



**HAL**  
open science

# Transport multi-composants dans les polymères : séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse

Guillain Mauviel

► **To cite this version:**

Guillain Mauviel. Transport multi-composants dans les polymères : séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2003. Français. NNT : 2003INPL115N . tel-01749782

**HAL Id: tel-01749782**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749782v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136036 851 8

03 INPL 115 N



IN 2003 MAUVIEL G.

Département de formation doctorale en génie des procédés

Institut National  
Polytechnique de Lorraine

École doctorale RP2E

# Transport multi-composants dans les polymères: Séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse

## THÈSE

soutenue publiquement le 19 décembre 2003

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine  
(spécialité Génie des Procédés)

par

Guillain MAUVIEL

Ingénieur ENSIC

### Composition du jury

*Rapporteurs :* C. JALLUT, Professeur (Université Claude Bernard de Lyon)  
B. FREEMAN, Professeur (University of Texas at Austin, TX, USA)

*Examineurs :* G. RIOS, Professeur (Université de Montpellier II)  
D. TONDEUR, Directeur de Recherches CNRS (LSGC, Nancy)  
E. FAVRE, Professeur (ENSIC, INPL, Nancy)  
D. ROIZARD, Chargé de Recherches CNRS (LCPM, Nancy)

*Invités :* G. FLEMING (Air Liquide, MEDAL, DE, USA)  
D. CIEUTAT (Air Liquide, CRCD, Les Loges en Josas)

Mis en page avec la classe thloria.



*Aux femmes qui m'accompagnent depuis le premier jour  
Au père, au frère, à l'ami*



## Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord aux industriels qui ont soutenu ma thèse, non seulement sur le plan financier, mais aussi sur le plan scientifique et humain. En premier lieu, Denis Cieutat et Emmanuelle Bromet qui ont eu l'audace de me faire confiance et qui m'ont accompagné avec attention au cours de ces trois années. Je remercie également Guillaume De Souza, Olivier Riu, Pascal Tromeur, Franck Monnet et Dominique Salaün pour leur aide scientifique (ou non). Enfin, j'espère avoir fait honneur à Alain Trichet, mon premier mentor, que j'admire tant pour sa curiosité et sa ténacité. N'oublions pas les américains de MEDAL : Greg Fleming, Ian Roman, Sudhir Kulkarni, Dave Hasse qui m'ont formidablement accueilli et soutenu durant mon séjour à Newport, Delaware.

J'ai également été accueilli à Nancy par deux laboratoires et je tiens à exprimer mes remerciements à leurs directeurs : Hans-Günther Lintz puis Michel Sardin au LSGC, Edith Dellacherie au LCPM.

J'ai d'ailleurs été hébergé durant ces trois années de thèse au sein du LCPM, et je tiens à remercier tous les membres de l'équipe Membranes (Cécile Vallières, Daniel Sacco, Laurent Perrin), ainsi que Robert Clément, Jean-Marie Grosse, Dominique Stork et Jeanine Fournier.

Ma gratitude va aux membres des services du LSGC qui ont répondu à mes demandes biscornues avec une promptitude et une compétence remarquables. A l'atelier, je remercie plus particulièrement Patrick Louis qui a réalisé mon installation de main de maître. Je témoigne aussi ma reconnaissance à Jean-Pierre Corriou et Vincent Lecuyer qui m'ont soutenu sur le plan mathématique avec une patience incroyable. Je remercie chaleureusement tous les stagiaires qui m'ont aidé et plus particulièrement José Egéa qui s'est beaucoup investi dans ces recherches.

Je tiens à remercier Christian Jallut et Benny Freeman qui ont été les rapporteurs de ce travail. Leurs remarques ont été très enrichissantes et j'espère les rencontrer de nouveau les années à venir. Merci également à Gilbert Rios et à Daniel Tondeur qui ont été des examinateurs attentifs lors de ma soutenance de thèse.

Je remercie bien évidemment Denis Roizard, mon co-directeur de thèse. J'ai beaucoup apprécié sa grande disponibilité et sa rigueur scientifique. J'essaierai de cultiver ces deux qualités qui sont essentielles pour le chercheur que je souhaite devenir.

Comment rendre l'hommage que mérite Eric Favre sans tomber dans le sentimentalisme ? Mission difficile, car si mon directeur de thèse est un scientifique admirable, il est également un homme hors du commun. Je n'apprendrais rien à ceux qui le connaissent, mais je ne peux passer sous silence son altruisme, son optimisme inébranlable et surtout sa grande générosité. Personne d'autre que lui n'aurait pu aussi bien me transmettre la passion de la recherche. Il sera bien difficile que l'élève dépasse le maître, mais je n'oublie-

rai jamais que j'ai choisi ce métier pour devenir ce modèle qu'il représente à mes yeux. Merci Eric d'être devenu mon *alter pater*.

Pour finir, je tiens à remercier ceux qui m'ont surtout aidé par leur affection. Tout d'abord, je salue mes potes du LSGC et du LCPM avec lesquelles j'ai passé entre autre de très agréables pauses café - quoinche ! Plus particulièrement, je pense à mon ami Cédric avec qui j'ai partagé bien plus qu'un même appart.

Je pense aussi à mes parents et mon frère qui ont été et seront toujours très présents, même si quelques heures de route nous séparent. Merci de m'avoir donné bien plus que la vie.

La meilleure pour la fin ! Ma Véronique avec laquelle je (con)vole depuis le début de ce doctorat. Merci d'être venue à Nancy pour me supporter. Merci pour tout l'amour que tu me donnes.

# Table des matières

Avant-propos	1
--------------	---

## Chapitre 1

### Séparation par membrane à sélectivité inverse

1.1	Problématique du transport dans les membranes denses . . . . .	10
1.1.1	Les gaz dans les élastomères : définition de la perméabilité . . .	13
1.1.2	Les vapeurs dans les élastomères : une complexité sous-estimée .	14
1.2	Etat de l'art pour les membranes à sélectivité inverse . . . . .	16
1.2.1	Elastomères . . . . .	16
1.2.2	Plastomères acétyléniques . . . . .	22
1.2.3	Membranes minérales . . . . .	24
1.2.4	Matrices hybrides . . . . .	25
1.3	Objectifs de ce travail . . . . .	27

## Chapitre 2

### Mesures des propriétés de perméation des silicones

2.1	Matériel et méthodes . . . . .	31
2.1.1	Méthodes expérimentales . . . . .	31
2.1.2	Bancs d'essai . . . . .	35
2.2	Résultats de perméation . . . . .	38
2.2.1	Perméation de gaz purs . . . . .	38
2.2.2	Perméation de gaz en mélange . . . . .	42
2.3	Sorption et diffusion des composés purs . . . . .	49
2.3.1	Les gaz permanents . . . . .	49
2.3.2	Les gaz condensables (vapeurs) . . . . .	51
2.4	Retour au modèle de solution-diffusion . . . . .	59

2.4.1	Modélisation de la perméation d'une vapeur . . . . .	59
2.4.2	Conclusions préliminaires . . . . .	64
2.5	Elaboration de matériaux membranaires . . . . .	67
2.5.1	Méthode d'évaluation des matériaux . . . . .	67
2.5.2	Réduction du phénomène de coperméation . . . . .	68
2.5.3	Amélioration par charges actives . . . . .	77

### Chapitre 3

#### Revue critique du transport dans les polymères

3.1	L'approche de Fick . . . . .	87
3.1.1	Différentes expressions du flux total de transport . . . . .	89
3.1.2	Le référentiel fixe et ses conséquences . . . . .	92
3.1.3	Prise en compte du gonflement . . . . .	93
3.1.4	Fick généralisé . . . . .	94
3.1.5	Extension à plus de deux composés . . . . .	97
3.2	L'approche de Maxwell et Stefan . . . . .	99
3.2.1	La théorie Maxwell-Stefan pour la diffusion des gaz . . . . .	99
3.2.2	La transposition aux milieux condensés . . . . .	100
3.2.3	Les simplifications possibles . . . . .	101
3.3	Diffusion dans un élastomère . . . . .	107
3.3.1	Diffusivité thermodynamique et traceur . . . . .	107
3.3.2	Formulation multi-pénétrants de la théorie du volume libre . . .	111
3.4	Sorption dans un élastomère . . . . .	117
3.4.1	Sorption de plusieurs composés . . . . .	117
3.4.2	Sorption de plusieurs gaz et d'une seule vapeur . . . . .	119
3.5	Conclusions . . . . .	121

### Chapitre 4

#### Modélisation de l'effet de coperméation

4.1	Simulation d'un module Parfaitement Agité par le modèle de coperméation . . . . .	125
4.1.1	Simulation classique d'un module Parfaitement Agité . . . . .	125
4.1.2	Intégration du modèle de coperméation . . . . .	127
4.1.3	Résolution simplifiée . . . . .	130
4.1.4	Détermination des paramètres du modèle de coperméation . . .	134

4.1.5	Discussion sur les systèmes 'gaz-vapeur-élastomère' . . . . .	135
4.2	Confrontation aux résultats expérimentaux . . . . .	138
4.2.1	Calcul des paramètres de sorption et de diffusion . . . . .	138
4.2.2	Validation du modèle et choix de la description . . . . .	143
4.2.3	Etude paramétrique . . . . .	146
4.2.4	Conclusions . . . . .	155
4.3	Simulation d'un module membranaire industriel . . . . .	158
4.3.1	Etat de l'art . . . . .	158
4.3.2	Intégration du modèle de coperméation . . . . .	161
4.3.3	Modèle classique basé sur les perméabilités . . . . .	165
4.3.4	Comparaison des modèles . . . . .	166
	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>173</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>179</b>

<b>ANNEXES</b>	<b>189</b>
<b>Annexe A Nomenclature</b>	<b>191</b>
A.1 Symboles alphabétiques . . . . .	192
A.2 Symboles grecs . . . . .	193
A.3 Exposants et indices . . . . .	194
A.4 Formulaire . . . . .	194
<b>Annexe B Perméabilités des gaz dans le PDMS</b>	<b>195</b>
<b>Annexe C Développement théorique des méthodes de mesure de la diffusion</b>	<b>197</b>
C.1 Méthode du temps-retard . . . . .	197
C.2 Méthode gravimétrique . . . . .	198
<b>Annexe D Description des installations et modes opératoires</b>	<b>201</b>
D.1 Détails de l'installation de perméation . . . . .	201
D.2 Mode opératoire . . . . .	205
D.2.1 Protocole de calibration de la chromatographie . . . . .	205
D.2.2 Protocole de mesure des perméabilités d'une membrane . . . . .	206
D.3 Détails de la microbalance de sorption . . . . .	207
<b>Annexe E Données physico-chimiques</b>	<b>211</b>
<b>Annexe F Justification de la relation de Vignes par la théorie du volume libre</b>	<b>213</b>
<b>Annexe G Modèle massique de perméation de mélange</b>	<b>217</b>



# Avant-propos

## La valorisation de l'hydrogène et des hydrocarbures

Ce doctorat a été proposé et financé par l'équipe 'Chimie-Raffinage' du Centre de Recherche Claude Delorme d'Air Liquide. Un des objectifs de cette équipe est de répondre à une attente industrielle dans le monde du raffinage : la valorisation chimique des gaz combustibles [67]. En effet, de nombreux flux brûlés dans les raffineries contiennent :

- de l'hydrogène qui pourrait être utilisé dans les hydrotraitements <sup>1</sup>,
- des hydrocarbures légers (C<sub>3+</sub><sup>2</sup>) dont la valeur chimique est jusqu'à 4 fois plus élevée que la valeur combustible (voir table 1).

Composant	Valeur combustible pour 2\$/MMBtu (c/lb)	Valeur chimique (c/lb)	Ratio
méthane	4.3	4.2	1.0
éthane	4.1	4.2	1.0
propane	4.0	7.0	1.8
butane	3.9	7.0	1.8
pentane	3.9	7.0	1.8
hexane	3.9	7.0	1.8
éthylène	4.1	15	3.7
propylène	3.9	15	3.8
hydrogène	10.6	36	3.4

TAB. 1 – Valeurs chimiques et combustibles des gaz de raffinerie [10]

Concernant l'hydrogène, sa consommation est de plus en plus importante, tandis que sa production par réformage catalytique est stable. Il se crée donc un déficit. Cette utilisation grandissante s'explique :

- par le développement de l'hydrocraquage des coupes lourdes,
- par des spécifications plus rigoureuses sur les teneurs en composés soufrés, azotés ou oxygénés dans les produits pétroliers. Or il faut consommer plus d'hydrogène dans les hydrotraitements pour mieux éliminer ces impuretés.

<sup>1</sup>Les hydrotraitements sont des procédés consommant de l'hydrogène dont l'objectif est la purification des coupes pétrolières.

<sup>2</sup>les composés organiques C<sub>3+</sub> contiennent plus de trois atomes de carbone.

Il devient donc indispensable de récupérer ce gaz pour l'utiliser chimiquement au lieu de le brûler. Cette récupération doit produire de l'hydrogène suffisamment pur (impuretés < 10 %) et sous haute pression (20 à 150 bars selon l'utilisation souhaitée). Les flux à traiter peuvent être des gaz de purge provenant des hydrotraitements (riche en hydrogène)[12], du réformage catalytique (riche en GPL<sup>3</sup>)[86], du craquage catalytique <sup>4</sup> (riche en éthylène et propylène)[87], etc ...

Bien évidemment, des technologies séparatives existantes peuvent répondre à cette problématique, et sont d'ores et déjà utilisées sur certaines unités.

*La condensation* cryogénique ou mécanique permet de liquéfier partiellement les hydrocarbures condensables tandis que les gaz permanents ne se solubilisent que très peu dans cette phase liquide. Néanmoins une condensation efficace nécessite une température basse (inférieure à -20°C) et/ou une pression élevée. Le coût est donc important. De plus, il est souvent nécessaire de prétraiter le flux pour éviter la formation de glace.

*L'absorption* sélective des hydrocarbures légers peut être réalisée avec des 'huiles pauvres'<sup>5</sup>, i.e. des hydrocarbures plus lourds.

*L'adsorption* sur des charbons actifs est un procédé très sélectif. L'hydrogène produit est quasiment pur. Des unités PSA<sup>6</sup> cycliques fonctionnant sur le principe d'adsorption-désorption par changement de pression sont couramment utilisées. Cependant les lits d'adsorbants sont trop vite saturés si la charge est riche en hydrocarbures.

*La perméation membranaire sélective à l'hydrogène* est pratiquée depuis le début des années 80. Plusieurs fabricants fournissent des modules pour cette application : Air Products (Permea), MG (Generon), Praxair (IMS), Air Liquide (Medal). Cette technologie est détaillée dans le paragraphe suivant.

### La perméation gazeuse

Le pouvoir séparatif des membranes polymères est connu depuis longtemps. Cependant les technologies de fabrication nécessaires à l'utilisation industrielle de la perméation n'ont émergé que dans les années 1960. L'avancée décisive a été l'invention des membranes anisotropes par Loeb et Sourirajan, ce qui a décuplé la productivité des surfaces membranaires. L'élaboration de modules compacts (spiralés ou à fibres creuses) a alors permis de développer à grande échelle l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Permea a adapté ces technologies à la perméation gazeuse et lancé au début des années 80, le module PRISM de séparation de l'hydrogène.

La perméation permet de séparer les composés d'un mélange gazeux, en amenant celui-ci sous pression au contact d'une membrane sélective à un des composés. Un flux perméant, enrichi en ce composé, est obtenu du côté basse pression, tandis qu'un flux résiduel (rétentat) est produit du côté haute pression (voir figure 1).

---

<sup>3</sup>Gaz de Pétrole Liquéfié : C<sub>3</sub> à C<sub>5</sub>.

<sup>4</sup>FCC : *Fuel Catalytic Cracking*.

<sup>5</sup>*Lean oil adsorber/strip*.

<sup>6</sup>*Pressure Swing Adsorption* : adsorption modulée en pression.

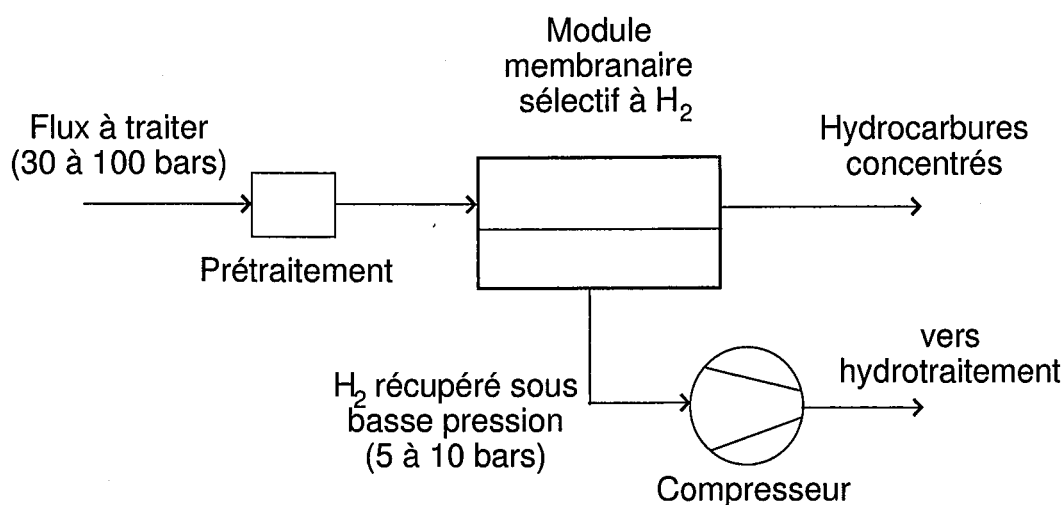


FIG. 1 – Procédé de fractionnement d'un flux gazeux de raffinerie par un module membranaire sélectif à l'hydrogène

Si la membrane utilisée pour la séparation est un *plastomère* (polymère à l'état vitreux), les plus petites molécules auront des perméances<sup>7</sup> supérieures aux autres. Dès lors, le perméat à basse pression sera enrichi en petites molécules. Pour obtenir ce type de séparation dite à 'sélectivité normale'<sup>8</sup>, il est également possible d'utiliser des membranes minérales qui jouent le rôle de tamis moléculaires. Bien que leurs sélectivités soient encore plus importantes que celles des plastomères, leur fragilité ne permet pas encore d'applications industrielles significatives.

Les applications classiques des membranes à sélectivité normale sont les séparations :

- H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> pour récupérer l'hydrogène lors de la fabrication de l'ammoniac,
- H<sub>2</sub> / CO pour ajuster le rapport d'un gaz de synthèse (*syngas*),
- O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> pour obtenir de l'azote purifié,
- CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S / CH<sub>4</sub> pour la désacidification du gaz naturel,...

L'avantage de la perméation est d'offrir un pouvoir séparatif conséquent à un faible coût. Encore faut-il pour cela :

- que le flux à traiter soit sous haute pression,
- que le flux perméant puisse être utilisé à basse pression,
- que le composé perméant soit suffisamment concentré dans le flux à traiter.

Généralement, plus la différence de pression entre amont et aval est élevée, plus le pouvoir séparatif de la membrane est important. Cependant, le recours à des étapes de compression ou de pompage augmente énormément le coût de la séparation.

<sup>7</sup>La perméance est le flux spécifique d'un pénétrant par unité de différence de pression partielle (SI : mol/(m<sup>2</sup>.s.Pa)).

<sup>8</sup>La sélectivité effective d'une membrane est définie pour un mélange binaire comme le rapport de la composition relative en aval ( $y$ ) sur celle en amont ( $x$ ) :  $\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$ .

Dans les raffineries, les flux à traiter sont sous haute pression (quelques dizaines de bars) ; il est donc intéressant d'utiliser la séparation membranaire en récupérant un perméat à pression modérée (quelques bars). Néanmoins les membranes à fort pouvoir séparatif sont sélectives à l'hydrogène. Celui-ci est donc récupéré au perméat, alors qu'il doit être réutilisé à haute pression. Une *recompression* est alors nécessaire, ce qui pénalise fortement ce procédé car le coût d'un compresseur est 2 à 3 fois celui d'une unité membranaire [2]. D'autre part, les membranes sélectives à l'hydrogène sont très sensibles à la qualité du gaz à traiter. Leurs performances ont tendance à se dégrader par encrassement, plastification et condensation des hydrocarbures du côté haute pression. Il est souvent nécessaire de prétraiter soigneusement et chauffer le gaz à traiter, ce qui nuit à la rentabilité du procédé [10] (voir figure 1).

### Membranes à sélectivité inverse : opportunités et limites

Les membranes à 'sélectivité inverse' favorisent le passage des molécules de grande taille. Elles permettent donc de concentrer *les gaz permanents du côté haute pression* (rétentat) ; cela évite une recompression coûteuse. Les vapeurs sont quant à elles concentrées à basse pression ; elles peuvent alors être condensées.

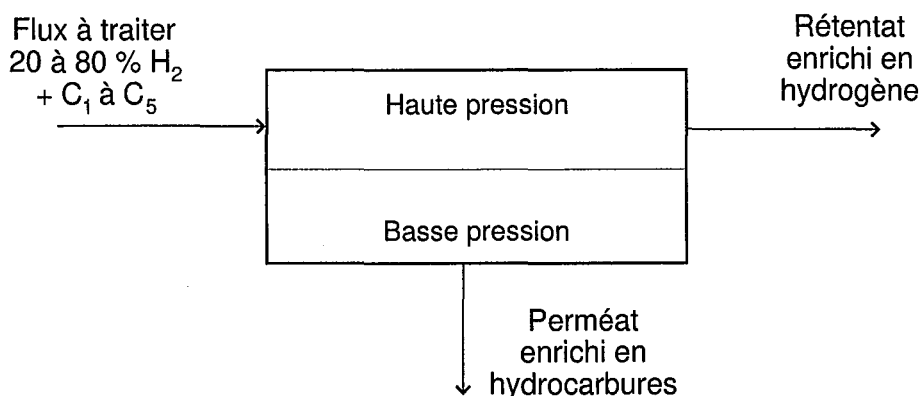


FIG. 2 – Principe du module à sélectivité inverse

Dans le cas qui nous intéresse, le flux à traiter est un mélange d'hydrogène et d'hydrocarbures légers (méthane, éthane, éthylène, propane, propylène, butane, ...). Si la membrane est un *élastomère* (polymère à l'état caoutchouteux), la perméance d'un composé augmente graduellement avec sa température critique (voir 1.2.1). Ainsi les hydrocarbures passent préférentiellement à travers la membrane et sont concentrés au perméat. Un rétentat enrichi en hydrogène est obtenu (voir figure 2).

La faible sélectivité des matériaux membranaires utilisés jusqu'à présent ne permet pas de produire économiquement de l'hydrogène pur comme avec une membrane à sélectivité normale. Néanmoins, le couplage avec des technologies de purification des gaz comme l'adsorption semble très intéressant (voir figure 3).

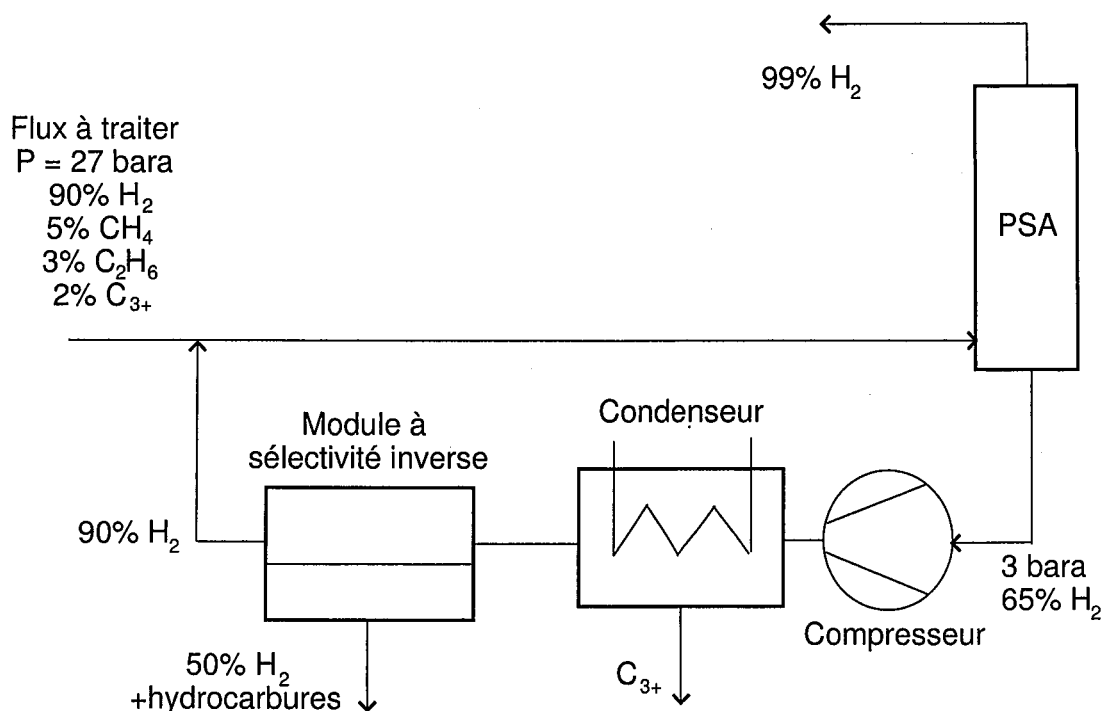


FIG. 3 – Exemple de combinaison d'un PSA avec un module à sélectivité inverse permettant d'augmenter la récupération de l'hydrogène de 87 à 95% [10]

Cette application des membranes à sélectivité inverse a fait l'objet d'un intérêt industriel très important, qui s'est traduit par de nombreux brevets publiés. Sept brevets américains ont été déposés par la société américaine MTR<sup>9</sup> entre 1999 et 2001. Ils se déclinent selon les applications visées ou les combinaisons technologiques ([11], [13], [86], [87], [88], [12], [14]). En 1999, la société allemande Borsig, qui utilise des modules GKSS, proposait également cette application [67].

Cependant, si le principe est désormais bien connu des principaux acteurs, peu d'applications industrielles ont vu le jour. Jusqu'à présent, MTR a réalisé deux installations à grande échelle :

- en 2000, chez Equilon (Bakersfield, California) sur la boucle d'un hydrotraitement haute pression (125 bars),
- en 2003, chez Total sur une récupération d'oléfines (5 tonnes/heure) en sortie de FCC.

La limitation principale au développement de cette technologie est *la faible sélectivité à température ambiante* des membranes utilisées. Celles-ci sont des composites constitués d'un support microporeux recouvert de silicone dense. Cet élastomère dont les sélectivités  $\text{COV}^{10}$  / azote sont relativement élevées (voir annexe B), présente néanmoins de faibles

<sup>9</sup>Membrane Technology and Research.

<sup>10</sup>Composé Organique Volatil.

sélectivités hydrocarbures légers / hydrogène. Ce pouvoir séparatif est grandement amélioré lorsque la température est diminuée [14], cependant le refroidissement en dessous de 0°C présente un coût rédhibitoire.

Citons Richard Baker, président de MTR, dans sa revue de détail sur les futures directions du marché des membranes [10] : 'S'il était possible de fabriquer des membranes rejetant l'hydrogène de façon suffisamment sélective, . . . un marché important verrait le jour. Avec de telles propriétés, la nécessité de recomprimer l'hydrogène serait éliminé et le coût des systèmes membranaires divisé par deux.'<sup>11</sup>

Une autre limitation est liée à la *simulation correcte des unités membranaires*. En effet, l'une des conditions nécessaires au succès d'une technologie est la capacité des concepteurs à prédire, puis à optimiser son fonctionnement réel. Dans le cas des applications des modules membranaires sur des flux de raffinerie, les simulations sont trop souvent approximatives. Ce problème est d'ailleurs rencontré aussi bien pour les membranes à sélectivité inverse que pour les membranes à sélectivité normale.

Typiquement, la simulation d'un module membranaire consiste à calculer le flux et la composition des sorties (perméat et rétentat). Les données sont en général les caractéristiques du mélange à traiter<sup>12</sup>, la pression au perméat  $P_p$  et la surface membranaire  $A$  du module (voir figure 4).

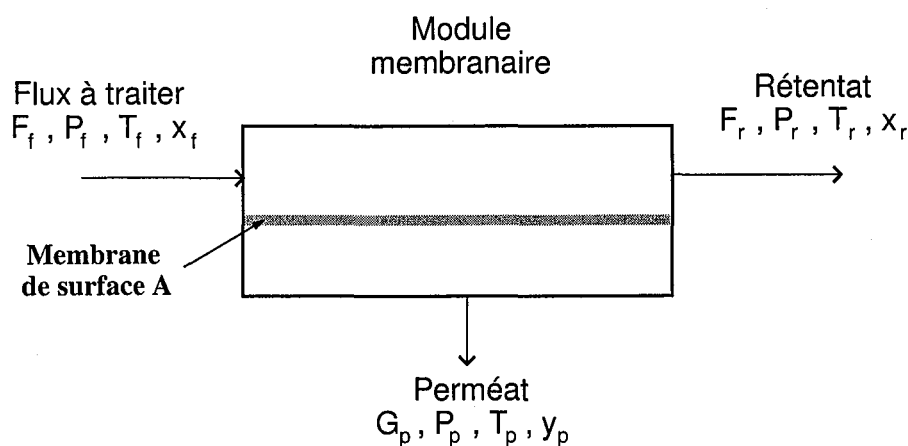


FIG. 4 – Définition des variables pour la modélisation d'un module de perméation gazeuse

Mis à part la modélisation de l'hydrodynamique globale en amont et en aval de la membrane<sup>13</sup>, il est nécessaire d'implémenter les lois de flux transmembranaire. Le mo-

<sup>11</sup> 'If sufficiently selective hydrogen-rejecting membranes could be made, . . . a major new market would open up. With such membrane properties, the need to recompress the hydrogen permeate would be eliminated and membrane systems costs would be halved'.

<sup>12</sup> flux  $F_f$ , pression  $P_f$ , température  $T_f$ , composition  $x_f$ .

<sup>13</sup> Quatre hypothèses classiques peuvent être adoptées : Parfaitement Agité en amont et en aval, Piston-Croisé, Co-Courant, Contre-Courant.

dèle couramment utilisé postule la stricte proportionnalité du flux d'un composé avec sa différence de pression partielle : les perméances sont donc constantes (voir 1.1.1). Ce modèle a été largement validé pour des mélanges de gaz permanents <sup>14</sup>. Néanmoins, un gaz condensable a généralement une perméance variable avec sa pression partielle. En outre, certaines publications semblent indiquer que la présence de ce composé condensable modifie également les perméances des autres pénétrants. Ces phénomènes compliquent beaucoup la simulation du module et sont en général négligés.

Pour les flux à traiter dans les raffineries, qui sont riches en gaz condensables, l'hypothèse de perméance constante pourrait expliquer le dimensionnement trop approximatif des unités.

Ainsi, malgré l'intérêt des membranes à sélectivité inverse pour la séparation hydrocarbures / hydrogène, deux freins à leur utilisation industrielle existent : l'un à dominante matériau (faible sélectivité), l'autre à dominante ingénierie (dimensionnement approximatif).

Le premier chapitre qui suit expose l'état de l'art dans le domaine de la séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane. Le but en est de préciser les limites de cette application et de définir nos objectifs de recherche.

---

<sup>14</sup>Si la pression totale n'est pas trop élevée (non-idéalité de la phase gazeuse [4], compression du volume libre [71].)





# Chapitre 1

## Séparation par membrane à sélectivité inverse

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Problématique du transport dans les membranes denses .</b>	<b>10</b>
1.1.1	Les gaz dans les élastomères : définition de la perméabilité	13
1.1.2	Les vapeurs dans les élastomères : une complexité sous-estimée	14
<b>1.2</b>	<b>Etat de l'art pour les membranes à sélectivité inverse . .</b>	<b>16</b>
1.2.1	Elastomères . . . . .	16
1.2.2	Plastomères acétyléniques . . . . .	22
1.2.3	Membranes minérales . . . . .	24
1.2.4	Matrices hybrides . . . . .	25
<b>1.3</b>	<b>Objectifs de ce travail . . . . .</b>	<b>27</b>

---

Avant d'exposer l'état de l'art sur la séparation membranaire à sélectivité inverse, il semble nécessaire de faire le point sur les bases théoriques de la perméation gazeuse. Etant donné que cette étude traite essentiellement des membranes élastomères denses<sup>15</sup>, l'exposé se limitera à ce cas particulier. Nous verrons quelles sont les limites du traitement classique basé sur le paramètre perméabilité, lorsqu'un gaz condensable est présent dans le mélange à séparer.

Les notations et formules les plus courantes sont reportées en annexe A.

---

<sup>15</sup>c'est à dire sans porosité figée.

## 1.1 Problématique du transport dans les membranes denses

La majorité des membranes industrielles utilise les propriétés de séparation d'un polymère dense (sans porosité). Pour obtenir des flux importants, l'épaisseur du polymère dense doit être très faible (de l'ordre du micron)<sup>16</sup>. Par conséquent, ces couches actives sont supportées mécaniquement par des structures poreuses. Ces structures rigides fabriquées à partir d'un plastomère peu onéreux n'ont pas de propriétés de séparation. L'exposé qui suit ne détaille donc que les phénomènes de perméation au sein de la couche active dense.

Le transport d'un composé  $i$  dans un référentiel prédéfini peut se réaliser selon deux modes :

- la diffusion, issue du mouvement brownien des molécules,
- la convection, résultant du déplacement global de matière à la vitesse moyenne  $v$ .

Ainsi le flux total  $N_i$  s'écrit :

$$N_i = J_i + C_i v \quad (1.1)$$

$C_i$  est la concentration molaire du pénétrant  $i$ .

Dans le cas de la perméation des gaz et vapeurs dans des membranes denses, seul le terme diffusif  $J_i$  est considéré<sup>17</sup>. En effet, une membrane dense ne comporte pas de pores dans lesquels il pourrait y avoir une convection importante.

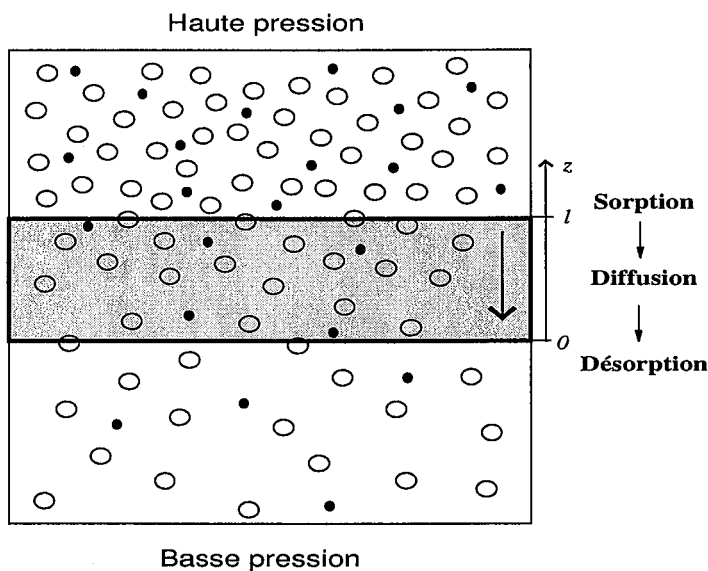


FIG. 1.1 – Modèle de solution-diffusion

<sup>16</sup>Il est également intéressant de limiter la quantité de ce polymère car il est en général très onéreux.

<sup>17</sup>Cela est remis en question au chapitre 3. La définition de la vitesse  $v$  y est explicitée.

Le modèle de transport communément admis est le modèle de 'Solution-Diffusion' (voir figure 1.1). Les composés sous haute pression en amont se solubilisent dans la membrane, ils diffusent sous l'effet du gradient de concentration et se désorbent à la face aval.

Au cours de ce processus irréversible, l'étape de sorption en amont, et celle de désorption en aval, sont néanmoins supposées être à l'équilibre thermodynamique. En effet, la diffusion à travers la membrane est considérée comme l'étape limitant la cinétique globale, dès que l'épaisseur de la membrane est supérieure à quelques nanomètres.

Le *phénomène de diffusion* est en général bien décrit par les lois phénoménologiques de Fick [47]. La première loi relie le flux spécifique  $J_i$  au gradient de concentration :

$$J_i = -D_{im} \frac{dC_i}{dz} \quad (1.2)$$

avec  $D_{im}$ , diffusivité du pénétrant  $i$  dans le milieu. Le transfert est ici supposé monodirectionnel (selon un axe  $z$ ).

La seconde loi qui décrit le transport diffusionnel en régime transitoire s'écrit :

$$D_{im} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (1.3)$$

Cette loi de flux dans le milieu membranaire n'est utilisable que si l'on sait calculer les concentrations  $C_i$  aux interfaces amont et aval. Il est donc nécessaire de connaître la relation entre ces concentration et les pressions partielles des composés gazeux, i.e. l'équilibre thermodynamique de sorption.

Cet équilibre de *sorption* est très variable selon le couple pénétrant-polymère. En réalité, le terme 'sorption' inclut différents phénomènes : l'absorption dans la phase polymère, mais aussi l'adsorption dans des cavités ou en encore la formation d'amas de molécules de pénétrants ('*clustering*'). Les isothermes de sorption observées peuvent d'ailleurs être très différentes. Les cinq cas les plus courants sont représentés sur la figure 1.2.

Dans le cas des élastomères, la concentration des gaz permanents varie linéairement avec leur pression partielle (loi de Henry :  $C_i = S_i P_i$ ). Par contre, la concentration des vapeurs augmente exponentiellement avec leur pression : l'isotherme de sorption de la vapeur n'est pas linéaire mais convexe par rapport à l'axe des pressions. Celle-ci est en général bien modélisée par une loi de type Flory-Huggins [50] qui relie l'activité du pénétrant  $i$  dans le polymère  $a_i$ <sup>18</sup> aux fractions volumiques  $\Phi_k$  des différentes espèces. Pour un unique pénétrant  $i$  dans un polymère  $p$ , cette loi s'écrit :

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + \left(1 - \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_p}\right) \Phi_p + \chi_{ip} \Phi_p^2 \quad (1.4)$$

<sup>18</sup>L'activité du pénétrant  $i$  dans le polymère est définie par :  $a_i = \frac{f_i}{f_i^{ref}}$  avec  $f_i$ , la fugacité du composant  $i$  dans le polymère et  $f_i^{ref}$ , la fugacité du composant  $i$  dans l'état de référence (état de liquide pur dans les conditions qui règnent dans le système). A l'équilibre thermodynamique, les fugacités du composant  $i$  dans la vapeur et le polymère sont égales :  $f_i^g = f_i$ . En outre, la fugacité de référence est approximativement égale à la fugacité du liquide pur saturé, elle-même égale à la fugacité de la vapeur saturée :  $f_i^{ref} \approx f_{i,sat}^g = f_{i,sat}^l$ . Ainsi l'activité du composant  $i$  dans le polymère est mesurée par son activité dans la vapeur. Si le corps pur  $i$  gazeux est considéré comme un gaz parfait, on a :  $f_i^g = P_i$  et  $f_{i,sat}^g = P_{i,sat}$ .

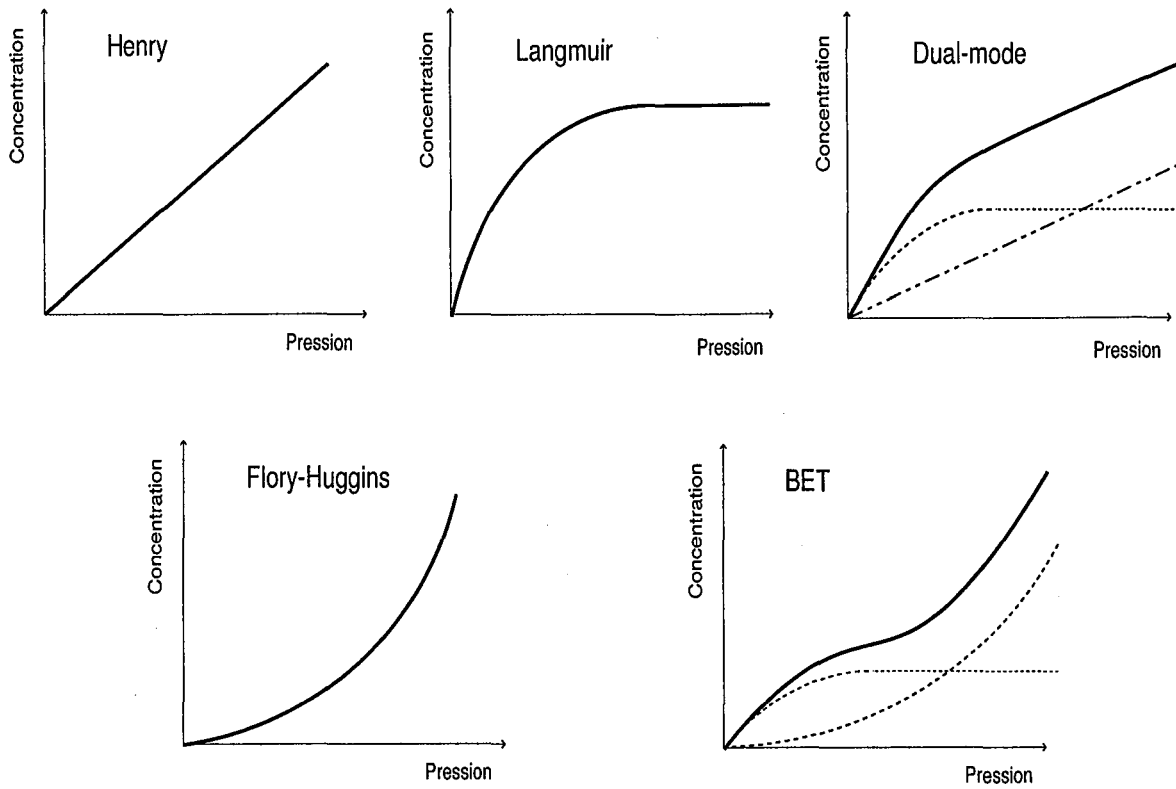


FIG. 1.2 – Les cinq types d'isothermes de sorption (définie par le nom du modèle généralement associé)

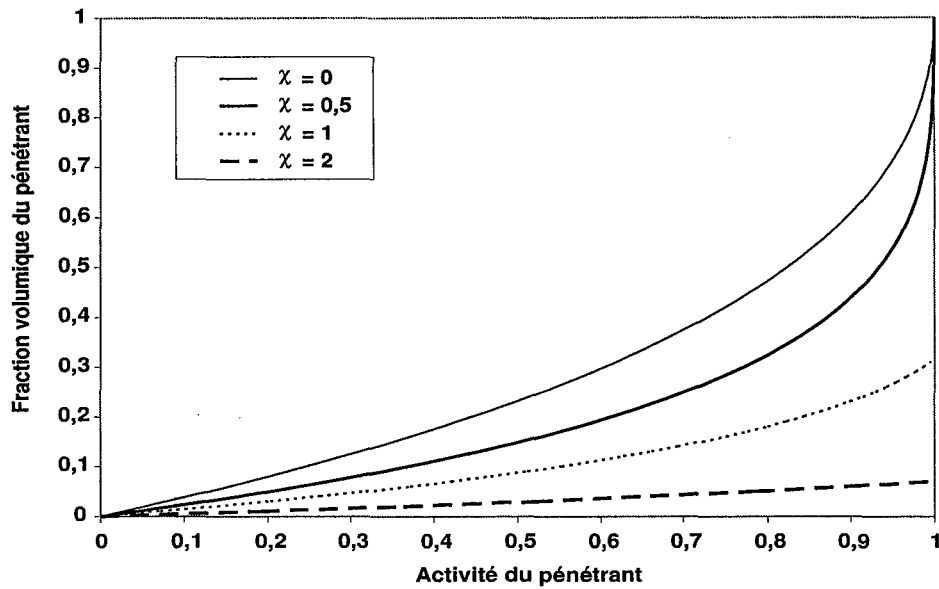


FIG. 1.3 – Variation des isothermes de sorption Flory-Huggins avec le paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$

Le volume molaire du pénétrant  $\bar{V}_i$  étant très inférieur à celui du polymère  $\bar{V}_p$ , l'équation 1.4 se simplifie généralement sous la forme :

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + (1 - \Phi_i) + \chi_{ip} (1 - \Phi_i)^2 \quad (1.5)$$

Le seul paramètre à déterminer est  $\chi_{ip}$  qui caractérise l'interaction pénétrant-polymère. Si  $\chi_{ip} = 0$ , le mélange est athermique. Si  $\chi_{ip}$  est positif, le mélange sera endothermique (affinité moindre entre le polymère et le solvant). Différents cas de figure sont illustrés sur la figure 1.3.

### 1.1.1 Les gaz dans les élastomères : définition de la perméabilité

Dans le cas du transfert d'un gaz permanent  $i$  ( $T_i > T_{i,c}$ ) dans une membrane dense élastomère ( $T_{amb} > T_g$ ), la diffusivité  $D_{im}$  du gaz est constante quelle que soit sa concentration (à température fixe). Il est alors possible d'intégrer l'équation 1.2 sur l'épaisseur  $l$  de la membrane avec les concentrations amont  $C_{i,l}$  et aval  $C_{i,0}$  :

$$-J_i = D_{im} \frac{C_{i,l} - C_{i,0}}{l} \quad (1.6)$$

En général, ces concentrations ne sont pas directement mesurables à l'inverse des pressions  $P_{i,l}$  et  $P_{i,0}$  :

$$-J_i = D_{im} \frac{C_{i,l} - C_{i,0}}{P_{i,l} - P_{i,0}} \frac{P_{i,l} - P_{i,0}}{l} \quad (1.7)$$

Si on définit la perméabilité  $\wp_i$ <sup>19</sup> telle que :

$$-J_i = \wp_i \frac{P_{i,l} - P_{i,0}}{l} \quad (1.8)$$

il vient :

$$\wp_i = D_{im} \frac{C_{i,l} - C_{i,0}}{P_{i,l} - P_{i,0}} \quad (1.9)$$

Etant donné qu'un gaz se solubilise dans un élastomère selon une loi de Henry ( $C_i = S_i P_i$ ), la perméabilité  $\wp_i = DS_i$  est constante quelles que soient les pressions amont et aval.

A température fixe, il suffit donc de connaître la seule perméabilité d'un gaz  $i$  pour calculer son flux transmembranaire à n'importe quelle pression amont ou aval. Cette particularité est mise à profit dans les codes de calcul employés pour le dimensionnement d'unités de séparation membranaire.

<sup>19</sup>La perméabilité est donc le flux spécifique d'un pénétrant par unité de différence de pression partielle et par unité d'épaisseur de membrane (SI : mol.m/(m<sup>2</sup>.s.Pa)). L'unité la plus utilisée est le Barrer (1 Barrer = 10<sup>-10</sup>Ncm<sup>3</sup>.cm/(cm<sup>2</sup>.s.cmHg)). La perméance (SI : mol/(m<sup>2</sup>.s.Pa)) est donc égale à la perméabilité divisée par l'épaisseur membranaire.

La sélectivité idéale d'une membrane par rapport à un mélange de deux gaz est alors définie comme étant le rapport de leur perméabilité respective (mesurée avec le gaz pur) :

$$\alpha_{ij}^* = \frac{\wp_i}{\wp_j} \quad (1.10)$$

De par la définition des perméabilités, cette sélectivité idéale est égale à la sélectivité effective  $\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$  si la pression du perméat est négligeable et si les perméabilités des composés ne changent pas lorsqu'ils sont en mélange.

### 1.1.2 Les vapeurs dans les élastomères : une complexité sous-estimée

Pour une vapeur  $i$  ( $T_i < T_{i,c}$ )<sup>20</sup>, la même analyse conduit à des perméabilités variables avec la pression. Il existe plusieurs raisons à ces variations :

1. De façon rigoureuse, l'équilibre de sorption ne dépend pas de la pression partielle d'un composé, mais de sa fugacité. Or la fugacité d'une vapeur n'est pas égale à sa pression partielle (comme pour les gaz parfaits). Elle dépend de la composition et de la pression totale du milieu [4]<sup>21</sup>.
2. L'isotherme de sorption de la vapeur n'est pas linéaire mais convexe. Le coefficient de sorption  $S_i$  n'est donc pas invariant comme pour les gaz ; il dépend des fugacités amont et aval.
3. La diffusivité d'une vapeur dans un polymère varie avec sa concentration. En effet, la fraction de vapeur dans le polymère n'est pas négligeable comme pour les gaz. Les molécules de pénétrant diffusent donc dans un milieu différent du polymère sec. En général, cela augmente leur mobilité, donc leur diffusivité.

Comme nous allons le voir dans la section suivante, nombre d'auteurs décrivent la perméation d'une vapeur en corrélant sa perméabilité  $\wp_i$  avec sa pression partielle amont  $P_{i,l}$ , ou sa différence de pression partielle transmembranaire  $\Delta P_i$ .

Cette approche simple n'est pas basée sur une prise en compte rigoureuse des phénomènes de sorption et de diffusion. Cependant, elle permet de calculer aisément les flux perméants dans un module parfaitement agité en amont et aval.

L'extension à des modules dont l'hydrodynamique est plus complexe<sup>22</sup> n'est pas évidente, et alourdit beaucoup les calculs. La majorité des programmes de simulation préfèrent alors négliger la variation de perméance, ce qui pourrait conduire à des erreurs non négligeables.

Quand bien même ces programmes utiliseraient les corrélations  $\wp_i = f(P_{i,l})$  ou  $\wp_i = f(\Delta P_i)$ , il n'est pas certain que les résultats obtenus soient corrects.

D'une part, il semble étonnant de pouvoir corréliser la perméabilité avec un seul paramètre alors que le phénomène de perméation dépend des deux paramètres indépendants que

<sup>20</sup>désormais, pour simplifier la présentation, nous appellerons 'gaz', un gaz permanent et 'vapeur', un gaz condensable.

<sup>21</sup>Ceci est particulièrement vrai à haute pression (supérieure à 10 bars).

<sup>22</sup>piston-croisé, co-courant, contre-courant,...

sont  $f_{i,l}$  et  $f_{i,0}$  (les fugacités amont et aval).

D'autre part, la présence d'un gaz condensable dans un mélange peut a priori modifier la perméation des autres pénétrants (voir section suivante).

Ainsi, la description actuelle de la perméation des vapeurs ne nous apparaît pas satisfaisante *a priori*. Peu d'études se sont focalisées sur ce sujet. Il semble donc nécessaire de déterminer si le modèle de perméabilité peut conduire à des erreurs importantes, et si des alternatives à ce modèle sont possibles.

## 1.2 Etat de l'art pour les membranes à sélectivité inverse

Comme il a été dit dans l'introduction, les membranes à sélectivité inverse sont fabriquées à l'heure actuelle à partir d'un seul matériau actif : le caoutchouc silicone PDMS<sup>23</sup>. D'autres caoutchoucs ont cependant été testés avec plus ou moins de succès. Outre les élastomères, d'autres matériaux organiques ou inorganiques pourraient être utilisés pour la perméation à sélectivité inverse.

Les pages suivantes décrivent en détail les propriétés des matériaux à sélectivité inverse existants.

### 1.2.1 Elastomères

Il est toujours surprenant *a priori* qu'une molécule de grande taille puisse avoir une plus grande perméabilité qu'une petite molécule.

Dans le cas des élastomères, cette sélectivité inverse s'explique par :

- la très grande solubilité des vapeurs condensables par rapport aux gaz,
- mais surtout par la faible sélectivité diffusionnelle.

Dans un plastomère *classique* ( $T_{amb} < T_g$ ), les chaînes macromoléculaires sont dans un état vitreux de faible mobilité : les grandes molécules de pénétrant diffusent alors beaucoup moins vite que les petites (la sélectivité diffusionnelle est très élevée). Ainsi, même si les vapeurs se solubilisent plus, la sélectivité globale reste en faveur des gaz.

Dans un élastomère ( $T_{amb} > T_g$ ), les chaînes sont peu compactées et beaucoup plus mobiles : l'écart de diffusivité entre deux pénétrants de tailles différentes est relativement faible. Par conséquent la *sélectivité de solubilité* domine le processus de perméation.

*Remarque* : les élastomères sont des liquides visqueux à température ambiante. Il est nécessaire de réticuler chimiquement les chaînes polymères pour obtenir des films membranaires.

### Le Polydiméthylsiloxane

L'élastomère le plus utilisé industriellement est le polydiméthylsiloxane (PDMS) appelé communément caoutchouc silicone. C'est le plus perméable des élastomères connus. Cette propriété est la conséquence de la grande flexibilité des chaînes siloxaniques (Si-O) représenté sur la figure 1.4. Cela confère également au PDMS la plus basse température de transition vitreuse mesurée ( $T_g = -123^\circ\text{C}$ )[83] [147].

Une compilation des perméabilités de différents pénétrants dans le silicone est présentée dans le tableau en annexe B. Des valeurs mesurées à  $35^\circ\text{C}$  par Merkel et al. [98] sont également reportées dans le tableau 1.1. Ces valeurs exprimées en Barrer<sup>24</sup> sont extrapolées à une différence de pression nulle. D'après les auteurs, la variation de perméabilité

<sup>23</sup>Polydiméthylsiloxane

<sup>24</sup>1 Barrer =  $10^{-10}\text{Ncm}^3.\text{cm}/(\text{cm}^2.\text{s.cmHg})$ .



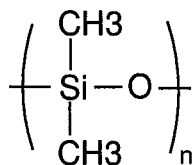


FIG. 1.4 – Structure du polydiméthylsiloxane

avec la pression est linéaire :  $\varphi_i = \varphi_i^0(1 + m\Delta P_i)$ .

On constate que le paramètre  $m$  est faiblement négatif pour les gaz, ce qui serait dû à la compressibilité du silicone. Par contre, pour l'éthane et surtout le propane,  $m$  est fortement positif : la perméabilité des vapeurs augmente avec leur pression partielle.

Gaz	Perméabilité $\varphi_i^0$ (Barrer)	$m \cdot 10^3$ ( $\text{atm}^{-1}$ )	Sélectivité $\alpha_{i,H_2}^*$
N <sub>2</sub>	400 ± 10	-3,5	0,45
O <sub>2</sub>	800 ± 20	-3,4	0,90
H <sub>2</sub>	890 ± 30	-3,8	1
CO <sub>2</sub>	3800 ± 70	4,0	4,3
CH <sub>4</sub>	1200 ± 40	-0,2	1,35
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3300 ± 100	28	3,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4100 ± 300	410	4,6

TAB. 1.1 – Perméabilités (Barrer) du silicone à 35°C et sélectivités idéales par rapport à l'hydrogène [98]

A 35°C, les sélectivités idéales  $\alpha_{i,H_2}^*$  des hydrocarbures légers vis-à-vis de l'hydrogène sont faibles. Cependant à plus faible température, la perméabilité des gaz diminue, tandis que celle des hydrocarbures C<sub>3+</sub> augmente : la sélectivité inverse devient donc beaucoup plus importante.

Ces variations de perméabilité avec la température peuvent être décrites par une expression de type loi d'Arrhenius. Ceci est illustré par les mesures de Nitsche et al. [108] qui sont corrélées par l'expression suivante :

$$\varphi_i(T, P_i) = \varphi_i^\infty \exp \left[ -\frac{E_p}{RT} + b_0 P_i \exp(b_1 T) \right] \quad (1.11)$$

Pour Nitsche, la variation de la perméabilité avec la pression n'est donc pas linéaire, mais exponentielle. Les paramètres de la corrélation sont reportés dans le tableau 1.2. Les énergies d'activation  $E_p$  des gaz sont effectivement positives, tandis que celles des C<sub>3+</sub> sont négatives. Hägg [65] avait pour sa part déterminé une valeur de +12,1 kJ/mol pour l'énergie d'activation de l'hydrogène dans le PDMS.

D'après l'un des brevets de MTR [14], à basse température (-10°C), les performances du silicone sont satisfaisantes (voir tableau 1.3). Cependant une température aussi basse n'est pas toujours économiquement viable : le coût d'investissement et de fonctionnement

Gaz	Perméabilité $\rho_i^\infty$ (Barrer)	$E_p$ (kJ/mol)	$b_0$ (bar <sup>-1</sup> )	$b_1$ (K <sup>-1</sup> )
N <sub>2</sub>	30540	11,7	0	0
O <sub>2</sub>	17550	8,4	0	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3990	1,5	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1350	-2,4	33,7	-0,0175
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	881	-4,9	3010	-0,0275
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1090	-5,5	11200	-0,0289
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	1270	-5,8	745	-0,0178

TAB. 1.2 – Paramètres de l'expression 1.11

Gaz	Perméabilité (Barrer)	Sélectivité $\alpha_{i,H_2}$
H <sub>2</sub>	100	1
CH <sub>4</sub>	250	2,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1000	10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2000	20
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	5000	50

TAB. 1.3 – Perméabilités et sélectivités effectives du silicone à T = -10°C (conditions de pression non précisées) [14]

d'un condenseur mécanique de grande capacité handicape le procédé. Il semble donc nécessaire de trouver des matériaux plus sélectifs à température proche de l'ambiante.

### Les autres élastomères

Quelques études ont été consacrées à la recherche d'autres élastomères que le PDMS. Stern et al. [140] ont étudié les perméabilités de silicones qui diffèrent du PDMS par leurs chaînes principales ou latérales. A une température de 35°C et pour une différence de pression de 6,8 bar <sup>25</sup>, les perméabilités de corps purs sont reportées dans le tableau 1.4. L'hydrogène n'a pas été étudié, mais on peut calculer les sélectivités propane/méthane et propane/hélium (l'hélium a en général des perméabilités proches de celle de l'hydrogène). Tous ces silicones ont des perméabilités inférieures à celles du PDMS. Cependant ils présentent des sélectivités idéales supérieures. La modification de la chaîne principale permet d'atteindre des performances très surprenantes. Le polydiméthylsilméthylène (PDMSM) a une sélectivité idéale C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> / CH<sub>4</sub> près de trois fois supérieure à celle du PDMS. Le polysiléthylènesiloxane (PSES) est pour sa part le plus sélectif pour la séparation C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> / He.

Néanmoins ces sélectivités idéales ne reflètent pas forcément les performances séparatives des matériaux (voir le paragraphe 'La coperméation dans les élastomères').

<sup>25</sup>100 psi

Polymère	$\rho_{C_3H_8}$ (Barrer)	$\alpha_{C_3H_8,CH_4}^*$	$\alpha_{C_3H_8,He}^*$
PDMS $((CH_3)_2SiO)_x$	15000	11	27
PEMS $(C_2H_5CH_3SiO)_x$	8000	17	35
PPMS $(C_3H_7CH_3SiO)_x$	8500	15	33,5
POMS $(C_8H_{17}CH_3SiO)_x$	5000	16	37,5
PDMSM $((CH_3)_2SiCH_2)_x$	3500	27	35
PSES $((CH_3)_2Si(CH_2)_2Si(CH_3)_2O)_x$	8000	18	40,5
PSOS $((CH_3)_2Si(CH_2)_6Si(CH_3)_2O)_x$	6000	19	38,5

TAB. 1.4 – Performances séparatives de différents silicones à  $T = 35^\circ C$  et  $\Delta P_i = 6,8$  bar [140]

Schultz et al. [131] ont pour leur part réalisé une sélection exhaustive des polymères permettant de séparer butane et méthane à  $30^\circ C$ . Ils ne rapportent malheureusement pas les valeurs de perméabilités qui ont été trouvées. Cependant ils dressent le tableau 1.5 dans lequel sont représentées les sélectivités idéales et réelles des meilleurs matériaux <sup>26</sup>. Les sélectivités idéales sont issues de mesures à  $P_i = 1$  bara, tandis que la sélectivité réelle est mesurée pour un flux d'alimentation à  $P_i = 10$  bara contenant 3% de n-butane <sup>27</sup>. Par conséquent la pression partielle de n-butane est différente : il n'est pas possible de comparer rigoureusement les sélectivités réelles et idéales. Néanmoins le cas du PHDMS (poly(hexadecylmethylsiloxane)) est frappant : la sélectivité idéale est égale à 210, tandis que la sélectivité réelle n'est que de 2. Les auteurs expliquent cela par le gonflement du polymère par le butane qui facilite le transport du méthane.

Mis à part le plastomère acétylénique PTMSP dont nous étudierons le cas dans la section 1.2.2, tous les autres polymères présentent des sélectivités réelles inférieures aux sélectivités idéales. Le PDMS n'a une sélectivité réelle que de 4 pour une sélectivité idéale de 17. Trois polymères le surpassent en terme de sélectivité réelle. Le Kraton® (styrene-isoprene-styrene block copolymer) présente une sélectivité idéale de 30 et une sélectivité réelle réduite à 6. Le Lectosil (poly(diméthylsiloxane-diphénylsiloxane)) qui a une sélectivité idéale limitée à 18 atteint lui aussi une sélectivité réelle de 6. Le plus intéressant est le *polyoctylméthylsiloxane* (POMS) qui a une sélectivité réelle de l'ordre de 10 pour une sélectivité idéale de près de 25.

Baker et al. [16] avaient réalisé une étude du même type, mais qui concernait essentiellement la séparation des COV (toluène, octane, acétone, trichloroéthane) par rapport à l'azote. Il en ressortait que le néoprène et le Fluorel® (polyéthylène chlorosulfonaté) pouvaient être des concurrents du PDMS.

<sup>26</sup>La sélectivité réelle est définie comme le rapport des perméabilités mesurées en mélange. Elle est égale à la sélectivité effective  $\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$  si la pression aval est négligeable.

<sup>27</sup>La pression aval  $P_0$  est très faible.

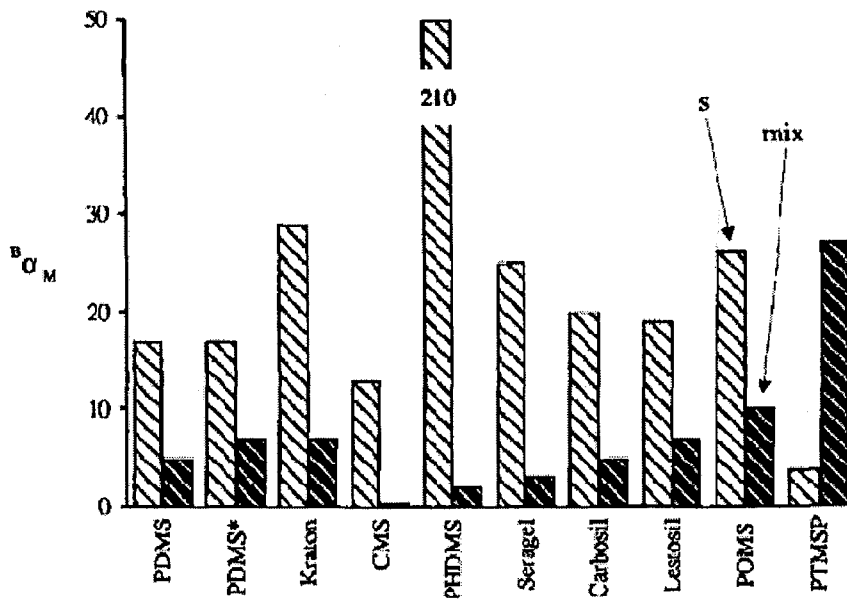


FIG. 1.5 – Sélectivités idéales ( $s$ ) et réelles ( $mix$ ) n-butane / méthane de différents polymères à 30°C [131]

### La coperméation dans les élastomères

Comme nous l'avons vu au travers des données de Schultz et al. [131], la sélectivité réelle des élastomères (que l'on mesure avec le mélange des deux gaz) est inférieure à la sélectivité idéale (calculée par le rapport des perméabilités des corps pur). Cette différence semble être due à une augmentation de la perméabilité du gaz permanent en présence de la vapeur. Pinnau et al. [118] mesurent une augmentation de 30% de la perméabilité du méthane dans le silicone lorsqu'il est en mélange avec du n-butane.

L'étude la plus aboutie sur ce phénomène a été réalisée par Jordan et Koros en 1990 [71] sur la perméation de mélange d'azote et de dioxyde de carbone dans le silicone. En se basant sur la théorie du volume libre (voir §3.3.2), les auteurs formalisent les deux effets antagonistes qui contrôlent la diffusion dans les élastomères :

- la compression hydrostatique qui réduit le volume libre,
- la solvation des chaînes de polymère qui augmente celui-ci.

L'azote n'ayant pas de pouvoir de solvation, l'augmentation de sa pression ne peut que diminuer le volume libre et donc diminuer la diffusivité *des deux pénétrants*. A l'inverse, le dioxyde de carbone a un pouvoir de solvation suffisant pour faciliter la mobilité de ces mêmes pénétrants. Ainsi pour des conditions de fugacités partielles identiques en amont et en aval, le mélange des pénétrants a pour conséquence :

- une diminution du flux de  $\text{CO}_2^{28}$ ,
- une augmentation du flux de  $\text{N}_2$ .

<sup>28</sup>effet relativement faible tant que la pression totale est modérée.

Ces deux effets diminuent la sélectivité effective.

Des travaux similaires avaient été menés par Stern et al. [139] sur des mélanges  $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2\text{-C}_3\text{H}_8$  et  $\text{C}_2\text{H}_4\text{-C}_3\text{H}_8$  dans le polyéthylène.

Cependant ces études se limitent à des pénétrants dont l'isotherme de sorption est modélisée par une loi de Henry. Dans le cas de la perméation de mélange contenant des vapeurs en  $\text{C}_{3+}$  dans un élastomère, la non-linéarité de l'isotherme ne peut être négligée.

Ce phénomène de diminution de sélectivité n'est pas systématiquement observé. L'étude de perméation de mélange  $\text{CO}_2\text{-CH}_4$  réalisée par Dhingra et al. [37] ne montre pas d'effet notable de coperméation dans le silicone.

Singh et al. [135] s'intéressent à la séparation acétone / azote avec le PDMS. Dans ce cas, les perméabilités de l'azote comme de l'acétone sont inchangées par le mélange.

Yeom et al. [160] réalisent une étude similaire sur la séparation  $\text{COV}^{29}$  chlorés / azote. Ils observent une diminution de la perméabilité de l'azote lorsque le PDMS est gonflé par un des COV. Cette diminution qui est de l'ordre de 30% accentue la sélectivité COV / azote.

Certaines de ces divergences apparentes peuvent s'expliquer. Pour Dhingra et al. [37], le gonflement dû au dioxyde de carbone reste limité car la pression totale à laquelle les mesures ont été réalisées est faible<sup>30</sup>. D'après Jordan [71], la perméabilité du méthane augmente de façon significative à plus haute pression (voir graphe 1.6).

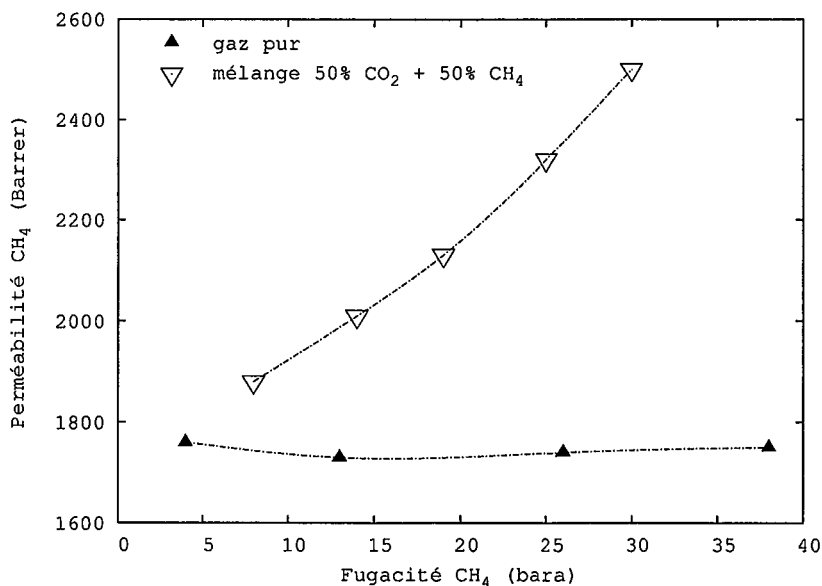


FIG. 1.6 – Augmentation de la perméabilité du méthane dans le silicone en présence de dioxyde de carbone [71]

<sup>29</sup>Composé Organique Volatil

<sup>30</sup>150cmHg soit 2 bar.

En ce qui concerne Singh et al. [135], l'acétone est un mauvais solvant du PDMS, contrairement aux hydrocarbures légers. Par conséquent ce composé a tendance à s'auto-associer pour former des agrégats au lieu de solvater uniformément les chaînes polymères. Cette mauvaise distribution aurait peut-être l'avantage d'imposer au gaz un passage obligé à travers les chaînes polymères sèches.

La diminution de perméabilité de l'azote observée par Yeom ne peut avoir la même explication car les COV chlorés sont de bons solvants du PDMS. L'existence d'un couplage de solubilité défavorable à l'azote pourrait être avancé. Néanmoins, étant donné l'absence d'étude détaillée sur ce type de système, associée au manque de modèle rigoureux de transport, cette explication reste largement hypothétique.

D'une manière générale, il semble donc nécessaire de réaliser des mesures fines de perméation pour observer et expliquer la coperméation d'un gaz et d'une vapeur hydrocarbonée dans le silicone. Il semble que la modélisation classique basée sur le paramètre perméabilité ne peut pas corrélérer - et encore moins prédire - cet effet de coperméation. Le développement d'un modèle permettant de prédire les flux en mélange à partir de données sur les pénétrants purs, constituerait une avancée significative par rapport aux travaux antérieurs.

### 1.2.2 Plastomères acétyléniques

De part leur rigidité, les plastomères sont en général peu perméables et ce d'autant plus que les pénétrants sont de grande taille. Les plastomères acétyléniques disubstitués sont une exception remarquable à cette règle. Ils sont en effet très perméables aux vapeurs organiques, tout en présentant des sélectivités importantes vapeur / gaz permanent.

Ces polymères amorphes ont un squelette avec doubles liaisons alternées qui leur confère une rigidité importante. Ils sont donc à l'état vitreux à température ambiante. Les substituants sont des groupes encombrants qui gênent le mouvement des chaînes et empêchent leur compaction ; il existe donc de grands volumes libres entre les chaînes. Cette propriété semble être à l'origine de leur très grande perméabilité.

Le poly[1-(triméthylsilyl)-1-propyne](PTMSP) est le matériau référence de cette classe de polymères. Il a été synthétisé pour la première fois en 1983 par des chercheurs japonais (Masuda et al. [93]). Depuis de nombreuses équipes de recherches ont étudié ce matériau à part.

Il est le plus perméable de tous les polymères connus et de loin, puisque ses perméabilités sont au moins dix fois supérieures à celles du PDMS, l'élastomère le plus perméable. Les valeurs rapportées dans la littérature varient beaucoup de par la diversité des synthèses (différence de catalyseur), des conditions de stockage et des méthodes de mesure. Les données les plus récentes sont celles de Merkel [97] reportées dans le tableau 1.5. Les perméabilités du PTMSP sont remarquables mais les sélectivités idéales hydrocarbures /  $H_2$  semblent insuffisantes pour envisager des applications industrielles.

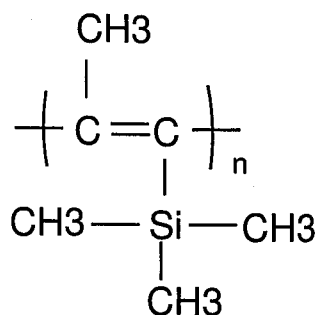


FIG. 1.7 – Structure du PTMSP

Pénétrant	$\rho_i$ (Barrer)	$\alpha_{i,H_2}^*$
N <sub>2</sub>	6600	0,44
O <sub>2</sub>	9700	0,60
H <sub>2</sub>	15000	1
CO <sub>2</sub>	27000	1,8
CH <sub>4</sub>	15000	1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	31000	2,07
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	38000	2,53

TAB. 1.5 – Perméabilités et sélectivités idéales du PTMSP à 35°C [97]

Cependant les sélectivités réelles mesurées sur des mélanges sont de façon surprenante bien plus élevées que les sélectivités idéales. Le cas du mélange hydrogène et n-butane a été étudié par Pinnau et al. [117]. Les mesures ont été réalisées à 25°C avec un mélange hydrogène 98% et n-butane 2%. La pression amont était de 14,8 barg<sup>31</sup> alors que l'aval était à pression atmosphérique. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 1.6. La

Pénétrant	$\rho_i$ (Barrer)		Sélectivité réelle $\alpha_{i,H_2}$
	pur	mélange	
H <sub>2</sub>	12600	1700	1
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>		49300	29

TAB. 1.6 – Perméabilités et sélectivités réelles du PTMSP à 25°C [117]

sélectivité réelle est de l'ordre de 30 alors que la sélectivité idéale n-butane / hydrogène est proche de 5 d'après Pinnau [118]. Cet écart est dû à la *diminution drastique de la perméabilité de l'hydrogène lorsqu'il est en mélange*. Cet effet s'explique par la structure et le mode de transport dans le PTMSP.

La sorption des pénétrants dans le PTMSP est typique des plastomères : l'isotherme de sorption est concave. Ce comportement est expliqué par la théorie du double mode

<sup>31</sup>215 psig

(*dual mode*) qui postule l'existence de micro-cavités figées dans le polymère qui adsorbent les molécules gazeuses selon un processus de Langmuir, tandis que la matrice dense les dissout selon une loi de Henry. Srinivasan [137] a montré que les valeurs de solubilité dans le PTMSP sont à peine supérieures à celles d'autres plastomères. Ainsi la grande perméabilité du PTMSP ne serait pas due à une sorption importante des gaz, mais à leur diffusion exceptionnelle.

La grande mobilité des pénétrants dans le PTMSP est liée :

- au volume libre exceptionnel de ce polymère (de l'ordre de 25% <sup>32</sup>)[97],
- mais surtout, à l'interconnection de ces volumes en un réseau nanoporeux.

Le transport des gaz se fait alors surtout par diffusion Knudsen, tandis que celui des vapeurs se fait essentiellement par diffusivité de surface [137]. Ce mode de transport explique l'augmentation de la sélectivité inverse en mélange. En effet, quand une vapeur est adsorbée dans les nanopores, *elle bloque la diffusion Knudsen des gaz*.

Malgré ses qualités séparatives exceptionnelles, le PTMSP n'est pas utilisé dans l'industrie. En effet ses performances se dégradent avec le temps. Cela est dû au caractère métastable des polymères vitreux : ils se densifient au cours du temps en perdant une partie de leur volume libre (volume libre d'excès). Dans le cas des *super-glassy* comme le PTMSP, la majorité du volume libre est en excès et disparaît donc avec le temps [102]. Cela nuit fortement à la perméation : les perméabilités des gaz dans le PTMSP sont parfois divisées par 10 entre l'état initial de la membrane et son état une vingtaine de jours après.

### 1.2.3 Membranes minérales

Les structures minérales contrôlées, comme les zéolithes ou les tamis moléculaires carbonés, sont largement utilisées dans les procédés séparatifs par adsorption cyclique. La séparation peut être basée sur une différence d'adsorption à l'équilibre thermodynamique, mais aussi sur une différence de diffusivité dans l'adsorbant <sup>33</sup>. Dès lors, il semble intéressant d'envisager l'utilisation de ces matériaux dans un procédé de séparation membranaire continu. De nombreuses études ont été menées pour parvenir à réaliser des membranes à partir de ces matériaux inorganiques typiquement pulvérulents.

Pour ce qui est des membranes à sélectivité inverse, Ash et Barrer [8, 17, 7] avaient déjà réalisé des membranes poreuses par compaction de poudres de carbone il y a plus de 40 ans. Les composés les plus condensables d'un mélange gazeux s'adsorbent, et bloquent le passage des gaz dans les pores. Les sélectivités  $\text{SO}_2/\text{H}_2$  et  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  sont alors d'autant plus importantes que la température est basse et la pression des composés oxygénés importante. A 0°C, la sélectivité  $\text{SO}_2/\text{H}_2$  est de l'ordre de 10. Néanmoins ce type de membranes ne présente pas une résistance mécanique suffisante pour une mise en oeuvre industrielle.

<sup>32</sup>celui du PDMS est de l'ordre de 13%.

<sup>33</sup>la séparation oxygène/azote dans les tamis moléculaires carbonés est basée sur la plus grande diffusion de l'oxygène.



Un article de Rao et Sircar [121] d'Air Products détaille les performances des membranes en carbone nanoporeux. Celles-ci sont fabriquées par carbonisation contrôlée<sup>34</sup> d'un film de latex (terpolymère poly(chlorure de vinylidène)-acrylate). Les perméabilités mesurées à 23°C sur les gaz purs et sur un mélange<sup>35</sup> sont reportées dans le tableau 1.7. Les sélectivités réelles obtenues pour le propane et le butane sont particulièrement

Pénétrant	$\rho_i$ pur (Barrer)	$\rho_i$ mélange (Barrer)	$\alpha_{i,H_2}^*$	$\alpha_{i,H_2}$
H <sub>2</sub>	130	1.2	1	1
CH <sub>4</sub>	660	1.3	5.1	1.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	850	7.7	6.6	6.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	290	25.4	2.3	21.3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	155	112.3	1.2	94.4

TAB. 1.7 – Performances du carbone nanoporeux d'Air Products à 23°C [121]

attractives. La différence avec la sélectivité idéale est étonnante.

Le mécanisme diffusionnel est identique à celui proposé par Ash ; il est baptisé SSF (*Selective Surface Flow*). Nous détaillerons ce mécanisme par la suite.

La perméabilité des composés est à peu près 100 fois moins grande qu'avec le PDMS, mais l'inconvénient majeur de ces membranes est surtout la nécessité de les fabriquer sur un support céramique qui est coûteux et qui développe peu de surface spécifique.

Fuertes [54] a réalisé une étude similaire sur des mélanges hydrocarbures/azote.

Les performances des membranes zéolithes sont également intéressantes. Van de Graaf [146] a étudié une membrane silicalite-1 avec des mélanges C<sub>1</sub> à C<sub>3</sub>. Il conclut que la sélectivité éthane/méthane varie entre 2,2 et 10,9 selon les conditions de composition, de température et de pression. La sélectivité propane/méthane varie quant à elle entre 16,6 et 40,5. Cela permet d'envisager des sélectivités hydrocarbures/hydrogène intéressantes. Dong [39] a fait le même type d'étude sur des zéolithes de type MFI. Pour une température inférieure à 100°C, il observe des sélectivités importantes en faveur des hydrocarbures C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> par rapport à l'hydrogène.

### 1.2.4 Matrices hybrides

Les inconvénients des membranes minérales sont leur fragilité mécanique, leur mise en oeuvre dans des modules compacts et leur coût de production. A titre d'exemple, Caro et al. [28] estime le coût d'une membrane zéolithe à 3000\$ par m<sup>2</sup> tandis que le coût des membranes polymères est de l'ordre de 20\$ par m<sup>2</sup>. Comment tirer parti des formidables capacités séparatives de ces matériaux sans tomber dans ces écueils technico-économiques ?

<sup>34</sup>Cette carbonisation est réalisée à 1000°C sous flux d'azote.

<sup>35</sup>Gaz pur à  $P_l = 1,85$  atm en amont et vide en aval. Mélange : 41% d'hydrogène, 20,2% de méthane, 9,5% d'éthane, 9,4% de propane et 19,9% de butane à  $P_l = 4,4$  atm.

