

Progrès en séparation isotopique d'éléments légers

Yves Barré et Damian Axente

Summary Advances in isotope separation of light elements

Chemical processes of isotope separation based on different isotopic exchange reactions are presented. In case of ^{15}N and ^{13}C enrichment, studies are conducted to optimize operating conditions. In case of ^7Li enrichment by chromatography, crown ethers grafted on silica allow great improvements on the performance of this process.

Mots-clés Isotope stable, échange chimique, chromatographie.

Key-words Stable isotope, chemical exchange, chromatography.

Actuellement, seuls les procédés chimiques sont utilisés pour produire des isotopes légers avec des teneurs isotopiques importantes [1]. Les séparations isotopiques reposent sur des systèmes à l'équilibre (équilibre entre deux phases ou entre deux composés chimiques différents) qui sont, en théorie, d'autant plus favorables à la séparation des isotopes que ceux-ci sont plus légers.

Les propriétés de deux molécules isotopiques (qui ne diffèrent entre elles que par la masse atomique d'un de leurs éléments) présentent de légers écarts quantitatifs. En effet, le changement de masse atomique se traduit par une différence d'énergie de liaison dans la molécule [2].

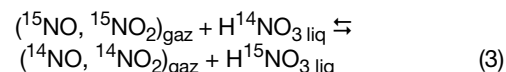
Ces différences de propriétés chimiques, appelées *effets isotopiques*, sont très faibles [3] et ne permettent donc qu'un enrichissement très faible en une seule étape. Pour aboutir à un enrichissement important, il est nécessaire de répéter la réaction d'échange isotopique un grand nombre de fois (cf. encadré).

Le CEA et l'INRDTIM ont une longue expérience dans la recherche et le développement de procédés de séparation isotopique ; nous ne présentons ici que les résultats les plus récents obtenus sur l'enrichissement du ^{15}N , ^{13}C , ^{10}B et ^7Li .

Enrichissement du ^{15}N par échange isotopique entre NO, NO₂ et HNO₃ sous pression

La méthode la plus utilisée pour l'enrichissement du ^{15}N (valeur de α la plus élevée des réactions connues) est la

réaction chimique d'échange isotopique entre les oxydes d'azote en phase gazeuse et l'acide nitrique en solution 10 M :



Le facteur élémentaire de séparation isotopique α a une valeur de 1,055 à 25 °C et à la pression atmosphérique [5]. A l'INRDTIM, une installation de production du ^{15}N enrichi à 99 % fonctionne selon cette réaction.

La distillation cryogénique de NO à - 152 °C, avec un facteur $\alpha = 1,027$, est utilisée aux États-Unis et en Géorgie pour la production du ^{15}N , malgré les difficultés pour opérer à cette température.

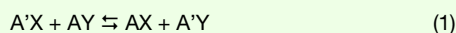
Des données cinétiques récentes [6-7] ont montré que la vitesse (R) d'échange $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ entre les phases gazeuse et liquide varie linéairement avec la pression du NO. En effet, il a été démontré une corrélation linéaire entre la concentration $[\text{N}_2\text{O}_3]$ dans la phase liquide et la pression du NO, l'équation cinétique étant :

$$R = k [\text{HNO}_3]^2 [\text{N}_2\text{O}_3]$$

Il est donc apparu important de déterminer dans quelle mesure les performances de séparation isotopique de ce procédé pouvaient être améliorées lorsque le transfert isotopique entre les deux phases augmente avec la pression du NO [8]. Une étude expérimentale a été réalisée afin de mesurer les variations d'enrichissement à différentes pressions.

