Bibliographie

(1) H. Small, T. S. Stevens et W. C. Bauman, *Analytical Chemistry*, 1975, **47**, n°11, 1801.

(2) A. Jardy et R. Rosset, *Analusis*, 1979, **7**, n° 6, 259.

(3) W. Reiman III et H. F. Walton, « Ion exchange in analytical chemistry », Pergamon Press éd., Elmsford, New-York (1970).

(4) « Standards methods for the examination of water and wastewater », 14e éd., Association Américaine pour la Santé Publique (1975).

(5) R. A. Wetzel, C. L. Anderson, H. Schleicher et G. D. Crook, *Analytical Chemistry*, 1979, **51**, 1532.

(6) L. Westwood et D. Schuetzle, Laboratoire de recherche de Ford, Communication personnelle.

(7) D. C. Bogen et al., « Baseline precipitation chemistry measurements by ion chromatography »; communication 361 à la Conférence de Pittsburgh sur la chimie analytique et la spectroscopie appliquée, Cleveland, Ohio (1978).

(8) T. S. Stevens et al., *Analytical Chemistry*, 1978, **H 9** (8), 1176.

(9) R. B. Zweidinger, S. B. Tejada, J. E. Sigsby, R. L. Bradow, « Application of ion chromatography to the analysis of ammonia and alkylamines in automobile exhaust » in « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).

(10) R. Steiber et R. M. Statnick, « Application of ion chromatography to stationary source of control device evaluation studies, in « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).

(11) J. D. Mulik, G. Tood, E. Estes, R. Puckett, E. Sawicki, « Ion chromatographic determination of atmospheric sulfur dioxide, in « Ion chromatographic analysis of environemental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan (1978).

(12) J. Menear, communication personnelle (1978).

(13) J. Mulik, R. Puckett, D. Williams et E. Sawicki, « Analysis of nitrate and sulfate in ambient aerosols », *Anal. Letters*, 1976, **9** (7), 653.

(14) J. Westwood et E. L. Stokes, « Analysis of azide in environmental samples by ion chromatography », soumis à la publication dans *Analytical Letters* (Juin 1978).

(15) D. Fratz, « Ion chromatographic analysis of environmental pollutants », Ann Arbor Science éd., Michigan, (1978), p. 169.

(16) Rapports d'applications de DIONEX Corporation, 1977, 1978, 1979.

La chromatographie gazeuse préparative industrielle : une réalité

par G. Chapelet Letourneux*, M.P. Pointet*, B. Roz** et G. Guiochon***

(Société Nationale Elf Aquitaine, BP 22, 69560 Saint-Symphorien d'Ozon, ** Société de Recherches et de Techniques Industrielles, Route de Guyancourt, 78530 Buc et *** École Polytechnique, Route de Saclay, 91128 Palaiseau Cedex.)*

La chromatographie gazeuse est maintenant une technique préparative industrielle au même titre que la distillation. La SNEA et la SRTI ont développé ce procédé qui est actuellement en opération aux U.S.A.

Avec cette technologie, il est désormais possible :

- de séparer des produits ayant des points d'ébullition rapprochés (en particulier des isomères structuraux).
- d'éliminer spécifiquement des impuretés
- de séparer des mélanges azéotropiques
- de séparer des substances thermiquement instables

Tous les grades de pureté peuvent être obtenus avec des rendements pouvant atteindre 98 %.

Au contraire des distillations sous-vide conventionnelles, la chromatographie gazeuse préparative industrielle (CGPI) est moins « énergivore » pour effectuer des séparations difficiles. Et, en raison du temps de séjour dans la colonne extrêmement faible par rapport à celui de la distillation (jusqu'à 30 fois plus faible), la CGPI permet le traitement de substances instables thermiquement.

L'extrapolation

La première expérience physico-chimique utilisant le principe de migration sélective a été signalée par Pline l'Ancien, il y a plus de 2 000 ans : il s'agissait de détecter la présence de sulfate ferreux en utilisant du papyrus imprégné d'un extrait de noix de galle.

Au début de ce siècle, la technique de séparation par adsorption différentielle sur alumine a été baptisée « Chromatographie » par Tswett qui séparaient des pigments, les produits à séparer étant élués par un liquide.

La technique se résume donc à avoir :

- une phase stable qui effectue la séparation
- une phase mobile qui entraîne les produits à séparer.

