



HAL
open science

Déplacement d'une réaction équilibrée par pervaporation : études expérimentales, modélisation et mise au point de membranes catalytiques et séparatrices

Marie-Odile David

► **To cite this version:**

Marie-Odile David. Déplacement d'une réaction équilibrée par pervaporation : études expérimentales, modélisation et mise au point de membranes catalytiques et séparatrices. Alimentation et Nutrition. Institut National Polytechnique de Lorraine, 1991. Français. NNT : 1991INPL086N . tel-01751038

HAL Id: tel-01751038

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751038>

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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

136 0085 +82

91 INPL 086 N

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

[M] 1991 DAVID, M.-O

THESE

présentée pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité: Génie des Procédés

par

Marie-Odile David



**DEPLACEMENT D'UNE REACTION CHIMIQUE
PAR PERVAPORATION**

**Etudes expérimentales, modélisation et mise au
point de membranes catalytiques et séparatrices**

*Soutenue publiquement le 11 Octobre 1991
devant la Commission d'Examen*

MEMBRES DU JURY

Président:	J. NEEL
Rapporteurs:	G. GREVILLOT
	M. METAYER
Examineurs:	Q.T. NGUYEN
	H. COLIN

" Réfléchir, c'est déranger nos pensées "

J. ROSTAND

(Carnet d'un biologiste)

AVANT PROPOS

Ces travaux ont été effectués au Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy .

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur J. Néel pour m'avoir accueillie au sein de son équipe de recherche et accepté de diriger ma thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Q.T. Nguyen, Chargé de Recherche au CNRS, pour tous les conseils judicieux et encouragements qu'il m'a prodigués durant ce travail et pour l'attention supplémentaire qu'il lui porte en acceptant de le juger.

Messieurs G. Grévilot, Directeur de Recherche au CNRS, M. Métayer, Professeur à l'Université de Rouen et Monsieur H. Colin, Directeur Scientifique de la Société Prochrom, ont droit à toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils portent à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens à remercier l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie pour m'avoir attribué une bourse ainsi que Madame Deray pour avoir suivi mon travail à distance.

J'adresse également mes remerciements à toute l'Equipe "Matériaux" auprès de laquelle j'ai trouvé aide, collaboration et amitié. Enfin, je remercie spécialement Madame D. Mangeot qui a assuré avec gentillesse la frappe de ce mémoire.

RESUME :

Le déplacement d'une réaction chimique équilibrée peut se faire grâce à l'assistance d'un procédé à membrane. Dans ce travail, l'extraction sélective et continue d'eau par pervaporation à travers la membrane composite GFT dont la couche active est en poly(vinylalcool) (PVA), permet d'obtenir une conversion totale de l'acide propionique et du n-propanol en ester. Dans un premier temps, un catalyseur homogène est utilisé pour accélérer la vitesse de réaction. Un modèle cinétique est alors bâti à partir des équations cinétiques d'estérification et de pervaporation. Grâce à la validation de ce dernier dans différentes conditions, l'influence de plusieurs paramètres a été déterminée et une optimisation effectuée. Cependant, la présence du catalyseur homogène induisant, à long terme, une estérification de la couche sélective en PVA de la membrane, l'utilisation de catalyseurs hétérogènes (résines acides sulfoniques) a dû être envisagée. L'emploi de différentes résines acides a permis de déterminer l'influence de la nature de leur squelette et de leur structure sur la cinétique du procédé. Par ailleurs, il s'est avéré que l'absorption d'eau par ces résines limitait considérablement l'efficacité de la pervaporation. Pour résoudre tous ces problèmes et obtenir un procédé à étage unique, l'élaboration de membranes dotées de propriétés catalytiques et séparatives a été réalisée. Basée sur des mélanges de polymères: acide poly(styrènesulfonique) (PSSH), polymère catalytique, PVA ou poly(acrylonitrile) (PAN) polymères sélectifs à l'eau, ces membranes furent examinées en considérant la miscibilité des polymères et leur stabilité dans le mélange réactionnel. Seul le mélange PVA-PSSH a été retenu et une réticulation du PVA a permis d'empêcher pratiquement toute extraction du PSSH. Les propriétés catalytiques d'une telle membrane se sont révélées tout à fait satisfaisantes et la sélectivité relativement bonne mais cette dernière fut encore améliorée en préparant le mélange directement sur la membrane hydrophile GFT.

MOTS CLES:

Pervaporation, Estérification, Cinétique, Résines échangeuses d'ions, Membranes catalytiques et séparatrices, Modélisation.

