSO_4^-]_{t-1}^n) + C_4([AH]_t^{n-1} + [H^+]_t^{n-1} + [HSO_4^-]_t^{n-1}) \quad (64)$$

$$A'_{SO_4} = ([HSO_4^-]_{t-1}^n + [SO_4^{2-}]_{t-1}^n) + C_4([HSO_4^-]_t^{n-1} + [SO_4^{2-}]_t^{n-1}) \quad (65)$$

$$A'_{AH} = ([AH]_{t-1}^n + [A^-]_{t-1}^n) + C_4([AH]_t^{n-1} + [A^-]_t^{n-1}) \quad (66)$$

Ce système peut être résolu algébriquement en découplant les équations, c'est-à-dire en exprimant les 3 inconnues ($[AH]_t^n$, $[H^+]_t^n$, $[HSO_4^-]_t^n$) en fonction d'une seule :

$$\begin{aligned} & C_5[H^+]_t^{n3} + (C_5(Ka_{AH} + Ka_{HSO_4^-}) - A'_H + A'_{SO_4} + A'_{AH})[H^+]_t^{n2} \\ & + (C_5Ka_{AH}Ka_{HSO_4^-} - A'_H(Ka_{AH} + Ka_{HSO_4^-}) + A'_{SO_4}Ka_{AH} + A'_{AH}Ka_{HSO_4^-})[H^+]_t^n \\ & - A'_H Ka_{AH} Ka_{HSO_4^-} = 0 \end{aligned} \quad (67)$$

$$[HSO_4^-]_t^n = \frac{A'_{SO_4}[H^+]_t^n}{C_5([H^+]_t^n + Ka_{HSO_4^-})} \quad (68)$$

$$[AH]_t^n = \frac{A'_{AH}[H^+]_t^n}{C_5([H^+]_t^n + Ka_{AH})} \quad (69)$$

Les formules de Cardan permettent de résoudre l'équation 67 (polynôme de degré 3) et d'obtenir ainsi $[H^+]_t^n$ dont on déduit $[HSO_4^-]_t^n$ et $[AH]_t^n$ (éq. 68 et 69), et finalement \vec{X}_1 .

3.7 Calcul de la matrice jacobienne

La matrice jacobienne (Jac_i) est déterminée à chaque itération i en calculant les dérivées partielles $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)$ simplement à partir de leur expression littérale :

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = \frac{C_3 q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} \quad (70)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_2} = - \frac{2C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2 + C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n} \quad (71)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_3} = - \frac{2C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2 + C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2}} \quad (72)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_4} = \frac{4C_2 q_{HSO_4^-}^n + C_3 [AH]_t^n}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{1}{q_{ei\ max}} \quad (73)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_1} = 0 \quad (74)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_2} = - \frac{C_5 Ka_{HSO_4^-} [HSO_4^-]_t^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^{n^2}} - \frac{C_1 C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n} \quad (75)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_3} = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + Ka_{HSO_4^-})}{A_{SO_4} [H^+]_t^n} - \frac{C_1 C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2}} \quad (76)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_4} = \frac{2C_1 C_2 q_{HSO_4^-}^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1}{A_{SO_4}} \quad (77)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_1} = \frac{C_5}{A_H} + \frac{C_1 C_2 C_6 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_H [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)^2} \quad (78)$$

$$+ \frac{C_1 C_7 q_{HSO_4^-}^n}{A_H \left(1 + K_{S_{AH/HSO_4^-}} [AH]_t^n\right)^2} + \frac{C_1 C_8}{A_{AH} \left(1 + K_{S_{AH}} [AH]_t^n\right)^2}$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_2} = \frac{C_5}{A_H} - \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_H [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} \quad (79)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_3} = \frac{C_5}{A_H} - \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_H [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2} \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} \quad (80)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_4} = \frac{C_1}{A_H} + \frac{2C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_H [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} + \frac{C_1 C_7 [AH]_t^n}{A_H \left(1 + K_{S_{AH/HSO_4^-}} [AH]_t^n\right)} \quad (81)$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial x_1} = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + K a_{AH})}{A_{AH} [H^+]_t^n} + \frac{C_1 C_2 C_6 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)^2} \quad (82)$$

$$+ \frac{C_1 C_3 q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1 C_7 q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH} \left(1 + K_{S_{AH/HSO_4^-}} [AH]_t^n\right)^2} + \frac{C_1 C_8}{A_{AH} \left(1 + K_{S_{AH}} [AH]_t^n\right)^2}$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial x_2} = -\frac{C_5 K a_{AH} [AH]_t^n}{A_{AH} [H^+]_t^{n^2}} - \frac{C_1 C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n} - \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{AH} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} \quad (83)$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial x_3} = -\frac{C_1 C_3 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2}} - \frac{C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2} \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} \quad (84)$$

$$\frac{\partial f_4}{\partial x_4} = \frac{C_1 C_3 [AH]_t^n}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{2C_1 C_2 C_6 [AH]_t^n q_{HSO_4^-}^n}{A_{AH} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n \left(1 + K_{S_{AH/SO_4^{2-}}} [AH]_t^n\right)} \quad (85)$$

$$+ \frac{C_1 C_7 [AH]_t^n}{A_{AH} \left(1 + K_{S_{AH/HSO_4^-}} [AH]_t^n\right)}$$

3.8 Limitation du temps de calcul

Les nombres d'itération permis pour déterminer le facteur F optimal et pour atteindre les 2 critères de convergence doivent être limités pour éviter des temps de calcul trop longs (à fixer par l'utilisateur). Si ces 2 critères ne sont pas atteints après le nombre limite d'itération permis, le pas de temps Δt peut être réduit d'un certain facteur, un nombre limité de fois (à fixer par l'utilisateur) pour favoriser la résolution numérique du système.