Échange isotopique et séparation des isotopes

Considérons la réaction d'échange d'un isotope léger A' et d'un isotope lourd A entre deux molécules X et Y (ou entre deux phases X et Y) :



A l'équilibre, le facteur élémentaire de séparation isotopique α se définit à partir du rapport des richesses isotopiques (mesurées par spectrométrie de masse) dans chacune des deux molécules :

$$\alpha = \left(\frac{\text{A}}{\text{A}'}\right)_{\text{X}} / \left(\frac{\text{A}}{\text{A}'}\right)_{\text{Y}} \quad (2)$$

On définit le coefficient d'enrichissement $\varepsilon = \alpha - 1$, qui est au maximum égal à quelques %, sauf pour les isotopes de l'hydrogène où, par exemple, entre l'hydrogène gazeux et l'ammoniac liquide, α atteint des valeurs supérieures à 5 à des températures inférieures à - 25 °C.

Une installation de séparation isotopique se compose généralement

d'une colonne d'échange à contre courant avec des reflux aux extrémités de la colonne, permettant de multiplier et de cumuler les opérations élémentaires de partage et dont le principe présente de fortes analogies avec celui des colonnes à distillation fractionnée [4].

Pour une production donnée, le volume de l'installation est inversement proportionnel au carré du coefficient, ε^2 . Aussi, la plupart des installations utilisent des coefficients d'enrichissement $\varepsilon \geq 0,01$ car en dessous de cette valeur, les dimensions de l'installation deviennent rapidement importantes et les coûts de fonctionnement prohibitifs.

Le travail de séparation isotopique fourni pour atteindre une teneur enrichie donnée est d'autant plus grand que la teneur naturelle de l'isotope (N_0) est faible. Celui-ci est nettement plus important pour ^{15}N et ^{13}C que pour ^7Li et ^{10}B , leur teneur naturelle étant dans le sens croissant : ^{15}N ($N_0 = 0,366\%$), ^{13}C ($N_0 = 1,1\%$), ^{10}B ($N_0 = 19,9\%$), ^7Li ($N_0 = 92,5\%$).

Tableau I - Données expérimentales pour la séparation du ^{15}N sous pression.

n° exp.	débit HNO_3 10 M (mL/h)	débit spécifique HNO_3 10 M (mL/cm ² .min)	débit H_2O (mL/h)	pression (atm absolue)	teneur isotopique (% ^{15}N)	séparation globale (S_∞)	HEPT (cm)
1	240	1,57	80	1	1,338	3,665	4,13
2	380	2,49	100	1	1,024	2,80	5,20
3	480	3,14	150	1	0,919	2,52	5,79
4	360	2,36	110	1,5	1,470	4,02	3,85
5	480	3,14	145	1,8	1,320	3,61	4,17
6	600	3,93	200	2,5	1,007	2,76	5,27

Lorsque la colonne de séparation isotopique fonctionne sans alimentation ni production, l'enrichissement au sein de la colonne atteint un équilibre. La teneur isotopique du ^{15}N enrichi en bas de la colonne (N_b) est alors mesurée et nous permet de déterminer le facteur de séparation globale (S_∞) :

$$S_\infty = N_b/0,366 \quad (4)$$

où 0,366 est la teneur isotopique naturelle du ^{15}N de l'acide nitrique (% at. ^{15}N).

Soit la hauteur équivalente à un plateau théorique (HEPT), définie comme étant la hauteur de colonne telle que l'équilibre isotopique existe entre les deux flux sortant de cet intervalle ; la HEPT est représentative de la vitesse d'échange isotopique entre les deux phases et elle est calculée à partir des relations suivantes :

$$S_\infty = \alpha^n \quad (5)$$

et HEPT = H/n (6)

où H est la hauteur utile du garnissage (1 000 mm) et n, le nombre de plateaux théoriques de la colonne.

A la pression atmosphérique et pour un débit spécifique d'acide nitrique 10 M de 2,49 mL/cm².min, la HEPT a augmenté de 25 % par rapport à la valeur mesurée pour 1,57 mL/cm².min (tableau I).