Les membranes à matrices hybrides<sup>36</sup>[82, 90] sont constituées d'une phase continue polymère et d'une phase minérale dispersée à grand pouvoir séparatif. Ces charges actives finement divisées peuvent être des zéolithes, des tamis moléculaires carbonés, des charbons actifs,... Les membranes obtenues associent les bonnes propriétés mécaniques de la phase polymère, et la très grande sélectivité des structures minérales. C'est tout du moins la synergie recherchée.

Depuis une vingtaine d'années, les travaux sur ce sujet se sont surtout focalisés sur l'amélioration des membranes de perméation gazeuse à sélectivité normale [70, 81, 153, 158] et des membranes de pervaporation [43, 69, 143].

Deux études se sont intéressées à l'utilisation des matrices hybrides pour la perméation gazeuse à sélectivité inverse. Dans ces deux cas, la charge minérale n'a pas d'activité de séparation : elle modifie la structure du polymère et donc ses propriétés de perméation. D'une part, Nunes et al. [109] ont synthétisé *in situ* des particules de silice nanométriques dans une matrice silicone. Cette stratégie a permis d'améliorer la sélectivité réelle n-butane / méthane.

D'autre part, He et al. [99, 62] révèlent que les performances du 'super-glassy' PMP peuvent être décuplées si de la silice submicronique y est incorporée.

Les résultats obtenus au travers de ces deux études laissent entrevoir des effets prometteurs. Il pourrait être intéressant d'utiliser des charges actives (zéolithes, charbon actif,...) à la place de la silice.

Une étude exploratoire des performances des matériaux hybrides pour la séparation hydrocarbures / hydrogène n'a pas encore été réalisée à ce jour, et semble donc nécessaire.

---

<sup>36</sup>*Mixed Matrix Membranes.*

## 1.3 Objectifs de ce travail

A travers cette revue bibliographique, on constate que les élastomères - et surtout le silicone - sont actuellement les matériaux incontournables de la séparation à sélectivité inverse. Néanmoins leurs performances séparatives semblent trop faibles pour que la purification de l'hydrogène soit viable industriellement.

Ces faibles performances seraient dues entre autre à une augmentation du flux de gaz permanent en présence du gaz condensable [71, 131]. L'amélioration des performances séparatives pourrait alors passer par la réduction de cet effet de coperméation. Ceci serait éventuellement réalisable en limitant le gonflement du polymère. Différentes techniques ayant pour but de renforcer mécaniquement le silicone seront envisagées.

Néanmoins, cette réduction de la coperméation ne pourrait pas permettre de dépasser la sélectivité idéale du matériau.

Dans cette optique, les membranes '*super-glassy*' ou minérales sont très attractives. Cependant leur fragilité et leur coût de production les écartent pour l'instant des applications industrielles. L'amélioration à moyen terme ne semble possible qu'avec une base élastomère. Dans ce contexte, les matrices hybrides pourraient permettre de cumuler les performances exceptionnelles de séparation des structures inorganiques avec la fiabilité et le faible coût des élastomères.

Les travaux d'élaboration de nouveaux matériaux sont exposés à la fin du *chapitre 2*.

Au delà de l'amélioration des matériaux actifs, il est nécessaire de pouvoir prédire correctement les performances séparatives des membranes existantes. Cependant il semble que la *modélisation classique* basée sur des perméabilités constantes ne soit pas satisfaisante lorsqu'une vapeur <sup>37</sup> est présente.

Tout d'abord, la perméabilité de cette vapeur peut varier fortement. Ceci est dû à différents phénomènes : non-idéalité de la phase gazeuse, non-linéarité de la sorption, variation de la diffusivité avec la concentration,...

Actuellement, les variations de la perméabilité d'une vapeur sont systématiquement corrélées avec sa pression partielle amont ( $P_{i,l}$ ) ou sa différence de pression partielle ( $\Delta P_i$ ). Cependant l'intégration de ces corrélations dans les programmes de simulation membranaire est rarement réalisée. La majorité des logiciels préfèrent utiliser une perméabilité 'moyenne' constante, ce qui doit vraisemblablement conduire à des erreurs non négligeables.

Par ailleurs, il semble peu probable que la perméabilité d'une vapeur puisse être caractérisée par un seul paramètre ( $P_{i,l}$  ou  $\Delta P_i$ ) alors que le phénomène de perméation dépend des deux paramètres indépendants que sont  $f_{i,l}$  et  $f_{i,0}$  (les fugacités amont et aval).

L'étude expérimentale de la perméation de composés modèles <sup>38</sup> dans le silicone est exposée au *chapitre 2*. Cette étude met en évidence les limites du modèle classique <sup>39</sup> pour représenter la perméation non-linéaire d'un pénétrant dans un polymère dense. Une al-

<sup>37</sup>i.e. un gaz condensable telle que les hydrocarbures en  $C_{3+}$ .

<sup>38</sup>Hydrogène, propane et n-butane.

<sup>39</sup>Modèle classique basée sur les perméabilités (constantes ou variables).

ternative simple basée sur le modèle de solution-diffusion est proposée.

Cette étude expérimentale permet également de quantifier l'effet de coperméation i.e. la modification de la perméation d'un pénétrant due à la présence d'un autre pénétrant. Le modèle classique ne peut pas prédire ce couplage des flux. Cependant les quelques modèles alternatifs existants se sont limités à des cas particuliers [71]. Ce phénomène important a donc été négligé jusqu'à présent.

Le *développement d'un modèle générique* permettant de prédire les flux en mélange à partir de données sur les pénétrants purs, constituerait une avancée significative par rapport aux travaux antérieurs.

Pour parvenir à modéliser correctement la perméation de plusieurs pénétrants, il est nécessaire d'analyser les bases théoriques du transport dans les polymères. Les différents phénomènes physiques de couplage entre les pénétrants doivent être inventoriés et modélisés. Le *chapitre 3* est consacré à cette étude théorique.

Un modèle rigoureux de perméation multi-pénétrants est alors établi. Sa validation par la confrontation avec nos résultats expérimentaux permet d'envisager son intégration dans un programme de simulation de module membranaire. L'évaluation de ce *modèle de coperméation* est exposée au *chapitre 4*.

# Chapitre 2

## Mesures des propriétés de perméation des silicones

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Matériel et méthodes . . . . .</b>	<b>31</b>
2.1.1	Méthodes expérimentales . . . . .	31
2.1.2	Bancs d'essai . . . . .	35
<b>2.2</b>	<b>Résultats de perméation . . . . .</b>	<b>38</b>
2.2.1	Perméation de gaz purs . . . . .	38
2.2.2	Perméation de gaz en mélange . . . . .	42
<b>2.3</b>	<b>Sorption et diffusion des composés purs . . . . .</b>	<b>49</b>
2.3.1	Les gaz permanents . . . . .	49
2.3.2	Les gaz condensables (vapeurs) . . . . .	51
<b>2.4</b>	<b>Retour au modèle de solution-diffusion . . . . .</b>	<b>59</b>
2.4.1	Modélisation de la perméation d'une vapeur . . . . .	59
2.4.2	Conclusions préliminaires . . . . .	64
<b>2.5</b>	<b>Elaboration de matériaux membranaires . . . . .</b>	<b>67</b>
2.5.1	Méthode d'évaluation des matériaux . . . . .	67
2.5.2	Réduction du phénomène de coperméation . . . . .	68
2.5.3	Amélioration par charges actives . . . . .	77

---

Comme nous l'avons remarqué au chapitre précédent, l'observation expérimentale des effets de coperméation reste à ce jour limitée et parcellaire. Une installation capable de réaliser des mesures fines sur la perméation de mélanges de gaz a donc été mise au point. Par ailleurs, une microbalance de sorption a été utilisée pour mesurer les isothermes de sorption et la diffusion des vapeurs dans les polymères. Ces bancs d'essai, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées, sont présentés brièvement dans la première partie de ce chapitre. Les développements théoriques des méthodes, les détails des installations et les protocoles expérimentaux sont décrits en annexe.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les résultats de perméation de gaz purs et de mélanges dans le silicone sont présentés. Ces essais permettent d'apprécier le risque lié à l'utilisation du paramètre 'perméabilité'  $\varphi_i$ , tant pour modéliser la perméation d'un gaz condensable (pur ou en mélange), que pour modéliser celle d'un gaz permanent, lorsqu'il est en mélange avec un gaz condensable.

Les résultats obtenus pour la sorption et la diffusion des composés purs permettent de mieux comprendre le phénomène global de perméation, et d'envisager sa modélisation par une approche plus rigoureuse.

Finalement, les travaux d'élaboration de nouveaux matériaux et l'évaluation de leurs performances sont décrits.

## 2.1 Matériel et méthodes

### 2.1.1 Méthodes expérimentales

#### La perméation en régime permanent

Le principe de cette méthode est de mesurer le flux perméant à travers une membrane lorsqu'on impose une différence de pression. Cette mesure de flux peut s'effectuer selon deux modes distincts :

- celui qui semble le plus logique consiste à laisser l'aval à pression atmosphérique et mesurer le flux perméant par un débitmètre (le débitmètre à bulle est préféré, car il n'induit pas de perte de charge),
- cependant il est souvent préférable d'avoir une pression très faible en aval. En effet, une concentration de pénétrant nulle au perméat simplifie beaucoup l'analyse des résultats. Il est alors possible d'accéder au flux perméant en mesurant l'augmentation de pression dans un volume constant. Ce volume doit être suffisamment important pour que cette augmentation de pression reste négligeable devant la différence de pression transmembranaire.<sup>40</sup>

Dans les deux cas, le régime permanent doit être atteint. Le temps nécessaire pour satisfaire ce critère est d'autant plus important que la membrane est épaisse, et que le pénétrant diffuse lentement.

Le calcul de la perméabilité se fait aisément à partir du flux spécifique en régime permanent  $N_i$  (cf. définition 1.8) :

$$\rho_i = \frac{-N_i l}{P_{i,l} - P_{i,0}} \quad (2.1)$$

Outre les gaz purs, il est envisageable de réaliser des mesures de perméation avec un mélange de gaz [37, 110]. Encore faut-il pouvoir générer un mélange de composition constante, et analyser sa composition en amont et en aval. Il faut alors recourir à des techniques analytiques en ligne comme la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse.

De plus, contrairement à la perméation de gaz pur, il n'est pas possible de maintenir un gaz stagnant en amont de la membrane. En effet, la composition du mélange évoluerait avec le temps, car un des composés serait plus fortement prélevé par celle-ci. Il est donc nécessaire d'alimenter la face amont avec un flux continu *et important*. Si le flux est trop faible, la composition du mélange varie le long de la membrane. Le calcul complexe de cette évolution n'est possible que si l'hydrodynamique du flux amont est maîtrisée. Il est donc préférable de balayer l'amont avec un large flux pour maintenir la composition quasi-constante. En général, il est admis qu'un taux de prélèvement<sup>41</sup> inférieur à 5% permet de

<sup>40</sup>Pour maintenir une pression de pénétrant négligeable en aval, il est également possible de balayer le perméat avec un gaz inerte (azote). Il est alors nécessaire d'analyser la composition de ce gaz pour connaître le flux perméant. L'inconvénient d'une telle méthode est la possible contre-diffusion du gaz inerte à travers la membrane.

<sup>41</sup>Le taux de prélèvement est le rapport entre le flux molaire au perméat et le flux molaire d'alimentation.

satisfaire cette condition <sup>42</sup>.

Ces quelques difficultés de mise en oeuvre expliquent pourquoi la majorité des chercheurs mesurent la perméation de corps purs et extrapolent ces résultats à des mélanges, en postulant la perméabilité invariante.

Cette méthode de caractérisation de la perméation est bien évidemment la plus proche des conditions réelles de fonctionnement d'une membrane. Néanmoins, si elle est utilisée seule, elle ne permet pas d'accéder à la diffusion et à la sorption des composés. Une méthode expérimentale très largement employée dans le domaine des membranes permet en une seule mesure d'accéder à ces informations.

### La méthode du temps retard

Le principe de cette méthode est de mesurer l'évolution du flux de gaz à travers une membrane soumise à un *échelon* de pression du côté amont.

Dans une première étape, les compartiments amont et aval sont mis sous vide. A un temps déterminé ( $t=0$ ), le côté amont de la membrane est subitement alimenté en gaz pur <sup>43</sup>. La pression amont  $P_{i,l}$  doit se stabiliser aussi vite que possible et rester constante durant l'expérience.

Du côté aval, le flux est mesuré par augmentation de pression dans un volume fixe. Cette montée en pression n'est pas immédiate : elle présente un délai. Par la suite, le flux augmente et devient linéaire en fonction du temps ; un régime permanent est alors atteint temporairement (voir figure 2.1).

Le flux en régime permanent peut être facilement calculé à partir de la valeur de la pente lorsque celle-ci est constante  $(dP_{i,0}/dt)_{max}$  :

$$-N_i = \frac{V_{aval}}{ART} \left( \frac{dP_{i,0}}{dt} \right)_{max} \quad (2.3)$$

$V_{aval}$  étant le volume aval et  $A$  l'aire active de la membrane testée.

Il est donc possible de calculer la perméabilité du pénétrant  $\varphi_i$  par l'expression 1.8.

Cependant la méthode du 'temps retard' ne se limite pas à la mesure de la perméabilité ; elle permet également de mesurer la diffusivité du pénétrant. En effet, il est possible de relier celle-ci au temps retard  $t_r$  représenté sur la figure 2.1. L'annexe C.1 explique le développement théorique basé sur les lois de Fick, qui permet d'obtenir la relation suivante :

$$t_r = \frac{l^2}{6D_{im}} \quad (2.4)$$

---

<sup>42</sup>Pour un taux de prélèvement supérieur à 1%, il est préférable de calculer la composition exacte dans la partie amont de la cellule, supposée parfaitement agitée, à partir de la composition de l'alimentation  $x_{i,f}$ , de la composition du perméat  $y_i$  et du taux de prélèvement  $\theta$  :

$$x_{i,r} = \frac{x_{i,f} - \theta y_i}{1 - \theta} \quad (2.2)$$

<sup>43</sup>Gaz permanent ou condensable.



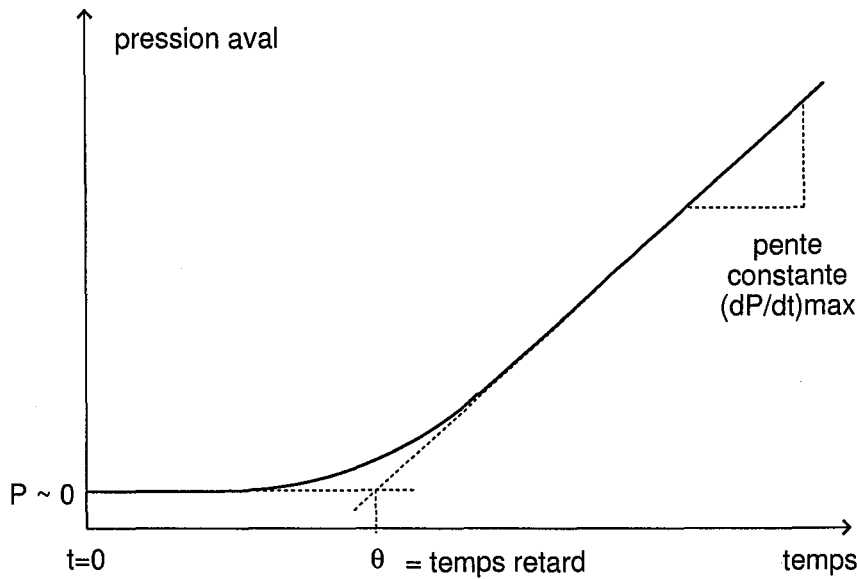


FIG. 2.1 – Allure typique de la montée en pression en aval

La mesure expérimentale de  $t_r$  permet donc la détermination de la diffusivité et du coefficient de sorption (car  $S_i = \rho_i/D_{im}$ ).

Cependant, la méthode du temps retard nécessite une mesure très précise de la pente et de la pression au temps 0. D'après Siegel [134], l'erreur sur  $t_r$  est 5 fois l'erreur commise sur la pente. Si celle-ci est de 4%, l'erreur sur  $t_r$  (et donc sur  $D_{im}$ ) est de 20%.

Cette méthode a une limite souvent négligée. En effet, le développement théorique suppose la diffusivité constante et l'absence de gonflement de la membrane. Si ces hypothèses sont respectées pour les gaz permanents, il n'en est pas de même pour les vapeurs. Lorsque la diffusivité dépend de la concentration, la solution est beaucoup plus complexe. Frisch [53] aboutit à :

$$t_r = \frac{l^2 \int_0^{C_i,t} C_i D_{im} \left( \int_{C_i}^{C_i,t} D_{im} du \right) dC_i}{\left( \int_0^{C_i,t} D_{im} dC_i \right)^3} \quad (2.5)$$

Cette expression implicite (qui ne prend toujours pas en compte le gonflement) nécessite de connaître *ab initio* la forme de la loi  $D_{im} = f(C_i)$  (linéaire, exponentielle, polynomiale, etc...)[9]. Dans la pratique, elle n'est donc pas véritablement utilisable.

### La mesure gravimétrique de sorption

Cette méthode consiste à mesurer la prise de masse d'un échantillon de polymère à différentes pressions partielles de pénétrant. Cela permet la détermination de l'isotherme de sorption, i.e. la relation entre l'activité du pénétrant <sup>44</sup> et sa quantité sorbée dans le

<sup>44</sup>Voir définition de l'activité à la section 1.1.

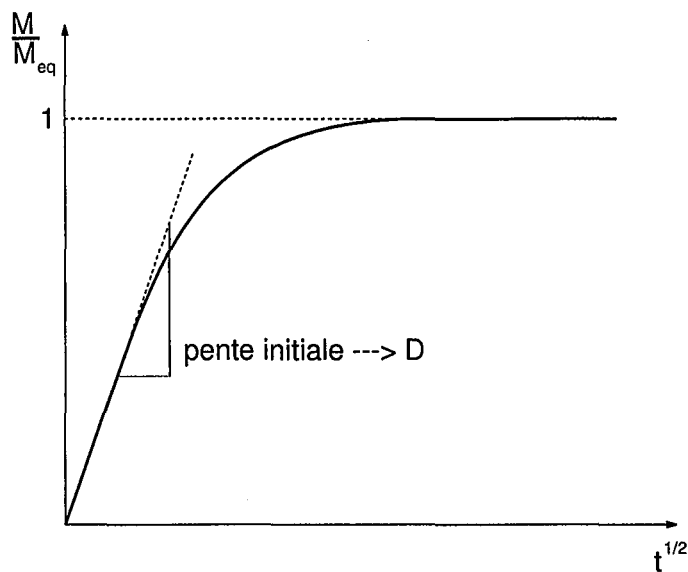


FIG. 2.2 – Méthode de détermination de la diffusivité à partir de l'évolution de la prise de masse d'un échantillon

polymère.

Il est également possible de mesurer la diffusivité du pénétrant dans l'échantillon. En effet, l'évolution de la prise de masse au cours du temps peut être calculée par la deuxième loi de Fick, si la diffusivité est constante <sup>45</sup>.

Si l'échantillon de polymère est une plaque fine d'épaisseur  $l$ , le processus diffusionnel peut être considéré unidirectionnel. Il suffit alors de tracer la prise de masse relative  $M(t)/M_{eq}$  en fonction de la racine carrée du temps  $\sqrt{t}$ . Si le tracé obtenu est une droite aux temps courts, la pente initiale  $\alpha$  de celle-ci permet de calculer la diffusivité selon :

$$D_{im} = \frac{\pi}{4} \alpha^2 l^2 \quad (2.6)$$

Le développement théorique de cette relation est expliqué en annexe C.2. Le principe de cette méthode est illustré sur la figure 2.2.

<sup>45</sup>ou pseudo-constante sur le domaine de concentration étudié.

### 2.1.2 Bancs d'essai

#### L'installation de perméation

L'installation a été conçue pour pouvoir réaliser des mesures de perméation de corps purs ou de mélanges binaires. La méthode du 'temps retard' peut être mise en oeuvre. Le schéma de cette installation est présenté à la figure 2.3. On distingue quatre parties principales :

- l'alimentation en gaz pur, ou en mélange binaire, contrôlée par des régulateurs de débit massique et thermostatée par un échangeur de chaleur,
- le volume amont thermostaté, équipé d'un manomètre, d'un volume tampon et d'un déverseur pour réguler la pression des mélanges,
- le volume aval thermostaté, équipé d'un manomètre, d'un volume de contrôle, d'un débitmètre à bulle et relié à une pompe à vide,
- l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et détecteur catharométrique<sup>46</sup>.

Le module de perméation fait l'interface entre les volumes amont et aval. La thermostatisation de cette installation est réalisée par circulation d'un liquide caloporteur.

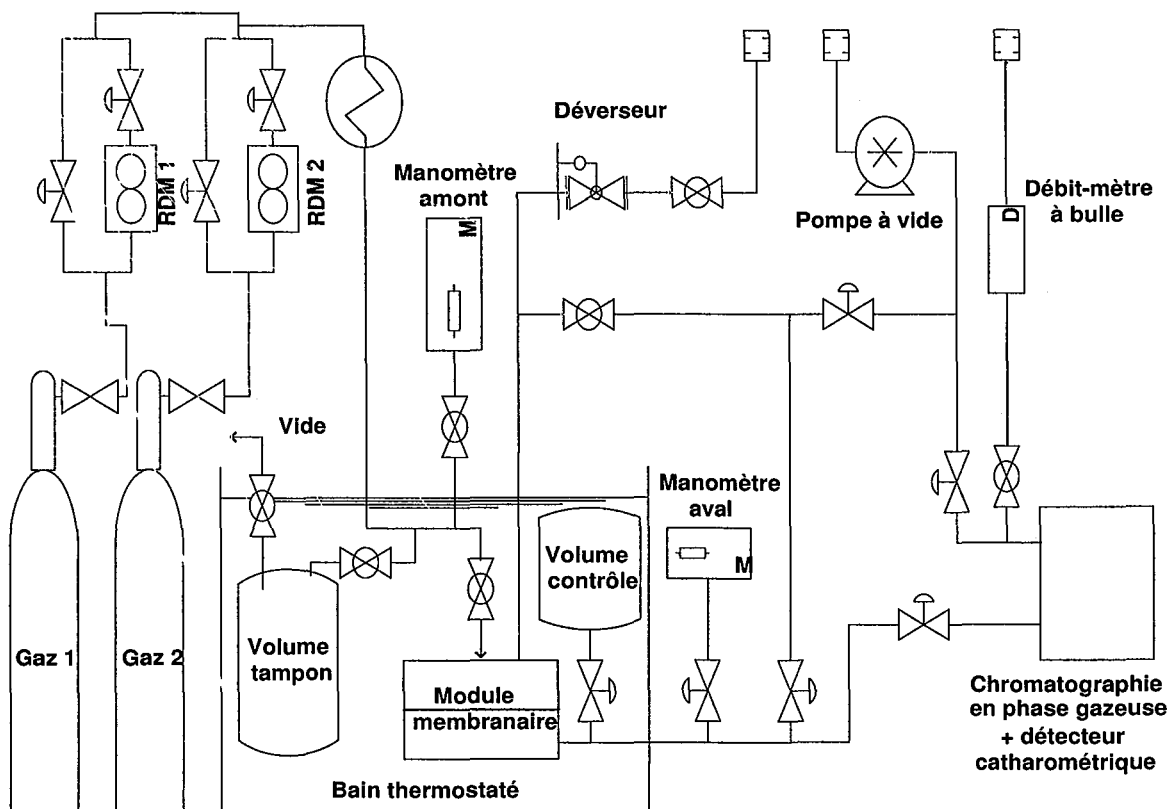


FIG. 2.3 – Schéma de l'installation de perméation de mélange de gaz

<sup>46</sup>TCD : Thermal Conductivity Detector

Il est possible de mesurer le flux perméant par augmentation de pression dans le volume de contrôle (mesurée par le manomètre aval), ou par augmentation de volume à pression atmosphérique (mesurée par un débitmètre à bulle de savon). Le détail des appareillages est en annexe D ; les protocoles expérimentaux également.

Le choix des conditions expérimentales est toujours délicat. L'idéal serait de pouvoir s'approcher le plus possible des conditions industrielles. Cela impliquerait donc des mesures sous très haute pression (jusqu'à 100 bars). De telles pressions imposent certaines contraintes de coût et de sûreté. L'effet des très hautes pressions sur la perméation étant bien compris et modélisé [4, 71], il nous a semblé préférable de **limiter la pression maximale à 10 bars**.

Pour l'effet de la température, il est intéressant de couvrir une plage suffisamment large, mais réaliste. D'après les conclusions de notre revue bibliographique, la diminution de température améliore les performances des membranes à sélectivité inverse. Cependant, refroidir un effluent en dessous de 0°C induit souvent un coût trop élevé. Comme de nombreuses mesures ont été réalisées à 35°C, nous avons choisi de réaliser nos mesures à **5, 20 et 35°C**<sup>47</sup>. Cela permettra de calculer précisément les énergies d'activation des processus de perméation, diffusion et sorption.

### La microbalance de sorption

La balance de sorption utilisée est de marque Setaram Setsys. L'échantillon de polymère est accroché à un des bras du balancier (voir schéma 2.4). Ce type de balance est à équilibrage automatique. Une variation de masse se traduit par un déplacement du fléau. Ce déplacement est détecté par un capteur optique qui commande l'alimentation de solénoïdes fixes. Ceux-ci rétablissent l'équilibre en agissant sur des aimants permanents liés au fléau. La masse de l'échantillon est calculée en fonction de l'intensité du courant dans les bobines.

Si des mesures de diffusivité sont envisagées, les dimensions de l'échantillon doivent être connues. Nous avons utilisé des plaques de polymère dont l'épaisseur est très inférieure aux deux autres dimensions : cela permet de négliger le flux de pénétrant par les bords. Il est également possible d'utiliser des échantillons cylindriques.

La balance est maintenue à pression atmosphérique sous flux de gaz inerte (hélium ou azote). Le gaz condensable, dont on étudie la sorption, est injecté en dessous du balancier. Les flux des gaz sont contrôlés par des régulateurs de débit massiques, alors que la composition exacte du mélange est analysée par un spectromètre de masse.

La régulation de température est réalisée par un circuit de liquide de refroidissement et une résistance chauffante.

---

<sup>47</sup> hormis les mesures sur le n-butane réalisées à 25°C

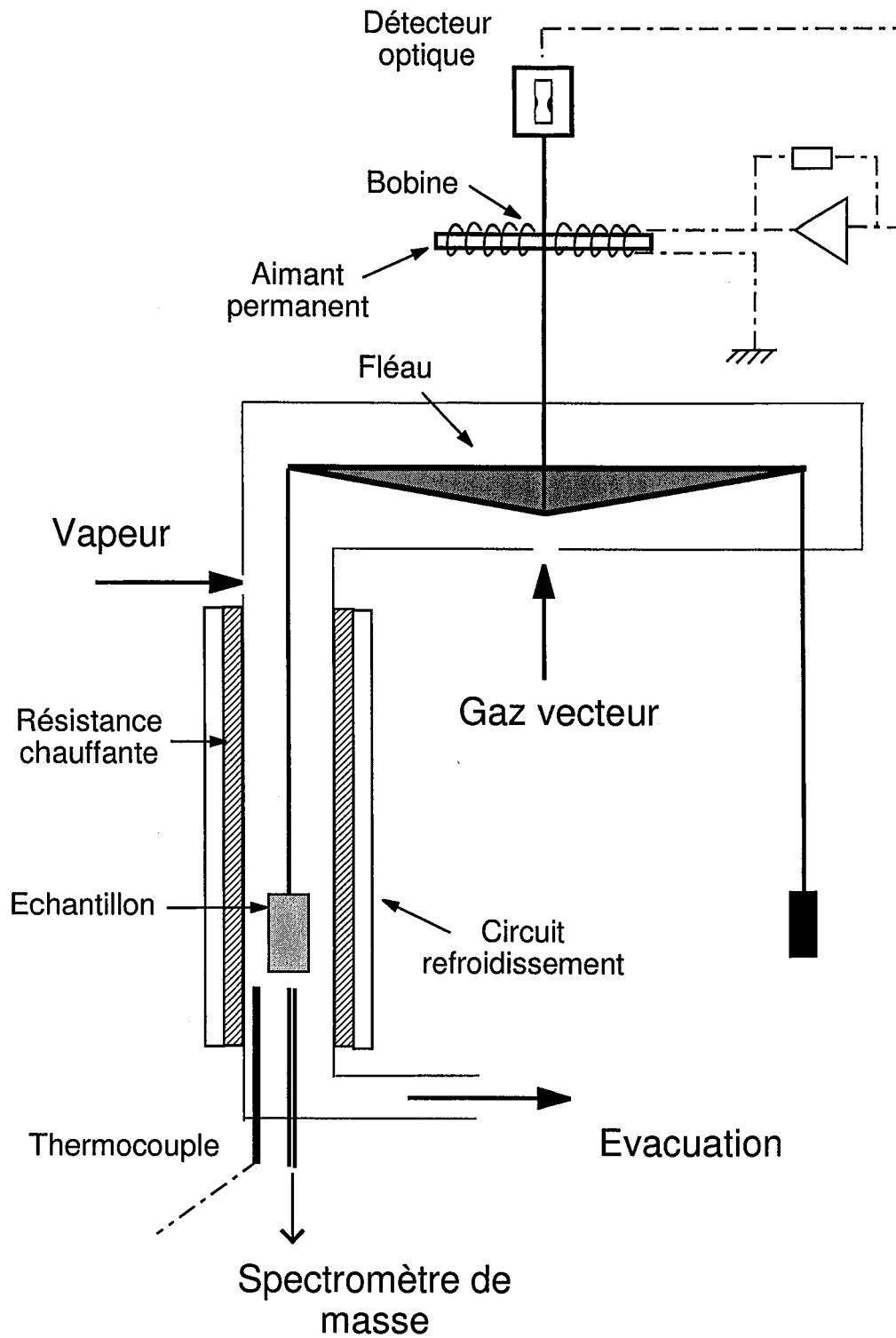


FIG. 2.4 – Schéma de principe de la microbalance de sorption

## 2.2 Résultats de perméation

Le silicone utilisé lors de nos essais est un mélange bicomposant RTV 615 de General Electric, qui est réticulé par hydrosilylation, catalysée par des sels de platine.

La préparation consiste à mélanger 14 parties de l'élastomère A (prépolymère fonctionnalisé par des groupements vinyliques) et une partie d'agent de réticulation B (qui contient des groupements silanes et un catalyseur au platine)<sup>48</sup>. Un solvant hydrocarboné (éther de pétrole) permet de limiter la viscosité pour que le mélange soit plus rapide et dépourvu de bulles d'air. Ce solvant est ensuite évaporé sur un support plan durant une nuit. Le support peut être un moule en Téflon ou un film tendu dans un cylindre métallique. La réaction de réticulation est terminée dans un four à 80°C sous vide pendant plusieurs heures.

L'épaisseur des membranes obtenues est mesurée avec un micromètre. Le silicone réticulé présente une densité de 1,05 g/cm<sup>3</sup> mesurée par un pycnomètre à hélium.

Les données physico-chimiques des gaz utilisés sont détaillées en annexe E.

### 2.2.1 Perméation de gaz purs

Avant de procéder à une campagne de mesures, il est nécessaire de vérifier si l'appareillage utilisé est bien calibré. Pour une installation de perméation gazeuse, cela consiste en général à mesurer la perméabilité de l'azote (ou de l'oxygène) dans un matériau connu. Etant donné que de nombreux résultats ont été rapportés pour l'azote dans le silicone, nous avons choisi de tester ce gaz permanent, en plus de l'hydrogène et du méthane.

Outre cet aspect expérimental, la séparation COV / azote et oléfines / azote revêt une importance industrielle conséquente pour les matériaux à sélectivité inverse.

Les perméabilités exprimées en Barrer<sup>49</sup> sont reportées dans le tableau 2.1.

Pénétrant	T = 5°C	T = 20°C	T = 34,6°C
Azote	201	270	324
Hydrogène	486	637	820
Méthane	740	862	994

TAB. 2.1 – Perméabilités (Barrer) du silicone RTV615 mesurées à  $P_l = 2$  bara et  $P_0$  inférieure à 5 mbara

Les incertitudes expérimentales sont majoritairement liées à la détermination de l'aire active : elles sont de l'ordre de 5%.

<sup>48</sup>La préparation conseillée par GE est 10 parties de A pour une partie de B. Nous verrons quelle est l'influence de la proportion de réticulant dans la section 2.5.2.

<sup>49</sup>1 Barrer =  $10^{-10}$  Ncm<sup>3</sup>.cm/(cm<sup>2</sup>.s.cmHg).

L'évolution de la perméabilité avec la température peut être décrite par une loi d'Arrhenius :  $\varphi_i(T) = \varphi_i^\infty \exp\left(-\frac{E_p}{RT}\right)$ . La perméabilité à température infinie  $\varphi_i^\infty$  et l'énergie d'activation  $E_p$  sont reportées dans le tableau 2.2.

Pénétrant	$\varphi_i^\infty$ (Barrer)	$E_p$ (kJ/mol)	$R^2$
Azote	29000	11,5	0,9906
Hydrogène	110500	12,6	0,9997
Méthane	16100	7,1	0,9999

TAB. 2.2 – Paramètres d'Arrhenius pour la perméabilité des gaz dans le silicone RTV615

On peut d'ores et déjà comparer ces valeurs avec celles rapportées dans la littérature. Pour l'hydrogène, il n'existe que peu de données. Merkel et al. [98] avait déterminé une perméabilité de  $890 \pm 30$  Barrer à  $35^\circ\text{C}$  dans une membrane silicone Wacker de 35 microns d'épaisseur déposée sur un support microporeux. Cette valeur est 7% supérieure à la nôtre. Robb [124] avait mesuré une perméabilité de 610 Barrer à  $25^\circ\text{C}$  sur une membrane silicone GE contenant 33% massique de silice. Cette fois, cette mesure est 13% inférieure à la valeur que l'on peut estimer à  $25^\circ\text{C}$  ( $\approx 700$  Barrer). Ceci pourrait être dû à la présence des charges de silice qui augmentent la tortuosité. Pour ce qui est de l'énergie d'activation de perméabilité, notre valeur de 12,6 kJ/mol est très proche de celle de Hägg [65] : 12,1 kJ/mol.

Pour l'azote, l'énergie d'activation calculée est comprise entre celle de Nitsche [108] (11,7 kJ/mol) et celle de Hägg [65] (10,2 kJ/mol). Les différentes valeurs de perméabilités de l'azote rapportées dans la littérature sont comparées avec nos mesures<sup>50</sup> dans le tableau 2.3.

Ce travail	Litt.	écart	T ( $^\circ\text{C}$ )	Matériau [Référence]
330	450	+ 33%	35	PDMS Dow Corning + 5% massique de silice [140]
330	400	+21%	35	PDMS Wacker (35 $\mu\text{m}$ ) / support microporeux [98]
284	272	-4%	25	PDMS (0,7 $\mu\text{m}$ ) / support microporeux [108]
284	260	-8%	25	PDMS + 33% massique de silice [124]
276	283	3%	23	PDMS Wacker (2,7 $\mu\text{m}$ ) / support microporeux [15]
100	100	0%	-30	PDMS Wacker (1 $\mu\text{m}$ ) / support microporeux [11]

TAB. 2.3 – Perméabilité (Barrer) de l'azote dans le silicone

On constate que les écarts sont importants avec les deux valeurs rapportées à  $35^\circ\text{C}$ . Par contre les autres valeurs sont en accord avec nos mesures. Etant donné que l'énergie d'activation que nous déterminons est très proche de celles rapportées par Hägg [65] et

<sup>50</sup>Les valeurs sont intrapolées avec les énergies d'activation, sauf celle à  $-30^\circ\text{C}$  qui est largement extrapolée.

Nitsche [108], nos mesures semblent validées.

Les écarts avec les valeurs de Merkel [98] et Stern [140] sont difficilement explicables car, au vu des autres études, la marque commerciale du silicone et sa mise en forme ont peu d'influence.

Sur la faible plage de pression explorée (entre 2 et 6 bara), les perméabilités de l'azote et de l'hydrogène diminuent légèrement avec la pression amont (de l'ordre de -0,4% par bar), tandis que celle du méthane est stable. Cela correspond très bien avec ce qui est rapporté par Merkel [98]. Cette faible diminution pour les gaz diatomiques serait due à la compressibilité du silicone. Elle peut être négligée tant que la pression amont n'est pas trop importante.

La pression aval n'a pas d'influence mesurable.

Outre ces gaz permanents de faible perméabilité, une série de mesures a également été réalisée sur des hydrocarbures légers de forte perméabilité. Le propane et le n-butane ont été choisis pour leur sélectivité conséquente par rapport à ces gaz permanents.

Les mesures que nous avons réalisées sont reportées sur les figures 2.5 et 2.6.

Sur le graphe 2.6 du n-butane, nous avons illustré la différence entre les perméabilités  $\varphi_i(P)$  basées sur la pression partielle et les perméabilités  $\varphi_i(f)$  basées sur la fugacité <sup>51</sup>. Ces dernières sont définies par :

$$\varphi_i(f) = \frac{-N_i l}{f_{i,l} - f_{i,0}} \quad (2.7)$$

Contrairement aux gaz permanents, elles sont relativement différentes des perméabilités (P). Dorénavant, nous préférons utiliser la notion de fugacité systématiquement car elle représente rigoureusement la force motrice. Néanmoins cette nouvelle définition a un inconvénient relatif : le rapport des perméabilités (f) en gaz pur n'est pas égal à la sélectivité effective  $\alpha_{12} = \frac{y_1/y_2}{x_1/x_2}$  même si la pression en aval est négligeable et les perméabilités invariantes en mélange. Dès lors, la sélectivité idéale continuera à être définie comme le rapport des perméabilités (P).

Au delà de sa définition, on constate que la perméabilité des vapeurs augmente de façon quasi-exponentielle avec leur fugacité amont. Merkel et al. [98], ainsi que Stern et al. [140], observaient pour leur part une augmentation linéaire pour le propane quelle que soit la température. Néanmoins, Jordan et Koros [71] ont observé une augmentation exponentielle de la perméabilité de l'éthylène et Nitsche [108] représente la variation de perméabilité des vapeurs par une fonction exponentielle de leur pression amont (voir §1.2.1).

---

<sup>51</sup>La fugacité des vapeurs est calculée par l'équation d'état Lee-Erbar-Edminster [122]. Celle-ci est utilisée car elle est particulièrement adaptée à des mélanges hydrogène-hydrocarbures. Pour les gaz purs, la différence avec les équations d'état du Viriel ou Redlich-Kwong-Soave est très faible. Typiquement, la fugacité d'une vapeur est légèrement inférieure à sa pression (jusqu'à 15% d'écart près de la saturation).



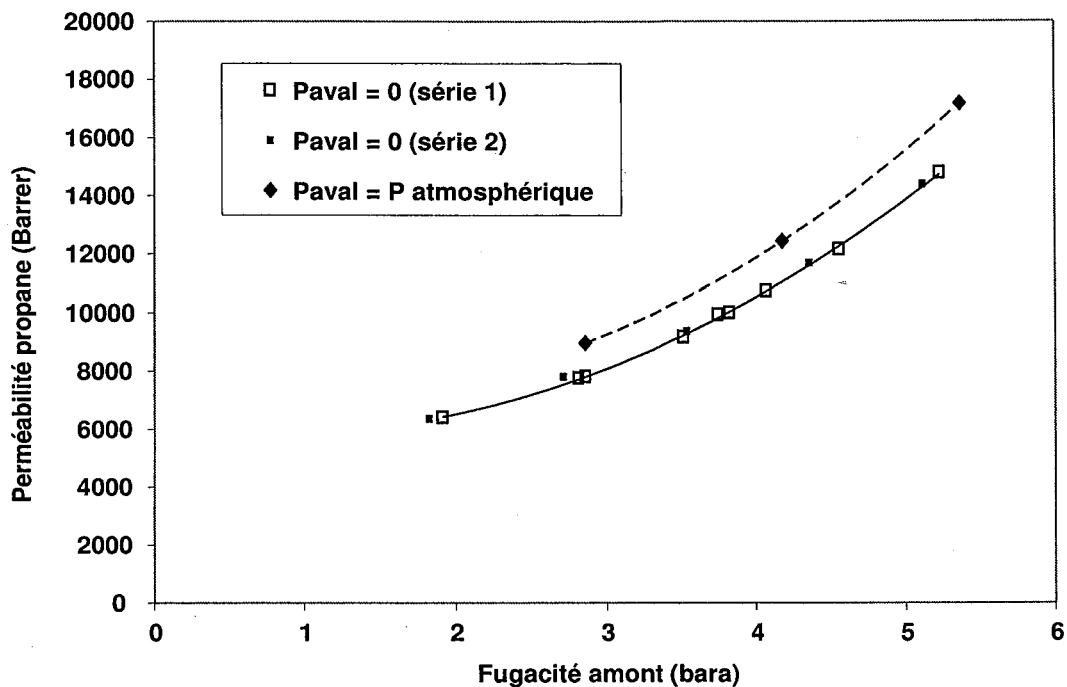


FIG. 2.5 – Perméabilité (P) du propane dans le silicone RTV615 à 20°C : influence des fugacités amont et aval

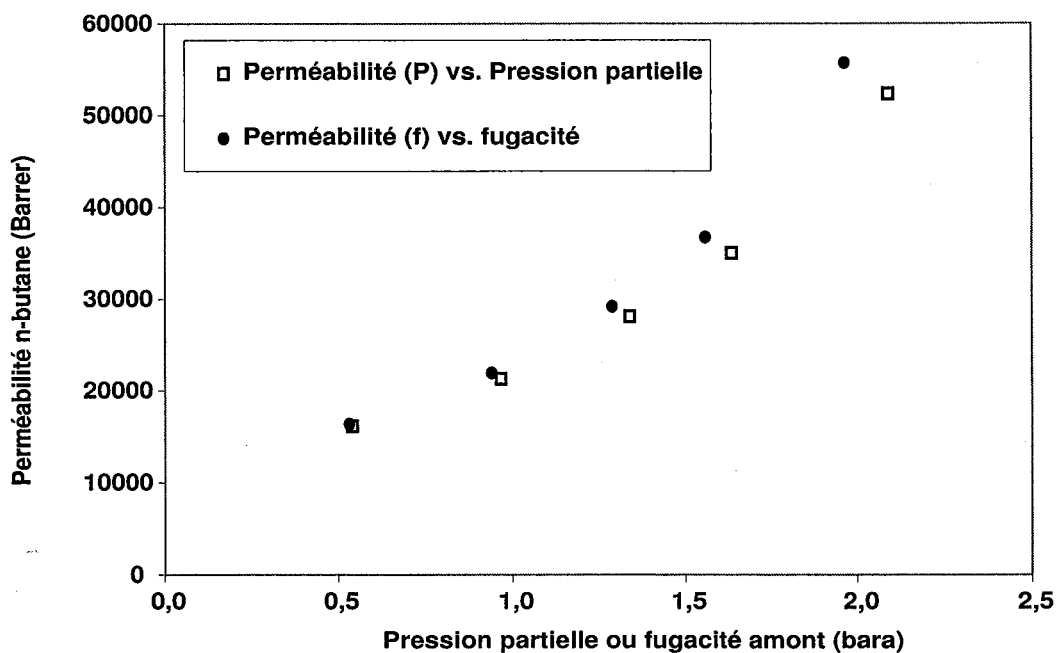


FIG. 2.6 – Perméabilité du n-butane dans le silicone RTV615 à 25°C (sous vide en aval) : influence du choix entre pression partielle et fugacité

Outre cette variation importante avec la fugacité amont, il convient de ne pas négliger l'influence de la fugacité aval. En effet, la perméabilité du propane mesurée à pression atmosphérique au perméat est supérieure à celle mesurée sous vide (voir figure 2.5). La différence est de l'ordre de 15%, ce qui est loin d'être négligeable. Cette différence n'a pas été observée jusqu'à présent. Elle s'explique pourtant assez aisément sur le plan théorique, comme nous le verrons à la section 2.3.2.

Cette observation a des conséquences très importantes quant à la modélisation de la perméation d'une vapeur. En effet, puisque la perméabilité d'une vapeur dépend non seulement de la pression amont, mais aussi de la pression aval, il est très approximatif de corrélérer cette perméabilité avec la seule pression amont  $P_{i,l}$ . Cela peut conduire à des conclusions erronées, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1. L'utilisation éventuelle de la différence de pression partielle  $\Delta P_i = P_{i,l} - P_{i,0}$  conduirait à des erreurs encore plus importantes, tout du moins pour nos résultats.

La solution serait-elle alors de corrélérer la perméabilité d'une vapeur avec les pressions amont et aval? Il semble que non, car il serait extrêmement fastidieux de la mesurer en fonction de ces deux variables. En outre, il est vraisemblable que la régression non-linéaire, issue de ces mesures, ne pourrait être utilisée que dans un domaine de pression très restreint.

Cette conclusion va être fortement renforcée par l'étude de la perméation de mélange gaz - vapeur. Nous verrons alors quelle nouvelle solution peut être proposée pour modéliser les flux de perméation.

Cette section sur la perméation des composés purs ne serait pas complète si nous n'exposons pas l'influence de la température sur la perméabilité des vapeurs. La figure 2.7 représente la perméabilité (f) du propane en fonction de la fugacité amont et de la température. Contrairement aux gaz permanents, la perméabilité du propane, et plus généralement des vapeurs en  $C_{3+}$ , diminue quand la température augmente. Il serait possible de calculer des énergies d'activation, mais ces valeurs dépendent trop fortement de la pression pour envisager une comparaison stricte avec les quelques valeurs rapportées dans la littérature. En réalité, les énergies d'activation de perméabilité n'ont pas de véritable sens physique, car la perméabilité correspond à la superposition de deux phénomènes non-linéaires distincts : la sorption et la diffusion.

## 2.2.2 Perméation de gaz en mélange

Comme nous l'avons vu dans la section 1.2.1.0, certaines études, s'intéressant à des séparations vapeur / gaz par un élastomère, font état de différences importantes entre sélectivité idéale et sélectivité réelle. Cependant les données sont encore trop rares et partielles. Une analyse approfondie du phénomène dit de 'coperméation' reste à faire.

L'installation qui a été mise au point permet de réaliser des mesures précises avec des mélanges. Les expériences réalisées avec des mélanges binaires hydrogène + propane et hydrogène + n-butane sont exposés ci-après. Les compositions des flux d'alimentation sont fixes : mélange à 50% ou 80% de propane (+ hydrogène), mélange à 60% ou 80% de n-butane (+ hydrogène). La variation de pression partielle amont - et donc de fugacité

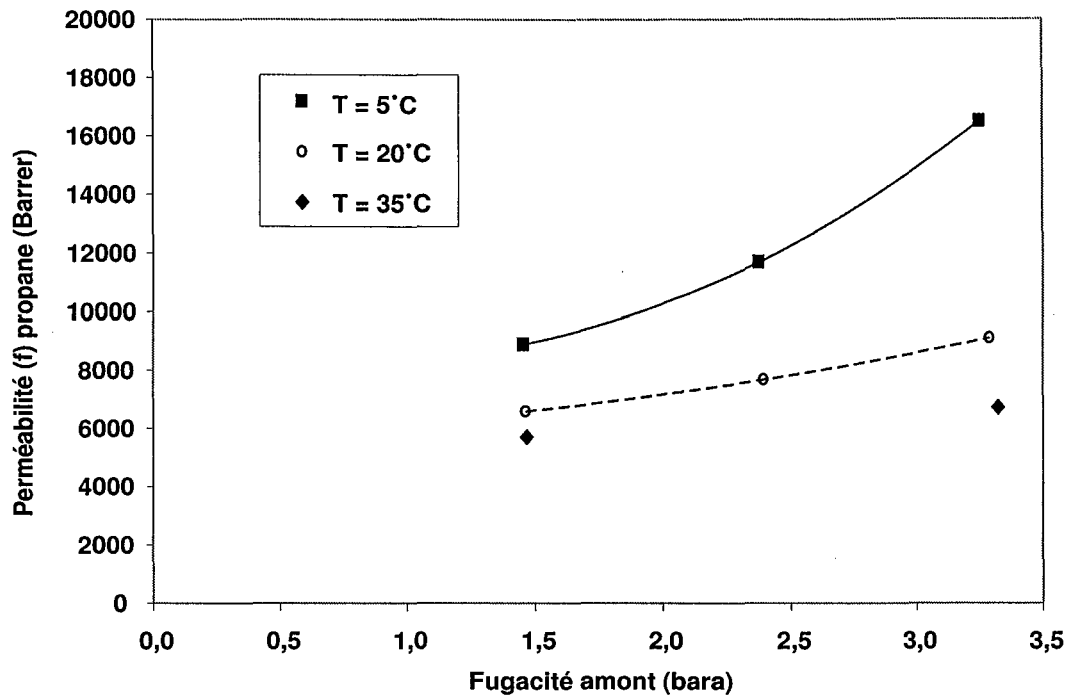


FIG. 2.7 – Perméabilité (f) du propane dans le silicone RTV615 : influence de la température

- est réalisée en modifiant la pression totale du flux (réglage du déverseur). Cette série d'expérience a été réalisée avec une pression de perméat négligeable (moins de 50 mbara). Les valeurs de perméabilités et de sélectivités sont représentées en fonction de l'activité de l'hydrocarbure en amont de la membrane :  $a_i^g = f_i^g / f_{i,sat}^g$ <sup>52</sup>. On suppose qu'il n'existe pas de résistance au transfert de matière entre la phase gazeuse et la surface de la membrane. Ce phénomène de polarisation de concentration fréquent en phase liquide est négligeable en phase gazeuse.

Sur les figures 2.8 et 2.9, les sélectivités idéales et réelles sont reportées. Tout comme la perméabilité des vapeurs, la sélectivité idéale vapeur / gaz augmente de façon exponentielle lorsque l'activité amont de la vapeur croît. En revanche, la sélectivité réelle augmente beaucoup plus lentement. La composition du flux semble avoir peu d'influence : l'activité de la vapeur est la variable clé. L'écart entre sélectivité réelle et idéale est d'autant plus important que cette activité est forte. On constate que l'utilisation de la sélectivité idéale à la place de la sélectivité réelle conduit à surestimer les performances de séparation de plus de 50% à forte activité.

Il est important de noter à ce stade que les effluents industriels à traiter ne contiennent jamais 80% de C<sub>3+</sub>. Bien souvent, leur concentration ne dépasse pas 20%. Cependant, la

<sup>52</sup>Voir définition de l'activité à la section 1.1. Le calcul de ces activités nécessite l'estimation de la pression de vapeur saturante à la température considérée. Ces valeurs calculées par l'équation d'Antoine [122] sont : 8,27 bara pour le propane à 20°C et 2,43 bara pour le n-butane à 25°C.

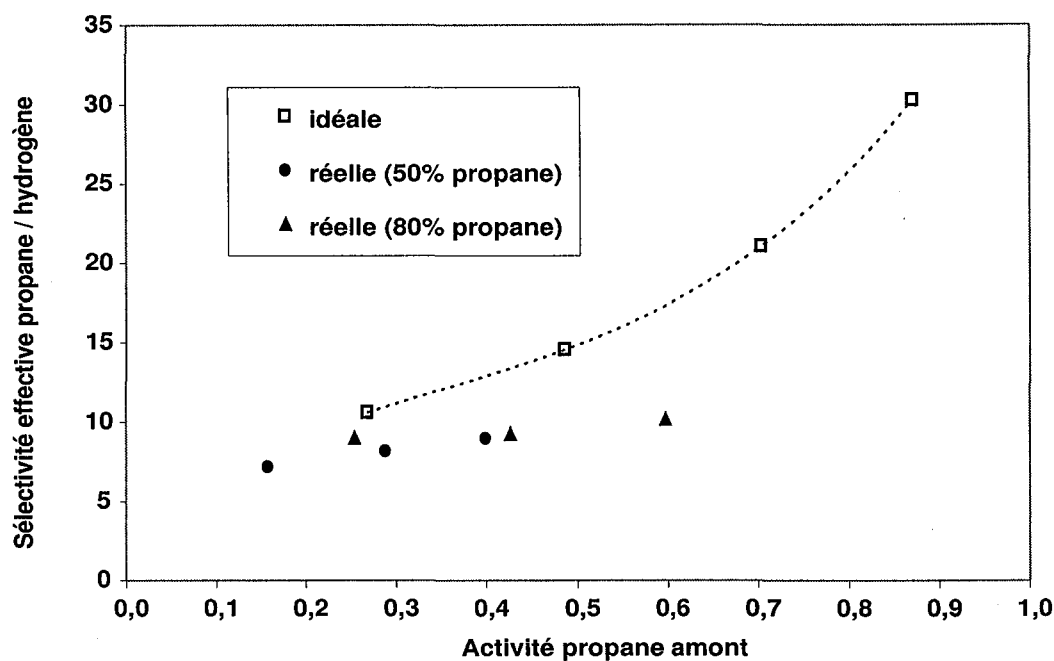


FIG. 2.8 – Sélectivité propane / hydrogène idéale et réelle dans le silicone RTV615 à 20°C mesurée avec deux mélanges (50%vol.  $C_3H_8$  / 50%vol.  $H_2$  et 80%vol.  $C_3H_8$  / 20%vol.  $H_2$ )

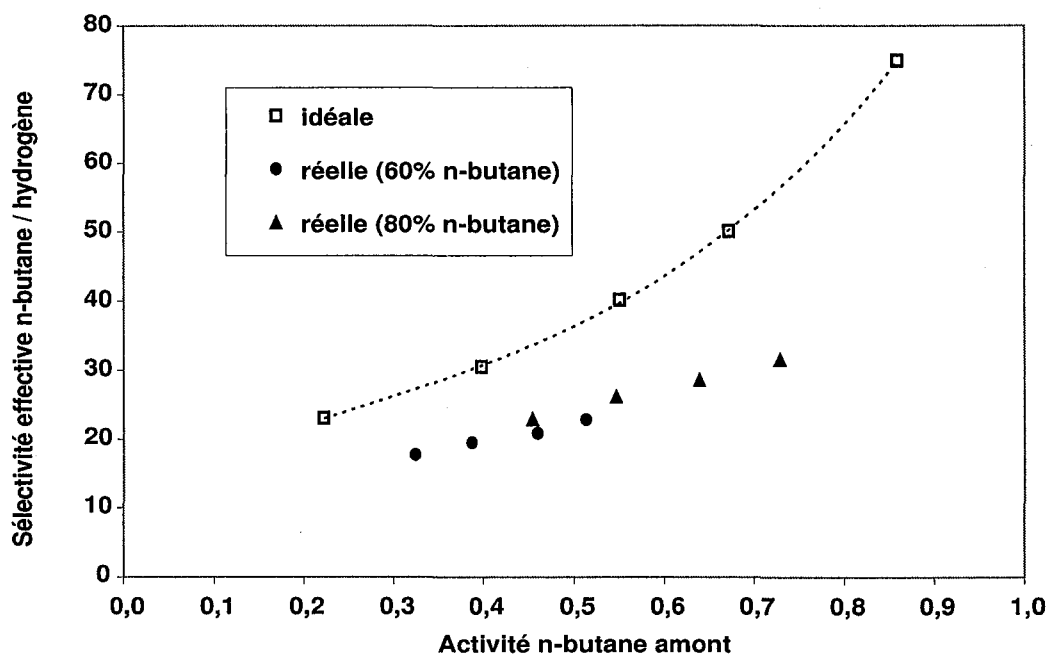


FIG. 2.9 – Sélectivité n-butane / hydrogène idéale et réelle dans le silicone RTV615 à 25°C mesurée avec deux mélanges (60%vol.  $n-C_4H_{10}$  / 40%vol.  $H_2$  et 80%vol.  $n-C_4H_{10}$  / 20%vol.  $H_2$ )

situation de forte activité n'est pas un cas académique improbable. Industriellement, un module à sélectivité inverse traite un flux gazeux provenant d'un condenseur : ce flux est donc saturé en vapeur <sup>53</sup>. Ceci est illustré sur le schéma de procédé 3 de l'introduction de ce manuscrit. Étant donné que notre installation ne peut supporter de très fortes pressions, nous avons choisi d'utiliser des mélanges riches en C<sub>3+</sub> afin d'étudier la gamme de forte activité. La variation de la composition du flux amont nous permet néanmoins d'apprécier si celle-ci a une influence.

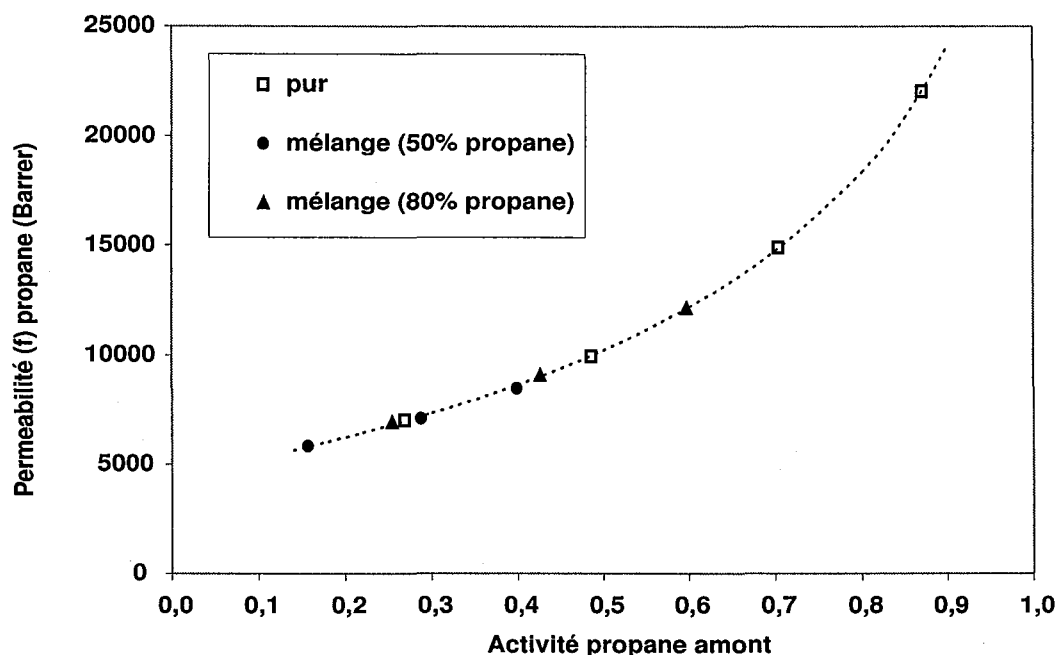


FIG. 2.10 – Perméabilité (f) du propane pur, et en mélange avec de l'hydrogène, dans le silicone RTV615 à 20°C

Quelle est l'origine de la différence de sélectivité observée ? On peut imaginer *a priori* une diminution de la perméabilité de vapeur et/ou une augmentation de celle du gaz permanent.

Sur les figures 2.10 et 2.12, on constate que les perméabilités du propane et du n-butane ne varient quasiment pas entre les mesures en corps pur et celles en mélange. Par contre, la perméabilité de l'hydrogène augmente fortement lorsque ce gaz est en mélange avec un des hydrocarbures (voir figure 2.11 et 2.13). Cette augmentation dépend principalement de l'activité du propane, mais la composition du flux d'alimentation pourrait tout de même avoir une influence.

Pour le n-butane, les mesures sont moins précises car le taux de prélèvement n'a pas pu

<sup>53</sup>Ce flux peut évidemment être chauffé pour s'éloigner de la saturation, mais l'augmentation de température nuit à la séparation par membrane à sélectivité inverse.

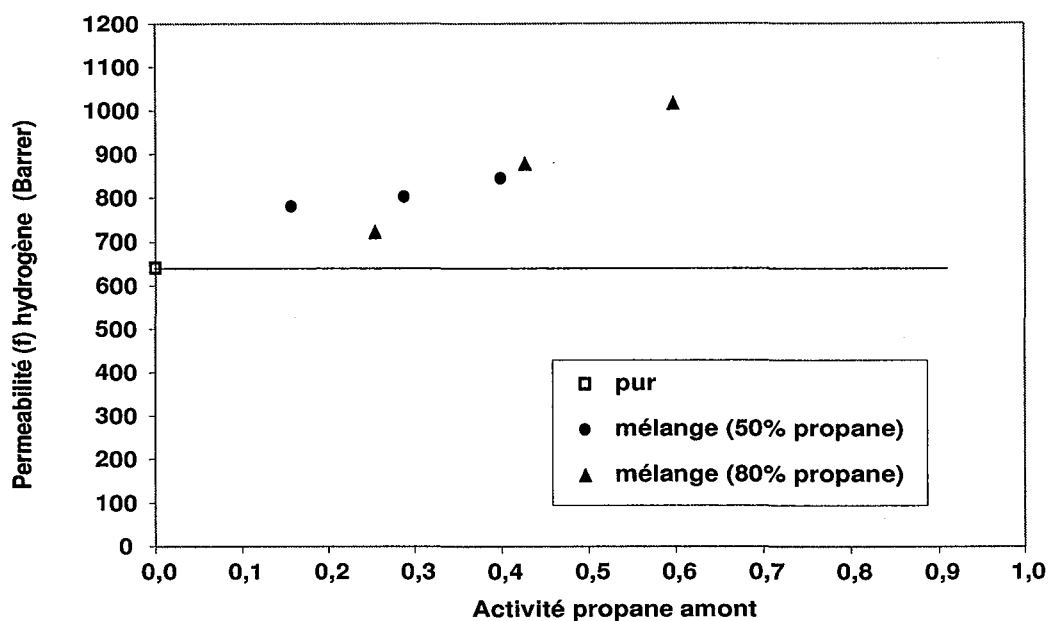


FIG. 2.11 – Perméabilité (f) de l'hydrogène pur, et en mélange avec du propane, dans le silicone RTV615 à 20°C

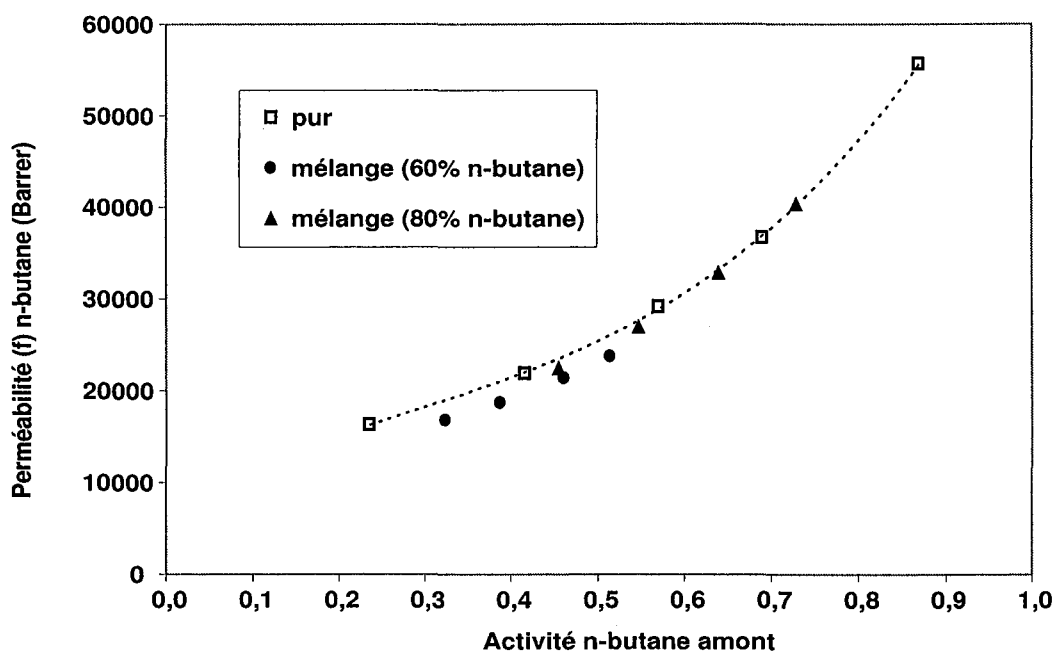


FIG. 2.12 – Perméabilité (f) du n-butane pur et en mélange avec de l'hydrogène dans le silicone RTV615 à 25°C

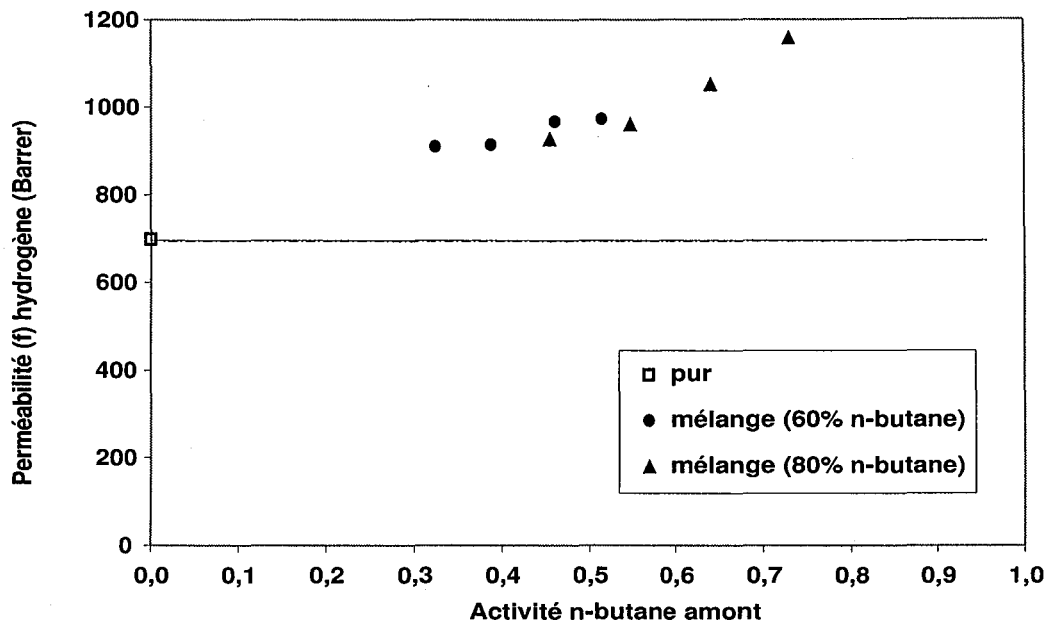


FIG. 2.13 – Perméabilité (f) de l'hydrogène pur, et en mélange avec du n-butane, dans le silicone RTV615 à 20°C

être maintenu suffisamment faible lors des expériences <sup>54</sup>.

Comment expliquer cette augmentation de la perméabilité du gaz permanent lorsqu'il est mélangé avec une vapeur ? Si certaines explications qualitatives sont données dans la littérature, aucune étude n'a envisagé tous les phénomènes possibles.

En perméation gazeuse, la quantification de l'effet global de 'coperméation' a été tentée dans les études de Stern et al. [139] et de Jordan et Koros [71]. Dans les deux cas, le seul phénomène envisagé est l'augmentation de diffusivité liée à l'accroissement du volume libre. La forte dépendance de la perméabilité de l'hydrogène avec la concentration des alcanes pourrait effectivement s'expliquer par ce phénomène.

Néanmoins, un phénomène de type *synergie de sorption (co-solubilité)* [100] pourrait également être avancé pour expliquer cette dépendance.

Par ailleurs, l'effet de coperméation semble dépendre (dans une moindre mesure) de la composition de l'alimentation. Kamarudin et Koros [72] ont démontré l'influence d'un phénomène d'*entraînement convectif* pour la séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> par des plastomères. La faible dépendance en composition que nous observons pourrait être due à ce couplage convectif entre les flux.

Quels que soient les phénomènes physiques responsables du changement de perméabilité du gaz, il est maintenant évident que le modèle basé sur le paramètre 'perméabilité'

<sup>54</sup>Le taux de prélèvement a parfois atteint 15%, car les régulateurs de débit massique ne permettaient pas d'avoir un débit d'alimentation suffisant. La solution serait de réduire la surface membranaire, mais celle-ci serait alors trop faible pour être déterminée précisément.

n'est pas utilisable pour modéliser correctement le transport d'un gaz et d'une vapeur dans un élastomère. Il semble donc impératif de revenir aux bases physiques du transport dans les polymères, c'est à dire au concept de 'solution-diffusion'. Dans ce sens, les résultats de sorption et de diffusion obtenus dans cette étude sont analysés dans la section suivante.

Il est important désormais de différencier la perméabilité en tant que mesure normée d'un flux et en tant que paramètre d'un modèle de perméation. Tous les résultats expérimentaux ou simulés seront traduits par la suite en terme de perméabilité. Par contre, le modèle à l'origine des simulations ne sera pas forcément basé sur ce paramètre perméabilité.



## 2.3 Sorption et diffusion des composés purs

### 2.3.1 Les gaz permanents

La mesure directe de la sorption des gaz permanents dans un échantillon de polymère n'est pas réalisable précisément avec la balance de sorption dont nous disposons. En effet, celle-ci ne peut pas fonctionner en surpression, alors que le coefficient de sorption des gaz est très faible. Dès lors, la masse de gaz sorbée est beaucoup trop petite par rapport à la masse de l'échantillon pour être détectée avec précision.

La technique indirecte dite 'volumétrique' peut alors être envisagée. Le principe consiste à mesurer la variation de pression dans un volume calibré, avec et sans échantillon de polymère. Cependant, la précision de ce type d'essai est assez faible [19].

Il semble donc préférable d'utiliser la méthode du 'temps retard' décrite dans la section 2.1.1.0. Celle-ci permet de déterminer directement la perméabilité et la diffusivité en une seule mesure. Si l'on admet la validité du modèle de 'solution-diffusion', le coefficient de sorption est déterminé indirectement par  $S_i = \rho_i / D_{im}$ .

Cette expérience a été réalisée avec l'azote et l'hydrogène sur une membrane silicone épaisse (2 mm). En effet, la diffusion des gaz est très élevée dans les élastomères. Si l'on utilise des membranes fines, le temps retard est trop faible pour être déterminé précisément ( $\theta < 5$  secondes pour l'hydrogène avec une membrane silicone de 300 microns). Il est donc nécessaire d'augmenter l'épaisseur jusqu'à obtenir un temps retard suffisant (de l'ordre de 30 secondes au moins). Nous avons utilisé une membrane de 2 millimètres d'épaisseur, ce qui nous permet d'obtenir des temps retard de l'ordre de 2 minutes pour l'hydrogène et de 8 minutes pour l'azote à 20°C. Etant donné que nous utilisons un silicone commercial (GE RTV 615), nous pouvons nous permettre d'utiliser une quantité aussi importante de polymère. Il n'en serait pas de même avec des élastomères synthétisés au laboratoire. Les diffusivités obtenues sont reportées dans le tableau 2.4. La loi d'Arrhenius est utilisée pour modéliser l'influence de la température :

$$D_{im}(T) = D_i^\infty \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad (2.8)$$

avec  $E_d$ , l'énergie d'activation diffusionnelle et  $D_i^\infty$ , la diffusivité extrapolée à température infinie.

Pénétrant	T = 5°C	T = 20°C	T = 34,6°C	$D_i^\infty$	$E_d$ (kJ/mol)	$R^2$
Azote	1,17	1,42	1,62	32,9	7,7	0,9898
Hydrogène	4,62	5,87	7,51	593	11,3	0,9730

TAB. 2.4 – Diffusivités ( $m^2/s * 10^9$ ) dans le silicone mesurées à  $P_l=2$  bara et  $P_0$  négligeable

Avant toute chose, on peut constater que le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est moins proche de 1 pour les diffusivités que pour les perméabilités. Nous avons effectivement

remarqué qu'il était difficile d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles. Cela est sans doute dû à l'imprécision liée à l'ouverture de la vanne d'alimentation en gaz <sup>55</sup>.

Nos valeurs d'énergie d'activation diffusionnelle  $E_d$  sont proches de celle mesurées par Hägg [65] : 7,5 kJ/mol pour l'azote et 10,2 kJ/mol pour l'hydrogène. Pour ce qui est de la valeur absolue de la diffusivité, il existe une disparité étonnante dans la littérature. Pour l'azote, les diffusivités à 35°C publiées dans trois études sont les suivantes :  $1,07 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [65],  $2,5 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [71], et  $3,4 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [98]. La différence est encore plus importante pour l'hydrogène :  $3,35 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [65] et  $14 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s [98] à 35°C. Nos valeurs sont donc comprises entre les valeurs de Hägg [65] et celle de Merkel [98], mais il est difficile de conclure sur leur justesse. Encore une fois, la différence entre les membranes utilisées et/ou les protocoles expérimentaux pourrait être à l'origine des disparités observées. Pour Merkel [98] comme pour Hägg [65], les valeurs de diffusivités sont déterminées indirectement à partir des mesures de perméabilité et de sorption :  $D_{im} = \varphi_i/S_i$ . Les perméabilités sont mesurées par perméation de gaz purs dans une fine couche de silicone déposée sur un support microporeux. La résistance du support microporeux et les difficultés de détermination de l'épaisseur peuvent nuire à la précision de ces mesures. Le coefficient de sorption est mesuré par la technique volumétrique.

En utilisant les mesures de perméabilités de la section précédente, il est aisé de déterminer la solubilité des gaz dans le silicone. La loi de van't Hoff peut être utilisée pour modéliser la solubilité :

$$S_i(T) = S_i^\infty \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad (2.9)$$

$\Delta H_S$  est l'enthalpie de dissolution, qui est la somme de l'enthalpie de condensation et de l'enthalpie de mélange :  $\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_m$ . De par la relation  $\varphi_i = D_{im}S_i$ , il est évident que  $\Delta H_S = E_p - E_d$ .

Les paramètres de cette loi sont reportés dans le tableau 2.5.

Pénétrant	$S_i^\infty$	$\Delta H_S$ (kJ/mol)	$S_i$ à 35°C
Azote	0,67	3,73	0,152
Hydrogène	0,14	1,30	0,084

TAB. 2.5 – Coefficients de sorption (Ncm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>.atm)) dans le silicone

Les valeurs d'enthalpie de dissolution sont assez proches de celles mesurées par Hägg [65] : 2,7 kJ/mol pour l'azote et 1,4 kJ/mol pour l'hydrogène. L'augmentation de solubilité avec la température pour ces gaz permanents est due à une enthalpie de mélange faiblement positive, tandis que leur enthalpie de condensation est nulle (ou plutôt non définie puisqu'ils sont dans un état supercritique) [32]. Pour les vapeurs, cette même enthalpie

<sup>55</sup>Nous avons tenté de résoudre ce souci en installant une vanne pilotée. Malheureusement, cette vanne électro-magnétique chauffe le gaz ce qui ne permet pas de maintenir la perméation isotherme.

de condensation est fortement négative :  $\Delta H_S$  devient également négative.

Encore une fois, nos valeurs de solubilité à 35°C sont comprises entre :

- celles de Hägg [65] : 0,222 Ncm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>.atm) pour l'azote et 0,193 Ncm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>.atm) pour l'hydrogène,
- et celles de Merkel [98] : 0,09 Ncm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>.atm) pour l'azote et 0,05 Ncm<sup>3</sup>/(cm<sup>3</sup>.atm) pour l'hydrogène.

### 2.3.2 Les gaz condensables (vapeurs)

Comme nous l'avons expliqué à la section 2.1.1.0, la méthode du temps retard est difficilement applicable avec des vapeurs. En effet, il est difficile d'exploiter les temps retards  $\theta$  expérimentaux pour calculer la variation de la diffusivité avec la concentration.

Dès lors, il semble préférable de mesurer la sorption des vapeurs dans le polymère indépendamment des expériences de perméation, ce qui permet par la suite de déterminer la diffusion.

#### Sorption

Comme les vapeurs se solubilisent beaucoup dans le silicone, les isothermes de sorption peuvent être aisément mesurées avec une balance de sorption. Néanmoins, comme celle dont nous disposons ne peut fonctionner en surpression, il n'est pas possible d'explorer toute la plage d'activité du propane et du n-butane à température ambiante. Par conséquent, des mesures ont été également réalisées à 10°C ce qui permet d'atteindre une activité de 0,7.

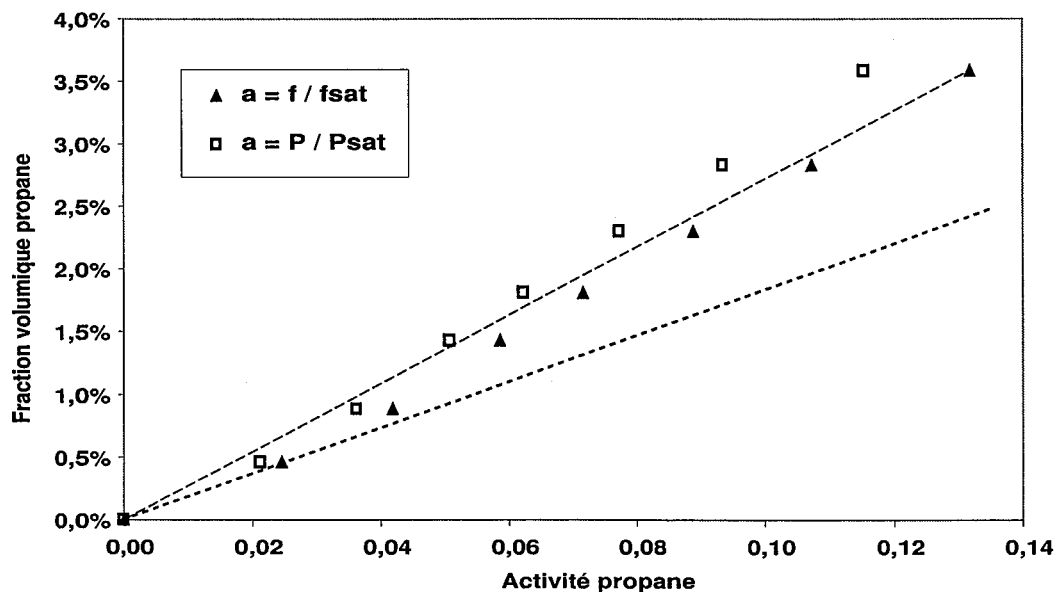


FIG. 2.14 – Isotherme de sorption du propane dans le silicone RTV615 à 20°C : influence du mode de calcul de l'activité et non-linéarité

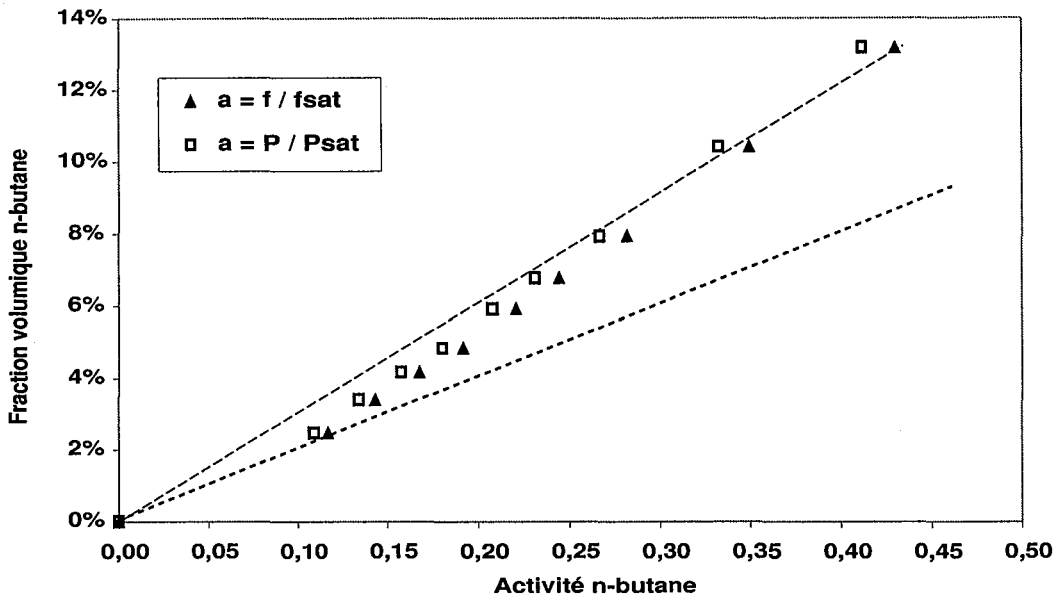


FIG. 2.15 – Isotherme de sorption du n-butane dans le silicone RTV615 à 25°C : influence du mode de calcul de l'activité et non-linéarité

Les isothermes de sorption des vapeurs dans le silicone sont représentées sur les figures 2.14 et 2.15. Pour calculer ces isothermes à partir des prises de masse, il faut connaître les volumes molaires des hydrocarbures en phase condensée dans le silicone. Ils ont été mesurés par Kamiya et al. [73] à 25°C :  $\bar{V}_{C_3H_8} = 85 \text{ cm}^3/\text{mol}$  et  $\bar{V}_{n-C_4H_{10}} = 101 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Il faut être attentif à la définition de l'activité en phase vapeur qui est adoptée. De nombreux auteurs préfèrent utiliser une définition approximative :  $a_i^g = P_i/P_{i,sat}$ , car celle-ci est plus simple à utiliser. La définition correcte<sup>56</sup> est basée quant à elle sur les fugacités :  $a_i^g = f_i^g/f_{i,sat}^g$ . Avec les environnements de simulation de procédés actuels, le calcul de ces fugacités ne pose pas de difficulté. On constate que l'utilisation de l'une ou l'autre de ces expressions conduit à une différence notable, surtout pour le propane.