Si, malgré tout, les 2 critères de convergence ne sont toujours pas atteints, le programme garde la dernière solution calculée (la plus précise) et mémorise le fait qu'ils n'ont pas été atteints dans le réacteur **n** considéré et à l'instant **t** donné. Dans tous les cas, la valeur finale des 2 critères de convergences est systématiquement mémorisée afin de pouvoir contrôler la précision de la méthode numérique à la fin de la simulation.

3.9 Optimisation du temps de calcul

Pour minimiser le nombre de calculs, le résultat des opérations élémentaires présentes dans plusieurs équations sont enregistrés puis réutilisés afin d'éviter de faire plusieurs fois la même opération. De plus, pour diminuer le temps de calcul, l'utilisateur peut définir une concentration limite en acide organique à partir de laquelle le programme peut négliger leur présence. Le système à 4 équations discrétisés (éq. 29 à 32) à 4 inconnues est alors simplifié en un système à 3 équations discrétisés (éq. 86 à 88) à 3 inconnues, plus rapide à résoudre, correspondant aux bilans en sites cationiques, SO_4 et H :

$$f_1 \left(\begin{array}{c} [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}_t^n \end{array} \right) = \frac{2C_2 (q_{HSO_4^-}_t^n)^2}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{q_{HSO_4^-}_t^n}{q_{ei\ max}} - 1 = 0 \quad (86)$$

$$f_2 \left(\begin{array}{c} [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}_t^n \end{array} \right) = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + Ka_{HSO_4^-}) [HSO_4^-]_t^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^n} + \frac{C_1 C_2 (q_{HSO_4^-}_t^n)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1 q_{HSO_4^-}_t^n}{A_{SO_4}} - 1 = 0 \quad (87)$$

$$f_3 \left(\begin{array}{c} [H^+]_t^n \\ [HSO_4^-]_t^n \\ q_{HSO_4^-}_t^n \end{array} \right) = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + [HSO_4^-]_t^n) + C_1 q_{HSO_4^-}_t^n}{A_H} - 1 = 0 \quad (88)$$

Condition : $A_{AH} < limite$

6 inconnues simplifiées : $[AH]_t^n = [A^-]_t^n = q_{AH-SO_4}_t^n = q_{AH-HSO_4}_t^n = q_{AH}_t^n = q_{A^-}_t^n = 0$

La méthode itérative de Newton-Raphson est utilisée comme précédemment pour résoudre le système simplifié à 3 équations discrétisées (éq. 94). Il suffit de calculer les composantes de la matrice jacobienne (Jac_i) correspondante (éq. 95 à 103) à chaque itération i et de bien initialiser la méthode (\vec{X}_1) : initialisation à partir de la composition du réacteur **n** à l'instant **t-1**, ou à partir de la composition que le réacteur **n** aurait à l'instant **t** s'il y avait seulement équilibre acido-basique en phase mobile et aucun échange avec la phase stationnaire (éq. 104 à 106). Enfin, les 2 dernières inconnues, $[SO_4^{2-}]_t^n$ et $q_{SO_4^{2-}}^n$, sont déduites à partir des équations 2 (équilibre acido-basique) et 4 (équilibre d'échange d'ions).

$$\vec{X}_{i+1} = \vec{X}_i - Jac_i^{-1} \cdot \vec{f}(\vec{X}_i) \cdot F \quad (94)$$

$$\vec{X}_i = \begin{pmatrix} x_1 = [H^+]_t^n \\ x_2 = [HSO_4^-]_t^n \\ x_3 = q_{HSO_4^-}^n \end{pmatrix}_i \quad \vec{f}(\vec{X}_i) = \begin{pmatrix} f_1(x_1, x_2, x_3) \\ f_2(x_1, x_2, x_3) \\ f_3(x_1, x_2, x_3) \end{pmatrix}_i \quad Jac_i = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \frac{\partial f_1}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \frac{\partial f_2}{\partial x_3} \\ \frac{\partial f_3}{\partial x_1} & \frac{\partial f_3}{\partial x_2} & \frac{\partial f_3}{\partial x_3} \end{pmatrix}_i$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_1} = -\frac{2C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{q_{ei\ max} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n} \quad (95)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_2} = -\frac{2C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{q_{ei\ max} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2}} \quad (96)$$

$$\frac{\partial f_1}{\partial x_3} = \frac{4C_2 q_{HSO_4^-}^n}{q_{ei\ max} [HSO_4^-]_t^n [H^+]_t^n} + \frac{1}{q_{ei\ max}} \quad (97)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_1} = -\frac{C_5 K a_{HSO_4^-} [HSO_4^-]_t^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^{n^2}} - \frac{C_1 C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^{n^2} [HSO_4^-]_t^n} \quad (98)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_2} = \frac{C_5 ([H^+]_t^n + K a_{HSO_4^-})}{A_{SO_4} [H^+]_t^n} - \frac{C_1 C_2 \left(q_{HSO_4^-}^n\right)^2}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^{n^2}} \quad (99)$$

