

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 82 09649

⑤ Procédé de fractionnement de mélanges par chromatographie d'élu-tion avec fluide en état supercri-tique et installation pour sa mise en œuvre.

⑤ Classification internationale (Int. Cl.³). B 01 D 15/08; C 07 C 15/24; C 10 G 25/00.

② Date de dépôt..... 3 juin 1982.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 9-12-1983.

⑦ Déposant : SOCIETE NATIONALE ELF-AQUITAINE. — FR.

⑦ Invention de : Michel Perrut.

⑦ Titulaire :

⑦ Mandataire : Marc-Roger Hirsch, conseil en brevets,
34, rue de Bassano, 75008 Paris.

1

PROCÉDE DE FRACTIONNEMENT DE MELANGES PAR
CHROMATOGRAPHIE D'ELUTION AVEC FLUIDE EN ETAT
SUPERCRIQUE ET INSTALLATION POUR SA MISE EN OEUVRE

5 La présente invention se rapporte à un procédé industriel de fractionnement de mélanges de préférence liquides, mais aussi solides ou gazeux par chromatographie d'éluion, l'éluant utilisé étant un fluide en état supercritique.

 On sait qu'un fluide en état supercritique, c'est-à-dire dans un
10 état caractérisé soit par une pression et une température supérieure à la pression et à la température critique pour un corps pur, soit par un point représentatif (pression, température) situé au-delà de l'enveloppe des points critiques représenté sur un diagramme (pression, température) pour un mélange, présente, pour de très nombreuses substances, un pou-
15 voir solvant très nettement supérieur à celui observé lorsque ce fluide est à l'état gazeux, même comprimé très fortement.

 Ces variations très importantes du pouvoir solvant sont d'ailleurs utilisées dans de nombreux procédés d'extraction et de fractionnement qui, dans leur mise en oeuvre, s'apparentent à l'extraction liquide-
20 liquide ou à l'extraction liquide-solide. L'un des avantages de ces procédés est notamment de permettre une séparation très aisée entre le solvant (fluide en état supercritique) et l'extrait, par simple détente.

 On a par ailleurs déjà utilisé ce pouvoir solvant élevé pour mettre en oeuvre des méthodes analytiques fondées sur la chromatographie
25 d'éluion, l'éluant étant un fluide en état supercritique; de cette manière, on a pu fractionner à des fins d'analyse des substances de masse moléculaire élevée, qui n'auraient pu être analysées par chromatographie en phase gazeuse, et cela avec des temps d'analyse beaucoup plus courts que ceux nécessaires à leur analyse par chromatographie en phase liquide.

30 Un objet de la présente invention est de permettre, à des fins de

production industrielle, le fractionnement de mélanges en leurs différentes fractions, en utilisant la chromatographie d'élution avec pour éluant un fluide en état supercritique.

Le procédé selon l'invention pour le fractionnement d'un mélange par chromatographie d'élution, l'éluant étant un fluide en état supercritique circulant en continu à débit constant à travers la colonne de chromatographie est caractérisé en ce que l'on injecte de manière périodique, en tête de la colonne, le mélange à fractionner, les fractions du mélange étant recueillies, détectées à la sortie de la colonne et dirigées sélectivement chacune vers un séparateur d'une batterie de séparateurs dans laquelle, par réchauffage et détente, l'éluant est séparé des constituants du mélange, lesdits constituants étant recueillis en pied des séparateurs et l'éluant en tête de ceux-ci, l'éluant recueilli étant purifié, remis en état supercritique et recyclé en tête de la colonne.

Le procédé est caractérisé en outre en ce que l'introduction des fractions du mélange dans les séparateurs est effectuée de manière cyclique, selon la périodicité de l'injection du mélange, celle-ci ayant lieu sous forme de créneaux périodiques.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en oeuvre du procédé précité, cette installation comprenant successivement une conduite d'amenée du mélange à fractionner; un injecteur; une colonne de fractionnement de mélange par chromatographie d'élution; un détecteur à la sortie duquel est raccordée une batterie de pièges, chacune des conduites d'entrée dans les pièges étant munie d'un échangeur de chaleur d'une vanne de commande et d'une vanne de détente; un module de recyclage d'éluant; des moyens de recyclage de l'éluant dans l'injecteur, où il se combine au mélange à fractionner.