D'autre part, on constate qu'à l'inverse des gaz, il n'est pas possible de modéliser l'isotherme de sorption d'une vapeur par une loi linéaire de Henry (tout du moins, pas sur le domaine de concentration étudié). En général, la loi de Flory-Huggins est utilisée pour les vapeurs organiques dans les élastomères :

$$\ln a_i = \ln \Phi_i + (1 - \Phi_i) + \chi_{ip} (1 - \Phi_i)^2 \quad (2.10)$$

avec  $\Phi_i$ , la fraction volumique de soluté dans le polymère.

Etant donné que les pénétrants étudiés, tout comme le silicone, sont apolaires, cette loi devrait *a priori* convenir. En reprenant les points des isothermes de sorption, il est possible de calculer  $\chi_{ip}$ , qui est le seul paramètre ajustable de cette loi, par :

$$\chi_{ip} = \frac{\ln a_i - \ln \Phi_i - (1 - \Phi_i)}{(1 - \Phi_i)^2} \quad (2.11)$$

<sup>56</sup>Voir définition de l'activité en section 1.1.

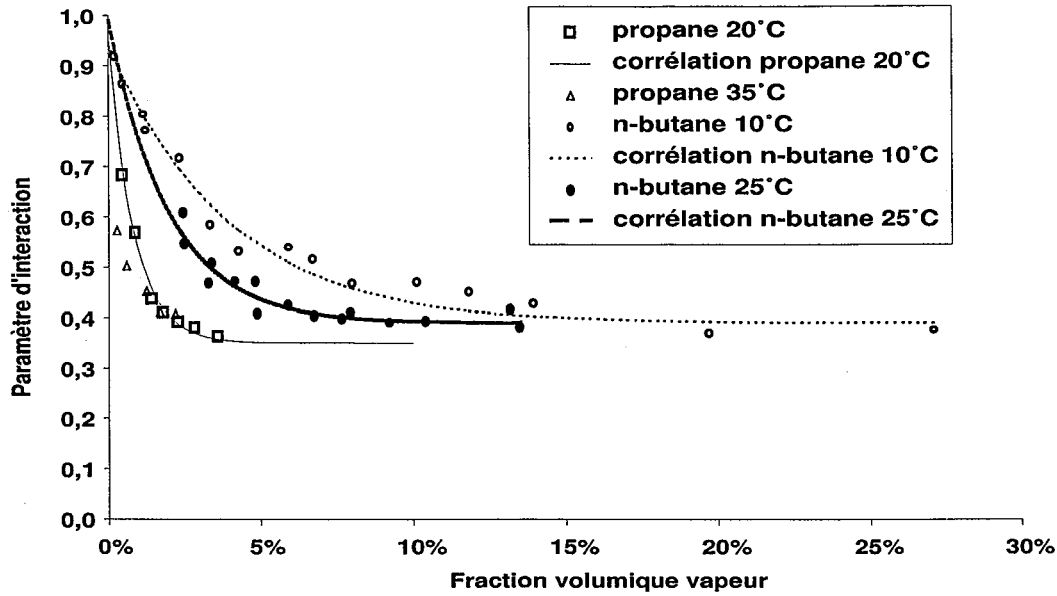


FIG. 2.16 – Paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$  du propane et du n-butane dans le silicone RTV615

La figure 2.16 représente ces paramètres d'interaction  $\chi_{ip}$  du propane et du n-butane en fonction de la fraction volumique de vapeur dans le polymère. De façon surprenante,  $\chi_{ip}$  n'est pas constant : il décroît avant d'atteindre une valeur stable au delà d'une certaine fraction volumique de vapeur. Les valeurs constantes à fortes concentrations sont inférieures à 0,5, ce qui traduit des phénomènes de sorption faiblement endothermiques. Les plus fortes valeurs à faible concentration traduisent des interactions défavorables entre une molécule de solvant et l'élastomère.

La variation de  $\chi_{ip}$  a déjà été observée par Merkel et al. [98] à 35°C pour le propane. Leurs valeurs et les nôtres sont comparées sur la figure 2.17. On constate que leurs valeurs, calculées avec la définition approximative de l'activité, correspondent bien à nos valeurs, calculées avec la définition exacte. Si on recalcule leurs valeurs avec la définition exacte, celles-ci sont bien plus élevées. Cette différence pourrait s'expliquer en partie par la différence entre les polymères utilisés (silicone Wacker dans leur étude). Il est plus vraisemblable que ce soit la technique de mesure qui puisse être à l'origine de la différence : ils utilisent la technique volumétrique, tandis que nos mesures sont réalisées par balance de sorption.

Il apparaît dans nos résultats sur le n-butane, comme dans ceux de Merkel et al. [98] sur le propane, que le paramètre d'interaction est constant au delà d'une certaine valeur de fraction volumique. Dès lors, il est possible de corréler la variation de ce paramètre en utilisant une loi du type :

$$\chi_{ip} = \chi_{ip}^* + \lambda_{ip}(1 - \Phi_i)^{\sigma_{ip}} \quad (2.12)$$

Les constantes calculées pour les deux vapeurs étudiées sont reportées dans le tableau 2.6.

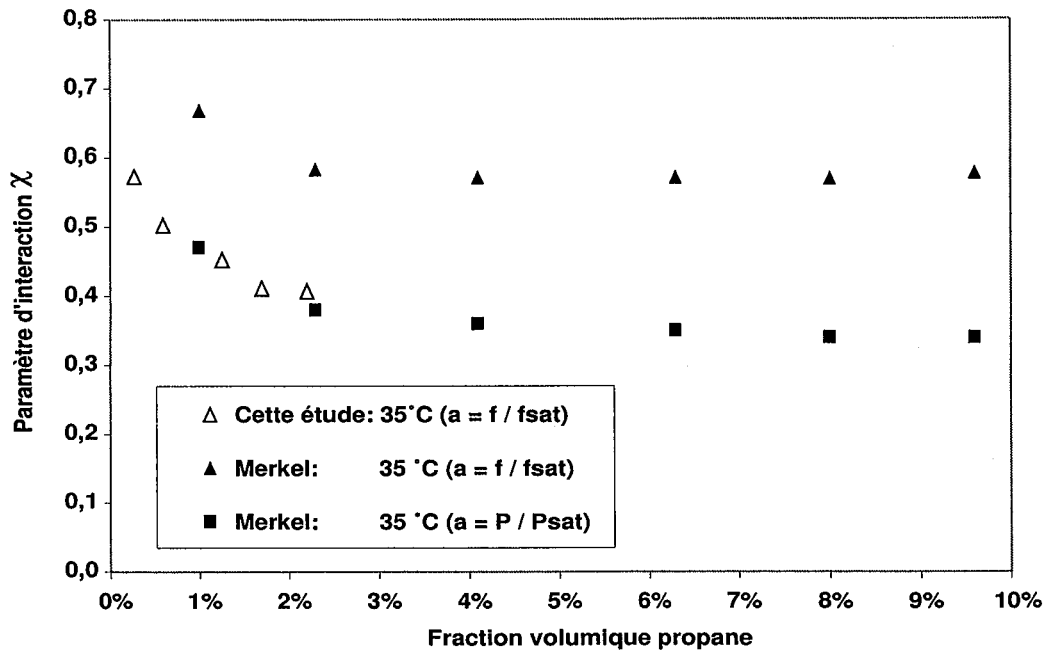


FIG. 2.17 – Paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$  du propane dans le silicone à 35°C : comparaison avec les valeurs de Merkel et al. [98]

Pénétrant	$\chi_{ip}^*$	$\lambda_{ip}$	$\sigma_{ip}$
Propane (20°C)	0,35	0,6	120
n-Butane (25°C)	0,39	0,6	50
n-Butane (10°C)	0,39	0,55	25

TAB. 2.6 – Constantes de la corrélation 2.12

Il est remarquable que la constante  $\lambda_{ip} = \chi_{ip}^0 - \chi_{ip}^*$  soit quasiment identique pour le propane et le n-butane <sup>57</sup>.

Cependant, le silicone RTV615 étant réticulé, ses isothermes de sorption ne peuvent être modélisées par l'équation de Flory-Huggins *sur tout le domaine d'activité*. En effet, même un bon solvant ne peut dissoudre un élastomère réticulé chimiquement. Il faut *a priori* prendre en compte l'élasticité du réseau pour de forts gonflements. Ce phénomène est en général modélisé par l'expression de Flory-Rehner [49, 51] qui contient un terme 'élastique' supplémentaire traduisant la résistance mécanique du réseau à la dissolution :

$$\ln a_B = \ln \Phi_B + \left(1 - \frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_p}\right) \Phi_p + \chi_{Bp} \Phi_p^2 + \frac{\bar{V}_B}{\bar{V}_c} \left(\Phi_p^{\frac{1}{3}} - \frac{\Phi_p}{2}\right) \quad (2.13)$$

$\bar{V}_c = M_c/\rho_p$  est le volume molaire du polymère entre deux points de réticulation. Tout comme la masse molaire d'un polymère, ce paramètre moyenné n'est pas évident à déterminer.

En théorie, il est relié au module d'élasticité du polymère sec :  $\varepsilon = RT/\bar{V}_c$ . La vérification quantitative de ce résultat théorique est peu fréquente.

Une autre méthode consiste à mesurer le gonflement de l'élastomère réticulé dans un solvant pur. Si le paramètre d'interaction a été mesuré dans l'élastomère non-réticulé, il est possible de calculer  $\bar{V}_c$  par la relation ci-dessus.

Il est possible de simuler l'influence de  $\bar{V}_B/\bar{V}_c$  sur les isothermes de sorption (voir figure 2.18). On constate que cette influence est faible pour des taux de réticulation classiques ( $\bar{V}_c$  typiquement compris entre 1000 et 300000 cm<sup>3</sup>/mol et  $\bar{V}_B$  inférieur à 150 cm<sup>3</sup>/mol pour les gaz permanents et les C<sub>6</sub>-).

En réalité, la théorie de Flory-Rehner ne décrit pas correctement la modification de sorption due à la contrainte élastique [22]. Mais aucune des autres théories proposées ne sont satisfaisantes [57].

Lors de nos mesures à activité modérée, le paramètre d'interaction ne varie plus au delà d'une certaine fraction volumique : l'influence de cette contrainte élastique semble donc négligeable. Elle ne sera pas prise en compte par la suite.

## Diffusion

Maintenant que nous avons pu caractériser la sorption de deux gaz condensables dans le silicone, il est possible de combiner ces résultats avec ceux de perméation pour déterminer leur diffusivité.

Le flux de perméation de vapeur pure  $J_B$  doit être mesuré à différentes pressions amont  $P_{B,l}$  et sous vide en aval  $P_{B,0} \approx 0$  (cela simplifie les calculs). En utilisant la loi de sorption, il est aisé de calculer la fraction volumique amont  $\Phi_{B,l}$  pour chaque pression amont <sup>58</sup>.

<sup>57</sup>  $\chi_{ip}^0$  est le paramètre d'interaction extrapolé à dilution infinie

<sup>58</sup> La fraction volumique est liée à la concentration par  $\Phi_i = \bar{V}_i C_i$ .  $\bar{V}_i$  est le volume molaire du pénétrant qui est approximativement égal au volume molaire en phase liquide si les volumes d'excès sont faibles.

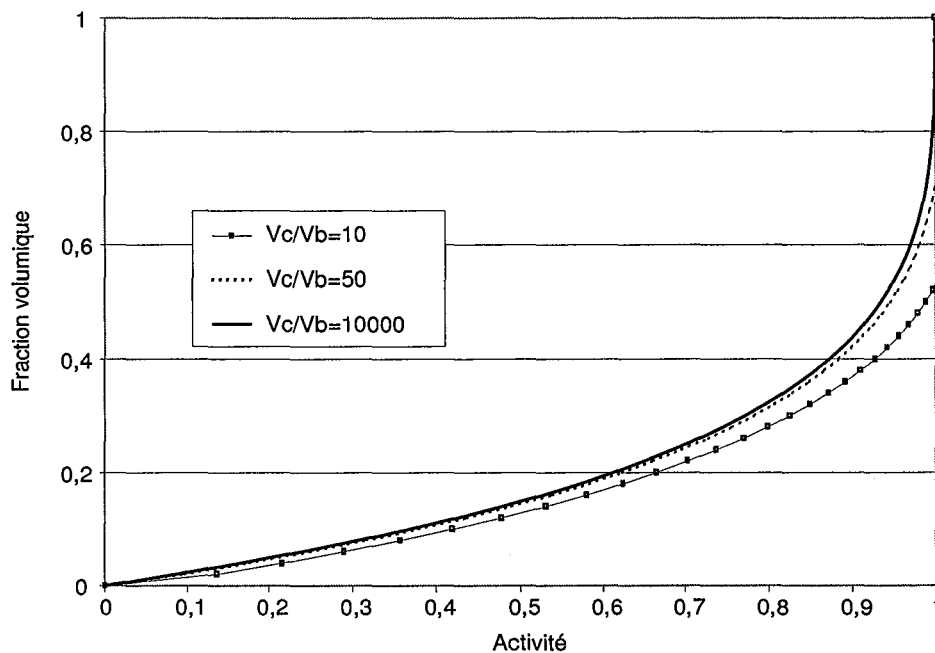


FIG. 2.18 – Influence du paramètre  $\frac{\bar{V}_c}{\bar{V}_B}$  sur les isothermes de sorption d'après le modèle de Flory-Rehner

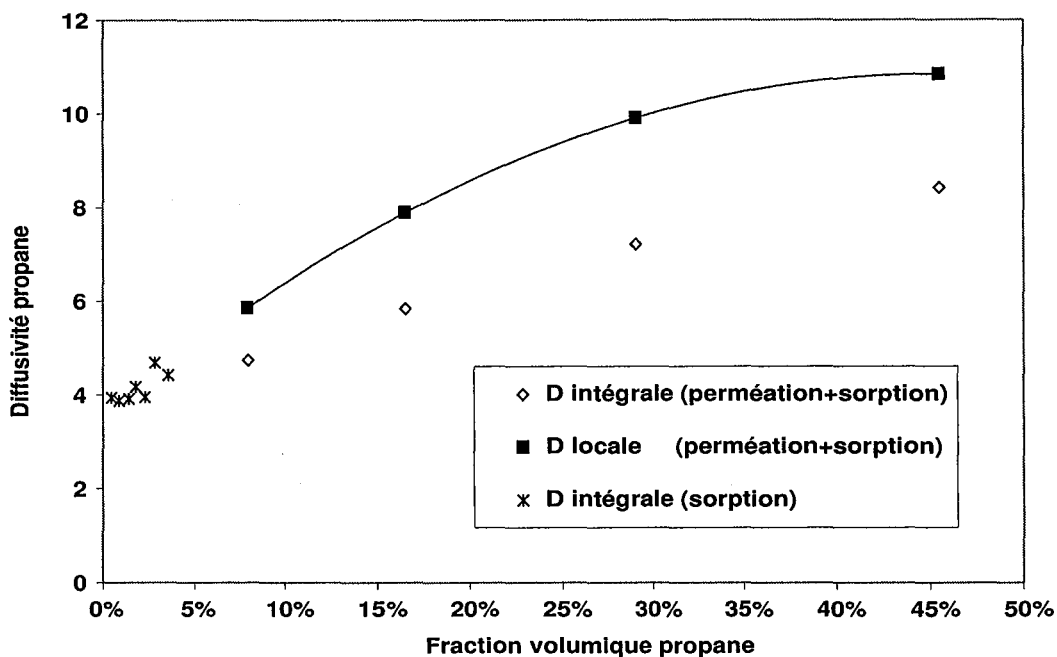


FIG. 2.19 – Diffusivité ( $\text{m}^2/\text{s} * 10^{10}$ ) du propane dans le silicone RTV615 à 20°C



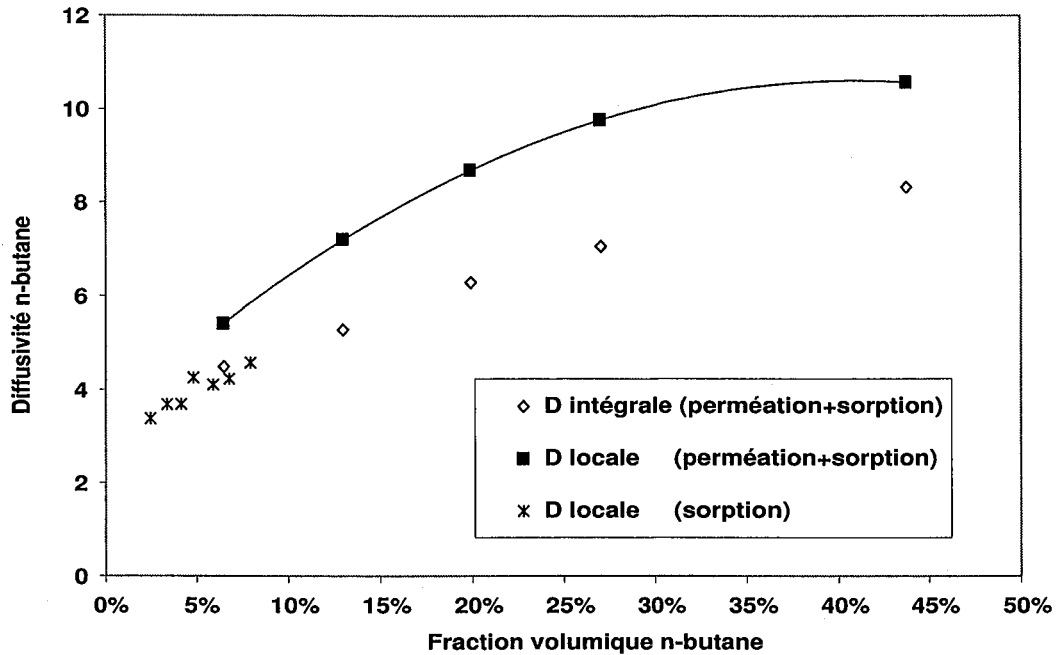


FIG. 2.20 – Diffusivité ( $\text{m}^2/\text{s} * 10^{10}$ ) du n-butane dans le silicone RTV615 à  $25^\circ\text{C}$

Il est alors possible de déterminer la diffusivité en utilisant la loi de Fick intégrée. On constate sur les figures 2.19 et 2.20 que la diffusivité obtenue, dite intégrale, varie avec la concentration. La dénomination intégrale est nécessaire lorsque la diffusivité varie, car l'intégration de la loi de Fick devient alors :

$$-\bar{V}_B J_B = \overline{D_{Bm}} \frac{\Phi_{B,l} - \Phi_{B,0}}{l} \quad (2.14)$$

avec  $\overline{D_{Bm}}$ , diffusivité intégrale définie par l'intégration de la diffusivité 'locale'  $D_{Bm}$  sur le domaine de concentration considéré :

$$\overline{D_{Bm}} = \frac{1}{\Phi_{B,l} - \Phi_{B,0}} \int_{\Phi_{B,0}}^{\Phi_{B,l}} D_{Bm} d\Phi_B \quad (2.15)$$

Il est évidemment fastidieux de corrélérer la diffusivité intégrale en fonction de différents domaines de concentration (soit deux variables). On préférera calculer la diffusivité locale qui ne dépend que de la concentration locale.

Avec une concentration nulle en aval, la diffusivité locale peut être calculée par :

$$D_{Bm}(\Phi_{B,l}) = \frac{d(\Phi_{B,l} \overline{D_{Bm}})}{d\Phi_B} \quad (2.16)$$

Cette diffusivité locale est représentée sur les figures 2.19 et 2.20. Elle évolue beaucoup avec la concentration. Il n'est pas possible de la corrélérer avec une loi linéaire  $D_{Bm} = D_{Bm}^0 (1 + \alpha C_B)$  ou une loi exponentielle  $D_{Bm} = D_{Bm}^0 \exp \beta C_B$  (loi de Long [156]). Il semble plutôt que cette diffusivité augmente jusqu'à un maximum, avant de décroître aux

fortes fractions volumiques. Il est utile de remarquer que, même si nous réalisons des expériences avec une activité très proche de la saturation, nous ne pourrions couvrir toute la plage de fraction volumique puisque le silicone est réticulé.

Krykin et al. [80] ont observé une variation analogue de la diffusivité pour la perméation du CO<sub>2</sub> dans le PDMS. Ash [9] modélise ce type de diffusivité par la loi :  $D_{Bm} = D_{Bm}^0 (1 + (\alpha C_B) - \beta (\alpha C_B)^2)$ . On constate effectivement qu'un polynôme d'ordre 2 ajuste très bien les diffusivités locales expérimentales. Pour le propane dans le silicone RTV615 à 20°C, l'ajustement suivant est très satisfaisant <sup>59</sup> :

$$D_{Bm} = -3,49.10^{-9}\Phi_B^2 + 3,22.10^{-9}\Phi_B + 3,50.10^{-10} \quad (m^2/s) \quad (2.17)$$

Pour le n-butane à 25°C, l'ajustement polynomial est le suivant<sup>60</sup> :

$$D_{Bm} = -4,40.10^{-9}\Phi_B^2 + 3,60.10^{-9}\Phi_B + 3,27.10^{-10} \quad (m^2/s) \quad (2.18)$$

Cette méthode de détermination de la diffusivité nécessite deux types d'expérimentations : la mesure de sorption et la mesure de perméation. Si la méthode du 'temps retard' est difficilement utilisable pour des diffusivités variables, la mesure gravimétrique de sorption peut être utilisée pour déterminer en une seule expérimentation, la sorption et la diffusion, et ce même si la diffusivité dépend de la concentration. En effet, il suffit de procéder aux mesures par *incrément d'activité*, au lieu de refaire systématiquement le vide entre deux points de mesure. Cela ne change rien à la mesure de sorption. Par contre, au lieu de balayer une plage de concentration importante sur laquelle la diffusivité varie, il est possible d'estimer la diffusivité constante sur la plage de concentration de l'incrément d'activité - à condition que celui-ci soit suffisamment faible.

Pour nos expériences, la plage d'activité que l'on peut explorer avec la balance de sorption est faible : il n'est pas possible de comparer les deux méthodes strictement. Néanmoins, on constate sur les figures 2.19 et 2.20 que les deux méthodes aboutissent à des résultats proches pour les faibles fractions volumiques en vapeur <sup>61</sup>.

Ces résultats de sorption et de diffusion sont typiquement utilisés pour expliquer *qualitativement* les variations de perméabilité observées. Nous allons voir dans ce qui suit qu'ils peuvent également être employés pour modéliser *quantitativement* le flux de perméation en évitant les limitations inhérentes au modèle classique basé sur le paramètre perméabilité.

<sup>59</sup>Le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> est égal à 0,999999, mais il n'y a que quatre points expérimentaux à ajuster.

<sup>60</sup>le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> est égal à 0,999977 sur cinq points expérimentaux à ajuster.

<sup>61</sup>Une des principales difficultés rencontrée lors de cette expérience est la réalisation d'un changement d'activité rapide. Ceci pourrait expliquer les faibles différences observées entre les deux méthodes de détermination de la diffusivité

## 2.4 Retour au modèle de solution-diffusion

### 2.4.1 Modélisation de la perméation d'une vapeur

Nous avons montré à la section 2.2.1 que la perméation d'une vapeur pure n'est pas aisément modélisable par le paramètre perméabilité ; celui-ci varie de façon complexe avec les pressions amont et aval. Au lieu d'essayer de corrélérer la perméabilité avec ces deux variables, il nous semble préférable de revenir aux bases du phénomène de perméation. De fait, l'isotherme de sorption  $\Phi_i = f(a_i)$  et le coefficient de diffusion local  $D_{im} = f(\Phi_i)$  peuvent être utilisés pour calculer le flux de perméation par l'intégration de la première loi de Fick :

$$-\bar{V}_i J_i l = \int_{\Phi_{i,0}}^{\Phi_{i,l}} D_{im} d\Phi_i \quad (2.19)$$

Il est possible de traduire cette équation sous forme graphique : la détermination du flux de propane dans le silicone est représentée sur le schéma 2.21. Les activités amont  $a_{i,l}$  et aval  $a_{i,0}$  sont aisément calculées à partir des pressions partielles correspondantes. Une fois que les fractions volumiques de pénétrant dans le polymère sont déterminées par l'isotherme de sorption, il ne reste qu'à estimer l'aire sous la courbe <sup>62</sup> : celle-ci représente l'intégrale de la relation ci-dessus.

Ce type de schéma pourrait être réalisé pour tout pénétrant dans tout polymère, tant que le modèle de 'solution-diffusion' est valable (ce qui est en général le cas pour les polymères denses).

Cette méthode peut surtout être utilisée analytiquement pour calculer la perméation d'une vapeur pure dans une grande variété de conditions expérimentales.

Sur le graphe 2.22, la perméabilité du propane est simulée dans différentes conditions :

- en considérant le paramètre d'interaction constant ( $\chi_{ip} = 0,35$ ) pour une pression nulle en aval,
- en utilisant le paramètre d'interaction variable ( $\chi_{ip} = 0,35 + 0,6(1 - \Phi_i)^{120}$ ) pour une pression nulle en aval,
- en utilisant ce paramètre d'interaction variable pour une pression aval atmosphérique.

La diffusivité locale est modélisée par la loi polynomiale d'ordre 2 intégrable analytiquement, qui est rapportée à la section précédente.

On constate que les points expérimentaux mesurés à pression aval négligeable sont bien représentés par les deux simulations correspondantes : la corrélation du paramètre d'interaction ne semble pas nécessaire.

Néanmoins, ces deux simulations diffèrent à faible activité amont. Le calcul avec le paramètre d'interaction constant correspond à l'extrapolation naturelle des points expérimentaux. La perméabilité à pression amont négligeable serait de l'ordre de 4600 Barrer. Cependant la prise en compte du paramètre d'interaction variable mène à une prédiction très inférieure : la perméabilité chuterait rapidement jusqu'à 2600 Barrer. Si cette prédiction est vérifiée expérimentalement, elle montre que l'extrapolation est très aléatoire et

---

<sup>62</sup>hachurée grossièrement

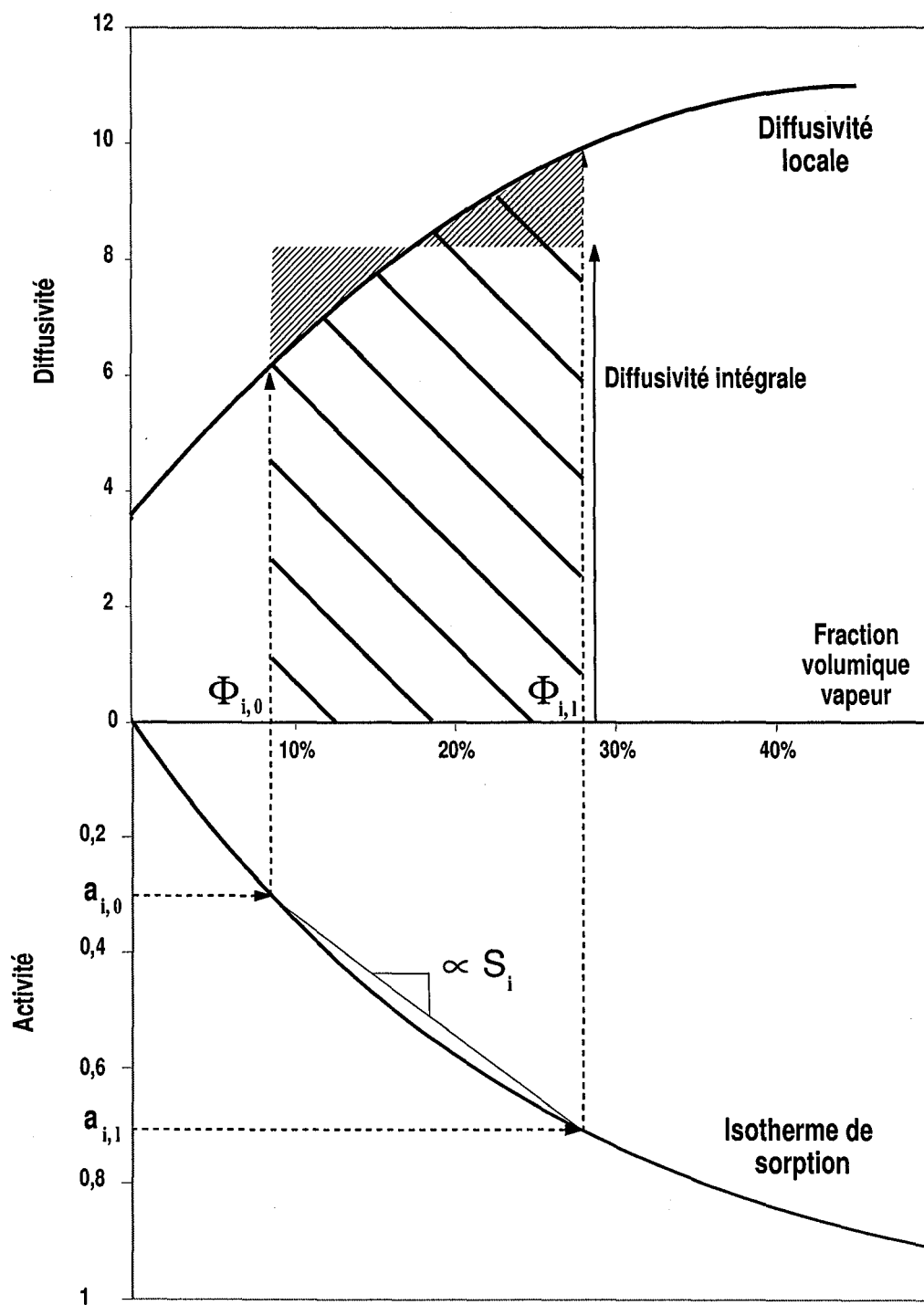


FIG. 2.21 – Détermination graphique du flux de propane dans le silicone RTV615 à 20°C

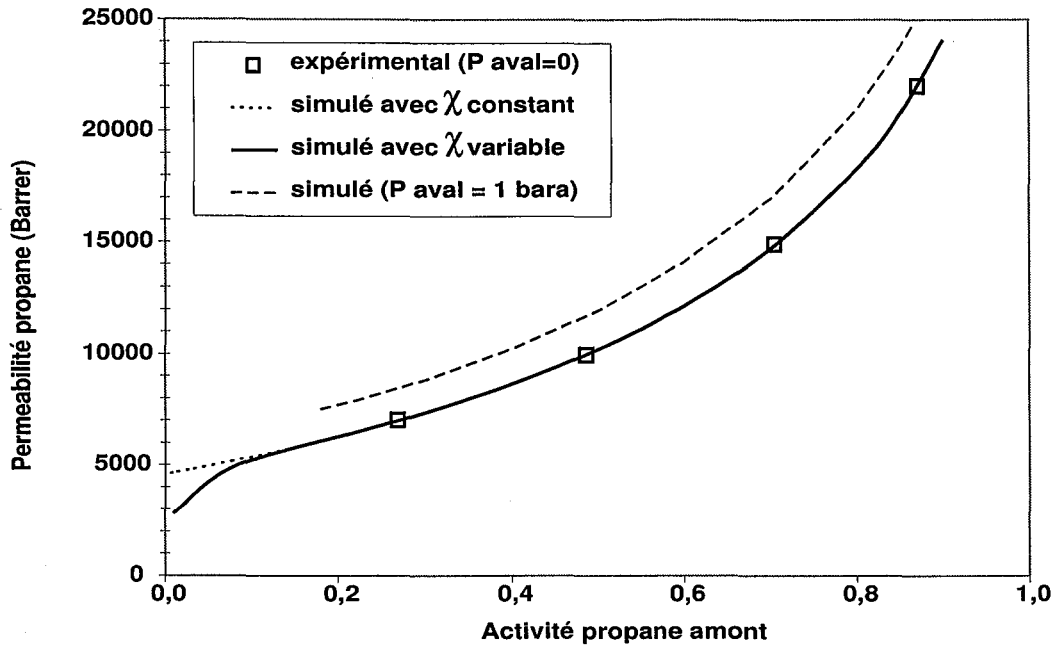


FIG. 2.22 – Perméabilité du propane dans le silicone RTV615 à 20°C simulée à partir des mesures de sorption et diffusion

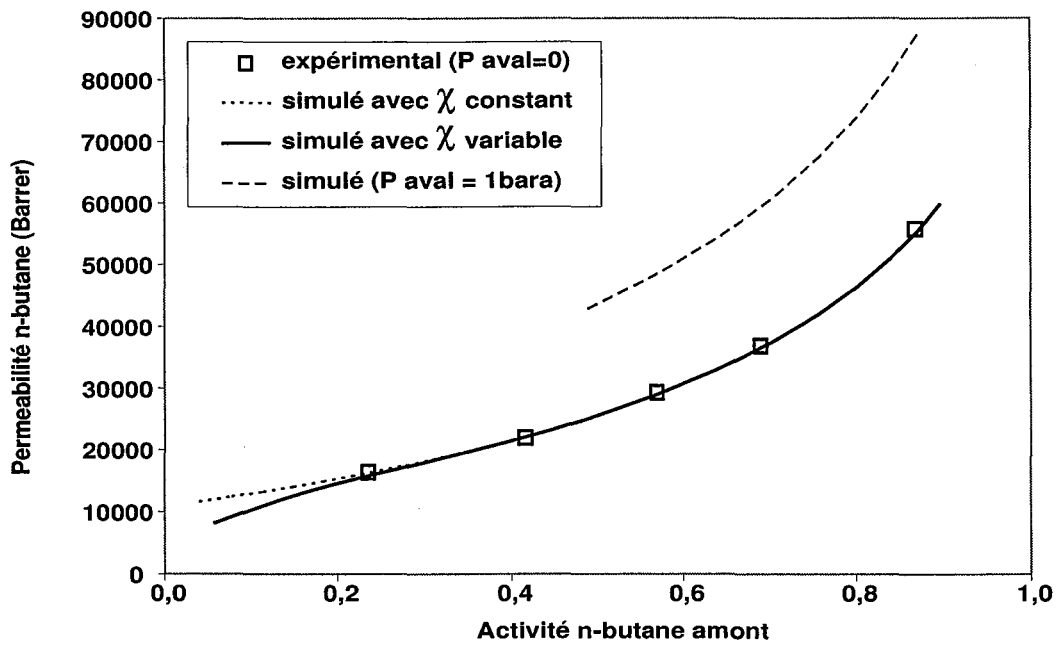


FIG. 2.23 – Perméabilité du n-butane dans le silicone RTV615 à 25°C simulée à partir des mesures de sorption et diffusion

qu'il est nécessaire de réaliser des mesures sur toute la gamme d'activité. Pour le propane dans le silicone, l'extrapolation naturelle conduirait à surestimer la perméabilité pour une activité amont inférieure à 0,1. Ce domaine d'activité est rencontré dans les applications industrielles quand le flux n'est pas prétraité par un condenseur, mais aussi pour les effluents proches de la sortie d'un module, et donc appauvris en vapeur.

Pour ce qui est de l'influence de la pression aval, on constate sur cette même figure que la perméabilité prédite pour une pression aval atmosphérique est supérieure à la perméabilité à pression aval négligeable. L'écart est compris entre 15 et 25%. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus (voir §2.2.1).

Pour le n-butane à 25°C, la figure analogue 2.23 a été réalisée. La perméabilité prédite pour une pression aval atmosphérique est encore plus différente de celle prédite à pression négligeable : l'écart est de l'ordre de 60%. Cela s'explique probablement par le fait que l'activité correspondant à 1 bara est bien plus élevée (0,43 pour le n-butane et 0,14 pour le propane).

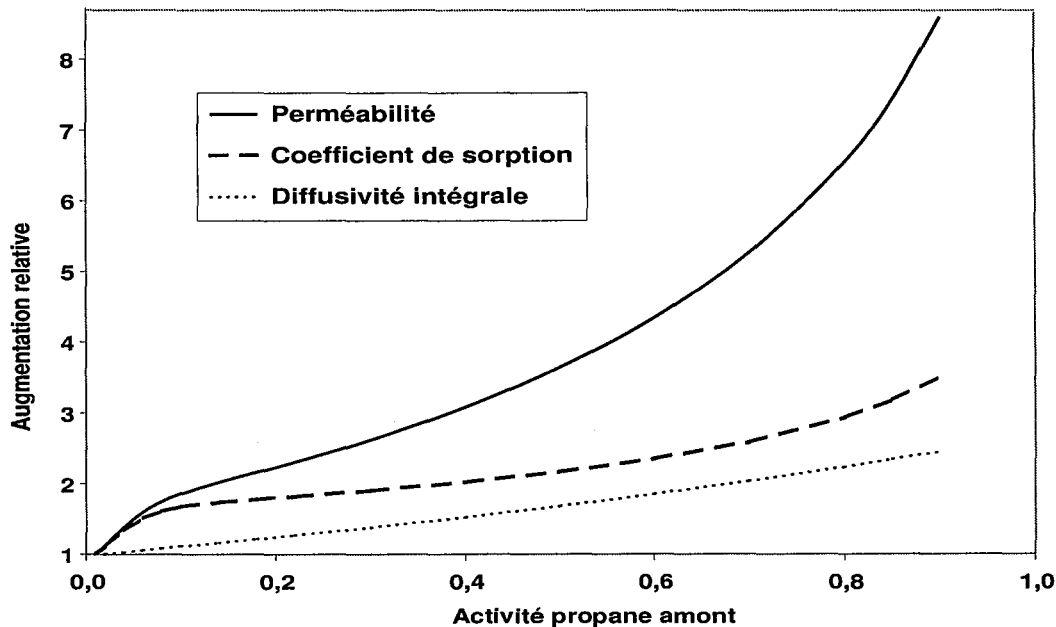


FIG. 2.24 – Influence de l'activité amont sur la perméabilité, le coefficient de sorption et la diffusivité intégrale du propane dans le silicone RTV615 à pression aval négligeable

Il est intéressant de savoir qui, de la diffusion ou de la sorption, a l'effet prépondérant sur ces variations de perméabilité.

Sur les figures 2.24 et 2.25, les augmentations relatives de la perméabilité  $\varphi_i$ , du coefficient de sorption  $S_i$  et de la diffusivité intégrale  $\overline{D_{im}}$  du propane sont simulées en fonction de l'activité amont et de l'activité aval. On constate que dans les deux cas, l'augmentation de perméabilité est due aux croissances combinées du coefficient de sorption et de la diffusivité intégrale<sup>63</sup>. La contribution du coefficient de sorption est néanmoins supérieure.

<sup>63</sup>Rappel : la relation entre ces trois paramètres est  $\varphi_i = \overline{D_{im}} S_i$ .

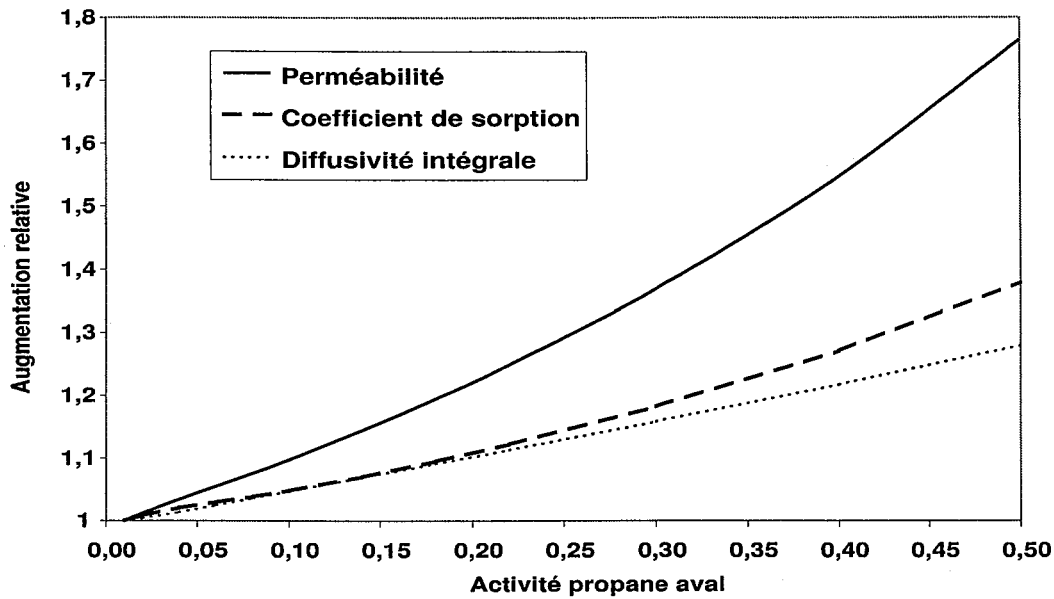


FIG. 2.25 – Influence de l'activité aval sur la perméabilité, le coefficient de sorption et la diffusivité intégrale du propane dans le silicone RTV615 à pression amont égale à 5 bara (soit une activité égale à 0,64)

Dans le cas de l'augmentation d'activité amont, c'est cette contribution qui explique en majeure partie la forte non-linéarité de la perméabilité.

Cette augmentation du coefficient de sorption est due à la concavité de l'isotherme de sorption. En effet, ce coefficient  $S_i$  est défini par :

$$S_i = \frac{C_{i,l} - C_{i,0}}{f_{i,l} - f_{i,0}} = \frac{1}{\bar{V}_i f_{i,sat}} \frac{\Phi_{i,l} - \Phi_{i,0}}{a_{i,l} - a_{i,0}} \quad (2.20)$$

$S_i$  est donc strictement proportionnel à la pente du segment reliant les points  $(a_{i,0}, \Phi_{i,0})$  et  $(a_{i,l}, \Phi_{i,l})$ . Sur l'isotherme de sorption convexe représentée sur la figure 2.21, on voit que la pente d'un tel segment augmente avec les activités amont et aval. Ceci est généralisable à la grande majorité des élastomères.

Avec un plastomère, dont les isothermes de sorption sont concaves (de type dual-mode), l'augmentation des pressions amont ou aval diminue le coefficient de sorption [144].

Pour ce qui est de la diffusivité intégrale  $\overline{D_{im}}$ , il est possible de la représenter graphiquement comme étant telle que l'aire  $\overline{D_{im}}(\Phi_{i,l} - \Phi_{i,0})$  soit égale à la grande aire hachurée  $\int_{\Phi_{i,0}}^{\Phi_{i,l}} D_{im} d\Phi_i$  <sup>64</sup>. On constate donc que cette diffusivité intégrale suit la même tendance que la diffusivité locale (si celle-ci a une variation monotone). En l'occurrence, elle augmente avec les concentrations amont et aval. Cette augmentation de diffusivité est assez fréquente dans les polymères : elle s'explique, comme nous le verrons, par l'augmentation

<sup>64</sup>Les deux aires finement hachurées sont égales.

du volume libre. Néanmoins la formation d'agrégats<sup>65</sup> peut conduire à la diminution de la diffusivité avec la concentration de pénétrant [107].

### 2.4.2 Conclusions préliminaires

Au travers de cette étude expérimentale, nous pensons avoir démontré les risques liés à l'utilisation systématique du modèle classique basé sur le paramètre perméabilité  $\varphi_i$ <sup>66</sup> :

$$-J_i = \varphi_i \frac{f_{i,l} - f_{i,0}}{l} \quad (2.21)$$

En effet, cette formulation, très pratique pour la simulation, s'avère inadaptée lorsque la perméabilité est variable. Au cours de cette étude, ces variations de perméabilité ont été observées pour un gaz condensable (pur ou en mélange), mais aussi pour un gaz permanent lorsqu'il est en mélange avec un gaz condensable (ce qui est systématique dans les applications des membranes à sélectivité inverse).

Pour une vapeur pure, la majorité des auteurs corrèlent la perméabilité variable avec la pression partielle amont  $P_{i,l}$ , ou la différence de pression partielle transmembranaire  $\Delta P_i$ <sup>67</sup>. Cependant l'utilisation de ces corrélations peut mener à des prédictions erronées lorsque la fugacité aval n'est pas égale à celle des conditions de mesure (ce qui est assez fréquent dans les conditions industrielles). De fait, lorsque le phénomène de sorption et/ou celui de diffusion ne sont pas linéaires, la perméabilité dépend de façon différenciée de la fugacité amont *et* de la fugacité aval. La corrélation de ce paramètre  $\varphi_i$  en fonction de ces deux variables semble complexe. Elle est surtout inutile si la sorption et la diffusion du pénétrant peuvent être mesurées. En effet, il est relativement simple et surtout plus juste, d'utiliser l'isotherme de sorption et le coefficient de diffusion local pour calculer les flux de perméation (voir section précédente). Ce retour aux bases théoriques de la perméation peut sembler trivial *a posteriori*, mais il n'est adopté que très rarement.

Il est important de noter à ce stade l'autre conséquence négative de l'emploi abusif de la perméabilité. En effet, outre les erreurs de modélisation auxquelles peut conduire ce paramètre, il induit aussi des difficultés considérables dans la comparaison des résultats de publications différentes.

À titre d'exemple, nous avons observé que la perméabilité du propane mesurée à pression nulle en aval n'est pas comparable avec celle mesurée à pression atmosphérique. Par conséquent, la caractérisation de ce paramètre opératoire semble importante. Or de nombreuses publications omettent encore cette donnée.

Quand bien même les conditions opératoires sont connues, la comparaison des perméabilités est loin d'être évidente : sans les données de sorption ou de diffusion, il n'est pas

<sup>65</sup>La formation d'agrégats ('clustering') est rencontrée fréquemment pour l'eau et certains systèmes alcools-silicone.

<sup>66</sup>Même si les non-idéalités sont prises en compte à travers l'utilisation des fugacités.

<sup>67</sup>Rares sont les publications qui utilisent la fugacité au lieu de la pression partielle, ce qui serait plus judicieux.



possible d'extrapoler la perméabilité à des conditions différentes.

Ainsi, à l'inverse de J.G. Wijmans [155] qui préconisait récemment l'usage du paramètre perméabilité pour tous les types de perméation en membrane dense<sup>68</sup>, il nous semble qu'il soit plutôt nécessaire de promouvoir la détermination systématique de l'isotherme de sorption et de la diffusivité locale. Seuls ces paramètres sont directement comparables, et utilisables pour modéliser les flux de perméation<sup>69</sup>.

Néanmoins la détermination de la diffusivité et de la sorption n'est pas réalisable par la seule mesure d'un flux perméant en régime permanent. Deux solutions sont possibles :

- mesurer d'une part la perméation en régime permanent et d'autre part la sorption avec une balance gravimétrique. La combinaison de ces résultats permet de déterminer la diffusivité locale.
- mesurer la sorption et la diffusion avec la seule balance gravimétrique.

Cette deuxième solution est plus directe, mais également plus délicate car il faut maîtriser correctement l'échelon d'activité imposé.

La méthode du temps retard nous semble plus incertaine quand les diffusivités dépendent de la concentration : elle n'est très appréciable que pour les gaz permanents.

Cependant, tout comme le modèle classique, notre modélisation basée sur le concept de solution-diffusion ne permet pas de prédire *directement* l'augmentation de flux d'un gaz permanent en présence d'une vapeur.

D'après nos observations, cet effet de coperméation est fortement lié à la concentration de la vapeur dans l'élastomère. Cette dépendance est souvent interprétée comme une augmentation de la diffusivité du gaz dans l'élastomère gonflé qui pourrait être modélisée par la théorie du volume libre. Cependant, d'autres phénomènes comme la co-solubilité ou le gonflement de la matrice ne sont pas à négliger *a priori*.

Par ailleurs, l'effet de coperméation semble dépendre dans une moindre mesure de la composition de l'alimentation. Cette dépendance pourrait être due à un couplage convectif entre les flux.

Il est tentant de vouloir appliquer les méthodes de détermination de la diffusivité d'un gaz pur aux mélanges de gaz. Cela permettrait d'obtenir des renseignements précieux sur les phénomènes à prendre en compte.

Certaines études [37] ont utilisé la méthode du 'temps retard' pour déterminer la diffusivité de pénétrants en mélange. Cette transposition directe semble hasardeuse. En effet, si le mélange contient une vapeur 'lente' et un gaz 'rapide', on mesurera la diffusivité du gaz à travers une membrane qui n'est pas encore gonflée par la vapeur. Il est donc fort probable que cette diffusivité soit proche de la diffusivité mesurée avec le gaz pur, tandis que la diffusivité du gaz en mélange est différente (supérieure selon toute vraisemblance). La transposition de la méthode gravimétrique de détermination de la diffusivité conduit

<sup>68</sup>Perméation gazeuse, perméation de vapeur, pervaporation et osmose inverse.

<sup>69</sup>La seule exception à cette règle concernerait les mélanges de gaz permanents dans un élastomère, car ils ont des perméabilités quasi-constantes. Cette application des membranes est très rare dans l'industrie.

au même écueil.

Les quelques travaux de modélisation de l'effet de coperméation se sont limités à des cas particuliers [71]. A ce jour, aucun modèle générique n'est en mesure de prédire quantitativement ce phénomène. Cette incapacité prédictive est de plus en plus pénalisante. En effet, de nombreux effluents industriels pouvant être traités par des modules à sélectivité inverse <sup>70</sup> ont de fortes activités de vapeur pour lesquels cet effet de coperméation est important. Dès lors, la modélisation rigoureuse de la perméation multi-pénétrants apparaît comme un objectif primordial.

Il est donc nécessaire d'aborder une étude théorique détaillée pour développer un modèle de transport prenant en compte les différents phénomènes identifiés (augmentation de la diffusivité, co-solubilité, effet de gonflement, couplage convectif). La possibilité de prédire les flux en mélange à partir de données expérimentales obtenues sur des corps purs, constituerait une avancée décisive sur le plan académique. En outre, l'établissement d'un tel modèle pourrait avoir des retombées directes sur le dimensionnement d'un module de perméation, pour lequel les effets de coperméation sont restés jusqu'à présent inabordés. Cette étude de modélisation sera présentée dans les chapitres 3 et 4 de ce manuscrit.

En parallèle à ce travail, l'autre objectif que nous nous sommes fixé est l'élaboration de nouveaux matériaux permettant d'obtenir de meilleures performances. A travers les résultats que nous avons obtenu sur le silicone RTV615, il semble que la réduction du phénomène de coperméation devrait permettre d'améliorer la sélectivité réelle de cet élastomère. Nous allons voir dans la section suivante quelles sont les solutions qui ont été envisagées pour parvenir à limiter ce phénomène.

Les travaux entrepris sur les membranes hybrides à charge active seront également exposés.

---

<sup>70</sup>mais aussi à sélectivité normale

## 2.5 Elaboration de matériaux membranaires

L'exposé qui suit est consacré aux différents matériaux réalisés au cours de ce doctorat. L'objectif est d'améliorer la sélectivité des membranes pour la séparation hydrocarbures / hydrogène à sélectivité inverse. Contrairement à la majorité des recherches sur les membranes, nous ne pensons pas que nous ayons à chercher un optimum perméabilité / sélectivité <sup>71</sup>. En effet, la perméabilité du silicone est très importante. Pinnau [119] a d'ailleurs montré qu'il n'est pas souhaitable de minimiser l'épaisseur de la couche active, car la résistance du support devient alors non négligeable. Un matériau de plus faible perméabilité serait donc tout à fait acceptable, à la condition de présenter une sélectivité effective accrue.

Les matériaux étudiés peuvent être classés en deux catégories selon l'objectif recherché :

1. réduction du phénomène de coperméation par renforcement du silicone,
2. amélioration des performances de séparation par incorporation de charges actives dans le silicone.

### 2.5.1 Méthode d'évaluation des matériaux

Avant d'exposer les résultats, il semble important de mettre en exergue la méthode d'évaluation qui a été employée.

Généralement, les études de comparaison de matériaux réalisent systématiquement des tests de perméation de gaz purs, et parfois seulement des tests de perméation de mélange. Les tests avec les gaz purs servent de premier filtre pour sélectionner les matériaux prometteurs.

Au vu des résultats obtenus sur les '*super-glassy*' ou les membranes minérales (cf. §1.2.2 et §1.2.3), cette méthode semble inadéquate puisque les performances calculées avec les gaz purs peuvent être complètement différentes des performances réelles en mélange. Même une comparaison qualitative n'est pas possible. Par conséquent, nous avons fait le choix de ne réaliser, dans un premier temps, que des tests de perméation en mélange pour comparer différents matériaux. Si un des matériaux devait être meilleur que le silicone <sup>72</sup>, d'autres conditions expérimentales seraient explorées, dont les tests en gaz pur.

Afin de limiter la taille du plan d'expérience et donc le temps des essais, un seul mélange d'alimentation est séparé. Deux ou trois pressions différentes peuvent être utilisées car l'établissement du régime permanent est rapide pour des membranes fines (quelques dizaines de minutes). Par contre, la température est fixe (plus de 10 heures sont nécessaires pour atteindre l'équilibre thermique).

---

<sup>71</sup>Pour les membranes à sélectivité normale, plus la sélectivité est grande, plus la perméabilité est faible. Il existe un optimum technico-économique parmi les matériaux les plus performants.

<sup>72</sup>Le silicone RTV615 est notre matériau référence.

Les expériences ont tout d'abord été réalisées avec une bouteille pressurisée contenant un mélange complexe, mais assez réaliste : 20% d'hydrogène, 15% de méthane, 20% d'éthane, 40% de propane et 5% de n-butane <sup>73</sup>. Les résultats de ces tests étaient difficiles à analyser qualitativement. De plus, nous ne pouvions pas modifier la composition de ce mélange pour obtenir des conditions différentes. Par la suite, nous avons donc préféré générer un mélange binaire hydrogène - propane avec des régulateurs de débit massique (voir annexe D).

## 2.5.2 Réduction du phénomène de coperméation

Dans cette approche, l'objectif est de réduire la coperméation en limitant le gonflement de la matrice élastomère. Cela pourrait être réalisé par le renforcement mécanique de l'élastomère.

Différents moyens ont été envisagés.

### Silicone chargé en silice

La limitation du gonflement pourrait être obtenue en renforçant l'élastomère avec des charges minérales inactives.

Il est courant que les silicones soit plus ou moins chargés en silice (SiO<sub>2</sub>). Ces charges minérales finement divisées améliorent la résistance mécanique des silicones. Le Silastic fabriqué par Dow Corning pour des applications médicales contient par exemple 28,6% massique de silice. Les caractéristiques mécaniques de ce Silastic, ainsi que d'une membrane Mempro chargée en silice sont comparées à celles du silicone RTV615 dans le tableau 2.7. Les mesures dynamométriques ont été réalisées avec un appareil de traction INSTRON 5569.

Nom commercial	proportion silice (%massique)	Module élastique (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
RTV615	0%	7,7	6,3	120%
Silastic	28,6%	2,0	17,6	670%
Mempro	?	2,3	13,6	480%

TAB. 2.7 – Caractéristiques thermo-mécaniques des silicones chargés en silice

Les caractéristiques mécaniques obtenues suggèrent une meilleure réticulation des chaînes et/ou une microstructuration de celles-ci près des charges de silice. Ceci pourrait donc limiter le gonflement et l'effet de coperméation. Cependant, la présence de ces charges inertes augmente la tortuosité lors du transport de pénétrants : cela diminue donc

<sup>73</sup>Cette étude préliminaire a été effectuée au centre de recherche Air Liquide MEDAL (Newport, DE, USA).

la perméabilité du matériau [142].

Peu d'études ont été consacrées à la détermination exacte de cet effet, et à ses conséquences éventuelles sur la sélectivité.

Nunes et al. [109] ont synthétisé de la silice *in situ* par hydrolyse de tétraéthoxysilane (TEOS) dans du silicone. La taille des particules ainsi obtenues est de l'ordre de quelques nanomètres. Ils ont alors observé une augmentation de la sélectivité réelle n-butane / méthane de 5 à 9 à 30°C. Cette amélioration serait due à la réduction de la coperméation. Ces résultats encourageants nous ont conduit à mener des recherches dans cette voie.

Nous avons tout d'abord tenté de reproduire le protocole de Nunes sans succès : les membranes obtenues étaient collantes et sans résistance mécanique. Le protocole est sans doute plus complexe que ce qui est indiqué dans l'article.

Nous avons alors opté pour l'incorporation directe de silice native dans le silicone. La silice hydrophobe TS-530 de Cabosil <sup>74</sup> est mélangée avec les parties A et B du RTV615 dans le solvant hydrocarboné (éther de pétrole).

Nom abrégé	Perméabilité hydrogène (Barrer)	Perméabilité propane (Barrer)	Sélectivité $\varphi_{C_3H_8}/\varphi_{H_2}$
RTV615	1230	13200	10,7
+ 15% massique TS-530	1130	12100	10,7
Prédiction Maxwell	1090	11700	10,7

TAB. 2.8 – Perméabilités (P) mesurées avec un mélange binaire 81,4% vol. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 18,6% vol. H<sub>2</sub> sur du RTV615 pur et chargé avec de la silice ( $P_i \approx 5$  bara,  $P_0 \approx 1$  bara et T=20°C)

Les résultats obtenus avec cette membrane ne sont pas significativement différents de ceux obtenus avec le RTV615 (voir tableau 2.8) <sup>75</sup>. On observe simplement une légère diminution des perméabilités qui s'explique par l'augmentation de tortuosité. Le modèle de Maxwell permet d'ailleurs de calculer des valeurs théoriques très proches des valeurs expérimentales. Ce modèle suppose une phase dispersée de particules sphériques [24]. La perméabilité effective est alors calculée par l'expression suivante :

$$\varphi_{eff} = \varphi_c \left[ \frac{\varphi_d + 2\varphi_c - 2\Phi_d(\varphi_c - \varphi_d)}{\varphi_d + 2\varphi_c + \Phi_d(\varphi_c - \varphi_d)} \right]$$

La fraction massique de silice (15%) correspond à une fraction volumique de 7,7%. La perméabilité de cette phase dispersée  $\varphi_d$  est nulle.

<sup>74</sup>Diamètre des particules : 0,2-0,3  $\mu\text{m}$ , Densité apparente : 2200 kg/m<sup>3</sup>, Aire spécifique (BET) : 205-245 m<sup>2</sup>/g.

<sup>75</sup>Des résultats similaires ont été obtenus avec le Silastic dans d'autres conditions.

Le modèle de Bruggeman<sup>76</sup> a également été envisagé mais donne des résultats équivalents pour cette faible proportion de charge.

Cette invariance de la sélectivité pourrait s'expliquer par la taille des particules trop importante pour microstructurer les chaînes de silicone. Des problèmes de dispersion pourraient également être invoqués. La formation *in situ* de nanoparticules serait donc une voie à approfondir.

### Variation de réticulation

Une contrainte mécanique plus intense pourrait également être obtenue en augmentant le taux de réticulation, i.e. les liaisons covalentes entre les chaînes.

Pour augmenter le nombre de points de réticulation du silicone RTV615, différents taux de agent de réticulation B<sup>77</sup> ont été testés : 1 partie de B pour 14 parties de A, 1 pour 10 et 1 pour 6.

Les résultats obtenus avec un mélange binaire 81,4% vol. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 18,6% vol. H<sub>2</sub> ( $P_i \approx 5$  bara,  $P_0 \approx 1$  bara et  $T=20^\circ\text{C}$ ) ne sont pas significativement différents. Il semble que les sites de réticulation de la part A ne soient pas assez nombreux.

Si cette voie devait être envisagée sérieusement, il faudrait éviter l'utilisation d'une préparation commerciale et synthétiser l'élastomère réticulable et le réticulant.

Nous avons préféré changer complètement de principe de réticulation.

### Copolymères à bloc

Ici l'objectif est d'obtenir des interactions physiques entre les chaînes polymère à la place des liaisons covalentes obtenues par réticulation chimique. Ces liens de nature différente peuvent être réalisés par la synthèse de copolymères à blocs.

De nombreuses études ont été réalisées sur des copolymères contenant des chaînes siloxaniques. Le 'mélange' de cet élastomère particulier avec des plastomères (polycarbonate, polyethersulfone, polyimides, ...) permet d'obtenir des matériaux ayant de nombreuses propriétés intéressantes : résistance mécanique, élasticité, adhésion, solubilité... [96].

Une des particularités de ces copolymères à bloc est de présenter une microstructuration des blocs 'mous' (élastomère) et blocs 'durs' (plastomère) à l'échelle microscopique [126] (voir schéma 2.26). Cette structure qui confère au matériau ses propriétés thermo-mécaniques, peut être contrôlée en variant la nature des chaînes, mais aussi leur taille

<sup>76</sup>

$$\left[ \frac{(\rho_{eff}/\rho_c) - (\rho_d/\rho_c)}{1 - (\rho_d/\rho_c)} \right] \left( \frac{\rho_{eff}}{\rho_c} \right)^{-1/3} = 1 - \Phi_d \quad (2.22)$$

<sup>77</sup>L'agent de réticulation B contient des groupements silanes et un catalyseur au platine.

respective, le solvant utilisé, le traitement thermique...

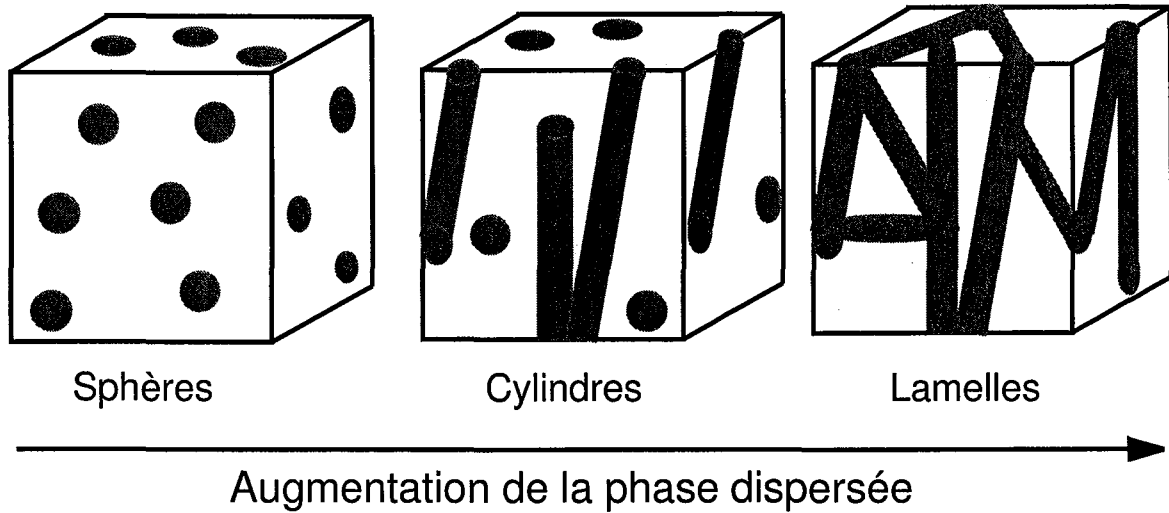


FIG. 2.26 – Evolution des microstructures dans les copolymères à bloc selon la quantité de phase dispersée

Pour ce qui est des propriétés de perméation, l'objectif est en général d'augmenter la perméabilité des plastomères sans perdre trop de leur sélectivité 'normale'<sup>78</sup>. Stern et al. [141] ont réalisé les premières études de perméation gazeuse sur des silicone-polyimides à la fin des années 80. Yamada et al. [159], puis Nakagawa et al. [103], ont étendu ces travaux à une grande variété d'amines aromatiques et de dianhydrides. Néanmoins ces études se limitent à de faibles proportions de siloxane (moins de 40% massique) et à l'étude de la perméation des seuls gaz suivants : H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>.

Notre approche est inverse : l'objectif est de renforcer mécaniquement le silicone par le biais de chaînons plastomères. Ce renforcement pourrait limiter le gonflement du silicone et donc le phénomène de coperméation associé.

Différentes études ont d'ores et déjà été réalisées sur ce type de copolymères dans notre laboratoire. S. Schnabel et al. [128] ont synthétisé et caractérisé des copolymères silicones-urées. Ceux-ci ont été testés pour la séparation butanols/eau par pervaporation. Récemment des recherches ont été menées par M. Krea sur des copolymères silicone-imides.

Les propriétés filmogènes des copolymères sont systématiquement meilleures que celles du silicone : il est possible d'obtenir des membranes très fines <sup>79</sup> *non supportées* facilement manipulables.

<sup>78</sup>Par opposition, à la sélectivité inverse.

<sup>79</sup>moins de 100 microns.

Quelque soit le copolymère visé, les chaînes siloxaniques constituent systématiquement le *bloc mou majoritaire*. La réactivité de ces oligomères est liée à la présence du groupe propylamine en bout de chaînes. La structure des  $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyl)polydiméthylsiloxane (ADMS) est représentée sur la figure 2.27. La taille des chaînes de ces oligomères est variable : Gelest fournit quatre masses moléculaires différentes. Les propriétés de ces quatre produits sont résumées dans le tableau 2.9.

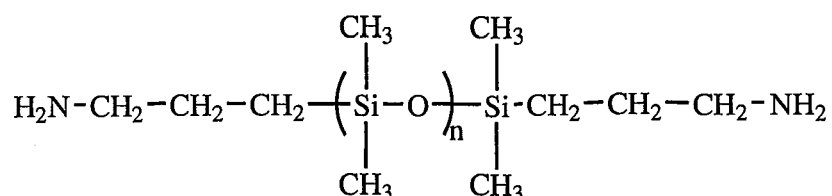


FIG. 2.27 –  $\alpha,\omega$ -bis(aminopropyl)polydiméthylsiloxane (ADMS)

Nom commercial	$M_n$ nominale	$M_n$ par RMN	Nombre de monomères
A21	5000 g/mol	4910 g/mol	64
A15	2950 g/mol	2690 g/mol	34
A12	1100 g/mol	1580 g/mol	19
A11	900 g/mol	990 g/mol	11

TAB. 2.9 – Caractéristiques des oligomères  $\alpha,\omega$  bis (aminopropyl)polydiméthylsiloxane (ADMS)

Ces oligomères siloxaniques fonctionnalisés peuvent réagir avec des fonctions époxydes, acides carboxyliques ou isocyanates pour former par polycondensation des copolymères à blocs.

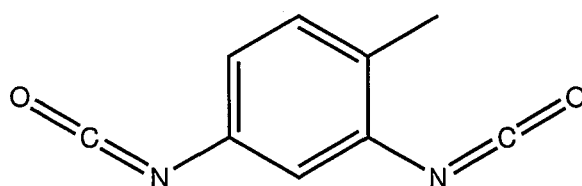


FIG. 2.28 – 2,4-toluène diisocyanate (TDI)

Dans cette étude, un seul type de *silicone-urée* a été étudié. Le bloc dur minoritaire est généré par le toluènediisocyanate (TDI) qui est représenté sur la figure 2.28. La formation de la liaison urée est catalysée par le laurate de dibutylétain dans un solvant polaire (THF ou THF+DMF<sup>80</sup> pour les chaînes siloxaniques courtes). La progression de la po-

<sup>80</sup>THF : tétrahydrofurane, DMF : N'N-diméthylformamide.



lycondensation menée à 50°C est contrôlée par la disparition de la bande IR 2270 cm<sup>-1</sup> correspondant à la fonction isocyanate. Le polymère formé est récupéré par précipitation dans un milieu protique (eau + méthanol).

Nous avons également étudié les propriétés de perméation des *silicones-imides fluorés*. Cette fois le copolymère est de type tribloc. Les deux blocs durs sont :

- d'une part, une dianhydride fluorée aromatique :  
l'anhydride 4,4'-hexafluoroisopropylidènediphthalique (6FDA) représentée sur la figure 2.29,
- d'autre part, une dianiline fluorée aromatique :  
la dianiline 4,4'-hexafluoroisopropylidène (6FpDA) représentée sur la figure 2.30.

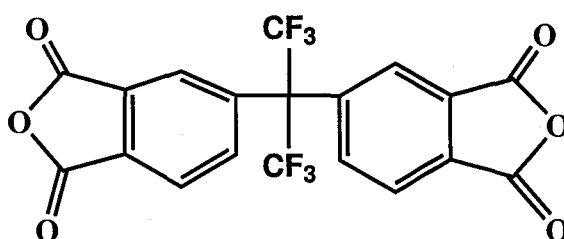


FIG. 2.29 - 4,4'-hexafluoroisopropylidènediphthalique anhydride (6FDA)

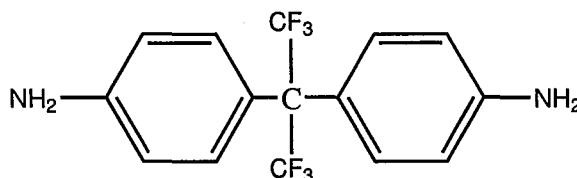


FIG. 2.30 - 4,4'-hexafluoroisopropylidène dianiline (6FpDA)

Le silicone-imide ADMS-6FDA-6FpDA obtenu est représenté sur la figure 2.31. Les groupements CF<sub>3</sub> lui confèrent une hydrophobicité importante. Dans la même optique, des silicones fluorés ont été récemment étudiés par l'équipe Boutevin et Guida [1, 59]. Pour la séparation qui nous intéresse, les groupements fluorés présentent moins d'affinités avec les alcanes que leurs homologues carbonés. Ils devraient donc limiter la sorption et le gonflement de la matrice polymère par ces alcanes.

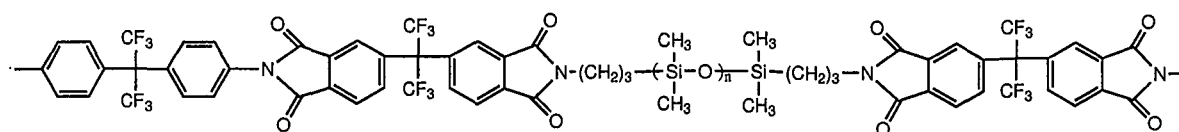


FIG. 2.31 - Structure du silicone-imide obtenu par polycondensation

La synthèse de ces copolymères est réalisée en deux étapes. Dans un premier temps, l'acide polyamique est synthétisé par polyaddition des amines ADMS sur l'anhydride 6FDA (1/2), puis polyaddition des dianilines 6FpDA sur les groupements anhydrides restants. La réaction est menée à température ambiante dans un mélange de solvant THF + NMP (N-méthylpyrrolidone). Dans un second temps, l'acide polyamique est cyclo-déshydraté pour obtenir les fonctions imides. Cet étape peut être réalisée en voie sèche ou dans le solvant NMP avec du xylène. Celui-ci forme avec l'eau produite un azéotrope qui peut être extrait du milieu réactionnel.

Ces polymères n'ont pas besoin d'être réticulés chimiquement car les interactions polaires entre les blocs durs de chaînes différentes assurent la cohésion du matériau. Ils sont par conséquent solubles dans certains solvants. Les films sont d'ailleurs réalisés par simple évaporation d'un solvant sur un support plan.

Les propriétés thermo-mécaniques de ces polymères sont comparées à celles du silicone RTV615 dans le tableau 2.10. Les températures de transition vitreuse ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (SETARAM DSC 92) et les propriétés mécaniques par mesures dynamométriques (INSTRON 5569). On constate que l'allongement à la rupture est plus important pour les copolymères que pour le silicone RTV615. Par contre, la contrainte à la rupture est plus faible pour les copolymères contenant de grandes chaînes siloxaniques (A21 ou A15).

Nom abrégé	proportion silicone (%massique)	T <sub>g</sub> (°C)	Module élastique (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
silicone RTV615	100%	-124	7,7	6,3	120%
<i>Silicone-urée</i>					
TDI-A21	96%	-124,7	1,1	1,42	495%
TDI-A15	93,4%	-121,8	2,1	2,5	720%
TDI-A12	88,1%	-116,4	13	6,1	520%
<i>Silicone-imide</i>					
6FDA-6FpDA-A21	80,4%		2,01	0,98	620%
6FDA-6FpDA-A15	70,8%		3,98	1,17	360%
6FDA-6FpDA-A12	55,9%		181,8	6,63	208%
6FDA-6FpDA-A11	43,7%		279,5	8,06	210%

TAB. 2.10 – Caractéristiques thermo-mécaniques des copolymères à bloc obtenus

Comme précédemment, les mesures de perméation ont été réalisées avec un mélange propane (80% vol.) et hydrogène (20% vol.) pour une activité de propane en amont de l'ordre de 0,57 et pour une pression aval atmosphérique. La mesure de composition par chromatographie est alors très fiable, tandis que les flux sont parfois trop faibles pour être mesurés précisément par le débitmètre à bulle. Dès lors, les sélectivités peuvent être

calculées correctement, tandis que la détermination des perméabilités présente une incertitude importante.

Les sélectivité réelles des copolymères et les sélectivités idéales correspondant aux silicone-urées sont représentées sur la figure 2.32 en fonction de leur fraction massique de silicone. Cette représentation permet d'observer :

- une relation apparente entre les sélectivité effectives et la fraction massique de silicone<sup>81</sup>,
- l'existence d'un optimum pour une certaine fraction massique.

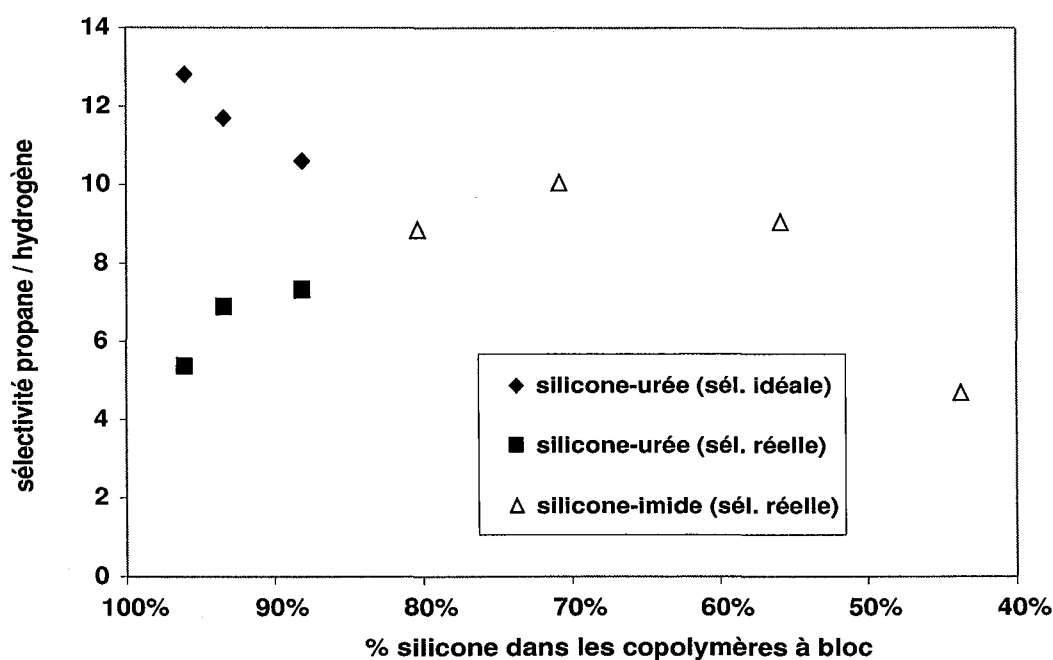


FIG. 2.32 – Sélectivité propane / hydrogène à 20°C des copolymères à bloc étudiés (activité de propane comprise entre 0,55 et 0,59 et pression aval atmosphérique)

L'augmentation observée avant l'optimum est due probablement à la réduction progressive du gonflement. D'une part, la taille des chaînes silicones entre deux points de réticulation physique diminue. D'autre part, les blocs durs s'organisent de plus en plus en réseau quand leur proportion augmente (voir schéma 2.26).

La diminution observée au delà de l'optimum s'explique sans doute par l'inversion progressive des phases continue et dispersée. Or les polyimides ont une sélectivité en faveur de l'hydrogène.

La sélectivité réelle du silicone-imide 6FDA-6FpDA-A15 (70,8% de silicone) semble être proche de l'optimum que l'on pourrait atteindre dans la série des silicone-imides. Malheureusement, cette sélectivité proche de 10 est du même ordre que celle du silicone RTV615 mesurée dans les mêmes conditions (voir 2.2.2).

<sup>81</sup>et ce quelque soit le bloc dur (urée ou imide)

Dans la série des silicone-urées, il est étonnant d'observer que la sélectivité réelle augmente avec le taux d'urée, tandis que la sélectivité idéale diminue. Cette inversion de tendance peut également s'expliquer qualitativement par la réduction de l'effet de coperméation, mais la différence quantitative est surprenante. Des mesures de sorption auraient été intéressantes pour mieux comprendre ce phénomène.

En tout état de cause, cette observation montre encore une fois que les mesures de perméation avec les seuls corps purs peuvent mener à des conclusions erronées.

## Conclusions

Nos tentatives de réduction du phénomène de coperméation se sont révélées infructueuses.

Même si des travaux complémentaires pourraient être entrepris sur les copolymères, cette voie ne semble pas apporter de solutions permettant de limiter la coperméation de l'hydrogène.

En effet,

- pour une forte proportion de silicone, la *seule* réticulation physique n'est pas suffisamment résistante face à la solvatation des vapeurs,
- pour une proportion importante de blocs durs ( $> 30\%$ ), la perméation non sélective à travers ces plastomères devient non négligeable.

La réalisation d'un réseau microstructuré induisant des contraintes mécaniques ne pourrait donc être obtenu que par la formation de liaisons covalentes.

L'augmentation du nombre de points de réticulation entre les chaînes siloxaniques est une voie possible.

L'approche traditionnelle est l'augmentation du nombre de sites fonctionnalisés [59]. L'approche photochimique peut également être adoptée. La réticulation du silicone par un flux d'électron avait déjà été réalisée dans les années 60 [124]. Plus récemment, l'irradiation gamma [65] ou encore la photo-réticulation UV [1] ont permis d'obtenir des silicones plus denses et résistants.