A 1,5 atm (exp. 4) et pour 2,36 mL/cm².min, la HETP a diminué de 7 % par comparaison avec la valeur mesurée à la pression atmosphérique et pour un débit spécifique 1,5 fois moins grand (exp. 1).

La HEPT pour 3,14 mL/cm².min et 1,8 atm (exp. 5) est pratiquement égale à celle obtenue à la pression atmosphérique et ce pour un débit spécifique 2 fois moins grand (exp. 1).

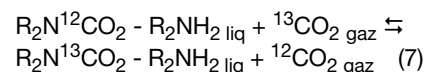
L'augmentation de la pression de NO dans l'installation améliore le transfert isotopique entre les deux phases qui circulent en contre-courant dans la colonne, en raison d'une cinétique d'échange isotopique qui augmente avec la pression. Une installation fonctionnant à la pression 1,8 atm (absolue) au lieu de la pression atmosphérique, devrait permettre de doubler le débit d'alimentation avec l'acide nitrique 10 M et doubler, de ce fait, la production de ^{15}N .

L'amélioration des performances de ce type de procédé est un point important dans le cadre des études de R & D sur les réacteurs nucléaires à caloporteur gaz avec un combustible nitrure d'uranium qui nécessite des quantités importantes de ^{15}N fortement enrichi.

Enrichissement du ^{13}C par échange isotopique entre CO_2 et carbamate en solvant organique

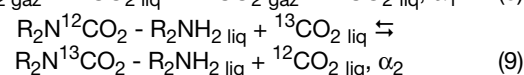
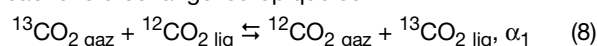
La méthode la plus utilisée pour enrichir le ^{13}C est la distillation cryogénique du CO à - 192 °C. Toutefois, la mise

en œuvre de la technologie cryogénique pour une unité de production de ^{13}C très enrichi n'est pas aisée. Aussi, des études sont menées à l'INRDTIM sur une autre réaction d'échange isotopique, qui présente la même valeur de α que la distillation du CO ($\alpha = 1,01$) mais à température ambiante, qui est la réaction d'échange entre du CO_2 gazeux et un carbamate d'amine secondaire en solvant organique [9] :



Des solutions de di-n-butylamine (DNBA) dans le méthanol ont été utilisées dans le présent travail.

Kitamoto et Takeshita [10] considèrent que le processus global comporte deux étapes : (1) la dissolution physique du CO_2 dans le méthanol et (2) le CO_2 dissous réagit avec l'amine pour donner l'acide carbamique qui forme le carbamate avec une autre molécule d'amine. Dans ce cas, les réactions d'échange isotopique sont :



où α_1 et α_2 sont les facteurs de séparation isotopique partiels.

Pour l'optimisation du processus d'enrichissement du ^{13}C , le facteur de séparation globale à l'équilibre (S_∞) et la HEPT ont été déterminés dans différentes conditions opératoires [11] et simulés pour des pressions supérieures à la pression atmosphérique en considérant les échanges isotopiques (8) et (9).

La variation de S_∞ pour des pressions comprises entre 0,1 et 0,9 MPa, obtenue avec le modèle en deux étapes, est présentée sur la figure 1.

Pour des pressions en CO_2 proches de la pression atmosphérique et une solution 2 M de DNBA/méthanol, la vitesse du transfert isotopique entre les deux phases est plus