L'invention a en outre pour objet, une application du procédé précité à la purification de mélanges d'hydrocarbures et notamment de naphtalène brut.

Les caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront mieux de la description suivante, donnée uniquement à titre d'exemple, en référence aux dessins annexés dans lesquels:

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation de fractionnement selon l'invention;
- la figure 2a est un diagramme donnant en ordonnées le débit du mélange à fractionner et en abscisse le temps;
- la figure 2b est un diagramme correspondant au précédent et donnant, en fonction du temps, le signal détecté en sortie de la colonne de chromatographie, les "pics" des différentes fractions du mélange initial.

Dans la forme de réalisation choisie et représentée à la figure 1, une installation de fractionnement selon l'invention comprend, une colonne de chromatographie 1 dont la sortie est reliée par une canalisation 2 à l'entrée d'un détecteur 3, à la sortie duquel est raccordée par une canalisation 5 une batterie de pièges 4 disposés en parallèle, l'entrée de chacun de ces pièges 4 étant munie d'une vanne de commande 6, suivie d'un échangeur de chaleur 7 et d'une vanne de détente (6'). La sortie de chacun des pièges est raccordée à un dispositif de purification sur lequel on reviendra ci-après (non représenté à la figure 1).

Un conduit de recyclage 8 raccorde en tête les pièges 4 à un module de recyclage d'éluant 9 dont la sortie est reliée par la canalisation 10 à un injecteur 11 qui comporte une entrée 12 en mélange à fractionner et une sortie reliée par une canalisation 13, à travers un échangeur de chaleur 14, à l'entrée de la colonne 1.

Le module de recyclage 9 comporte en outre une entrée 15 pour une alimentation régulée en éluant et une sortie de purge 16.

Des moyens, non représentés, assurent l'ouverture et la fermeture cyclique des vannes 6 en fonction de la périodicité des injections de mélange en 12 et des indications fournies par le détecteur 3.

Dans l'installation représentée, pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, l'éluant à l'état supercritique provenant du module de recyclage 9, balaie en continu, à débit maintenu constant, la colonne de chromatographie 1, après avoir reçu dans l'injecteur 11, des injections en 12 du mélange à fractionner, généralement sous forme liquide.

Pour une meilleure dispersion du mélange dans l'éluant, on prévoit avantageusement un mélangeur statique au niveau de l'injecteur 11. On ajuste la température du fluide (éluant plus mélange) à la valeur souhaitée au moyen de l'échangeur de chaleur 14, puis ce fluide est introduit dans la colonne 1, maintenue adiabatique.

De préférence, la colonne de chromatographie est constituée d'un tube cylindrique rempli d'un garnissage granulaire formé soit par un solide poreux adsorbant présentant un comportement sélectif vis-à-vis des constituants du mélange à séparer, soit par un solide poreux inerte qu'on a préalablement imprégné d'un liquide de masse moléculaire élevée présentant aussi un comportement sélectif vis-à-vis du mélange à séparer.

Selon le principe de la chromatographie d'élution, les différents constituants du mélange vont se déplacer à des vitesses différentes au sein de la colonne du fait de leur différence d'affinité avec la phase stationnaire (adsorbant ou phase imprégnée).

5 De la sorte, à la sortie de la colonne, on peut obtenir des "pics" séparés dans le temps de chacun des constituants, comme on peut le constater à partir des indications fournies par le détecteur 3. La nature de ce dernier dépend des produits utilisés: spectrophotomètre, ionisation de flamme, catharomètre, mesure de la constante diélectrique.

10 Ainsi, on peut réaliser l'injection du mélange à fractionner sous forme de créneaux, pendant un temps t_1 , avec une périodicité, ou temps de cycle t_c . (figure 2a, donnant le débit du mélange D en fonction du temps t).

15 A la sortie de la colonne, on retrouve les pics correspondant à chacun des constituants, avec une même périodicité t_c ; ces pics caractérisent les différentes fractions du mélange, F_1 , F_2 , .. (figure 2b).