Outre ce type de réseau de contrainte entre chaînes polymères, une voie en développement consiste à former des nanoparticules de silice près des chaînes. Mis à part Nunes et al. [109], des travaux ont été réalisés récemment par Park et al. [114] sur des matrices hybrides silicone-imide / silice. Dans les deux cas, l'hydrolyse de fonction alcoxysilane est utilisée.

La problématique de la réduction de la coperméation n'est pas limitée aux élastomères. De nombreux travaux de réticulation des plastomères ont été réalisés, entre autre pour réduire le phénomène de 'plastification' par le dioxyde de carbone [157].

Cependant ces efforts de réduction de la coperméation ne peuvent conduire qu'à une amélioration limitée des sélectivités inverses. Il faut à moyen terme rechercher des performances supérieures.

### 2.5.3 Amélioration par charges actives

Pour améliorer significativement les performances des membranes - à sélectivité inverse mais aussi à sélectivité normale - il semble que les seules modifications des polymères ne puissent plus être suffisantes. L'augmentation forte des sélectivités n'est dorénavant réalisable qu'avec des structures à architectures régulières et durables <sup>82</sup>, i.e. typiquement des structures minérales [90].

Pour la séparation à sélectivité inverse, nous avons vu à la section 1.2.3 que des membranes carbonées ou zéolithes ont des performances supérieures au silicone. Cela s'explique par le mécanisme de transport particulier à travers ces structures microporeuses.

Tout d'abord, les isothermes d'adsorption des espèces moléculaires sont concaves par rapport à l'axe des pressions (voir graphe 2.33). Elles sont en général modélisées par l'équation de Langmuir ou ses dérivées (Freundlich, BET,...). Les molécules les plus condensables sont les plus fortement adsorbées. Cependant des interactions spécifiques peuvent exister selon la nature des surfaces et l'ouverture des pores (hydrophobicité ou hydrophilicité <sup>83</sup>, sélectivité oléfines / paraffines, linéaires / branchés, exclusion stérique avec les tamis moléculaires).

Le transport des espèces est réalisé selon différents processus :

- Dans les macropores (diamètre  $d_p > 50$  nm), la *diffusion moléculaire gazeuse* est dominante. Un *écoulement convectif laminaire* (Poiseuille) peut être prépondérant s'il existe une différence de pression intraparticulaire.
- Dans les 'mésopores' ( $2 < d_p < 50$  nm), la *diffusion Knudsen* devient très importante. Ce phénomène diffusionnel est observé lorsque le libre parcours moyen des molécules gazeuses est supérieur au diamètre des pores. La diffusivité Knudsen est calculée par :

$$D_{K,i} = \frac{d_p}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

- Dans les 'micropores' ( $d_p < 2$  nm), le phénomène de *diffusion de surface* peut devenir prépondérant. Il est dû au déplacement des molécules adsorbées sur les sites de physisorption du substrat.

Ces micropores constituent bien souvent la majorité du volume poreux d'un adsorbant. Le phénomène de diffusion de surface peut alors représenter jusqu'à 80% du transport des espèces condensables.

La diffusivité de surface des vapeurs augmente avec leur concentration [38] (voir figure 2.34). En effet, les premières molécules s'adsorbent sur des sites de fortes interactions; elles ont donc une faible mobilité. Par contre, les molécules supplémentaires sont adsorbées sur des sites de plus faibles interactions, voire sur d'autres molécules adsorbées <sup>84</sup>;

<sup>82</sup>Par opposition aux structures métastables réalisables avec les *super-glassy*.

<sup>83</sup>Pour les zéolithes, cette caractéristique dépend essentiellement du ratio Si/Al.

<sup>84</sup>Formation de multi-couches.

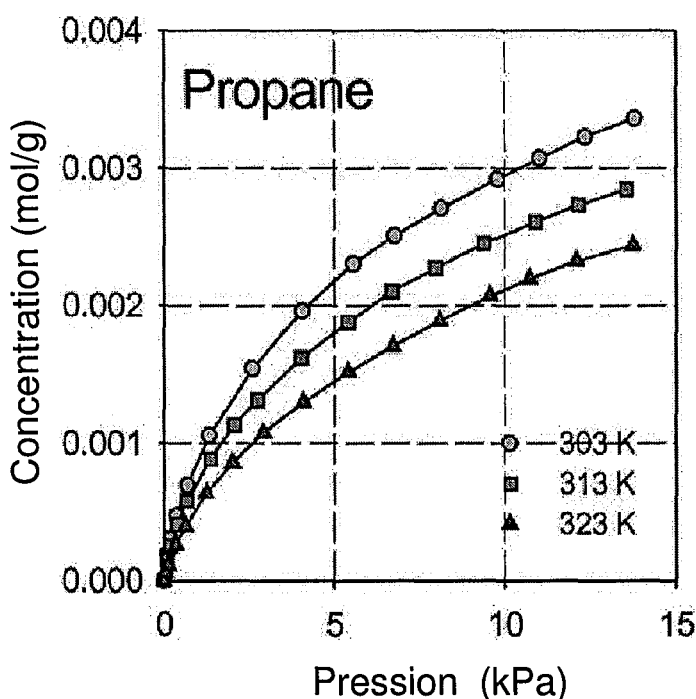


FIG. 2.33 – Equilibre d'adsorption du propane dans un charbon actif (Densité apparente :  $733 \text{ kg/m}^3$ , Aire active (BET) :  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porosité totale : 0,71, Porosité microporeuse : 0,41) [38]

leur mobilité est alors très importante.

Les particularités du transport dans les structures minérales peuvent être mises à profit pour obtenir des sélectivités inverses très importantes. Il faut pour cela privilégier la diffusion de surface qui est favorable aux plus grosses molécules. La majorité des pores de l'adsorbant doivent donc avoir un diamètre :

- suffisamment faible pour limiter la diffusion moléculaire et le transport convectif,
- mais supérieur au diamètre cinétique des grosses molécules (pour éviter le phénomène de tamisage moléculaire).

Dans ce cas, un phénomène très intéressant peut avoir lieu lors du transport d'un mélange gaz-vapeur. En effet, les vapeurs qui s'adsorbent sur les parois des pores réduisent le diamètre accessible pour la diffusion Knudsen des gaz (voir figure 2.35). Dans les pores les plus étroits, les multicouches peuvent remplir complètement le volume poreux. Cette condensation capillaire bloque le transport des gaz par diffusion Knudsen. Cet effet qui n'est observé qu'en perméation de mélange améliore considérablement la sélectivité inverse recherchée [121]. Ce mécanisme baptisé SSF<sup>85</sup> par Rao et Sircar est schématisé sur la figure 2.36.

<sup>85</sup>SSF : *Selective Surface Flow*.

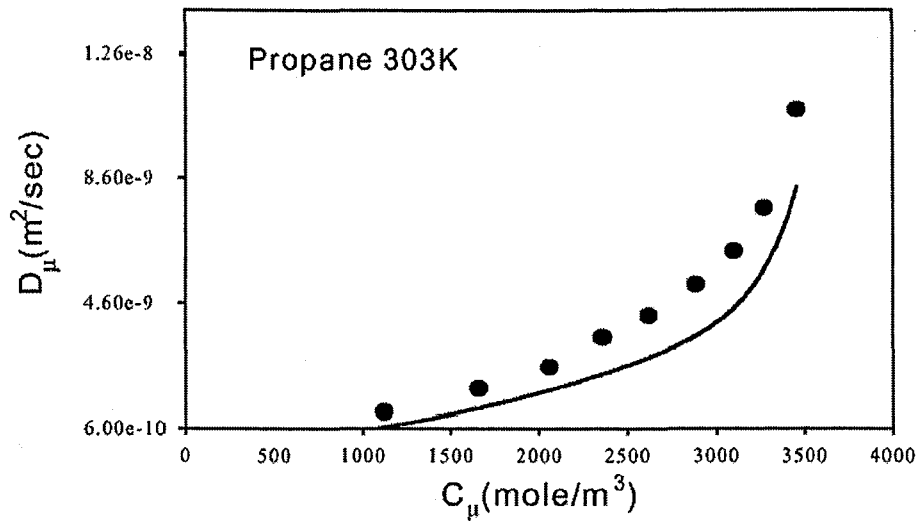


FIG. 2.34 – Diffusivité de surface du propane en fonction de sa concentration de surface dans un charbon actif (Densité apparente : 733 kg/m<sup>3</sup>, Aire active (BET) : 1200 m<sup>2</sup>/g, Porosité totale : 0,71, Porosité microporeuse : 0,41) [38]

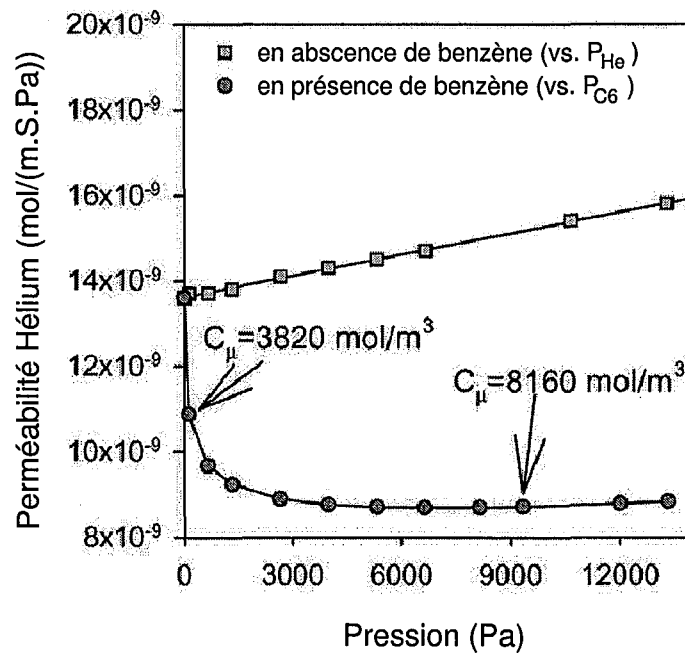


FIG. 2.35 – Perméabilité de l'hélium dans un charbon actif (Densité apparente : 733 kg/m<sup>3</sup>, Aire active (BET) : 1200 m<sup>2</sup>/g, Porosité totale : 0,71, Porosité microporeuse : 0,41) : influence de la présence d'une vapeur [38]

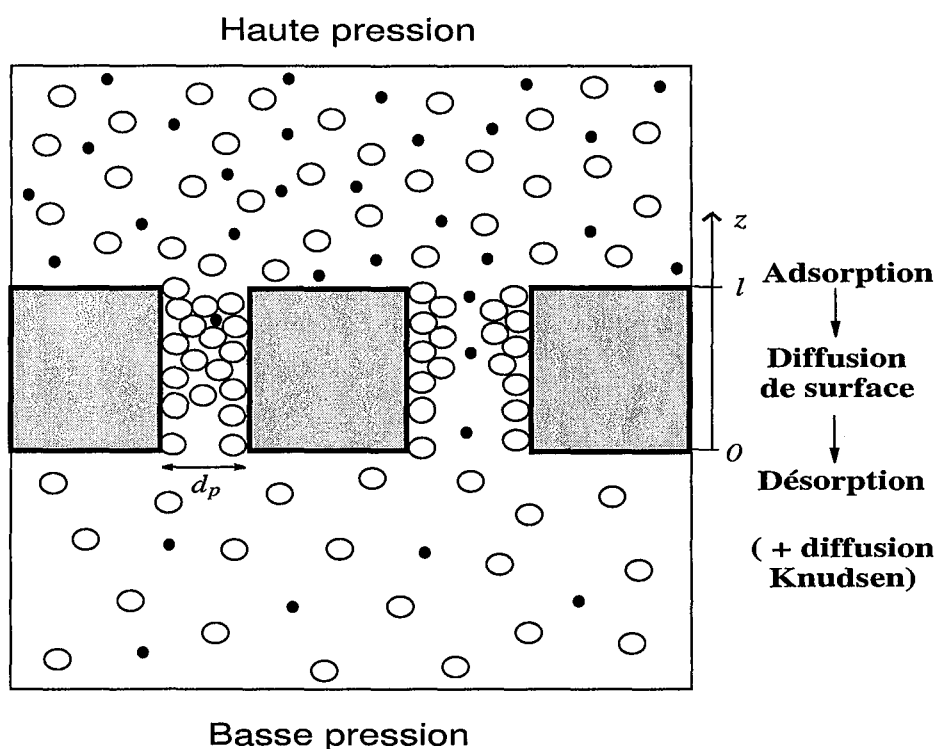


FIG. 2.36 – Principe de la séparation SSF à sélectivité inverse

Comme nous l'avons remarqué dans la section 1.2.4, les membranes minérales ne peuvent pas encore être utilisées dans l'industrie de part la faible surface développée des modules et leur coût de fabrication.

Dans ce contexte, la réalisation de membranes à matrices hybrides<sup>86</sup> pourraient permettre d'associer les propriétés de séparation des structures minérales et la souplesse de mise en oeuvre des polymères.

Des avancées importantes ont été réalisées dans la fabrication des matrices hybrides ces dernières années [89]. La difficulté principale rencontrée avec les plastomères réside dans la formation d'espaces vides entre les charges minérales et le polymère. Ces espaces nuisent à la sélectivité puisqu'ils n'ont pas de pouvoir séparatif et qu'ils court-circuitent les charges minérales.

Pour les élastomères, ce problème d'adhésion entre les deux phases n'a pas été observé lors des nombreuses études réalisées sur des membranes de pervaporation [43, 143, 69]. Il semble qu'une simple dispersion des poudres minérales dans l'élastomère en solution soit satisfaisante.

Pour la phase polymère, nous n'avons testé que le silicone puisqu'il est nettement plus sélectif que tout autre élastomère. Par contre, différentes charges minérales ont été envisagées. Elles peuvent être classées en deux catégories :

<sup>86</sup> *Mixed Matrix Membranes*



- les charbons actifs (NORIT RB2, R3X, Vapure612),
- les zéolithes (ZEOLYST CBV 901, CBV-90A, CP811C-300).

Les caractéristiques de ces différents adsorbants sont résumées dans le tableau 2.11.

Nom abrégé	Densité apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Aire spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Adsorption n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (a = 0, 1) (g/100g)	Adsorption CH <sub>4</sub> (max.) (Ncm <sup>3</sup> /g)
<b>Charbons actifs</b>				
RB2	480	1100	21	123
R3X	410	1370	27	145
Vapure612	470	900 - 1000		107
<b>Zéolithes</b>				
			Dimension des pores (Å)	Ratio Si/Al
Faujasite CBV 901	1250	780	7,4	80
Mordenite CBV-90A	1710	500	6,5*7,0	90
Beta CP811C-300		620	6,6*7,7	300

TAB. 2.11 – Caractéristiques des charges minérales utilisées

Les granulés de charbons actifs ont été pulvérisés avec un des broyeurs à boulets de l'Ecole des Mines de Nancy. Les poudres obtenues ont été tamisées pour recueillir les plus fines de taille micronique (< 70 microns). Les distributions de taille de ces poudres ont été déterminées par diffraction laser (Mastersizer Malvern) (voir figure 2.37).

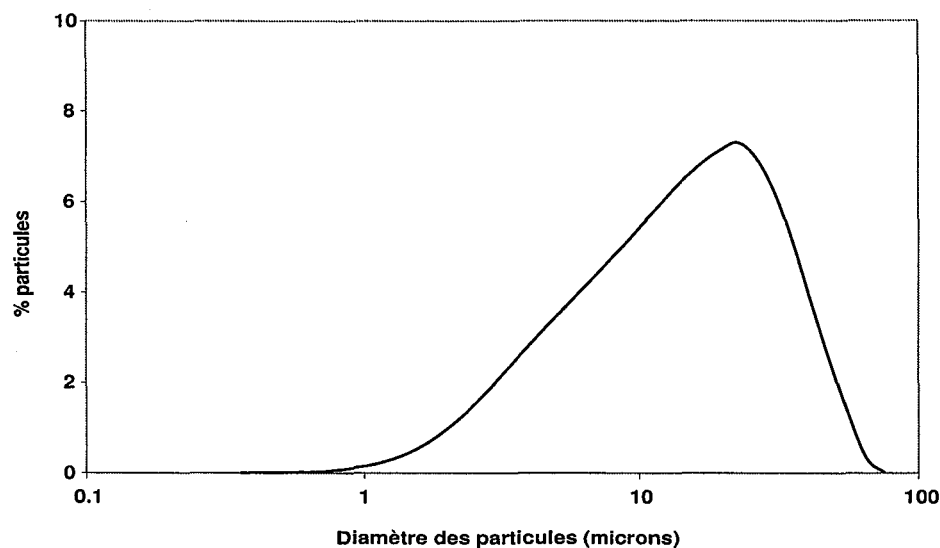


FIG. 2.37 – Distribution de tailles des poudres de R3X

Les zéolithes ont été choisies telles que les dimensions de leurs pores soient supérieures au diamètre cinétique de l'hydrogène (2,89 Å) et du propane (4,5 Å)<sup>87</sup>. Elles sont toutes hydrophobes (ratio Si/Al élevé). Le cation de substitution est un simple proton. Les cristaux ont des tailles de l'ordre du micron.

L'activation de toutes ces charges minérales est réalisée lors de la réticulation du RTV615 (chauffage à 100°C sous vide pendant plusieurs heures).

Les membranes à matrice hybride silicone - zéolithe ont été testées avec un mélange complexe de gaz<sup>88</sup>. La pression amont avait été fixée à 70 psig (= 4,8 barg  $\approx$  5,8 bara), tandis que le perméat était à pression atmosphérique. La température était maintenue à 25°C et le taux de prélèvement à moins de 5%. Les résultats obtenus dans ces conditions sont reportés dans le tableau 2.12.

Nom abrégé	Perméabilité hydrogène (Barrer)	Sélectivité par rapport à l'hydrogène			
		CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$\frac{\rho_i}{\rho_{H_2}}$ C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
RTV615	1220	1,6	4,5	8,0	15,5
+ 25% Faujasite	750	1,5	3,9	6,5	10,5
+ 15% Mordenite	900	1,5	4,2	7,1	11,8
+ 15 % Beta	840	1,6	4,5	7,9	14,9

TAB. 2.12 – Perméabilités (P) mesurées avec un mélange de gaz complexe sur différentes membranes hybrides RTV615 + charges minérales ( $P_1 \approx 5,8$  bara,  $P_0 \approx 1$  bara et T=25°C)

On constate que l'ajout des zéolithes entraîne systématiquement une réduction des perméabilités. Ceci est probablement dû à leur faible perméabilité intrinsèque et à l'augmentation de tortuosité.

Les zéolithes Faujasite et Mordenite ont un effet négatif sur les sélectivités, tandis que la zéolithe Beta n'entraîne pas de modification particulière par rapport au silicone pur. Les zéolithes ne semblent donc pas utilisables pour l'amélioration de la sélectivité inverse.

Comme nous l'avons expliqué au début de cette section, les tests avec le mélange complexe ne permettaient pas d'analyser finement les résultats ou encore de modifier les conditions expérimentales.

L'évaluation des membranes à matrice hybride silicone - charbon actif a donc été réalisée avec un mélange binaire hydrogène - propane. Les résultats du tableau 2.13 ont été obtenus avec un mélange à 81,4% vol. de propane dont la pression amont était de l'ordre de 5 barg (soit une activité de propane proche de 0,6). La température était de 20°C et la pression aval était atmosphérique.

<sup>87</sup>1 Angström Å= 0,1 nm

<sup>88</sup>Mélange de composition volumique : 20% d'hydrogène, 15% de méthane, 20% d'éthane, 40% de propane et 5% de n-butane.

Nom abrégé	Perméabilité hydrogène (Barrer)	Perméabilité propane (Barrer)	Sélectivité $\rho_{C_3H_8}/\rho_{H_2}$
RTV615	1230	13200	10,8
+ 44% RB2	520	5250	10,2
+ 40% R3X	540	5300	9,8
+ 37% Vapure612	530	5880	11,0

TAB. 2.13 – Perméabilités (P) mesurées avec un mélange binaire 81,4% vol.  $C_3H_8$  + 18,6% vol.  $H_2$  sur différentes membranes hybrides RTV615 + charbons actifs ( $P_i \approx 5$  bara,  $P_0 \approx 1$  bara et  $T=20^\circ C$ )

L'incorporation de charbons actifs n'entraîne qu'une diminution des perméabilités, sans amélioration significative de la sélectivité. La diminution de perméabilité observée ne peut pas être analysée quantitativement avec les modèles de Maxwell ou de Bruggeman car les densités effectives des particules ne sont pas connues.

Nous n'avons donc pas réussi à mettre en oeuvre les performances de séparation des structures minérales carbonées par une simple incorporation.

*A priori*, nous pourrions tout d'abord imaginer une mauvaise adhésion entre les charges minérales et le silicone. Pourtant, l'image MEB<sup>89</sup> en figure 2.38 ne permet pas de mettre en évidence des espaces vides entre les phases.

Duval [43] avait constaté que les charbons actifs qu'il utilisait n'avaient pas d'activité séparatrice. Il avait alors supposé que leurs pores n'étaient pas suffisamment interconnectés pour permettre le transport à travers ces structures. Nous pourrions invoquer cette explication.

Néanmoins, nous pensons que la phase silicone est tout simplement trop perméable. En effet, la perméabilité du silicone est de l'ordre de plusieurs milliers de Barrer pour le propane, alors que celle des structures carbonées serait inférieure à 100 Barrer d'après Rao [121] (voir 1.2.3). Dès lors, les charbons actifs ne contribueraient quasiment pas au flux transmembranaire du propane. Leur éventuel effet de blocage de l'hydrogène ne serait donc pas observable. Cette problématique du rapport des perméabilités entre la phase continue et la phase dispersée a été mise en avant récemment par Mahajan et Koros [89] pour les membranes hybrides plastomères. Ce problème a été rencontré pour des matrices hybrides silicone - zéolithe (ZSM-5) [20].

Si cette hypothèse est valide, la solution à mettre en oeuvre serait d'utiliser un élastomère moins perméable. Malheureusement, pour les membranes à sélectivité inverse, les élastomères moins perméables sont également les moins sélectifs. Il n'est pas certain que la contribution grandissante des charges minérales pourraient compenser cette diminution de sélectivité de la phase continue.

<sup>89</sup>MEB : Microscope Electronique à Balayage.

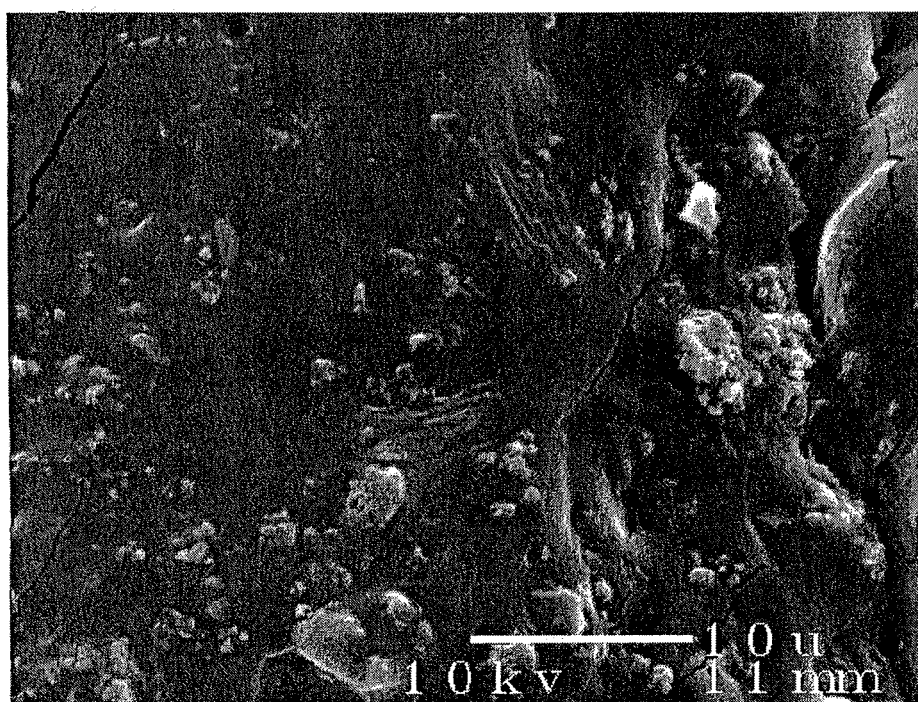


FIG. 2.38 – Image MEB du silicone RTV615 + charbon actif RB2

# Chapitre 3

## Revue critique du transport dans les polymères

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>L'approche de Fick</b>	<b>87</b>
3.1.1	Différentes expressions du flux total de transport	89
3.1.2	Le référentiel fixe et ses conséquences	92
3.1.3	Prise en compte du gonflement	93
3.1.4	Fick généralisé	94
3.1.5	Extension à plus de deux composés	97
<b>3.2</b>	<b>L'approche de Maxwell et Stefan</b>	<b>99</b>
3.2.1	La théorie Maxwell-Stefan pour la diffusion des gaz	99
3.2.2	La transposition aux milieux condensés	100
3.2.3	Les simplifications possibles	101
<b>3.3</b>	<b>Diffusion dans un élastomère</b>	<b>107</b>
3.3.1	Diffusivité thermodynamique et traceur	107
3.3.2	Formulation multi-pénétrants de la théorie du volume libre	111
<b>3.4</b>	<b>Sorption dans un élastomère</b>	<b>117</b>
3.4.1	Sorption de plusieurs composés	117
3.4.2	Sorption de plusieurs gaz et d'une seule vapeur	119
<b>3.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>121</b>

---

Comme nous l'avons esquissé au chapitre 1 et montré au chapitre 2, le transport de matière dans une membrane ne peut pas toujours se modéliser simplement par une perméabilité  $\varphi_i$  constante à température fixe.

Lorsque l'un des gaz à séparer est condensable, sa concentration dans la membrane peut être suffisamment importante pour que son transfert ne dépende plus linéairement de sa différence de pression partielle. De plus, cette vapeur peut modifier le transport des autres pénétrants.

Nous allons exposer dans ce chapitre les différents phénomènes à prendre en considération lors du transport de plusieurs pénétrants dans un polymère. La modélisation de ces phénomènes par les approches de Fick et de Maxwell-Stefan est envisagée. Les points saillants de notre étude sont :

- la remise en cause de la description molaire du transport dans les polymères,
- la rationalisation des différents modèles multi-composants,
- la prise en compte rigoureuse de la différence de potentiel chimique.

Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'objectif pratique est de calculer les flux des pénétrants en mélange à partir des mesures sur les composés purs. Les modèles multi-composants de prédiction de la sorption dans les élastomères sont donc exposés. Pour la prédiction des diffusivités, une nouvelle formulation de la théorie du volume libre, dérivée de celle de Vrentas-Duda, est proposée.

De manière anecdotique mais importante, cette formulation nous permet d'apporter des bases théoriques à la relation empirique de Vignes utilisée pour la prédiction des diffusivités dans les liquides.

### 3.1 L'approche de Fick

Les lois phénoménologiques de Fick sont largement utilisées pour modéliser le transport de matière par diffusion et convection. Pour un transport monodirectionnel, les deux équations suivantes sont utilisées :

$$N_i = J_i + C_i v \quad \text{et} \quad J_i = -D_{im} \frac{dC_i}{dz}$$

Pour un mélange binaire (1 + 2), ces diffusivités de Fick sont symétriques et donc égales à une même diffusivité dite mutuelle :  $D_{1m} = D_{2m} = D_{12}$ .

Dans le cas d'un mélange de deux gaz, les diffusivités de Fick  $D_{im}$  ne dépendent quasiment pas de la concentration des espèces (voir figure 3.1). Les lois de Fick représentent donc très bien les observations expérimentales.

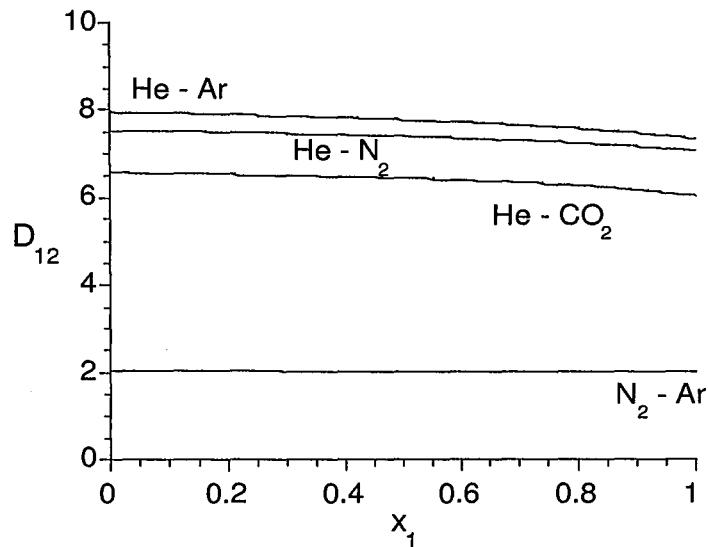


FIG. 3.1 – Variation des coefficients de diffusion avec la fraction molaire en composé léger pour des mélanges binaires de gaz à 300 K et 1 Bar [42].

Par contre, quand trois gaz sont mélangés, les diffusivités de Fick ne sont plus symétriques et elles peuvent dépendre fortement de la composition du mélange [79]. Le flux d'un composé ne dépend plus linéairement de sa différence de concentration.

Si l'on considère un mélange de liquides, ces diffusivités de Fick  $D_{im}$  dépendent souvent de la composition du mélange. Cette variation s'explique pour beaucoup par l'écart à l'idéalité thermodynamique. Un nouveau coefficient de diffusion  $D_{ik}$ , basée sur le gradient d'activité thermodynamique plutôt que sur le gradient de concentration, est alors défini. Cette diffusivité thermodynamique est en général moins dépendante de la composition.

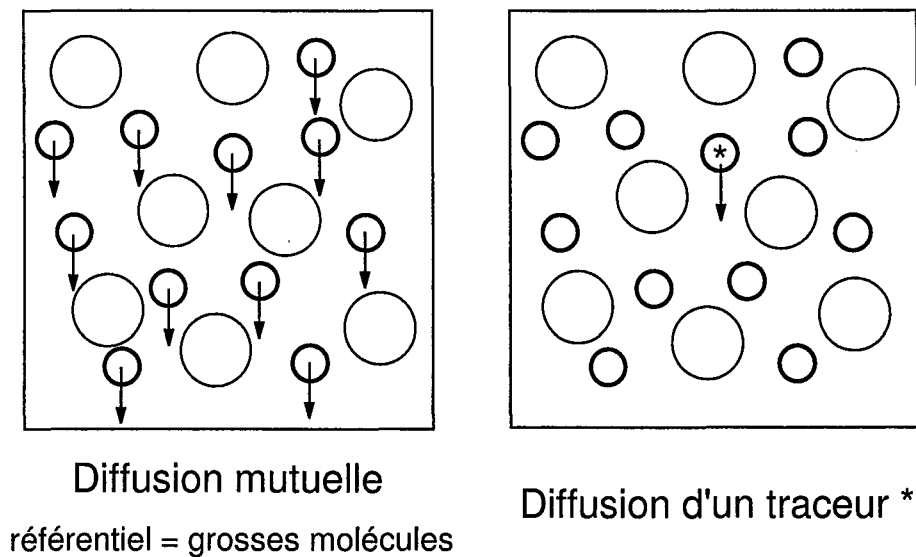


FIG. 3.2 – Différence entre la diffusion mutuelle et la diffusion d'un traceur

Enfin, on rencontre fréquemment dans la littérature un autre coefficient de diffusion : la diffusivité traceur  $D_i$  qui caractérise le déplacement brownien d'une molécule individuelle  $i^*$  dans un milieu quelconque. Le schéma 3.2 permet de distinguer diffusivité mutuelle et diffusivité traceur.

Ainsi la problématique générale de la diffusion entraîne la définition de nombreux coefficients différents. La nomenclature étant souvent différente d'une publication à une autre, une certaine confusion existe. Cela est d'autant plus marqué que les diffusivités mutuelles sont définies par rapport à une vitesse de convection dont la définition n'est pas unique. Dans ce qui suit, nous essaierons de clarifier ces différents aspects.

D'autres difficultés spécifiques au transport dans les polymères existent :

- La description molaire du transport est douteuse de par la différence considérable de taille entre une molécule de pénétrant et une molécule de polymère.
- Pour la perméation des gaz, le flux convectif semble négligeable. Nous allons voir que cette hypothèse largement répandue n'est pas systématiquement valable, surtout si l'un des gaz à séparer est condensable.
- La présence d'une vapeur a pour conséquence de gonfler la matrice polymère. Cette dilatation du milieu diffusionnel est souvent ignorée dans les modèles de transport.

Enfin, l'extension des lois de Fick à plusieurs pénétrants est théoriquement fragile et difficilement utilisable. Cela nous amènera à envisager l'approche de Maxwell et Stefan.



### 3.1.1 Différentes expressions du flux total de transport

Au début du premier chapitre, la relation 1.1 définissait le flux de transport de matière comme étant la somme d'un flux diffusif  $J_i$  et d'un flux convectif  $C_i v$ , où  $v$  est la vitesse moyenne de convection. Il est essentiel de savoir qu'il n'existe pas de définition unique de cette vitesse de convection. De fait, Cussler [35] répertorie trois définitions classiquement utilisées :

- la vitesse moyenne molaire<sup>90</sup> :

$$v^x = \sum_{k=1}^{n+1} x_k v_k = \frac{1}{C} \sum_{k=1}^{n+1} N_k \quad (3.1)$$

- la vitesse moyenne massique<sup>91</sup> :

$$v^\omega = \sum_{k=1}^{n+1} \omega_k v_k = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k \quad (3.2)$$

- la vitesse moyenne volumique<sup>92</sup> :

$$v^\Phi = \sum_{k=1}^{n+1} \Phi_k v_k = \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k \quad (3.3)$$

Selon la définition adoptée, le flux diffusif  $J_i^\epsilon$  est différent ainsi que le coefficient de diffusion associé (voir tableau récapitulatif 3.1)<sup>93</sup>. Cette problématique est fréquemment ignorée car, dans de nombreux systèmes, les vitesses moyennes sont identiques quelle que soit leur définition. Par exemple,  $v^\Phi = v^x$  pour un mélange de gaz parfaits (car  $C=P/RT$  est constant),  $v^\Phi = v^\omega$  pour un milieu de densité  $\rho$  constante. En outre, dans le cas des *mélanges binaires*, les diffusivités sont identiques quelque soit la définition adoptée :  $D_{im}^x = D_{im}^\omega = D_{im}^\Phi$  (pour les expressions de flux diffusif reportées dans le tableau 3.1).

Dans le cas de la diffusion multi-composants dans les polymères :

- Il ne semble pas approprié d'utiliser la description molaire ( $v^x$ ). Ceci peut être illustré par le raisonnement suivant :

Considérons un élastomère réticulé,

Si la réticulation est uniforme, la phase polymère doit être considérée, en toute rigueur, constituée d'une seule macromolécule,

Dés lors, si celle-ci est en présence d'un pénétrant  $i$ , la fraction molaire de ce pénétrant est proche de 1, même si sa fraction volumique  $\Phi_i$  est très

<sup>90</sup>  $x_k$  est la fraction molaire du composé  $k$ ,  $v_k$  est la vitesse du composé  $k$  dans un référentiel quelconque,  $N_k$  est le flux molaire de  $k$  dans ce même référentiel,  $C$  est la concentration molaire totale. Le nombre total de composés est  $n+1$ . Ici, le polymère sera le ' $n+1$ 'ème composé.

<sup>91</sup>  $\omega_k$  est la fraction massique du composé  $k$ ,  $M_k N_k$  est le flux massique de  $k$ ,  $\rho$  est la densité du milieu (concentration massique totale).

<sup>92</sup>  $\Phi_k$  est la fraction volumique du composé  $k$ ,  $\bar{V}_k$  est le volume molaire du composé  $k$ .

<sup>93</sup>  $\epsilon$  signifie que la variable dépend de la description choisie.

Description	molaire ( $\epsilon = x$ )	massique ( $\epsilon = \omega$ )	volumique ( $\epsilon = \Phi$ )
<b>Vitesse moyenne de convection <math>v^\epsilon</math></b> ( $N_i = J_i^\epsilon + C_i v^\epsilon$ )	$v^x = \sum_{k=1}^{n+1} x_k u_k = \frac{1}{C} \sum_{k=1}^{n+1} N_k$	$v^\omega = \sum_{k=1}^{n+1} \omega_k u_k = \frac{1}{\rho} \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$	$v^\Phi = \sum_{k=1}^{n+1} \Phi_k u_k = \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k$
<b>Flux total en unité molaire</b>	$N_i = J_i^x + x_i \sum_{k=1}^{n+1} N_k$	$N_i = J_i^\omega + \frac{C_i}{\rho} \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$	$N_i = J_i^\Phi + C_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k$
<b>Flux total en unité massique</b>	$M_i N_i = j_i^x + M_i x_i \sum_{k=1}^{n+1} N_k$	$M_i N_i = j_i^\omega + \omega_i \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$	$M_i N_i = j_i^\Phi + \rho_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k$
<b>Condition sur les flux diffusifs</b>	$\sum_{k=1}^{n+1} J_k^x = 0$	$\sum_{k=1}^{n+1} j_k^\omega = 0$	$\sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k J_k^\Phi = 0$
<b>Flux diffusif dans le formalisme de Fick</b>	$J_i^x = -D_{im}^x C \nabla x_i$	$j_i^\omega = -D_{im}^\omega \rho \nabla \omega_i$	$J_i^\Phi = -D_{im}^\Phi \nabla C_i$

TAB. 3.1 – Récapitulatif de l'approche de Fick pour la description du transport de matière

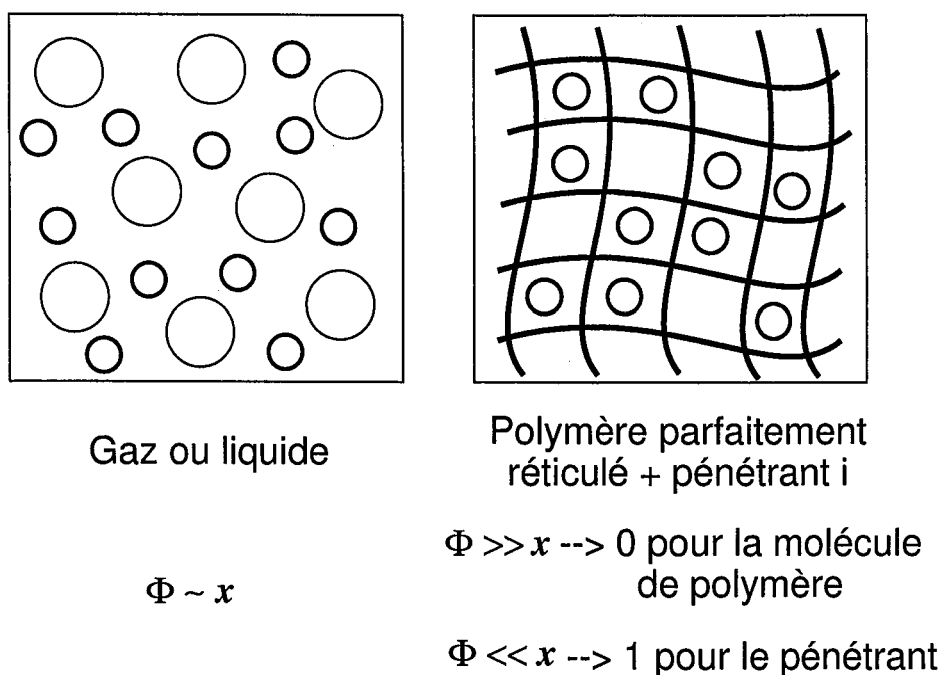


FIG. 3.3 – Différence entre un milieu fluide classique et un polymère parfaitement réticulé

faible,

Si l'on se place dans le référentiel du polymère ( $N_p = 0$ ), l'équation 1.1 devient :  $N_i = J_i^x + x_i N_i$ . Ainsi, le flux diffusif  $J_i^x$  sera négligeable devant le flux total  $N_i$ .

Ceci est en contradiction flagrante avec le modèle de transport par solution-diffusion dans les polymères denses, pour lequel seule la contribution diffusionnelle est prise en compte. En outre, ce modèle molaire est fortement non-linéaire.

Pour éviter cet écueil, certaines études découpent le polymère en chaînons mobiles (monomères par exemple) <sup>94</sup>. Cependant, nombre d'auteurs continuent à considérer la molécule de polymère dans son intégralité.

- Si la densité du milieu varie, le choix de la description massique impose une expression de flux diffusif complexe.

Dans le cas binaire (1+p), le choix de  $v^\omega$  implique  $j_1^\omega + j_p^\omega = 0$  <sup>95</sup>. Si l'expression du flux diffusif est  $j_1^\omega = -D_{1m}^\omega \nabla \rho_1$ , la condition nécessaire pour respecter  $j_1^\omega + j_p^\omega = 0$  est que la densité du milieu soit constante. Si ce n'est pas le cas, la diffusivité mutuelle de 1 ne sera pas égale celle de p. Cette différence n'est pas forcément gênante, car on calcule rarement le flux diffusif du polymère. Néanmoins il semble préférable sur le plan théorique d'adopter l'expression  $j_1^\omega = -D_{1m}^\omega \rho \nabla \omega_1$  qui respecte  $j_1^\omega + j_p^\omega = 0$

<sup>94</sup>Nous utiliserons un découpage de ce type pour la théorie du volume libre (voir §3.3.2).

<sup>95</sup>Les flux diffusifs massiques sont notés  $j_i$  (unité SI :  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

inconditionnellement. Cependant, lorsque la densité du milieu varie, on aboutit à une expression qui n'est pas facilement intégrable :

$$j_1^\omega = -\frac{D_{1m}^\omega}{\widehat{V}_p + \omega_1(\widehat{V}_1 - \widehat{V}_p)} \nabla \omega_1 \quad (3.4)$$

En choisissant la description volumique de la vitesse moyenne de convection, l'expression du flux diffusif reste simple :  $J_i^\Phi = -D_{im}^\Phi \nabla C_i$  <sup>96</sup>.

Dans notre étude, la densité du milieu diffusionnel est variable car la vapeur se solubilise de façon importante et son volume massique est assez différent de celui du polymère ( $\widehat{V}_B \approx 1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le propane et  $\widehat{V}_p \approx 1,05 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour le silicone). Ainsi, il semble que le choix de la vitesse volumique moyenne soit le mieux adapté. Cependant, même si la description massique semble plus complexe, il n'y a pas d'argument théorique pour la dénigrer. Nous verrons par la suite si des éléments de choix supplémentaires existent.

D'après Cussler [35], la définition de la vitesse moyenne de convection devrait être choisie telle que cette vitesse soit nulle quand cela est possible. En effet, ce choix simplifie considérablement l'écriture et la résolution du problème. Nous allons voir dans la section suivante que les vitesses moyennes de convection - quelle que soit leur définition - ne peuvent pas être choisies nulles dans les membranes. Par conséquent, le terme convectif ne peut être systématiquement négligé.

### 3.1.2 Le référentiel fixe et ses conséquences

Parmi les différentes options possibles en terme de référentiel, il est courant de choisir la membrane comme référentiel fixe <sup>97</sup>. Le flux de polymère est donc nul :  $N_p = 0$ . C'est en général le référentiel expérimental : il n'est pas possible de réaliser des mesures par rapport à un référentiel tel que la vitesse de convection  $v^e$  soit nulle.

Par conséquent, le terme convectif de l'équation  $N_i = J_i^e + C_i v^e$  n'est pas nul *a priori*. Si la fraction volumique  $\Phi_i$  (respectivement  $\omega_i$ ) est très faible, ce qui est toujours le cas pour les gaz, ce terme convectif est souvent négligeable à moins que la vitesse  $v^e$  soit très importante [72]. Par contre, dans le cas des vapeurs,  $\Phi_i$  peut être non-négligeable et le deuxième terme doit être pris en considération.

Dans le cas d'une vapeur B dans un polymère p [116], le flux de B dans la description volumique s'exprime donc par <sup>98</sup> :

$$N_B = J_B^\Phi + \Phi_B N_B = \frac{J_B^\Phi}{1 - \Phi_B} \quad (3.5)$$

<sup>96</sup> A moins que les volumes d'excès soient important lors du mélange, ce qui est rare.

<sup>97</sup> référentiel d'Hittorf.

<sup>98</sup> Une expression similaire est formulée avec la description massique :  $M_B N_B = j_B^\omega + \omega_B M_B N_B = \frac{j_B^\omega}{1 - \omega_B}$

Dans le cas de deux pénétrants 1 et 2 (gaz ou vapeurs) dans le polymère, le système d'équations suivant peut être formulé :

$$N_1 = J_1^\Phi + C_1(\bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2) = \frac{J_1^\Phi}{1 - \Phi_1} + \frac{\Phi_1 \bar{V}_2 N_2}{\bar{V}_1(1 - \Phi_1)} \quad (3.6)$$

$$N_2 = J_2^\Phi + C_2(\bar{V}_1 N_1 + \bar{V}_2 N_2) = \frac{J_2^\Phi}{1 - \Phi_2} + \frac{\Phi_2 \bar{V}_1 N_1}{\bar{V}_2(1 - \Phi_2)} \quad (3.7)$$

Pour résoudre un tel système, nous verrons qu'il peut être utile de définir un rapport de flux  $R_{12} = \frac{\bar{V}_1 N_1}{\bar{V}_2 N_2}$  [72]. Le système s'écrit alors :

$$N_1 = \frac{J_1^\Phi}{1 - \Phi_1(1 + \frac{1}{R_{12}})} \quad (3.8)$$

$$N_2 = \frac{J_2^\Phi}{1 - \Phi_2(1 + R_{12})} \quad (3.9)$$

$$(3.10)$$

Si  $\Phi_1 \frac{1}{R_{12}}$  (respectivement  $\Phi_2 R_{12}$ ) n'est pas négligeable devant  $1 - \Phi_1$  (respectivement  $1 - \Phi_2$ ), un phénomène de couplage entre les flux est à prendre en considération.

Pour illustrer ce point, considérons une fraction volumique  $\Phi_2$  égale à 10% (cas d'une vapeur en amont d'une membrane élastomère) et un rapport de flux volumique  $R_{12}$  égale à 1. On a alors :  $1 - \Phi_2 = 0,9$  et  $\Phi_2 R_{12} = 0,1$ . Ainsi pour ces conditions classiques de transport membranaire, l'entraînement convectif de la vapeur 2 par le pénétrant 1 n'est pas négligeable.

Cette interdépendance n'a été que très rarement prise en considération dans l'analyse du transport transmembranaire. Son importance a été signalée par Kamarrudin et Koros [72] dans leur étude sur la séparation  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  par des membranes plastomères. Ils estiment que le flux du méthane est en grande partie dû à l'entraînement convectif par le dioxyde de carbone, bien que la concentration de méthane soit faible.

### 3.1.3 Prise en compte du gonflement

Un autre écueil important, lors de la modélisation du transport dans une membrane, est de négliger le gonflement de celle-ci par les pénétrants.

En effet, quand la sorption d'un pénétrant est importante, le volume de la membrane augmente sensiblement. Cela peut se traduire par une dilatation *isotrope* (augmentation de la surface et de l'épaisseur) ou *anisotrope* (augmentation de l'épaisseur uniquement, si la membrane est contrainte mécaniquement par le support). Ce phénomène doit être pris en compte dans un modèle de perméation rigoureux.

Dans le cas anisotrope, il faut considérer l'augmentation de l'épaisseur locale en fonction du gonflement local. Pour un élastomère sans phase cristalline [21], le plus simple est de passer des coordonnées cartésiennes aux coordonnées lagrangiennes par la relation :

$$dZ = \Phi_p dz \quad (3.11)$$

$Z$  étant la coordonnée lagrangienne orthogonale à la surface membranaire et dont la valeur en amont est égale à  $l$ , épaisseur de la membrane sèche.

Le cas purement isotrope n'est pas réaliste lors de la perméation, car le gonflement est différent entre l'amont et l'aval. Il s'applique éventuellement dans les expériences de sorption. Dans ce cas, le changement de variable suivant doit être utilisé :

$$dZ = (\Phi_p)^{\frac{1}{3}} dz \quad (3.12)$$

Cependant la surface de perméation augmente également d'un facteur  $(\Phi_p)^{-\frac{2}{3}}$ . Finalement, le correctif global sur le flux est  $(\Phi_p)^{-\frac{2}{3}} * (\Phi_p)^{\frac{1}{3}} = (\Phi_p)^{-\frac{1}{3}}$ .

Ainsi le gonflement isotrope augmente légèrement le flux par unité de surface sèche, tandis que le gonflement anisotrope le diminue. Bitter [21] a traité exhaustivement de la prise en compte des phénomènes de gonflement dans des polymères amorphes ou semi-cristallins.

Pour les expériences de perméation, il est généralement admis que le gonflement est purement anisotrope. Par conséquent, lors de la perméation d'une vapeur pure dans un polymère, la combinaison du phénomène convectif et du gonflement anisotrope se compense exactement car  $\Phi_p = 1 - \Phi_B$  :

$$N_B = \frac{J_B^\Phi}{1 - \Phi_B} = \frac{-1}{1 - \Phi_B} D_{Bm}^\Phi \frac{dC_B}{dz} = -D_{Bm}^\Phi \frac{dC_B}{dZ} \quad (3.13)$$

Dans le chapitre 2, nous n'avons donc pas de correctif à réaliser sur les diffusivités déterminées par la combinaison des mesures de perméation et de sorption.

Par contre, les mesures de diffusivité par les seules expériences de sorption devraient être corrigées si l'on suppose un gonflement isotrope. Cependant, cette hypothèse est assez incertaine dans la mesure où l'intérieur sec de la membrane oppose une contrainte au gonflement de l'extérieur de la membrane. En outre, cet effet de gonflement est resté très limité pour nos expériences à faibles activités.

Dans le cas de plusieurs pénétrants dont le pouvoir de gonflement n'est pas négligeable, il ne peut y avoir de simplification entre le terme convectif et la prise en compte du gonflement anisotrope.

### 3.1.4 Fick généralisé

En 1855, Fick [47] propose l'équation 1.2 qui établit la proportionnalité entre le flux diffusif d'un composé et son gradient de concentration. Les théories modernes de la diffusion préfèrent établir un lien de proportionnalité entre ce même flux et le gradient de potentiel chimique [105, 112, 130] :

$$J_i^x = -D_{ii}^x C_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = -D_{ii}^x \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)_{T,P} C \nabla x_i \quad (3.14)$$

$D_{ii}^x$  est la diffusivité thermodynamique<sup>99</sup> molaire du composé  $i$ , sous l'influence de son propre gradient de potentiel chimique. Des diffusivités thermodynamiques massiques et

<sup>99</sup>parfois appelée 'mobilité intrinsèque'.

volumiques peuvent également être définies (voir tableau 3.2).

La deuxième égalité ci-dessus est valable à condition que le gradient de potentiel chimique ne soit dû qu'à une différence de concentration. Il est nécessaire d'ajouter des termes, s'il existe :

1. une différence de pression à travers la membrane (ce qui n'est pas le cas pour une membrane dense supportée mécaniquement),
2. une différence de température <sup>100</sup>,
3. une différence de potentiel électrique, etc.

Par comparaison avec l'équation 1.2, la diffusivité de Fick  $D_{im}$  est donc le produit de la diffusivité thermodynamique  $D_{ii}$  et d'un coefficient de correction thermodynamique  $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i}$ . La diffusivité  $D_{ii}$  est alors censée être moins dépendante de la concentration que  $D_{im}$ .

Expérimentalement, lorsqu'une molécule diffuse dans une phase condensée parmi d'autres molécules de tailles proches, sa diffusivité  $D_{im}$  passe en général par un minimum (voir figure 3.4). En fait, la diffusivité thermodynamique varie peu avec la concentration ; c'est la correction thermodynamique qui est une fonction à minimum <sup>101</sup>.

Vignes [149] propose de corrélérer la variation de la diffusivité thermodynamique d'un mélange de deux liquides 1 et 2 par une interpolation logarithmique :

$$\ln D_{11}^x = \ln D_{22}^x = x_1 \ln D_{12}^0 + (1 - x_1) \ln D_{21}^0 \quad (3.15)$$

$D_{ik}^0$  est la diffusivité de  $i$  infiniment dilué dans  $k$ . Cette relation empirique fournit une bonne estimation tant que les molécules ne sont pas associées.

Pour un pénétrant pur dans un élastomère, la correction thermodynamique, qui est égale à 1 à dilution infinie, décroît continûment lorsque sa concentration augmente. Ceci est illustré sur le graphe 3.5 qui montre la décroissance de la correction thermodynamique volumique  $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i}$  d'un pénétrant dans un polymère, prédite par la théorie de Flory-Huggins. Si le paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$  est supérieur à 0,5, la correction thermodynamique atteint 0 pour une fraction volumique de pénétrant différente de 1. Cela traduit l'impossibilité de dissoudre totalement le polymère dans un mauvais solvant.

Ainsi la diffusivité thermodynamique est supérieure à la diffusivité de Fick. Or celle-ci augmente pour un système hydrocarbure / élastomère<sup>102</sup>. La diffusivité thermodynamique augmente donc encore plus rapidement. Ceci vient du fait que la mobilité des pénétrants croît quasi-exponentiellement avec leur concentration dans le polymère. Cette augmentation qui peut sembler gênante de prime abord, peut en fait être prédite, ou tout du moins corrélée par la théorie du volume libre (cf. §3.3.2).

Remarque :

Dans le cas binaire, les diffusivités thermodynamiques molaires sont égales :  $D_{11}^x = D_{22}^x$ .

<sup>100</sup>Cette différence de température existe entre l'amont et l'aval de la membrane puisque la sorption et la désorption des pénétrants ne sont pas des processus athermiques. Néanmoins, ces effets peuvent être négligés en première approche.

<sup>101</sup>Si la déviation par rapport à la loi de Raoult est positive (mélange endothermique).

<sup>102</sup>du moins, dans le domaine d'intérêt des membranes.

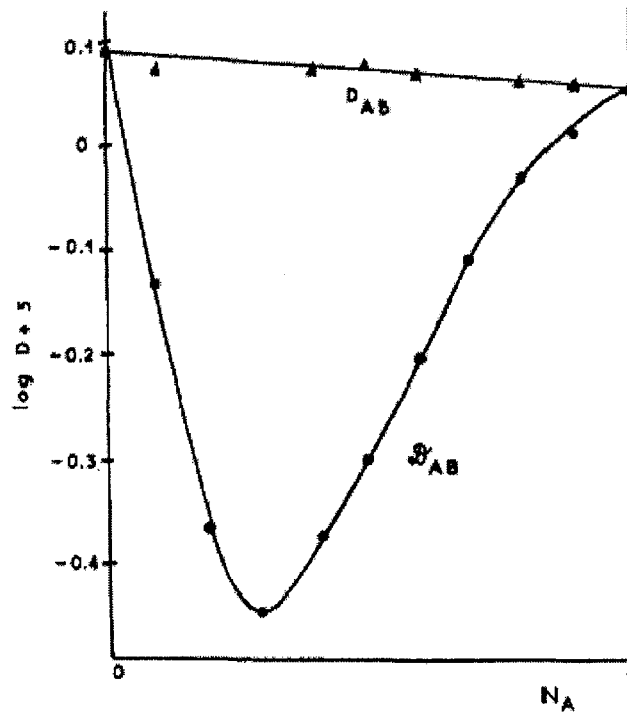


FIG. 3.4 – Variation des diffusivités mutuelles de Fick  $\mathcal{D}_{AB}$  et thermodynamique molaire  $D_{AB}$  d'un mélange eau(A)-éthanol(B) selon la fraction molaire d'eau  $N_A$ . La droite reliant les diffusivités à dilution infinie représente l'interpolation de Vignes [149].

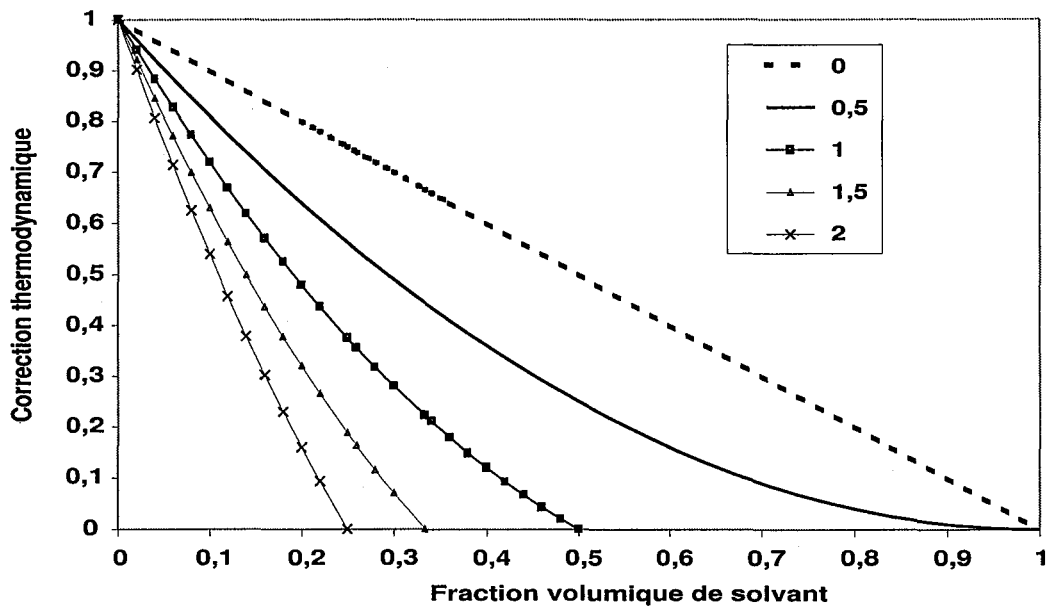


FIG. 3.5 – Variation de la correction thermodynamique  $\frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i}$  prédite par la théorie de Flory-Huggins : influence du paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$  pour un rapport des volumes molaires  $\bar{V}_i/\bar{V}_p = 0$



Par contre, la diffusivité volumique  $D_{22}^\Phi$  est égale à  $\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} D_{11}^\Phi$ . En effet, les diffusivités de Fick mutuelles sont égales tandis que la relation de Gibbs-Duhem aboutit à :

$$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln C_1} \right)_{T,P} = \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln C_2} \right)_{T,P} \quad (3.16)$$

Une relation analogue peut être établie pour la description massique :  $D_{22}^\omega = \frac{M_1}{M_2} D_{11}^\omega$ .

### 3.1.5 Extension à plus de deux composés

Si plusieurs pénétrants diffusent simultanément dans une membrane, la modélisation du phénomène devient bien plus complexe. En effet, un composé particulier diffuse non seulement sous l'effet de son propre gradient de potentiel chimique, mais aussi sous l'effet des gradients de potentiel chimique des autres pénétrants.

La thermodynamique des processus irréversibles offre le cadre théorique pour relier le flux diffusif d'un pénétrant aux gradients de potentiel chimique de tous les pénétrants [48, 60, 74] :

$$J_i^x = - \sum_{j=1}^n D_{ij}^x C_i \frac{\nabla \mu_j}{RT} = - \sum_{j=1}^n D_{ij}^x C_i \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \ln a_j}{\partial x_k} \right)_{T,P,C_l, l \neq k} \nabla x_k \quad (3.17)$$

$n$  est le nombre de pénétrants : la membrane n'est pas incluse. Elle est désignée arbitrairement comme étant le 'solvant' <sup>103</sup>. Les diffusivités diagonales ( $D_{ii}^x$ ) sont théoriquement identiques aux diffusivités mesurées avec les binaires <sup>104</sup>, tandis que les diffusivités croisées ( $D_{ij}^x, i \neq j$ ) ont des valeurs bien plus faibles.

L'inconvénient d'un tel modèle est le nombre de coefficients de diffusion indépendants qui est égal à  $n^2$  (soit 4 pour 2 pénétrants, 9 pour 3,...). Théoriquement, ce nombre peut être restreint à  $\frac{n(n+1)}{2}$  en utilisant les relations d'Onsager [112], mais cela impose de connaître les relations thermodynamiques liant chaque composé (ce qui est rarement disponible [35]) <sup>105</sup>.

En plus de sa complexité, cette extension de 'Fick généralisé' à plusieurs composés est parfois mal appropriée. Comme nous le verrons à la section suivante, l'approche Maxwell-Stefan constitue un cadre théorique plus solide pour modéliser les phénomènes de transport multi-composants.

La complexité de 'Fick généralisé' incite nombre d'auteurs à négliger les termes croisés pour revenir à une expression de type *pseudo-binaire* :

$$J_i^x = -D_{ii}^x C_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = -D_{ii}^x C_i \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial x_k} \right)_{T,P,x_l, l \neq k} \nabla x_k \quad (3.18)$$

<sup>103</sup>C'est la définition la plus pratique dans le cas du transport membranaire, mais tout composé du système peut théoriquement être désigné comme solvant.

<sup>104</sup>Expérimentalement, cela n'est pas systématiquement vérifié.

<sup>105</sup>Les relations d'Onsager ne permettent pas d'écrire directement  $D_{ij}^x = D_{ji}^x$ .

Cette approximation pragmatique ne repose pas sur un raisonnement physique clairement exprimé.

Dans le cadre de la théorie Maxwell-Stefan, nous démontrerons que cette simplification est justifiée par une hypothèse simple.

Par ailleurs, la grande majorité des études [40] sur le transport multi-composants font le choix - explicite ou pas - de négliger les dérivées croisées du potentiel chimique :

$$\text{si } k \neq i, \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial C_k} \right)_{T,P,C_l, l \neq k} = 0 \quad (3.19)$$

Cette approximation nous semble bien plus hasardeuse que la précédente ; nous ne l'adopterons pas *a priori* dans notre modèle bien que cela complique nettement sa résolution.

Description	molaire ( $\epsilon = x$ )	massique ( $\epsilon = \omega$ )	volumique ( $\epsilon = \Phi$ )
<b>Flux diffusif de Fick</b>	$J_i^x = -D_{im}^x C \nabla x_i$	$j_i^\omega = -D_{im}^\omega \rho \nabla \omega_i$	$J_i^\Phi = -D_{im}^\Phi \nabla C_i$
<b>Fick généralisé binaire</b> (ou pseudo-binaire)	$J_i^x = -D_{ii}^x C_i \frac{\nabla \mu_i}{RT}$	$j_i^\omega = -D_{ii}^\omega \rho_i \frac{\nabla \mu_i}{RT}$	$J_i^\Phi = -D_{ii}^\Phi C_i \frac{\nabla \mu_i}{RT}$
<b>Fick généralisé pour n pénétrants</b>	$J_i^x = - \sum_{k=1}^n D_{ik}^x C_i \frac{\nabla \mu_k}{RT}$	$j_i^\omega = - \sum_{k=1}^n D_{ik}^\omega \rho_i \frac{\nabla \mu_k}{RT}$	$J_i^\Phi = - \sum_{k=1}^n D_{ik}^\Phi C_i \frac{\nabla \mu_k}{RT}$

TAB. 3.2 - Expressions du flux diffusionnel

## 3.2 L'approche de Maxwell et Stefan

### 3.2.1 La théorie Maxwell-Stefan pour la diffusion des gaz

L'alternative la plus intéressante à l'approche de Fick est basée sur les travaux de Maxwell [94] et Stefan [138].

La théorie cinétique des gaz leur permet d'aboutir au principe fondamental suivant [33] :

*La force motrice de diffusion d'une espèce est compensée, à l'équilibre, par la somme des forces de friction avec chacune des autres espèces. La force de friction entre deux espèces est proportionnelle à leur différence de vitesse et à leurs quantités respectives.*

Ce principe se traduit mathématiquement par l'équation suivante :

$$x_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{x_i x_k (v_k - v_i)}{D_{ik}^x} \quad (3.20)$$

$v_i = N_i/C_i$  est la vitesse de  $i$  dans un référentiel quelconque.  $D_{ik}^x$  est la diffusivité binaire de  $i$  dans  $i$  et  $k$ . Dans le cas de la diffusion dans des mélanges gazeux, ces diffusivités sont constantes, symétriques et facilement calculables par la théorie de Chapman-Enskog.

La supériorité fondamentale de la théorie Maxwell-Stefan est constatée pour les phénomènes de diffusion inverse dans les mélanges de gaz ternaires. L'utilisation de l'approche de Fick généralisée conduit en effet à des coefficients de diffusion très dépendants de la concentration. L'approche Maxwell-Stefan modélise correctement le phénomène avec les diffusivités binaires constantes [41, 79].

Pour apprécier la différence entre les deux approches, il est possible de réécrire l'équation 3.17 de Fick généralisé sous la forme <sup>106</sup> :

$$\sum_{k=1}^n x_i D_{ik}^x \frac{\nabla \mu_k}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} x_i x_k (v_k - v_i) \quad (3.21)$$

On constate qu'il ne peut y avoir équivalence entre l'équation 3.20 et l'équation 3.21 que si :

$$D_{ik}^x = D_{im}^x \quad \forall k \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^n D_{ik}^x \frac{\nabla \mu_k}{RT} = D_{ii}^x \frac{\nabla \mu_i}{RT} \quad (3.22)$$

Ces deux conditions sont vérifiées pour un mélange binaire :  $D_{11}^x = D_{22}^x = D_{12}^x$ . Il n'en est pas de même pour des systèmes ternaires et supérieurs; les relations entre les diffusivités binaires Maxwell-Stefan et les diffusivités thermodynamiques sont alors bien

<sup>106</sup> avec  $v^e = v^x$

plus complexes et font appel au calcul matriciel [79].

Bien qu'il soit clairement supérieur à 'Fick généralisé' pour les gaz, le modèle Maxwell-Stefan n'est pas systématiquement adopté. D'une part, ce modèle est parfois difficile à utiliser car les flux ne sont pas explicites. D'autre part, sa qualité prédictive n'est correcte que pour les mélanges gazeux; comme nous allons le voir, la transposition aux milieux condensés est délicate.

### 3.2.2 La transposition aux milieux condensés

Pour décrire la diffusion multi-composants dans les milieux condensés, nombre d'auteurs [84, 127] utilisent l'équation 3.20 de Maxwell-Stefan. Cependant, dans un mélange liquide, on constate expérimentalement que les diffusivités binaires  $D_{ik}^x$  ne sont pas constantes comme pour les gaz : elles varient avec la composition du milieu, tout comme la diffusivité thermodynamique  $D_{ii}^x$ . Cela n'a rien de surprenant car une des hypothèses de base de la théorie Maxwell-Stefan est inapplicable. En effet, Maxwell suppose que l'interaction entre les molécules  $i$  et  $k$  ne dépend pas de l'environnement. Si cela est valable dans le cas des gaz sous faible pression, il n'en est rien pour les états condensés où une molécule est entourée par une multitude de proches voisines (jusqu'à 12 dans le cas de molécules sphériques parfaitement empilées). La force de friction s'opposant au déplacement de la molécule résulte alors des interactions combinées de ces proches voisines [22].

Pour corrélérer cette variation dans un mélange binaire, il est possible d'utiliser la relation empirique de Vignes (équation 3.15). L'extension au ternaire semble plus hasardeuse [79]. La résolution du modèle Maxwell-Stefan devient alors assez lourde.

En outre, ces descriptions 'molaires' du phénomène diffusionnel ne semblent pas convenir pour les polymères. La raison est similaire à celle donnée à la section §3.1.1 : pour un élastomère parfaitement réticulé, la fraction molaire  $x_p$  tend vers 0 donc la diffusivité binaire  $D_{ip}^x$  tend également vers 0. Le modèle devient donc fortement non-linéaire.

Est-il intéressant et justifié de conserver un formalisme similaire avec une description massique ou volumique? Heintz et Stephan [63] proposent en 1994 la version volumique car : '  $\Phi_k$ , plutôt que  $x_k$ , est une mesure réaliste de la probabilité que la friction du composé  $k$  sur le composé  $i$  contribue à la friction totale appliquée au composé  $i$  ' <sup>107</sup>.

Il est envisageable d'écrire par analogie une forme massique de Maxwell-Stefan (voir tableau 3.3). La description massique de la diffusion reposerait sur des bases mécanistiques plus solides d'après Zielinsky [165].

Cependant ces relations massiques et volumiques n'ont pas été démontrées rigoureusement comme l'équation 3.20 pour les gaz.

<sup>107</sup> la dérivation réalisée par ces auteurs, pour deux pénétrants dans un polymère est douteuse. En effet, ils postulent :  $D_{12}^{\Phi} \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \Phi_1} \right)_{T,P,\Phi_2} = D_{21}^{\Phi} \left( \frac{\partial \ln a_2}{\partial \ln \Phi_2} \right)_{T,P,\Phi_1}$  ce qui n'est pas généralement valide. De plus ils considèrent implicitement que  $\nabla \ln a_1 = \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \Phi_1} \right)_{T,P,\Phi_2} \nabla \ln \Phi_1$  sans ajouter le terme  $\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln \Phi_2} \right)_{T,P,\Phi_1} \nabla \ln \Phi_2$ .

La relation entre les nouveaux coefficients de diffusion ainsi définis, et la diffusivité binaire molaire est directe :

$$C\mathfrak{D}_{ik}^x = \frac{\rho\mathfrak{D}_{ik}^\omega}{M_k} = \frac{\mathfrak{D}_{ik}^\Phi}{\bar{V}_k} \quad (3.23)$$

Par conséquent, si  $\mathfrak{D}_{ik}^x$  est symétrique, les nouveaux coefficients massiques et volumiques ne le seraient pas. Ceci présenterait un inconvénient majeur dans la résolution de systèmes ternaires et supérieurs. Cependant, il nous semble que  $\mathfrak{D}_{ik}^x$  ne peut pas être symétrique pour un solvant et un polymère, étant donné leur différence de taille. Les coefficients massiques et volumiques pourraient l'être.

Malgré les implications profondes de la formalisation du transfert de matière dans les polymères, peu d'études s'intéressent à cette problématique fondamentale.

Tout comme la version molaire, les  $n^2$  coefficients de diffusion binaires massiques et volumiques varient avec la composition du milieu. Ces modèles restent donc d'une complexité redoutable.

Des simplifications basées sur la théorie de Bearman ont été proposées récemment, et utilisées avec succès pour certaines d'entre elles.

### 3.2.3 Les simplifications possibles

Ces simplifications sont basées sur des hypothèses claires quant aux coefficients de friction  $\zeta_{ik}$  de la théorie de Bearman. L'objectif est de relier les diffusivités binaires Maxwell-Stefan d'un composé  $i$  dans le milieu à son coefficient de diffusion traceur<sup>108</sup> que l'on peut corréler par la théorie du volume libre.

La théorie de Bearman [18] basée sur la mécanique statistique aboutit à une expression très proche de celle de Maxwell-Stefan :

$$\nabla\mu_i = \sum_{k=1}^{n+1} \zeta_{ik} C_k (v_k - v_i) \quad (3.24)$$

Les coefficients de friction binaires  $\zeta_{ik}$  sont également symétriques<sup>109</sup>. En fait, en comparant les équations 3.24, 3.20 et 3.23, on constate que :

$$C\mathfrak{D}_{ik}^x = \frac{\rho\mathfrak{D}_{ik}^\omega}{M_k} = \frac{\mathfrak{D}_{ik}^\Phi}{\bar{V}_k} = \frac{RT}{\zeta_{ik}} \quad (3.25)$$

Cependant, la théorie de Bearman permet d'établir en outre un lien entre les *coefficients de diffusion binaire*, qui caractérisent la vitesse à laquelle un système tend vers son équilibre thermodynamique, et les *coefficients de diffusion traceur*  $D_i$ , qui caractérisent le

<sup>108</sup>parfois appelé intradiffusion, ou 'self-diffusion' (bien que cette terminologie semble plus appropriée à la diffusion d'une molécule dans des molécules identiques).

<sup>109</sup> $\zeta_{ik}$  est ici en unité molaire, alors que dans la version originale, il était en unité moléculaire.

Description	molaire	massique	volumique
Expression théorique	$\frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{x_k}{\mathfrak{D}_{ik}^x} (v_k - v_i)$ <p>Maxwell-Stefan (1867)</p>	$\frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\omega_k}{\mathfrak{D}_{ik}^\omega} (v_k - v_i)$ <p>Ce travail</p>	$\frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_k}{\mathfrak{D}_{ik}^\Phi} (v_k - v_i)$ <p>Heintz-Stephan (1994)</p>
Expression pratique	$C_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{x_i N_k - x_k N_i}{\mathfrak{D}_{ik}^x}$	$\rho_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\omega_i M_k N_k - \omega_k M_i N_i}{\mathfrak{D}_{ik}^\omega}$	$\Phi_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_i \bar{V}_k N_k - \Phi_k \bar{V}_i N_i}{\mathfrak{D}_{ik}^\Phi}$
Hypothèse n°1 : friction sur i ind. de la nature des autres composés $\mathfrak{D}_{ik} = \mathfrak{D}_{ii} \forall k \Rightarrow$ équiv. avec Fick généralisé pseudo-binaire	$\mathfrak{D}_{ii}^x C_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -N_i + x_i \sum_{k=1}^{n+1} N_k$ <p>Bitter (1991)</p>	$\mathfrak{D}_{ii}^\omega \rho_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -M_i N_i + \omega_i \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$ <p>Zielinski-Hanley (1999)</p>	$\mathfrak{D}_{ii}^\Phi \Phi_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -\bar{V}_i N_i + \Phi_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k$ <p>Alsoy-Duda : Case 1 (1999)</p>
Hypothèse n°1 + relations de Bearman : Diffusivité thermodynamique = diffusivité traceur $\mathfrak{D}_{ii} = D_i$	$D_i C_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -N_i + x_i \sum_{k=1}^{n+1} N_k$ <p>Bitter (1991)</p>	$D_i \rho_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -M_i N_i + \omega_i \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$ <p>Zielinski-Hanley (1999)</p>	$D_i \Phi_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = -\bar{V}_i N_i + \Phi_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k$ <p>Alsoy-Duda : Case 1 (1999)</p>
Hypothèse n°2 : Pas de friction entre les solutés : $\mathfrak{D}_{ij} \rightarrow \infty + \text{Bearman} \Rightarrow$ $D_i = \frac{\mathfrak{D}_{ip}^x}{x_p} = \frac{\mathfrak{D}_{ip}^\omega}{\omega_p} = \frac{\mathfrak{D}_{ip}^\Phi}{\Phi_p}$	<p>Alsoy-Duda : Case 4 (1999)</p>	$D_i \frac{\nabla\mu_i}{RT} = v_p - v_i = \frac{N_p}{C_p} - \frac{N_i}{C_i}$	

TAB. 3.3 – Récapitulatif des différentes formes de la théorie de Maxwell-Stefan

déplacement brownien d'une molécule individuelle  $i^*$  dans son environnement. En effet, la diffusivité traceur de  $i$  dépend de l'ensemble des interactions avec les composés voisins :

$$D_i = \frac{RT}{\sum_{k=1}^{n+1} C_k \zeta_{ik}} \quad (3.26)$$

Ainsi une diffusivité binaire Maxwell-Stefan est liée aux diffusivités traceurs de *tous* les composés en présence. Il manque néanmoins une relation de bouclage entre les facteurs de friction  $\zeta_{ik}$  pour prédire la diffusivité binaire à partir des diffusivités traceurs.

Jusqu'à présent, aucune théorie n'est parvenue à établir une relation précise. L'approximation de moyenne géométrique reste la relation empirique la plus couramment utilisée pour un mélange binaire :  $\zeta_{12} = \sqrt{\zeta_{11}\zeta_{22}}$ . Cela permet d'établir rigoureusement la relation binaire de Darken-Hartley-Crank [36, 61] :

$$D_{1m} = D_{2m} = D_{12} = (x_1 D_2 + x_2 D_1) \left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \ln x_1} \right)_{T,P} \quad (3.27)$$

Cette relation n'est vérifiée quantitativement que pour des solutions régulières (forces de dispersion de London prédominantes) [85, 95].

Dans le cas des polymères, il est difficile de mesurer ou de prédire la diffusivité traceur d'une molécule de polymère dans le milieu. Il est donc nécessaire d'établir des relations approximatives entre les diffusivités binaires et les seules diffusivités traceurs des pénétrants.

Dans cette optique, une première hypothèse simplificatrice a été formulée :

*Hypothèse n° 1 :*

*La force de friction subie par une molécule  $i$  ne dépend pas des interactions particulières avec chacun des composés environnants, mais de son interaction globale avec le milieu.*

Cette hypothèse implique que les diffusivités binaires d'un composé  $i$  avec les autres espèces soient égales à une seule et même diffusivité. Par un simple jeu d'écriture, on peut aisément montrer que la relation obtenue est alors équivalente à l'équation de Fick généralisé pseudo-binaire (voir équation 3.18). Les diffusivités binaires d'un composé  $i$  avec les autres espèces sont donc toutes égales à la diffusivité thermodynamique diagonale :

$$D_{ik} = D_{ii} \forall k \quad (3.28)$$

L'approche Maxwell-Stefan permet donc de comprendre quelle est l'hypothèse aboutissant à la formulation pseudo-binaire de Fick généralisé.

Originellement, cette hypothèse a été formulée par Bitter [21], qui a alors réécrit l'expression Maxwell-Stefan dans la description molaire. Zielinski et Hanley [165] ont fait de même pour une description massique : ils formulent alors leur hypothèse par la relation  $\zeta_{ik}/M_k = \zeta_{ij}/M_j$  ( $\forall k, j$ ) [163]. Bearman, par l'hypothèse des solutions régulières [18], puis Alsoy et Duda [5] ont implicitement écrit la forme volumique par l'hypothèse :

$$\zeta_{ik}/\bar{V}_k = \zeta_{ij}/\bar{V}_j \quad (\forall k, j) \quad ^{110} [163].$$

On aboutit donc aux relations reportées sur la troisième ligne du tableau 3.3.

En outre, cette même hypothèse permet une deuxième simplification très intéressante pour la prédiction du transport multi-composants.

En effet, les nouvelles relations entre les  $\zeta_{ik}$  issues de l'hypothèse n°1 permettent de lier les coefficients de diffusion thermodynamique  $D_{ii}^\epsilon$  à la diffusivité traceur  $D_i$ . Les nouvelles relations entre les  $\zeta_{ik}$  sont reportées dans le tableau 3.4. Elles satisfont toutes à l'approximation de moyenne géométrique  $\zeta_{12} = \sqrt{\zeta_{11}\zeta_{22}}$ . Néanmoins, leur utilisation ne fait pas intervenir la diffusivité traceur du polymère qui est difficilement mesurable.

Description	molaire	massique	volumique
Condition sur les coefficients de friction	$\zeta_{ik} = \zeta_{ij} \quad \forall k, j$	$\frac{\zeta_{ik}}{M_k} = \frac{\zeta_{ij}}{M_j} \quad \forall k, j$	$\frac{\zeta_{ik}}{\bar{V}_k} = \frac{\zeta_{ij}}{\bar{V}_j} \quad \forall k, j$
Lien entre diffusivité thermodynamique et traceur	$D_i = D_{ii}^x$	$D_i = D_{ii}^\omega$	$D_i = D_{ii}^\phi$
Conséquence pour un binaire	$D_1 = D_2$	$\frac{D_1}{M_2} = \frac{D_2}{M_1}$	$\frac{D_1}{\bar{V}_2} = \frac{D_2}{\bar{V}_1}$

TAB. 3.4 – Liens entre diffusivités thermodynamiques et diffusivité traceur selon l'hypothèse n°1

L'avantage majeur d'une telle formulation tient au fait que la diffusivité traceur  $D_i$  peut être prédite, ou du moins corrélée par la théorie du volume libre.