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_3} = \frac{2C_1 C_2 q_{HSO_4^-}^n}{A_{SO_4} [H^+]_t^n [HSO_4^-]_t^n} + \frac{C_1}{A_{SO_4}} \quad (100)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_1} = \frac{C_5}{A_H} \quad (101)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_2} = \frac{C_5}{A_H} \quad (102)$$

$$\frac{\partial f_3}{\partial x_3} = \frac{C_1}{A_H} \quad (103)$$

$$[H^+]_t^n = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \text{ ou } \frac{-b - \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

$$a = C_5$$

$$b = C_5 K a_{HSO_4^-} + A'_{SO_4} - A'_H$$

$$c = -A'_H K a_{HSO_4^-}$$
(104)

$$[HSO_4^-]_t^n = \frac{A'_{SO_4} [H^+]_t^n}{C_5 ([H^+]_t^n + K a_{HSO_4^-})} \quad (105)$$

$$q_{HSO_4^-}_t^n = q_{HSO_4^-}_{t-1}^n \quad (106)$$

Nomenclature

$[H^+]$	Concentration en ions H^+ en phase mobile ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$[HSO_4^-]$	Concentration en ions HSO_4^- en phase mobile ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$[SO_4^{2-}]$	Concentration en ions SO_4^{2-} dans la phase mobile ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$[AH]$	Concentration en acide organique moléculaire AH en phase mobile ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$[A^-]$	Concentration en acide organique dissocié A^- en phase mobile ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$q_{HSO_4^-}$	Concentration totale en ion HO_4^- , <u>libres ou liés à AH</u> , en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{SO_4^{2-}}$	Concentration totale en ion SO_4^{2-} , <u>libres ou liés à AH</u> , en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
q_{A^-}	Concentration en ions A^- en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{AH-HSO_4^-}$	Concentration en AH adsorbé sur HSO_4^- en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{AH-SO_4^{2-}}$	Concentration en AH adsorbé sur SO_4^{2-} en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
q_{AH}	Concentration en AH adsorbé sur la matrice polymère ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{HSO_4^-}^{libre}$	Concentration en site d'adsorption libre sur HSO_4^- en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{SO_4^{2-}}^{libre}$	Concentration en site d'adsorption libre sur SO_4^{2-} en phase stationnaire ($mol. L_{résine}^{-1}$)
q_{site}^{libre}	Concentration en site d'adsorption libre sur la matrice polymère ($mol. L_{résine}^{-1}$)
Ka_{AH/A^-}	Constante d'équilibre acido-basique du couple AH/A^- ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$Ka_{HSO_4^-/SO_4^{2-}}$	Constante d'équilibre acido-basique du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} ($mol. L_{solution}^{-1}$)
$Ke_{A^-/SO_4^{2-}}$	Constante d'échange d'ions entre A^- et SO_4^{2-} ($L_{solution} \cdot L_{résine}^{-1}$)
$Ke_{HSO_4^-/SO_4^{2-}}$	Constante d'échange d'ions entre HSO_4^- et SO_4^{2-} ($L_{solution} \cdot L_{résine}^{-1}$)
Ke_{A^-/HSO_4^-}	Constante d'échange d'ions entre A^- et HSO_4^- (—)
$k_{X/OH}$	Coefficient de sélectivité de la résine entre l'anion X^- et l'anion hydroxyde HO^- (—)
Ks_{AH/HSO_4^-}	Constante d'adsorption de AH sur HSO_4^- ($L_{solution} \cdot mol^{-1}$)
$Ks_{AH/SO_4^{2-}}$	Constante d'adsorption de AH sur SO_4^{2-} ($L_{solution} \cdot mol^{-1}$)
Ks_{AH}	Constante d'adsorption de AH sur les sites de la matrice polymère ($L_{solution} \cdot mol^{-1}$)
$q_{ei\ max}$	Nombre total de sites d'échange d'ions RMe_3N^+ sur la résine ($mol. L_{résine}^{-1}$)
$q_{s\ max}$	Nombre total de sites d'adsorption sur la matrice polymère ($mol. L_{résine}^{-1}$)