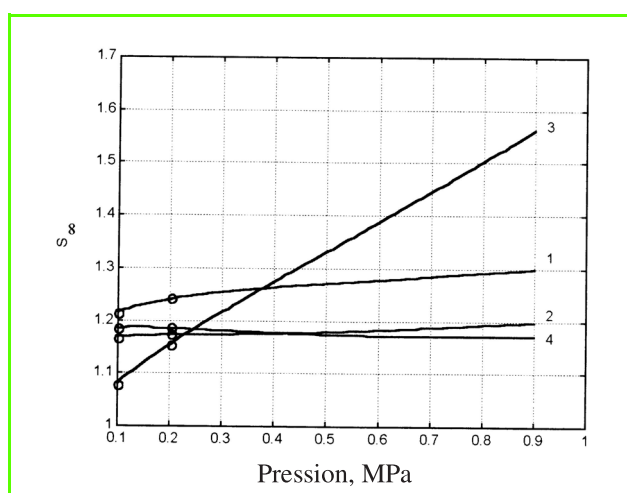


Figure 1 - Variation de la séparation isotopique pour différentes conditions en utilisant le modèle en deux étapes.

Données, dans l'ordre : température, concentration DNBA, débit solution. exp. 1 : 25 °C, 2 M, 200 mL/h ; exp. 2 : 25 °C, 1 M, 350 mL/h ; exp. 3 : 5 °C, 2 M, 350 mL/h ; exp. 4 : 25 °C, 2 M, 350 mL/h. Les cercles o sont les valeurs mesurées.

faible à 5 °C (exp. 3) qu'à 25 °C (exp. 4) et il en résulte une efficacité de séparation globale moindre à 5 °C.

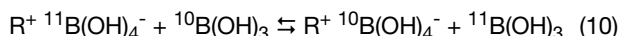
En revanche, lorsque la pression augmente, la quantité de CO₂ dissous dans l'amine s'accroît, et ce d'autant plus que la température est basse. A une pression de 0,9 MPa et à 5 °C, la vitesse de réaction est plus grande qu'à 25 °C et l'efficacité de séparation isotopique devient nettement plus importante.

Il faut signaler les résultats intéressants obtenus au CEA Saclay sur l'enrichissement du ¹³C par dissociation laser de la molécule de formaldéhyde (H₂CO) [12] et plus récemment, l'ouverture à Kaliningrad en Russie d'une usine de production de ¹³C (30 kg/an) par dissociation laser d'un fréon (CF₂HCl) [13].

Enrichissement du ¹⁰B par chromatographie d'échange d'ions

Les travaux du CEA et d'AREVA/COGEMA ont permis la réalisation d'une unité de production industrielle de bore 10 enrichi à 90 % par chromatographie d'échange d'ions. Ce procédé a remplacé celui basé sur un échange chimique impliquant le BF₃ qui est corrosif.

La séparation isotopique par chromatographie d'échange d'ions repose sur la réaction d'échange isotopique entre une résine échangeuse d'anions, contenant l'anion borate B(OH)₄⁻ et une solution aqueuse d'acide borique B(OH)₃ :



R⁺ est un site échangeur d'anions de la résine de type ammonium quaternaire.

L'expérience montre que α diminue de 1,018 à 1,009 lorsque la concentration en acide borique croît de 0,01 à 0,75 mol/L à température ambiante. A mesure que la concentration en acide borique augmente, il y a formation d'anions polyborates à l'intérieur de la résine qui affaiblissent l'effet isotopique [14]. Dans les conditions de fonctionnement du procédé, α vaut environ 1,01.

Pour obtenir des enrichissements importants, on utilise la méthode dite de « déplacement de bande » dans cinq colonnes connectées les unes aux autres en « carrousel ». Cette méthode permet de faire migrer une bande de bore indéfiniment dans cette série de colonnes sans aucune dilution, jusqu'à obtenir la teneur enrichie désirée [15].

Si l'on considère un plan perpendiculaire à l'axe d'une colonne et se déplaçant à la même vitesse que la bande, à tout instant ce plan est traversé par un flux montant de bore contenu dans la résine, et donc enrichi en ¹⁰B, et par un flux descendant et égal de bore contenu dans la solution, et donc appauvri en ¹⁰B.

Cet axe mobile lié au déplacement de la bande permet l'assimilation du procédé chromatographique à une colonne à distiller.