Etant donné que la valeur de  $D_i$  est indépendante de tout référentiel ou type de description, il est envisageable de la comparer avec les différentes diffusivités thermodynamiques  $D_{ii}^\epsilon$ , et ainsi de vérifier l'hypothèse n°1 et préciser la description *ad hoc*.

Encore une fois, la description molaire est éliminée *de facto* : les diffusivités traceurs de deux espèces différentes sont rarement égales ( $D_1 \neq D_2$ ).

Pour les mélanges binaires liquides, la relation volumique  $\frac{D_1^*}{\bar{V}_2} = \frac{D_2^*}{\bar{V}_1}$  a été testée par Mc

<sup>110</sup>Relation baptisée 'cas n°1' [5].



Call et Douglass [95] : elle n'est validée que pour les systèmes à faible interaction. Pour illustrer ceci, nous avons évalué les relations volumique et massique aux limites des systèmes binaires (voir tableau 3.6). En effet, une diffusivité à dilution infinie  $D_{12}^0 (= D_1)$  devrait être liée par une de ces relations au coefficient de self-diffusion  $D_{22}^0 (= D_2)$ .

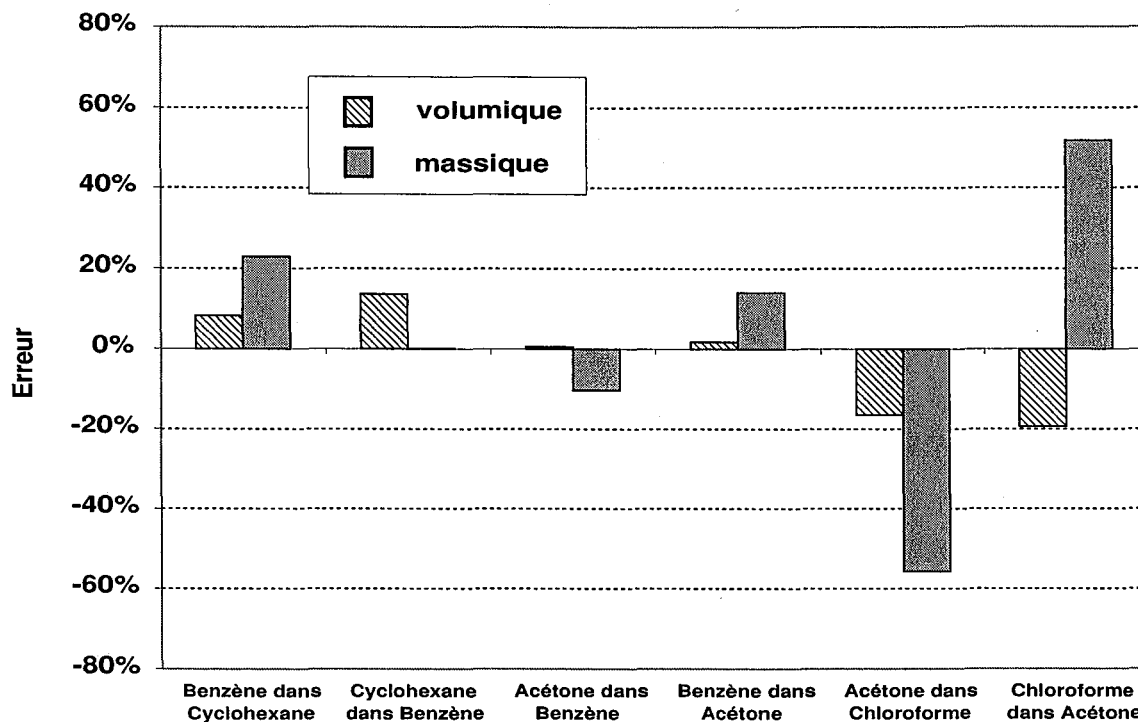


FIG. 3.6 – Erreur des relations volumique et massique liant diffusivité à dilution infinie et coefficient de self-diffusion : cas des différents systèmes étudiés par McCall et Douglass [95]

La comparaison de ces quelques cas ne permet pas de trancher nettement entre les descriptions massique et volumique (bien que cette dernière semble plus précise). Néanmoins, même pour des systèmes à faible interaction, la validation quantitative de la relation volumique n'est pas évidente. En effet, les corrélations permettant d'estimer les diffusivités à dilution infinie n'utilisent jamais une proportionnalité stricte entre l'inverse du volume molaire d'un soluté et sa diffusivité. A titre d'exemple, la corrélation empirique de Wilke et Chang<sup>111</sup> [122] utilise une relation du type :  $D_{12}^0 \propto V_1^{-0.6}$ .

Pour les systèmes polymère-solvant, les conclusions pourraient être différentes ; une comparaison des diffusivités thermodynamiques avec la diffusivité traceur est réalisée à la section 3.3.1.

D'ores et déjà, nous pouvons penser que cette hypothèse n°1 n'est justifiée que si les composés interagissent peu (pas de liaisons hydrogène ou de composés à forte polarité).

<sup>111</sup>Ce type de corrélation est basée sur la relation hydrodynamique de Stokes-Einstein.

Etant donné que notre étude porte sur des espèces apolaires et aprotiques, cette approche simplifiée pourrait être acceptable.

Une hypothèse différente a été proposée par Vrentas et Duda [151], puis Dabral [120] et enfin Alsoy et Duda<sup>112</sup>[5]. En voici la formulation :

*Hypothèse n°2 :*

*Les forces de friction entre les molécules de soluté sont négligeables devant celle du solvant.*

Mathématiquement, cela se traduit par :  $\zeta_{ik} = 0 \quad \forall k \neq p$ .  $p$  est l'indice du polymère qui est le solvant à considérer. Autrement dit :  $\mathfrak{D}_{ik} \rightarrow \infty \quad \forall k \neq p$ .

De nouveau, cette hypothèse appliquée aux relations de Bearman permet de relier la diffusivité traceur aux coefficients de diffusion thermodynamiques  $\mathbf{D}_{ii}^\epsilon$  :

$$D_i = \frac{RT}{C_p \zeta_{ip}} = \frac{\mathbf{D}_{ii}^x}{x_p} = \frac{\mathbf{D}_{ii}^\omega}{\omega_p} = \frac{\mathbf{D}_{ii}^\Phi}{\Phi_p} \quad (3.29)$$

Finalement, la relation obtenue ne dépend plus du mode de description et apparaît particulièrement simple :

$$D_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = v_p - v_i = \frac{N_p}{C_p} - \frac{N_i}{C_i} = \frac{M_p N_p}{\rho_p} - \frac{M_i N_i}{\rho_i} \quad (3.30)$$

Cependant, la validité de cette hypothèse est probablement limitée aux très faibles taux de gonflement. Nous allons vérifier cette présomption dans la section suivante.

Ces deux hypothèses sont bien évidemment critiquables. Assumer une proportionnalité stricte entre le coefficient de friction  $\zeta_{ik}$  et la masse molaire  $M_k$  (ou le volume molaire  $\bar{V}_k$ ) semble simpliste. Pourtant, ces hypothèses ont permis de prédire très correctement le séchage des polymères [5, 125, 163, 165](voir figure 3.7).

Pour ce qui est du transport dans les membranes, une comparaison rigoureuse des hypothèses n'a pas encore été réalisée. De nombreux auteurs ont privilégié la relation  $D_i = \mathbf{D}_{ii}^\Phi / \Phi_p$ . Bien que nous n'ayons pas réalisé de mesures directes de la diffusivité traceur<sup>113</sup>, notre étude pourrait apporter des éléments distinctifs dans le choix de l'hypothèse (n°1 ou 2) et de la description (massique ou volumique).

<sup>112</sup>baptisée cas n°4.

<sup>113</sup>la mesure des diffusivités traceurs fait appel à des techniques difficiles à mettre en oeuvre (traceur radioactif) ou à des équipements lourds (RMN spin-echo).

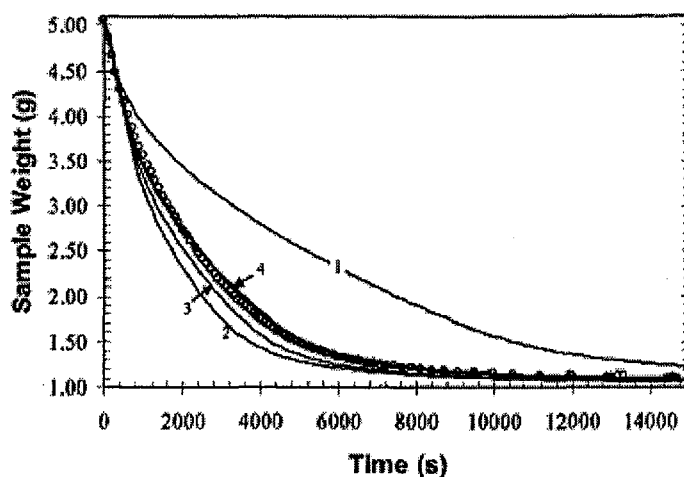


FIG. 3.7 – Comparaison des profils de masse expérimental (o) et prédits pour le séchage d'une couche PMMA-toluène à 50°C et une vitesse d'air de 0,5 m/s. Les courbes 1 et 2 correspondent à l'hypothèse n°2 et à la formulation de Vrentas (équation 3.31 [152]). Les courbes 3 et 4 correspondent à l'hypothèse n°1 volumique et massique. Valeurs extraites de Romdhane et al. [125].

### 3.3 Diffusion dans un élastomère

Comme nous venons de le voir, l'objectif des modèles de transport dans les polymères est d'utiliser la diffusivité traceur. En effet, il est possible de modéliser correctement les variations de celle-ci avec la composition, la température et la pression du milieu par la théorie du volume libre. Avant d'exposer celle-ci et ses expressions pratiques, il semble nécessaire de préciser le lien entre la diffusivité thermodynamique et la diffusivité traceur.

#### 3.3.1 Diffusivité thermodynamique et traceur

Les deux hypothèses utilisées précédemment conduisent à des relations simples entre la diffusivité  $D_i$  d'un traceur  $i^*$  dans le milieu et les diffusivités thermodynamiques  $D_{ii}^\Phi$  ou  $D_{ii}^\omega$ . Si cela améliore grandement la capacité prédictive des modèles, il semble néanmoins nécessaire de déterminer dans quelles conditions ces hypothèses sont valides. De plus, il devrait être possible *a priori* de déterminer laquelle des descriptions - massique ou volumique - liées à l'hypothèse n°1 est la meilleure.

Mis à part les relations issues de nos hypothèses 1 et 2, il existe une corrélation plus complexe proposée par Vrentas [152]. Celle-ci est censée s'appliquer sur tout le domaine de concentration d'un mélange solvant + élastomère non-réticulé.

$$D_{ii}^\Phi = \frac{D_i}{\sigma \Phi_i^2 + (1 - \Phi_i)(1 + 2\Phi_i)} \quad \text{avec} \quad \sigma = \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_p} \left( \frac{D_{ii}^0}{D_{pi}^0} \right) \quad (3.31)$$

Le calcul de  $\sigma$  nécessite la connaissance de la diffusivité du polymère infiniment dilué dans le pénétrant. Cette diffusivité peut être mesurée ou estimée par la théorie de Kirkwood-

Riseman [150], même si cela s'avère assez incertain. Pour un polymère *réticulé*, cette diffusivité n'existe pas puisqu'il ne peut être infiniment dilué dans le pénétrant. On peut alors choisir de négliger le terme  $\sigma\Phi_i^2$ , car son importance n'est significative qu'à des taux de gonflement très importants.

Cependant l'écart entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique pourrait également s'expliquer par un calcul erroné de cette dernière. D'après Cussler [34], l'équation 3.14 reliant la diffusivité de Fick à la diffusivité thermodynamique serait inadaptée pour les solutions concentrées non-idéales<sup>114</sup>. En effet, la formation d'agrégats (*cluster*) augmente la longueur de corrélation, ce qui réduit la diffusivité. Cussler propose alors d'utiliser la théorie de Kirkwood et Buff [76] pour obtenir l'expression suivante :

$$D_{12} = D_{11}^x \left[ 1 + \frac{A}{x_1 x_2} \left( \frac{\partial \ln x_1}{\partial \ln a_1} - 1 \right) \right]^{-0.5} \quad (3.32)$$

avec A, une constante de l'ordre de  $\frac{1}{2}$ .

Par analogie, on peut imaginer une relation volumique qui pourrait s'appliquer aux mélanges solvant-polymère :

$$D_{12} = D_{11}^\Phi \left[ 1 + \frac{A}{\Phi_i \Phi_p} \left( \frac{\partial \ln \Phi_i}{\partial \ln a_i} - 1 \right) \right]^{-0.5} \quad (3.33)$$

Cette nouvelle expression, qui n'a encore jamais été formulée à notre connaissance, n'a pas de fondements théoriques. Son intérêt pratique n'est pourtant pas négligeable comme nous allons le voir.

Il est possible de comparer les différentes relations avec les données de Pattle et al. [115] sur la diffusion du système benzène + caoutchouc [120]. La diffusivité traceur du benzène avait alors été mesurée et comparée avec la diffusivité mutuelle de Fick. Ces points expérimentaux sont représentés sur la figure 3.8.

On constate que la diffusivité traceur  $D_i$  augmente très fortement avec la fraction volumique de benzène du mélange. Cette augmentation est expliquée et corrélée par la théorie du volume libre exposée à la section §3.3.2. Par contre la diffusivité mutuelle de Fick  $D^\Phi$  augmente plus lentement, atteint un maximum pour une fraction volumique de l'ordre de 60%, puis décroît. Comme la correction thermodynamique a été également mesurée, il est possible de calculer la diffusivité thermodynamique volumique  $D_{ii}^\Phi$ . Celle-ci est inférieure à la diffusivité traceur jusqu'à un gonflement de l'ordre de 25%, puis la surpasse largement (voir figure 3.9). L'erreur maximale à faible gonflement est inférieure à 15%.

Pour un système binaire, la diffusivité massique  $D_{ii}^\omega$  est reliée à  $D_{ii}^\Phi$  par la relation :

$$D_{ii}^\Phi = \rho \widehat{V}_p D_{ii}^\omega = \left( 1 - \Phi_i (1 - \widehat{V}_p / \widehat{V}_i) \right) D_{ii}^\omega \quad (3.34)$$

On constate que cette diffusivité massique n'est que très légèrement supérieure à son homologue volumique. La faible différence de densité entre le benzène (0,87 g/cm<sup>3</sup>) et le

<sup>114</sup>comme celles présentant des lacunes de miscibilité.

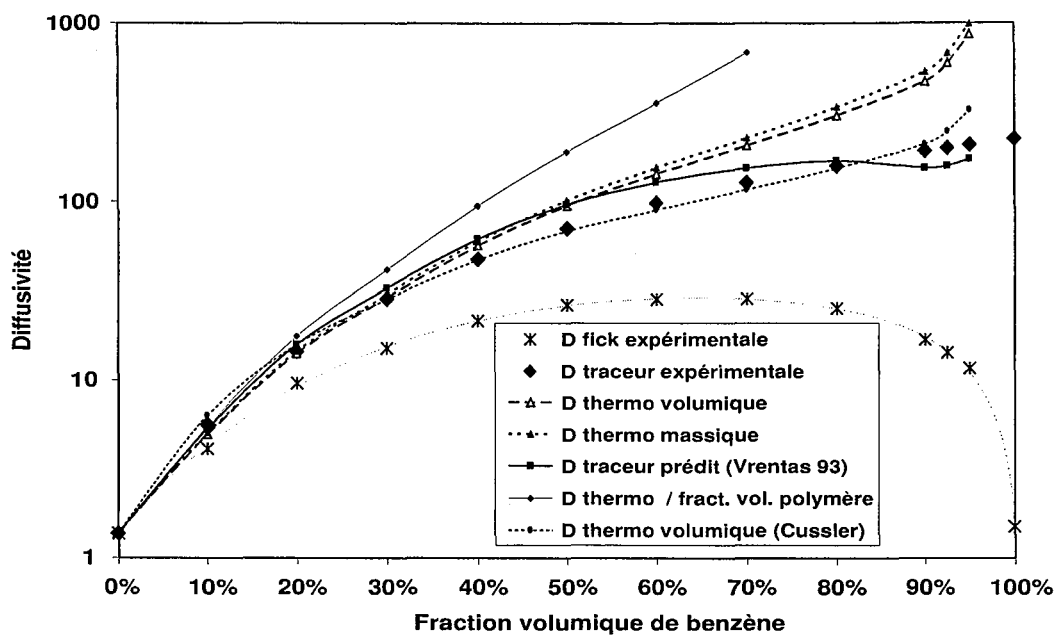


FIG. 3.8 - Diffusivités ( $\text{m}^2/\text{s} \cdot 10^{11}$ ) du benzène dans le caoutchouc naturel à 25°C

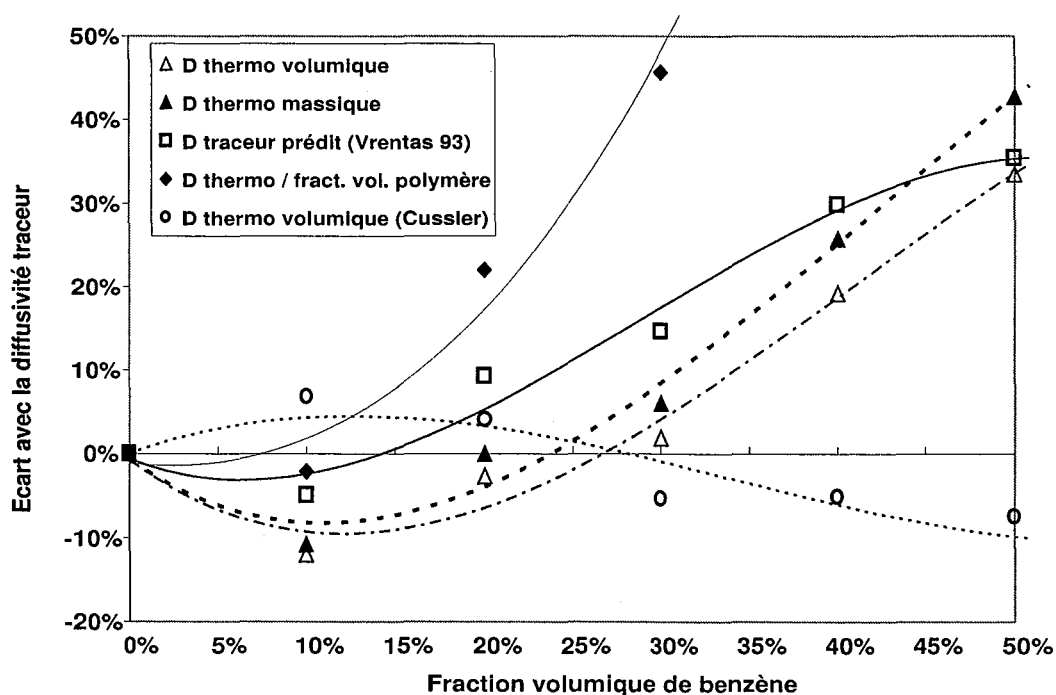


FIG. 3.9 - Erreurs des différentes prédictions pour le système benzène-caoutchouc naturel à 25°C (les lignes sont des régressions polynômiales d'ordre 3 correspondant à chaque série)

caoutchouc ( $\approx 1 \text{ g/cm}^3$ ) explique ces résultats proches. Néanmoins la correction va dans le bon sens pour les faibles concentrations.

La relation de l'hypothèse n°2 ( $D_i = \mathbf{D}_{ii}^\Phi / \Phi_p$ ) prédit assez précisément la diffusivité traceur, mais uniquement pour de faibles gonflements (inférieurs à 15%).

La relation 3.31 de Vrentas peut également être utilisée. Il est possible de calculer une valeur approximative de  $\sigma$  pour ce système :

$$\sigma = \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_p} \left( \frac{D_{ii}^0}{D_{pi}^0} \right) = \frac{96,5}{250000} * \frac{224,7}{1,5} = 0,06 \quad (3.35)$$

La prédiction est alors relativement correcte sur toute la plage de concentration même si l'erreur commise peut atteindre plus de 30%. Dans le domaine de concentration qui nous concerne, la prédiction est bonne et  $\sigma$  pourrait aussi bien être considéré nul car il a très peu d'influence.

Enfin, notre version volumique de la relation de Cussler (éq. 3.33) permet de calculer une diffusivité thermodynamique très proche de la diffusivité traceur sur presque toute la plage de concentration (moins de 10% d'erreur jusqu'à 90% vol. de benzène). Pour les faibles concentrations, la diffusivité calculée est légèrement supérieure à la diffusivité traceur.

Une analyse similaire pour un système toluène-polystyrène a été réalisée par Zielinski [162], puis Price et Rhomdane [120]. La description volumique de la diffusivité thermodynamique est alors légèrement meilleure que la description massique.

Dans le cadre de notre étude, les élastomères sont réticulés; leur taux de gonflement est donc limité à 40-50%. Dans cette plage de composition, la correspondance entre  $\mathbf{D}_{ii}^\Phi$  - ou  $\mathbf{D}_{ii}^\omega$  - et  $D_i$  est correcte pour les rares systèmes étudiés (moins de 25% d'écart). Etant donné que la densité de nos pénétrants (propane ou butane) est assez différente de celle du silicone, l'écart entre les descriptions volumique et massique devrait être plus marqué que dans les études réalisées jusqu'à présent. Peut-être sera-t-il possible d'apprécier celle qui représente le mieux la réalité.

L'hypothèse n°2 ( $D_i = \mathbf{D}_{ii}^\Phi / \Phi_p$ ) n'est correcte que lorsque le gonflement est inférieur à 10-15%. Dans ce domaine, la correction apportée est minime puisque la fraction volumique de polymère  $\Phi_p$  est proche de 1. L'intérêt de cette relation semble donc limité. La relation de Vrentas (éq. 3.31), et notre version volumique de la relation de Cussler (éq. 3.33), sont très attrayantes pour les systèmes binaires dont la composition varie énormément <sup>115</sup>. Néanmoins l'extension de ces deux lois aux systèmes multi-pénétrants que nous étudions ici n'est pas évidente. En outre, l'utilisation de la version volumique de la relation de Cussler n'est pas possible pour un système infiniment dilué, car une des fractions volumiques du dénominateur tend vers 0. Nous n'envisagerons pas cette relation par la suite.

<sup>115</sup>Il serait intéressant de tester l'équation 3.33 sur des problèmes de séchage de polymère.

### 3.3.2 Formulation multi-pénétrants de la théorie du volume libre

L'analyse des phénomènes diffusionnels dans des solutions concentrées fait appel à la théorie du volume libre développée originellement par Cohen et Turnbull [29]. Fujita [55] a été un des premiers à réaliser son adaptation à des mélanges solvant-polymère.

Le principe de cette théorie est de relier la diffusivité traceur d'une molécule à :

1. la probabilité qu'une fluctuation locale de densité ait lieu près de la molécule traceur, créant ainsi un volume critique  $V_i^*$  suffisant pour que cette molécule puisse s'y insérer<sup>116</sup>,
2. la probabilité que la molécule ait une énergie suffisante  $E_d^*$  pour surmonter les forces attractives de ses proches voisines,
3. la probabilité qu'une molécule voisine occupe le vide laissé vacant (pour éviter la rétrodiffusion).

Ce mécanisme est schématisé sur la figure 3.10.

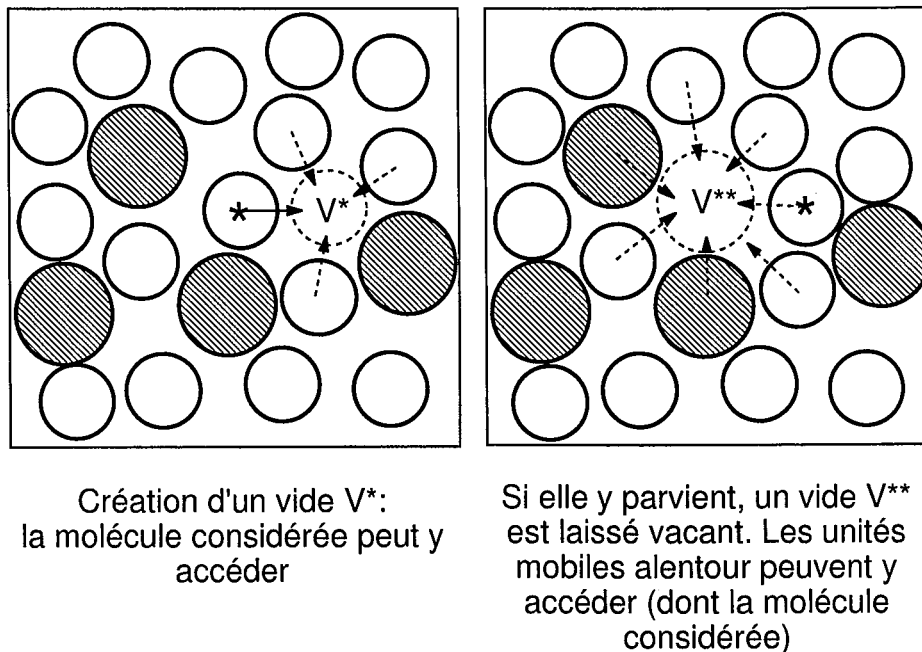


FIG. 3.10 – Mécanisme diffusionnel supposé par la théorie du volume libre

Ce modèle simplificateur conduit à l'expression :

$$D_i = D_i^\infty \exp\left(-\frac{E_d^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\gamma \bar{V}_i^*}{\bar{V}_f}\right) \quad (3.36)$$

$\bar{V}_i^*$  est le volume critique nécessaire au saut de la molécule  $i$ .  $\bar{V}_f$  est le volume libre moyen par molécule (ou plutôt par unité mobile). Il est généralement admis comme étant égal

<sup>116</sup>Etant donné que la proportion de volume libre  $\phi_f$  est faible, cette probabilité est donnée par la loi de Poisson.

à la moyenne pondérée des volumes libres des composés du milieu.  $\gamma$  est un facteur de concurrence qui traduit le fait que plusieurs molécules peuvent accéder à un même volume libre ( $0,5 < \gamma < 1$ ).

La valeur de  $E_d^*$  est en général suffisamment faible pour que ce terme soit négligé sur une plage importante de température. D'après cette théorie, l'augmentation de la diffusivité avec la température est très majoritairement due à l'augmentation du volume libre.

Quand la théorie du volume libre est utilisée dans un but corrélatif pour un système binaire, de nombreux auteurs utilisent une formulation simplifiée [129] :

$$D_i = A_i^\Phi \exp \left( -\frac{B_{ij}^\Phi}{\Phi_j + G_{ij}^\Phi \Phi_i} \right) \quad (3.37)$$

$G_{ij}^\Phi$  est le rapport des fractions de volume libre  $\phi_{f,i}/\phi_{f,j}$ . Les trois paramètres  $A_i^\Phi$ ,  $B_{ij}^\Phi$  et  $G_{ij}^\Phi$  peuvent être déterminés si la diffusivité traceur de  $i$  est connue à trois fractions volumiques  $\Phi_i$  différentes. En général, il est facile de mesurer ou de prédire :

- $D_i = D_{ij}^0$  quand  $\Phi_i \approx 0$  i.e. la diffusivité de  $i$  à dilution infinie dans  $j$ ,
- $D_i = D_{ii}^0$  quand  $\Phi_i = 1$  i.e. le coefficient d'autodiffusion (ou *self-diffusion*).

On a alors :

$$G_{ij}^\Phi = \frac{\phi_{f,i}}{\phi_{f,j}} = \frac{\ln(D_{ij}^0/A_i^\Phi)}{\ln(D_{ii}^0/A_i^\Phi)} \quad \text{et} \quad \ln(D_{ij}^0/A_i^\Phi) = -B_{ij}^\Phi \quad (3.38)$$

Après réarrangement, on obtient l'expression suivante :

$$\ln D_i = \ln D_{ij}^0 + \frac{G_{ij}^\Phi \Phi_i}{1 - \Phi_i(1 - G_{ij}^\Phi)} \ln \frac{D_{ii}^0}{D_{ij}^0} \quad (3.39)$$

$G_{ij}^\Phi$  devient donc le seul paramètre à déterminer par ajustement avec les points expérimentaux. Cet ajustement a été réalisé sur les données de Pattle et al. [115] (voir figure 3.8). Avec  $G_{ij}^\Phi = 3,44$ , l'expression 3.39 ajuste parfaitement les diffusivités traceurs expérimentales : l'écart-type est inférieur à 0,07%.

Cependant l'équation 3.39 ne peut corréler la diffusivité traceur qu'avec la concentration. Or la fraction de volume libre  $\phi_{f,i}$  d'un composé augmente avec la température (dilatation) et diminue avec la pression totale (compression)<sup>117</sup>. Si ces dépendances doivent être corrélées, il est possible d'utiliser un modèle comme celui de Jordan et Koros [71]. La fraction de volume libre d'un système 'solvant(s)-polymère' est alors exprimée par :

$$\phi_f = \phi_{f,p0} + \Delta\alpha(T - T_g) - \beta_p P_l + \sum_{k=1}^n \varphi_k \Phi_k \quad (3.40)$$

$P_l$  est la pression totale amont subie par la membrane sur toute son épaisseur.  $\varphi_k$  est le coefficient de 'plastification' du pénétrant  $k$  qui est égal à  $\phi_{f,k} - \phi_{f,p}$ <sup>118</sup>.  $\phi_{f,p0}$  est

<sup>117</sup>La dépendance en pression est négligeable à pression modérée (< 10 bars).

<sup>118</sup>Il est possible d'estimer la fraction de volume libre du pénétrant par :  $\phi_{f,k} = \frac{\bar{V}_k - \bar{V}_{k,0}}{\bar{V}_k}$ .  $\bar{V}_{k,0}$  est le volume molaire extrapolé à 0 K. Néanmoins cette expression n'est pas suffisamment précise pour être utilisée de façon prédictive.



la fraction de volume libre du polymère à sa température de transition vitreuse : une valeur universelle de 0,025 a été proposé par Newns et Park [106].  $\Delta\alpha$  est la différence de coefficient d'expansion thermique entre l'état vitreux et l'état liquide,  $\beta_p$  est le coefficient de compressibilité au dessus de la température de transition vitreuse. Ces deux coefficients, ainsi que la température de transition vitreuse  $T_g$ , sont souvent tabulés dans la littérature. Pour le silicone,  $\Delta\alpha = 7,35 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$  et  $\beta_p = 0,933 \cdot 10^{-4} \text{atm}^{-1} = 9,21 \cdot 10^{-10} \text{Pa}^{-1}$  [71]. Ainsi le volume libre du silicone à 20°C sous faible pression serait de l'ordre de 13%. Cette valeur est tout aussi importante que celle rencontrée dans certains liquides. Cela explique pourquoi les diffusivités sont du même ordre dans le silicone et l'eau.

L'expression de la diffusivité traceur serait alors :

$$D_i = D_i^\infty \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \exp\left[\frac{-B_{d,i}}{\phi_{f,p}(T, P_l) + \sum_{k=1}^n \varphi_k \Phi_k}\right] \quad (3.41)$$

avec  $\phi_{f,p}(T, P_l) = \phi_{f,p0} + \Delta\alpha(T - T_g) - \beta_p P_l$ .

Néanmoins ces deux expressions usuelles simplifient la formule théorique 3.36, ce qui ne permet pas de les utiliser de manière prédictive. L'expression rigoureuse la plus rencontrée dans la littérature est celle dérivée des travaux de Vrentas et Duda [151]. Elle est reportée ci-dessous pour un pénétrant 1 dans un polymère 2 :

$$D_1 = D_1^\infty \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \exp\left[\frac{-(\omega_1 \widehat{V}_1^* + \omega_2 \xi \widehat{V}_2^*)}{\omega_1 \frac{K_{11}}{\gamma} (K_{21} - T_{g,1} + T) + \omega_2 \frac{K_{12}}{\gamma} (K_{22} - T_{g,2} + T)}\right] \quad (3.42)$$

$\widehat{V}_1^*$  et  $\widehat{V}_2^*$  sont les volumes critiques massiques du pénétrant et du polymère, qui sont à peu près égaux aux volumes massiques  $\widehat{V}_{k,0}$  extrapolés à 0 K.

$\xi$  est le rapport du volume critique molaire de l'unité mobile de solvant sur le volume critique molaire de l'unité mobile de polymère :  $\xi = \widehat{V}_{1j}^* / \widehat{V}_{2j}^*$ <sup>119</sup>.

$\frac{K_{11}}{\gamma} (K_{21} - T_{g,i} + T) = \frac{\widehat{V}_{f,1}}{\gamma}$  et  $\frac{K_{12}}{\gamma} (K_{22} - T_{g,p} + T) = \frac{\widehat{V}_{f,2}}{\gamma}$  sont les volumes libres massiques partagés, qui varient avec la température.

Les 9 paramètres de cette expression peuvent être calculés *ab initio* selon Zielinski et Duda [164]. Le modèle serait alors purement prédictif. Dans la pratique, le paramètre  $\xi$  est bien souvent ajusté sur des mesures expérimentales.

Si cette expression est plus proche de la théorie, il est néanmoins regrettable qu'elle soit aussi peu lisible :

1. les coefficients  $K_{21}$  et  $K_{12}$  ne sont pas des paramètres dépendants de 1 et 2 (comme on pourrait le croire en première lecture), mais des paramètres spécifiques,
2. le facteur de concurrence  $\gamma$  n'est pas un paramètre universel. Il dépend du polymère et des pénétrants. Ainsi le paramètre  $K_{1i}/\gamma$  tabulé pour le seul composé i devrait être écrit  $K_{1i}/\gamma_i$ ,  $\gamma_i$  étant le facteur de concurrence du composé i pur. L'hypothèse

<sup>119</sup>L'indice j est utilisée pour différentier les unités mobiles (*jumping unit*) des molécules.

- trop souvent implicite - qui est donc admise est de considérer que  $\gamma$  est égal à la moyenne pondérée des  $\gamma_i$ .

3. le numérateur de l'exponentielle est difficile à interpréter physiquement. En quoi le volume critique du polymère  $\widehat{V}_2^*$  devrait-il influencer la diffusion du pénétrant 1? En fait, si l'on développe ce numérateur en utilisant la définition de  $\xi$ , on se rend compte que ce volume critique n'intervient pas :

$$\omega_1 \widehat{V}_1^* + \omega_2 \xi \widehat{V}_2^* = \bar{V}_1^* \left( \frac{\omega_1}{M_{1j}} + \frac{\omega_2}{M_{2j}} \right) \quad (3.43)$$

Les  $M_{kj}$  sont les masses molaires des unités mobiles <sup>120</sup>.

A notre avis, la parenthèse de ce numérateur est difficile à appréhender. En reprenant l'expression 3.36 et en généralisant à  $n$  pénétrants dans le polymère ( $p=n+1$ ), le volume libre moyen par unité mobile  $\bar{V}_f$  peut être développé comme la moyenne pondérée des volumes libres molaires  $\bar{V}_{f,k}$ , mais aussi comme la moyenne pondérée des volumes libres spécifiques divisée par la concentration en unités mobiles :

$$\bar{V}_f = \sum_{k=1}^{n+1} x_{kj} \bar{V}_{f,k} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{n+1} \frac{\omega_k}{M_{kj}}} \sum_{k=1}^{n+1} \omega_k \widehat{V}_{f,k} = \frac{1}{\sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_k}{\bar{V}_{kj}}} \sum_{k=1}^{n+1} \Phi_k \phi_{f,k}$$

Ce développement permet donc de comprendre l'origine du numérateur dans l'expression 3.42 <sup>121</sup>.

Au vu de toutes ces remarques, il est possible de reformuler l'expression de la diffusivité traceur de  $i$  dans un système 'solvant(s) - polymère' <sup>122</sup> :

$$D_i = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^*}{\sum_{k=1}^{n+1} x_{kj} \frac{\bar{V}_{f,k}}{\gamma_k}} \right] = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^* \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\omega_k}{M_{kj}}}{\sum_{k=1}^{n+1} \omega_k \frac{\widehat{V}_{f,k}}{\gamma_k}} \right] = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^* \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_k}{M_{kj} \widehat{V}_k}}{\sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_k}{\widehat{V}_k} \frac{\widehat{V}_{f,k}}{\gamma_k}} \right]$$

Les expressions molaire, massique et volumique sont équivalentes. Si l'on veut utiliser l'expression volumique, il faut connaître le volume massique  $\widehat{V}_k$  de chaque composant à la température considérée.

Nous montrons dans l'annexe F que cette nouvelle formulation permet *d'offrir des bases théoriques à la relation empirique de Vignes*.

<sup>120</sup>La masse molaire de l'unité mobile de solvant est en général égale à la masse molaire des molécules de solvant si celles-ci ne sont pas trop grandes. Pour le polymère,  $M_{2j}$  est différente de la masse molaire du monomère dans la majorité des cas.

<sup>121</sup>Cet aspect était expliqué brièvement dans l'article original de Vrentas et Duda [151], mais ne l'est pas dans les publications récentes.

<sup>122</sup>En négligeant l'énergie d'activation  $E_d$ .

$D_i^\infty$ ,  $\bar{V}_i^*$ ,  $M_{pj}$  sont en général tabulés. Les volumes libres massiques partagés  $\hat{V}_{f,k}/\gamma_k$  peuvent être calculés en fonction de la température avec les valeurs tabulées de  $K_{1k}/\gamma_k$  et  $K_{2k} - T_{g,k}$ .

Les compilations de valeurs [66] contiennent les principaux polymères. Pour le PDMS *non-réticulé*, les valeurs suivantes sont données :  $M_{pj} = 69,6$  g/mol,  $K_{1p}/\gamma_p = 9,32 \cdot 10^{-4}$  cm<sup>3</sup>/(g.K) et  $K_{2p} - T_{g,p} = -81$  K.

	H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>
$\bar{V}_i$ (cm <sup>3</sup> /g) à 20°C	17,0	1,93	1,74	1,64	1,52	1,46	1,42
$\bar{V}_i^*$ (cm <sup>3</sup> /mol)	13,1	55,4	69,5	83,6	97,7	111,7	125,8
$K_{1i}/\gamma_i \cdot 10^3$ (cm <sup>3</sup> /(g.K))		3,20	2,76	2,41	1,96	1,83	1,52
$K_{2i} - T_{g,i}$ (K)		-17,3	-28,6	-38,9	-41,1	-55,4	-52,0
$D_i^\infty \cdot 10^8$ (m <sup>2</sup> /s)		4,53	3,75	3,11	3,50	3,43	3,67

TAB. 3.5 – Paramètres de la théorie du volume libre [66]

De nombreux solvants en C<sub>5+</sub> sont tabulés (voir tableau 3.5), mais les données manquent pour les hydrocarbures légers et les gaz permanents. Leurs paramètres peuvent néanmoins être estimés avec plus ou moins de précision. Dans le tableau 3.5, les volumes massiques  $\bar{V}_i$  de l'hydrogène et des C<sub>4-</sub> solubilisés dans le polymère sont aisément calculés à partir des volumes molaires correspondants [73]. Les volumes molaires critiques  $\bar{V}_i^*$  sont estimés par les méthodes de Sugden et Biltz [66]. Les paramètres  $K_{1i}/\gamma_i$  et  $K_{2i} - T_{g,i}$  sont extrapolés à partir des données de la série des alcanes linéaires (du n-pentane au n-décane). Enfin, les diffusivités  $D_i^\infty$  du propane et du n-butane sont calculées à partir de données de densité volumique et de viscosité liquide [66, 148]. Les diffusivités déterminées ainsi sont étrangement élevées par rapport aux valeurs des autres alcanes. Par conséquent, des mesures sont nécessaires pour déterminer  $D_i^\infty$  précisément par ajustement avec des résultats expérimentaux.

- Si le pénétrant est une vapeur ou un liquide B, cela peut être réalisé par ajustement avec des diffusivités traceurs mesurées dans le système binaire (B+p) à différentes concentrations  $\Phi_B$ .
- Si le pénétrant est un gaz permanent, sa diffusivité traceur dans un système binaire (A+p) ne varie pas suffisamment pour que l'on puisse estimer correctement  $D_A^\infty$ . En effet,  $\Phi_A$  reste trop faible à pression modérée. Si l'on connaît la diffusivité de A dans différents solvants et dans le polymère, il est possible d'ajuster  $D_A^\infty$ . Le plus sûr semble néanmoins de le déterminer à partir de diffusivités  $D_{Ap}^*$  mesurées à des températures différentes<sup>123</sup>. Le volume molaire critique  $\bar{V}_A^*$  pourra également être déterminé par cette méthode.

<sup>123</sup>les températures ne doivent pas être trop différentes si l'on veut négliger l'influence de l'énergie d'activation  $E_d$ .

En outre, il est possible de prendre en compte :

- la réticulation du polymère, en divisant  $\widehat{V}_{f,p}/\gamma_p$  par l'augmentation relative de densité [111],
- la compressibilité des composés, en utilisant des termes de fraction de volume libre modifiés. Pour l'expression volumique ci-dessus, ceux-ci pourraient être formulés comme suit :

$$\Phi_k \left( \frac{\widehat{V}_{f,k}}{\gamma_k \widehat{V}_k} - \beta_k P_l \right) \quad (3.44)$$

Les compressibilités  $\beta_k$  des composés peuvent dépendre de la pression et sont en général tabulés [148] (voir annexe E).

- le volume d'excès, en ajoutant celui-ci au volume libre moyen.

En conclusion, la théorie du volume libre a été validée sur de nombreux exemples, mais sa forme pratique est plus ou moins complexe selon son utilisation (prédictive ou corrélative) et les dépendances à considérer (concentration, température, pression,...). Bien que l'expression de Vrentas-Duda soit la plus rigoureuse, son manque de clarté (surtout pour des systèmes multi-composants) nous conduit à la reformuler. Ceci nous semble important pour l'utilisation pratique de cette théorie.

En outre, l'intégration des compressibilités de *chaque* composé n'a pas été réalisée jusqu'alors et pourrait s'avérer utile pour modéliser la perméation gazeuse à haute pression (> 10 bars).

## 3.4 Sorption dans un élastomère

Afin d'établir un modèle rigoureux du transport dans les polymères, il est nécessaire de modéliser correctement les isothermes de sorption. En effet, celles-ci jouent un rôle clé dans le modèle de solution-diffusion, puisqu'elles :

- imposent les conditions aux limites,
- sont nécessaires pour calculer correctement le gradient de potentiel chimique.

Comme nous l'avons vu, la description de l'isotherme de sorption d'un liquide ou d'une vapeur dans un polymère n'est pas possible avec une loi linéaire (comme celles de Henry ou Raoult).

Pour les élastomères ( $T_{amb} > T_g$ ), la théorie de Flory-Huggins est souvent utilisée car elle permet de modéliser avec un unique paramètre  $\chi_{ip}$  une grande variété d'isothermes de sorption concaves. Cependant l'extension de cette théorie à des systèmes non-idéaux, et à plusieurs composés n'est pas évidente.

Le paramètre d'interaction  $\chi_{ip}$  est censé être constant. Or nous avons observé que, même pour notre système quasi-idéal <sup>124</sup>, cela n'est pas vérifié sur toute la gamme de concentration. Pour des systèmes plus complexes, la variation de  $\chi_{ip}$  peut être bien plus importante.

Il est alors possible d'utiliser :

- un paramètre  $\chi_{ip}$  variable avec la concentration [26],
- un modèle semi-empirique, comme le modèle ENSIC [45] qui a une très bonne capacité d'ajustement avec seulement deux paramètres constants,
- une équation d'état (Sanchez-Lacombe [6], NLFT [75],...).

### 3.4.1 Sorption de plusieurs composés

Jusqu'à présent, nous avons considéré la sorption d'un unique pénétrant dans un polymère. Pourtant une séparation par membrane implique forcément la sorption de deux, voire plusieurs pénétrants dans le polymère. Il n'est pas possible de négliger *a priori* les interactions de sorption entre les pénétrants.

Les quelques modèles de sorption multi-composants présentent l'avantage d'utiliser des paramètres binaires, ce qui permet de prédire les isothermes ternaires et supérieures.

Le modèle UNIQUAC d'Abrams et Prausnitz [3] a donné des résultats satisfaisants dans le cas de mélanges de composés apolaires [44] et pour des mélanges polaires dans des polymères hydrophiles [64]. Néanmoins, la complexité mathématique de ce modèle, ainsi que le nombre de paramètres qu'il nécessite <sup>125</sup>, conduisent à privilégier une approche plus simple lorsque cela est possible.

<sup>124</sup>i.e. composé apolaire dans un élastomère apolaire.

<sup>125</sup>i.e. deux paramètres structuraux par composé du système et deux paramètres de type interaction par couple.

La méthode la plus courante reste la théorie de Flory-Huggins, étendue à deux solvants dans un polymère [145]. Cette formulation ternaire conduit au système d'équations non-linéaires suivant :

$$\begin{aligned} \ln a_1 &= \ln \Phi_1 + (1 - \Phi_1) - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \Phi_2 - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_p} \Phi_p + [(\chi_{12} \Phi_2 + \chi_{1p} \Phi_p)(\Phi_2 + \Phi_p)] - \chi_{2p} \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \Phi_2 \Phi_p \\ \ln a_2 &= \ln \Phi_2 + (1 - \Phi_2) - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \Phi_1 - \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_p} \Phi_p + \left[ (\chi_{12} \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \Phi_1 + \chi_{2p} \Phi_p)(\Phi_1 + \Phi_p) \right] - \chi_{1p} \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \Phi_1 \Phi_p \\ &\Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_p = 1 \end{aligned}$$

Pour utiliser un tel modèle, il faut connaître les volumes molaires des deux solvants <sup>126</sup> et déterminer les paramètres d'interaction binaire  $\chi_{1p}$ ,  $\chi_{2p}$  et  $\chi_{12}$  <sup>127</sup>.

Ce modèle bien connu a été testé sur la sorption de mélanges ternaires solvants-silicone par Favre et al. [46]. Il prédit correctement les isothermes de sorption de mélange de bons solvants. Son utilisation pour le transport membranaire s'est limitée à la prédiction des flux de pervaporation [101, 123].

Bien que la théorie ne soit rigoureuse qu'avec des  $\chi$  constants, l'extrapolation à des paramètres d'interaction variable est courante. Dans le cadre de notre étude, nous utilisons par exemple la loi suivante :  $\chi_{ip} = \chi_{ip}^* + \lambda_{ip}(1 - \Phi_i)^{\sigma_{ip}}$  (voir chapitre 2.3.2).

Remarquons, à ce point de l'exposé, qu'il est possible de déterminer explicitement la dérivée partielle de l'activité d'un pénétrant par rapport à sa propre concentration <sup>128</sup> :

$$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \Phi_1} \right)_{T,P,\Phi_2} = \frac{1}{\Phi_1} - 1 - 2\chi_{1p}(1 - \Phi_1) + \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_p} + \Phi_2 \left( \chi_{1p} - \chi_{12} + \chi_{2p} \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \right) \quad (3.45)$$

mais aussi par rapport à la concentration de l'autre pénétrant <sup>129</sup> :

$$\left( \frac{\partial \ln a_1}{\partial \Phi_2} \right)_{T,P,\Phi_1} = (\chi_{12} - \chi_{1p})(1 - \Phi_1) + \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_p} - \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2}(1 + \chi_{2p}(1 - \Phi_1 - 2\Phi_2)) \quad (3.46)$$

Ces expressions seront utilisées pour calculer rigoureusement le gradient de potentiel chimique de chaque pénétrant.

<sup>126</sup>  $\bar{V}_p$  peut être estimé très supérieur aux volumes molaires des pénétrants.

<sup>127</sup> La résolution numérique d'un tel système est parfois délicate.

<sup>128</sup> si la loi de variation est utilisée pour décrire  $\chi_{1p}$  et  $\chi_{2p}$ , il faut ajouter à cette expression :

$$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \Phi_2 \lambda_{2p} (1 - \Phi_2)^{\sigma_{2p}} - \alpha_{1p} (1 - \Phi_1)^{\sigma_{1p}} ((1 - \Phi_1) + (1 + \sigma_{1p})(1 - \Phi_1 - \Phi_2))$$

<sup>129</sup> cette fois, il faut ajouter à l'expression :

$$\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} \lambda_{2p} (1 - \Phi_2)^{\sigma_{2p}} (\Phi_2 + (1 - \Phi_1 - \Phi_2)(\Phi_2 \sigma_{2p} / (1 - \Phi_2) - 1)) - \alpha_{1p} (1 - \Phi_1)^{1 + \sigma_{1p}}$$

### 3.4.2 Sorption de plusieurs gaz et d'une seule vapeur

Si *un seul* des pénétrants se solubilise de façon importante, on peut faire l'hypothèse que sa sorption n'est pas modifiée par la présence des autres pénétrants. Cela se traduit mathématiquement par :  $\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \Phi_i}\right)_{T,P,\Phi_B} d\Phi_i \approx 0$  ( $\forall i, \Phi_i \approx 0$ ).

Dans le cas d'un mélange ternaire 'gaz A + vapeur B + polymère', le modèle de Flory-Huggins ternaire valide cette assertion. En effet, puisque la fraction volumique de A est négligeable, l'expression ternaire 3.45 caractérisant l'activité de la vapeur se réduit à l'expression binaire 2.10.

Pour ce qui est du gaz, l'expression 3.45 devient :

$$\ln a_A = \ln \Phi_A + 1 + \chi_{Ap} + \Phi_B \left[ \chi_{AB} - \chi_{Ap} - \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} (1 + \chi_{Bp}(1 - \Phi_B)) \right] \quad (3.47)$$

Etant donné que  $\Phi_B$  peut être calculé aisément avec l'expression binaire 2.10, il est facile de calculer  $\Phi_A$ . Cette simplification est très importante car la résolution du système d'équations 3.45 est souvent très délicate.

L'inconvénient d'un tel modèle réside dans l'incertitude sur le volume molaire *liquide*  $\bar{V}_A$  du gaz permanent et sur sa pression de vapeur saturante *hypothétique* nécessaire au calcul de son activité. Heureusement, les erreurs sur ces deux paramètres ont une faible influence sur la prédiction des isothermes ternaires à partir de l'ajustement des mesures binaires.

Comme le gaz se solubilise très peu dans le polymère, sa solubilité est bien représentée par une loi de Henry. Il en va de même de sa solubilité dans nombre de liquides. Il semble donc naturel que sa solubilité dans un mélange solvant B + polymère p soit bien représentée par l'interpolation linéaire suivante :

$$\frac{C_A}{f_A} = \frac{1}{\bar{V}_A} \frac{\Phi_A}{f_A} = \Phi_p S_{Ap} + \Phi_B S_{AB} = S_{Ap} + \Phi_B (S_{AB} - S_{Ap}) \quad (3.48)$$

$f_A$  est la fugacité du gaz, qui est en général très proche de sa pression partielle. Le coefficient de sorption  $S_{Ap}$  est mesuré par la méthode du temps retard et  $S_{AB}$  est tabulé pour de nombreux couples gaz-liquide.

Ce modèle est en fait un cas limite du modèle ENSIC multicomposants [45].

Il convient de vérifier si cette interpolation des lois de Henry est une approximation justifiée ou non. Pour ce faire, on peut comparer ses prédictions avec celles de la loi de Flory-Huggins ternaire (voir figure 3.11). Dans le cas hydrogène-propane-silicone, la loi de Henry pseudo-binaire sous-estime la concentration à fugacité égale. Cependant, l'écart reste inférieur à 5% même pour de fortes pressions d'hydrogène, et pour une fraction volumique de propane de l'ordre de 40% (ce qui représente une activité de l'ordre de 0,9, rarement rencontrée dans un procédé membranaire).

Ainsi l'approximation de Henry pseudo-binaire semble justifiée.

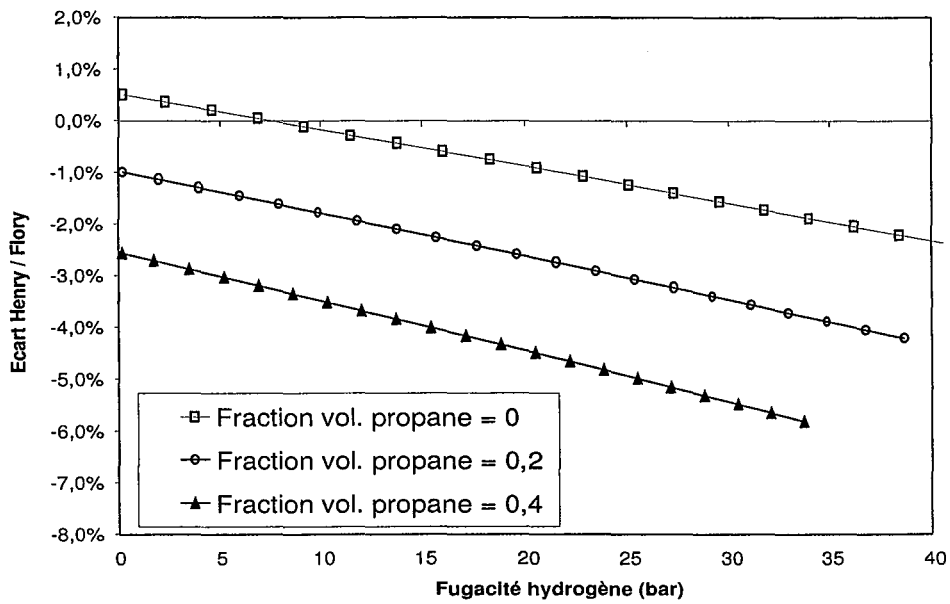


FIG. 3.11 – Ecart entre la loi de Henry pseudo-binaire et la loi de Flory-Huggins ternaire pour le système hydrogène-propane-silicone



## 3.5 Conclusions

Avant toute chose, force est de constater qu'il existe une grande confusion dans la littérature scientifique sur la définition des lois de transport. Au delà des aspects les plus fondamentaux qui restent parfois mal élucidés, le problème vient aussi du grand nombre de coefficients de diffusion qui peuvent être définis et qui n'ont pas de notations universellement utilisées.

Mis à part cette difficulté, le formalisme de Fick semble le plus facile à appréhender pour les systèmes binaires. Il est néanmoins nécessaire de considérer la véritable force motrice i.e. le gradient de potentiel chimique, qui peut être significativement différent du gradient de concentration. Pour les systèmes ternaires et supérieurs, le calcul rigoureux de ce gradient de potentiel chimique est rarement réalisé, ce qui pourrait entraîner des erreurs importantes.

Bien que l'hypothèse soit très répandue, il semble qu'il ne soit pas correct de négliger *a priori* le terme convectif lors de la perméation dans des membranes denses. En effet, quelle que soit la définition de la vitesse moyenne de convection, celle-ci n'est pas nulle par rapport au référentiel fixe que constitue la membrane. La 'convection' peut alors être significative, même si la fraction volumique de pénétrant n'est pas très importante. Il semble important de rappeler que le phénomène convectif n'est pas fondamentalement différent du phénomène diffusif. Il correspond simplement :

- à l'absence de friction entre les molécules d'un composé  $i$ , car elles se déplacent à la même vitesse,
- à des frictions avec d'autres pénétrants, qui ont des vitesses différentes du polymère.

Le phénomène de diffusion est indépendant du *référentiel* choisi. Cependant, le choix du mode de *description* n'est pas sans conséquence. Il existe trois descriptions classiques des interactions entre les molécules. Pour les mélanges 'solvant(s)-polymère', la description molaire peut conduire à la définition de coefficients de diffusion extrêmement dépendants de la concentration ; elle est donc très éloignée d'une modélisation linéaire de la diffusion. A défaut d'être la fraction molaire, est-ce la fraction massique ou la fraction volumique qui représente la distribution de probabilité de collisions ? Sans doute ni l'une ni l'autre car la réalité est vraisemblablement plus complexe. Cependant une confrontation entre ces deux descriptions pourrait apporter un éclairage nouveau et susciter des développements théoriques intéressants. Etant donné que le système étudié ici comporte des composés de densité très différente, nous avons l'opportunité de comparer les deux descriptions dans des conditions présentant le pouvoir discriminant le plus marqué. Notre étude pourrait donc éventuellement lever cette ambiguïté.

Quelle que soit la description adéquate, la modélisation du transport multi-pénétrants avec les modèles complets de Fick ou de Maxwell-Stefan ne semble pas viable. En effet, les nombreux coefficients de diffusion à définir ne sont pas constants. Il est donc nécessaire de

simplifier les équations. L'hypothèse n°1 <sup>130</sup> semble acceptable pour des composés ayant de faibles interactions. L'équation différentielle de transport est alors <sup>131</sup> :

$$D_{ii}^{\Phi} \Phi_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = -\bar{V}_i N_i + \Phi_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k \quad (3.49)$$

Cette expression est rigoureusement identique à celle de Fick généralisé sans diffusivités croisées.

Cependant l'utilisation pratique d'une telle équation nécessite la prédiction de la diffusivité thermodynamique et de l'équilibre de sorption en fonction de la composition locale du milieu.

Dans un élastomère, la nouvelle formulation de la théorie du volume libre que nous proposons pourrait permettre de modéliser la diffusion de multiples pénétrants. Encore faut-il disposer d'une relation correcte entre la diffusivité traceur  $D_i$  et la diffusivité thermodynamique *dans le domaine de concentration étudié*.

Pour ce qui est de la sorption, le modèle de Flory-Huggins ternaire semble convenir pour nos pénétrants apolaires dans le silicone. Pour des systèmes moins idéaux, la méthode UNIQUAC serait envisageable malgré sa lourdeur d'utilisation.

De manière anecdotique mais importante, notre formulation de la théorie du volume libre semble apporter des bases théoriques à la relation empirique de Vignes utilisée pour la prédiction des diffusivités dans les liquides.

Sur la base des considérations fondamentales d'équilibre et de transport développées dans ce chapitre, il est maintenant possible de formuler et d'évaluer un modèle de perméation de plusieurs pénétrants dans un élastomère. Celui-ci prendra en compte :

- l'*interdépendance diffusionnelle* due à :
  - l'augmentation de volume libre par solvatation des chaînes polymères,
  - la diminution de ce volume libre par compression hydrostatique.
- la *synergie de sorption* à travers le calcul rigoureux du gradient de potentiel chimique,
- le *gonflement de la matrice polymère* par les différents pénétrants,
- l'*entraînement convectif* entre les espèces.

<sup>130</sup>Hypothèse n°1 : La force de friction subie par une molécule  $i$  ne dépend pas des interactions particulières avec chacun des composés environnants, mais de son interaction globale avec le milieu.

<sup>131</sup>Pour un composé  $i$  parmi  $n+1$  dans le cadre d'une description volumique.

# Chapitre 4

## Modélisation de l'effet de coperméation

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Simulation d'un module Parfaitement Agité par le modèle de coperméation . . . . .</b>	<b>125</b>
4.1.1	Simulation classique d'un module Parfaitement Agité . . . . .	125
4.1.2	Intégration du modèle de coperméation . . . . .	127
4.1.3	Résolution simplifiée . . . . .	130
4.1.4	Détermination des paramètres du modèle de coperméation . . . . .	134
4.1.5	Discussion sur les systèmes 'gaz-vapeur-élastomère' . . . . .	135
<b>4.2</b>	<b>Confrontation aux résultats expérimentaux . . . . .</b>	<b>138</b>
4.2.1	Calcul des paramètres de sorption et de diffusion . . . . .	138
4.2.2	Validation du modèle et choix de la description . . . . .	143
4.2.3	Etude paramétrique . . . . .	146
4.2.4	Conclusions . . . . .	155
<b>4.3</b>	<b>Simulation d'un module membranaire industriel . . . . .</b>	<b>158</b>
4.3.1	Etat de l'art . . . . .	158
4.3.2	Intégration du modèle de coperméation . . . . .	161
4.3.3	Modèle classique basé sur les perméabilités . . . . .	165
4.3.4	Comparaison des modèles . . . . .	166

---

Le chapitre précédent avait pour objectif d'exposer et de relier les théories du transport par diffusion. Nous avons également expliqué les simplifications nécessaires des théories multi-composants, et les modèles de sorption et de diffusion dans les élastomères. Ces bases théoriques nous permettent maintenant de formuler un modèle général du transport de plusieurs pénétrants dans un élastomère. L'objectif pratique est de prédire les flux transmembranaires en mélange à partir des mesures réalisées sur les corps purs. Ce modèle de coperméation pourrait être utilisé pour une phase amont gazeuse (perméation de gaz et vapeurs) ou pour une phase liquide (pervaporation).

Dans un premier temps, la simulation d'un module Parfaitement Agité en amont et en aval est envisagée. Cette configuration hydrodynamique idéale permet une résolution simplifiée du modèle de coperméation.

Notre module expérimental de laboratoire se rapprochant d'un module Parfaitement Agité à taux de prélèvement nul, il est possible de valider le modèle de coperméation sur nos résultats expérimentaux.

Nous étudions alors l'influence des paramètres opératoires et des différents phénomènes physiques pris en compte dans le modèle. Cela nous permet d'évaluer de façon critique son originalité et son intérêt scientifique.

L'intérêt pratique de ce nouveau modèle est jugé en intégrant celui-ci dans un programme de simulation de module membranaire industriel. Il est alors possible de comparer les performances prédites par ce modèle avec celles prédites par un modèle basé sur les perméabilités (constantes ou variables).

## 4.1 Simulation d'un module Parfaitement Agité par le modèle de coperméation

Avant d'exposer le modèle de coperméation, il semble important de rappeler la formalisation mathématique nécessaire à la simulation d'un module Parfaitement Agité.

### 4.1.1 Simulation classique d'un module Parfaitement Agité

La configuration hydrodynamique Parfaitement Agité (en amont et en aval) représente bien l'hydrodynamique des modules expérimentaux à faible taux de prélèvement et constitue l'unité élémentaire pour la simulation des modules industriels.

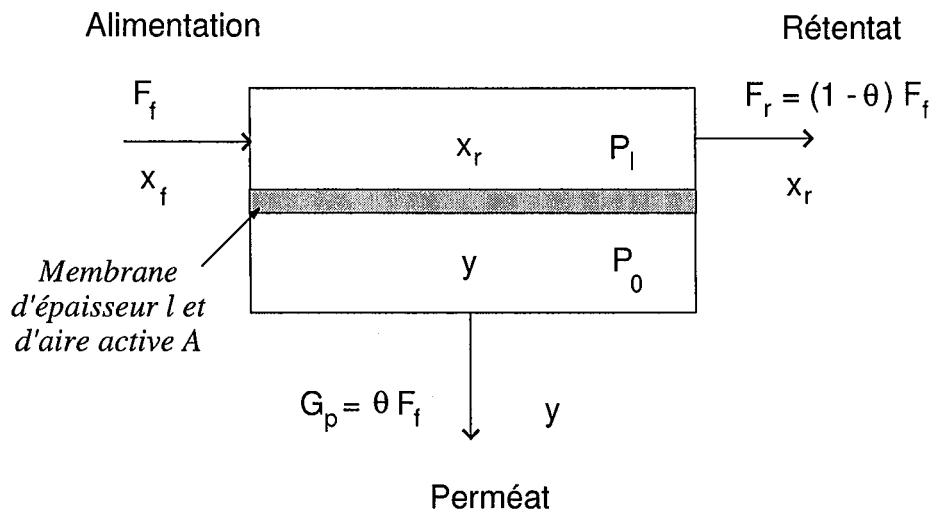


FIG. 4.1 – Configuration du module Parfaitement Agité en amont et en aval

Dans un tel module, les compositions ( $x_r$ ,  $y$ ) et pressions ( $P_l$ ,  $P_0$ ) amont et aval sont considérées uniformes [154]. Le module est supposé isotherme.

Comme illustré sur le graphe 4.1, le flux d'alimentation  $F_f$  et le taux de prélèvement  $\theta$  sont les variables indépendantes du bilan de matière global.

Le bilan de matière sur un composé  $i$  conduit alors à écrire :

$$x_{i,f} = (1 - \theta) x_{i,r} + \theta y_i \quad (4.1)$$

La formalisation mathématique passe par la définition du nombre de variables indépendantes d'un tel système. Soient  $n$  composés dans le mélange à traiter, les variables du système sont :

- les 6 réels  $F_f$ ,  $\theta$ ,  $A$ ,  $l$ ,  $P_l$ ,  $P_0$ ,
- les 3 vecteurs de dimensions  $n-1$ <sup>132</sup> :  $\vec{x}_f$ ,  $\vec{x}_r$  et  $\vec{y}$ .

<sup>132</sup>chaque composition ne nécessite que  $n-1$  fractions molaires pour être définie puisque la somme de ces fractions est égale à 1.

Soient  $3n + 3$  variables. Ces variables sont liées par :

- les  $n-1$  bilans de matière pour les  $3*(n-1)$  fractions molaires indépendantes,
- les  $n$  lois de flux transmembranaire pour chaque pénétrant <sup>133</sup>.

Ainsi, le nombre de variables indépendantes est égal à :  $3n + 3 - (2n - 1) = n + 4$ . Pour deux pénétrants, il y a par exemple 6 variables indépendantes.

Pour la *simulation* d'un module, les variables indépendantes seront les  $n+4$  données suivantes :

1. le flux d'alimentation  $F_f$ ,
2. la pression amont  $P_l$ ,
3. le vecteur composition  $\vec{x}_f$  (de dimension  $n-1$ ),
4. la pression au perméat  $P_0$ ,
5. la surface membranaire  $A$  du module,
6. l'épaisseur de la membrane  $l$ .

Les résultats calculés seront alors le taux de prélèvement  $\theta$ , la composition du perméat  $\vec{y}$  et celle du rétentat  $\vec{x}_r$ .

Nous verrons par la suite qu'il est plus simple de *dimensionner* le module lorsque l'on impose la composition du rétentat que de le *simuler*. Cependant ce choix n'est utilisable en ingénierie que pour un mélange binaire.

La résolution classique d'un module Parfaitement Agité en phase gazeuse utilise la loi de flux transmembranaire basée sur la perméabilité. Nous ne considérons pas ici les perméabilités  $\varphi_i$  comme des variables, mais comme des constantes connues (ou des fonctions de  $x_{i,r}P_l$  par exemple).

Le flux partiel transmembranaire de chaque composé s'écrit :

$$y_i \theta F_f = \frac{\varphi_i}{l} A (x_{i,r} P_l - y_i P_0) \quad (4.2)$$

Etant donné que le flux  $F_f$  est directement proportionnel à l'aire active  $A$  et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane  $l$ , il est possible de définir l'aire normée  $\psi = \frac{A}{F_f l}$  <sup>134</sup>. Le problème à  $3n+3$  variables est alors résolu par l'intermédiaire d'un sous-problème normé à  $3n+1$  variables (dont  $n+2$  variables indépendantes) <sup>135</sup>.

Avec le modèle de perméabilité, l'aire normée  $\psi$  est reliée aux autres variables par :

$$\psi = \frac{A}{F_f l} = \frac{\theta y_1}{\varphi_1 (x_{1,r} P_l - y_1 P_0)} \quad (4.3)$$

<sup>133</sup>Que ce soit le modèle classique basé sur les perméabilités ou le modèle de coperméation que nous avons développé, les  $n$  lois de flux lient les  $n$  flux transmembranaires  $N_i = y_i \theta F_f / A$  aux conditions amont et aval et à l'épaisseur de la membrane  $l$ .

<sup>134</sup> $\psi$  sera imposée dans une simulation et sera recherchée pour un dimensionnement.

<sup>135</sup>En fait, si les perméabilités sont constantes, le rapport des pressions totales et la sélectivité idéale  $\alpha_{ij}^*$  peuvent être utilisés pour réduire encore le nombre de variables du problème normé.

Pour 2 pénétrants, le système de deux équations peut être réarrangé pour exprimer la relation entre  $x_{1,r} = 1 - x_{2,r}$  et  $y_1 = 1 - y_2$  :

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \frac{x_{1,r}P_l - y_1P_0}{(1 - x_{1,r})P_l - (1 - y_1)P_0} \quad (4.4)$$

La résolution du problème de *dimensionnement* est alors très simple. Si la composition du rétentat est imposée par exemple <sup>136</sup>, la composition du perméat  $y_1$  est calculée par l'équation 4.4 et le taux de prélèvement  $\theta$  par le bilan matière sur 1 (équation 4.1). La relation 4.3 permet de déterminer l'aire normée  $\psi$ . Le sous problème normé est résolu. Il suffit d'imposer deux paramètres parmi  $F_f$ ,  $A$  et  $l$  pour obtenir le troisième.

Pour le problème de *simulation*, il suffira d'utiliser quelques itérations sur la composition du rétentat afin de retrouver la valeur imposée de  $\psi$ .

Pour de multiples pénétrants, Huckins et Kammermeyer [68], puis Shindo et al. [133], ont proposé des solutions numériques.

#### 4.1.2 Intégration du modèle de coperméation

Pour le modèle de coperméation, nous allons voir qu'une résolution directe n'est pas envisageable. La recherche des solutions passera par un processus itératif.

L'hypothèse n°1 décrite dans la section 3.2.3 peut être utilisée pour exprimer les équations de transport. En effet, l'hypothèse n°2 n'est qu'un cas plus restrictif. Pour alléger l'exposé, seule la description volumique est exposée ci-après. Le modèle massique est en annexe G.

En reprenant l'expression volumique de l'hypothèse n°1 dans le tableau 3.3, le gradient de potentiel chimique du pénétrant  $i$  dans le système 'polymère +  $n$  pénétrants' est modélisé par <sup>137</sup> :

$$D_{ii}^{\Phi} \Phi_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = -\bar{V}_i N_i + \Phi_i \sum_{k=1}^{n+1} \bar{V}_k N_k \quad (4.5)$$

le polymère étant le  $n+1^{eme}$  composé.

Mis à part la relation  $\sum_{k=1}^{n+1} \Phi_k = 1$ , les conditions de transport dans une membrane permettent de simplifier le système ci-dessus :

- le gradient de potentiel chimique est égal au gradient logarithmique unidirectionnel de l'activité chimique :  $\frac{\nabla \mu_i}{RT} = \nabla \ln a_i = \frac{d \ln a_i}{dz}$ ,
- le référentiel fixe d'Hittorf est considéré i.e. le flux de polymère est nul  $N_{n+1} = 0$ .

<sup>136</sup>Un autre problème de dimensionnement consiste à imposer le taux de prélèvement  $\theta$ .

<sup>137</sup>Rappel : cette formulation est strictement équivalente à Fick généralisé avec une seule diffusivité thermodynamique par composé, i.e. quand les termes croisés sont négligés.

En exprimant le gradient de potentiel chimique  $d \ln a_i / dz$  par les gradients de fractions volumiques, l'équation 4.5 devient alors :

$$D_{ii}^{\Phi} \Phi_i \sum_{k=1}^n \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \Phi_k} \right)_{T,P,\Phi_j, j \neq k} \frac{d\Phi_k}{dz} = -\bar{V}_i N_i + \Phi_i \sum_{k=1}^n \bar{V}_k N_k \quad (4.6)$$

Les dérivées partielles du potentiel chimique d'un pénétrant sont des fonctions des concentrations des autres pénétrants. Il faut disposer d'un modèle de sorption tel que ces dérivées puissent être calculées aisément<sup>138</sup>. Désormais, la définition suivante sera utilisée pour alléger les équations :  $\Lambda_{ik} = \Phi_i \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \Phi_k} \right)_{T,P,\Phi_j, j \neq k}$ .

Une des hypothèses importantes - et relativement incertaine pour une membrane expérimentale - est de supposer le gonflement purement anisotrope de celle-ci, qui conduit au changement de variable  $dZ = \Phi_{n+1} dz = \Phi_p dz$  (voir §3.1.3). La variable d'intégration  $Z$  est bornée par l'épaisseur sèche de la membrane  $l$  (ce qui n'était pas le cas pour  $z$ ).

Sous forme matricielle, le système de  $n$  équations différentielles s'écrit donc<sup>139</sup> :

$$\begin{bmatrix} \Lambda_{11} & \dots & \Lambda_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \Lambda_{n1} & \dots & \Lambda_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\Phi_1}{dZ} \\ \vdots \\ \frac{d\Phi_n}{dZ} \end{bmatrix} = \frac{1}{\Phi_p} \begin{bmatrix} \frac{1}{D_{11}^{\Phi}} \\ \vdots \\ \frac{1}{D_{nn}^{\Phi}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -(1 - \Phi_1) & \Phi_1 & \dots & \Phi_1 \\ \Phi_2 & -(1 - \Phi_2) & \dots & \Phi_2 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \Phi_n & \dots & \Phi_n & -(1 - \Phi_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{V}_1 N_1 \\ \vdots \\ \bar{V}_n N_n \end{bmatrix}$$

Les flux transmembranaires spécifiques  $N_i$  (SI :  $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) sont donc liés aux gradients de concentration locaux dans la membrane. Le lien entre ces flux  $N_i$  et le flux de perméat sortant d'une cellule de type Parfaitement Agité est simple :  $N_i = y_i \theta F_f / A$ . Dans le cas général, le calcul de ces variables dépendantes  $N_i$  n'est pas réalisable par une 'simple' inversion de matrice. En effet, les diffusivités  $D_{ii}^{\Phi}$  et les dérivées partielles  $\Lambda_{ik}$  sont des fonctions des fractions volumiques locales  $\Phi_i$ . De manière générale, elles ne sont donc pas constantes et les gradients de fractions volumiques non plus<sup>140</sup>.

Avant d'exposer la méthode de résolution, il est nécessaire de remarquer que, dans le cadre du problème normé (voir section précédente), nous ne connaissons pas *a priori* l'épaisseur de la membrane sèche  $l$ . Par conséquent il est préférable de définir une nouvelle variable d'intégration qui permet de normer les flux spécifiques  $N_i$  (ou plutôt leurs homologues volumiques  $\bar{V}_i N_i$ ) par rapport à l'épaisseur de la membrane [40, 72]. L'un des flux est choisi au hasard pour définir cette variable :  $X = \bar{V}_n N_n Z$ . Les rapports de flux volumiques sont définis également pour alléger l'écriture des équations :  $R_{in} = \frac{\bar{V}_i N_i}{\bar{V}_n N_n}$ . Ces

<sup>138</sup>Nous avons vu que le modèle de Flory-Huggins conduit à des expressions des dérivées partielles explicites.

<sup>139</sup>Remarque :  $\Phi_p = 1 - \sum_{k=1}^n \Phi_k$

<sup>140</sup>L'inversion de la matrice n'est possible que pour le cas particulier des mélanges de pénétrants infiniment dilués (si l'influence de la pression totale sur la diffusivité est négligeable). Cela revient alors au modèle basé sur la perméabilité puisque la fraction volumique aux interfaces est directement proportionnelle à la pression partielle (loi de Henry).



n-1 rapports ainsi que le flux normé  $N_n l$  sont dépendants des autres variables définies précédemment :

$$N_n l = y_n \theta / \psi \quad \text{et} \quad R_{in} = \frac{\bar{V}_i y_i}{\bar{V}_n y_n} \quad \forall i \quad (4.7)$$

Ces relations seront différentes pour les configurations hydrodynamiques à écoulement piston en aval (voir section 4.3). C'est la raison pour laquelle il est préférable de conserver ces variables intermédiaires.

Le système d'équations différentielles devient alors :

$$\begin{bmatrix} \Lambda_{11} & \dots & \Lambda_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ \vdots & & \vdots \\ \Lambda_{n1} & \dots & \Lambda_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{d\Phi_1}{dX} \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{d\Phi_n}{dX} \end{bmatrix} = \frac{1}{\Phi_p} \begin{bmatrix} \frac{1}{D_{11}^\Phi} \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{1}{D_{nn}^\Phi} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -(1-\Phi_1) & \Phi_1 & \dots & \Phi_1 \\ \Phi_2 & -(1-\Phi_2) & \dots & \Phi_2 \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ \Phi_n & \dots & \Phi_n & -(1-\Phi_n) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R_{1n} \\ R_{2n} \\ \vdots \\ R_{nn} \end{bmatrix}$$

avec  $R_{nn} = 1$ .

Pour résoudre ce problème normé, il est nécessaire d'intégrer numériquement les fractions volumiques entre l'amont et l'aval de la membrane. Dans le cas général, ce calcul ne peut être réalisé sans les n-1 rapports  $R_{in}$  et le flux normé  $N_n l$ . Si l'on doit réaliser n hypothèses pour ces variables, le système normé est alors complètement défini car les n-1 bilans matières nous permettent de déterminer toutes les variables inconnues (2n-1 au total). Pour un problème de simulation ( $\psi$  connu), on pourra par exemple supposer le taux de prélèvement  $\theta$  et la composition du perméat  $\vec{y}$ . Les n-1 bilans de matière serviront alors à déterminer la composition du rétentat  $\vec{x}_r$ . Pour un problème de dimensionnement ( $\psi$  inconnu) avec un mélange *binnaire*, nous verrons par la suite qu'il est possible de se limiter à une seule hypothèse au lieu de n=2.

Si les compositions amont et aval sont supposées connues, il est possible de calculer les activités correspondantes par un modèle approprié <sup>141</sup> (les pressions et température étant des données du problème).

La loi de sorption adoptée permet alors de déterminer les fractions volumiques aux interfaces  $\Phi_{i,l}$  et  $\Phi_{i,0}$ .

Les rapports  $R_{in}$  ainsi que le flux normé  $N_n l$  sont calculés par les relations 4.7.

Il est alors possible d'intégrer numériquement les n équations simultanément entre  $X = 0$ ;  $\Phi_i = \Phi_{i,0} \quad \forall i$  et  $X = \bar{V}_n N_n l$ . Cette intégration par une méthode classique comme Simpson impose néanmoins d'inverser la matrice  $\Lambda$  numériquement à chaque fois que les fractions volumiques sont différentes. Cette inversion numérique peut être réalisée par une méthode LU.

<sup>141</sup>En phase gazeuse, de nombreuses équations d'état sont utilisables (Peng-Robinson, Soave-Redlich-Kwong, Lee-Erbar-Edminster,...)

En phase liquide, des équations d'état cubiques sont envisageables, mais la méthode la plus répandue consiste à calculer les coefficients d'activité (Margules, van Laar, Wilson, NRTL, UNIQUAC,...)

L'intégration numérique permet de calculer les fractions volumiques en amont  $\Phi_{i,l}$ <sup>142</sup>. Si les valeurs calculées par intégration sont trop éloignées des valeurs hypothétiques (liées aux  $x_{i,r}$ ), cela signifie que les n hypothèses ne sont pas correctes : il faut les réévaluer. Cette recherche pourrait être optimisée par une méthode de Newton-Raphson, qui accélérerait la convergence de ce processus itératif.

Cette méthode que nous proposons nécessite de nombreux calculs et pourrait conduire à des programmes assez lents<sup>143</sup>.

L'inversion numérique de la matrice  $\Lambda$  peut être évitée si l'on parvient à l'inverser formellement. La méthode de Cramer peut être employée. Cela permet d'aboutir à l'expression suivante pour une des n fractions volumiques :

$$\frac{d\Phi_j}{dX} = \frac{1}{|\Lambda| \Phi_p \prod_{k=1}^n D_{kk}^\Phi} \sum_{i=1}^n \left[ \prod_{k=1, k \neq i}^n D_{kk}^\Phi A_{ij} \left( -R_{in}(1 - \Phi_i) + \Phi_i \sum_{k=1, k \neq i}^n R_{kn} \right) \right] \quad (4.8)$$

$|\Lambda|$  est le déterminant de la matrice  $\Lambda$  et  $A_{ij}$  est le cofacteur de l'élément  $\Lambda_{ij}$ <sup>144</sup>.