x	Nombre de contre-anions HSO_4^- « occupés » par une molécule d'acide organique(–)
y	Nombre de contre-anions SO_4^{2-} « occupés » par une molécule d'acide organique(–)
A_H	Quantité d'atome H présente en phase mobile <u>et stationnaire</u> dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
A_{SO_4}	Quantité de sulfates (HSO_4^- ou SO_4^{2-}) présente en phase mobile <u>et stationnaire</u> dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
A_{AH}	Quantité d'acide organique (AH ou A) présente en phase mobile <u>et stationnaire</u> dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
A'_H	Quantité d'atome H présente en phase mobile dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
A'_{SO_4}	Quantité de sulfates (HSO_4^- ou SO_4^{2-}) présente en phase mobile dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
A'_{AH}	Quantité d'acide organique (AH ou A) présente en phase mobile dans le réacteur n à l'instant t-1 et provenant du réacteur n-1 entre l'instant t-1 et t ($\text{mol. } L_{\text{solution}}^{-1}$)
ε	Porosité du lit de résine (–)
V_{col}	Volume de la colonne (L)
V	Volume d'un étage théorique (L)
N	Nombre d'étages théoriques(–)
Q	Débit d'alimentation ($L_{\text{solution}} \cdot s^{-1}$)
τ	Temps de passage de la phase mobile dans un étage théorique (s)
Δt	Pas de temps de la méthode numérique (s)
$V_{\text{éch}}$	Volume d'échantillon injecté (L)
$t_{\text{éch}}$	Durée d'injection de l'échantillon (s)
$V_{\text{élu}}$	Volume d'éluant injecté (L)
$t_{\text{élu}}$	Durée d'injection de l'éluant (s)

Structure du programme

Chargement des paramètres

1. Variables d'ajustement ($N, q_{ei\ max}, q_{s\ max}, Ke, Ks, x$ et y)
2. Conditions opératoires (V_{col}, Q, ε) et paramètres connus (Ka)
3. Composition de l'échantillon et de l'éluant ($pH, [A_{tot}], [SO_4\ tot]$)
4. Composition initiale dans la colonne ($pH, [A_{tot}], [SO_4\ tot]$)
5. Paramètres de la méthode numérique



Simulation de la chromatographie sur résine anionique

1. Calcul des constantes du modèle
2. Boucle sur l'instant t (jusqu'à la fin de l'élution quand $t = t_{éch} + t_{élu}$)
 - 2.1. Définition du pas de temps Δt (fixé par l'utilisateur)
 - 2.2. Diminution de Δt si problème de convergence
 - 2.3. Ajustement de Δt par rapport aux durées d'injection $t_{éch}$ et d'élution $t_{élu}$
 - 2.4. Calcul des variables du modèle uniquement fonction de Δt
 - 2.5. Définition de la composition de l'alimentation à l'instant t
 - 2.6. Boucle sur le réacteur n (jusqu'au dernier étage théorique)
 - 2.6.1. Initialisation de la méthode numérique (\vec{X}_1)
 - 2.6.2. Boucle sur i (itération jusqu'au respect des 2 critères de convergence)
 - 2.6.2.1. Calcul de la matrice jacobienne (Jac_i)
 - 2.6.2.2. Initialisation de F tel que toutes les composantes de \vec{X}_{i+1} soient > 0
 - 2.6.2.3. Boucle sur F (pour minimiser $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\|$ à chaque itération i)
 - Calcul de \vec{X}_{i+1}
 - Si initialement $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\| \geq \|\vec{f}(\vec{X}_i)\|$, diminution de F jusqu'à ce que $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\| < \|\vec{f}(\vec{X}_i)\|$
 - Sinon, augmentation de F tant que $\|\vec{f}(\vec{X}_{i+1})\|$ diminue et que les composantes de \vec{X}_{i+1} reste > 0
 - 2.6.2.4. Calcul des 2 critères de convergence
 - 2.6.3. Enregistrement de \vec{X}_{i+1} et contrôle du respect des critères de convergence
 - 2.6.4. Calcul des autres inconnues (composition complète du réacteur n à l'instant t)
 - 2.7. Mise à jour des graphiques représentant les profils de concentration dans la colonne à l'instant t
3. Création d'un graphique représentant les profils de concentration en sortie en fonction du temps

4 Confrontation aux résultats expérimentaux

4.1 Simulation des éluions simples avec seulement un mécanisme d'adsorption de type Langmuir et les données des isothermes expérimentales

Dans un premier temps, la chromatographie sur résine anionique forte a été simulée en tenant compte seulement d'un mécanisme d'adsorption de type Langmuir sur la matrice polymère avec les coefficients des isothermes déterminées expérimentalement par analyse frontale (Tableau 1).

Tableau 1 - Capacités de rétention q_{max} et constantes de rétention K_{AH} d'une résine anionique forte à 60°C déterminées expérimentalement pour 3 acides organiques (isothermes de type Langmuir)

	q_{max}	K_{AH}
	$mol. L_{résine}^{-1}$	$10^{-1} L_{solution} \cdot mol^{-1}$
Acide lactique	6.8 ± 2.6	1.4 ± 0.5
Acide succinique	2.7 ± 0.9	7.2 ± 2.5
Acide citrique	2.5 ± 0.2	9.0 ± 1.7

Le Tableau 2 donne la valeur fixée des différentes variables d'ajustements pour les différents acides organiques dans la simulation. Dans ce cas, seuls les paramètres en vert ont une influence sur le profil d'élution de l'acide organique.