ABSTRACT:

The coupling of an equilibrated reaction to a membrane process is an alternative way to reach complete conversion of reactants. In this work, the selective pervaporation of water, a product of the esterification of n-propanol by propionic acid, through the composite GFT membrane having a poly(vinylalcohol) (PVA) active layer, was used to drive the reaction to completion. In order to accelerate the reaction kinetics, the addition of an acidic catalyst (p-toluenesulfonic acid) was necessary. Kinetics of the overall process have been determined by combining the equations for the esterification kinetics and permeation kinetics of water removal by pervaporation. The influence of different parameters were studied experimentally and theoretically on the basis of this model. It appeared that for long time reactions, an esterification of the PVA membrane occurred due to the presence of the homogeneous catalyst. Its substitution by a heterogeneous one (sulfonic acid resin) induced a significant decrease in the pervaporation efficiency due to water absorption by the resin. Influence of the resin skeleton and its structure on the overall kinetics was also determined. In order to obtain pure ester in a single step, the elaboration of membranes having both catalytic and separative properties was performed. Blends of poly(styrenesulfonic) acid (PSSA), strong acid polymer, were made with PVA or poly(acrylonitrile) (PAN), selective polymers. Their morphology and solvent resistance were studied. Only PVA-PSSA blend modified by heat treatment met the solvent resistance requirement. These membranes exhibited good catalytic properties and moderate selectivity to water in pervaporation. Finally, a bilayer membrane obtained from the polymer blends and the composite GFT membrane showed both good catalytic and selective properties for the single step process.

INTRODUCTION	1
---------------------------	----------

CHAPITRE I

GENERALITES

1. LA PERVAPORATION	3
1.1. Principe	3
1.2. Applications	6
1.3. Pervaporation et réactions équilibrées	7
2. LES AUTRES PROCEDES A MEMBRANES ET LES REACTIONS EQUILIBREES	8
2.1. La perméation gazeuse	
2.2. L'ultrafiltration et la dialyse	10
3. LES REACTIONS CHIMIQUES EQUILIBREES	11
3.1. Définition de l'état d'équilibre	11
3.2. Quelques réactions équilibrées produisant de l'eau	11
3.2.1. L'acétalisation	12
3.2.2. Formation de cétones α , β insaturées	
3.2.3. Préparation des peracides organiques	
3.2.4. Condensation de l'ammoniaque et de ses dérivés	13
3.2.5. Sulfonation	
3.2.6. Préparation des alkoxydes	14
3.2.7. Formation de thiocétals et thioacétals	

3.3. L'estérification	14
3.3.1. Le catalyseur	15
3.3.2. Le mécanisme réactionnel	
3.3.3. La cinétique	
3.3.4. L'équilibre réactionnel et son déplacement	16
BIBLIOGRAPHIE	17

CHAPITRE II :

ESTERIFICATION ASSISTEE PAR LA PERVAPORATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR HOMOGENE

1. CHOIX DU SYSTEME ETUDIE	25
1.1. Choix du catalyseur	25
1.2. Membrane utilisée	25
1.2.1. Nature et propriétés	
1.2.2. Utilisations les plus fréquentes	26
1.3. Choix de la réaction d'estérification	26
1.3.1. Choix imposés par la sélectivité des membranes	
1.3.2. Choix découlant des conditions d'analyse	
1.3.3. Conditions imposées par la cinétique chimique	
1.4. Procédure	27
2. MISE EN EVIDENCE DU DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE D'ESTERIFICATION PAR LA PERVAPORATION	28
2.1. Réaction sans pervaporation	28
2.2. Réaction avec pervaporation	29

3. ETABLISSEMENT D'UN MODELE DECRIVANT LA CINETIQUE DE COUPLAGE	30
3.1. Cinétique de l'estérification seule	30
3.1.1. Influence de la concentration en catalyseur	31
3.1.2. Influence de la température	
3.2. Equations de vitesse pour le couplage pervaporation-estérification	33
3.2.1. Vitesse de production d'ester	
3.2.2. Cinétique de la pervaporation	
3.2.3. Equations cinétiques du couplage pervaporation-estérification ...	36
3.2.4. Vérification de la validité du modèle	
4. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA CINETIQUE DU PROCEDE	37
4.1. Les paramètres influents	38
4.2. Influence du rapport : surface de membrane sur volume de mélange réactionnel (S/V)	
4.3. Influence de la concentration en catalyseur	40
4.4. Influence du rapport molaire initial: <u>Nombre de moles d'acide</u> Nombre de moles d'alcool	42
4.5. Influence de la température de réaction et de pervaporation	44
5. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES QUATRE PARAMETRES (S/V, CONCENTRATION EN CATALYSEUR, RAPPORT MOLAIRES INITIAL ET TEMPERATURE)	46