Pour deux pénétrants, le système de deux équations différentielles obtenu est donc le suivant :

$$\frac{d\Phi_1}{dX} = \frac{D_{22}^\Phi \Lambda_{22} (-R_{12}(1 - \Phi_1) + \Phi_1) - D_{11}^\Phi \Lambda_{12} (-(1 - \Phi_2) + \Phi_2 R_{12})}{(\Lambda_{11} \Lambda_{22} - \Lambda_{12} \Lambda_{21})(1 - \Phi_1 - \Phi_2) D_{11}^\Phi D_{22}^\Phi} \quad (4.9)$$

$$\frac{d\Phi_2}{dX} = \frac{-D_{22}^\Phi \Lambda_{21} (-R_{12}(1 - \Phi_1) + \Phi_1) + D_{11}^\Phi \Lambda_{11} (-(1 - \Phi_2) + \Phi_2 R_{12})}{(\Lambda_{11} \Lambda_{22} - \Lambda_{12} \Lambda_{21})(1 - \Phi_1 - \Phi_2) D_{11}^\Phi D_{22}^\Phi} \quad (4.10)$$

L'intégration par la méthode Simpson devient nettement plus rapide. Bien évidemment, lorsque le nombre de pénétrants augmente, la programmation de ces équations peut devenir fastidieuse. Cependant il est rare d'avoir plus d'une dizaine de pénétrants. De toute manière, les lois de sorption comme de diffusion deviennent sans doute très aléatoires pour plus de trois pénétrants (surtout si certains d'entre eux impliquent de forts écarts à l'idéalité).

### 4.1.3 Résolution simplifiée

Nous allons voir que, comme pour la simulation classique d'un module Parfaitement Agité, le fait d'imposer la composition du rétentat  $\vec{x}_r$  facilite beaucoup la résolution de notre modèle de coperméation. De plus, nous verrons à la section 4.3 que la simulation de la configuration contre-courant n'est possible qu'avec la résolution de ce type de problème. Néanmoins cette démarche de *dimensionnement* n'est pas réalisable pour un nombre important de pénétrants. En effet, si l'on impose  $\vec{x}_f$  et  $\vec{x}_r$  soit  $2n-2$  variables, il ne reste que

<sup>142</sup>Remarque : l'intégration peut bien évidemment se réaliser en sens inverse (de l'amont vers l'aval) : cela semble plus logique. Cependant, les fractions volumiques calculées en aval pourrait alors prendre des valeurs négatives, ce qui est toujours gênant.

<sup>143</sup>Le programme sera tout particulièrement lent, lorsque la résolution d'une cellule Parfaitement Agitée devra être réalisée plusieurs centaines de fois pour simuler un module industriel (voir §4.3).

<sup>144</sup> $A_{ij} = (-1)^{i+j} M_{ij}$ ,  $M_{ij}$  étant le mineur de l'élément  $\Lambda_{ij}$ , i.e. le déterminant de la matrice  $\Lambda$  sans sa  $i^{\text{ème}}$  ligne et sa  $j^{\text{ème}}$  colonne.

$n+2-(2n-2)=-n+4$  variables à imposer dans le problème normé. Ce problème devient donc surdéterminé dès que le nombre de composés est supérieur à 4. De fait, le dimensionnement est limité au mélange binaire car il est peu réaliste pour les mélanges supérieurs. Pour un mélange ternaire, on ne peut imposer qu'une variable : la pression amont ou la pression aval. Cela peut éventuellement présenter un intérêt pour calculer les conditions de pression nécessaires pour obtenir une composition bien particulière. Mais cette problématique est très rare en ingénierie <sup>145</sup>. Par conséquent, nous nous limiterons au cas de deux pénétrants dans ce qui suit.

Le fait d'imposer la composition du rétentat permet une simulation plus rapide et stable. En effet, contrairement au problème de simulation, il n'est pas nécessaire de recalculer les activités des pénétrants en amont et leur fraction volumique  $\Phi_{i,l}$  <sup>146</sup> à chaque itération sur les variables hypothétiques.

Mais l'avantage principal de ce problème de dimensionnement réside dans la possibilité de ne réaliser qu'une seule hypothèse au lieu de  $n=2$ . De fait, il suffit de supposer la valeur de la composition en aval  $y_1 = 1 - y_2$  pour calculer :

- le taux de prélèvement  $\theta$  par le bilan matière 4.1,
- les activités et fractions volumiques en aval,
- le ratio  $R_{12}$  par l'équation 4.7.

Néanmoins cela ne permet pas de calculer directement une valeur de  $\psi$  ou de  $N_2 l$ . Il nous manque apparemment une hypothèse pour pouvoir intégrer les deux équations différentielles... Cependant, si la variable  $X = \bar{V}_2 N_2 Z$  n'apparaît plus dans le système d'équations différentielles, il n'est plus nécessaire de la borner par  $\bar{V}_2 N_2 l$ .

Il est possible de s'affranchir de la variable  $X$  en divisant l'équation  $d\Phi_1/dX$  par l'équation  $d\Phi_2/dX$  <sup>147</sup>. On obtient alors une équation différentielle ordinaire qui peut être intégrée entre  $\Phi_{2,0}$  et  $\Phi_{2,l}$  par une méthode numérique comme Runge-Kutta.

$$\frac{d\Phi_1}{d\Phi_2} = \frac{D_{22}^{\Phi} \Lambda_{22} (-R_{12}(1 - \Phi_1) + \Phi_1) - D_{11}^{\Phi} \Lambda_{12} (-(1 - \Phi_2) + \Phi_2 R_{12})}{-D_{22}^{\Phi} \Lambda_{21} (-R_{12}(1 - \Phi_1) + \Phi_1) + D_{11}^{\Phi} \Lambda_{11} (-(1 - \Phi_2) + \Phi_2 R_{12})} \quad (4.11)$$

La comparaison de la fraction volumique  $\Phi_{1,l}$  ainsi intégrée avec son homologue hypothétique permet de vérifier l'hypothèse sur la composition en aval  $y_1$  et de la réévaluer. Cela permet donc d'établir la relation entre  $\Phi_1$  et  $\Phi_2$  (profil de concentration relatif). L'équation  $dX/d\Phi_2$  peut alors être intégrée entre  $\Phi_{2,0}$  et  $\Phi_{2,l}$ . Le flux normé  $N_2 l$  est ainsi déterminé. Le ratio  $R_{12}$  permet de calculer  $N_1 l$ ; l'aire normée  $\psi$  est calculée par l'équation 4.7.

*Le problème normé est donc résolu avec seulement une hypothèse au lieu de deux.*

Cette méthode de résolution, schématisée sur la figure 4.2, est dérivée de celle utilisée par Doong [40]. La principale différence avec cette étude est liée à la complexité de notre

<sup>145</sup>En outre, sa mise en oeuvre est certainement complexe.

<sup>146</sup>Dans le cas de Flory-Huggins ternaire, ce calcul nécessite la résolution d'un système d'équations non linéaires.

<sup>147</sup>Encore faut-il que les expressions formelles des dérivées aient été établies : l'intérêt de l'inversion formelle de la matrice  $\Lambda$  par la méthode de Cramer prend tout son sens.

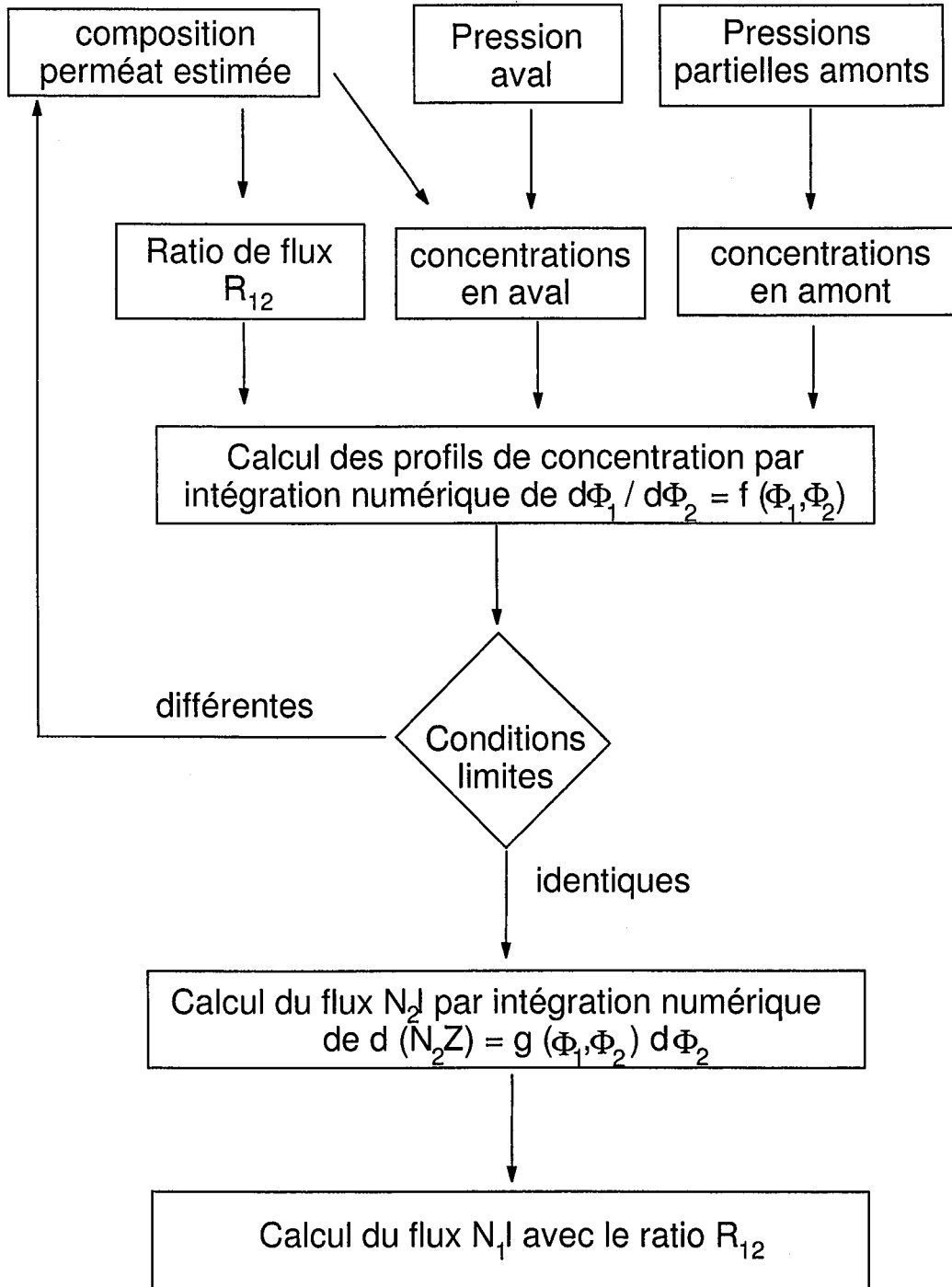


FIG. 4.2 – Schéma de résolution

modèle. Doong suppose par exemple que le gradient d'activité d'un composé ne dépend que de sa propre concentration ce qui simplifie beaucoup le calcul des expression  $d\Phi_i/dX$ . En outre, il n'envisage que le gonflement isotrope et la description massique <sup>148</sup>.

Ce dimensionnement des modules Parfaitement Agités est utilisable également pour la simulation des modules expérimentaux.

Dans un module réel, il est difficile de maîtriser parfaitement l'hydrodynamique. Pour un module expérimental, ceci est particulièrement vrai en amont <sup>149</sup>. Par conséquent, il est préférable de balayer l'amont avec un large débit d'alimentation pour s'assurer de la quasi-constance de la composition amont. Le taux de prélèvement est alors très faible.

La simulation de ce module Parfaitement Agité est bien entendu réalisable par la méthode exposée à la section précédente qui utilise  $n$  hypothèses pour  $n$  pénétrants. Néanmoins la résolution simplifiée exposée ci-dessus est utilisable si l'on fait l'approximation que le taux de prélèvement est nul : il ne faut alors supposer que  $n-1$  hypothèses.

Cette approximation est très particulière car elle impliquerait que le flux du perméat soit nul ! Cette contradiction apparente n'est en réalité pas significative. Il faut simplement renoncer à établir un bilan matière sur le module.

Le problème à résoudre est donc assez différent car certaines variables n'ont plus de signification :

- le taux de prélèvement  $\theta$ ,
- la composition du flux d'alimentation  $\vec{x}_f$  (qui est égale à la composition du rétentat  $\vec{x}_r$ )
- et le flux d'alimentation  $F_f$ .

Pour le problème normé, c'est la variable  $\psi$  qui disparaît puisque elle est définie par rapport à  $F_f$ . Par contre, le flux transmembranaire normé  $N_n l$  devient une variable à part entière.

Cette configuration à taux de prélèvement nul est schématisée sur la figure 4.3.

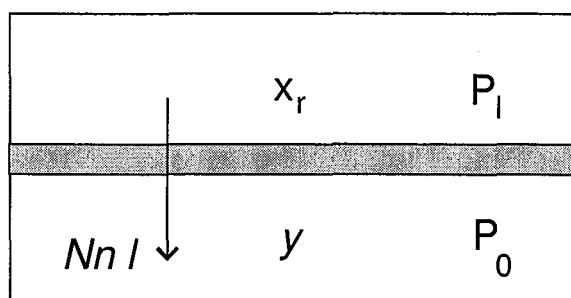


FIG. 4.3 – Configuration du module à taux de prélèvement nul

Globalement, le nouveau problème normé a  $2n+1$  variables liées par les  $n$  équations de flux transmembranaires, soit  $n+1$  variables indépendantes. Celles-ci seront la compo-

<sup>148</sup>Enfin, une erreur s'est insérée dans l'équation de flux employée.

<sup>149</sup>En aval, une pression suffisamment faible permet de considérer la composition uniforme.

sition amont  $\vec{x}_r$  et les pressions amont et aval. Les solutions du problème normé seront la composition du perméat  $\vec{y}$  et le flux normé  $N_n l$ .

Contrairement au dimensionnement des modules Parfaitement Agités, ce problème de simulation à taux de prélèvement nul ne peut pas être surdéterminé quand le nombre de pénétrants augmente.

La méthode de résolution de ce problème est par contre strictement identique. Il faut simplement réaliser  $n-1$  hypothèses pour la composition du perméat. L'intégration simultanée des  $n-1$  équations différentielles  $d\Phi_i/d\Phi_n$  permet de vérifier ces hypothèses et de chercher la solution exacte. Le flux  $N_n l$  est alors déterminé par intégration de  $dX/d\Phi_n$ .

En connaissant par ailleurs l'aire membranaire  $A$  et l'épaisseur de la membrane  $l$ , le flux de perméat peut être calculé par :  $G_p = N_n l A / (y_n l)$ .

#### 4.1.4 Détermination des paramètres du modèle de coperméation

Ce modèle de coperméation ne peut être purement prédictif à l'heure actuelle. En effet, il n'existe pas encore de théories qui soient capables de prédire précisément la sorption et la diffusion à partir des seules constantes physico-chimiques des pénétrants et du polymère.

L'utilisation de ce modèle nécessite donc des données tabulées <sup>150</sup>, mais aussi des mesures sur les pénétrants purs et une exploitation appropriée.

Pour les *vapeurs*, la méthode à suivre est la suivante :

1. mesurer par gravimétrie l'isotherme de sorption de la vapeur  $\Phi_B = g(f_B)$  et l'ajuster par une loi semi-empirique ou par une loi théorique qui permet l'extrapolation à plusieurs pénétrants <sup>151</sup>,
2. déterminer la diffusivité fickienne locale  $D_{im}^\Phi$  (ou  $D_{im}^\omega$ ) en fonction de la fraction volumique  $\Phi_i$  par des mesures de perméation ou par gravimétrie (voir chapitre 2),
3. calculer la diffusivité traceur  $D_B$  par l'expression adéquate dans le domaine de concentration considéré (voir §3.3.1),
4. ajuster  $D_B$  par la théorie du volume libre pour obtenir  $D_B^\infty$ . Cela nécessite de connaître certains paramètres *ab initio* <sup>152</sup>. Si l'ajustement n'est pas parfait, il est possible de modifier les paramètres  $M_{pj}$  et  $K_{1p}/\gamma_p$ . En effet, ces paramètres sont tabulés pour un polymère qui peut être légèrement différent de celui utilisé.

Pour les *gaz permanents*, la diffusivité  $D_{Ap}^0$  et le coefficient de sorption  $S_{Ap}$  (soit  $\chi_{Ap}$ ) peuvent être déterminés en une seule mesure par la méthode du temps retard (voir

<sup>150</sup> comme les volumes molaires des pénétrants ou certains paramètres de la théorie du volume libre.

<sup>151</sup> Il est nécessaire que les dérivées du potentiel chimique par rapport aux concentrations soient calculables analytiquement. Si ce n'est pas le cas, le calcul numérique de ces dérivées alourdit considérablement le processus de résolution. Des lois de type Flory-Huggins sont donc préférables :  $\ln a_i = f(\Phi_1, \dots, \Phi_{p-1})$ .

<sup>152</sup> Un exemple d'ajustement est donné à la section suivante.

§2.1.1.0). Le volume libre partagé  $\widehat{V}_{f,A}/\gamma_A$  de la théorie du volume libre n'est pas nécessaire car la fraction volumique du gaz permanent est négligeable.  $D_A^\infty$  et  $\bar{V}_A^*$  peuvent être déterminés avec des mesures à différentes températures. Les paramètres d'interaction binaire  $\chi_{AB}$  gaz-liquide sont aisément calculables à partir de données de la littérature. Pour les paramètres du modèle massique, une méthode similaire peut-être employée.

Concernant les relations entre la diffusivité thermodynamique et la diffusivité traceur, la seule relation utilisable dans le cas de plusieurs pénétrants au pouvoir de gonflement non-négligeable est l'égalité :  $\mathbf{D}_{ii}^\Phi = D_i$  (ou  $\mathbf{D}_{ii}^\omega = D_i$ ). En effet, les autres expressions ne sont pas aisément extrapolables à plusieurs pénétrants. Même la relation  $\mathbf{D}_{ii}^\Phi = D_i\Phi_p$  semble douteuse. Prenons l'exemple d'un gaz permanent A dans un polymère p gonflé par une vapeur B. Pour une pression modérée, ce gaz est infiniment dilué donc :

$$\mathbf{D}_{AA}^\Phi \approx D_{Am}^0 \approx D_A \neq \Phi_p D_A \approx (1 - \Phi_B) D_A \quad (4.12)$$

On peut néanmoins utiliser une relation proche et fonctionnelle i.e.  $\mathbf{D}_{ii}^\Phi = D_i(1 - \Phi_i)$ .

#### 4.1.5 Discussion sur les systèmes 'gaz-vapeur-élastomère'

Pour les systèmes 'gaz permanent-vapeur-élastomère' que nous avons étudiés, il est possible de considérer que la diffusivité traceur du gaz permanent est systématiquement égale à sa diffusivité thermodynamique. Pour la vapeur, on pourra utiliser les différentes approximations exposées à la section 3.3.1 :

1. Si le corollaire de l'hypothèse n°1 est choisi,  $\mathbf{D}_{BB}^\Phi = D_B$ ,
2. Avec l'hypothèse n°2,  $\mathbf{D}_{BB}^\Phi = (1 - \Phi_B) D_B$ ,
3. Si l'expression 3.31 de Vrentas avec  $\sigma = 0$  est préférée,

$$\mathbf{D}_{BB}^\Phi = \frac{D_B}{(1 - \Phi_B)(1 + 2\Phi_B)}$$

Dans le cadre du modèle massique, les relations homologues pourront être testées.

Ce type de système pour lequel un seul des pénétrants se solubilise de façon importante permet différentes simplifications par rapport au cas général.

Tout d'abord, le gradient de potentiel chimique de la vapeur ne dépend que de sa propre concentration (voir §3.4.2). Pour ce qui est du gaz de faible solubilité, la théorie de Flory-Huggins ternaire permet de montrer que la dérivée partielle de son activité par rapport à sa propre concentration peut être estimée égale à 1 puisque sa fraction volumique  $\Phi_A$  est très faible :

$$\Lambda_{AA} = \left( \frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln \Phi_A} \right)_{T,P,\Phi_B} = 1 - \Phi_A \left( 1 + 2\chi_{Ap}(1 - \Phi_A) - \Phi_B \left( \chi_{Ap} - \chi_{AB} + \chi_{Bp} \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} \right) \right) \approx 1$$

Par contre, la dérivée partielle de l'activité du gaz par rapport à la fraction volumique de vapeur est :

$$\frac{\Lambda_{AB}}{\Phi_A} = \left( \frac{\partial \ln a_A}{\partial \Phi_B} \right)_{T,P,\Phi_A} = \chi_{AB} - \chi_{Ap} - \frac{\bar{V}_A}{\bar{V}_B} (1 + \chi_{Bp}(1 - 2\Phi_B))$$

Cette dérivée ne peut pas être négligée *a priori* comme on le voit fréquemment dans la littérature. Dans le cas de l'hydrogène et du propane dans le silicone à 20°C, l'hydrogène se solubilise 16,4% en plus dans un mélange silicone (80%) + propane (20%) que dans le silicone pur <sup>153</sup>. Le gradient de concentration du gaz est donc augmentée par la présence de la vapeur à température et pression constante.

Par contre, la dérivée partielle  $\left( \frac{\partial \ln a_A}{\partial \Phi_B} \right)_{T,P,\Phi_A}$  est négative : elle varie entre -0,8 lorsque  $\Phi_B$  tend vers 0 et -0,72 pour  $\Phi_B=0,2$ . Ainsi, le gradient de concentration de la vapeur diminue le gradient d'activité du gaz.

On peut alors se demander si un de ces deux effets antagonistes domine ou s'ils se compensent. Le modèle de Henry pseudo-binaire exposé par la suite permettra de répondre à cette question.

A partir de ces constats, il est possible de réécrire les équations de résolution du modèle général exposées à la section §4.1.3. L'équation 4.11 devient :

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi_A}{d\Phi_B} &= \frac{D_{BB}^\Phi \Lambda_{BB} [-R_{AB}(1 - \Phi_A) + \Phi_A] - D_A \Lambda_{AB} [-(1 - \Phi_B) + \Phi_B R_{AB}]}{D_A [-(1 - \Phi_B) + \Phi_B R_{AB}]} \\ &= \frac{D_{BB}^\Phi}{D_A} \Lambda_{BB} \left[ \frac{-R_{AB}(1 - \Phi_A) + \Phi_A}{-(1 - \Phi_B) + \Phi_B R_{AB}} \right] - \Lambda_{AB} \end{aligned}$$

Pour ce qui est de l'équation permettant le calcul du flux de vapeur B, ces hypothèses permettent d'obtenir une équation particulièrement simple. En effet, si l'on considère également que le gaz permanent ne contribue pas au gonflement de la membrane, l'équation 4.10 devient :

$$d(\bar{V}_B N_B Z) = \frac{D_{BB}^\Phi (1 - \Phi_B) \Lambda_{BB}}{\Phi_B (1 + R_{AB}) - 1} d\Phi_B \quad (4.13)$$

Etant donné que le gaz A ne contribue pas à l'augmentation de volume libre et qu'il n'intervient pas dans les différentes relations possibles entre  $D_{BB}^\Phi$  et  $D_B$ , le flux de vapeur ne dépend de la présence du gaz permanent que par :

- la contribution de celui-ci à la pression totale,
- son éventuel effet d'entraînement convectif.

Ainsi l'équation différentielle ci-dessus ne dépend plus que de la variable  $\Phi_B$  <sup>154</sup>. Par conséquent, l'intégration numérique de 4.13 est plus simple : il n'est pas nécessaire d'utiliser la

<sup>153</sup>cette différence n'augmente que très faiblement avec la fugacité de l'hydrogène : à 100 bars, elle est égale à 17,9%.

<sup>154</sup>la pression totale subie par la membrane est considérée constante sur toute son épaisseur.



relation  $\Phi_A = f(\Phi_B)$ .

Il est possible d'utiliser également une loi de Henry pseudo-binaire pour modéliser la sorption du gaz permanent (voir §3.4.2). Le principal intérêt d'une telle formulation est la simplification suivante :

$$\Phi_A d \ln a_A = d\Phi_A + \Lambda_{AB} d\Phi_B \equiv \bar{V}_A (S_{Ap} + \Phi_B (S_{AB} - S_{Ap})) df_A \quad (4.14)$$

Tout d'abord, cela permet de jauger l'influence du gradient de concentration de B sur le gradient de potentiel chimique de A. Si la solubilité du gaz est identique dans le polymère et le liquide B, le gradient de B n'a pas d'influence.

Dans le cas de l'hydrogène et du propane dans le silicone à 20°C, les paramètres sont les suivants :

- $S_{Ap} = 3,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ,
- $S_{AB} = 7,51 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ .

La différence de solubilité est suffisante pour que l'effet soit notable. Pour une même différence de fugacité, la présence de la vapeur augmente la différence de potentiel chimique du gaz.

Cette simplification permet de réécrire l'équation 4.11 sous une forme intéressante :

$$\frac{df_A}{d\Phi_B} = \frac{D_{BB}^\Phi}{D_A} \Lambda_{BB} \frac{\bar{V}_A (S_{Ap} + \Phi_B (S_{AB} - S_{Ap})) f_A (1 + R_{AB}) - R_{AB}}{\bar{V}_A (S_{Ap} + \Phi_B (S_{AB} - S_{Ap})) (\Phi_B (1 + R_{AB}) - 1)}$$

Il n'est plus nécessaire de calculer les fractions volumiques de gaz en amont et en aval en résolvant l'équation implicite 3.47. Cela pourrait accélérer de façon notable la simulation d'un module membranaire.

Cet exposé permet donc de comprendre l'influence quantitative des différences de sorption entre les pénétrants. Néanmoins, les propositions de simplification des équations ne sont pas utilisées par la suite car notre objectif n'est pas d'optimiser la vitesse de nos codes de calcul. Nous préférons utiliser le modèle de sorption le plus rigoureux possible (en l'occurrence le modèle d'équilibre de Flory-Huggins ternaire).

## 4.2 Confrontation aux résultats expérimentaux

La validation du modèle de coperméation apparaît en fait comme la validation du modèle de transport (hypothèse n°1), mais aussi des modèles de prédiction de la diffusion et de la sorption.

Si l'on voulait valider ces deux sous-modèles séparément, il faudrait :

- mesurer les isothermes de sorption ternaire et les comparer avec les prédictions du modèle de sorption multi-composants considéré,
- mesurer directement les diffusivités traceurs des pénétrants dans les mélanges ternaires et les comparer avec les prédictions de la théorie du volume libre multi-pénétrants.

Dans le cas d'un ternaire gaz-vapeur-polymère, la mesure gravimétrique des isothermes de sorption s'avère imprécise car la masse du gaz sorbée est négligeable devant celle de la vapeur. Pour le cas de deux vapeurs dans un polymère, il est possible d'accéder à la fraction volumique totale de pénétrants en fonction de leurs activités respectives. Par contre, une micro-balance de sorption classique ne peut déterminer la proportion exacte des pénétrants sorbés dans le polymère. Ainsi, nous pourrions éventuellement invalider un modèle de sorption multi-composants, si celui-ci prédit une fraction volumique totale différente de celle mesurée. Néanmoins, il ne serait pas possible de le valider strictement. Pour ce qui est des diffusivités traceurs, leur mesure nécessite des expériences délicates (traceur radioactif) ou des appareillages de haute technologie (RMN spin-echo)[35].

Nous avons donc préféré comparer directement les prédictions de notre modèle de coperméation avec les résultats de perméation de mélange. Si ces prédictions sont correctes, le modèle de transport (hypothèse n°1) et ses sous-modèles de diffusion et de sorption seront validés (dans la limite de nos mesures). Dans le cas contraire, nous ne pourrions savoir avec certitude d'où viennent les écarts. Des expériences complémentaires seront nécessaires.

### 4.2.1 Calcul des paramètres de sorption et de diffusion

La prédiction des résultats expérimentaux nécessite la détermination préalable des paramètres de sorption et de diffusion des trois gaz étudiés (hydrogène, propane, n-butane) dans le silicone RTV615. Nous illustrons dans ce qui suit les instructions de la section 4.1.4.

Outre les données physico-chimiques de l'annexe E, l'utilisation du modèle général nécessite la connaissance des paramètres du modèle de sorption Flory-Huggins ternaire. Pour le propane, comme pour le n-butane, ceux-ci ont été ajustés sur des mesures gravimétriques par des lois de type  $\chi_{ip} = \chi_{ip}^* + \lambda_{ip}(1 - \Phi_B)^{\sigma_{ip}}$  (voir §2.3.2). Pour l'hydrogène, le coefficient de sorption a été déterminé par la méthode du temps retard :  $S_{ip} = 3,64 \cdot 10^{-5}$  mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup> à 20°C. Le paramètre  $\chi_{ip}$  équivalent est calculé par l'expression du cas limite de Flory-Huggins quand la fraction volumique  $\Phi_i$  tend vers 0 :

$$\chi_{ip}^0 = -1 - \ln(S_{ip} f_{sat,i} \bar{V}_i) \quad (4.15)$$

L'application numérique permet de déterminer un paramètre d'interaction égal à 2,02 à 20°C et 1,96 à 25°C. Sur la base d'une activité en phase gazeuse définie comme le rapport de la pression sur la pression de vapeur saturante, ce même paramètre serait égal à 2,21 à 25°C, ce qui est du même ordre que la valeur de Kamiya [73] (2,4 à 25°C).

Pour ce qui est du paramètre d'interaction hydrogène-hydrocarbure, il est possible de le déterminer à partir de données de solubilité [52]. Le coefficient de sorption de l'hydrogène dans le propane à 20°C est  $S_{AB} = 7,51.10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ , soit un paramètre d'interaction  $\chi_{AB} = 1,70$ . Pour l'hydrogène dans le n-butane, le coefficient de sorption est  $S_{AB} = 6,48.10^{-5} \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$  à 25°C soit  $\chi_{AB} = 1,73$ .

En plus de ces données nécessaires à l'estimation de l'activité d'un pénétrant dans le silicone, l'utilisation du modèle de coperméation nécessite la modélisation de la diffusivité thermodynamique (volumique ou massique selon la description adoptée). Comme nous l'avons vu à la section 3.3.1, différentes relations approximatives peuvent être formulées pour relier cette diffusivité thermodynamique à la diffusivité traceur modélisable par la théorie du volume libre. Pour l'hydrogène, la relation est sans équivoque, puisqu'il est justifié de le considérer infiniment dilué dans le polymère :  $D_A = D_{Ap}^0$ . Pour le propane et le n-butane, les multiples diffusivités traceurs calculables à partir des diffusivités de Fick locales sont représentées sur les figures 4.4 et 4.5. Tout comme pour le système benzène - caoutchouc naturel (voir §3.3.1), ces diffusivités divergent lorsque la fraction volumique de pénétrant augmente. En outre, la diffusivité thermodynamique volumique  $D_{ii}^\Phi$  est assez différente de son homologue massique  $D_{ii}^\omega$ , ce qui n'a pas été observé avec les systèmes jusqu'alors étudiés dont les composés ont des densités trop proches.

Chacune de ces diffusivités (censée être égale à la diffusivité traceur) peut être ajustée par régression non-linéaire de notre formulation de la théorie du volume libre :

$$D_i = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^* \left( \frac{\Phi_i}{M_i \bar{V}_i} + \frac{1-\Phi_i}{M_{pj} \bar{V}_p} \right)}{\Phi_i \left( \frac{K_{1i}}{\gamma_i} \frac{K_{2i} - T_{g,i} + T}{\bar{V}_i} - \beta_i P_l \right) + (1 - \Phi_i) \left( \frac{K_{1p}}{\gamma_p} \frac{K_{2p} - T_{g,p} + T}{\bar{V}_p} - \beta_p P_l \right)} \right] \quad (4.16)$$

Le principal paramètre ajustable est la diffusivité extrapolée à température infinie  $D_i^\infty$ , car elle semble assez mal déterminée (voir 3.3.2). Néanmoins le RTV615 réticulé que nous utilisons n'est pas identique au PDMS non-réticulé dont les paramètres sont tabulés dans la littérature. Nous avons donc choisi d'ajuster également la masse molaire de l'unité mobile polymère  $M_{pj}$  et le terme  $\frac{K_{1p}}{\gamma_p}$  de l'expression du volume libre partagé. Si les paramètres ainsi déterminés sont extrêmement différents de ceux de la littérature, nous pourrions raisonnablement douter de la validité de la relation.

Ces trois paramètres sont reportés dans le tableau 4.1 pour les deux systèmes étudiés et pour chaque approximation de la diffusivité traceur. Les valeurs de  $D_i^\infty$  que l'on peut calculer *ab initio*, ainsi que les paramètres tabulés par Hong [66] pour le silicone non-

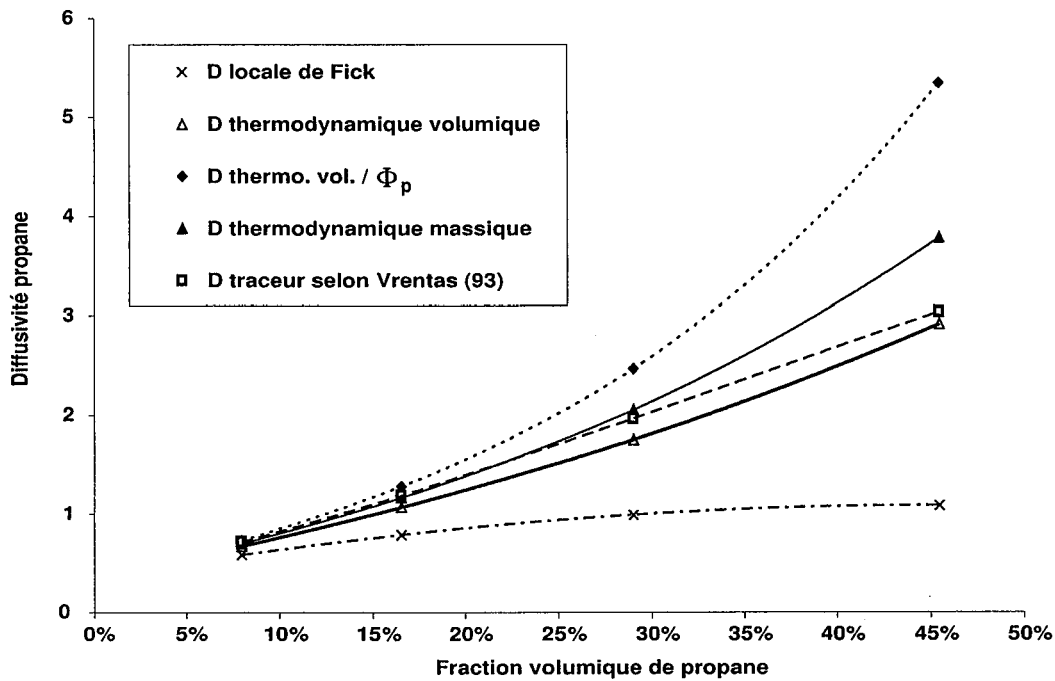


FIG. 4.4 – Diffusivité du propane dans le silicone RTV615 à 20°C ( $\cdot 10^9$  m<sup>2</sup>/s). Les lignes ne sont que des aides visuelles.

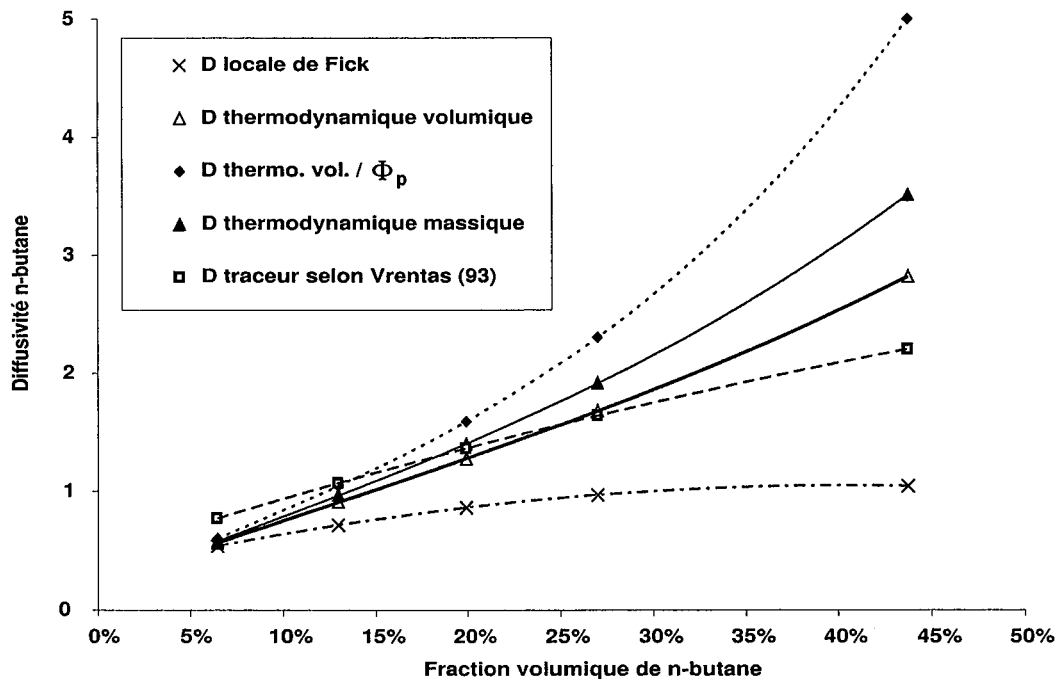


FIG. 4.5 – Diffusivité du n-butane dans le silicone RTV615 à 25°C ( $\cdot 10^9$  m<sup>2</sup>/s). Les lignes ne sont que des aides visuelles.

réticulé<sup>155</sup> sont donnés à titre de comparaison (voir §3.3.2).

	$D_i^\infty * 10^8$ (m <sup>2</sup> /s)		$M_{pj}$ (g/mol)		$\frac{K_{1p}}{\gamma_p} * 10^4$ (cm <sup>3</sup> /(g.K))	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
Tabulé	4,53	3,75	69,6		9,32 (8,70)	
$D_{ii}^\Phi$	3,27	3,88	69,8	92,3	8,54	7,71
$D_{ii}^\omega$	5,72	6,18	53,7	74,7	9,90	8,66
$D_{ii}^\Phi/\Phi_p$	7,58	15,80	55,1	49,6	9,00	11,01
$D_{ii}^\Phi(1 - \Phi_i)(1 + 2\Phi_i)$	2,58	3,19	108,4	135,3	5,67	5,41

TAB. 4.1 – Paramètres ajustables de la théorie du volume libre déterminés pour les systèmes propane + RTV615 et n-butane + RTV615

Idéalement, une même approximation de la diffusivité traceur aurait dû conduire à des paramètres du polymère identiques, qu'ils soient déterminés avec le propane ou le n-butane. On constate que cette nécessité théorique n'est pas vérifiée. Les erreurs expérimentales, tout comme les imperfections des approximations pourraient expliquer les différences observées. La détermination directe de la diffusivité traceur serait évidemment utile pour éclaircir ce point délicat.

Au delà de cette considération théorique, les valeurs des paramètres du polymère calculés à partir des diffusivités thermodynamiques volumiques et massiques sont relativement proches des valeurs tabulées. Les diffusivités  $D_i^\infty$  correspondantes sont assez différentes des valeurs tabulées, mais restent du même ordre de grandeur. Il n'en est pas de même pour les deux autres approximations de la diffusivité traceur. Pour la définition de l'hypothèse n°2 ( $D_i = D_{ii}^\Phi/\Phi_p$ ), la diffusivité  $D_i^\infty$  du n-butane tout comme le paramètre  $\frac{K_{1p}}{\gamma_p}$  sont très élevés. Pour ce qui est de la relation de Vrentas [152] que nous avons simplifiée ( $D_i = D_{ii}^\Phi(1 - \Phi_i)(1 + 2\Phi_i)$ ), les paramètres obtenus pour le polymère sont très différents des valeurs tabulées. Nous pouvons donc douter de la validité de ces deux relations.

Après avoir ajusté certains paramètres de la théorie du volume libre sur nos mesures de diffusivité des hydrocarbures, il nous reste à déterminer les paramètres  $D_i^\infty$  et  $\bar{V}_i^*$  pour l'hydrogène. Seuls ces deux paramètres sont nécessaires puisque la contribution de ce gaz permanent à l'augmentation de volume libre est négligeable<sup>156</sup>. L'équation 4.16 se simplifie donc sous la forme :

$$D_i = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^*}{M_{pj} \left( \frac{K_{1p}}{\gamma_p} (K_{2p} - T_{g,p} + T) - \hat{V}_p \beta_p P_l \right)} \right] \quad (4.17)$$

<sup>155</sup>La valeur de  $\frac{K_{1p}}{\gamma_p}$  entre parenthèses est calculé en prenant en compte la différence de densité entre les PDMS non réticulé et le RTV615 étudié.

<sup>156</sup>En effet, la fraction volumique (ou massique) d'un gaz permanent dans un liquide est négligeable, puisque sa solubilité est très faible.

Comme nous l'avons expliqué auparavant, les paramètres  $D_i^\infty$  et  $\bar{V}_i^*$  peuvent être ajustés sur des mesures de diffusivité à des températures différentes. Si la pression de mesure est suffisamment faible (moins de quelques bars), la compressibilité du polymère peut être négligée. La version logarithmique de l'expression 4.17 est alors :

$$\ln D_i = \ln D_i^\infty - \frac{\bar{V}_i^*}{M_{pj} \frac{K_{1p}}{\gamma_p}} \frac{1}{K_{2p} - T_{g,p} + T} \quad (4.18)$$

$\ln D_i^\infty$  et  $\frac{\bar{V}_i^*}{M_{pj} \frac{K_{1p}}{\gamma_p}}$  sont calculés par régression linéaire de  $\ln D_i = \ln D_{ip}^0 = f\left(\frac{1}{K_{2p} - T_{g,p} + T}\right)$ .

Pour l'hydrogène, on obtient  $D_i^\infty = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $\frac{\bar{V}_i^*}{M_{pj} \frac{K_{1p}}{\gamma_p}} = 705 \text{ K}$ . Le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est égal à 0,97, i.e. le même que pour la loi de type Arrhenius (voir §2.3.1). Il est important de rappeler que la formulation de la théorie du volume libre utilisée ne prend pas en compte d'énergie d'activation diffusionnelle ( $E_d^* = 0$ ) (voir 3.3.2). Nous constatons que pour un faible domaine de température (30°C), cette hypothèse semble justifiée puisque la variation de diffusivité avec la température s'explique par la seule prise en compte de la variation de volume libre du polymère.

	$\bar{V}_{H_2}^*$ (cm <sup>3</sup> /mol)	
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
avec paramètres tabulés	42,7	
avec $D_{ii}^\Phi$	42,0	50,2
avec $D_{ii}^\omega$	37,5	45,6

TAB. 4.2 – Volume molaire critique de l'hydrogène  $\bar{V}_{H_2}^*$  (cm<sup>3</sup>/mol) calculé à partir des paramètres de volume libre déterminés pour les systèmes propane + RTV615 et n-butane + RTV615

A partir des paramètres  $M_{pj}$  et  $\frac{K_{1p}}{\gamma_p}$ , il est possible de calculer le volume molaire critique  $\bar{V}_i^*$  de l'hydrogène. Bien que ces paramètres du polymère ne soient pas connus avec certitude, les différentes valeurs déterminées précédemment peuvent être utilisées (voir tableau 4.2). On constate que les volumes molaires critiques calculés ainsi sont de l'ordre de 40 cm<sup>3</sup>/mol. Cela peut sembler étonnamment élevé pour une molécule aussi petite. Les valeurs que l'on pourrait calculer avec les corrélations empiriques de Sugden et Biltz [66] seraient de l'ordre de 13 cm<sup>3</sup>/mol. Néanmoins le volume molaire de l'hydrogène mesurée par dilatométrie dans le silicone est également élevé : 34 cm<sup>3</sup>/mol à 25°C [73]. Il est possible de nous assurer du bon ordre de grandeur de  $D_{H_2}^\infty$  et de  $\bar{V}_{H_2}^*$ . En effet, la diffusivité de l'hydrogène dans des liquides a été rapportée dans la littérature. Sporka [136] a mesuré par exemple la diffusivité de l'hydrogène dans certains alcanes linéaires. Ces valeurs expérimentales peuvent être comparées avec les prédictions de la théorie du volume libre. Pour la série des alcanes, les paramètres du modèle Vrentas-Duda sont tabulés à la section 3.3.2. Le tableau 4.3 permet de constater que les valeurs prédites avec  $D_{H_2}^\infty = 1,62 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $\bar{V}_{H_2}^* = 42 \text{ cm}^3/\text{mol}$  sont proches des valeurs expérimentales.

Hydrogène	Diffusivités *10 <sup>8</sup> (m <sup>2</sup> /s)	
	Expérimentales	Calculées
dans n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	6,24	6,17
dans n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	5,09	6,32
dans n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4,49	6,08

TAB. 4.3 – Diffusivités \*10<sup>8</sup> (m<sup>2</sup>/s) de l'hydrogène à 25°C dans trois alcanes liquides : valeurs expérimentales de Sporka [136] comparées aux valeurs prédites par la théorie du volume libre

Il est intéressant de noter que la théorie du volume libre est, de façon étonnante, très peu utilisée pour prédire la diffusivité traceur d'une molécule dans un liquide. Les diffusivités à dilution infinie  $D_{ij}^0$  sont bien souvent prédites par des corrélations comme celle de Wilke et Chang [122]. Il serait probablement intéressant de comparer ces prédictions semi-empiriques avec celles réalisables par le modèle de Vrentas-Duda.

#### 4.2.2 Validation du modèle et choix de la description

La simulation d'une cellule expérimentale à taux de prélèvement nul (voir §4.1.3) a été réalisée dans l'environnement Visual Basic Applications d'Excel. La résolution numérique ne prend jamais plus de quelques dixièmes de seconde.

Pour chaque mesure expérimentale de la perméation de mélange, la pression amont, la pression aval <sup>157</sup> et la composition amont ont été mesurées. Ces trois paramètres opératoires permettent de prédire, par la résolution numérique du modèle de coperméation, les flux des deux pénétrants et donc la composition en aval. Il est alors possible de comparer ces trois valeurs avec les résultats expérimentaux.

Tout d'abord, il est nécessaire d'apprécier la justesse des modèles volumiques et massiques. La diffusivité traceur est supposée égale à la diffusivité thermodynamique.

La moyenne des erreurs pour chaque résultat (flux d'hydrogène, flux d'alcane, fraction molaire d'hydrogène en aval) est reportée dans le graphe 4.6.

On constate que les prédictions réalisées avec le modèle volumique sont satisfaisantes pour le système hydrogène-propane-RTV615 (moins de 3% d'erreur en moyenne sur les six points expérimentaux). Pour le modèle massique, cela semble encore meilleur. Les perméabilités de l'hydrogène prédites par les deux modèles sont représentées sur le graphe 4.7 ce qui permet de visualiser les écarts par rapport à chaque point expérimental <sup>158</sup>. Les deux points expérimentaux à faible pression sont moins bien modélisés que les autres (8% d'erreur).

Pour le système hydrogène-butane-RTV615 (8 points expérimentaux), les moyennes des

<sup>157</sup>la pression aval est de l'ordre de 5 mbara. La valeur exacte n'a que très peu d'influence sur le résultat.

<sup>158</sup>La perméabilité de l'hydrogène est calculée sur la base d'une composition amont égale à 80% vol. de propane. Nous verrons par la suite que, selon notre modèle, la composition n'a que très peu d'influence pour le faible domaine de pression étudiée.

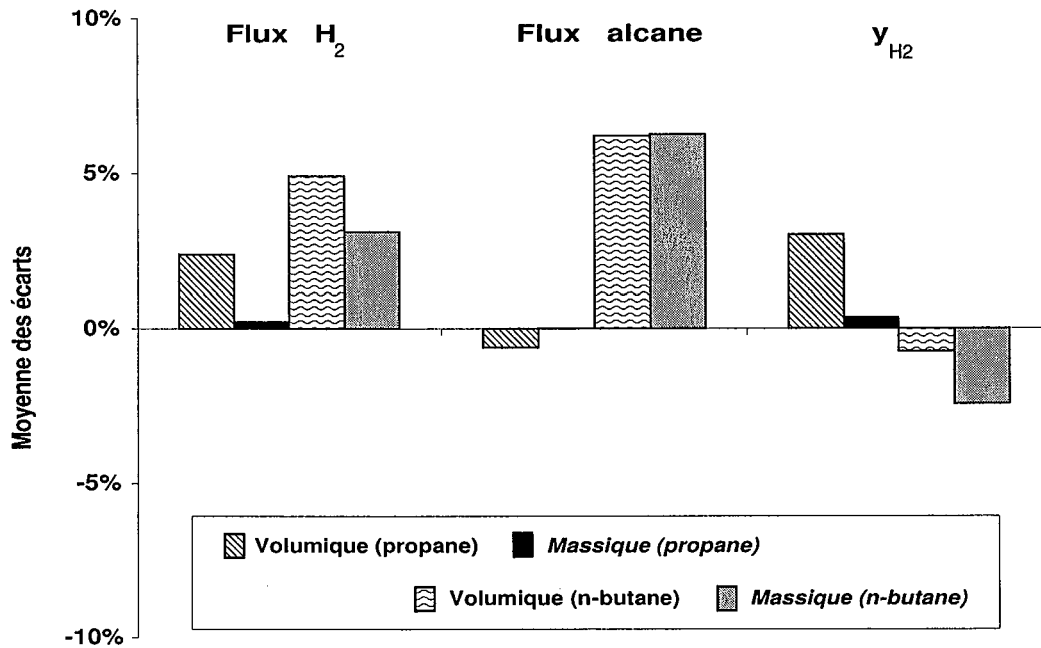


FIG. 4.6 – Moyenne des erreurs des modèles volumiques et massiques par rapport aux valeurs expérimentales pour les systèmes hydrogène-propane-RTV615 à 20°C et hydrogène-butane-RTV615 à 25°C

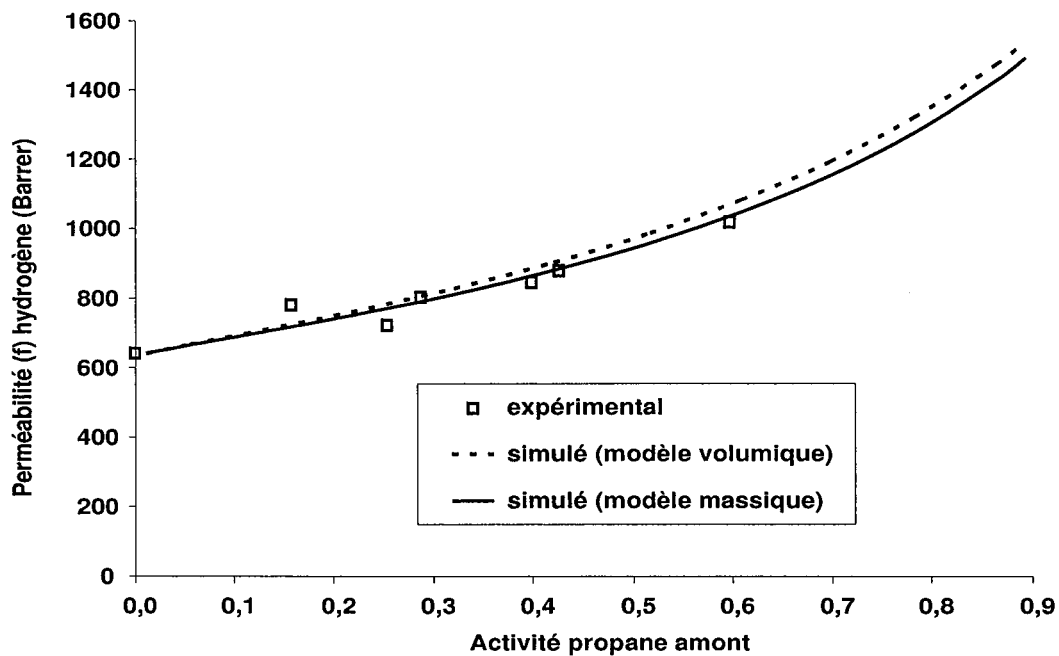


FIG. 4.7 – Perméabilités de l'hydrogène prédites par les modèles volumiques et massiques comparées aux valeurs expérimentales pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C



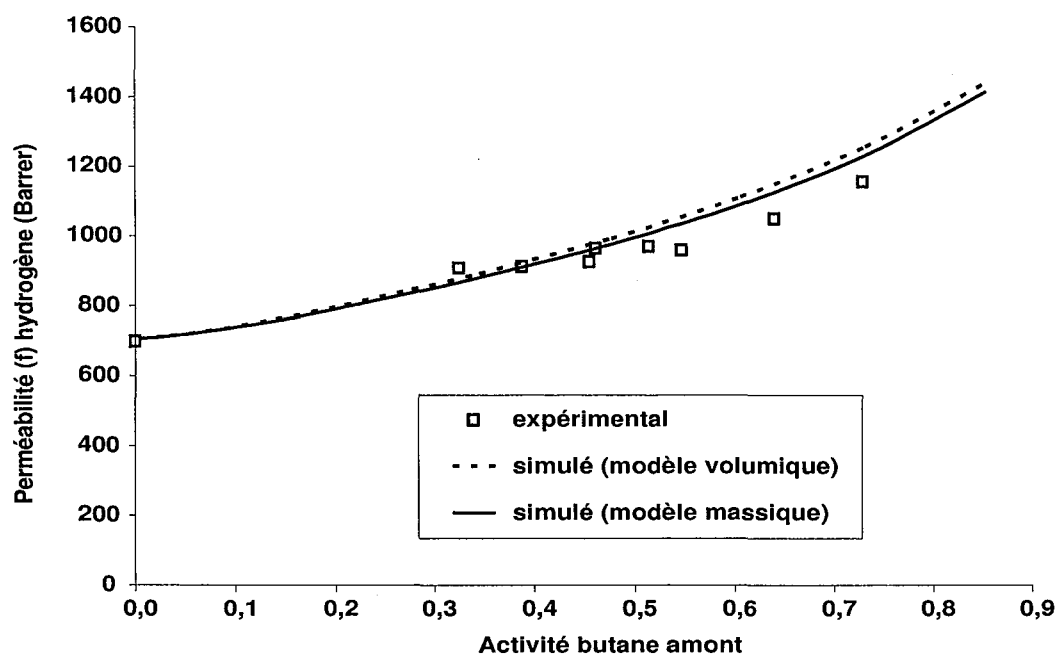


FIG. 4.8 – Perméabilités de l'hydrogène prédites par les modèles volumiques et massiques comparées aux valeurs expérimentales pour le système hydrogène-butane-RTV615 à 25°C

erreurs sont plus élevées pour les flux (de l'ordre de 5% de surestimation) mais restent du même ordre pour la composition (moins de 3%). Ces écarts plus importants sont probablement dus aux erreurs expérimentales. En effet, les taux de prélèvement n'ont pas pu être maintenus inférieurs à 5% lors des expériences à fortes pressions partielles de n-butane. On remarque d'ailleurs sur le graphe 4.8 que ce sont les perméabilités de l'hydrogène aux plus fortes activités de n-butane qui présentent les erreurs les plus importantes.

Bien que la description volumique semble moins bien décrire la perméabilité de l'hydrogène à forte activité, l'écart entre les deux modèles et le nombre de points expérimentaux restent trop limités pour pouvoir conclure avec certitude sur une supériorité du modèle massique. Cependant cette distinction n'est pas cruciale pour nos systèmes puisque les erreurs sont, en tout état de cause, assez faibles.

*Au vu de ces résultats, nous pouvons raisonnablement valider le modèle de coperméation.*

Outre le choix entre la description volumique et la description massique, il est possible *a priori* d'approximer la diffusivité traceur par d'autres relations que l'égalité avec la diffusivité thermodynamique.

Dans le cadre du modèle volumique, l'approximation de l'hypothèse n°2 a été testée pour le propane :  $D_B = D_{BB}^\Phi / (1 - \Phi_B)$ . La relation de Vrentas [152] a également été envisagée :  $D_B = D_{BB}^\Phi (1 - \Phi_B)(1 + 2\Phi_B)$ . Dans les deux cas, les erreurs moyennes sont plus importantes pour les flux et pour la composition en aval (voir graphe 4.9). Pour l'hypothèse n°2, cela s'explique probablement par le domaine de concentration étudié qui est trop important pour que cette relation reste correcte. Le test des relations homologues pour la

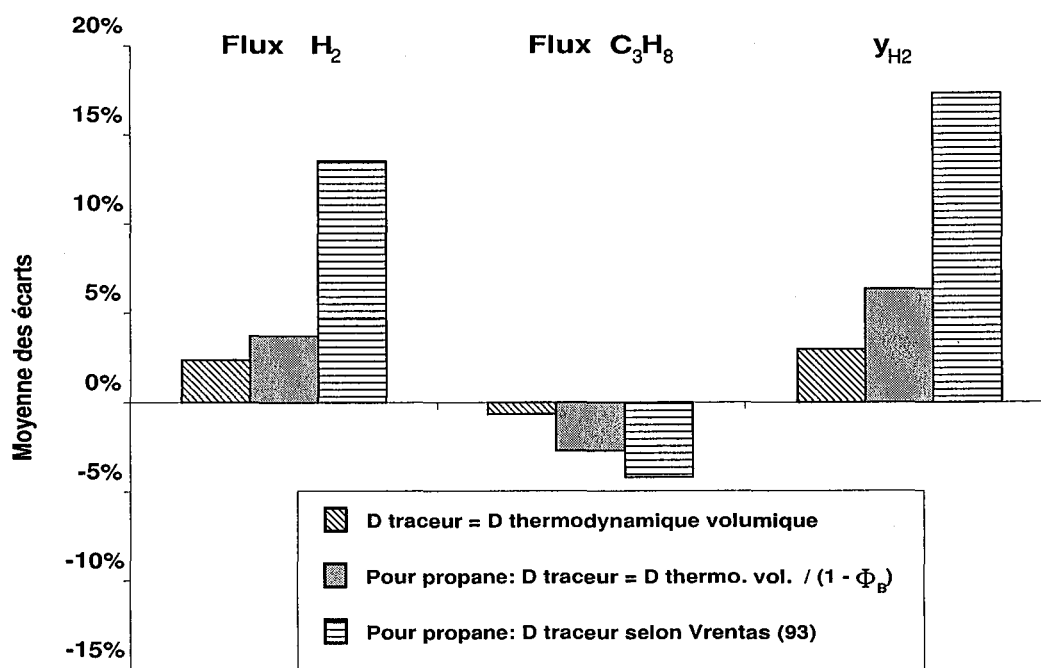


FIG. 4.9 – Moyenne des erreurs du modèle volumique par rapport aux valeurs expérimentales pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C selon la relation entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique

description massique conduit aux mêmes observations.

Ainsi, il apparaît que pour nos systèmes, dont le gonflement n'est pas négligeable, la meilleure relation entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique reste l'égalité. Nous n'envisagerons plus que cette relation dans la suite de ce manuscrit.

La description *massique* sera adoptée puisqu'elle pourrait être plus juste que la description volumique d'après nos résultats. Le système hydrogène-propane-RTV615 sera retenu puisque ses données semblent les plus précises.

### 4.2.3 Etude paramétrique

Les résultats de perméation de mélange ont jusqu'alors été représentés en fonction de l'activité de l'alcane (propane ou n-butane) en amont et en aval. En effet, les résultats expérimentaux montrent que le comportement du système est *pour l'essentiel* contrôlé par cette variable. Pourtant la composition du flux en amont doit avoir une influence. Le modèle de coperméation devrait permettre de quantifier cette influence et de savoir dans quel domaine il n'est pas rigoureux de la négliger.

Sur les figures 4.10, 4.11 et 4.12, les variations des perméabilités ( $f$ )<sup>159</sup> de l'hydrogène et du propane, ainsi que de la sélectivité effective sont représentées. La partie gauche

<sup>159</sup>Rappel : ces perméabilités ( $f$ ) sont basées sur les différences de fugacité entre amont et aval et pas sur les différences de pression partielle (voir 2.2.1).

de chaque graphe montre les variations en fonction de l'activité amont de propane et de la composition du flux (80% ou 20% de propane) pour une activité aval négligeable (5 mbara). La partie droite montre les variations en fonction de l'activité aval pour une activité amont égale à 0,9 <sup>160</sup>. Cela nous permet donc de balayer un large spectre de conditions opératoires.

On constate que les perméabilités ( $f$ ) de l'hydrogène et du propane ne dépendent que de l'activité du propane et pas de la composition amont lorsque l'activité aval est nulle. Par contre la sélectivité effective dépend de cette composition à forte activité. De fait, ce critère opératoire ne prend pas en compte les non-idéalités thermodynamiques contrairement aux perméabilités définies sur la base des fugacités.

Néanmoins, les perméabilités de l'hydrogène et du propane dépendent de façon significative de la composition amont lorsque la pression aval n'est plus négligeable. Pour cette simulation à pression aval variable, nous obtenons une prédiction étonnante : le flux d'hydrogène augmenterait lorsque la différence de pression totale diminue (tout du moins sur la plage de pression utilisable industriellement). Ceci est illustré sur le graphe 4.13 qui représente la variation relative du flux d'hydrogène en fonction de l'activité aval de propane. Avec une perméabilité constante, le flux ne pourrait que diminuer. Ici cette tendance, qui reste à confirmer expérimentalement, est due à une augmentation de la perméabilité de l'hydrogène plus rapide que la diminution de sa différence de fugacité. Cette augmentation de perméabilité est probablement liée à une forte croissance de la diffusivité locale de l'hydrogène en aval.

Cette forte dépendance de la diffusivité locale avec l'activité de propane aval peut également être observée sur les profils de concentration <sup>161</sup>. Un de ces profils est représenté sur la figure 4.14 pour une activité amont égale à 0,9 et une pression aval négligeable <sup>162</sup>. On constate que les profils de l'hydrogène et du propane ne sont pas linéaires, mais convexes. Il est intéressant d'observer que le maximum de convexité n'est pas centré, mais décalé vers l'aval : il y a une surconcentration de propane et d'hydrogène avant la zone de plus faible activité. Cette partie de la membrane limite donc fortement la diffusion des espèces. Pour une pression aval non négligeable, les profils de concentration deviennent beaucoup plus linéaires : cette zone aval de très faible diffusivité disparaît.

À présent que nous avons mieux compris l'influence des paramètres opératoires sur les flux des pénétrants, nous devons déterminer si certains phénomènes physiques du modèle sont négligeables. Pour cela, il suffit d'altérer le modèle sur le point que l'on souhaite vérifier et de comparer les simulations obtenues avec celles du modèle complet. Cela permettra également de juger l'erreur commise si certains phénomènes ne sont pas pris en

<sup>160</sup>Cette activité amont égale à 0,9 correspond à une pression totale amont égale à :

- 9,4 bara pour un mélange à 80% de propane,
- 45 bara pour un mélange à 20% de propane.

La pression aval est augmentée entre 5 mbara et ces limites.

<sup>161</sup>Ces profils sont aisément calculés dans le programme de simulation.

<sup>162</sup>La composition amont est égale à 80% de propane mais cela n'a que peu d'influence.

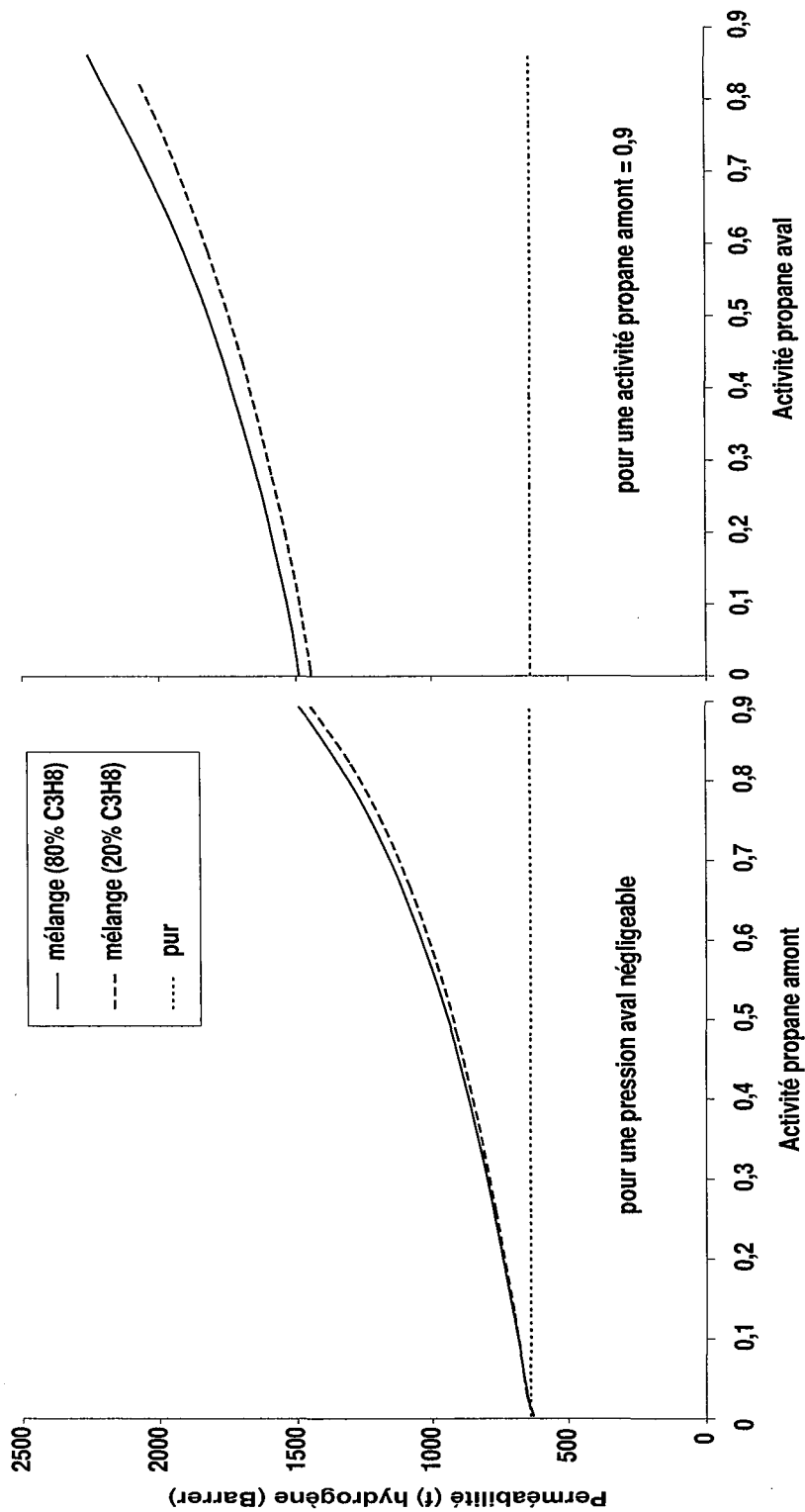


FIG. 4.10 – Perméabilité de l'hydrogène prédite par le modèle massique pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C : influence de l'activité de propane amont et aval, ainsi que de la composition du mélange en amont

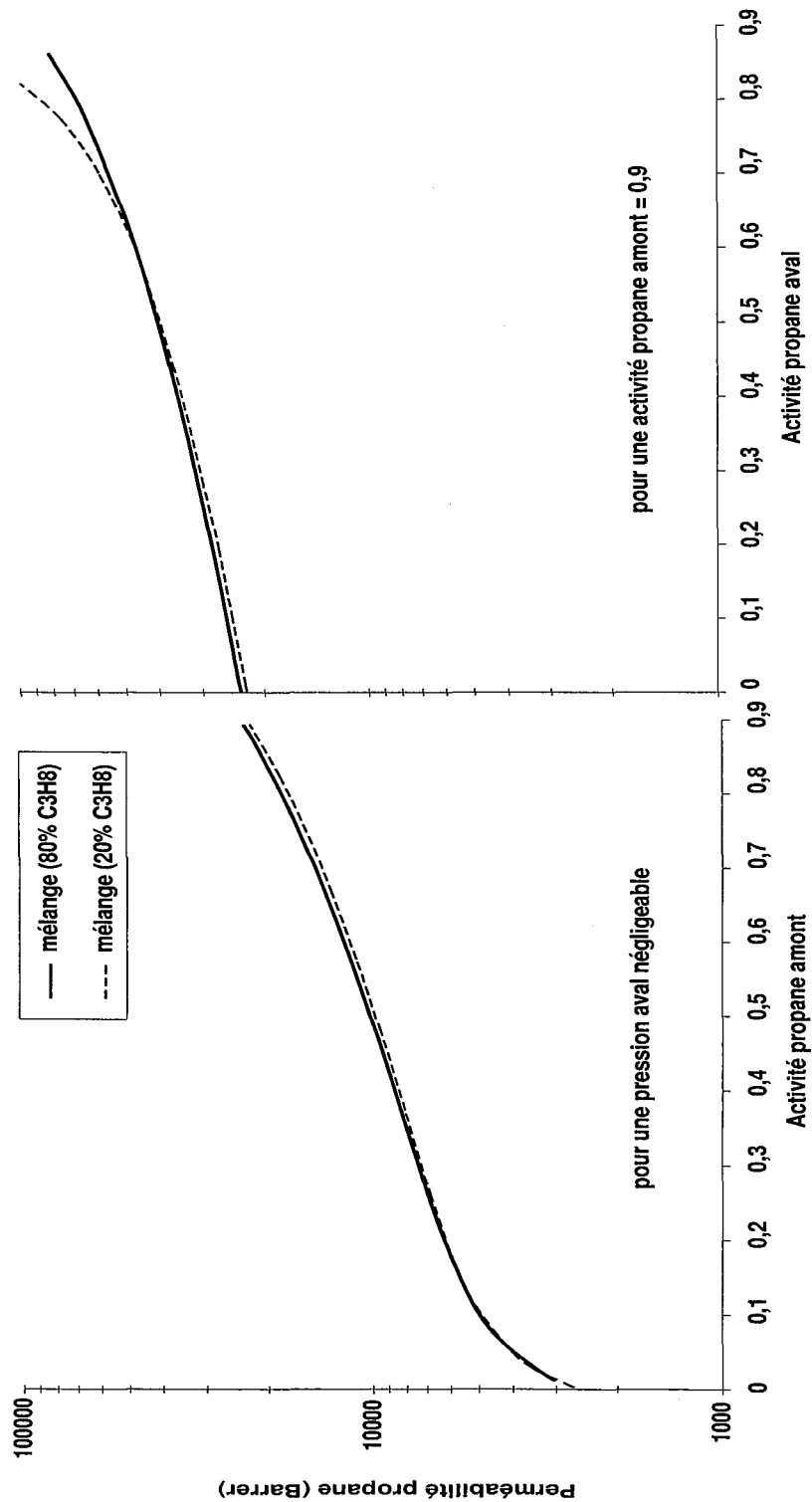


FIG. 4.11 – Perméabilité du propane prédite par le modèle massique pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C : influence de l'activité de propane amont et aval, ainsi que de la composition du mélange en amont

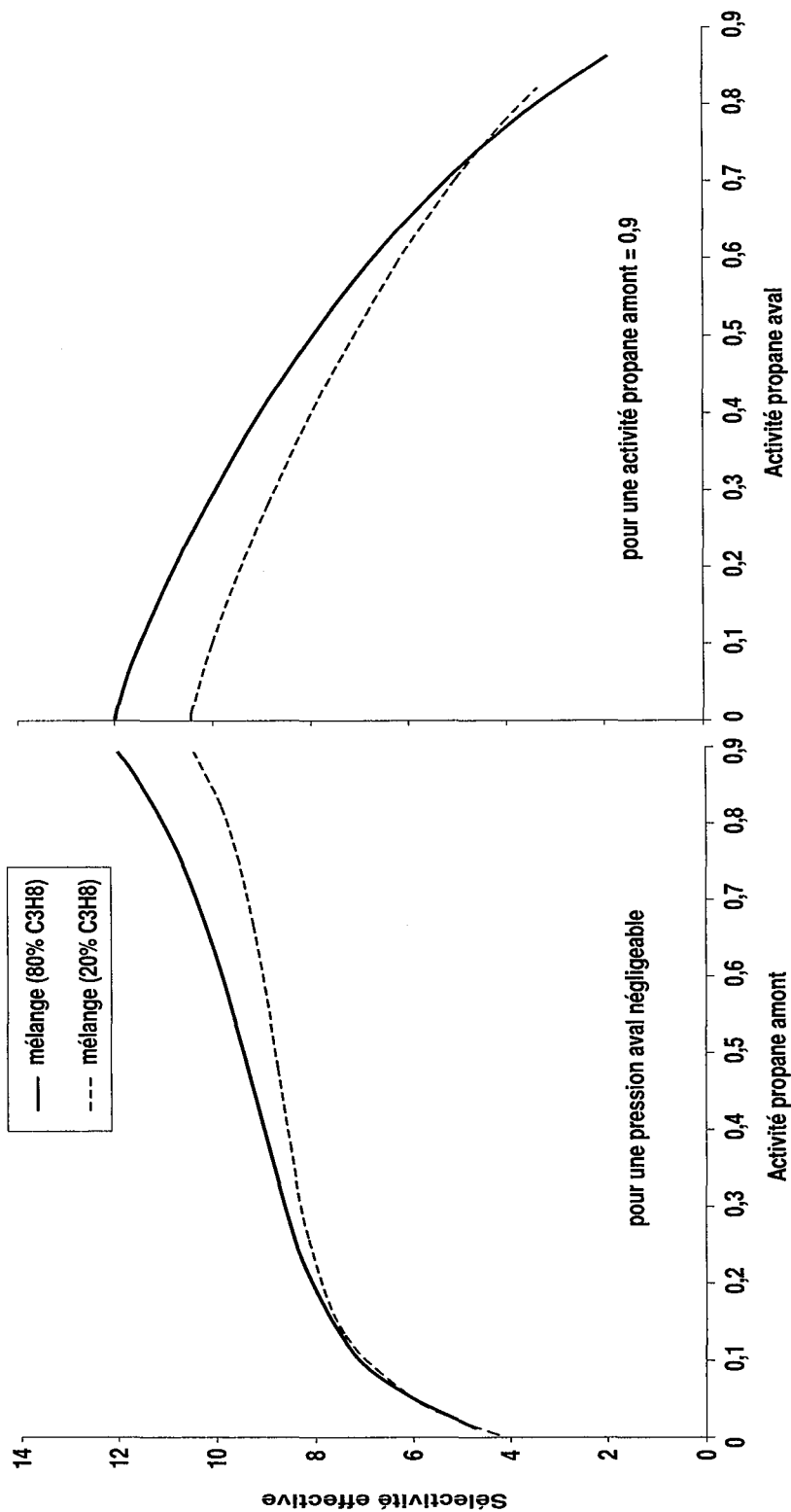


FIG. 4.12 – Sélectivité effective propane / hydrogène prédite par le modèle massique pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C : influence de l'activité de propane amont et aval, ainsi que de la composition du mélange en amont

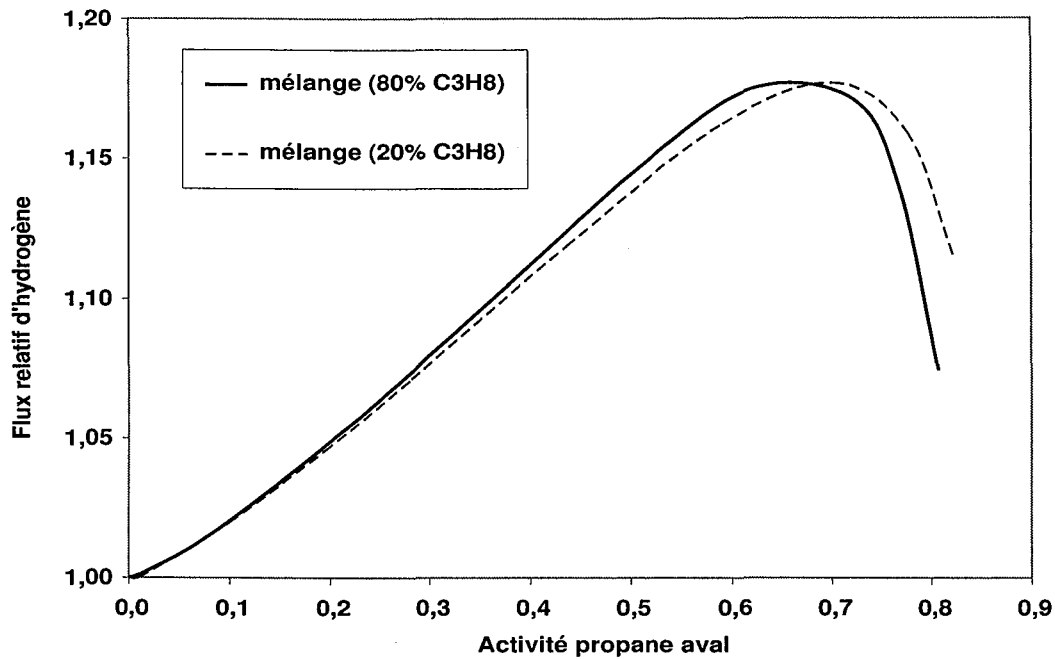


FIG. 4.13 – Flux relatif d'hydrogène prédit par le modèle massique pour le système hydrogène-propane-RTV615 à 20°C : influence de l'activité de propane aval, ainsi que de la composition du mélange en amont (activité amont = 0,9)

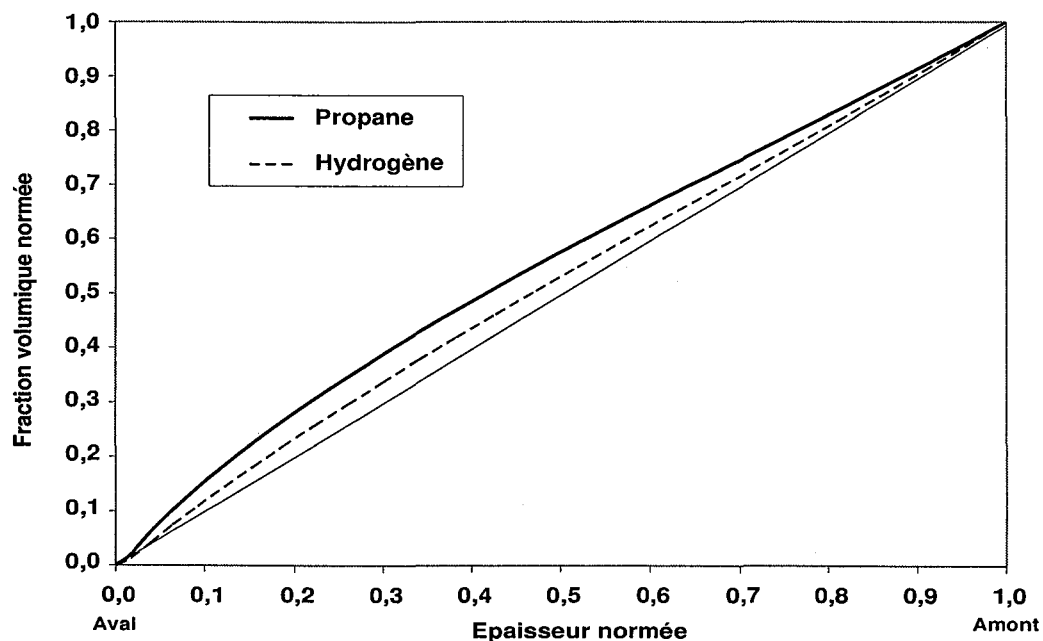


FIG. 4.14 – Profil de concentration de l'hydrogène et du propane pour une activité amont égale à 0,9 et une activité aval négligeable

compte.