Les coefficients de sélectivité de la résine $k_{X/OH}$ pour les anions HSO_4^- ou SO_4^{2-} proviennent des données de la compagnie Dow pour les résines anioniques forte de type I (résine styrène-divinylbenzène avec groupements ammonium quaternaire) similaires à celles qui ont été étudiées. Par contre, le coefficient de sélectivité de la résine pour la forme dissociée A^- de l'acide organique a été fixé à zéro, afin de ne pas tenir compte de sa rétention par échange d'ions.

Le nombre d'étages théoriques N de la colonne a été fixé à 300 pour les 3 acides organiques. C'est la valeur estimée expérimentalement pour l'acide lactique, qui est le seul à avoir un profil relativement symétrique, permettant de caractériser la dispersion axiale.

Tableau 2 - Paramètres de la simulation de l'élution simple de l'acide lactique, succinique et citrique en solution pure à 60 g.L⁻¹ avec les coefficients déterminés expérimentalement dans le cas d'un simple mécanisme d'adsorption de type Langmuir

		Acide lactique	Acide succinique	Acide citrique
<i>N</i>	—	300	300	300
<i>q_{ei max}</i>	<i>mol. L_{résine}⁻¹</i>	2,4	2,4	2,4
<i>q_{s max}</i>	<i>mol. L_{résine}⁻¹</i>	6,8	2,7	2,5
<i>k_{A/OH}</i>	—	0	0	0
<i>k_{HSO₄/OH}</i>	—	85	85	85
<i>k_{SO₄/OH}</i>	<i>L_{résine} · L_{solution}⁻¹</i>	150	150	150
<i>K_{SAH/HSO₄⁻}</i>	<i>L_{solution} · mol⁻¹</i>	0	0	0
<i>K_{SAH/SO₄²⁻}</i>	<i>L_{solution} · mol⁻¹</i>	0	0	0
<i>K_{SAH}</i>	<i>L_{solution} · mol⁻¹</i>	0,14	0,72	0,90
<i>x</i>	—	1	1	1
<i>y</i>	—	1	1	1

La capacité d'adsorption $q_{s \max}$ de l'acide organique AH sous forme moléculaire sur la matrice polymère et la constante d'adsorption K_{SAH} correspondantes ont été définies respectivement à partir des coefficients des isothermes (de type Langmuir) déterminées expérimentalement (q_{\max} et K_{AH}). Les constantes d'adsorption K_{SAH/HSO_4^-} et $K_{SAH/SO_4^{2-}}$ ont été fixées à 0 afin de simuler une adsorption seulement sur 1 type de site (matrice polymère).

Enfin, la capacité d'échange d'ions $q_{ei \max}$ de la résine est fournie par le fabricant. Elle est environ égale à 1,35 mol. L_{lit}⁻¹, ce qui représente environ 2,4 mol. L_{résine}⁻¹.

Les éluions simples à reproduire par simulation ont été réalisées au laboratoire sur des solutions pures d'acide organique à 60 g.L⁻¹ à pH 1,4. La charge injectée est de 0,05 BV. L'éluant est une solution d'acide sulfurique à 2,5 g/L. La température est de 60 °C et la vitesse d'élution de 0,5 BV/h.

Pour l'acide lactique, cette simulation donne des résultats assez proches de ceux obtenus expérimentalement (Figure 1). Le pic réel sort juste un peu plus tôt et il présente une dispersion similaire. Une faible diminution de la constante d'adsorption K_{SAH} devrait donc permettre de mieux faire correspondre la simulation.

Un mécanisme de rétention de type Langmuir à un seul type de site permet ainsi de bien décrire le transfert de l'acide lactique au sein du lit de résine.

Pour l'acide succinique, la simulation donne un pic qui sort nettement plus tôt et qui est moins dispersé. Il en va de même pour l'acide citrique avec une différence encore plus marquée. Un simple mécanisme de rétention de type Langmuir avec les données des isothermes n'est donc pas suffisant pour décrire le transfert de ces deux acides au sein de la colonne de chromatographie. Il semble qu'un autre mécanisme de rétention entre en jeu. Ce dernier serait à l'origine des trainées observées sur leur profil d'élution.

4.2 Simulation des éluions simples avec seulement un mécanisme d'adsorption de type Langmuir après optimisation des variables d'ajustement

Un simple mécanisme de type Langmuir semble insuffisant pour expliquer les profils d'élution obtenus avec les acides succinique et citrique. Pour vérifier cela, nous avons recherché la valeur des coefficients N , $q_{s\max}$ et Ks_{AH} qu'il faudrait pour faire correspondre ce modèle aux points expérimentaux (Tableau 3).