6. ESTERIFICATION DE LA MEMBRANE	48
7. CONCLUSION	50
BIBLIOGRAPHIE	52

CHAPITRE III

ESTERIFICATION ASSISTEE PAR LA PERVAPORATION EN PRESENCE DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS POUR ASSURER LA CATALYSE

1. GENERALITES	53
1.1 Intérêt de la catalyse par les résines échangeuses d'ions	53
1.2. Caractéristiques des différents types de résines échangeuses d'ions	53
1.3 Nature des résines employées	54
2. ESTERIFICATION SANS PERVAPORATION	58
2.1. Comportement des résines en présence du milieu réactionnel	58
2.2. Influence de la structure de la résine sur l'estérification	62
2.2.1. Résines séchées sous vide	
2.2.2. Conditionnement des résines dans l'alcool	63
2.3. Détermination de l'étape qui contrôle la cinétique globale d'estérification	66
2.3.1. Influence de la vitesse d'agitation	66
2.3.2. Influence de la taille des grains de résine	68
2.3.2.1. Résine macroporeuse A15	
2.3.2.2. Résine Gel HGR	69
2.3.2.3. Résine NR50	

2.4. Influence de la "concentration en résine"	70
2.4.1. Résine macroporeuse A15	
2.4.2. Résine gel NR50	72
2.5. Influence de la température	72
2.5.1. Résine A15	
2.5.2. Résine NR50	73
2.6. Comparaison de l'efficacité des résines et du catalyseur homogène en l'absence de pervaporation	75
3. PERVAPORATION COUPLEE A L'ESTERIFICATION ..	78
3.1. Allure générale des courbes	78
3.2. Conditions hydrodynamiques	79
3.3. Influence du rapport surface de membrane sur volume réactionnel (S/V)	80
3.3.1. Résine macroporeuse PS-DVB (A15)	
3.3.2. Résine gel perfluorée NR50	81
3.4. Influence de la concentration en catalyseur	82
3.4.1. Résine macroporeuse A15	
3.4.2. Résine perfluorée NR50	84
3.5. Influence de la température	85
3.5.1. Résine macroporeuse Amberlyst 15	
3.5.2. Résine Nafion NR50	86

4. COMPARAISON DE L'EFFICACITE DU PROCEDE ESTERIFICATION - PERVAPORATION SUIVANT LA NATURE DU CATALYSEUR	87
5. ESTERIFICATION DE LA MEMBRANE	91
6. CONCLUSION	94
BIBLIOGRAPHIE	95

CHAPITRE IV
MEMBRANES CATALYTIQUES ET SEPARATRICES

1. GENERALITES	97
1.1. Intérêt et qualités requises	97
1.2. Existence de membranes possédant ces deux fonctions	98
1.2.1. Réactions en phase gazeuse	
1.2.2. Réactions en phase liquide	99
2. MEMBRANE NAFION ® 117	100
2.1. Pervaporation-estérification avec la membrane Nafion seule	100
2.2. Pervaporation-estérification avec la membrane Nafion posée sur la membrane hydrophile GFT	103
2.3. Influence du rapport surface de membrane sur volume de solution, (S/V), dans le cas d'une catalyse et d'une séparation effectuées simultanément par la bi-membrane Nafion 117 + GFT	105
2.4. Conclusions concernant l'utilisation de la membrane Nafion 117 en tant que catalyseur et pellicule permsélective	108
3. ELABORATION D'UNE MEMBRANE BIFONCTIONNELLE (CATALYTIQUE ET SELECTIVE)	109
3.1. Choix de la méthode de préparation	109