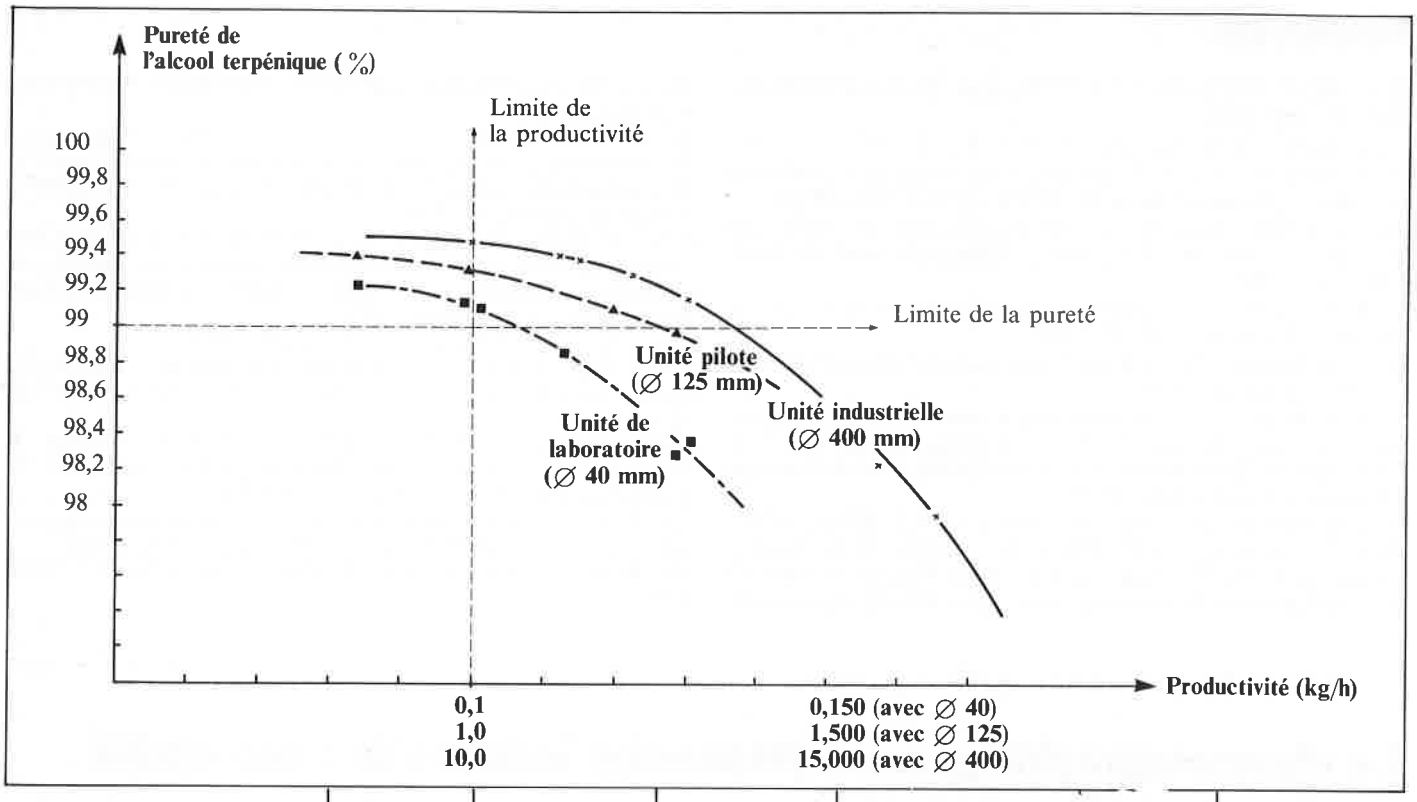
En 1952, l'idée d'utiliser un gaz comme phase mobile se développa ; ainsi naquit la chromatographie gaz-liquide qui constitua très rapidement un outil analytique très puissant et apparut, dès cette époque, comme une technologie qui pourrait être utilisée pour une séparation quantitative à l'échelle industrielle.

Cependant, toutes les tentatives d'extrapolation échouèrent sur le fait que lorsque l'on augmente le diamètre des colonnes de quelques mm, en utilisation analytique, à plusieurs centaines de mm pour des productions, l'efficacité de ces colonnes diminue considérablement.