Tableau 3 - Paramètres de la simulation de l'élution simple de l'acide lactique, succinique et citrique en solution pure à 60 g.L⁻¹ dans le cas d'un simple mécanisme d'adsorption de type Langmuir avec optimisation des coefficients N , $q_{s\max}$ et Ks_{AH} (valeur expérimentale entre parenthèses)

		Acide lactique	Acide succinique	Acide citrique
N	—	300 (300)	250 (300)	225 (300)
$q_{ei\max}$	$mol.L_{résine}^{-1}$	2,4	2,4	2,4
$q_{s\max}$	$mol.L_{résine}^{-1}$	4,8 (6,8)	1,4 (2,7)	0,8 (2,5)
$k_{A/OH}$	—	0	0	0
$k_{HSO_4/OH}$	—	85	85	85
$k_{SO_4/OH}$	$L_{résine}.L_{solution}^{-1}$	150	150	150
Ks_{AH/HSO_4^-}	$L_{solution}.mol^{-1}$	0	0	0
$Ks_{AH/SO_4^{2-}}$	$L_{solution}.mol^{-1}$	0	0	0
Ks_{AH}	$L_{solution}.mol^{-1}$	0,19 (0,14)	1,8 (0,72)	5,4 (0,90)
x	—	1	1	1
y	—	1	1	1

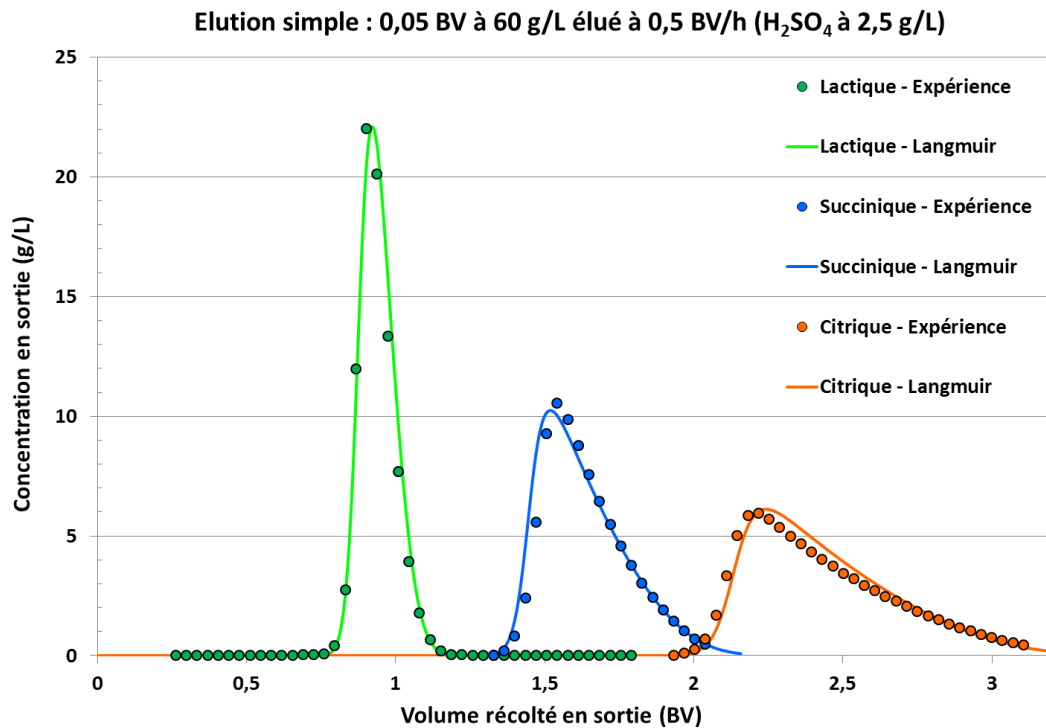


Figure 5 - Comparaison des résultats expérimentaux avec ceux de la simulation avec rétention seulement par adsorption de type Langmuir et utilisation des coefficients optimisés N , $q_{s\ max}$ et Ks_{AH}

La Figure 5 met en évidence qu'il est possible de faire correspondre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par simulation avec un simple mécanisme de rétention de type Langmuir. Cependant, en fonction des acides, la valeur des coefficients optimisés N , $q_{s\ max}$ et Ks_{AH} peut ne plus avoir de signification physique.

Pour l'acide lactique, ces 3 paramètres ont été peu modifiés par rapport aux valeurs obtenus expérimentalement. **Les valeurs optimisées de $q_{s\ max}$ et Ks_{AH} sont comprises dans l'intervalle de confiance des valeurs expérimentales.** Cela permet de vérifier qu'un simple mécanisme de type Langmuir est suffisant pour modéliser l'élution simple de l'acide lactique à travers un lit de résines anioniques fortes.

Pour les acides succinique et citrique, il a été nécessaire de légèrement diminuer le nombre d'étages théoriques N , cependant il a fallu fortement diminuer la capacité d'adsorption $q_{s\ max}$ de la résine et augmenter la constante d'adsorption Ks_{AH} par rapport aux valeurs expérimentales. C'est avec l'acide citrique que l'écart est le plus marqué. Les valeurs optimisées de $q_{s\ max}$ et Ks_{AH} n'ont ainsi plus aucun lien avec celles déterminées expérimentalement et l'on peut s'interroger sur leur sens physique.