3.2. Choix des matériaux	109
3.2.1. Polymère doté de propriétés catalytiques.	
3.2.2. Polymères possédant des propriétés de sélectivité	110
3.3. Etude de miscibilité	111
3.3.1. Quelques rappels concernant la thermodynamique des mélanges	
3.3.2. Miscibilité en solution	117
3.3.2.1. <i>Systèmes PAN-PSSNa et PAN-PSSH</i>	
3.3.2.2. <i>Systèmes PVA-PSSNa et PVA-PSSH</i>	120
3.3.3. Miscibilité des matériaux solides	120
3.3.3.1. <i>Morphologie des membranes à base de PAN-PSSNa.</i>	
3.3.3.2. <i>Morphologie des membranes à base de PAN-PSSH</i>	126
3.3.3.3. <i>Morphologie des membranes à base de PVA-PSSNa</i>	131
3.3.3.4. <i>Morphologie des membranes à base de PVA-PSSH</i>	133
3.4. Stabilité des membranes	135
3.4.1. Membranes à base de PAN-PSSH	135
3.4.2. Membranes à base de PVA-PSSH	140
3.4.3. Membranes réticulées à base de PVA-PSSH	144
3.4.3.1. <i>Réticulation des membranes à base de PVA-PSSH</i>	
3.4.3.2. <i>Stabilité des membranes réticulées :</i>	146
3.5. Estérification seule catalysée par les membranes PVA-PSSH réticulées	148
3.5.1. Constatation d'une catalyse	
3.5.2. Influence de la teneur en PSSH dans la membrane	149
3.5.3. Conclusion	152

3.6. Estérification-pervaporation en présence de la membrane PVA-PSSH réticulée	152
3.6.1. Membrane déposée sur le support GFT à base de PAN	152
3.6.2. Membrane déposée sur la membrane hydrophile GFT	156
3.6.2.1. <i>Propriétés de catalyse et sélectivité</i>	
3.6.2.2. <i>Morphologie de la membrane</i>	159
4. CONCLUSION	161
BIBLIOGRAPHIE	164

METHODES EXPERIMENTALES

1. LES REACTIFS	171
2. LES CATALYSEURS	171
2.1. Le catalyseur homogène	171
2.2. Les résines échangeuses d'ions	171
2.2.1. Mise sous forme acide	
2.2.2. Séchage	172
2.2.3. Détermination de la capacité d'échange	
3. LES MEMBRANES	173
3.1. La membrane GFT	173
3.2. La membrane Nafion 117	173
3.3. Les alliages	173
3.3.1. Mise sous forme acide de PSSNa	
3.3.2. Obtention des membranes à base de poly(acrylonitrile) (PAN)	
3.3.2.1. Point de trouble des solutions de polymères	
3.3.2.2. Préparation des membranes	174
3.3.3. Obtention des membranes à base de poly(vinylalcool) (PVA)	174
3.3.3.1. Les membranes non réticulées	
3.3.3.2. Réticulation des membranes à base du mélange de polymères PVA - PSSH	

4. ETUDE DES STRUCTURES : TECHNIQUES EMPLOYEES	175
4.1. Microscopie optique	175
4.2. Microscopie électronique	175
4.3. Infrarouge à transformée de Fourier	175
5. ETUDE DE LA DESORPTION DES MEMBRANES A BASE DE MELANGE DE POLYMERES	175
6. ETUDE DU COUPLAGE PERVAPORATION -ESTERIFICATION	177
6.1. Montage expérimental	177
6.1.1. La pervaporation	177
6.1.1.1. <i>La cellule de pervaporation</i>	
6.1.1.2. <i>La station de pervaporation</i>	178
6.1.2. Le réacteur pour l'estérification seule	179
6.2. Mode opératoire	180
6.2.1. Introduction du mélange	180
6.2.1.1. <i>Catalyse homogène</i>	
6.2.1.2. <i>Catalyse hétérogène</i>	
6.2.2. Suivi dans les deux réacteurs	181
6.3. Mesure et précision des mesures	181
6.3.1. Analyse des solutions	181
6.3.2. Masse du pervaporat	183
6.3.4. Mesure de l'épaisseur de la membrane	183

BIBLIOGRAPHIE **184**

CONCLUSION GENERALE **185**

NOTATIONS

Symboles mathématiques :