L'originalité de notre modèle réside dans le calcul exact du gradient de potentiel chimique. La majorité des publications estiment en effet que le gradient d'activité du composé  $i$  ne dépend que de sa propre concentration. Il est à présent possible de vérifier s'il est utile de calculer ce gradient d'activité en prenant en compte les termes croisés. Sur le graphe 4.15, nous avons représenté l'erreur commise sur le flux d'hydrogène lorsque le gradient de potentiel chimique  $\mu_i$  des pénétrants ne dépend que de leur propre fraction volumique  $\Phi_i$ <sup>163</sup>. Il apparaît que le flux d'hydrogène est alors de plus en plus surestimé quand l'activité de propane amont augmente. L'erreur dépasse 10% pour une activité supérieure à 0,6 et atteint 20% à 0,9. Ainsi si le calcul exact du gradient de potentiel chimique n'est pas nécessaire pour les faibles activités de vapeur, il devient crucial pour les fortes activités.

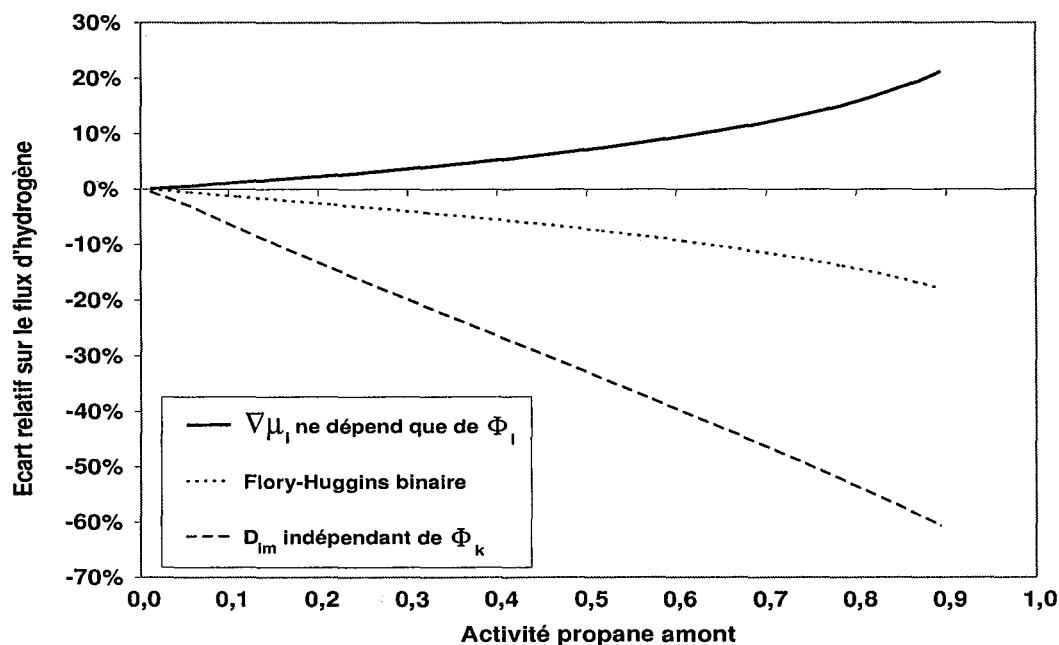


FIG. 4.15 – Écart entre des versions modifiées et le modèle complet pour la prédiction du flux d'hydrogène en fonction de l'activité amont de propane (80% de propane en amont et activité aval négligeable)

Qu'advient-il si l'on néglige complètement la synergie de sorption ? Ce point peut être étudié en utilisant de simples lois de Flory-Huggins *binaires* pour modéliser les équilibres de sorption. Sur le même graphe 4.15, on constate que cette approximation conduirait cette fois à sous-estimer de plus en plus le flux d'hydrogène à mesure que l'activité de propane amont augmente. Les erreurs sont du même ordre de grandeur et la conclusion est donc identique. L'effet de co-solubilité n'est pas négligeable systématiquement.

<sup>163</sup>Ceci est réalisé en imposant des valeurs nulles aux dérivées croisées de l'activité :  $\Lambda_{ij,i \neq j} = 0$



Le degré d'interdépendance diffusionnelle peut être apprécié lors du calcul de la diffusivité traceur de  $i$  en négligeant la fraction volumique des autres pénétrants. Pour un système à deux pénétrants, l'expression de la diffusivité du composé 2 devient indépendante de la fraction volumique  $\Phi_1$  (et inversement) :

$$D_2 = D_2^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_2^* \left( \frac{\Phi_2}{M_2 \bar{V}_2} + \frac{1-\Phi_2}{M_{pj} \bar{V}_p} \right)}{\Phi_2 \left( \frac{K_{12}}{\gamma_2} \frac{K_{22}-T_{g,2}+T}{\bar{V}_2} - \beta_2 P_l \right) + (1-\Phi_2) \left( \frac{K_{1p}}{\gamma_p} \frac{K_{2p}-T_{g,p}+T}{\bar{V}_p} - \beta_p P_l \right)} \right] \quad (4.19)$$

Dans le cas hydrogène-propane, cela conduit en fait à fixer la diffusivité de l'hydrogène à sa valeur dans le silicone sec. On constate que cette approximation conduit à sous-estimer de plus en plus le flux d'hydrogène quand l'activité de propane augmente. L'erreur est bien plus importante que pour les approximations sur les lois de sorption. Elle dépasse 10% pour une activité de propane de l'ordre de 0,1 et atteint 60% à fortes activités. *Il est donc clair que l'interdépendance diffusionnelle est le phénomène prépondérant de l'effet de coperméation.*

Pour le système hydrogène-propane-RTV615, le flux de propane est relativement indépendant de ces trois approximations car la fraction volumique d'hydrogène est trop faible pour modifier la sorption ou la diffusion du propane. Même pour un flux riche en hydrogène (80% hydrogène + 20% propane) et sous haute pression, l'erreur ne dépasse jamais 5%.

L'interdépendance diffusionnelle n'est pas uniquement lié à l'augmentation de volume libre par solvation des chaînes polymères. En effet, l'augmentation de pression totale a un effet antagoniste de réduction de ce volume libre, de par la compressibilité du milieu membranaire. Cet effet a été pris en compte dans notre modèle en utilisant la compressibilité de chaque espèce à l'état liquide. Si ces compressibilités sont négligées, on constate sur le graphe 4.16 que cela n'a que peu d'incidence sur les flux d'hydrogène et de propane pour un mélange riche en propane. Ceci est dû aux faibles pressions totales mises en jeu. Par contre pour un mélange riche en hydrogène, cet effet ne serait pas systématiquement négligeable : l'écart sur le flux de propane serait de l'ordre de 10 % à une activité de propane égale à 0,9 (soit une pression totale de 45 bara).

Ainsi dans le domaine de pression de nos expériences, la prise en compte de la compressibilité ne peut être validée strictement. Des mesures à haute pression seraient nécessaires. D'après Jordan et Koros [71], cet effet doit être considéré.

Le dernier phénomène considéré dans notre modèle est le couplage convectif. Si celui-ci n'est pas pris en compte, le terme  $\Phi_i \sum_{k=1 \neq i}^n R_{kn}$  de l'équation 4.8 ( $d\Phi_j/dX$ ) est négligé. Pour un système à deux pénétrants, l'équation 4.10 devient par exemple :

$$\frac{d\Phi_2}{dX} = \frac{-D_{22}^\Phi \Lambda_{21} (-R_{12}(1-\Phi_1)) + D_{11}^\Phi \Lambda_{11} (-(1-\Phi_2))}{(\Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{12}\Lambda_{21})(1-\Phi_1-\Phi_2)D_{11}^\Phi D_{22}^\Phi} \quad (4.20)$$

Pour le système hydrogène-propane-silicone, l'erreur induite par cette approximation ne dépasse pas 2% quelles que soient les conditions opératoires. L'effet d'entraînement convectif est donc négligeable. Néanmoins, les équations du modèle ne sont pas simplifiées par

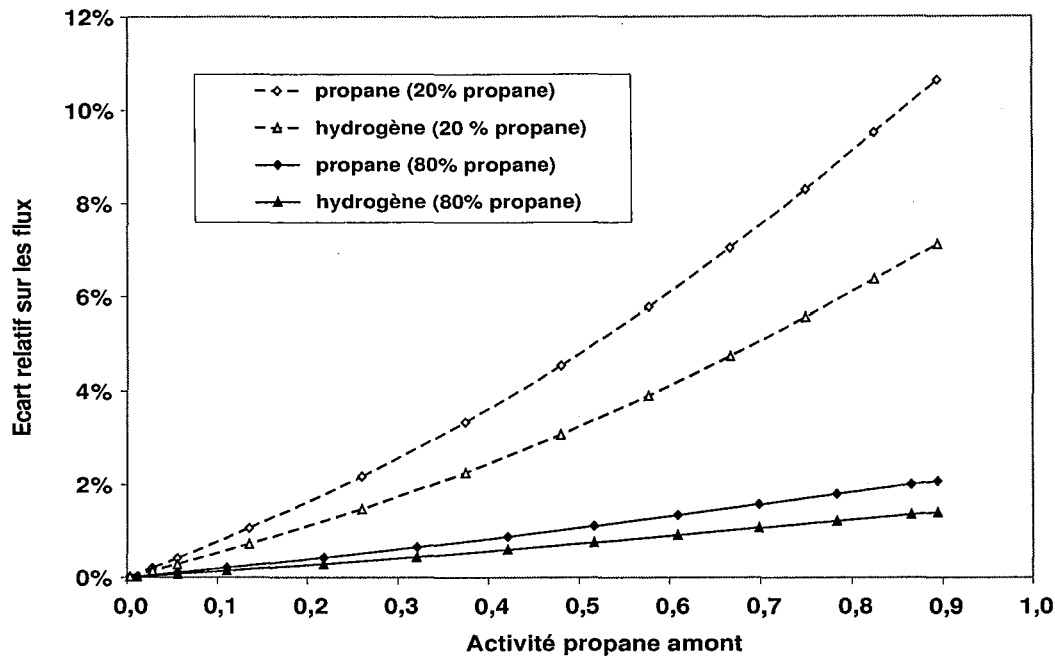


FIG. 4.16 – Ecart sur la prédiction des flux si la compressibilité n'est pas prise en compte (activité aval négligeable)

cette approximation et nous pensons que cet effet serait important pour plusieurs pénétrants condensables. Il semble donc préférable de conserver le modèle complet.

#### 4.2.4 Conclusions

Le modèle de coperméation que nous avons élaboré permet de prendre en compte différents phénomènes :

- l'*interdépendance diffusionnelle* due à :
  - l'augmentation de volume libre par solvatation des chaînes polymères,
  - la diminution de ce volume libre par compression hydrostatique.
- la *synergie de sorption* à travers le calcul rigoureux du gradient de potentiel chimique,
- le *gonflement de la matrice polymère* par les différents pénétrants,
- l'*entraînement convectif* entre les espèces.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce chapitre, il est possible de *simuler* un module Parfaitement Agité avec ce modèle de coperméation. Pour  $n$  pénétrants, il est 'simplement' nécessaire d'intégrer un système de  $n$  équations différentielles issu d'une inversion matricielle (numérique ou formelle). Cette intégration doit être réalisée de façon itérative jusqu'à obtenir la convergence du système.

Une résolution simplifiée est possible pour le *dimensionnement* d'un module Parfaitement Agité ou pour la *simulation* d'un module à taux de prélèvement nul.

Cependant, le modèle de coperméation n'est utilisable que si la diffusivité thermodynamique et l'équilibre de sorption peuvent être calculées en fonction de la composition locale du milieu. A l'heure actuelle, aucune théorie ne permet de prédire précisément ces paramètres à partir des seules données physico-chimiques des espèces impliquées. Des mesures avec les pénétrants purs sont nécessaires. Notre formulation de la théorie du volume libre et le modèle de Flory-Huggins permettent alors de prédire les diffusivités traceurs et les activités des pénétrants dans un système ternaire <sup>164</sup>.

La validation de ce modèle de coperméation a été réalisée par la confrontation de ses prédictions avec nos résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes 'hydrogène-alcane-silicone'.

De nombreuses sources d'erreurs peuvent être répertoriées :

- durant les expériences, il n'est pas évident de maîtriser parfaitement la surface active et de s'assurer d'un gonflement purement anisotrope de la membrane <sup>165</sup>,
- dans le modèle, la relation entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique, tout comme la validité de l'hypothèse n°1 sont incertaines. En outre, le modèle de Flory-Huggins ternaire <sup>166</sup> et la théorie du volume libre n'ont pas été validées indépendamment.

Malgré ces incertitudes, le modèle de coperméation que nous proposons semble représenter correctement nos mesures expérimentales : les erreurs sont de l'ordre de 5% et systéma-

<sup>164</sup>L'extension à des systèmes d'ordre supérieur est réalisable, mais le système d'équations non-linéaires de Flory-Huggins peut devenir difficile à résoudre.

<sup>165</sup>Avec notre installation, il a également été difficile de minimiser le taux de prélèvement.

<sup>166</sup>Dans le modèle de Flory-Huggins ternaire, il existe une incertitude importante sur le paramètre d'interaction entre les pénétrants.

tiquement inférieures à 10%. Nous pouvons donc raisonnablement valider ce modèle pour des pénétrants apolaires dans un élastomère apolaire.

Il apparaît également que pour nos systèmes la meilleure relation entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique reste l'égalité. Ce constat est sans doute lié aux conditions de gonflement du polymère lors de nos expériences (moins de 50% de fraction volumique d'alcane).

L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence la prépondérance de l'interdépendance diffusionnelle, mais aussi l'importance du calcul rigoureux du gradient de potentiel chimique.

Il est bien entendu regrettable que nous n'ayons pas pu étudier d'autres systèmes pour affiner nos conclusions. Un mélange de deux vapeurs (propane + n-butane) pourrait par exemple mettre en évidence l'importance du couplage de gonflement et de l'entraînement convectif entre les espèces.

A travers ce manuscrit, nous avons illustré les carences du modèle basé sur les perméabilités pour la modélisation de la perméation gazeuse. L'étude bibliographique réalisée nous permet d'affirmer que notre travail de modélisation est original pour cette application. En outre, nous estimons que son caractère générique lui permet de s'appliquer à tout type de perméation en membrane dense.

Dans le cadre de la pervaporation<sup>167</sup>, il est connu de longue date que le modèle de perméabilité n'est pas utilisable. En effet, les flux de perméants ne sont que rarement proportionnels aux différences de pressions partielles équivalentes. En outre, les couplages diffusionnels et les synergies de sorption sont très importantes [161].

Des modèles basés sur le mécanisme de solution-diffusion ont donc été développés. Les modèles de sorption utilisés sont souvent dérivés de la théorie de Flory-Huggins [123, 161] ou de la méthode UNIQUAC [63]. Les modèles de diffusion sont basés le plus souvent sur l'approche de Fick<sup>168</sup>. La prédiction des diffusivités en mélange est soit empirique [58] soit basée sur la théorie du volume libre. Dans ce cas, seules des versions simplifiées ont été employées : modèle de Brun à six paramètres [25, 27] ou modèle de Fujita [123, 161]. Le modèle plus rigoureux de Vrentas-Duda [151] n'a été que rarement utilisé pour plusieurs pénétrants. Sa formulation difficile à appréhender est sans doute à l'origine de cette désaffection.

Notre modèle de coperméation présente donc des analogies avec ces modèles de pervaporation. Il pourrait d'ailleurs être utilisé pour cette application<sup>169</sup>. Il nous semble important de mettre en exergue les améliorations qu'il apporte à ce type de modélisation.

<sup>167</sup>Pervaporation : perméation sélective et vaporisation d'un mélange liquide à travers une membrane dense.

<sup>168</sup>mis à part l'étude de Heintz et Stefan [63] qui tente une modification de l'approche Maxwell-Stefan

<sup>169</sup>Il est alors nécessaire de calculer les activités dans la phase liquide en amont de la membrane. Ceci est réalisé par des modèles comme NRTL ou UNIQUAC.

En ce qui concerne la prédiction de la diffusion, notre formulation de la théorie du volume libre est :

- plus rigoureuse que celle utilisée dans la majorité des travaux,
- plus facilement utilisable que la formulation de Vrentas-Duda <sup>170</sup>.

L'effort de reformulation réalisé nous semble important pour l'utilisation pratique de cette théorie. En outre, l'intégration des compressibilités de chaque composé n'avait pas été réalisée jusqu'alors et pourrait s'avérer utile pour modéliser la perméation gazeuse à haute pression (> 10 bars).

Par ailleurs, la majorité des études néglige *les termes croisés du gradient de potentiel chimique* : celui-ci n'est alors relié qu'à la seule différence de concentration de l'espèce considérée. Nous avons montré que cette approximation n'est pas justifiée pour un système aussi simple que le nôtre (hydrogène-propane-silicone). Il est fort probable que cette approximation soit encore plus hasardeuse pour des systèmes à forte interaction.

Enfin, seules quelques études de pervaporation modélisent le couplage de gonflement et l'entraînement convectif entre espèces. Bien que nous n'ayons pas pu démontrer l'importance de ces phénomènes sur nos systèmes, il est fort probable qu'ils aient une influence non-négligeable lorsque plusieurs pénétrants se solubilisent fortement dans le polymère.

Ce modèle de coperméation semble donc intéressant sur le plan académique. Néanmoins, sa complexité apparente pourrait l'écartier des logiciels de simulation industriels si ses avantages ne sont pas clairement mis en évidence. Dans la section suivante, nous nous attachons donc à :

- démontrer la possibilité d'utiliser le modèle de coperméation dans une simulation de module membranaire industriel,
- illustrer dans quelles conditions opératoires la simulation par le modèle de coperméation est nécessaire par rapport à un modèle à perméabilité constante ou variable.

---

<sup>170</sup>Cependant, notre formulation n'est pas *fondamentalement* différente de celle de Vrentas-Duda (voir 3.3.2). Nous utilisons d'ailleurs leurs paramètres tabulés.

## 4.3 Simulation d'un module membranaire industriel

### 4.3.1 Etat de l'art

Le dimensionnement et l'optimisation des unités de fractionnement <sup>171</sup> ne peuvent être réalisés que si l'on sait prédire les performances des modules membranaires impliqués. Cependant les modules membranaires industriels sont très différents des modules de laboratoire. En effet, les contraintes technico-économiques imposent la maximisation de la surface membranaire développée par unité de volume. Dès lors, différents types de module sont couramment utilisés : module plan, spiralé ou à fibres creuses (dans l'ordre croissant de compacité). La circulation des fluides dans ces modules est telle que la distribution de concentration en amont ou en aval n'est pas uniforme. La modélisation des écoulements dans un module fait alors appel à différentes configurations hydrodynamiques idéalisées. Elles supposent en général la circulation du fluide en amont et/ou en aval comme étant un écoulement 'piston' <sup>172</sup>. Les trois configurations les plus classiques sont schématisées sur la figure 4.17. La configuration Piston-Croisé suppose que le perméat produit par un élément de surface  $dA$  est 'aspiré' vers la sortie du module et ne se mélange donc pas avec les autres flux <sup>173</sup>.

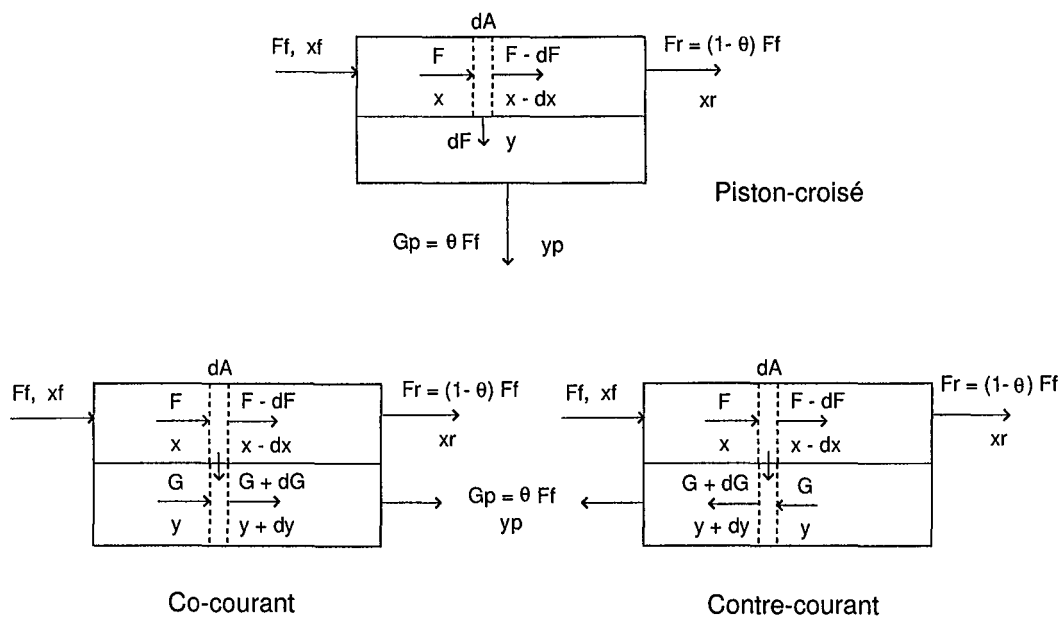


FIG. 4.17 – Les trois configurations hydrodynamiques les plus courantes pour modéliser un module membranaire industriel

<sup>171</sup>Une unité de fractionnement peut être une cascade de modules membranaires en série et/ou en parallèle associée à d'autres séparateurs (distillation, adsorption, absorption, etc.).

<sup>172</sup>On admet que l'écoulement est piston lorsque la vitesse longitudinale  $u$  et la longueur du canal de circulation  $L$  sont très grands. Le nombre de Péclet longitudinal  $Pe_L = uL/D$  est alors très supérieur à 1 ( $D$  étant l'ordre de grandeur de la diffusivité au sein du fluide).

<sup>173</sup>La configuration Parfaitement Agité est le cas limite où  $dA$  représente l'aire totale du module.

Outre la distribution axiale de concentration, il peut également exister des distributions de pression, de température, de concentration radiale <sup>174</sup> ou encore de vitesse. Une telle imbrication des bilans de matière, de quantité de mouvement et d'énergie rend la simulation des modules d'une formidable complexité. Par conséquent, de nombreuses hypothèses simplificatrices ont été fréquemment utilisées pour la perméation gazeuse :

- module isotherme,
- pressions totales constantes en amont et en aval,
- mélange binaire,
- résistance au transfert située uniquement dans la couche active <sup>175</sup>,
- modèle de flux transmembranaire basé sur des perméances constantes.

Le transfert de matière peut alors être formalisé en supposant des conditions parfaitement agitées pour un élément de surface  $dA$ . Le bilan matière pour un des composés  $i$  du mélange est décrit par une équation différentielle :

$$\text{- pour le Piston-Croisé : } -d(x_i F) = y_i dF = \frac{\rho_i}{l} dA(x_i P_l - y_i P_0),$$

$$\text{- pour le Co-Courant et le Contre-Courant : } -d(x_i F) = d(y_i G) = \frac{\rho_i}{l} dA(x_i P_l - y_i P_0)$$

Pour  $n$  composants, un système de  $n$  équations différentielles est ainsi obtenu. Si les perméabilités et pressions d'un mélange binaire (1 + 2) sont constantes, le système de deux équations peut être réduit à un système adimensionnel aisément intégrable.

Dans le cas Piston-Croisé, on aboutit au système suivant :

$$\frac{df}{da} = -[\alpha_{12}^*(x_1 - \gamma y_1) + 1 - x_1 - \gamma(1 - y_1)] \quad (4.21)$$

$$f \frac{dx_1}{da} = -\alpha_{12}^*(x_1 - \gamma y_1) - x_1 \frac{df}{da} \quad (4.22)$$

$$\frac{y_1}{1 - y_1} = \alpha_{12}^* \frac{x_1 - \gamma y_1}{1 - x_1 - \gamma(1 - y_1)} \quad (4.23)$$

avec  $x_1$  et  $y_1$ , les fractions molaires locales du composé 1,  $f = \frac{F}{F_f}$ , le flux adimensionnel,  $a = \frac{\rho_2}{l} \frac{P_l}{F_f} A$ , l'aire adimensionnelle et  $\gamma = \frac{P_0}{P_l}$ , le rapport de pression. Ce système peut être intégré numériquement entre l'entrée et la sortie du module. Il existe également des solutions analytiques approximatives (Weller et Steiner [154], Naylor et Backer [104]).

Pour les configurations Co et Contre-Courant, le système d'équations est identique sauf pour la relation entre les compositions locales (Blaisdell et Kammermeyer [23]). Pour le Co-Courant, la relation entre  $x_1$  et  $y_1$  devient :

$$y_1 = \frac{x_{1,f} - x_1 f}{1 - f} \text{ pour } f \neq 1 \quad (4.24)$$

A l'entrée du module ( $f = 1$ ),  $y_1$  est calculé par la même relation que pour le Piston-Croisé.

Pour le Contre-Courant, cette relation est valable à la sortie du rétentat ( $f = 1 - \theta$ ). Il

<sup>174</sup>i.e. polarisation de concentration.

<sup>175</sup>pas de résistance du support microporeux, pas de polarisation de concentration.

est donc préférable d'intégrer le système en sens inverse avec :

$$y_1 = \frac{x_1 f - x_{1,r}(1 - \theta)}{f - (1 - \theta)} \quad \text{pour } f \neq 1 - \theta \quad (4.25)$$

Des itérations sur le taux de prélèvement  $\theta$  sont alors nécessaires.

Cependant, les hypothèses à l'origine de ces formulations ne sont que très rarement toutes valables dans un module industriel. Cela peut donc conduire à des erreurs importantes. La puissance actuelle des ordinateurs permet de résoudre numériquement des systèmes plus complexes. Il est alors possible de prendre en compte des effets longtemps négligés.

Tout d'abord, les flux binaires sont très rares dans l'industrie. Pan et Habgood [113], puis Shindo [132], ont proposé des méthodes de résolution pour le modèle Piston-Croisé utilisable pour de multiples pénétrants. Pour les configurations Co et Contre-courant, les techniques itératives classiques [78] ont été améliorées par Coker et al. [31]; l'algorithme de résolution proposé est plus stable même avec des taux de prélèvement très élevés.

Par ailleurs, l'hypothèse de pression constante est souvent contestable, tout particulièrement pour un écoulement dans une fibre creuse de quelques centaines de microns de diamètre. La prise en compte de la perte de charge axiale a été fréquemment réalisée en supposant un écoulement laminaire à l'intérieur d'un tube; cela permet l'utilisation de la loi de Hagen-Poiseuille [78].

Coker et al. [30] ont également couplé le bilan matière à un bilan énergétique, ce qui permet de calculer la variation de température <sup>176</sup> due à la détente du perméat.

Enfin, Marriott et al. [92, 91] ont développé récemment un modèle 2D pour décrire les variations axiales de pression, température, concentration, vitesse et les variations radiales de la concentration et de la vitesse à l'intérieur des fibres creuses.

Dans le cadre de ces nouvelles approches, il est possible d'implémenter des lois de variation de la perméabilité avec la température ou la pression partielle amont. Néanmoins la prise en compte de ces variations reste anecdotique. Ceci est surprenant car nous avons vu que les perméabilités ne sont constantes que pour des mélanges de gaz permanents dans des élastomères, ce qui est un cas extrêmement rare dans les applications industrielles des membranes. Dès qu'un composé d'un mélange à traiter se solubilise de façon notable, les perméabilités varient de manière conséquente <sup>177</sup>. Or ce type de mélange est la règle plus que l'exception dans les processus industriels.

Quand bien même la perméabilité serait corrélée à la pression partielle amont, les simulations réalisées seraient contestables car :

- la vraie différence de potentiel est la différence de fugacité,
- la perméabilité d'un gaz condensable varie aussi avec sa pression partielle aval,

<sup>176</sup>Variation de température qui modifie les perméabilités.

<sup>177</sup>Pour un polymère à l'état vitreux, l'effet de coperméation (souvent appelé plastification) est important même pour de faibles fractions volumiques de pénétrant. L'exemple du dioxyde de carbone pour les membranes de désacidification du gaz naturel est le plus spectaculaire [157].



- la perméabilité des autres pénétrants est modifiée par la présence d'un gaz condensable.

Au travers d'une séparation hypothétique hydrogène / propane par un module à couche active silicone RTV615, nous voulons :

- démontrer la possibilité d'utiliser le *modèle de coperméation* dans une simulation de module membranaire industriel,
- illustrer dans quelles conditions opératoires la simulation par le modèle de coperméation est nécessaire par rapport à un *modèle à perméabilité constante ou variable*.

Comme de nombreuses études dans le domaine, nous nous focalisons sur un seul phénomène : l'influence des lois de flux sur la simulation des modules membranaires. Les autres effets ne sont donc pas modélisés.

### 4.3.2 Intégration du modèle de coperméation

L'intégration du modèle de coperméation dans une simulation de module industriel a été réalisée avec les hypothèses suivantes :

1. les composés à séparer sont en phase gazeuse (gaz permanents ou condensables),
2. le mélange de gaz est binaire,
3. il n'y a pas de perte de charge en amont et aval : les pressions totales  $P_l$  et  $P_0$  sont constantes,
4. le module est isotherme : on ne prend pas en compte l'effet thermique dû à la détente des gaz à travers la membrane,
5. la résistance au transfert n'est due qu'à la couche active,
6. le régime permanent est établi.

Cette simulation a été réalisée dans l'environnement Visual Basic Applications d'Excel, car la simulation d'une cellule expérimentale à taux de prélèvement nul avait été programmée préalablement dans ce langage. Rétrospectivement, il aurait été préférable de réaliser ce programme dans un langage compilé comme le FORTRAN, car le VBA (langage interprété) est un peu lent pour certains calculs.

Comme pour le module Parfaitement Agité, il est plus simple de *dimensionner* le module que de le *simuler*. Les paramètres imposés sont donc :

- les pressions totales amont  $P_l$  et aval  $P_0$ ,
- la composition  $x_{i,f}$  de l'alimentation,
- la composition  $x_{i,r}$  du rétentat (ce qui n'est possible qu'avec un mélange binaire).

Les résultats recherchés sont :

- la composition  $y_{i,p}$ ,
- le taux de prélèvement  $\theta = G_p/F_f$ ,

- l'aire normée  $\psi = \frac{A}{F_f l}$  qui nous permettra de calculer la surface membranaire à développer  $A$ <sup>178</sup> pour traiter un certain flux  $F_f$ , ou inversement le flux  $F_f$  qui peut être traité par un module d'aire imposée.

A partir de ces résultats indépendants, il est possible de calculer le débit du rétentat et celui du perméat.

Remarquons que ce type de problème de dimensionnement a des applications en ingénierie, même si on ne dispose que d'un type de module dont l'aire active et l'épaisseur de la couche active ne sont pas ajustables. En effet, il est souvent nécessaire d'utiliser plusieurs modules en parallèle pour traiter un flux industriel. Le fait d'imposer la composition du rétentat permet de calculer le flux que peut traiter un module pour parvenir à cet objectif, et donc le nombre total de modules à utiliser. En outre, cet objectif est souvent imposé par le reste du procédé. La consigne suivante est un exemple réaliste qui pourrait concerner les membranes à sélectivité inverse : 'il est nécessaire que le rétentat contienne moins de 5% de propane pour être traité par une unité PSA'.

Le cas le plus compliqué à résoudre est le modèle d'hydrodynamique à Contre-Courant. C'est celui que nous détaillons ci-après. Le modèle Piston-Croisé est également simulé : sa résolution ne nécessite que quelques simplifications par rapport au cas Contre-Courant. Ces deux modèles sont les plus réalistes pour un module à fibres creuses alimenté par l'intérieur des fibres. On préférera le Piston-Croisé pour les pressions de perméat négligeables. Si le module est alimenté par l'extérieur (cas des très fortes pressions), un modèle Croisé-Piston pourrait être envisagé.

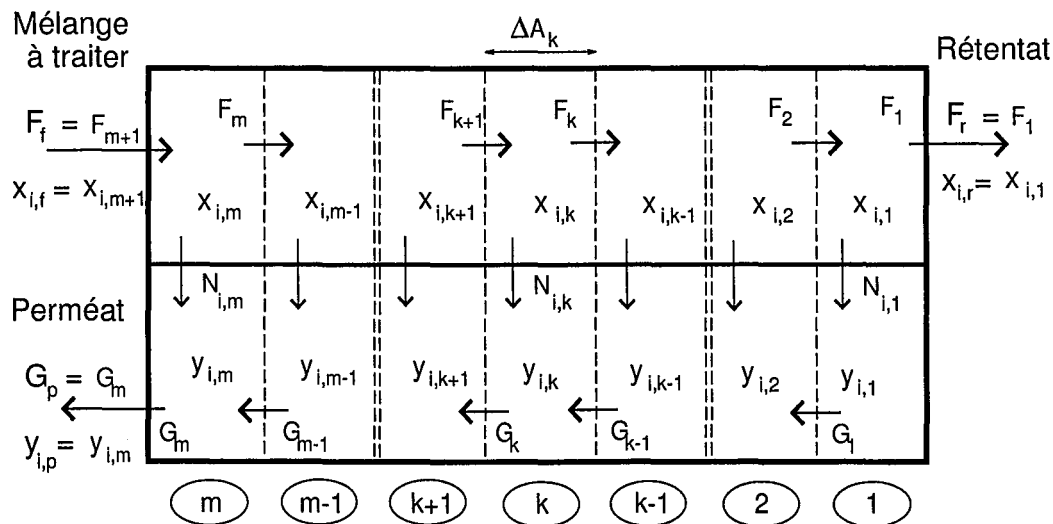


FIG. 4.18 – Schéma du modèle Contre-Courant

Le principe de résolution est de diviser la surface membranaire totale en  $m$  cellules de surface  $\Delta A_k$ . Ces cellules ne sont pas de surfaces égales : on impose une variation linéaire

<sup>178</sup>Avec une épaisseur de couche active  $l$  imposée.

des compositions amont des cellules. Cela n'est possible que pour un mélange binaire ( $x_{2,k} = 1 - x_{1,k}$ ). Ces cellules sont considérées parfaitement agitées en amont et en aval. Le schéma de ce découpage et la nomenclature utilisée sont représentés sur la figure 4.18.

Le calcul de la composition de la cellule k est donc :

$$x_{1,k} = x_{1,r} + \frac{x_{1,f} - x_{1,r}}{m} (k - 1) \quad (4.26)$$

Différents bilans de matière peuvent alors être écrits. Pour l'amont de la membrane, on pourra écrire le bilan suivant pour le composé i dans la cellule k :

$$x_{i,k+1} F_{k+1} = N_{i,k} \Delta A_k + x_{i,k} F_k \quad (4.27)$$

Afin de rendre les équations adimensionnelles, on choisit de diviser les flux  $F_k$  par le flux total du rétentat  $F_r = F_1$ . On définit alors  $f_k = F_k / F_1$  et  $N_{i,k} \Delta A_k / F_1 = N_{i,k} l \Delta \Psi_k$ .  $N_{i,k} l$  est le flux normé par rapport à l'épaisseur et  $\Psi = \sum \Delta \Psi_k$  est l'aire normée du module définie par rapport au flux du rétentat.

Les différents bilans sur une cellule k s'écrivent alors :

– Bilan de matière total :

$$f_{k+1} + g_{k-1} = f_k + g_k \quad (4.28)$$

– Bilan de matière pour un des composés :

$$x_{i,k+1} f_{k+1} + y_{i,k-1} g_{k-1} = x_{i,k} f_k + y_{i,k} g_k \quad (4.29)$$

– Bilan de matière pour un des composés sur la partie amont de la cellule :

$$x_{i,k+1} f_{k+1} = N_{i,k} l \Delta \Psi_k + x_{i,k} f_k \quad (4.30)$$

L'algorithme de résolution consiste à calculer les cellules une par une en partant de la cellule 1 pour finir à la cellule m<sup>179</sup>. Le nombre total de cellules est typiquement de l'ordre de quelques centaines.

L'algorithme de la cellule k est le suivant :

1. Mis à part la composition amont, on connaît les flux  $f_k$  et  $g_{k-1}$ , ainsi que la composition  $y_{1,k-1}$ <sup>180</sup>,
2. Avec la composition amont et la pression totale  $P_l$ , il est possible de calculer les fugacités amont<sup>181</sup> et ensuite les fractions volumiques en amont  $\Phi_{i,l}$  (par la résolution des équations de Flory-Huggins ternaire en l'occurrence),
3. On suppose une première valeur de la composition du perméat  $y_{1,k}$ . Celle-ci peut être estimée à partir des compositions  $y_1$  des cellules déjà calculées. Par exemple :  $y_{1,k} = 2y_{1,k-1} - y_{1,k-2}$ <sup>182</sup>. Les bornes supérieures et inférieures de  $y_{1,k}$  sont déterminées,

<sup>179</sup>Si le cas co-courant était simulé, il suffirait de partir de la cellule m pour finir à la cellule 1.

<sup>180</sup>pour la première cellule,  $f_1 = 1$  et  $g_0 = 0$  (à moins que l'on utilise un balayage en aval).

<sup>181</sup>le calcul des fugacités a été réalisé par l'équation d'état Lee-Erbar-Edminster

<sup>182</sup>pour la cellule n°1, la composition aval est estimée grossièrement par  $y_{1,1} = 0,9x_{1,r}$  (si le composé 1 est le moins perméable). On ne dispose pas de meilleures estimations contrairement au modèle basé sur la perméabilité (cf. Geankoplis [56]). Néanmoins, cela ne concerne qu'une seule cellule sur plusieurs centaines.

4. La résolution devient alors itérative. Avec le bilan de matière 4.29 sur le composé 1, on calcule le flux hypothétique du perméat sortant de la cellule k :

$$g_k = \frac{(x_{1,k+1} - x_{1,k})f_k + (y_{1,k-1} - x_{1,k+1})g_{k-1}}{y_{1,k} - x_{1,k+1}} \quad (4.31)$$

5. Le ratio de flux massique  $r_{12}$  est alors :

$$r_{12} = \frac{M_1 N_1}{M_2 N_2} = \frac{M_1 (y_{1,k} g_k - y_{1,k-1} g_{k-1})}{M_2 ((1 - y_{1,k}) g_k - (1 - y_{1,k-1}) g_{k-1})} \quad (4.32)$$

6. Avec la composition aval et la pression totale  $P_0$ , il est possible de calculer les fugacités aval et ensuite les fractions volumiques  $\Phi_{i,0}$ ,
7. On peut alors intégrer l'équation différentielle  $d\Phi_1/d\Phi_2 = f(\Phi_1, \Phi_2, r_{12})$  entre  $\Phi_{2,0}$  et  $\Phi_{2,l}$  par la méthode numérique de Runge-Kutta,
8. Si la fraction volumique  $\Phi_{1,l,calc}$  calculée par intégration est suffisamment proche de la fraction volumique  $\Phi_{1,l}$  issue du bilan matière, la résolution itérative est terminée (l'erreur relative tolérée est en général égale à  $10^{-7}$ ). Sinon, il faut réévaluer  $y_{1,k}$  et reprendre à l'étape n°4 jusqu'à obtenir la convergence. Cette nouvelle évaluation est réalisée par dichotomie.
9. Une fois que la convergence est obtenue, on peut calculer le flux entrant dans la cellule k avec le bilan 4.28 :  $f_{k+1} = f_k + g_k - g_{k-1}$ ,
10. Le flux  $N_2 l$  est obtenu par intégration numérique (méthode de Simpson). Le flux normé  $N_1 l$  est également déterminé ( $M_1 N_1 l = R_{12} M_2 N_2 l$ ),
11. Il est alors possible de calculer l'aire normée  $\Delta\Psi_k$  en utilisant le bilan 4.30 :

$$\Delta\Psi_k = \frac{f_{k+1} - f_k}{N_1 l + N_2 l} \quad (4.33)$$

Quand les m cellules sont résolues, il ne reste qu'à faire la somme des  $\Delta\Psi_k$  pour obtenir l'aire normée totale  $\Psi$ .

Si l'aire du module est imposée <sup>183</sup>, on calcule alors le flux du rétentat  $F_r = F_1 = A/(\Psi l)$  et le flux d'alimentation qui peut être traité par un module  $F_f = f_{m+1} F_1$ .

Si c'est le flux d'alimentation qui est imposé, le flux de rétentat est alors  $F_r = F_1 = F_f/f_{m+1}$  et l'aire du module devra être  $A = \Psi F_1 l$ .

Dans les deux cas, le flux de perméat est  $G_p = g_m F_1$ .

Pour utiliser le modèle Piston-Croisé, il suffit d'imposer à chaque cellule k :  $g_{k-1} = 0$ . Le flux de perméat est égal à la somme des flux de chaque cellule et la fraction molaire de i dans le perméat est égale à la somme des flux partiels de i divisée par le flux total.

L'extension de cet algorithme à plus de deux pénétrants n'est pas réalisable. En effet, il n'est plus possible d'imposer la variation axiale de la composition amont. On pourrait

<sup>183</sup>Typiquement l'épaisseur  $l$  sera systématiquement imposée, car ce n'est pas un paramètre ajustable.

éventuellement fournir la composition du rétentat et remonter vers l'entrée du module pour obtenir la composition du flux d'alimentation... Cela n'est pas d'une grande utilité pour le dimensionnement d'un procédé.

Néanmoins l'algorithme de *simulation* du module Parfaitement Agité (voir §4.1.2) permet *a priori* de simuler les configurations Piston-Croisé et Co-Courant pour de multiples pénétrants. La simulation de la configuration Contre-Courant présente un niveau de complexité supplémentaire.

### 4.3.3 Modèle classique basé sur les perméabilités

Pour évaluer l'intérêt de l'application pratique du modèle de coperméation, nous avons intégré le modèle de perméabilité variable dans le même type de résolution. Nous pourrions également programmer la résolution du modèle à perméabilité constante qui est beaucoup plus simple et rapide. Nous allons voir que ce modèle est hors de propos car les erreurs qu'il induit sont considérables.

Les perméabilités variables pourraient être définies en terme de pression partielle et corrélées à la pression partielle amont (comme nombre d'auteurs l'ont fait), mais cela ne permettrait pas de prendre en compte les non-idéalités des phases gazeuses. Par conséquent, nous avons utilisé des perméabilités basées sur les fugacités et éventuellement corrélées par la fugacité amont. Les différences entre ces deux approches doivent être très importantes à haute pression [4]. Cette prise en compte des non-idéalités nous semble essentielle pour ne pas confondre cet effet avec le phénomène de coperméation lui-même. Cela permet donc de juger de façon rigoureuse l'intérêt du modèle de coperméation par rapport à un modèle 'évolué' basé sur la perméabilité.

La seule différence avec l'algorithme de résolution du modèle de coperméation réside dans le calcul des flux transmembranaires.

Pour une cellule  $k$ , les perméabilités sont calculées dès que l'on connaît les fugacités amont (après l'étape 2). Le calcul itératif est ensuite mené. Un ratio de flux molaire hypothétique  $R_{12}$  est déterminé à partir du bilan matière (équivalent de l'étape 5). Les flux transmembranaires normés  $N_1 l$  et  $N_2 l$  sont calculés avec les perméabilités, les fugacités amont et les fugacités aval hypothétiques. Le ratio de ces flux ( $R_{12,calc} = N_1 l / (N_2 l)$ ) est comparé au ratio de flux molaire hypothétique  $R_{12}$ . S'ils ne sont pas suffisamment proches, une nouvelle hypothèse sur la composition en aval est formulée par dichotomie.

Bien évidemment, le calcul des fractions volumiques par la résolution des équations de Flory-Huggins ternaire est inutile. Le temps de calcul est donc réduit, puisqu'il ne faut pas non plus réaliser l'intégration Runge-Kutta et l'intégration Simpson. Ce temps de calcul rentre en ligne de compte dans notre comparaison des modèles, car il ne serait pas acceptable de simuler un module en plus de quelques minutes. En effet, cette simulation devrait à terme être utilisée dans un environnement de génie des procédés dans lequel les boucles de recirculation et/ou les optimisations de fonctionnement nécessitent de mul-

tiples résolutions du module ou des groupes de modules.

Comme il avait été précisé au chapitre 1, il est possible de corrélérer la perméabilité avec la différence de pression partielle  $\Delta P_i$  (ou de fugacité  $\Delta f_i$ ). Nous avons constaté au chapitre 2 que cela induisait sans doute encore plus d'erreurs que la corrélation par rapport à la seule pression partielle amont. Dans le cadre d'un programme de simulation, l'utilisation d'une telle corrélation aurait en outre l'inconvénient de ralentir la résolution, puisqu'il faudrait réévaluer les perméabilités à chaque itération.

#### 4.3.4 Comparaison des modèles

Avant de comparer les résultats des deux modèles pour les deux configurations hydrodynamiques (Piston-Croisé et Contre-Courant), il convient de réaliser un test simple pour s'assurer de leur programmation correcte.

Ce test consiste à utiliser les deux modèles dans des conditions opératoires telles qu'ils doivent conduire au même résultat. Ces conditions sont relativement simples : à dilution infinie, le flux d'un pénétrant doit être indépendant de la présence d'autre pénétrant.

Pour réaliser ce test, il faut donc évaluer les perméabilités à dilution infinie  $\varphi_i^0$  (i.e. à pression nulle) à partir des données du modèle de coperméation. Le coefficient de sorption est évalué par l'expression du cas limite de Flory-Huggins :

$$S_{ip}^0 = \frac{1}{f_{sat,i} \bar{V}_i \exp(1 + \chi_{ip}^0)} \quad (4.34)$$

Pour l'hydrogène, la valeur mesurée est retrouvée par ce calcul :  $3,64 \cdot 10^{-5} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . Pour le propane, le calcul permet de déterminer une valeur de  $2,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol.m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . D'après notre formulation de la théorie du volume libre, le coefficient de diffusion extrapolé à dilution infinie est :

$$D_{ip}^0 = D_i^\infty \exp \left[ \frac{-\bar{V}_i^*}{M_{pj} \left( \frac{K_{1p}}{\gamma_p} (K_{2p} - T_{g,p} + T) \right)} \right] \quad (4.35)$$

Pour l'hydrogène, la valeur calculée est  $5,86 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  ce qui est très proche de la valeur mesurée ( $5,87 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Pour le propane, le calcul permet de déterminer une valeur de  $4,20 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Le produit de ces coefficients de sorption et de diffusion est égal à la perméabilité à dilution infinie  $\varphi_i^0$  : 638 Barrer pour l'hydrogène et 2950 Barrer pour le propane à  $20^\circ\text{C}$ .

Si l'on utilise ces données dans les deux modèles avec des pressions suffisamment faibles (1 mbara en amont et 0,1 mbara en aval par exemple), on obtient effectivement une adéquation parfaite entre les modèles : la programmation doit être correcte.

Dans ces conditions extrêmes, les deux configurations hydrodynamiques aboutissent à des résultats identiques. De fait, ces résultats sont très proches tant que la pression aval reste négligeable. Quand celle-ci augmente, le modèle à Contre-Courant prédit des performances plus intéressantes. Toutes ces tendances qualitatives sont classiquement observées dans les simulations, comme dans les expériences. Dans ce qui suit, les résultats exposés ont été

simulés avec la configuration Contre-Courant. Néanmoins, les conclusions sont similaires quelle que soit la configuration.

Les simulations qui sont rapportées par la suite ont été réalisées pour trois cas typiques de séparation :

- **la purification de l'hydrogène** : le mélange à traiter contient 80% d'hydrogène et 20% de propane. Le rétentat doit contenir 95% d'hydrogène.
- **le fractionnement d'un mélange équimolaire** (50% d'hydrogène, 50% de propane). Le rétentat recherché contient 80% d'hydrogène.
- **la purification du propane** : le mélange à traiter contient 20% d'hydrogène et 80% de propane. Le rétentat ne contient plus que 50% de propane.

Les tableaux 4.4, 4.5, 4.6 et 4.7 présentent les résultats à 20°C correspondant à ces trois cas. Pour la première ligne de chaque tableau, la pression totale amont  $P_i$  est relativement faible; elle est augmentée ensuite à un niveau tel que l'activité de propane est importante (0,8 à 0,9). La pression en aval  $P_0$  est négligeable pour les deux première lignes (100 mbara). La dernière ligne correspond sans doute au cas le plus proche des applications industrielles dans les raffineries.

La création des ces points simulés a été réalisée par la démarche suivante.

Dans un premier temps, nous avons imposé *pour le modèle de coperméation* les pressions amont et aval ainsi que la composition du rétentat (fraction molaire d'hydrogène  $x_{1,r}$ ). Cela nous permet d'estimer le flux  $F_f$  qui peut être traité dans différentes conditions de pression par un module de 50 m<sup>2</sup> d'aire active et dont l'épaisseur de la couche silicone RTV615 est égale à 5 microns. La composition du perméat est systématiquement calculée, ainsi que le taux de prélèvement (i.e. le flux de perméat rapporté au flux d'alimentation). Par la suite, *le modèle classique*<sup>184</sup> est utilisé en cherchant par itération la composition du rétentat telle que le flux d'alimentation calculé par le modèle de coperméation soit retrouvé.

Ce processus nous permet d'imposer artificiellement les conditions classiques d'une *simulation* de procédé où l'on connaît les caractéristiques d'un module et les variables opératoires (flux d'alimentation, pression amont et aval). Par ce biais, nous pouvons comparer strictement les performances des deux modèles.

Dans l'analyse des résultats qui suit, les *écarts* entre les modèles sont interprétés comme étant des *erreurs* du modèle classique par rapport au modèle de coperméation. Cette terminologie est bien entendu contestable, car nous n'avons pas réalisé d'expériences sur des modules à configuration Contre-Courant pour valider la simulation basée sur le modèle de coperméation. Néanmoins, les mesures de perméation de mélange réalisées sur une cellule à taux de prélèvement négligeable nous ont permis de montrer les erreurs du modèle classique (voir §2.2.2). Par ailleurs, le modèle de coperméation que nous avons développé semble en mesure de prédire ces observations expérimentales (voir §4.2.2).

---

<sup>184</sup>Le *modèle classique* est le modèle basé sur les perméabilités (constantes ou variables avec la fugacité amont).

Dans le cadre des programmes de simulation basés sur les perméabilités, la majorité des ingénieurs utilisent des **perméabilités constantes**, même lorsqu'il est connu que celles-ci varient avec leur pression partielle amont. Une telle approximation peut bien évidemment avoir des répercussions dramatiques sur le dimensionnement des unités. Dans notre cas, si l'on conserve la perméabilité du propane constante et égale à 2950 Barrer, la simulation basée sur les perméabilités sous-estime largement les performances de séparation dès que l'activité de propane dans le mélange à traiter n'est plus négligeable. Cependant, nous avons vu au chapitre 2 que la perméabilité du propane croît très rapidement aux faibles activités, puis s'infléchit avant de augmenter exponentiellement. Il est donc possible de choisir une valeur de perméabilité 'moyenne' plus élevée : de l'ordre de 4000 Barrer <sup>185</sup>. Le tableau 4.4 permet de comparer des simulations effectuées avec cette perméabilité moyenne et avec le modèle de coperméation. Même pour ce cas favorable de purification de l'hydrogène, les erreurs commises avec le modèle à perméabilité constante ne semblent pas acceptables (surtout aux fortes pressions).

$P_l$ bara	$P_0$ bara	$F_f$ Nm <sup>3</sup> /h	% vol. H <sub>2</sub> rétentat		% vol. H <sub>2</sub> perméat		Tx. de prélèv. $\theta$	
			Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.
10	0,1	600	95,0%	92,4%	52%	53,4%	34,9%	31,8%
40	0,1	3690		88,0%	48,9%	53,6%	32,5%	23,3%
40	5	2330		87,4%	56,6%	60,8%	39,1%	27,7%

TAB. 4.4 – Comparaison des performances prédites par le modèle de coperméation et le modèle classique basé sur des **perméabilités constantes** : cas d'un module à Contre-Courant alimenté par un flux contenant **80% d'hydrogène et 20% de propane**. L'aire active est égale à 50 m<sup>2</sup> et l'épaisseur de silicone RTV615 est égale à 5 microns. La perméabilité du propane est fixée à 4000 Barrer.

Si l'on veut comparer de façon rigoureuse les deux modèles, il faut bien évidemment fournir une corrélation correcte de la perméabilité du propane avec sa *fugacité* amont. Si les mesures expérimentales sont directement utilisées, il y a un risque d'artéfact important. Il vaut mieux corréler des perméabilités du propane simulées avec les paramètres du modèle de coperméation. La régression polynomiale permet de déterminer la corrélation suivante :

$$\varphi_{C_3H_8} = 2950 + 3,58 \cdot 10^{-2} f_{i,l} - 1,42 \cdot 10^{-7} f_{i,l}^2 + 4,72 \cdot 10^{-13} f_{i,l}^3 - 7,28 \cdot 10^{-19} f_{i,l}^4 + 5,09 \cdot 10^{-25} f_{i,l}^5$$

$\varphi_{C_3H_8}$  est la perméabilité du propane à 20°C exprimée en Barrer ; la fugacité amont  $f_{i,l}$  est en Pascal.

Quel que soit le cas de figure considéré, nous constatons par la lecture de la première ligne de chaque tableau, qu'à faible pression totale en amont, les deux modèles donnent

<sup>185</sup>C'est d'ailleurs l'ordre de grandeur des données bibliographiques à température ambiante (voir annexe B).



$P_l$	$P_0$	$F_f$	% vol. H <sub>2</sub> rétentat		% vol. H <sub>2</sub> perméat		Tx. de prélèv. $\theta$	
			Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.
10	0,1	600	95,0%	95,1%	52%	50,3%	34,9%	33,8%
40	0,1	3690		95,7%	48,9%	42,0%	32,5%	29,2%
40	5	2330		94,3%	56,6%	50,7%	39,1%	32,8%

TAB. 4.5 – Comparaison des performances prédites par le modèle de coperméation et le modèle classique basé sur des perméabilités variables : cas d'un module à Contre-Courant alimenté par un flux contenant 80% d'hydrogène et 20% de propane. L'aire active est égale à 50 m<sup>2</sup> et l'épaisseur de silicone RTV615 est égale à 5 microns.

$P_l$	$P_0$	$F_f$	% vol. H <sub>2</sub> rétentat		% vol. H <sub>2</sub> perméat		Tx. de prélèv. $\theta$	
			Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.
4	0,1	270	80,0%	80,0%	19,2%	17,8%	49,3%	48,3%
16	0,1	2240		81,2%	15,9%	10,8%	46,8%	44,4%
16	4	1210		75,8%	23,1%	17,4%	52,8%	44,2%

TAB. 4.6 – Idem tableau 4.5 avec un flux contenant 50% d'hydrogène et 50% de propane.

$P_l$	$P_0$	$F_f$	% vol. H <sub>2</sub> rétentat		% vol. H <sub>2</sub> perméat		Tx. de prélèv. $\theta$	
			Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.	Coperm.	Classiq.
4	0,1	290	50,0%	51,0%	5,0%	4,0%	66,6%	66,0%
8	0,1	970		51,6%	4,3%	2,7%	65,7%	64,6%
8	2	740		46,6%	5,5%	3,7%	67,5%	62,0%

TAB. 4.7 – Idem tableau 4.5 avec un flux contenant 20% d'hydrogène et 80% de propane.

des résultats proches : l'erreur ne dépasse pas un point de pourcentage sur les trois résultats.

L'augmentation de la *pression totale amont* n'a pas véritablement d'effet néfaste sur l'estimation de la composition du rétentat par le modèle classique ; la surestimation de la fraction molaire d'hydrogène semble acceptable. Néanmoins la **surestimation de la pureté du propane au perméat est importante** quel que soit le cas de figure. Le flux du perméat est sous-estimé systématiquement ( $\theta$  trop faible).

L'augmentation de la *pression totale du perméat* entraîne une **sous-estimation notable de la pureté de l'hydrogène produit au rétentat et une surestimation de la pureté du propane au perméat. Le taux de prélèvement est largement sous-estimé (10% à 20% d'écart)**. Ceci est dû au fait que les perméabilités des deux composés sont alors plus grandes que celles mesurées avec le vide en aval.

En conclusion, il semble que l'effet de coperméation prédit par notre modèle ne soit pas négligeable dans les modules industriels. Le modèle classique basé sur les perméabilités ne peut prendre en compte cet effet : il conduit à de larges erreurs sur les performances de séparation lorsque l'activité de la vapeur est importante. Ces activités importantes n'ont rien d'exceptionnel dans les procédés industriels puisque les effluents gazeux à traiter sont fréquemment issus de condenseurs.

Comme nous l'avions précisé à la section précédente le temps de calcul de ce modèle de coperméation est plus long que celui du modèle classique. Il est nécessaire d'apprécier la différence pour pouvoir conclure sur l'utilisation éventuelle de ce modèle dans un environnement de génie des procédés.

Pour obtenir de façon systématique des résultats indépendants des paramètres de simulation jusqu'au troisième chiffre significatif, il faut un grand nombre de cellules (de l'ordre de 400) et une erreur tolérée inférieure à  $10^{-7}$ . Pour un tel niveau de précision, le temps de résolution du module par le modèle de coperméation est inférieur à 10 secondes sur un PC 2GHz. Cela représente 5 à 10 fois le temps de résolution par la méthode basée sur la perméabilité.

Dans la majorité des cas, l'erreur tolérée peut être plus élevée ( $10^{-5}$ ), ce qui divise par deux le temps de calcul.

Si l'on ne souhaite une précision qu'à deux chiffres significatifs, il est possible de réduire le nombre de cellules à une centaine, ce qui divise par 4 le temps de calcul par rapport à un module à 400 cellules.

En fait le recours à ces approximations n'est pas nécessaire :

- si les routines de résolution sont programmées dans un environnement plus rapide que le Visual Basic Applications (FORTRAN par exemple),
- si des algorithmes plus performants sont utilisés. Entre autre, la recherche de la solution d'une cellule pourrait être optimisée par une méthode de Newton-Raphson (à la place d'une simple dichotomie).

Finalement, nous pensons qu'il doit être possible de résoudre le modèle en quelques dixièmes de seconde CPU, ce qui permettrait l'intégration d'une telle résolution dans un environnement de génie des procédés.

L'algorithme utilisé est relativement simple et souple. Nous pourrions aisément prendre en compte des effets de perte de charge ou de variation de température. Le mélange à traiter pourrait être liquide en amont ou en aval : il faudrait simplement calculer les activités en phase liquide par un modèle *ad hoc*. Par contre, l'extension à plus de deux pénétrants pourrait alourdir la résolution (voir 4.3.2).



# Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier les possibilités et les limites de la séparation hydrocarbures / hydrogène par membrane à sélectivité inverse. Cette application particulière était visée car la valorisation de l'hydrogène devient cruciale dans les raffineries. A travers la revue bibliographique réalisée, nous avons distingué deux voies de recherche :

- d'une part, l'élaboration de nouveaux matériaux dont le pouvoir de séparation serait accru,
- d'autre part, la modélisation fine du transport de plusieurs pénétrants dans les membranes élastomères denses.

Le point commun de ces deux axes réside dans la prise en compte systématique des phénomènes multi-composants. Ceci est justifié par l'observation de l'effet néfaste de coperméation.

Ce sujet à caractère applicatif fort nous a conduit à revisiter les bases fondamentales du transport dans les polymères qui constituent un des verrous scientifiques du problème.

## L'effet de coperméation

Le silicone est depuis 20 ans le matériau incontournable de la séparation à sélectivité inverse. Néanmoins ses performances séparatives semblent trop faibles pour que la purification de l'hydrogène soit viable industriellement.

Notre étude expérimentale de la perméation de mélange gazeux <sup>186</sup> dans le silicone nous a permis de quantifier un phénomène encore mal connu de dépréciation des performances : la coperméation. Cet effet néfaste est lié à la sorption d'une vapeur qui gonfle la matrice polymère et change donc les propriétés de perméation de la membrane. La perméabilité d'un gaz permanent est alors augmentée par la présence de la vapeur.

Une telle observation quantitative reste relativement rare : la majorité des travaux se limite à l'étude de la perméation de composés purs <sup>187</sup>. Or cette méthode peut mener à des conclusions erronées. Pour nos systèmes, les sélectivités idéales calculées à partir des perméabilités de corps pur surestiment les sélectivités effectives, et ce d'autant plus que l'activité de la vapeur est forte. Pour des activités supérieures à 0,5, les performances de séparation sont surestimées de plus de 50%.

Ces fortes activités sont rencontrées dans les applications industrielles puisqu'un module

---

<sup>186</sup>Hydrogène, propane et n-butane.

<sup>187</sup>Cette mesure est beaucoup plus simple que celle consistant à utiliser un mélange comme nous l'avons fait (pas de génération de mélange de gaz, ni d'analyse de ceux-ci).

à sélectivité inverse traite généralement un flux gazeux provenant d'un condenseur ; ce flux est donc saturé en vapeur.

### Elaboration de nouveaux matériaux

La réduction de l'effet de coperméation pourrait permettre d'améliorer la sélectivité effective du silicone. Pour réaliser cet objectif, différentes techniques ayant pour but de renforcer mécaniquement cet élastomère ont été envisagées. Entre autre, une étude importante a été menée avec des copolymères silicone-urée et silicone-imide réticulés physiquement. Bien que des effets surprenants aient pu être mesurés, les performances séparatives de ces matériaux ne sont pas supérieures à celle du silicone pur. Les recherches futures devront plutôt se concentrer sur la réalisation d'un réseau microstructuré induisant des contraintes mécaniques (augmentation du nombre de points de réticulation chimique ou formation *in situ* de silice nanométrique).

Cependant cette réduction de la coperméation ne devrait pas permettre de dépasser la sélectivité idéale de l'élastomère. Or des performances supérieures sont souhaitables.

Dans cette optique, les seules modifications des polymères ne semblent plus être suffisantes. L'augmentation significative des sélectivités n'est dorénavant réalisable qu'avec des structures à architectures régulières et stables<sup>188</sup>. Ainsi les performances des membranes minérales sont très attractives, mais leur fragilité et leur coût de production les écartent pour l'instant des applications industrielles. L'amélioration à moyen terme ne semble possible qu'avec une *base* polymère.

Dans ce contexte, les matrices hybrides pourraient permettre de cumuler les performances exceptionnelles de séparation des structures inorganiques avec la fiabilité et le faible coût des élastomères.

Pour la séparation à sélectivité inverse, certains zéolithes et charbons actifs semblent intéressants. Ces adsorbants microporeux peuvent en effet privilégier le transport des molécules condensables :

- par le phénomène de diffusion de surface,
- et par la réduction de la diffusion Knudsen des gaz permanents.

Nous avons tenté de mettre à profit ces propriétés particulières en incorporant ces adsorbants dans le silicone. Les résultats obtenus n'ont pas permis la mise en évidence d'une amélioration significative des performances. Ceci est probablement dû à la trop grande perméabilité de la phase continue. Dans la mesure où l'accent est mis sur la seule sélectivité, d'autres élastomères de moindre perméabilité pourraient être envisagés. Etant donné que ceux-ci sont probablement moins sélectifs que le silicone, la contribution des charges actives devra être très importante.

---

<sup>188</sup>Par opposition aux structures métastables réalisables avec les *super-glassy*.

## Modélisation du transport multi-composants

Au delà de l'amélioration des matériaux actifs, il est nécessaire de pouvoir prédire correctement les performances séparatives des membranes existantes.

Notre étude expérimentale a permis d'illustrer les risques liés à l'utilisation systématique du modèle classique basé sur le paramètre perméabilité  $\varphi_i$ <sup>189</sup> :

$$-J_i = \varphi_i \frac{P_{i,l} - P_{i,0}}{l} \quad (36)$$

En effet, cette formulation très pratique s'avère inadaptée lorsque la perméabilité est variable. Au cours de cette étude, ces variations de perméabilité ont été observées et quantifiées pour une vapeur, mais aussi pour un gaz permanent lorsqu'il est en mélange avec une vapeur (effet de coperméation).

La variation de perméabilité d'une vapeur pure est due à différents phénomènes : écart au gaz parfait, non-linéarité de la sorption, variation de la diffusivité avec la concentration,...

Actuellement, les variations de la perméabilité d'une vapeur sont systématiquement corrélées avec sa pression partielle amont ( $P_{i,l}$ ) ou sa différence de pression partielle ( $\Delta P_i$ ). Nous avons montré que ces corrélations ne peuvent représenter correctement l'influence des conditions de pression aval. En effet, la perméation non linéaire d'un composé pur dépend de façon différenciée de sa fugacité amont *et* de sa fugacité aval. Elle ne peut donc pas être caractérisée par une perméabilité dépendant d'un seul paramètre ( $P_{i,l}$  ou  $\Delta P_i$ )<sup>190</sup>.

Cet emploi abusif de la perméabilité peut donc induire :

- des erreurs importantes sur la prédiction des flux de vapeur pure,
- mais aussi des difficultés dans la comparaison des résultats de publications différentes.

Ainsi, à l'inverse de J.G. Wijmans [155] qui préconisait récemment l'usage du paramètre perméabilité pour tous les types de perméation en membrane dense<sup>191</sup>, il nous semble qu'il soit plutôt nécessaire de promouvoir la détermination systématique de l'isotherme de sorption et de la diffusivité locale. Seuls ces paramètres sont directement comparables. En outre, nous proposons d'utiliser ces données pour prédire correctement la perméation d'un gaz pur. Ce retour au concept de solution-diffusion est trivial *a posteriori*, mais il n'est adopté que très rarement en perméation gazeuse.

En outre, le modèle classique basé sur les perméabilités n'est pas en mesure de prédire l'effet de coperméation que nous avons observé. Cependant, aucun modèle générique n'a été développé dans cette optique. Cette incapacité prédictive est pénalisante pour les applications des membranes sur des flux à forte activité de vapeur. Dès lors, la modélisation rigoureuse de la perméation multi-pénétrants nous est apparue comme un objectif primordial. Une étude théorique détaillée a donc été réalisée pour développer un modèle

<sup>189</sup>Même si les non-idéalités sont prises en compte à travers l'utilisation des fugacités.

<sup>190</sup>La corrélation de ce paramètre  $\varphi_i$  en fonction des fugacités amont et aval est complexe et aléatoire.

<sup>191</sup>Perméation gazeuse, perméation de vapeur, pervaporation et osmose inverse.

de transport prenant en compte les différents phénomènes identifiés.

Les points saillants de cette étude sont la remise en cause de la description molaire de la diffusion dans les polymères et la rationalisation des différents modèles de transport multi-composants. L'expression de 'Fick généralisé' sans diffusivités croisées est justifiée par une hypothèse simple <sup>192</sup>, et adoptée pour nos systèmes à faibles interactions.

L'utilisation de ce modèle de transport nécessite le calcul des équilibres de sorption et des diffusivités multi-composants en fonction de la composition locale du milieu. A l'heure actuelle, aucune théorie ne permet de prédire correctement ces paramètres à partir des seules données physico-chimiques des espèces impliquées.

Pour la sorption dans les élastomères, un modèle corrélatif comme Flory-Huggins permet néanmoins de calculer les équilibres multi-composants à partir des paramètres binaires. Pour la diffusion, une nouvelle formulation de la théorie du volume libre a été proposée. De manière anecdotique mais importante, cette formulation nous permet d'apporter des bases théoriques à la relation empirique de Vignes utilisée pour la prédiction des diffusivités dans les liquides.

Notre modèle de perméation de plusieurs pénétrants prend alors en compte différents phénomènes traités jusqu'à présent de manière éparse dans le domaine du transport membranaire :

- l'*interdépendance diffusionnelle* due à :
  - l'augmentation de volume libre par solvation des chaînes polymères,
  - la diminution de ce volume libre par compression hydrostatique.
- la *synergie de sorption* à travers le calcul rigoureux du gradient de potentiel chimique,
- le *gonflement de la matrice polymère* par les différents pénétrants,
- l'*entraînement convectif* entre les espèces.

Il permet de prédire les flux en mélange à partir de données expérimentales obtenues sur des corps purs.

La validation de ce modèle de coperméation a été réalisée par la confrontation de ses prédictions avec nos résultats expérimentaux obtenus sur des systèmes 'hydrogène-alcane-silicone'. Malgré les nombreuses incertitudes, ce modèle représente correctement nos mesures : les erreurs sont de l'ordre de 5% et systématiquement inférieures à 10%. Nous pouvons donc raisonnablement le valider pour des pénétrants apolaires dans un élastomère apolaire. L'étude paramétrique a permis de mettre en évidence la *prépondérance de l'interdépendance diffusionnelle* dans l'effet de coperméation.

Le caractère générique de ce modèle devrait lui permettre de s'appliquer à *tout type de perméation au travers d'un polymère dense*. En particulier, il pourrait être utilisé pour simuler des modules de pervaporation <sup>193</sup>. Bien que des modèles basés sur le concept de solution-diffusion aient déjà été formulés pour cette application, notre travail semble

<sup>192</sup>Hypothèse n°1 : La force de friction subie par une molécule *i* ne dépend pas des interactions particulières avec chacun des composés environnants, mais de son interaction globale avec le milieu.

<sup>193</sup>ou d'osmose inverse



apporter des améliorations significatives.

En ce qui concerne la prédiction de la diffusion, notre formulation de la théorie du volume libre est :

- plus rigoureuse que celle utilisée dans la majorité des travaux,
- plus facilement utilisable que la formulation de Vrentas-Duda <sup>194</sup>.

L'effort de reformulation réalisé nous semble important pour l'utilisation pratique de cette théorie. En outre, l'intégration des compressibilités de chaque composé n'avait pas été réalisée jusqu'alors et pourrait s'avérer utile pour modéliser la perméation gazeuse à haute pression (> 10 bars).

Par ailleurs, la majorité des études néglige *les termes croisés du gradient de potentiel chimique* : celui-ci n'est alors relié qu'à la seule différence de concentration de l'espèce considérée. Nous avons montré que cette approximation n'est pas justifiée pour des systèmes aussi simples que les nôtres. Il est fort probable qu'elle soit encore plus hasardeuse pour des systèmes à forte interaction.

Enfin, seules quelques études de pervaporation modélisent le couplage de gonflement ou l'entraînement convectif entre espèces. Bien que nous n'ayons pas pu démontrer l'importance de ces phénomènes sur nos systèmes, il est fort probable qu'ils aient une influence non négligeable lorsque plusieurs pénétrants se solubilisent fortement dans le polymère.

## Perspectives

Pour élargir le domaine d'application de ce modèle, il est nécessaire de le confronter à des systèmes plus complexes dans lesquels les pénétrants et/ou le polymère peuvent interagir fortement (par des moments dipolaires induits ou permanents, des liaisons hydrogène, etc.). En effet, l'hypothèse que nous avons utilisée <sup>195</sup> pourrait alors ne plus être valable. Cela impliquerait-il des erreurs importantes ? Faudrait-il élaborer un modèle plus complexe sur les bases d'une équation de Maxwell-Stefan massique ou volumique ? Quelle serait la relation entre la diffusivité traceur et la diffusivité binaire Maxwell-Stefan ? Ces questions à caractère fondamental ont des implications pratiques très importantes.

Par ailleurs, une autre perspective serait de différencier nettement les descriptions massique et volumique. Pour les systèmes étudiés, les écarts observés ne sont pas significatifs. Cependant, il serait préférable de savoir laquelle des deux diffusivités thermodynamiques se rapproche le plus de la diffusivité traceur modélisée par la théorie du volume libre. Malheureusement, les données expérimentales de diffusivité traceur dans les polymères sont très rares dans la littérature. Les quelques études réalisées [115, 162] se sont limitées à des composés de densités trop proches. A l'inverse, le système silicone-propane pourrait permettre une discrimination nette.

L'extension du modèle de coperméation à des polymères à l'état vitreux est envisageable. De nombreux travaux ont d'ores et déjà été réalisés par l'équipe de W.J. Koros

<sup>194</sup>Cependant, notre formulation n'est pas *fondamentalement* différente de celle de Vrentas-Duda. Nous utilisons d'ailleurs leurs paramètres tabulés.

<sup>195</sup>Hypothèse n°1 : La force de friction subie par une molécule *i* ne dépend pas des interactions particulières avec chacun des composés environnants, mais de son interaction globale avec le milieu.

pour modéliser la perméation dans des plastomères [77]. Les modèles utilisés pour la sorption, comme la diffusion supposent l'existence de deux types de phases dans le polymère : un continuum dans lequel la sorption des gaz suit une loi de Henry et des micro-cavités dans lesquelles les pénétrants s'adsorbent selon un processus de Langmuir. Cette vision est souvent définie comme le modèle du double mode ('*dual-mode*'). Bien que contestable [22], le modèle issu de ces nombreux travaux parvient à modéliser correctement les flux des perméants dans les plastomères [144, 157]. Il prend en compte l'entraînement convectif [72] et les différences de fugacité.

Néanmoins les études se sont limitées pour l'instant à des pénétrants gazeux ayant une faible solubilité. Pour des effluents industriels saturés en vapeurs, la sorption de celles-ci pourrait être forte. Dès lors, il est probable que les phénomènes observés dans les élastomères soient retrouvés. Il serait donc intéressant d'envisager la modélisation de ces phénomènes dans l'approche double mode.

Le modèle de coperméation développé dans le cadre de ce travail représente donc une avancée significative sur le plan académique de par sa capacité d'extension à de nombreux problèmes de transport dans les polymères. Néanmoins, sa complexité apparente pourrait l'écartier des logiciels de simulation industriels si ses avantages ne sont pas clairement mis en évidence. Nous nous sommes donc attachés à :

- démontrer la possibilité d'utiliser le modèle de coperméation dans une simulation de module membranaire industriel,
- illustrer dans quelles conditions opératoires la simulation par le modèle de coperméation est nécessaire par rapport à un modèle à perméabilité constante ou variable.

Comme attendu, les simulations basées sur le modèle classique de perméabilité sont d'autant plus erronées que l'activité de la vapeur est forte (en amont ou en aval). Bien évidemment, ces erreurs peuvent être acceptables ou intolérables selon la qualité du dimensionnement souhaitée. Néanmoins l'intégration de notre modèle semble suffisamment aisée pour envisager son utilisation systématique dans les logiciels de simulation.

# Bibliographie

- [1] L. Abdellah, B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, and M. Smaïhi. Evaluation of photocrosslinkable fluorinated polydimethylsiloxanes as gas permeation membranes. *Journal of Membrane Science*, 217(1-2) :295–298, 2003.
- [2] J.M. Abrado. Hydrogen technologies to meet refiners' future needs. *Hydrocarbon Processing*, 1995.
- [3] D.S. Abrams and J.M. Prausnitz. Statistical thermodynamics of liquid mixtures : a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible mixtures. *Am. Inst. Chem. J.*, 21 :116–128, 1975.
- [4] A. Alpers, B. Keil, O. Lüdtke, and K. Ohlogge. Organic vapor separation : process design with regards to high-flux membranes and the dependence on real gas behavior at high pressure applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(3754-3760), 1999.
- [5] S. Alsoy and J.L. Duda. Modeling of multicomponent drying of polymer films. *AIChE J.*, 45(4) :896–905, 1999.
- [6] M.G. Angelis, T.C. Merkel, V.I. Bondar, B.D. Freeman, Doghieri F., and G.C. Sarti. Hydrocarbon and fluorocarbon solubility and dilation in poly(dimethylsiloxane) : comparison of experimental data with predictions of the Sanchez-Lacombe equation of state. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 37 :3011–3026, 1999.
- [7] R. Ash, R. M. Barrer, and P. Sharma. Sorption and flow of carbon dioxide and some hydrocarbons in a microporous carbon membrane. *Journal of Membrane Science*, 1 :17–32, 1976.
- [8] R. Ash, R.M. Barrer, and C.G. Pope. Flow of adsorbable gases and vapours in a microporous medium. *Proceedings Royal Society (London)*, A271 :1–33, 1963.
- [9] R. Ash and S.E. Espenhahn. Transport through a slab membrane governed by a concentration-dependent diffusion coefficient part iv. *Journal of Membrane Science*, 190 :195–214, 2001.
- [10] R. W. Baker. Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41 :1393–1411, 2002.
- [11] R. W. Baker and K. A. Lokhandwala. Hydrogen recovery process, 1999, US 5980609.
- [12] R. W. Baker and K. A. Lokhandwala. Selective purge for hydrogenation reactor recycle loop, 2001, US 6179996.
- [13] R. W. Baker, K. A. Lokhandwala, Z. He, and I. Pinnau. Hydrogen recovery process, 2000, US 6159272.

- [14] R. W. Baker, K. A. Lokhandwala, Z. He, and I. Pinnau. Process, including psa and membrane separation, for separating hydrogen from hydrocarbons, 2001, US 6183628.
- [15] R.W. Baker, S. Goakey, and D. Gottschlich. Membrane process for argon purging from ethylene oxide reactors, 1998, US 5817841.
- [16] R.W. Baker, N. Yoshioka, J.M. Mohr, and A.J. Khan. Separation of organic vapors from air. *Journal of Membrane Science*, 31(2-3) :259–271, 1987.
- [17] R.M. Barrer. Surface flow and mixture separation in micro-porous media. *AICHE J.*, pages 112–121, 1965.
- [18] R.J. Bearman. On the molecular basis of some current theories of diffusion. *J.Phys. Chem.*, 65 :1961–1969, 1961.
- [19] Y. Belmabkhout, G. De Weireld, and M. Frère. High pressure adsorption measurements : A comparative study of the volumetric and gravimetric methods. In *Carbon 2003*, 2003.
- [20] S. Birgul Tantekin-Ersolmaz, Lara Senorkyan, Niso Kalaonra, Melkon Tatlier, and Ayse Erdem-Senatalar. n-pentane/i-pentane separation by using zeolite-pdms mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 189(1) :59–67, 2001.
- [21] J.G.A. Bitter. Effect of cristallinity and swelling on the permeability and selectivity of polymer membranes. *Desalination*, 51 :19–35, 1984.
- [22] J.G.A. Bitter. *Transport Mechanisms in membrane separation processes*. The Plenum Chemical Engineering series. Plenum Press, New York and London, 1991.
- [23] C. Blaisdell and K Kammermeyer. Counter-current and co-current gas separation. *Chemical Engineering Science*, 28(1249-1255), 1973.
- [24] R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, and Drioli. Permeation through a heterogeneous membrane : the effect of the dispersed phase. *Journal of Membrane Science*, 128 :141–149, 1997.
- [25] J.P. Brun, C. Larchet, R. Melet, and G. Bulvestre. Modeling of the pervaporation of binary mixtures through moderately swelling, non-reacting membranes. *Journal of Membrane Science*, 23 :257, 1985.
- [26] A. Campos, R. Gavara, R. Tejero, C. Gomez, and B.A. Celda. A Flory-Huggins thermodynamic approach for predicting sorption equilibrium in ternary polymer systems. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 27(1569-1597), 1989.
- [27] B. Cao and M.A. Henson. Modeling of spiral wound modules with application to the separation of styrene / ethylbenzene mixtures. *Journal of Membrane Science*, 197 :117–146, 2002.
- [28] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, and R. Schaëfer. Zeolite membrane - state of their development and perspective. *Microporous Mesoporous Material*, 38 :3–24, 2000.
- [29] M.H. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *J. Chem. Phys.*, 31 :1164, 1954.