A la suite d'études théoriques (en particulier dans le laboratoire du Pr Guiochon à l'École Polytechnique) et pratiques, la SNEA et la SRTI ont mis au point une méthode de remplissage des colonnes de fort diamètre grâce à laquelle c'est l'effet contraire qui est observé : l'efficacité des colonnes croît avec leur diamètre (Voir figure 1). Des colonnes ayant des efficacités de plus de 1 000 plateaux théoriques par mètre et des diamètres de 400 mm et plus ont ainsi été construites conduisant à des unités qui peuvent produire jusqu'à 300 t par an.

En octobre 1979, démarrait dans l'usine de la SCM-Glidden, à Jacksonville (USA), une unité de 100 t/an, équipée d'une colonne de 400 mm de diamètre qui dépassait les spécifications, tant en pureté qu'en productivité. Cette unité (photo), utilisée pour séparer des bases de parfumerie, est la première au monde. Au Centre de recherche Elf de Solaize*, deux autres unités fonctionnant sur le même principe sont utilisées pour effectuer des opérations de démonstration et des séparations à façon : l'une est équipée d'une colonne de 125 mm et l'autre d'une colonne de 200 mm de diamètre.

* Adresse : Centre de recherche Elf Solaize, F. 69360, Saint-Symphorien d'Ozon.



Conditions opératoires	Longueur colonne (m)	Température colonne (°C)	Vitesse gaz vecteur (cm/s)	Pressions (bar)		Débit gaz vecteur (m^3/h)
				Entrée colonne	Sortie colonne	
Unité de laboratoire (∅ 40 mm)	2	180	15	2,9	1,0	0,6
Unité pilote (∅ 125 mm)	1,5	180	15	2,4	1,0	6
Unité industrielle (∅ 400 mm)	1,5	180	15	2,35	1,0	66

(∅ = diamètre de la colonne)

Figure 1. Extrapolation de l'unité de laboratoire à l'unité industrielle

Programmation des opérations

Le procédé de CGPI est cyclique. Les opérations clés du procédé (Voir figure 2) :

- ouverture et fermeture de la vanne d'injection,
- ouverture et fermeture des vannes de sortie de colonne pour la collecte des effluents après séparation,

sont commandées par un programmateur mécanique, fonctionnant sur le principe du « timer » de la ménagère.

A des intervalles de temps définis et pendant un laps de temps défini, la charge liquide est mélangée au gaz vecteur dans le vaporiseur. Ce gaz, qui est généralement de l'hydrogène (mais ce peut-être de l'hélium) a été préchauffé. Un apport complémentaire de calories est effectué au niveau du vaporiseur dont la température optimale se situe aux environs des points d'ébulition des composés à séparer.

La charge est introduite, dans le vaporiseur, à une vitesse de l'ordre de 30 g/s pour une unité industrielle, la durée de l'injection étant comprise entre 10 et 30 secondes selon la difficulté de la séparation.

Chacun des composants du mélange à séparer, entraîné par le gaz vecteur (dont le débit est de l'ordre de 60 m^3/h dans une unité industrielle), se déplace dans la colonne à une vitesse différente selon son affinité pour la phase stationnaire liquide : les composants du