[ester]	:	Concentration en ester (mol.l ⁻¹)
[eau]	:	Concentration en eau (mol.l ⁻¹)
[alcool]	:	Concentration en alcool (mol.l ⁻¹)
[acide]	:	Concentration en acide (mol.l ⁻¹)
E _a	:	Energie d'activation de l'estérification
k ₁ , k ₋₁	:	Constantes de vitesse d'estérification et d'hydrolyse (m ⁶ .mol ⁻² .s ⁻¹)
K _{eq}	:	Constante d'équilibre
M _i	:	Masse molaire du composé i (kg)
$\frac{M(\text{PSSH})_{\text{extr}}}{M(\text{PSSH})_{\text{init}}}$:	Masse d'acide poly(styrène sulfonique) extrait rapportée à sa masse initiale dans la membrane
N _i	:	Nombre de moles du composé i
N _{0 i}	:	Nombre initial de moles du composé i
P	:	Perméance de la membrane (m.s ⁻¹)
R ₀	:	Rapport molaire initial (N _{0ac} / N _{0alc} ou N _{0alc} / N _{0ac})
S	:	Surface de la membrane (m ²)
T	:	Température (K)
t	:	Temps (s)
V	:	Volume (m ³)
$X = \frac{N_{\text{est}}}{N_0}$:	Degré de conversion de l'acide propionique (ou de l'alcool) au temps t
$Y = \frac{N_{\text{eau}}}{N_0}$:	Rapport entre le nombre de moles d'eau, N _{eau} , présentes dans le réacteur au temps t et le nombre initial de moles d'acide (ou d'alcool).
$Y' = \frac{N'_{\text{eau}}}{N_0}$:	Rapport entre le nombre de moles d'eau, N' _{eau} , au temps t qui ont été extraites par la membrane et le nombre initial de moles d'acide (ou d'alcool).
ρ _i	:	Masse volumique du composé i (kg.m ⁻³)
φ	:	Flux de perméation (mol.m ⁻² .s ⁻¹)

Symboles des différents composés employés:

PAN	:	Poly(acrylonitrile)
PVA	:	Poly(vinylalcool)
PS-DVB	:	Polystyrène réticulé par le divinylbenzène
PSSH	:	Acide poly(styrène sulfonique)
PSSNa	:	Poly(styrène sulfonate de sodium)
DMSO	:	Diméthylsulfoxyde
Ac. pTs	:	Acide p-Toluènesulfonique
A15	:	Amberlyst 15 ; Résine macroporeuse sulfonique possédant un squelette PS-DVB
HGR	:	Dowex HGR ; Résine gel possédant un squelette PS-DVB
NR50	:	Résine gel Nafion
N117	:	Membrane Nafion

} Squelette perfluoré non réticulé portant des groupements sulfoniques

INTRODUCTION

CHAPITRE I

GENERALITES

INTRODUCTION

La pervaporation, technique membranaire de fractionnement des mélanges liquides, fait l'objet de recherches intensives depuis la fin des années 70. Celles-ci concernent à la fois, la mise au point de membranes performantes, la théorie du transfert à travers ces dernières, et l'optimisation du procédé.

Le regain d'intérêt pour les procédés peu coûteux en énergie et, plus récemment, pour ceux œuvrant en faveur de la protection de l'environnement, a accéléré son passage du stade expérimental au stade industriel. Les applications possibles de cette technique sont limitées, comme pour tous les procédés à membranes, à cause de la nature du transfert (transmembranaire) qui limite les flux. Cependant, elle s'avère particulièrement intéressante pour casser des azéotropes, déshydrater des mélanges, extraire de milieux aqueux des polluants organiques ou des arômes, et la liste ne cesse de s'allonger avec la recherche de nouvelles applications.

Parmi celles-ci, le couplage de la pervaporation à des réactions équilibrées pour extraire sélectivement l'un des produits formés et déplacer la position de l'équilibre réactionnel est envisagé depuis peu. Etant donné que, dans les procédés classiques, l'obtention de la conversion totale s'effectue généralement par une distillation azéotropique suivie d'un nombre considérable d'étapes de séparation (décantation, distillation...), la combinaison directe de la pervaporation à la réaction permettrait de simplifier le procédé global tout en diminuant les dépenses énergétiques.

La réaction organique équilibrée la plus courante est incontestablement l'estérification et la production industrielle des esters utilise le plus souvent, la distillation. Le couplage de la pervaporation à cette réaction apparaît donc tout à fait intéressant à réaliser. Un certain nombre d'études ont été réalisées sur ce sujet (16-27)*, mais beaucoup se sont soldées par le dépôt de brevets (16-18)*, concernant des applications pratiques particulières. Le constat d'une absence totale de recherches plus fondamentales sur ce sujet a donc été à l'origine de ce travail.

Le fil conducteur de toute cette étude a été la détermination des paramètres exerçant une influence sur le couplage pervaporation-estérification, suivie de la recherche des modifications à apporter pour améliorer l'efficacité de la combinaison.

L'estérification du n-propanol par l'acide propionique a servi de base à toutes ces investigations qui se sont finalement regroupées en trois axes principaux.