En régime de production, le ¹⁰B appauvri est soutiré au début de la bande, l'acide borique à une teneur naturelle est introduit en milieu de bande et le ¹⁰B enrichi est soutiré en fin de bande.

La chromatographie d'échange d'ions a l'avantage, non négligeable, d'être facilement et rapidement mise en œuvre.

Enrichissement du ⁷Li par chromatographie HPLC

AREVA/COGEMA a longtemps produit du lithium 7 enrichi à 99,9 % avec un procédé reposant sur une réaction

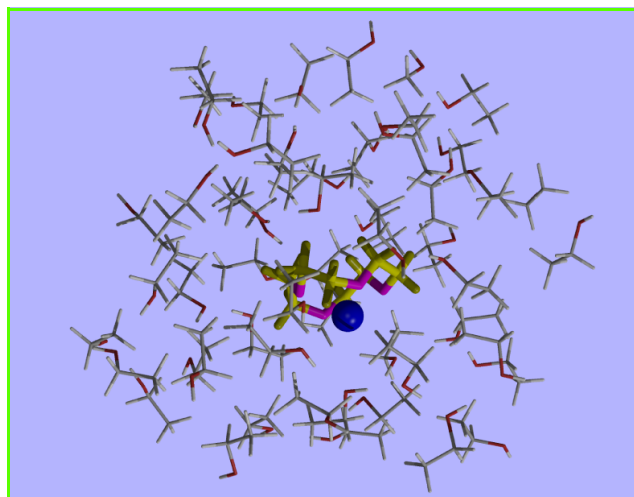
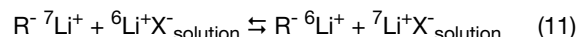


Figure 2 - Structure du complexe éther-couronne 12C4/Li⁺ dans un bain d'éthanol.

d'échange isotopique entre un amalgame de mercure et de lithium métal et une solution aqueuse de LiOH. Des études de R & D ont été menées au CEA pour mettre au point un nouveau procédé d'enrichissement du ⁷Li conforme aux nouvelles normes environnementales (sans mercure).

En prenant exemple sur le procédé de séparation isotopique du bore par chromatographie d'échange d'ions, les premières études ont concerné la réaction d'échange isotopique entre une résine échangeuse de cations classique et une solution d'un sel de lithium :



R⁻ est un site échangeur de cations de la résine et X⁻, un anion.

Les mesures de α réalisées sur plusieurs types de résines donnent, au mieux, une valeur de 1,003 ; soit une valeur trop faible qui conduit à une installation de grande taille et un temps très long, supérieur à un an, avant de pouvoir produire du ⁷Li à la teneur désirée [16].

Des progrès très importants ont été réalisés avec le développement en laboratoire d'un procédé chromatographique innovant de type HPLC. En particulier, une phase stationnaire spécifique à cette application a été mise au point : un ligand présentant une bonne sélectivité vis-à-vis des isotopes du lithium a été sélectionné puis greffé sur des billes de silices poreuses de fines granulométries.

Le choix du ligand s'est porté sur les éther-couronnes qui sont des polyéthers macrocycliques capables de complexer beaucoup plus sélectivement les alcalins que les résines échangeuses d'ions classiques (cf. figure 2). Pour certains de ces éther-couronnes, une valeur de α de 1,020 a été obtenue après greffage.

La nette amélioration de la valeur de α par rapport aux résines échangeuses d'ions ainsi que la bonne cinétique d'échange isotopique obtenue avec les billes de silice ont permis d'accroître fortement les performances de séparation isotopique : en partant d'une teneur naturelle de 92,5 % en ⁷Li, un enrichissement de 99,98 % a été obtenu en trois jours avec une installation très compacte (cf. figure 3).

Cette technique est aisément transposable à d'autres isotopes ioniques métalliques. En effet, l'essor de la chimie moléculaire ces dernières décennies, permet d'envisager la synthèse de macrocycles capables de complexer sélectivement un métal donné.

