



Doctoral Thesis

Modelling and simulation of multicomponent nonlinear chromatography

Author(s):

Zenhäusern, Reto

Publication Date:

1993

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000904789> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

30. Aug. 1993

Diss. ETH No. 10168

Modelling and Simulation of Multicomponent Nonlinear Chromatography

A dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Technical Sciences

presented by
RETO ZENHÄUSERN
dipl. Chem. Ing. ETH
born February 23, 1963
citizen of Bürchen VS

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. D.W.T. Rippin, examiner
Prof. Dr. S. Hartland, co-examiner

1993



Abstract

Chromatography is being used increasingly for production scale separations. It can provide high selectivity while avoiding severe operating conditions which may be damaging to sensitive molecules. To support the design and optimal operation of such separations, available theoretical models must be more effectively applied. Efficient procedures have to be developed for characterization of the multicomponent mixtures.

The multicomponent equilibrium isotherm which describes the stationary phase concentrations as a function of the mobile phase concentrations exercises a dominant effect on chromatographic separation. Consequently it is one of the primary fields of investigation. Of special interest within this field of research are

- The dependence of the chromatographic peak shape on the governing equilibrium relationship
- The effect of interaction between the components due to competition for free adsorption sites
- The movement of the individual chromatographic peaks of the individual components with respect to time and distance

As a first step, simplified models provide valuable insights into the separation process. Starting with the theory of local equilibrium chromatography, a system of hyperbolic partial differential equations is obtained. Wave theory as presented by Courant and Friedrichs (1976) introduces the concepts of simple waves, shock waves, mixed shock, wave transmission and wave absorption in order to completely solve the system via

the method of characteristics in the concentration space (hodograph) or in the physical plane domain. However, until now these concepts have only been applied to multicomponent equilibrium systems with constant separation factors.

A numerical algorithm will be presented which in general is able to include any nonlinear multicomponent equilibrium isotherm that has no selectivity reversal in the composition region under investigation. The method is based on analysis of the eigenvalues and eigenvectors of the gradient matrix of the multicomponent equilibrium isotherm. The solution in concentration space is obtained by combined integration along the eigenvectors and analysis of this concentration path with respect to its physical relevance. The solution may then consist of a combination of continuous and discontinuous parts. Its corresponding image in the physical plane diagram is represented by wave trajectories. The slope of these trajectories, which actually represent reciprocal concentration velocities, are found to be directly proportional to the eigenvalue of the gradient matrix of the equilibrium isotherm.

A computer program has been developed allowing the investigation of various multicomponent equilibrium isotherms. The impact of three favorable multicomponent equilibrium isotherms on chromatographic separation is studied: The multicomponent Langmuir isotherm, a polynomial and an exponential extension of the multicomponent Langmuir isotherm. Case studies with variations of the equilibrium parameters are shown for each multicomponent isotherm. The concentration path in the hodograph space has been found to have a distinctive form for some multicomponent equilibrium isotherms.

Modelling and simulation of multicomponent chromatography may involve a considerable number of parameters associated with the equilibrium isotherm. Based on the local equilibrium theory of chromatography a method is proposed that allows fast parameter estimation from the results of chromatographic experiments. The method is demonstrated on an example with the multicomponent Langmuir system.

Zusammenfassung

Chromatographie als technisches Trennverfahren hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es können sehr hohe Selektivitäten erreicht werden unter gleichzeitiger Beibehaltung schonender Trennbedingungen, was besonders für empfindliche Substanzen von grosser Bedeutung ist. Um eine optimale Auslegung von Anlagen und Betriebsbedingungen zu erreichen, müssen theoretische Modelle effektiv eingesetzt und weiterentwickelt werden.

Die Gleichgewichtsisotherme eines Mehrkomponentensystems, welche die Feststoffkonzentrationen als Funktion der Flüssigkonzentrationen berechnet, übt einen entscheidenden Einfluss auf die chromatographische Trennung aus. Sie ist somit von zentraler Bedeutung in der präparativen Chromatographie. Folgenden Themen aus diesem Forschungsgebiet sind von speziellem Interesse

- Die Form der chromatographischen Banden in Abhängigkeit der jeweiligen Gleichgewichtsbeziehung
- Der Einfluss von Wechselwirkungen zwischen den Komponenten als Folge des Wettbewerbs um freie Adsorptionsplätze
- Die Bewegung der individuellen Chromatographiebanden in bezug auf Ort und Zeit

In einem ersten Schritt ermöglichen vereinfachte Modelle wertvolle Einsichten in den Trennprozess. Die im Folgenden verwendete lokale Gleichgewichtstheorie führt auf ein System von hyperbolischen partiellen Differentialgleichungen. Basierend auf der von Courant und Friedrichs (1976)

vorgeschlagenen Wellentheorie werden die Konzepte einfacher Wellen, Schockwellen, gemischter Schocks, Wellendurchdringung und Wellenabsorption eingeführt, um das System mit der Charakteristikenmethode im Konzentrationsraum (hodograph space) sowie in der physikalischen Ort-Zeit Ebene zu lösen. Bisher sind diese Konzepte allerdings nur auf Systeme mit konstanten Trennfaktoren angewandt worden.

Ein numerisches Verfahren wird vorgeschlagen, welches in der Lage ist, das System mit prinzipiell jeder nichtlinearen Gleichgewichtsisotherme zu lösen, wobei die Reihenfolge der Selektivitäten konstant bleibt. Die Methode basiert auf einer Eigenvektor-Eigenwert Analyse der Gradientenmatrix der multikomponenten Gleichgewichtsbeziehung. Die Lösung im Konzentrationsraum wird durch Kombination der Integration entlang den Eigenvektoren und der Analyse dieser Kurve auf ihre physikalische Relevanz hin erhalten. Die erhaltene physikalisch sinnvolle Lösung kann somit aus kontinuierlichen und diskontinuierlichen Teilen bestehen. Die entsprechende Abbildung im physikalischen Raum wird durch Wellentrajektorien dargestellt. Die Steigung dieser Trajektorien, welche reziproke Konzentrationsgeschwindigkeiten darstellen, sind proportional zu den Eigenwerten der Gradientenmatrix der Mehrkomponentenisothermen.

Ein Computerprogramm ist entwickelt worden, welches die Untersuchung verschiedener multikomponenter Gleichgewichtsisothermen ermöglicht. Der Einfluss von drei Mehrkomponentenisothermen auf die chromatographische Trennung wird untersucht: Die mehrkomponente Langmuir Isotherme sowie eine polynomische und eine exponentielle Erweiterung davon. Fallbeispiele mit unterschiedlichen Gleichgewichtsparametern werden für jede Isotherme präsentiert. Dem Kurvenverlauf im Konzentrationsraum kann dabei eine der drei vorgestellten Isothermen zugeordnet werden.

Modellierung und Simulation von Mehrkomponentenchromatographie kann eine beträchtliche Anzahl Parameter der Gleichgewichtsisotherme verlangen. Basierend auf der lokalen Gleichgewichtstheorie wird eine Methode vorgeschlagen, die mit Hilfe von chromatographischen Experimenten eine schnelle Parameterschätzung zulässt. Die Methode wird am Fall der mehrkomponenten Langmuir Isotherme demonstriert.