Pour débiter, quelques généralités (premier chapitre) permettent de faire un certain nombre de rappels sur la pervaporation, les réactions équilibrées et une revue des procédés dans lesquelles la combinaison d'une technique à base de membrane et d'une réaction équilibrée est employée.

Le deuxième chapitre correspond au premier axe de recherche et concerne une étude cinétique du procédé lorsque le catalyseur utilisé est homogène. La mise au point d'un modèle cinétique a permis de déterminer l'importance relative de tous les paramètres exerçant une influence sur l'efficacité du couplage et une optimisation de ces derniers.

Le deuxième axe, correspondant au troisième chapitre, est consacré à une étude du procédé en présence de catalyseurs hétérogènes et en particulier, de résines échangeuses d'ions. Après nous être intéressés aux mécanismes de l'estérification catalysée par ces composés, nous avons essayé de comprendre de quelle manière ces derniers exerçaient leur influence sur le couplage pervaporation-estérification.

Enfin, le dernier axe, quatrième chapitre, dont le thème est une conséquence directe des conclusions auxquelles nous sommes parvenus dans les deux chapitres précédents, occupe une place prépondérante au sein de ce mémoire, car il envisage le problème du couplage réaction équilibrée - pervaporation sous un angle nouveau. En effet, au cours de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la mise au point de membranes dotées simultanément de propriétés de catalyse et de sélectivité. Certes, cette idée d'utiliser des matériaux regroupant ces deux propriétés n'est pas neuve, puisqu'un certain nombre de publications font état de leur mise en œuvre en perméation gazeuse (37)* ou dans les procédés biotechnologiques (52,53)*. Cependant, dans le cas de la pervaporation où les processus de transfert sont particulièrement complexes, aucune étude de ce type n'a encore été envisagée.

Ce travail porte donc, plutôt sur une étude des matériaux avec deux idées forces: premièrement, l'utilisation de membranes et polymères commerciaux et, deuxièmement, l'élaboration de nouvelles membranes à partir de polymères supposés posséder les qualités requises en utilisant la technique de mélange de polymères. Cette technique, très commode et économique pour la mise au point de nouveaux matériaux, nous a conduit à nous intéresser à la morphologie des alliages ainsi qu'à leur comportement au contact d'un mélange liquide (stabilité, catalyse et sélectivité), qui sont des paramètres importants.

Finalement, la conclusion résume les principaux résultats obtenus avant de présenter les perspectives futures.

* Les références correspondantes sont reprises dans la liste bibliographique à la fin du chapitre I intitulé "Généralités"

CHAPITRE I GENERALITES

1. LA PERVAPORATION

1.1. Principe

Dans les procédés à membranes, la séparation observée des espèces chimiques résulte de leur migration, à travers la membrane, à différentes vitesses. La rapidité du transport est déterminée par les forces motrices (F_i) qui agissent sur les composés ainsi que la mobilité (u_i) et concentration (c_i) de ces derniers au sein de la membrane ; le flux d'une espèce i s'écrit alors : $\phi_i = u_i c_i F_i$.

Les techniques membranaires sont en général classées suivant la nature de la ou des forces motrices qui gouvernent le transport : température, activité chimique, potentiel électrique et gradients de pression. Elles peuvent être également regroupées selon d'autres critères : type de membrane, taille des espèces à séparer ou nature des phases en présence de part et d'autre de la membrane. Le tableau I permet de mieux visualiser les différences qui existent entre les principaux procédés à membranes (1,2,3,4) :

Procédé de séparation	Type de membrane	Force motrice	Nature des phases de part et d'autre de la membrane		Applications et taille des espèces à séparer
			Face amont	Face aval	
Microfiltration	microporeuse $\phi = 0,1-10 \mu\text{m}$	gradient de pression : 10-500 kPa	liquide	liquide	Filtration stérile et clarification 0,1-10 μm
Ultrafiltration	microporeuse $\phi = 1-10 \text{nm}$	gradient de pression : 0,1-1 MPa	liquide	liquide	séparation de macromolécules en solution 0,005 à 0,1 μm
Osmose inverse	dense	gradient de pression : 2-10 MPa	liquide	liquide	séparation des sels et petits solutés dans les solutions
Dialyse	microporeuse	gradient de concentration	liquide	liquide	séparation de sels et solutés de petites masses de solutions macromoléculaires
Electrodialyse	échangeuse d'ions	différence de potentiel électrique	liquide	liquide	désalination de solutions contenant des ions
Perméation gazeuse	dense	gradient de potentiel chimique	gaz	gaz	séparation de mélanges gazeux
Pervaporation	dense	gradient de potentiel chimique	liquide	gaz	séparation de mélanges azéotropiques
Distillation membranaire	poreuse	gradient de potentiel chimique	liquide	gaz	désalination de solutions aqueuses

Tableau I : Principaux procédés industriels de séparation à membrane.