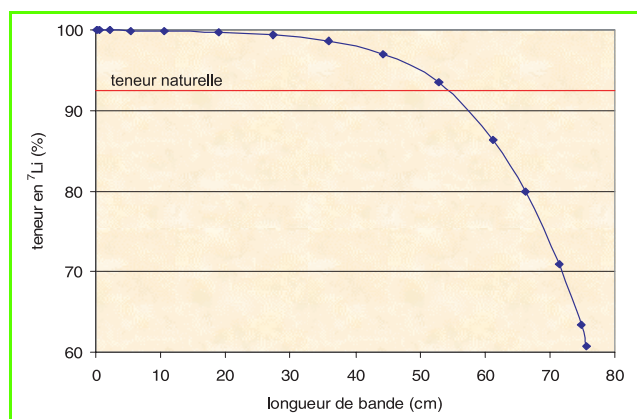


Figure 3 - Teneur isotopique obtenue par déplacement d'une bande de lithium sur un banc HPLC.

Il est à noter qu'une étude en modélisation moléculaire de la séparation isotopique du lithium par des éther-couronnes a été réalisée [17]. Elle a permis de mieux comprendre au niveau atomique les mécanismes responsables de l'effet isotopique et de retrouver par le calcul la valeur du facteur de séparation isotopique. La modélisation moléculaire sera un outil très utile pour aider au développement de nouveaux procédés de séparation isotopique par voie chimique.

Applications

Le ${}^7\text{Li}$ enrichi à 99,9 % et le ${}^{10}\text{B}$ enrichi à 90 % sont produits en quantités relativement importantes (quelques centaines de kg/an) pour leur utilisation dans les réacteurs nucléaires [18].

Le ${}^{10}\text{B}$ est employé comme agent neutrophage afin de contrôler la réactivité du cœur. On le trouve dans les barres de commande et en solution sous forme d'acide borique dans l'eau du circuit primaire des réacteurs à eau pressurisée.

Le ${}^7\text{Li}$, sous forme LiOH , est la base utilisée pour contrôler le pH du circuit primaire et le maintenir à une valeur de 6,8 à chaud (${}^7\text{Li}$ possède une très faible section efficace de capture neutronique). Il est à noter qu'il y aura une demande en quantité importante de ${}^6\text{Li}$ enrichi pour les futurs réacteurs à fusion.

Le marquage de molécules avec les isotopes ${}^{15}\text{N}$ et le ${}^{13}\text{C}$ (des atomes de carbone et d'azote situés dans des positions spécifiques sont remplacés par leur isotope) a ouvert la voie à de nouveaux modes de marquage alternatifs (ou complémentaires) aux marquages par isotopes radioactifs, dont l'utilisation est sévèrement réglementée. L'essor de la spectrométrie de masse et de la RMN – principaux moyens de détection et de mesure de ces molécules marquées – contribue largement à la diffusion des méthodes « isotopes stables » dans le domaine des sciences de la vie [19].

Les principaux domaines d'applications développés et maîtrisés sont essentiellement :

l'étude du devenir métabolique de nutriments en biologie humaine (par ex., l'étude faite au CEA Cadarache avec des pâtes marquées au ${}^{13}\text{C}$ [20]) ;

le diagnostic clinique de dysfonctionnements métaboliques ou la présence de bactéries par les tests respiratoires (ex. : la mise au point du diagnostic d'ulcères gastriques dus à *Helicobacter Pylori*, à l'aide d'urée marquée au ${}^{13}\text{C}$, a entraîné récemment une augmentation de la production du ${}^{13}\text{C}$ à plus de 100 kg/an).

Le ${}^{15}\text{N}$ est employé principalement en recherche agronomique pour étudier, par exemple, l'assimilation par les plantes d'engrais azotés.