20 Ces fractions sont très simplement collectées sélectivement dans les pièges 4 par un mouvement cyclique des vannes 6 commandant l'entrée de ceux-ci, sous le contrôle des indications du détecteur 3, avec la périodicité t_c .

25 Les pièges 4 sont avantageusement de simples séparateurs gaz-liquide. En effet, la séparation de l'éluant et des fractions de mélange initial ainsi collectées est extrêmement simple: il suffit d'effectuer un léger réchauffage dans les échangeurs 7 et d'une simple détente dans les vannes(6) pour que le fluide en état supercritique soit porté dans un état où sa masse volumique est beaucoup plus faible que précédemment et qu'ainsi la solubilité des fractions du mélange initial soit très fortement abaissée. L'éluant sort ainsi en tête des séparateurs 4, par la canalisation 8 en emportant seulement de très faibles quantités des produits, la majeure partie de ceux-ci étant évacuée en pied des séparateurs en 17.

35 L'éluant sortant en tête des pièges 4 qui se présente à l'état gazeux, doit être reconditionné avant d'être recyclé à l'état supercritique ou liquide subcritique avec une pureté compatible à sa réutilisation comme éluant pour un nouveau cycle.

Il contient encore une faible partie des composants du mélange et on doit donc le purifier si on souhaite le recycler pour diminuer la consommation d'éluant et donc les frais opératoires. Pour cela, on pourra dans de très nombreuses applications utiliser un lit adsorbant qui captera sélectivement les impuretés contenues dans le fluide (charbon actif, 5 tamis moléculaire, etc...); on utilisera classiquement plusieurs lits adsorbants dont au moins un sera utilisé à chaque instant pour purifier l'éluant pendant que les autres seront en phase de régénération selon la procédure habituellement utilisée avec ce type d'appareils. Le gaz purifié 10 pourra alors être traité de deux façons différentes avant recyclage:

- soit comprimé à l'état gazeux à la pression souhaitée pour le recyclage et refroidi dans un échangeur de chaleur à la température souhaitée pour le recyclage;
- soit condensé à l'état liquide à la pression de sortie du lit adsorbant, comprimé grâce à une pompe à la pression souhaitée puis légèrement réchauffé avant l'injection en 11 ou uniquement après l'injection dans l'échangeur 14 afin d'obtenir à l'entrée de la colonne 1 la pression et la température souhaitées.

Dans certaines applications, on pourra inclure dans le module de recyclage 9 un lit desséchant (tamis moléculaire par exemple) si la 20 colonne de chromatographie ou/et le mélange à séparer risque(nt) d'être altéré(s) par la présence d'eau dans l'éluant; si l'éluant est un combustible il peut être nécessaire d'inclure un réacteur de désoxygénation catalytique afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans l'éluant recyclé 25 par combustion avec l'éluant. Le lit desséchant et le réacteur de désoxygénation catalytique seront de préférence disposés après le compresseur ou la pompe du module de recyclage. Si les deux sont nécessaires, le lit desséchant sera toujours placé en aval du réacteur de désoxygénation.

Dans la plupart des applications, il sera nécessaire de prévoir 30 des réservoirs tampons de gaz issu des pièges de gaz comprimé ou de liquide subcritique après compression afin de permettre une bonne régulation du débit de l'éluant.

Afin d'éliminer l'accumulation de substances inertes présentes dans le circuit au démarrage et injectées avec le mélange, on purge en 35 continu un faible débit en 16 tout en maintenant la quantité d'éluant présent dans le circuit par une alimentation régulée d'éluant en 15.

A titre indicatif, la température d'entrée du mélange dans la colonne peut être avantageusement choisie entre T_c et $1,2 T_c$ si T_c est

la température critique de l'éluant (et même dans bien des cas entre T_c et $1,05 T_c$); la pression d'entrée du mélange doit être supérieure à la pression critique P_c de l'éluant et peut être avantageusement fixée entre $1,05 P_c$ et $2 P_c$ (et dans certains cas particuliers elle peut atteindre 3 P_c); la pression dans les pièges est par contre inférieure à la pression critique P_c de l'éluant et peut être choisie entre $0,5$ et $0,95 P_c$ et avantageusement entre $0,8$ et $0,9 P_c$ afin de limiter le coût de la recompression sans diminuer trop le rendement de piègeage.