- [30] D.T. Coker, T. Allen, B. D. Freeman, and G.K. Fleming. Nonisothermal model for gas separation hollow fiber membranes. *AIChE J.*, 45(7) :1451–1468, 1999.
- [31] D.T. Coker, B. D. Freeman, and G.K. Fleming. Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors. *AIChE J.*, 44(6) :1289–1302, 1998.
- [32] J. Comyn. *Polymer permeability*. Elsevier Applied Science. Elsevier, 1985.
- [33] C.F. Curtiss and J.O. Hirschfelder. *J. Chem. Phys.*, 17 :550, 1949.
- [34] E.L. Cussler. Cluster diffusion in liquids. *AIChE J.*, 26(1) :43, 1980.
- [35] E.L. Cussler. *Diffusion : Mass transfer in Fluid Systems*. Cambridge University Press, 2nd edition, 1997.
- [36] L.S. Darken. Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. *Trans. Amer. Inst. Min., Met. Eng.*, 175 :184, 1948.
- [37] S. S. Dhingra and E. Marand. Mixed gas transport study through polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 141(1) :45–63, 1998.
- [38] H.D. Do, D.D. Do, and I. Prasetyo. On the surface diffusion of hydrocarbons in microporous activated carbon. *Chemical Engineering Science*, 56 :4351–4368, 2001.
- [39] J. Dong, Y.S. Lin, and W. Liu. Multicomponent hydrogen/hydrocarbon separation by MFI-type zeolite membranes. *AIChE Journal*, 46(10) :1957–1966, 2000.
- [40] S.J. Doong, W.S. Ho, and R. P. Mastondrea. Prediction of flux and selectivity in pervaporation through a membrane. *Journal of Membrane Science*, 107(1-2) :129–146, 1995.
- [41] J.B. Duncan and H.L. Toor. An experimental study of three component gas diffusion. *AIChE Journal*, 8(1) :38–41, 1962.
- [42] P.J. Dunlop, B.J. Steele, and J.E. Lane. In A. Weissberger and B.W. Rossiter, editors, *Physical Methods of Chemistry*. Wiley, New York, 1972.
- [43] J. M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps, and C. A. Smolders. Separation of a toluene-ethanol mixture by pervaporation using active carbon-filled polymeric membrane. *Separation Science and Technology*, 29 :357–373, 1994.
- [44] L. Enneking, A. Heintz, and R.N. Lichtenthaler. Sorption and diffusivity of cyclohexane + benzene and cyclohexane + toluene mixtures in polyurethane membranes. *Berichte der Bunsen Gesellschaft*, 7 :912–922, 1993.
- [45] E. Favre, R. Clément, Q.T. Nguyen, P. Schaetzel, and J. Néel. Sorption of organics solvents into dense silicone membranes : Development of a new approach based on clustering hypothesis for associated solvents. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, 89(24) :4347–4353, 1993.
- [46] E. Favre, Q.T. Nguyen, D. Sacco, A. Moncuycy, and R. Clément. Multicomponent polymer / solvents equilibria : an evaluation of Flory-Huggins theory for crosslinked PDMS networks swelled by binary mixtures. *Chemical Engineering Communications*, 140 :193–205, 1996.
- [47] A. Fick. Uber diffusion. *Poggendorf's Annalen der Physik und Chemie*, 94 :59, 1855.

- [48] D.D. Fitts. *Non equilibrium thermodynamics*. Mac Graw-Hill, New York, 1962.
- [49] P.J. Flory. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J. Chem. Phys.*, 18(1) :108–111, 1950.
- [50] P.J. Flory. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- [51] P.J. Flory and J. Jr Rehner. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks. *J. Chem. Phys.*, 11 :512–521, 1943.
- [52] P. G. T. Fogg and W. Gerrard. *Solubility of gases in liquids : a critical evaluation of gas/liquid systems in theory and practice*. J. Wiley and Sons, Chichester ; New York ; Brisbane, 1991.
- [53] H.L. Frisch. The time-lag in diffusion. *Journal of Physical Chemistry*, 61 :93, 1957.
- [54] A. Fuertes. Adsorption-selective carbon membrane for gas separation. *Journal of membrane science*, 177 :9–16, 2000.
- [55] H. Fujita. Diffusion in polymer-diluent systems. *Fortschr. Hoch-polym. Forsch.*, 3 :1, 1961.
- [56] C.J. Geankoplis. *Transport process and unit operations*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993.
- [57] M. Gottlieb and R. Gaylord. Experimental tests of entanglement models of rubber elasticity. 2. Swelling. *Macromolecules*, 17 :2024–2030, 1984.
- [58] F.W. Greenlaw, R.A. Shelden, and E.V. Thomson. Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures. Two components permeant. *Journal of Membrane Science*, 2 :333, 1977.
- [59] C. Guizard, B. Boutevin, F. Guida, A. Ratsimihety, P. Amblard, J.C. Lasserre, and S. Naighin. Voc vapour transport properties of new membranes based on cross-linked fluorinated elastomers. *Separation and Purification Technology*, 22-23 :23–30, 2001.
- [60] R. Haase. *Thermodynamics of irreversible process*. Addison-Wesley, London, 1969.
- [61] G.S. Hartley and J. Crank. *Trans. Faraday Soc.*, 45 :801, 1949.
- [62] Zhenjie He, Ingo Pinnau, and Atsushi Morisato. Nanostructured poly(4-methyl-2-pentyne)/silica hybrid membranes for gas separation. *Desalination*, 146(1-3) :11–15, 2002.
- [63] A. Heintz and W. Stephan. A generalized solution–diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part II : Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer. *Journal of Membrane Science*, 89(1-2) :153–169, 1994.
- [64] A. Heintz and W. Stephan. A generalized solution–diffusion model of the pervaporation process through composite membranes. Part I : Prediction of mixtures solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. *Journal of Membrane Science*, 89(1-2) :143, 1994.

- [65] MB. Hägg. Membrane purification of Cl<sub>2</sub> gas - I. Permeabilities as a function of temperature for Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> in two types of PDMS membranes. *Journal of Membrane Science*, 170 :173–190, 2000.
- [66] S.U. Hong. Prediction of polymer/solvent diffusion behavior using free-volume theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34 :2536–2544, 1995.
- [67] B. Hoting and K. Nassauer. Hydrocarbon separation in gas processing. *Oil Gas - European Magazine*, pages 17–21, 1999.
- [68] H.E. Huckins and K Kammermeyer. The separation of gases by means of porous membranes. *Chemical Engineering Progress*, 49 :180, 1953.
- [69] W. Ji, S.K. Sikdar, and S.T. Hwang. Sorption, diffusion and permeation of 1,1,1-trichloroethane through adsorbent-filled polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 103(3) :243–255, 1995.
- [70] M. Jia, K.-V. Peinemann, and R.-D. Behling. Molecular sieving effect of the zeolite-filled silicone rubber membranes in gas permeation. *Journal of Membrane Science*, 57(2-3) :289–292, 1991.
- [71] S.M. Jordan and W.J. Koros. Permeability of pure and mixed gases in silicone rubber at elevated pressures. *Journal of Polymer Science Part B : polymer physics*, 28 :795–809, 1990.
- [72] H.D. Kamaruddin and William J. Koros. Some observations about the applications of Fick's first law for membrane separation of multicomponent mixtures. *Journal of Membrane Science*, 135 :147–159, 1997.
- [73] Y. Kamiya, Y. Naito, K. Terada, and K. Mizoguchi. Volumetric properties and interaction parameters of dissolved gases in poly(dimethylsiloxane) and polyethylene. *Macromolecules*, 33 :3111–3119, 2000.
- [74] A. Katchalsky and Curran. *Non equilibrium thermodynamics in biophysics*. Harvard University Press, Cambridge, 1967.
- [75] J. Kim, K. C. Joung, K. P. Yoo, and S. Y. Bae. Measurement and correlation of vapor sorption equilibria of polymer solutions. *Fluid Phase Equilibria*, 150-151 :679–686, 1998.
- [76] J.G. Kirkwood and F.P. Buff. The statistical mechanical theory of solutions. *J. Chem. Phys.*, 19(6) :774, 1951.
- [77] W. J. Koros, R.T. Chern, V. Stannet, and H.B. Hopfenberg. A model for permeation of mixed gases and vapors in glassy polymers. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 19 :1513–1530, 1981.
- [78] A.S. Kovvali, S. Vemury, K.R. Krovvidi, and A.A. Khan. Models and analyses of membrane gas permeators. *Journal of Membrane Science*, 73 :1–23, 1992.
- [79] R. Krishna and J. A. Wesselingh. The Maxwell-Stefan approach to mass transfer. *Chemical Engineering Science*, 52(6) :861–911, 1997.
- [80] M.A. Krykin, V.I. Bondar, Y.M. Kukharsky, and A.V. Tarasov. Gas sorption and diffusion processes in polymer matrices at high pressures. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 35 :1339, 1997.

- [81] S. Kulprathipanja, R.W. Neuzil, and N.N. Li. Separation of fluids by mean of mixed matrix membranes, 1988, US 4740219.
- [82] Santi Kulprathipanja. Mixed matrix membrane development. *Membrane Technology*, 2002(4) :9–12, 2002.
- [83] A.C.M. Kuo. Poly(dimethylsiloxane). In Oxford University press, editor, *Polymer Data Handbook*. Oxford, 1999.
- [84] E.N. Lightfoot, E.L. Cussler, and R.L. Rettig. *AIChE J.*, 8 :708, 1962.
- [85] T. Lofin and E. McLaughlin. Diffusion in binary liquid mixtures. *J. Chem. Phys.*, 73(1) :186–190, 1969.
- [86] K. A. Lokhandwala and R. W. Baker. Selective purge for catalytic reformer recycle loop, 2000, US 6165350.
- [87] K. A. Lokhandwala and R. W. Baker. Catalytic cracking process, 2001, US 6190536.
- [88] K. A. Lokhandwala and R. W. Baker. Selective purging for hydroprocessing reactor loop, 2001, US 6190540.
- [89] R. Mahajan and W. J. Koros. Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 39 :2692–2696, 2000.
- [90] R. Mahajan, W. J. Koros, and M. Thundyil. Mixed matrix membranes : Important and challenging! *Membrane Technology*, 1999(105) :6–8, 1999.
- [91] J.L. Marriott and E. Sorensen. A general approach to modelling membrane modules. *Chemical Engineering Science*, 58 :4975–4990, 2003.
- [92] J.L. Marriott, E. Sorensen, and I.D.L. Bogle. Detailed mathematical modeling of membrane modules. *Computers and Chemical Engineering*, 2001(25) :693–700, 2001.
- [93] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, and K. Takada. Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) : a new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability. *Journal of American Chemical Society*, 105(25) :7473, 1983.
- [94] J.C. Maxwell. On the dynamic theory of gases. *Philos. Trans. R. Soc.*, 157 :49–88, 1867.
- [95] D.W. McCall and D.C. Douglass. Diffusion in binary solutions. *J. Phys. Chem.*, 71(4) :987–997, 1967.
- [96] J.E. McGrath, D.L. Dunson, S.J. Mecham, and J.L. Hedrick. Synthesis and characterization of segmented polyimide-polyorganosiloxane copolymers. *Advances in polymer science*, 140 :61–105, 1999.
- [97] T. C. Merkel, V. Bondar, K. Nagai, and B. D. Freeman. Sorption and transport of hydrocarbon and perfluorocarbon gases in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics.*, 38(2) :273–296, 2000.
- [98] T.C. Merkel, V.I. Bondar, K. Nagai, B.D. Freeman, and I. Pinnau. Gas sorption, diffusion, and permeation in pdms. *Journal of Polymer Science*, 38 :415–434, 2000.



- [99] T.C. Merkel, B. D. Freeman, R.J. Spontak, Z. He, I. Pinnau, P. Meakin, and A.J. Hill. Ultrapermeable, reverse-selective nanocomposite membranes. *Science*, 296(5567) :519–522, 2002.
- [100] M.H.V. Mulder, T.A. Franken, and C.A. Smolders. Preferential sorption versus preferential permeability in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 22 :155, 1985.
- [101] M.H.V. Mulder and C.A. Smolders. On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation. part 1 : Calculations of concentration profiles. *Journal of Membrane Science*, 17 :289, 1984.
- [102] K. Nagai and T. Nakagawa. Effects of aging on the gas permeability and solubility in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes synthesized with various catalysts. *Journal of Membrane Science*, 105 :261–272, 1995.
- [103] T. Nakagawa, T. Nishimura, and A. Higuchi. Morphology and gas permeability in copolyimides containing polydimethylsiloxane block. *Journal of Membrane Science*, 206 :149–163, 2002.
- [104] R.W. Naylor and P.O. Backer. Enrichment calculations in gaseous diffusion : large separation factor. *AIChE Journal*, 1(95) :1955, 1955.
- [105] W. Nernst. Zur kinetik der in lösungbefindlichen körper. *Zeitschr. f. Phys. Chem.*, 2 :613, 1888.
- [106] A.C. Newns and G.S. Park. The diffusion coefficients of benzene in a variety of elastomeric polymers. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 22 :927–937, 1969.
- [107] Q. T. Nguyen, E. Favre, Z. H. Ping, and J. Neel. Clustering of solvents in membranes and its influence on membrane transport properties. *Journal of Membrane Science*, 113(1) :137–150, 1996.
- [108] V. Nitsche, K. Ohlrogge, and K. Sturken. Separation of organic vapors by means of membrane. *Chemical Engineering Technology*, 21 :12, 1998.
- [109] S. P. Nunes, J. Schultz, and K.-V. Peinemann. Silicone membranes with silica nanoparticles. *Journal of material science letters*, 15 :1139–1141, 1996.
- [110] K.C. O'brien, William J. Koros, T.A. Barbari, and E.S. Sanders. A new technique for the measurement of multicomponent gas transport through polymeric films. *Journal of membrane science*, 29 :229–238, 1986.
- [111] H. K. Oh, K. H. Song, K. R. Lee, and J. M. Rim. Prediction of sorption and flux of solvents through PDMS membrane. *Polymer*, 42 :6305–6312, 2001.
- [112] L. Onsager. *Phys Rev*, 37 :405, 1931.
- [113] C.Y. Pan and H.W. Habgood. Gas separation by permeation. part 1 : Calculation methods and parametric analysis. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 56 :197, 1978.
- [114] H.B. Park, J.K. Kim, S.Y. Nam, and Y.M. Lee. Imide-siloxane block copolymer/silica hybrid membranes : preparation, characterization and gas separation properties. *Journal of Membrane Science*, 220(1-2) :59–73, 2003.

- [115] R.E. Pattle, J.A. Smith, and R.W. Hill. Tracer diffusion in rubber+benzene mixtures and its relation to mutual diffusion. *Trans. Faraday Soc.*, 63 :2389, 1967.
- [116] D.R. Paul. Relation between hydraulic permeability and diffusion in homogeneous swollen membranes. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 11 :289–296, 1973.
- [117] I. Pinnau, C.G. Casillas, A. Morisato, and B.D. Freeman. Long-term permeation properties of poly(1-trimethylsilylpropyne) membranes in hydrocarbon-vapor environment. *Journal of Polymer Science. Part B : Polymer Physics*, 35(10) :1483–1490, 1997.
- [118] I. Pinnau and L. G. Toy. Transport of organics vapors through poly(1-trimethylsilyl-1-propyne). *Journal of Membrane Science*, 116 :199–209, 1996.
- [119] I. Pinnau, J. G. Wijmans, I. Blume, T. Kuroda, and K. V. Peinemann. Gas permeation through composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 37(1) :81–88, 1988.
- [120] P.E. Price and H. Romdhane, I. Multicomponent diffusion theory and its applications to polymer-solvent systems. *AIChE J.*, 49(2) :309–312, 2003.
- [121] M.B. Rao and S. Sircar. Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow. *Journal of membrane science*, 85 :253–264, 1993.
- [122] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, and T.K. Sherwood. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill chemical engineering series. McGraw-Hill, 3rd edition, 1977.
- [123] J.W. Rhim and R.Y.M. Huang. On the prediction of separation factor and permeability in the separation of binary mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 46 :335–348, 1989.
- [124] W.L. Robb. Thin silicone membranes - their permeation properties and some applications. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 146 :119–137, 1968.
- [125] H. Romdhane, I., Jr. Price, P. E, C. A. Miller, P. T. Benson, and S. Wang. Drying of glassy polymer films. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40(14) :3065–3075, 2001.
- [126] J. Samseth, K. Mortensen, J.L. Burns, and R. Spontak. Effect of molecular architecture on microstructural characteristics in some polysiloxaneimide multiblock copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 44 :1245–1256, 1992.
- [127] P. Schaetzel, Z. Bendjama, C. Vauclair, and Q. T. Nguyen. Ideal and non-ideal diffusion through polymers : Application to pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 191(1-2) :95–102, 2001.
- [128] S. Schnabel, D. Roizard, T. Nguyen, P. Lochon, and P. Aptel. Synthesis of novel block siloxane polymers for the removal of butanols from aqueous feed solutions. *Colloids and surfaces (A) : physicochemical and engineering aspects*, 138 :335–343, 1998.
- [129] N.S. Schneider, J.A. Moseman, and N-H Sung. Toluene diffusion in butyl rubber. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 32 :491–499, 1994.
- [130] E. Schreiner. *Tidsskrift for Kemiog Bergvaesen*, 2(10) :151, 1922.

- [131] J. Schultz and K.-V. Peinemann. Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane. *Journal of Membrane Science*, 110 :37–45, 1996.
- [132] Y.T. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, and H. Inoue. Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation. *Separation Sc. and Tech.*, 20 :445, 1985.
- [133] Y.T. Shindo, N. Itoh, and K. Haraya. A theoretical analysis of multicomponent gas separation by means of a membrane with perfect mixing. *Separation Science and Technology*, 24(7) :599–619, 1989.
- [134] R.D. Siegel and R.W. Coughlin. Errors in diffusivity as deduced from permeation experiments with the time-lag technique. *AIChE J. Symp. Ser.*, 120(68) :58, 1986.
- [135] A. Singh, B. D. Freeman, and I. Pinnau. Pure and mixed gas acetone/nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [pdms]. *Journal of polymer science. Part B. Polymer physics*, 36 :289–301, 1998.
- [136] K. Sporka, J. Hanika, V. Ruzicka, and M. Halousek. Diffusion of gases in liquids. diffusion coefficients of hydrogen in organic solvents. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.*, 36(1971) :2130–2136, 1971.
- [137] R. Srinivasan, S. R. Auvil, and P.M. Burban. Elucidating the mechanism(s) of gas transport in poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] (ptmsp) membranes. *Journal of Membrane Science*, 86(1-2) :67–86, 1994.
- [138] J. Stefan. Uber das gleichgewicht und die bewegung insbesondere die diffusion von gasgemengen. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien*, 63 :63–124, 1871.
- [139] S.A. Stern, G.R. Mauze, and H.L. Frisch. Tests of a free-volume model for the permeation of gas mixtures through polymer membranes. co<sub>2</sub>-c<sub>2</sub>h<sub>4</sub>, co<sub>2</sub>-c<sub>3</sub>h<sub>8</sub>, c<sub>2</sub>h<sub>4</sub>-c<sub>3</sub>h<sub>8</sub> mixtures in polyethylene. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 21 :1275–1298, 1983.
- [140] S.A. Stern, V.M. Shah, and B.J. Hardy. Structure-permeability relationship in silicone rubbers. *Journal of Polymer Science, part B.*, 25(1263-1298), 1987.
- [141] S.A. Stern, R. Vaidyanathan, and J.R. Pratt. Structure/permeability relationships of silicon-containing polyimides. *Journal of Membrane Science*, 49 :1–14, 1990.
- [142] M.S. Suwandi and S.A. Stern. Transport of heavy organic vapors through silicone rubber. *Journal of polymer Science : Polymer Physics Edition*, 11 :663–681, 1973.
- [143] H. J. C. te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder, and C. A. Smolders. Zeolite-filled silicone rubber membranes : Part 1. membrane preparation and pervaporation results. *Journal of Membrane Science*, 35(1) :39–55, 1987.
- [144] M. J. Thundiyil, Y.H. Jois, and W. J. Koros. Effect of permeate pressure on the mixed gas permeation of carbon dioxide and methane in glassy polyimide. *Journal of Membrane Science*, 152 :29–40, 1999.
- [145] H. Tompa. *Polymer solutions*. Butterworth Scientific, London, 1956.
- [146] J.M. van de Graaf, F. Kapteijn, and J.A. Moulijn. Modeling permeation of binary mixtures through zeolite membranes. *AIChE Journal*, 45(3) :497–511, 1999.
- [147] D.W. Van Krevelen. *Properties of polymer*. Elsevier, Amsterdam, 1990.

- [148] N.B. Vargaftik, Y.K. Vinogradov, and V.S. Yargin. *Handbook of physical properties of liquid and gases - Pure substances and mixtures*. Begell House Inc., New York, 1996.
- [149] A. Vignes. Diffusion in binary solutions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 5 :189–199, 1966.
- [150] J.S. Vrentas and J.L. Duda. Diffusion in infinitely dilute polystyrene solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, 20 :1125, 1976.
- [151] J.S. Vrentas and J.L. Duda. Diffusion in polymer-solvent systems, reexamination of the free-volume theory. *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, 15 :403–416, 1977.
- [152] J.S. Vrentas and C.M. Vrentas. A new equation relating self-diffusion and mutual diffusion coefficients in polymer-solvent systems. *Macromol.*, 26 :6129–6131, 1993.
- [153] De Q. Vu, William J. Koros, and Stephen J. Miller. Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves : I. preparation and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 211(2) :311–334, 2003.
- [154] S. Weller and W.A. Steiner. Fractional permeation through membranes. *Chemical Engineering Progress*, 46 :585, 1950.
- [155] J.G. Wijmans. Letter to the editor. *Journal of Membrane Science*, 220 :1–3, 2003.
- [156] J.B. Wilkens and F.A. Long. A free-volume model for diffusion of small molecules in polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 53 :1146–1147, 1957.
- [157] J.D. Wind, C. Staudt-Bickel, D.R. Paul, and W. J. Koros. The effects of crosslinking chemistry on CO<sub>2</sub> plasticization of polyimide gas separation membranes. *Industrial Engineering Chemistry and Research*, 41 :6139–6148, 2002.
- [158] F. Wolf, W. Hentschel, and E. Krell. Zur trennung von methan und niederen olefinen durch molekularsiebmembranen. *Z. Chem.*, 16 :107, 1976.
- [159] Y. Yamada, N. Furukawa, and Y. Yujita. Structure and gas separation properties of silicone-containing polyimides. *High performance polymer*, 9(2) :145, 1997.
- [160] C. K. Yeom, S. H. Lee, H. Y. Song, and J. M. Lee. Vapor permeations of a series of vocs/n<sub>2</sub> mixtures through pdms membrane. *Journal of Membrane Science*, 198(1) :129–143, 2002.
- [161] C.K. Yeom and R.Y.M. Huang. Modelling of the pervaporation separation of ethanol-water mixtures through crosslinked poly(vinyl alcohol) membrane. *Journal of Membrane Science*, 67 :39–55, 1992.
- [162] J.M. Zielinski. A friction factor analysis of the coupling between polymer/solvent self- and mutual-diffusion : Polystyrene-toluene. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 34 :2759–2766, 1996.
- [163] J.M. Zielinski and S. Alsoy. Onsager consistency checks for multicomponent models. *Journal of Polymer Science : Part B : Polymer Physics*, 39 :1496–1504, 2001.
- [164] J.M. Zielinski and J.L. Duda. Predicting polymer-solvent diffusion coefficients using free-volume theory. *AIChE J.*, 38(3) :405–415, 1992.
- [165] J.M. Zielinski and B.F. Hanley. Practical friction-based approach to modeling multicomponent diffusion. *AIChE J.*, 45(1) :1–12, 1999.

# ANNEXES



# Annexe A

# Nomenclature

## A.1 Symboles alphabétiques

$a$	Activité thermodynamique
$A$	Aire active de la membrane ( $\text{m}^2$ )
$C$	Concentration ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$D_{im}$	Diffusivité de Fick du composé $i$ dans le milieu $m$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{ik}$	Diffusivité thermodynamique de $i$ sous l'effet du gradient de $k$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{ik}$	Diffusivité binaire Maxwell-Stefan de $i$ et $k$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_i$	Diffusivité du traceur $i^*$ dans le milieu ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{ii}^0$	Diffusivité du traceur $i^*$ dans $i$ pur ( <i>self-diffusion</i> ou auto-diffusion) ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{ik}^0$	Diffusivité de $i$ infiniment dilué dans $k$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_i^\infty$	Diffusivité de $i$ extrapolé à température infinie ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$D_{K,i}$	Diffusivité Knudsen de $i$ dans un milieu confiné ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
$f_i$	Fugacité (Pa)
$E$	Energie d'activation (J/mol)
$F$	Flux en amont (mol/s)
$G$	Flux en aval (mol/s)
$H$	Enthalpie molaire (J/mol)
$J$	Flux diffusionnel molaire ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$j$	Flux diffusionnel massique ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$K_{1k}/\gamma_k$	Paramètre pour le calcul du volume libre partagé ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$K_{2k} - T_{g,k}$	Paramètre pour le calcul du volume libre partagé (K)
$l$	épaisseur de la membrane sèche (m)
$m$	Variation relative de la perméabilité par rapport à la pression ( $\text{atm}^{-1}$ )
$M$	Masse molaire d'un composé ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )
$N$	Flux molaire dans le référentiel fixe ( $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$N_A$	Nombre d'Avogadro (= $6,011.10^{23}$ molécules / mole)
$n$	Nombre de pénétrants (le polymère est le $n + 1^{\text{ieme}}$ composé)
$P$	Pression (Pa)
$P_{sat}$	Pression de vapeur saturante (Pa)
$\wp$	Perméabilité ( $\text{mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ ou, si spécifié, Barrer soit $10^{-10}\text{Ncm}^3.\text{cm.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}=3,35.10^{-16}\text{mol.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ )
$R$	Constante des gaz parfaits (= $8,31441 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
$r_{ik}$	Ratio des flux massiques de $i$ et $k$
$R_{ik}$	Ratio des flux volumiques de $i$ et $k$
$S$	Coefficient de sorption ( $\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$ )
$t$	Temps (s)
$t_r$	Temps retard (s)



$T$	Température (K)
$T_g$	Température de transition vitreuse (K)
$v$	Vitesse ( $\text{m.s}^{-1}$ )
$\bar{V}$	Volume molaire partiel ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$\hat{V}$	Volume massique partiel ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )
$\bar{V}^*$	Volume critique molaire ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$\bar{V}_f$	Volume libre molaire ( $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$ )
$\hat{V}_f$	Volume libre massique ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ )
$x$	Fraction molaire (amont)
$y$	Fraction molaire (aval)
$z$	Coordonnée cartésienne orthogonale à la surface de la membrane (m)
$Z$	Coordonnée lagrangienne orthogonale à la surface de la membrane (m)

## A.2 Symboles grecs

$\alpha$	Coefficient d'expansion thermique ( $\text{K}^{-1}$ )
$\alpha_{ij}^*$	Sélectivité idéale de i par rapport à j
$\alpha_{ij}$	Sélectivité effective de i par rapport à j
$\beta$	Coefficient de compressibilité ( $\text{Pa}^{-1}$ )
$\chi_{ip}$	Paramètre d'interaction (théorie de Flory-Huggins)
$\chi_{ip}^0$	Paramètre d'interaction extrapolé à dilution infinie
$\chi_{ip}^*$	Constante de la loi d'ajustement 2.12 du paramètre d'interaction $\chi_{ip}$
$\gamma$	Facteur de concurrence de la théorie du volume libre
$\lambda_{ip}$	Constante de la loi d'ajustement 2.12 du paramètre d'interaction $\chi_{ip}$
$\Lambda_{ik}$	Fonction définie par : $\Lambda_{ik} = \Phi_i \left( \frac{\partial \ln \alpha_i}{\partial \Phi_k} \right)_{T,P,\Phi_j, j \neq k}$
$\phi_f$	Fraction de volume libre ( $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$ )
$\Phi$	Fraction volumique ( $\text{m}^3.\text{m}^{-3}$ )
$\varphi$	Coefficient de 'plastification'
$\mu$	Potentiel chimique ( $\text{J.mol}^{-1}$ )
$\omega$	Fraction massique ( $\text{kg.kg}^{-1}$ )
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$\sigma$	Paramètre de l'équation 3.31
$\sigma_{ip}$	Constante de la loi d'ajustement 2.12 du paramètre d'interaction $\chi_{ip}$
$\theta$	Taux de prélèvement
$\psi$	Aire normée définie par rapport au flux d'alimentation : $\psi = A/(F_f l)$
$\Psi$	Aire normée définie par rapport au flux de rétentat : $\Psi = A/(F_r l)$
$\zeta_{ik}$	coefficient de friction binaire entre i et k ( $\text{J.m.s.mol}^{-2}$ )

### A.3 Exposants et indices

$\epsilon$	signifie que la variable dépend de la description choisie
$x$	caractérise la description molaire
$\omega$	caractérise la description massique
$\Phi$	caractérise la description volumique
$c$	état critique
$i$ ou $k$	pénétrants
$f$	alimentation ( <i>feed</i> ) ou volume libre ( <i>free-volume</i> )
$j$	caractérise les unités mobiles ( <i>jumping unit</i> )
$m$	milieu diffusionnel
$p$	polymère ou perméat
$r$	rétentat
$t$	total
$0$ et $l$	aval et amont de la membrane

### A.4 Formulaire

$$\Phi_i = C_i \bar{V}_i$$

$$\Phi_i = \rho_i \hat{V}_i$$

$$\Phi_i = \frac{\bar{V}_i x_i}{\sum \bar{V}_k x_k}$$

$$\rho_i = \omega_i \rho = C_i M_i$$

$$v_i = \frac{n_i}{\rho_i} = \frac{N_i}{C_i}$$

$$\rho = \sum \frac{\Phi_k}{\bar{V}_k} = \frac{1}{\sum \omega_k \bar{V}_k}$$

## Annexe B

# Perméabilités des gaz dans le PDMS

Bien que les propriétés de perméation du caoutchouc silicone aient été largement étudiées, les valeurs de perméabilités publiées présentent des variations importantes. Les quelques remarques ci-dessous tendent à expliquer ces différences.

- si les conditions de température sont souvent précisées dans la littérature (et dans le tableau ci-dessous), il n'en est pas de même des conditions de pressions qui ont pourtant une importance notable dans le cas des vapeurs,
- les expérimentations permettent d'accéder à des mesures de flux transmembranaire. Outre l'erreur commise sur cette mesure, la détermination de la perméabilité souffre également de l'imprécision sur la mesure de la différence de pression, de l'épaisseur et de la surface de la membrane. Cependant les sélectivités idéales ne sont pas affectées par ces imprécisions : bien souvent les valeurs de sélectivité de publications différentes sont proches alors que leurs perméabilités sont différentes.
- les membranes utilisées sont de nature différente. Le PDMS, comme tout polymère, n'est pas une structure parfaitement définie (différences de taux de réticulation, de masse moléculaire, présence de charge. . .). De plus, les films sont systématiquement supportés par un media qui peut avoir une résistance au transfert de matière non-négligeable.

La sélectivité idéale est le rapport des perméabilités de corps purs. La sélectivité réelle de la séparation d'un mélange peut être inférieure (cf. chapitre 2). Il ne faut pas oublier également que les membranes industrielles présentent des défauts pouvant nuire à la sélectivité.

Pénétrant	$\varphi_i$ (Barrer)	$\alpha_{i,N_2}^*$	$\alpha_{i,H_2}^*$	Température (°C)	Référence
N <sub>2</sub>	450			35	[140]
	400			35	[98]
	272			25	[108]
	260			25	[124]
	283			23	[15]
O <sub>2</sub>	950	2,1		35	[140]
	800	2	0,9	35	[98]
	592	2,2		25	[108]
	560	2,1	0,9	25	[124]
	616	2,2		23	[15]
H <sub>2</sub>	890	2,2		35	[98]
	610	2,3		25	[124]
NH <sub>3</sub>	5500	21	9	25	[124]
H <sub>2</sub> S	9320	35	15	25	[124]
SO <sub>2</sub>	14000	54	23	25	[124]
CO <sub>2</sub>	4500	10		35	[140]
	3800	9,5	4,3	35	[98]
	3030	11,6	5	25	[124]
	3670	13		23	[15]
CH <sub>4</sub>	1500	3,3		35	[140]
	1200	3	1,35	35	[98]
	890	3,4	1,46	25	[124]
	940	3,3		23	[15]
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3300	8,3	3,7	35	[98]
	4100	9,1		35	[140]
	2330	8,9	3,8	25	[124]
	2180	8		25	[108]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3500	7,8		35	[140]
	1260	4,8	2,1	25	[124]
	2650	9,4		23	[15]
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	24600	94	41	25	[124]
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4100	10,2	7,6	35	[98]
	8000	18		35	[140]
	3800	14,6	6,3	25	[124]
	3550	13		25	[108]
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	8390	32	13,8	25	[124]
	6400	23		25	[108]
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	18600	80	31	25	[124]
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	8760	38	14,5	25	[124]

TAB. B.1 – Perméabilité de divers pénétrants dans le silicone

## Annexe C

# Développement théorique des méthodes de mesure de la diffusion

### C.1 Méthode du temps-retard

Le régime transitoire peut être modélisé en utilisant la deuxième loi de Fick (voir équation 1.3). Ce développement analytique est extrait de l'article de Siegel [134].

Les conditions initiales et limites sont les suivantes :

A  $t = 0$ ,  $C(z, 0) = C_0$  (concentration initiale uniforme),

A  $t > 0$ ,  $C(l, t) = C_2$  et  $C(0, t) = C_1$  (concentrations constantes en amont et en aval).

Remarques :

- $C_0$  et  $C_1$  sont en général nulles, mais il est préférable de faire le développement analytique avec ces paramètres non-nuls pour constater leur éventuel influence,
- $C(0, t)$  augmente au cours du temps, mais l'hypothèse de constance reste valable si cette variation est négligeable devant  $C_2$ .

L'expression analytique du profil de concentration obtenu à partir de la 2<sup>e</sup> loi de Fick est :

$$C(z, t) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{z}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1 \sin \frac{n\pi z}{l}}{n} \exp \frac{-D_{im} n^2 \pi^2 t}{l^2} \quad (C.1)$$

$$+ \frac{4C_0}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \sin \frac{(2m+1)\pi z}{l} \exp \frac{-D_{im} (2m+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \quad (C.2)$$

En utilisant la première loi de Fick (voir 1.2), le flux à  $z=0$  (aval de la membrane) peut être déterminé. L'intégration de cette relation par rapport au temps permet de modéliser

la quantité de gaz accumulé par unité d'aire à l'instant  $t$  :

$$Q(t) = D_{im}(C_2 - C_1)\frac{t}{l} + \frac{2l}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n^2} \left( 1 - \exp \frac{-D_{im}n^2\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (C.3)$$

$$+ \frac{4C_0 l}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{2m+1} \left( 1 - \exp \frac{-D_{im}(2m+1)^2\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (C.4)$$

$$(C.5)$$

Quand  $t$  tend vers l'infini, cette expression se simplifie :

$$Q(t) = \frac{D_{im}}{l} \left[ (C_2 - C_1)t - \frac{C_2 l^2}{6D_{im}} - \frac{C_1 l^2}{3D_{im}} + \frac{C_0 l^2}{2D_{im}} \right] \quad (C.6)$$

Le débit de gaz devient une fonction linéaire du temps. La pression aval s'écrit :

$$P_{aval}(t) = \frac{ART}{V_{aval}} \frac{D_{im}}{l} \left[ (C_2 - C_1)t - \frac{C_2 l^2}{6D_{im}} - \frac{C_1 l^2}{3D_{im}} + \frac{C_0 l^2}{2D_{im}} \right] + P_{aval}(0) \propto t - t_r \quad (C.7)$$

avec le temps-retard  $t_r$  :

$$t_r = \frac{1}{C_2 - C_1} \left[ \frac{C_2 l^2}{6D_{im}} + \frac{C_1 l^2}{3D_{im}} - \frac{C_0 l^2}{2D_{im}} \right] \quad (C.8)$$

Quand  $C_1 = C_0$ , l'expression de  $t_r$  se réduit à :

$$t_r = \frac{l^2}{6D_{im}} \quad (C.9)$$

## C.2 Méthode gravimétrique

Pour une membrane d'épaisseur  $2l$ , les conditions initiales et limites sont les suivantes :

A  $t = 0$ ,  $C(z, 0) = C_0$  (concentration initiale uniforme),

A  $t > 0$ ,  $C(l, t) = C(0, t) = C_1$  (concentration constante aux interfaces),

A  $z = 0$ ,  $\frac{\partial C}{\partial z} = 0$  (axe de symétrie).

On considère que la membrane est suffisamment fine pour que le transport par les bords soit négligeable.

L'expression analytique du profil de concentration obtenu à partir de la 2<sup>o</sup> loi de Fick est :

$$\frac{C(z, t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp \left( \frac{-D_{im}(2n+1)^2\pi^2 t}{4l^2} \right) \cos \left( \frac{(2n+1)\pi z}{2l} \right) \quad (C.10)$$

L'intégration sur l'épaisseur de la membrane permet d'obtenir l'expression de la prise de masse de l'échantillon en fonction du temps :

$$\frac{M(t)}{M_{eq}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left( \frac{-D_{im}(2n+1)^2\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (C.11)$$

$M_{eq}$  est la masse totale quand l'équilibre est atteint. Il est alors possible d'obtenir la valeur du coefficient de diffusion par ajustement non-linéaire des points expérimentaux. Une solution approximative, mais plus directe existe. Pour les temps courts, l'équation ci-dessus peut être approximée par :

$$\frac{M(t)}{M_{eq}} = \frac{2D_{im}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi l}} \sqrt{t} \quad (\text{C.12})$$

Dès lors, il suffit de tracer  $M(t)/M_{eq}$  en fonction de  $\sqrt{t}$ . Si le tracé obtenu est une droite pour les temps courts, la pente initiale  $\alpha$  de celle-ci permet de calculer la diffusivité :

$$D_{im} = \frac{\pi}{4} \alpha^2 l^2 \quad (\text{C.13})$$

Si le tracé n'est pas une droite pour les temps courts, la diffusivité n'obéit pas à une loi de Fick. La méthode n'est pas utilisable de façon pratique.





# Annexe D

## Description des installations et modes opératoires

Cette annexe décrit de façon détaillée les bancs d'essai utilisés pour les mesures de perméation et de sorption. Elle est particulièrement destinée à celui ou celle qui réutilisera l'installation de perméation de mélange, ou qui voudrait concevoir une installation similaire.

### D.1 Détails de l'installation de perméation

En détail, voici la liste des éléments utilisés et leur annotation :

**Pour générer les mélanges :**

- 1 bouteille B50 d'hydrogène 5.0 + 1 bouteille B50 d'azote 5.0 + 1 bouteille B10 de propane 3.5 + 1 bouteille B10 de n-butane 3.5,
- 2 manodétendeurs Airgaz HBS 315-8,
- 2 régulateurs de débit massique qui sont contrôlés par une centrale Brooks 0154. Le RDM1 utilisé pour le gaz permanent est un Brooks 5850, le RDM2 utilisé pour la vapeur est un Brooks Smart Mass Flow <sup>196</sup>.
- 2 vannes VBP (Vanne By-Pass) et 2 vannes VRDM en sortie des RDM.

**Partie amont :**

- 1 filtre Hoke,
- 1 échangeur de chaleur serpentin à co-courant,
- 1 capteur de pression 0 -10 barg Ashcroft type KXD, sortie : 4-20 mA vers boîtier de lecture Thyracont D-94036 qui renvoie une tension 280-1400 mV sur l'interface  $\Sigma\Delta$  reliée au PC1 (équipé du logiciel Testpoint),
- 1 vanne 1/4 de tour VPT (Vanne *Pressure Transducer*) qui protège ce capteur de pression,

---

<sup>196</sup>Leur gamme de débit est variable selon le gaz utilisé, mais inférieur en tout état de cause à 50 Ncm<sup>3</sup>/min. Il est nécessaire d'analyser le mélange généré par les deux RDM car sa composition diffère du mélange théorique.

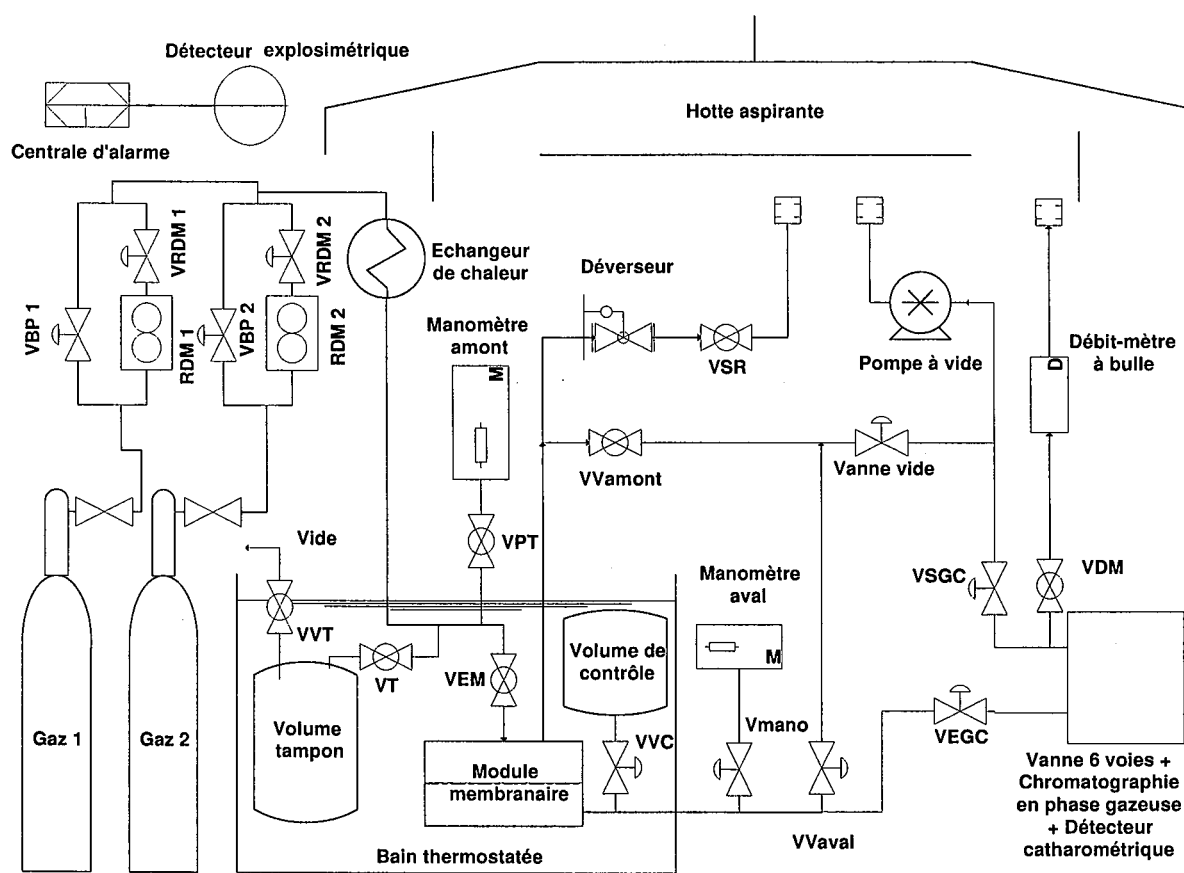


FIG. D.1 – Schéma détaillé de l'installation de perméation de mélange de gaz

- 1 vanne 1/4 de tour VEM (Vanne Entrée Module),
- 1 module de perméation fabriqué à l'atelier LSGC dont le diamètre maximum de surface active est 8 cm (soit 50 cm<sup>2</sup>)<sup>197</sup>,
- 1 déverseur 0 - 100 psig (0 - 6,9 barg) qui régule la pression amont,
- 1 vanne 1/4 de tour VSR (Vanne Sortie Rétentat),
- 1 vanne 1/4 de tour VVamont (Vanne Vide amont) qui permet de faire le vide en amont.

**Partie aval :**

- 1 manomètre Baratron 0 - 100 mbara protégé par une vanne Vmano (Nupro), sortie 0-10 V vers interface  $\Sigma\Delta$  reliée au PC1 (équipé du logiciel Testpoint),
- 1 volume de contrôle de 555 cm<sup>3</sup> fermé par une vanne VVC,
- 1 vanne VVaval (Vanne Vide aval)<sup>198</sup>,
- 1 vanne VV (Vanne Vide) reliée à la pompe,
- Pompe à vide Alcatel produisant un vide statique inférieur à 0,1 mbara.

**Partie analytique (Chrompack CP - 9003) :**

- Deux vannes VEGC (Vanne Entrée GC) et VSGC (Vanne Sortie GC),
- Vanne 6 voies automatisée avec boucle de prélèvement,
- 1 colonne capillaire Poraplot Q (l=10 m et d=0,53 mm) pour le flux de référence,
- 1 colonne capillaire Porabond (l=10 m et d=0,53 mm) pour le flux de mesure,
- 1 micro TCD (*Thermal Conductivity Detector*),
- 1 interface Chromnet reliée au PC2 (équipé du logiciel Maestro d'analyse de pic).

En plus de tout ce système 'gaz', un circuit fermé a été mis en place pour le liquide de thermostatisation. L'eau glycolée pompée par le cryostat passe d'abord dans le serpentin, puis dans le bain, avant de retourner au cryostat. Tout ce circuit est isolé thermiquement.

Le plan du module membranaire est en figure D.2 :

---

<sup>197</sup>Le fritté métallique se déforme lentement sous l'effet des différences de pression ; il faut le changer quand il ne permet plus d'avoir une surface plane.

<sup>198</sup>Cette vanne est malheureusement défectueuse, mais il est possible de s'en passer.

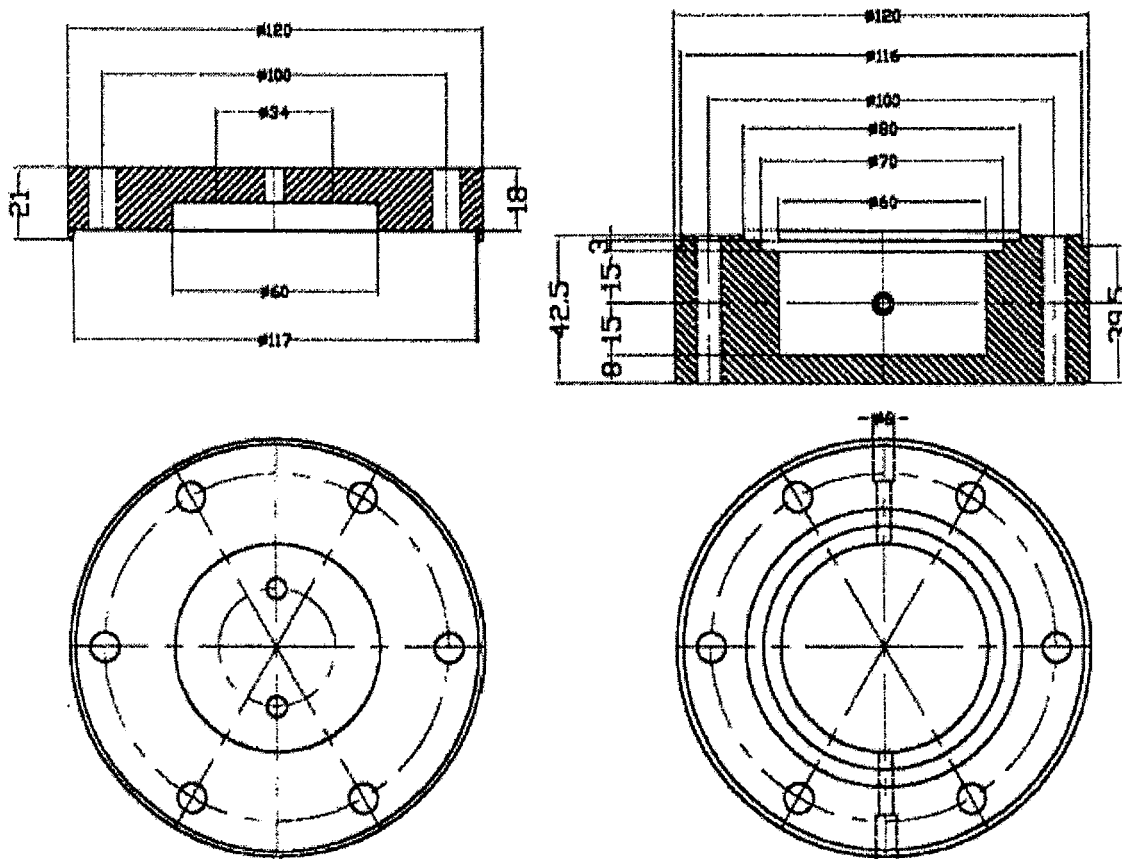


FIG. D.2 – Plan du module de perméation

## D.2 Mode opératoire

### D.2.1 Protocole de calibration de la chromatographie

Pour étalonner l'analyse des gaz par chromatographie, on peut :

- soit acheter 4 ou 5 mélanges de gaz et établir la relation % vol. vs. % aire des pics,
- soit établir la relation entre la pression partielle d'un gaz pur et l'aire de son pic.

Etant donné le coût prohibitif de la première méthode, nous avons préféré la seconde qui est malheureusement moins précise.

Voici le protocole à suivre :

1. Installation d'un masque métallique dans le module membranaire (isolement amont / aval),
2. Alimentation électrique des capteurs et mise en route Testpoint (PC 1),
3. Toutes vannes ouvertes sauf les vannes d'alimentation, VPT (pour protéger le capteur du vide) et VSR (pour éviter l'entrée d'air),
4. Pompe à vide mise en route pour évacuer les parties amont et aval,
5. Fermeture VanneVide pour vérifier l'étanchéité du système : la pression aval doit rester stable. Réouverture VanneVide,
6. Fermeture VVamont et Vmano (pour protéger le manomètre des surpressions),
7. Ouverture manodétendeur et VBP (1 ou 2 selon le gaz désiré) : mise sous pression de la partie amont,
8. Ouverture VPT : lecture de la pression amont,
9. Balayage de l'amont en ouvrant VSR,
10. Prélèvement en fermant VanneVide et en pratiquant une fuite avec VVamont : 50 à 100 mbara stable dans le circuit aval. La boucle de prélèvement se remplit d'un échantillon de gaz,
11. Analyse GC en déclenchant un *run* sur Maestro (PC 2) et en appuyant sur START (Chrompack CP-9003) : injection par la vanne 6 voies de l'échantillon dans la colonne A balayé par l'azote, fractionnement des gaz dans la colonne, détection par micro TCD, envoi du signal vers Maestro. Quand le run est terminé, le programme analyse les pics et fournit le temps de rétention et l'aire de ceux-ci. Attention : ne pas oublier de fermer VEGC et d'ouvrir VSGC après avoir appuyé sur START pour évacuer au vide l'azote relâché par la boucle de prélèvement.
12. Diminuer la pression aval en ouvrant légèrement VanneVide et refaire un point (Pression ; Aire du pic),
13. Avec une dizaine de points, on peut tracer la courbe de calibration Aire vs. Pression pour le gaz considéré,
14. Pour vérifier la calibration des différents gaz, on analyse un mélange de composition connue (20.1% H<sub>2</sub>, 25.3% CH<sub>4</sub> et 54.6% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>).

Cette calibration n'est valable que pour des conditions opératoires de l'appareil chromatographique bien déterminées. Dans notre cas, ces conditions étaient les suivantes :

Température micro TCD = 180°C,  
 Température initiale du four = 50°C, augmentation après 1,1 min à raison de 30°C/min jusqu'à atteindre une Température finale = 90°C,  
 Température vanne 6 voies = 30°C (Aux 2),  
 Pression à l'entrée de la colonne A = 100 kPa, colonne B = 147 kPa (mode *constant flow*).

## D.2.2 Protocole de mesure des perméabilités d'une membrane

Les membranes sont préalablement recouvertes d'un masque en aluminium qui permet de bien maîtriser la surface active. Selon l'épaisseur de la membrane (de 60 à 500 microns), l'aire active est plus ou moins importante. Le but est de maximiser l'aire pour avoir le plus de précision, tout en conservant un taux de prélèvement inférieur à 5 % lorsqu'on utilise les mélanges de gaz.

Le déroulement classique d'un test est le suivant :

1. Installation de la membrane dans le module,
2. Mise au vide amont et aval pendant la nuit pour désorption complète en ouvrant toutes les vannes sauf les vannes d'alimentation, VPT (pour protéger le capteur du vide) et VSR (pour éviter l'entrée d'air),
3. Une fois que le vide est stabilisé (5-10 min), fermeture VanneVide pour vérifier l'étanchéité du système (pression aval stable) puis réouverture,
4. Remplir le bac thermostaté d'eau glycolée et mettre en route la recirculation du cryostat à la température désirée.  
Après une nuit sous vide, les tests peuvent être réalisés.  
*Avec un gaz pur, le test de perméation consiste à :*
5. Ouvrir la bouteille de gaz et régler le manodétendeur sur 1 barg,
6. Fermer VVamont, ouvrir VBP : mise sous pression amont. Si la pression aval augmente fortement, il y a probablement un problème d'étanchéité ou un défaut dans la membrane.
7. Ouvrir VPT et vérifier la pression amont, ajuster le manodétendeur si nécessaire,
8. Balayage de l'amont en ouvrant VSR,
9. Une fois que les pressions amont et aval sont stables (régime permanent établi), on peut procéder à la mesure :
10. Entrer le nom du fichier dans Testpoint et commencer l'enregistrement,
11. Fermer VSGC et VanneVide,
12. Le volume aval (681 cm<sup>3</sup>) se remplit de gaz. Si l'on veut accélérer la montée en pression, il est possible de réduire le volume à 126 cm<sup>3</sup> en fermant VVC.
13. Arrêter l'enregistrement après 5-10 min et rouvrir VanneVide,

14. Augmenter la pression amont : reprendre donc au point 10). Pour un gaz permanent, on peut se contenter de deux pressions différentes (1 et 5 barg par exemple) ; pour une vapeur, il faut au minimum trois points et de préférence cinq.
15. Avant de changer de gaz, faire le vide en amont et aval pendant 1 h (fermer VPT). *Avec un mélange de gaz, le protocole n'est pas très différent :*
16. Le mélange est réalisé avec les RDM. Pour cela, régler les manodétendeurs au maximum et fixer les points de consignes en pourcentage de pleine échelle.
17. Ouvrir simultanément VRDM1 et VRDM2 et fermer VVamont : la pression amont augmente progressivement,
18. Ouvrir VPT après 5 min lorsque la pression amont dépasse la pression atmosphérique,
19. Augmenter réglage déverseur et ouvrir VSR, ajuster le réglage du déverseur pour obtenir la pression désirée,
20. Une fois que les pressions amont et aval sont stabilisées (1/2h), fermer VanneVide et VSGC et enregistrer la montée en pression,
21. Lorsque la pression aval atteint 50 mbara, réaliser l'analyse de l'échantillon qui s'est accumulé dans la boucle de prélèvement.
22. Une fois que les mesures à 3 pressions différentes ont été réalisées, on peut couper la pompe à vide, fermer les VRDM, éteindre la centrale Brooks, fermer les bouteilles de gaz, remettre l'installation à l'atmosphère en ouvrant VSR puis VVamont, vider le liquide de refroidissement et démonter le module.

## D.3 Détails de la microbalance de sorption

A l'inverse de l'installation de perméation, la balance de sorption SETARAM Setsys 92 est un matériel standardisé. Nous n'entrerons pas dans les détails de fonctionnement qui peuvent être compulsés dans le manuel d'utilisation. Pour mieux comprendre le fonctionnement de ce type de balance, nous avons simplement reproduit les plans du four et de la tête de mesure.

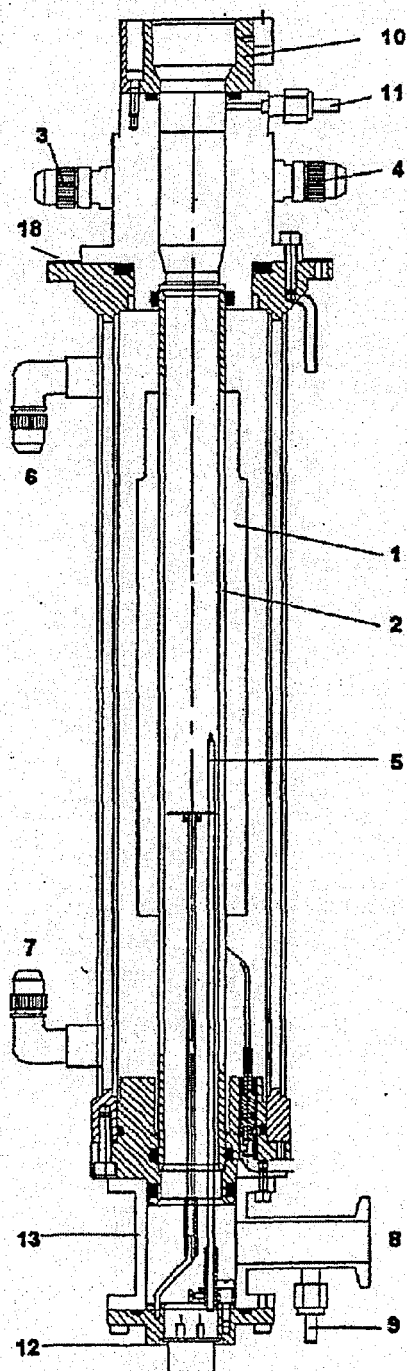


FIG. D.3 - Schéma du four de la microbalance



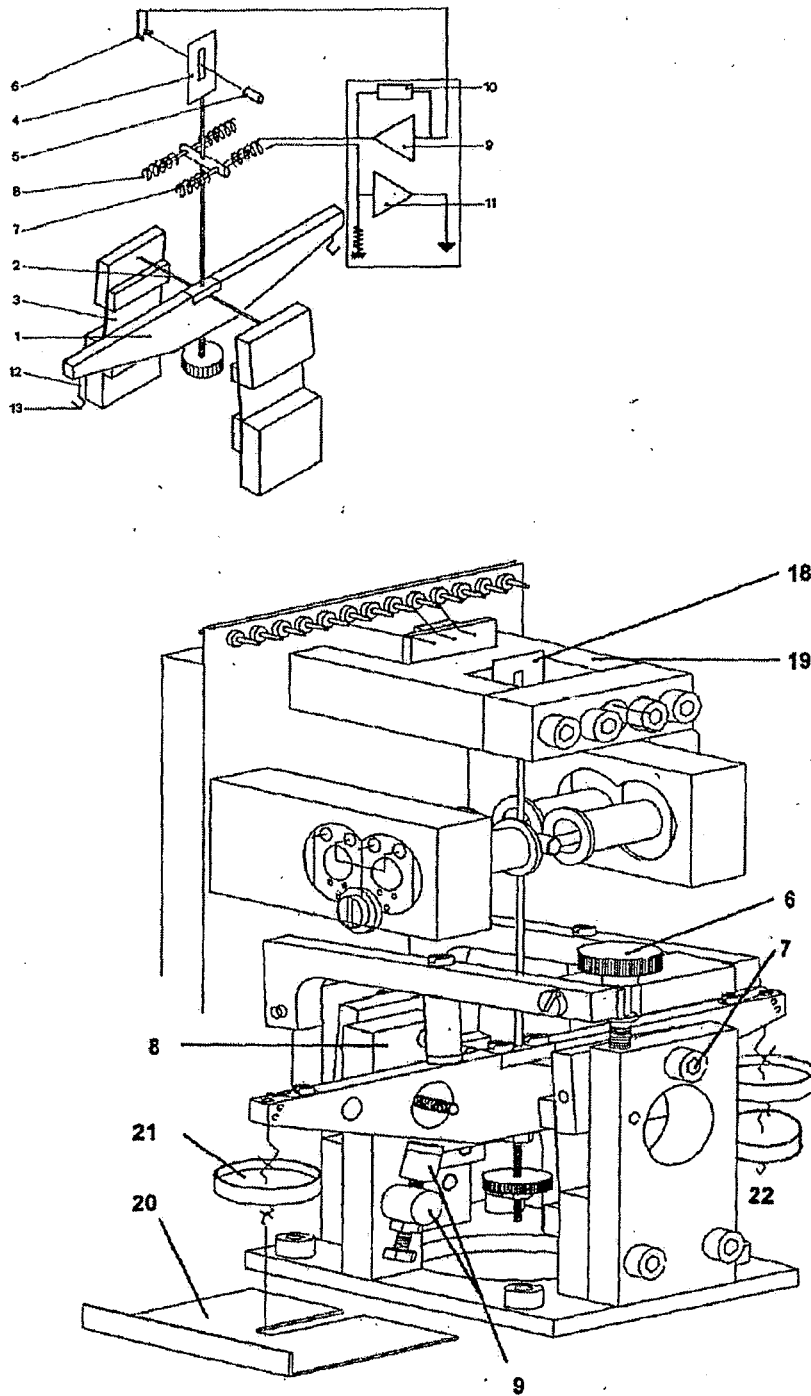


FIG. D.4 – Schéma et dessin de la tête de la microbalance

+



## Annexe E

### Données physico-chimiques

Les données physico-chimiques des différents gaz sont tabulées dans l'ouvrage référence de Reid et al [122]. Celui-ci permet également de déterminer pour une température donnée, les pressions de vapeur saturante par l'équation d'Antoine et les fugacités correspondantes par l'équation d'état Lee-Erbar-Edminster. Pour l'hydrogène qui est à l'état supercritique, ses pression et fugacité de vapeur saturante sont hypothétiques.

Les volumes molaires partielles ont été mesurées dans différents polymères, dont le silicone, par l'équipe de Kamiya [73].

Les compressibilités  $\beta_i$  des liquides sont tabulées dans l'ouvrage de Vargaftik et al [148].

	Hydrogène	Propane	n-butane
Masse molaire $M_i$ (g/mol)	2,00	44,096	58,123
Pression critique $P_c$ (bara)	12,96	42,49	38,00
Température critique $T_c$ (K)	33,2	369,8	425,2
Facteur acentrique $\omega$	-0,22	0,152	0,193
	Calculées à 20°C		à 25°C
Pression vapeur saturante $P_{sat}$ (bara)	311	8,27	2,43
Fugacité vapeur saturante $f_{sat}$ (bara)	395	7,11	2,26
Volume molaire partielle $\bar{V}_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	34	85	101
Compressibilité liquide $\beta_i$ (Pa <sup>-1</sup> )	-	4,4.10 <sup>-9</sup>	2,5.10 <sup>-9</sup>

TAB. E.1 – Données physico-chimiques des trois gaz utilisés



## Annexe F

# Justification de la relation de Vignes par la théorie du volume libre

L'objectif est ici de montrer que notre formulation de la théorie du volume libre pourrait offrir des bases théoriques à la relation empirique de Vignes. Cette relation permet d'estimer la diffusivité thermodynamique d'un mélange binaire liquide pour une composition donnée à partir des diffusivités à dilution infinie :

$$\mathbf{D}_{11}^x = \mathbf{D}_{22}^x = (D_{21}^0)^{x_1} (D_{12}^0)^{1-x_1} \quad (\text{F.1})$$

Sa capacité prédictive est très bonne pour les solutions non-associées.

### Diffusivité traceur en fonction des diffusivités limites

Pour deux composés liquides 1 et 2, notre formulation molaire de la théorie du volume libre s'écrit <sup>199</sup> :

$$\ln D_1 = \ln D_1^\infty - \frac{\bar{V}_1^*}{x_1 \frac{\bar{V}_{f,1}}{\gamma_1} + (1-x_1) \frac{\bar{V}_{f,2}}{\gamma_2}} \quad (\text{F.2})$$

Quand  $x_1 \approx 0$ , la diffusivité de 1 à dilution infinie dans 2 est donc :

$$\ln D_{12}^0 = \ln D_1^\infty - \frac{\bar{V}_1^*}{\frac{\bar{V}_{f,2}}{\gamma_2}} \quad (\text{F.3})$$

Quand  $x_i = 1$ , le coefficient d'autodiffusion (ou *self-diffusion*) est :

$$\ln D_{11}^0 = \ln D_1^\infty - \frac{\bar{V}_1^*}{\frac{\bar{V}_{f,1}}{\gamma_1}} \quad (\text{F.4})$$

Ces deux relations aux limites nous permettent de reformuler l'expression F.2 :

$$\ln D_1 = \frac{x_1 \frac{\bar{V}_{f,1}}{\gamma_1} \ln D_{11}^0 + (1-x_1) \frac{\bar{V}_{f,2}}{\gamma_2} \ln D_{12}^0}{x_1 \frac{\bar{V}_{f,1}}{\gamma_1} + (1-x_1) \frac{\bar{V}_{f,2}}{\gamma_2}} \quad (\text{F.5})$$

---

<sup>199</sup>Si l'on admet que l'unité mobile des composés est la molécule elle-même. Ceci n'est plus vérifié pour des molécules de grandes tailles ( $> C_{10}$ ).

On définit alors une fraction molaire corrigée :  $X_1 = \frac{x_1 G_{12}}{1-x_1(1-G_{12})}$  avec  $G_{12}$ , le rapport des volumes libres molaires partagés :  $G_{12} = \frac{\bar{V}_{f,1}\gamma_2}{\bar{V}_{f,2}\gamma_1}$ . L'équation F.5 devient :

$$D_1 = (D_{11}^0)^{X_1} (D_{12}^0)^{(1-X_1)} \quad (\text{F.6})$$

### Diffusivité thermodynamique en fonction des diffusivités à dilution infinie

Comme nous l'avons vu à la section 3.1.5, la relation de Gibbs-Duhem permet de lier les deux diffusivités mutuelles thermodynamiques d'un mélange binaire. Pour la description volumique, ce lien dépend des volumes molaires des espèces :

$$\mathbf{D}_{11}^\Phi = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \mathbf{D}_{22}^\Phi \quad (\text{F.7})$$

Par ailleurs l'hypothèse n°1 qui est formulée dans la section 3.2.3 établit l'égalité entre la diffusivité traceur et la diffusivité thermodynamique :

$$D_1 = \mathbf{D}_{11}^\Phi \quad (\text{F.8})$$

En particulier, lorsque la fraction volumique de 1 tend vers 1 :  $D_{11}^0 = \mathbf{D}_{11}^\Phi$ .

La combinaison de ces deux relations permet donc de relier le coefficient de *self-diffusion* de i à la diffusivité de k infiniment dilué dans i :

$$D_{11}^0 = \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \mathbf{D}_{21}^0 \quad (\text{F.9})$$

Cette relation a été vérifiée sur des points expérimentaux à la section 3.2.3.

Cette hypothèse n°1 nous permet donc de calculer la diffusivité thermodynamique  $\mathbf{D}_{11}^\Phi$  en fonction des seules diffusivités à dilution infinie <sup>200</sup> :

$$\mathbf{D}_{11}^\Phi = \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} D_{21}^0\right)^{X_1} (D_{12}^0)^{(1-X_1)} \quad (\text{F.11})$$

Cette diffusivité volumique doit être convertie en diffusivité molaire. Celle-ci est en effet la plus communément employée pour la diffusion en milieu liquide car elle est symétrique. Le rapport entre les diffusivités thermodynamiques volumique et molaire est <sup>201</sup> :

$$\mathbf{D}_{11}^\Phi = \frac{\bar{V}_2}{x_1 \bar{V}_1 + (1-x_1) \bar{V}_2} \mathbf{D}_{11}^x \quad (\text{F.12})$$

<sup>200</sup>Un raisonnement similaire permet d'aboutir à l'expression de la diffusivité thermodynamique masique :

$$\mathbf{D}_{11}^\omega = \left(\frac{M_2}{M_1} D_{21}^0\right)^{X_1} (D_{12}^0)^{(1-X_1)} \quad (\text{F.10})$$

<sup>201</sup>Si les volumes d'excès sont négligeables.

Par conséquent, la diffusivité thermodynamique molaire s'écrit :

$$D_{11}^x = D_{22}^x = \left( 1 + x_1 \left( \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} - 1 \right) \right) \left( \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)^{x_1} (D_{21}^0)^{x_1} (D_{12}^0)^{(1-x_1)} \quad (\text{F.13})$$

### Lien avec la relation de Vignes

Supposons alors que les volumes libres molaires partagés  $\bar{V}_{f,i}/\gamma_i$  des deux espèces en présence soient identiques :  $G_{12} = 1$  et  $X_1 = x_1$ .

Cette hypothèse peut sembler audacieuse, mais nous avons constaté que - de manière étonnante - les volumes libres molaires partagés de différentes espèces sont en général assez proches. Le tableau F.1 expose quelques valeurs calculées à partir des données de Hong [66]. Dans la série des alcanes linéaires, les volumes libres partagés sont tous égaux à  $43 \pm 2$  cm<sup>3</sup>/mol (sauf pour l'éthane et le propane dont les données ont été extrapolées). Pour les autres molécules organiques, les valeurs sont plus faibles, mais restent en général du même ordre de grandeur. Comme souvent, l'eau est une molécule particulière : elle ne développe que très peu de volume libre partagé.

<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	<b>C<sub>3</sub>H<sub>8</sub></b>	<b>n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub></b>	<b>n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></b>	<b>n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub></b>
32,6	39,6	43,2	45,1	43,4
<b>n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub></b>	<b>n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	<b>n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub></b>	<b>n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub></b>	<b>n-C<sub>12</sub>H<sub>24</sub></b>
44,5	42,7	42,1	42,2	42,9
<b>benzène</b>	<b>cyclohexane</b>	<b>acétone</b>	<b>chloroforme</b>	<b>eau</b>
24,0	35,6	26,4	22,8	5,7

TAB. F.1 - Volumes libres molaires partagés  $\bar{V}_{f,i}/\gamma_i$  (cm<sup>3</sup>/mol) de différentes espèces (calculés à 20°C avec les données de Hong [66])

L'équation F.13 devient donc :

$$D_{11}^x = \left( 1 + x_1 \left( \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} - 1 \right) \right) \left( \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)^{x_1} (D_{21}^0)^{x_1} (D_{12}^0)^{(1-x_1)} \quad (\text{F.14})$$

Or la fonction  $\left( 1 + x_1 \left( \frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} - 1 \right) \right) \left( \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right)^{x_1}$  est très proche de 1 tant que les volumes molaires ne sont pas trop différents (voir la figure F.1).

En conclusion, la relation de Vignes est une bonne approximation de la relation F.13 quand les volumes libres molaires partagés de deux espèces sont proches. Or cette condition est souvent respectée pour les systèmes non-aqueux.

Ainsi la théorie du volume libre et notre hypothèse n°1 volumique fournissent une justification théorique aux bonnes capacités prédictives de la relation empirique de Vignes.

En outre, il serait intéressant d'évaluer les corrections apportées dans la relation F.13 par la confrontation de celle-ci avec des résultats expérimentaux.

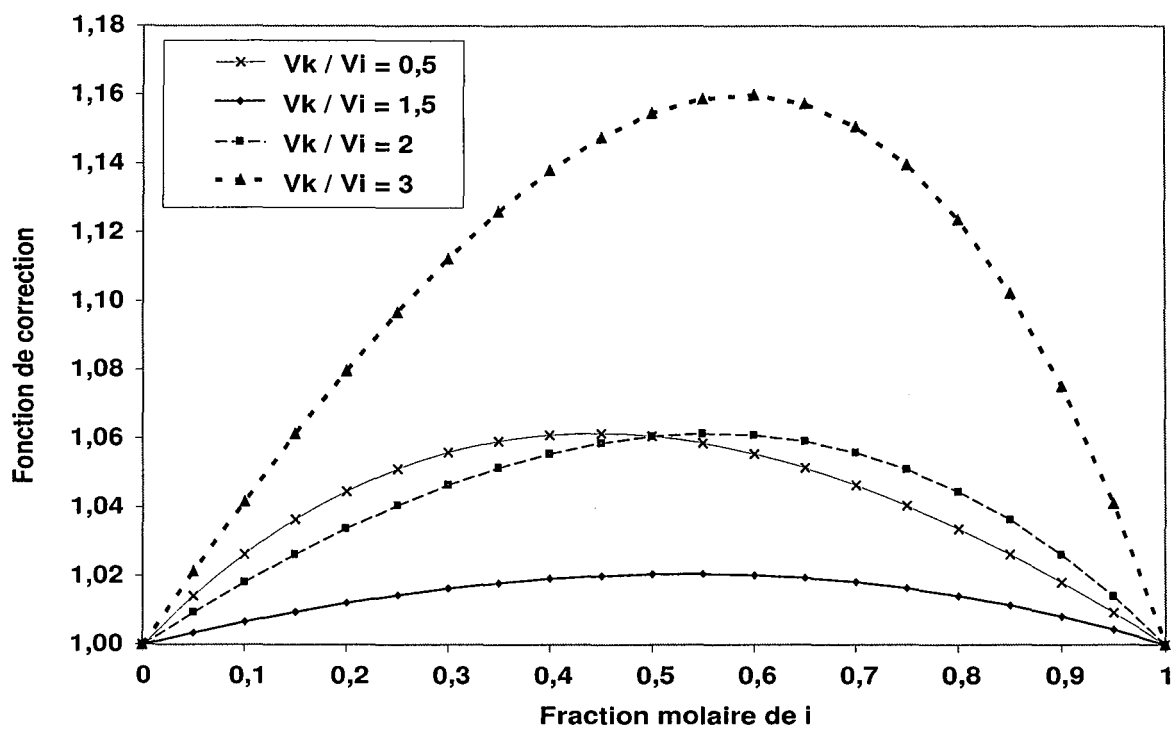


FIG. F.1 - Variation de la fonction  $\left(1 + x_1 \left(\frac{\bar{V}_1}{\bar{V}_2} - 1\right)\right) \left(\frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}\right)^{x_1}$  avec la composition et le ratio des volumes molaires



## Annexe G

# Modèle massique de perméation de mélange

L'expression massique de l'hypothèse n°1 dans le tableau 3.3 s'écrit :

$$\mathbf{D}_{ii}^{\omega} \rho \omega_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = -M_i N_i + \omega_i \sum_{k=1}^{n+1} M_k N_k$$

De façon analogue à la version volumique, il serait possible de développer cette expression en fonction des fractions massiques  $\omega_k$ . Cependant les dérivées partielles de l'activité par rapport aux fractions massiques ne sont pas aisément formulables, car les théories de sorption comme Flory-Huggins sont basées sur les fractions volumiques. Il semble donc préférable d'utiliser les fractions volumiques comme variable, même pour la description massique du transport.

Avec la relation  $\rho \omega_i = \rho_i = \Phi_i / \widehat{V}_i$ , la relation ci-dessus peut être reformulée de la même manière que pour la description volumique <sup>202</sup> :

$$\Phi_p \mathbf{D}_{ii}^{\omega} \sum_{k=1}^n \frac{\Lambda_{ik}}{\widehat{V}_k} \frac{d\Phi_k}{dZ} = -(1 - \omega_i) M_i N_i + \omega_i \sum_{k=1 \neq i}^n M_k N_k$$

La fraction massique est une fonction explicite des fractions volumiques :

$$\omega_i = \frac{\Phi_i}{\widehat{V}_i \left( \sum_{k=1}^{n+1} \frac{\Phi_k}{\widehat{V}_k} \right)} \quad (\text{G.1})$$

Par le même processus que pour la description massique, il est possible d'obtenir les expressions des dérivées des fractions volumiques par rapport à une variable d'intégration  $n_n Z$ . Pour deux pénétrants, on aura par exemple :

$$\frac{d\Phi_2}{d(M_2 N_2 Z)} = \frac{-\mathbf{D}_{22}^{\omega} \frac{\Lambda_{21}}{\widehat{V}_2} (-r_{12}(1 - \omega_1) + \omega_1) + \mathbf{D}_{11}^{\omega} \frac{\Lambda_{11}}{\widehat{V}_1} (-(1 - \omega_2) + \omega_2 r_{12})}{\frac{\Lambda_{11}\Lambda_{22} - \Lambda_{12}\Lambda_{21}}{\widehat{V}_1 \widehat{V}_2} (1 - \Phi_1 - \Phi_2) \mathbf{D}_{11}^{\omega} \mathbf{D}_{22}^{\omega}} \quad (\text{G.2})$$

avec  $r_{12} = \frac{M_1 N_1}{M_2 N_2} = \frac{M_1 y_1}{M_2 y_2}$ .

---

<sup>202</sup>L'hypothèse de gonflement anisotrope est adoptée.



**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Benny FREEMAN, Professeur, University of Texas at Austin, USA**

**Monsieur Christian JALLUT, Professeur, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Monsieur MAUVIEL Guillain**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**« Membranes à sélectivité inverse pour la séparation hydrocarbures/hydrogène.  
Elaboration de matériaux membranaires, modélisation des propriétés de transport et  
simulation de modules de perméation »**

en vue de l'obtention du titre de :

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

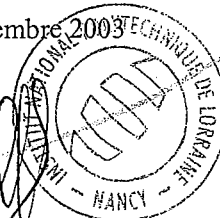
Spécialité : **« Génie des procédés »**

NANCY BRABOIS  
2, AVENUE DE LA  
FORET-DE-HAYE  
BOITE POSTALE 3  
F - 54501  
VANCEUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 03 décembre 2003

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER





## Résumé

La séparation hydrocarbure/hydrogène par membrane à sélectivité inverse est étudiée. Le premier objectif est d'élaborer des matériaux dont la sélectivité est accrue. Des composites silicone - charges minérales sont réalisées, mais l'amélioration attendue n'est pas observée.

Le second objectif est de modéliser le transport de plusieurs pénétrants dans les élastomères. En effet, le modèle de perméabilité ne permet pas de décrire correctement la perméation lorsque des vapeurs sont présentes. Dès lors, plusieurs phénomènes sont considérés : l'interdépendance diffusionnelle, la synergie de sorption, le gonflement et l'entraînement convectif. La dépendance des diffusivités avec la composition est représentée par la théorie du volume libre. La résolution numérique du modèle permet de prédire correctement les flux en mélange à partir des mesures sur les corps purs. Pour les systèmes étudiés, l'interdépendance diffusionnelle est prépondérante et la synergie de sorption ne peut être négligée.

**Mots-clés:** Séparation gazeuse, membrane, perméation, sélectivité inverse, polymère, diffusion, multi-composants

## Abstract

Hydrocarbon/hydrogen separation by reverse selectivity membrane is investigated. The first goal is to develop materials showing an increased selectivity. Silicone membranes loaded with inorganic fillers have been prepared, but the expected enhancement is not observed.

The second goal is to model the multi-component transport through rubbers. Indeed the permeability model is not able to predict correctly permeation when a vapour is present. Thus many phenomena have to be considered : diffusional interdependancy, sorption synergy, membrane swelling and drag effect. The dependence of diffusivities with the local composition is modelled according to free-volume theory. The model resolution allows to predict the permeation flow-rates of mixed species from their pure sorption and diffusion data. For the systems under consideration, the diffusional interdependancy is shown to be preponderant. Besides, sorption synergy importance is pointed out, whereas it is most often neglected.

**Keywords:** Gas separation, membrane, permeation, reverse selectivity, polymer, diffusion, multi-component

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique UPR 6811 CNRS  
ENSIC 1 rue Grandville BP 451 54001 NANCY Cedex  
Tél : +33 (0)3 83 17 51 90 Fax : +33 (0)3 83 32 29 75