Conclusions

Nul ne peut ignorer les apports fondamentaux des isotopes aux progrès scientifiques et, indirectement, à la technologie. L'utilisation « en masse » d'isotopes séparés proviendra essentiellement du développement et du perfectionnement des installations nucléaires.

Si la plupart des besoins de la recherche en isotopes stables sont difficilement planifiables compte tenu de la diversité des thèmes de recherche abordés, les isotopes des éléments légers (${}^{13}\text{C}$, ${}^{15}\text{N}$ et ${}^{18}\text{O}$) et des terres rares resteront demandés pour la recherche en physique nucléaire et en biologie. Il en est de même pour les isotopes destinés à la production des radiopharmaceutiques [21].

Cependant, les pays producteurs d'isotopes stables sont peu nombreux. La rigidité de l'appareil de production face à la fluctuation des demandes a souvent pour conséquence une indisponibilité de ces isotopes. Il est donc nécessaire de maintenir une R & D à un niveau suffisant pour développer des procédés de séparation isotopique plus performants que ceux existants afin de répondre aux demandes.

Références

- [1] Benedict M., Pigford D.M., Levy H.W., *Nuclear chemical engineering*, 2nd ed., Mc Graw Hill, New York, 1981.
- [2] Bigeleisen J., Mayer M.G., *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, p. 267.
- [3] Roth E., *Pure and Appl. Chem.*, 1997, 69(8), p. 1753.
- [4] Cohen K., *Theory of isotope separation as applied to the large scale production of ${}^{235}\text{U}$* , Mc Graw Hill, New York, 1951.
- [5] Spindel W., Taylor T.I., *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, p. 981.
- [6] Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1996, 207, p. 163.
- [7] Axente D., Abrudean M., Bâldea A., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, 222, p. 149.
- [8] Axente D., Bâldea A., Teacă C., Abrudean M., Horga R., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1999, 240, p. 987.
- [9] Dronca S., Axente D., Bâldea A., Teacă C., *Rev. Chim.*, 2000, 51, p. 65.
- [10] Kitamoto A., Takeshita K., *Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation and Chemical Exchange Uranium Enrichment*, 1992, Tokyo, Japan, T.I.T., p. 376.
- [11] Raica P., Axente D., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, 251(3), p. 443.
- [12] Mussillon T., thèse de doctorat, Paris XI-Orsay, 1998.
- [13] Baranov V.Y. et al., *Proc. of XII Intern. Symp. on lasers*, Portland, 1996, MD3.
- [14] Rossel R., *Bull. Soc. Chim.*, 1964, p. 607.
- [15] Caude M., Conrard P., thèses de doctorat, Paris VI, 1972.
- [16] Barré Y., thèse de doctorat, USTL, ENSC Montpellier, 1995.
- [17] Dehez F., thèse de doctorat, Nancy I, 2002.
- [18] Desmoulin P., *Les isotopes stables. Applications-production*, 1993, INSTN Saclay (éd. CEA), p. 117.
- [19] Létolle R., Mariotti A., *Isotopes stables : applications*, 1993, ADIT, Strasbourg.
- [20] *Défis du CEA*, 1996, 49, p. 19.
- [21] Soulié E., Couairon M., Laizier J., Alberman A., *Proceeding of the 1st Conference « Isotopic and molecular processes »*, 27-29 September 1999, Cluj-Napoca, Roumanie, p. 65.



Y. Barré

Yves Barré

est ingénieur de recherche au CEA Valrho*.

Damian Axente

dirige le Laboratoire de séparation isotopique et des composés marqués de l'INRDTIM en Roumanie**.



D. Axente

* CEA Valrho, DEN/DTE/STME/LPCM, BP 111, 26702 Pierrelatte Cedex.
E-mail : yves.barre@cea.fr

** Institut National de Recherche et Développement pour des Technologies Isotopiques et Moléculaires (INRDTIM), PO Box 700, 3400 Cluj-Napoca 5, Roumanie.
E-mail : axente@s6.itim-cj.ro