On comprend immédiatement les avantages déterminants de ce procédé par rapport aux procédés de chromatographie préparative en phase gazeuse et en phase liquide:

- la température utilisée pour le fractionnement peut être très notablement plus basse qu'en chromatographie en phase gazeuse du fait de la haute solubilité des composants du mélange dans le fluide en état supercritique et du fait qu'on n'a donc pas à vaporiser ce mélange; on lève ainsi les obstacles majeurs liés à la fragilité des molécules et à la stabilité des phases stationnaires (surtout les phases polaires);
- la séparation éluant-fraction est beaucoup plus aisée qu'en chromatographie en phase gazeuse (condensation sur une paroi froide avec le problème de la formation de brouillards) et qu'en chromatographie en phase liquide (distillation de mélanges très dilués par l'éluant).

D'autres avantages peuvent également être avancés, relatifs à l'économie de l'opération, liés à la faible viscosité du fluide en état supercritique et à sa grande diffusivité permettant d'utiliser des vitesses de passage élevées sans affecter l'efficacité de séparation et conduisant donc à des productivités élevées.


Dans le cas où le mélange à fractionner est initialement sous forme solide ou gazeuse, il est avantageux de le dissoudre préalablement dans un certain volume d'éluant (à l'état liquide ou supercritique selon des cas) et d'utiliser dans le procédé décrit cette solution à la façon de mélanges liquides.





Dans certaines applications, il peut être avantageux de faire varier la pression d'entrée de l'éluant de la colonne avec une période égale à celle du cycle d'injection; une augmentation de la pression au cours du cycle peut diminuer le temps de passage des composés les plus retenus et donc augmenter la productivité de l'installation.

On donne maintenant un exemple d'application du procédé selon l'invention:

La colonne de chromatographie qui a 1,5 m de long et 0,125 m de diamètre intérieur, est remplie d'un matériau classique (brique cuite
5 broyée de type chromosorb P de granulométrie 200-250 μ) imprégné de polyéthylène glycol (masse molaire moyenne 6000) à un taux voisin de 20%; le fluide vecteur utilisé est le n-pentane (coordonnées critiques: Tc = 469,7 K et Pc = 3,33 MPa).

La température d'entrée dans la colonne est très soigneusement
10 maintenue à 215°C ($\pm 0,3^\circ\text{C}$ environ) et les pressions d'entrée à 4,20MPa ($\pm 0,02$ MPa); le débit de fluide est régulé avec précision à 100 kg/h. Les pièges sont maintenus à une pression de 2,2 MPa et à une température de 210°C.

Dans ces conditions, on va mettre en oeuvre la purification de
15 naphthalène (C₁₀H₈ ); une mesure classique du nombre de plateaux théoriques effectués par injection de naphthalène pur conduit à 450 (± 50) soit une hauteur d'étage théorique voisine de 3 mm; cette efficacité ne peut être obtenue que grâce à un tassement très soigné de la colonne, qu'on soumet lors du remplissage à un cycle de vibrations et chocs violents, et à une régulation très soignée des paramètres opératoires.
20

Le naphthalène brut à purifier contient environ 5% d'impuretés constituées d'hydrocarbures monocycliques alkylés (, , ...) et d'hydrocarbures bicycliques alkylés (, , ...) ainsi que des traces d'hydrocarbures de structures diverses, dont les points
25 d'ébullition sont voisins de celui du naphthalène (la pureté du naphthalène brut peut être évaluée par son point de fusion soit Tf = 76,8°C). Pour une injection durant 15 s et correspondant à 60 g pour un débit de 4 g/s, les paramètres optimaux du cycle d'injection et de piégeage ont été choisis à titre d'exemple:

- 30
- injection: 0 - 15 s;
 - piège produit pur: 190-220 s;
 - piège produit à recycler: 180-190 s et 220-235 s;
 - piège impuretés concentrées: 0-180 s et 235-290 s.