La pervaporation fait donc partie de la famille des techniques de séparation durant lesquelles un changement de phase se produit. En effet, au cours de ce procédé, le fractionnement d'un mélange liquide est obtenu grâce à sa vaporisation partielle à travers une membrane dense dont la face opposée est maintenue sous basse pression (5) (Figure 1).

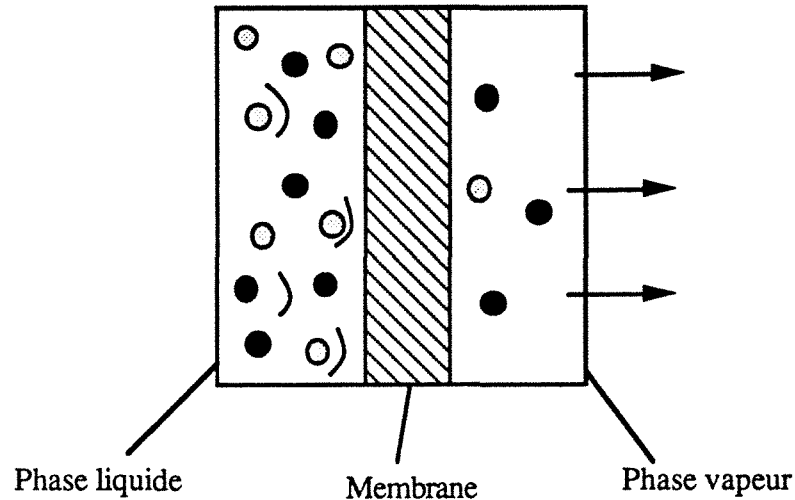


Figure 1: Représentation schématique de la pervaporation

Les grandeurs caractérisant la pervaporation d'un mélange donné avec une certaine membrane sont la sélectivité et le flux.

Plusieurs définitions de la sélectivité sont possibles mais, par analogie avec la sélectivité due à la volatilité relative, celle-ci peut s'exprimer ainsi : $\alpha = \frac{x'}{x} \cdot \frac{1-x}{1-x'}$ [I.1]

avec x' = fraction massique du composé préférentiellement transféré

x = fraction massique de ce même composé dans la charge.

Le flux de perméat, ϕ , est toujours exprimé sous la forme d'un flux massique ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) à cause du changement d'état physique qui se produit au cours du passage à travers la membrane.

La description du transfert de matière se fait généralement en utilisant le modèle solution-diffusion. Ce dernier peut se décomposer en trois étapes principales :

- Sorption préférentielle, par le polymère, des constituants du mélange suivant leur affinité avec celui-ci
- Migration de ces derniers par diffusion dans le matériau dont l'état de gonflement diminue jusqu'à s'annuler suivant l'épaisseur.
- Désorption sous forme vapeur de l'autre côté de la membrane.

La sorption et la diffusion constituent les deux étapes qui déterminent la sélectivité.

En outre, certains auteurs (5) ont montré que les phénomènes de sorption et désorption sont très rapides et que la diffusion au sein de la membrane constitue l'étape limitante du transfert en pervaporation. Ainsi, dans le cas de la pervaporation d'un corps pur, le flux de perméat lorsque le système est en régime permanent, s'exprime en utilisant la première et deuxième loi de Fick :

$$\phi = - D_i (c_i) \frac{dc_i}{dx} \quad [I.2]$$

où D_i : coefficient de diffusion du composé i dans la membrane

c : concentration dans la membrane

x : épaisseur

et comme le système est analysé en régime permanent :

$$\frac{d}{dx} \left[D_i (c_i) \frac{dc_i}{dx} \right] = 0 \quad [I.3]$$

Etant donné que le gonflement du polymère varie suivant l'épaisseur, le coefficient de diffusion n'est pas constant mais dépend de la concentration du constituant i en chaque point de la membrane. Il est généralement admis (2,3) que celui-ci s'exprime comme une fonction exponentielle ou, dans certains cas, linéaire de la concentration :

$$D_i (c_i) = D_0 \exp (\gamma c_i) \quad [I.4]$$

$$\text{ou } D_i (c_i) = D_0 (1 + \gamma c_i) \quad [I.5]$$

où D_0 et γ sont des constantes caractéristiques du couple matériau membranaire - perméant. La seconde expression correspond en fait à un cas limite de la première (γc faible).