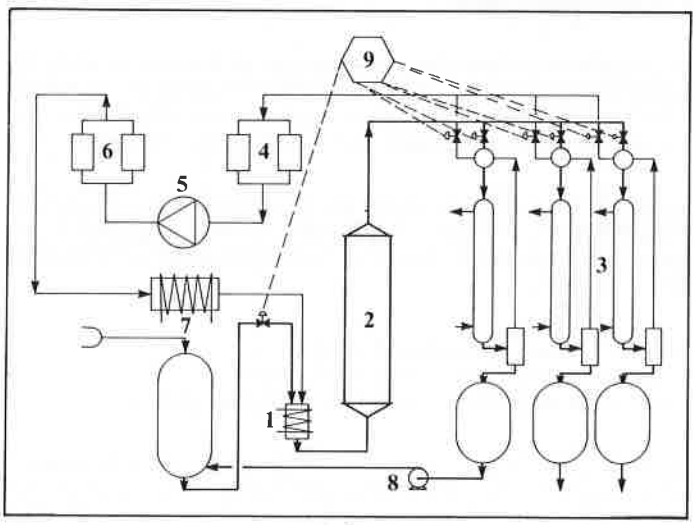
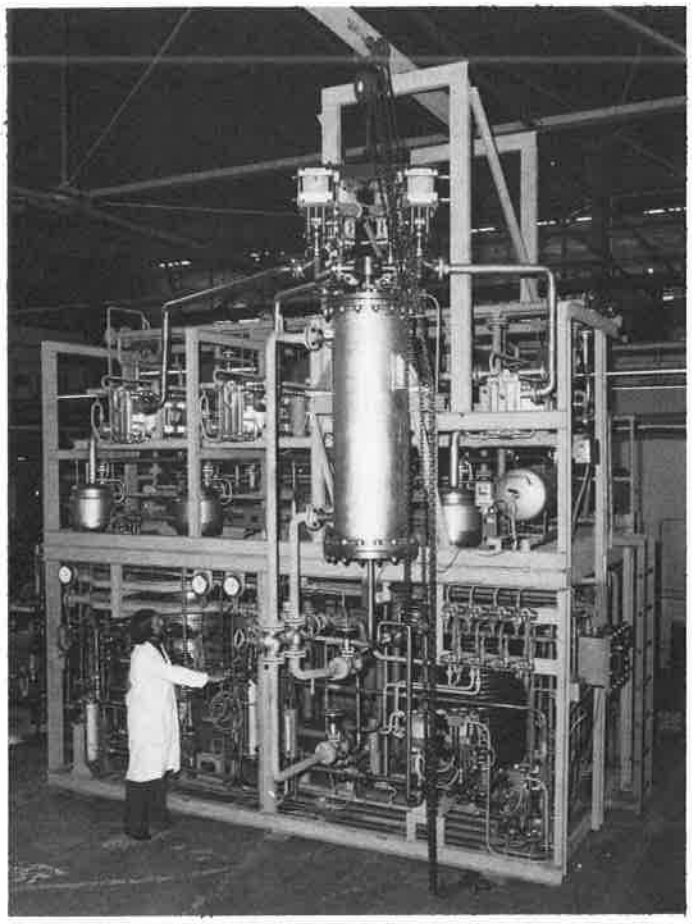


Figure 2. Schéma de principe

1 : vaporiseur. 2 : colonne chromatographique. 3 : système de piégeage. 4 : régénération du gaz vecteur. 5 : compresseur. 6 : désoxygénation du gaz vecteur. 7 : préchauffage du gaz vecteur. 8 : recyclage éventuel de la charge. 9 : automatisation : base de temps.



Efficacité de la colonne

La clé du procédé est la colonne qui est remplie de fines particules de silice ou de terres de diatomées (diamètre : environ 200 μ) imprégnées d'un polymère liquide qui constitue la phase stationnaire. Suivant les séparations désirées, différentes phases stationnaires peuvent être utilisées.

L'efficacité du procédé est directement liée à l'homogénéité de ce garnissage à l'intérieur de la colonne. Il faut, en particulier, interdire la création de chemins préférentiels. A cet effet, des chercheurs américains issus du MIT avaient recommandé, il y a une dizaine d'années, l'utilisation de colonnes munies de chicanes dont la mission était d'assurer un écoulement homogène du mélange gazeux. Mais l'expérience échoua : à mesure que l'on augmentait le diamètre de la colonne, son efficacité diminuait.

On sait qu'en chromatographie, l'efficacité est exprimée en hauteur équivalente à un plateau théorique (HETP) : plus faible est la HETP, plus efficace est la colonne.
Sur la figure 3, nous avons reporté l'influence des paramètres de remplissage d'une colonne sur son efficacité et nous comparons, sur la figure 4, les colonnes à chicanes à celles remplies selon la technique SNEA-SRTI. Cette dernière est remarquable par le fait qu'elle conduit à des domaines de HETP beaucoup plus faibles que toutes les autres, donc à des efficacités beaucoup plus élevées quel que soit le diamètre des colonnes, et quelles que soient les vitesses du gaz vecteur. Or, travailler à des vitesses de gaz vecteur élevées signifie obtenir des productivités importantes.

Applications

La CGPI permet des purifications estimées, jusqu'à ce jour, impossibles techniquement ou inabordables économiquement. En bien des occasions cette technique doit être préférée à la distillation fractionnée ou à la distillation extractive.

mélange apparaissent donc en sortie de colonne à des instants différents.

Le pouvoir séparateur exceptionnel de la CGPI vient du fait qu'elle met en jeu deux caractéristiques des molécules à séparer :
- leur polarité,
- leur masse moléculaire,

alors que la distillation ne met en jeu que la masse moléculaire.