On obtient alors un rendement de 70% en produit "pur" (environ
35 0,5% d'impuretés, température de fusion Tf = 79,6°C), 20% de produit à recycler (Tf = 77,2°C) et 10% d'impuretés concentrées.

Compte tenu du temps de passage du composé le moins retenu (environ 150 s) et afin d'augmenter la productivité, on peut réduire le temps de cycle à 140 s en effectuant l'injection avant la sortie du "pic" précédent de la colonne, soit à $t = 150$ s dans le cycle précédent; on a alors

5 le cycle suivant:

- injection: 0-15 s;
- piège produit pur: 40-70 s;
- piège produit à recycler: 30-40 et 70-85 s;
- piège impuretés: 0-30 et 85-140 s.

10 Les résultats obtenus pour les rendements et les puretés restent voisins de ceux décrits précédemment; la productivité atteint avec ce cycle 1,05 kg/h de produit purifié.

Dans cette application, la purification du fluide vecteur est mise en oeuvre sur un lit de charbon actif d'une contenance de 100 l environ;

15 on régénère par précaution tous les 5 jours environ; le pentane et la charge contenant des quantités infimes d'eau, il n'a pas été nécessaire de mettre en oeuvre un traitement de déshydratation.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé de fractionnement d'un mélange par chromatographie d'élution, l'éluant étant un fluide en état supercritique circulant en continu à débit constant à travers la colonne de chromatographie caractérisé e
5 que l'on injecte de manière périodique, en tête de la colonne, le mélange à fractionner, les fractions du mélange étant recueillies, détectées à la sortie de la colonne et dirigées sélectivement chacune vers un séparateur d'une batterie de séparateurs dans laquelle, par réchauffage et détente, l'éluant est séparé des constituants du mélange, lesdits cons-
10 tituants étant recueillis en pied des séparateurs et l'éluant en tête de ceux-ci, l'éluant recueilli étant purifié, remis en état supercritique et recyclé en tête de la colonne.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'introduction des fractions du mélange dans les séparateurs est effectuée
15 de manière cyclique, selon la périodicité de l'injection du mélange, celle-ci ayant lieu sous forme de crêneaux périodiques.

3.- Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on purge en continu un faible débit d'éluant avant introduction dans la colonne tandis qu'on maintient constante la quantité d'éluant
20 présent dans le circuit par alimentation régulée.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la température d'entrée du mélange est choisie entre T_c et $1,2 T_c$, T_c étant la température critique de l'éluant, et de préférence entre T_c et $1,05 T_c$, tandis que la pression d'entrée du mélange est
25 supérieure à la pression critique P_c de l'éluant et est comprise entre $1,05 P_c$ et $3 P_c$, de préférence $1,05 P_c$ et $2 P_c$.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la pression dans les séparateurs est inférieure à P_c et est comprise entre $0,5$ et $0,95 P_c$, de préférence entre $0,8$ et $0,9 P_c$.

30 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'éluant purifié est comprimé à l'état gazeux, puis refroidi afin d'être recyclé à la température et à la pression désirée.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'éluant purifié est condensé, puis comprimé dans
35 une pompe, puis éventuellement réchauffé afin d'être recyclé à la pression et température désirée.

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la pression d'entrée de la colonne de chromatographie est modulée en fonction du temps avec une période identique à celle

du cycle d'injection.

9.- Installation pour la mise en oeuvre du procédé selon une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comporte successivement une conduite (12) d'amenée du mélange à fractionner; un injecteur (11); une colonne (1) de fractionnement de mélange par chromatographie d'élution; un détecteur (3) à la sortie duquel est raccordée une batterie de pièges (4), chacune des conduites d'entrée dans les pièges (4) étant munie d'un échangeur de chaleur (7) d'une vanne de commande (6) d'un échangeur de chaleur (7) et d'une vanne de détente (6') un module de recyclage d'éluant (9); des moyens (10) de recyclage de l'éluant (9) dans l'injecteur (11), où il se combine au mélange à fractionner.

10.- Application du procédé selon les revendications 1 à 8, à la purification de mélanges d'hydrocarbures et notamment du naphthalène brut.