Cela confirme qu'un simple mécanisme de rétention de type Langmuir n'est pas suffisant pour décrire le transfert de ces deux acides au sein de la colonne de chromatographie. L'existence d'un autre mécanisme de rétention permettrait d'expliquer les écarts observés ainsi que la traînée sur leur profil d'élution.

4.3 Simulation d'une élution simple d'acide citrique avec adsorption et échange d'ions à partir des données expérimentales et de la littérature

Afin de montrer l'intérêt du modèle de rétention que nous avons développé, nous présentons seulement ici les résultats de la simulation de l'élution simple de l'acide citrique. En effet, ses profils d'élution sont le moins bien expliqué par un simple mécanisme de rétention de type Langmuir. L'étude approfondie du modèle développé, en utilisant l'ensemble des résultats expérimentaux acquis, sera présentée dans un prochain rapport.

Dans cet exemple, l'élution de l'acide citrique sur résine anionique a été simulée en tenant compte à la fois de la rétention par échange d'ions de forme dissociée sur les sites cationiques et par adsorption de la forme moléculaire sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} . Pour simplifier, l'adsorption sur la matrice polymère n'a pas été considérée pour le moment. Dans ce cas, seuls les paramètres en vert ont une influence sur le profil d'élution (Tableau 4).

Tableau 4 - Paramètres de la simulation de l'élution simple de l'acide citrique en solution pure à 60 g.L^{-1} avec rétention par adsorption de type Langmuir de la forme moléculaire AH sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} et par échange d'ions de la forme dissociée A^- sur les sites cationiques de la résine

N	—	250
$q_{ei \max}$	$\text{mol. L}_{\text{résine}}^{-1}$	2,4
$q_{s \max}$	$\text{mol. L}_{\text{résine}}^{-1}$	0
$k_{A/OH}$	—	200
$k_{\text{HSO}_4/OH}$	—	85
$k_{\text{SO}_4/OH}$	$L_{\text{résine}} \cdot L_{\text{solution}}^{-1}$	150
$K_{S_{AH}/\text{HSO}_4^-}$	$L_{\text{solution}} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,58
$K_{S_{AH}/\text{SO}_4^{2-}}$	$L_{\text{solution}} \cdot \text{mol}^{-1}$	0,58
$K_{S_{AH}}$	$L_{\text{solution}} \cdot \text{mol}^{-1}$	0
x	—	1
y	—	1

Dans un premier temps, on a supposé que l'adsorption est identique sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} : constantes d'adsorption égales ($K_{s_{AH/HSO_4^-}} = K_{s_{AH/SO_4^{2-}}}$) et un seul anion « occupé » par molécule d'acide organique ($x = y = 1$).

La capacité d'échange d'ions $q_{ei\ max}$ de la résine est fournie par le fabricant. Elle est environ égale à $1,35\ \text{mol.L}_{\text{lit}}^{-1}$, ce qui représente environ $2,4\ \text{mol.L}_{\text{résine}}^{-1}$. Pour définir les constantes d'échange d'ions, nous avons utilisé les coefficients de sélectivité $k_{X/OH}$ données par la société Dow pour ce type de résine (85 pour HSO_4^- , 150 pour SO_4^{2-} et 220 pour le citrate). Il n'est pas précisé s'il s'agit de citrate monovalent, divalent ou trivalent. Nous nous sommes quand même basés sur cette valeur car ce type de résine est généralement utilisé à des $\text{pH} < 3$ où la forme monovalente est prédominante. Cette dernière a été légèrement ajustée pour mieux faire correspondre le modèle et les points expérimentaux.

Les deux autres paramètres qui ont été ajustés pour mieux faire correspondre le modèle sont les constantes d'adsorption sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} , supposées égales, et le nombre d'étages théoriques N . Comme point de départ, nous avons une idée de leur ordre de grandeur à partir des résultats expérimentaux. D'une part, l'isotherme de type Langmuir obtenue avec l'acide citrique a permis d'estimer la constante globale de rétention K_{AH} ($0,9\ L_{\text{solution}}.\text{mol}^{-1}$ cf. Tableau 1). Nous nous attendions alors à ce que les constantes d'adsorption soit inférieures à K_{AH} , qui contient aussi la part due à l'échange d'ions. D'autre part, le nombre d'étages théoriques avec l'acide citrique devrait être proche de celui estimé expérimentalement avec l'acide lactique (300).

Les valeurs optimisées des paramètres sont rassemblées dans le Tableau 4. La Figure 6 permet de comparer le profil d'élution de l'acide citrique obtenu expérimentalement et celui obtenu par simulation avec le modèle que nous avons développé. On observe qu'il permet de bien expliquer le profil d'élution particulier de l'acide citrique (retard et trainée du pic) en ajustant les paramètres à des valeurs qui ont un sens physique :

- Les valeurs de $q_{ei\ max}$, $k_{HSO_4/OH}$ et $k_{SO_4/OH}$ proviennent des données « fournisseur ».
- La valeur de $k_{A/OH}$ a été légèrement diminuée par rapport à la valeur « fournisseur ».
- La valeur de N est proche de la valeur évaluée expérimentalement.
- La valeur de x et y signifie qu'une molécule adsorbée occupe un seul contre-anion.