A la sortie de la colonne, les différentes fractions sont dirigées vers des condenseurs individuels à l'aide de vannes appropriées. A noter que ces vannes, qui ont des temps d'ouverture et de fermeture voisins du dixième de seconde, un débit de fuite inférieur à 10^{-5} l/mn, qui doivent pouvoir opérer aussi bien à température ordinaire qu'à 300 °C et effectuent 300 000 manœuvres dans l'année, ont été l'objet d'une mise au point très soignée. Nous avons, en particulier, fait appel aux constructeurs de vannes pour les centrales nucléaires.

Par ailleurs, un système de condensation multi-étage a été développé pour éviter la formation de brouillard et avoir ainsi des rendements de condensation voisins de 98 %.

Enfin, une partie des produits condensés en fin de séquence est recyclée de manière à épuiser la charge au maximum.

En sortie de condenseur, le gaz vecteur est recyclé après avoir été comprimé, débarrassé des incondensés sur charbon actif, désoxygéné sur catalyseur et séché sur tamis moléculaire. Il revient ainsi parfaitement pur au préchauffeur et le cycle redémarre. Suivant la difficulté de séparation et les temps de retention relatifs des différents constituants, la durée du cycle est comprise entre 1 et 5 minutes.

Soulignons enfin que la SNEA et la SRTI ont développé une technique de fonctionnement sous-vide du procédé de chromatographie gazeuse qui permet le traitement, sans dégradation, de produits ayant un point d'ébullition élevé avec un rendement important.

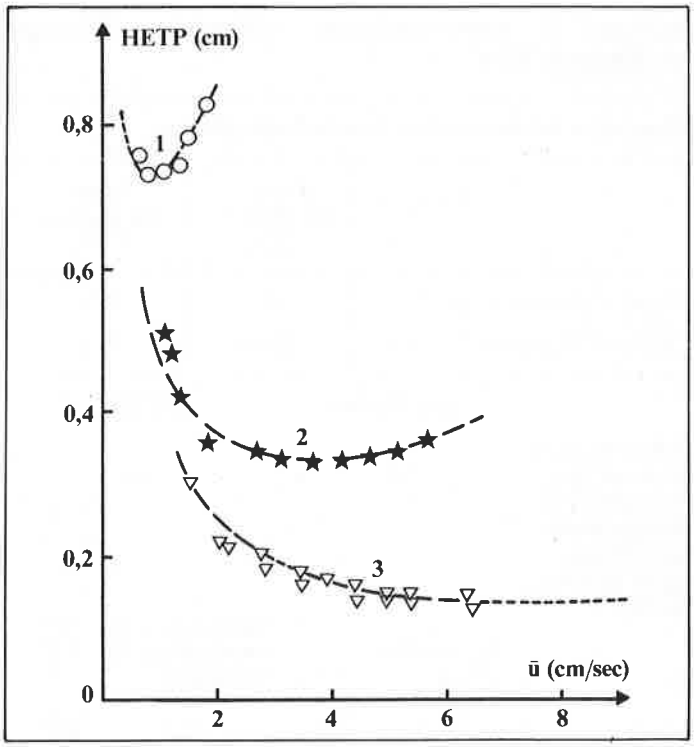


Figure 3. Influence de la méthode de tassement sur l'efficacité d'une colonne de 125 mm de diamètre, 1,5 m de longueur. Chromosorb P NAW 120-140 mesh imprégné à 20 % de squalane. Soluté isoprène. Température 35 °C.

1. garnissage par simple remplissage,
2. garnissage en présence de fortes vibrations,
3. garnissage en présence de vibrations et chocs contrôlés.

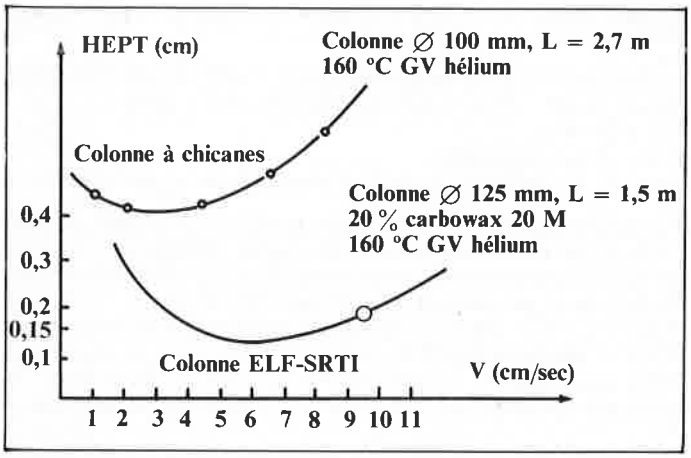


Figure 4. Comparaison des efficacités respectives des colonnes de diamètres voisins avec et sans géométrie interne. Cas de la séparation α/β pinènes.