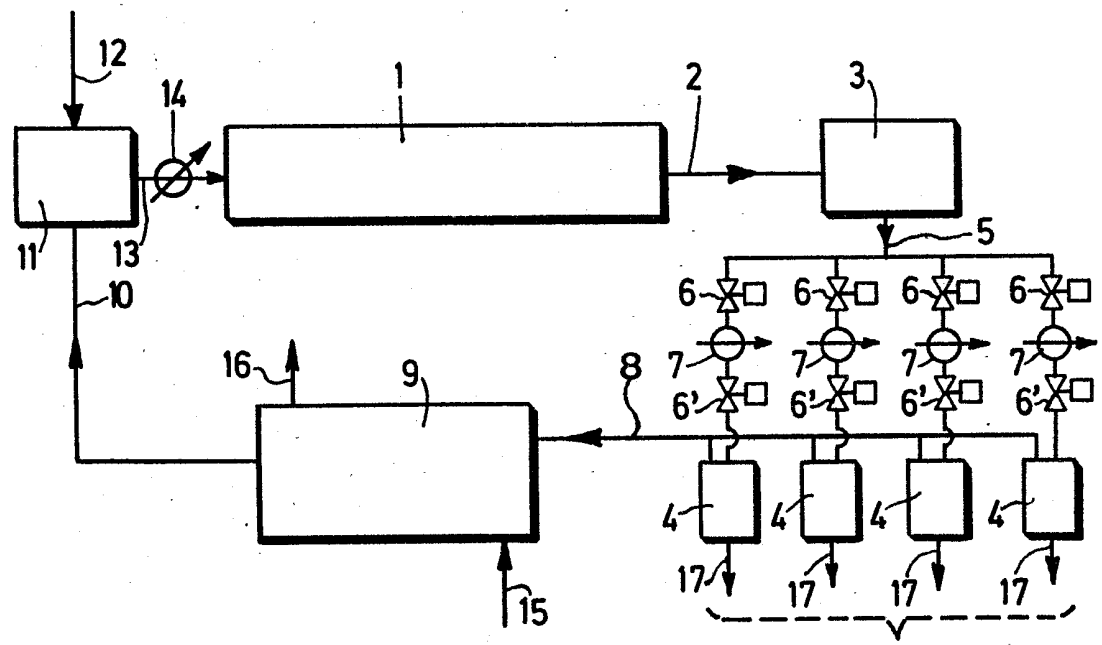


FIG.1

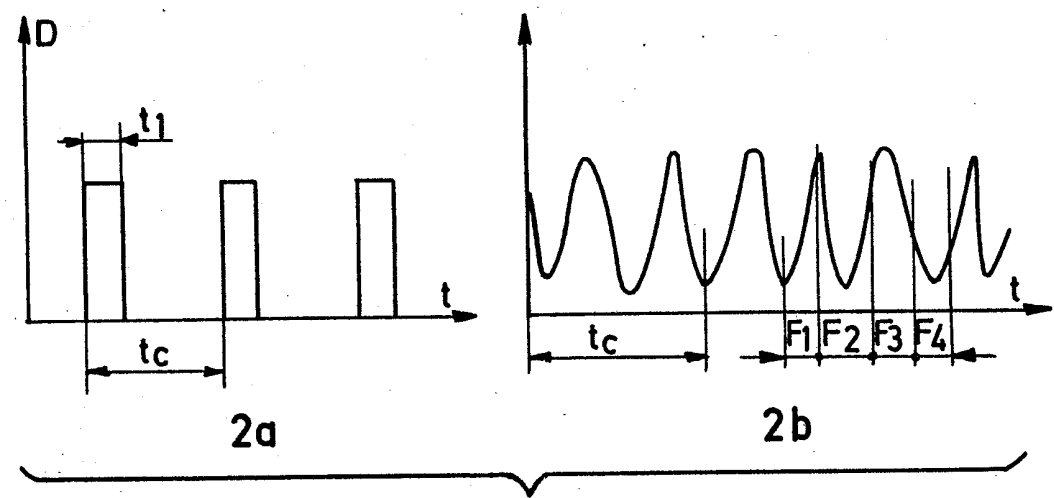


FIG.2