- La valeur des constantes d'adsorption KS_{AH/HSO_4^-} et $KS_{AH/SO_4^{2-}}$ est comme prévu inférieure à celle de la constante globale de rétention K_{AH} , évaluée par la construction de l'isotherme de Langmuir.

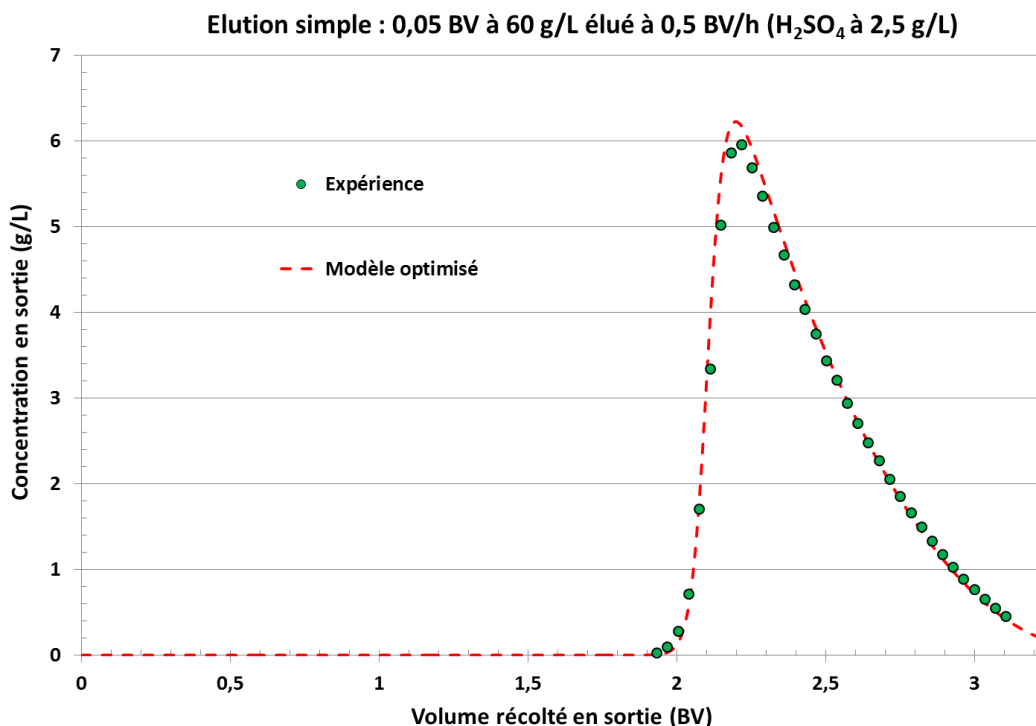


Figure 6 - Comparaison des résultats expérimentaux et de ceux obtenus par simulation avec rétention par adsorption de type Langmuir de la forme moléculaire AH sur les contre-anions HSO_4^- et SO_4^{2-} et par échange d'ions de la forme dissociée A^- sur les sites cationiques de la résine

5 Conclusion et perspectives

Le modèle proposé qui prend en compte à la fois l'adsorption de la forme moléculaire et l'échange d'ions de la forme dissociée, semble donc très prometteur pour expliquer les profils d'élution de certains acides organiques obtenus avec des résines anioniques fortes (acides succinique et citrique par exemple).

Il n'est pas nécessaire pour expliquer les profils d'élution de l'acide lactique qui semble être peu retenu par échange d'ions. En effet, sa forme dissociée, l'anion lactate, a une très faible affinité pour les sites cationiques des résines anioniques fortes. Un mécanisme de rétention de type Langmuir est ainsi suffisant.

Les hypothèses et la valeur des paramètres du modèle pourront être affinées par la simulation de toutes les expériences réalisées pendant la thèse de Claire-Line Blanc et des expériences qui pourront être faites en complément :

- Elutions simples à différentes concentrations
- Analyses frontales à différentes concentrations
- Expériences à différents pH et/ou concentration en HSO_4^- et SO_4^{2-}
- Elutions simples à différents débits (variation du nombre d'étages théoriques)

Cette étude constituera la 2^{ème} partie de ce travail de modélisation et ses résultats seront présentés dans le prochain rapport. Elle permettra de valider le modèle qui a été développé et d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de rétention des acides organiques par les résines anioniques fortes.

Ce travail permettra de prévoir de manière fiable la qualité d'une séparation, en réduisant le nombre d'expériences à réaliser. Il permettra également de mieux connaître l'influence des différents paramètres sur la séparation et ainsi de les optimiser plus facilement.

L'objectif final, quand le modèle sera suffisamment au point, est de l'adapter dans le cadre de la modélisation d'un fonctionnement en continu à lit mobile simulé (SMB, ISMB, SSMB). Cela constituera la 3^{ème} étape de ce travail qui vise à développer un outil de prévision et de dimensionnement de procédés de chromatographie à lit mobile simulé, à destination des professionnels, valable pour différents types de résine.