Quand la séparation est relativement simple (volatilité relative, α, supérieure à 1,2), la distillation doit être retenue. En revanche, pour des volatilités relatives inférieures à 1,1, le taux de reflux des colonnes de distillation augmente très rapidement, entraînant des consommations d'énergie importantes et des risques de dégradation thermique des produits à séparer. Là se situe le domaine de la CGPI. A titre d'exemple, nous avons séparé, au cours d'une opération de travail à façon, deux isomères en série aromatique ayant un α de 1,016 : cette séparation nécessiterait, par distillation, 2 400 plateaux théoriques, soit une colonne à garnissage de 720 mètres.

La CGPI s'applique particulièrement à des produits ayant des points d'ébullition compris entre la température ambiante et 300 °C. Un large éventail de substances organiques a déjà été testé : paraffines (C_5 à C_{32}), oléfines, diènes, alcoylbenzènes, thiophènes, phénylamine, chloropyridines, phosphines... dans des domaines tels que les parfums et arômes, les intermédiaires de synthèse, en particulier pour la pharmacie...

Un autre intérêt de la CGPI est l'élimination sélective d'une ou de plusieurs impuretés d'un mélange complexe, même si la teneur de ces impuretés est très faible.
Les temps de séjour, très courts dans la colonne (de l'ordre de la minute), constituent un avantage important du procédé par rapport à la distillation où les temps de séjour peuvent être de l'ordre de 30 fois supérieurs : ceci permet le traitement de produits instables thermiquement. Pour ceux qui ne seraient pas dégradés en raison de taux de reflux importants, le tableau 1 montre que la CGPI conduit à de sérieuses économies d'énergie par rapport à la distillation.

Mentionnons que, contrairement à la distillation, la CGPI n'a aucune rétention et n'entraîne donc aucune perte de produit.

A la suite des premiers mois de fonctionnement, aux États-Unis, de l'unité industrielle, équipée d'une colonne de 400 mm, nous avons déterminé avec précision les coûts opératoires du procédé (voir tableau 2) : ils sont exprimés en dollars, car il s'agit de coûts vécus. Et leur compétitivité est certaine.

Tableau 1. Consommations comparées d'énergie distillation/CGPI

Séparation des bromo-2 et bromo-3-thiophènes :

	Charge (%)	Point d'ébullition (°C)	Pureté des effluents (%)
Bromo-2-thiophène	69,4	150	99,1
Bromo-3-thiophène	30,5	158	99,5

	Distillation		CGPI	
Efficacité requise				
Plateaux théo.	50		350	
Taux de reflux	15,4		-	
Énergie requise (en kcal par kg de produit purifié)				
			Compression H_2	231
	Préchauffage		Préchauffage H_2	122
	charge	71	Vaporisation	
	Rebouilleur	599		82
		670		435

Tableau 2. Coûts de traitement par CGPI

Sur la base de : unité 400, 8 000 h/an.

Coûts directs d'exploitation		Coût annuel (1 000 × USD)
Électricité	400 000 kWh (0,03 USD/kWh)	12
Main d'œuvre	1/3 opérateur (9,70 USD/h)	26
	285 000 ft³ (0,02 USD/ft³)	6
Entretien	5 % du coût de l'équipement	34
Régénération colonne	durée de vie : 16 000 h	18
	Total	96

Investissement	
Équipement	680 000 USD
Off-sites	136 000 USD
Démarrage	100 000 USD
	916 000 USD

Si l'on admet un amortissement linéaire sur 10 ans, l'impact sur le coût horaire sera de : 92 USD/h.
En supposant des productivités comprises entre 10 et 15 kg/h, on arrive à des **coûts de production** de :

	10 kg/h	15 kg/h
Coût direct d'exploitation (USD/kg)	1,2	0,8
Amortissements (USD/kg)	1,15	0,77
Total (USD/kg)	2,35	1,57

N.B. Ces chiffres ne sont donnés qu'à titre d'exemple pour une unité standard et des productivités classiques. Les redevances liées à la licence d'utilisation du procédé ne sont pas incluses.