Ces équations permettent alors, par intégration, d'obtenir une expression globale du flux de perméation mais également de déduire une fonction qui représente le profil de concentration du constituant i au sein de la membrane (6).

Cependant, ce traitement théorique n'est applicable qu'à la pervaporation de corps purs. Dans le cas de mélanges, interviennent des phénomènes de couplage qui compliquent l'interprétation des résultats et, jusqu'à présent, aucun modèle théorique n'a vraiment permis de décrire, de manière satisfaisante et généralisable, le transport au sein de la membrane (7,8).

Ce couplage peut être expliqué de manière qualitative : la modification du flux d'un composé provient, non seulement de la présence de l'autre produit dans le polymère mais également de son mouvement (9). Ceci a deux origines : thermodynamique et cinétique.

La contribution thermodynamique qui se traduit par une variation de la concentration d'un composé dans la membrane avec la présence de l'autre, est due aux interactions mutuelles des perméants mais, également à leurs interactions respectives avec le polymère. L'importance de ces interactions dépend du couple polymère-mélange.

La contribution cinétique, quant à elle, provient du fait que le coefficient de diffusion d'une espèce au sein du polymère dépend de sa concentration.

1.2. Applications

Le terme "pervaporation" est apparu pour la première fois en 1917 (10) mais l'étude de ce procédé n'a vraiment débuté que vers la fin des années 50 (11,12). Depuis, l'intérêt pour cette dernière née des techniques de séparation par membrane n'a cessé de croître et la tenue cette année du cinquième congrès (13) consacré à la seule pervaporation en est la preuve.

L'évolution de la nature des articles, sans cesse plus nombreux (14), montre que, maintenant, les recherches s'orientent plus vers la mise au point de nouvelles applications que vers la découverte de nouveaux matériaux membranaires et l'élucidation théorique du transfert pervaporatif.

Les applications de la pervaporation sont limitées à cause des flux peu élevés (même cas de figure dans tous les procédés à membranes) mais également à cause de la chaleur qu'il est nécessaire de fournir, de manière continue, au système pour vaporiser le perméat. Cette énergie est difficilement récupérable.

Toutefois, la pervaporation est intéressante dans les cas où les composés à extraire sont minoritaires ou lorsqu'il n'est pas nécessaire d'obtenir une variation très importante de la concentration du mélange entre l'entrée et la sortie du pervaporateur. Ainsi, la pervaporation peut être utilisée pour s'écarter des compositions azéotropiques, déshydrater des mélanges, extraire de milieux aqueux des polluants organiques ou des arômes.

Dans le cas des azéotropes, la pervaporation, effectuée avec une membrane suffisamment sélective et perméable, devient du point de vue énergétique plus intéressante que la distillation. En effet, la distillation d'un mélange azéotrope nécessite la présence d'un composé supplémentaire et la quantité de liquide à vaporiser devient alors plus importante. Avec la pervaporation, seul le perméat change d'état physique et aucun additif n'est requis. Sachant que ces additifs en distillation sont généralement des produits toxiques (par exemple: le benzène), la pervaporation possède un avantage incontestable sur la distillation azéotrope en ce qui concerne la protection de l'environnement, sujet tout à fait d'actualité. Néanmoins, l'atout le plus important de la pervaporation réside dans les substantielles économies d'énergie que sa mise en œuvre permet d'effectuer.

Suivant la nature de la membrane, ce procédé peut séparer l'eau en faibles quantités de solutions organiques (membrane hydrophile), extraire des produits organiques minoritaires de solutions aqueuses (membranes hydrophobes) ou traiter des mélanges contenant seulement des composés organiques.

Jusqu'à présent, l'intérêt a porté essentiellement sur l'extraction d'eau de mélanges organiques. En effet, la conception des membranes est facilitée par les différences importantes des propriétés

physico-chimiques qui existent entre l'eau et les composés organiques. Parallèlement à la mise au point de membranes performantes, des recherches sur l'aspect énergétique du procédé (15) ont montré l'intérêt industriel de la pervaporation. Toutes ces études ont finalement mené à la mise en route de la première grande unité industrielle de pervaporation, en 1988, à la Sucrerie de Béthéniville.

1.3. Pervaporation et réactions équilibrées

Les applications possibles de la pervaporation exposées ci-dessus concernent uniquement l'extraction de composés de mélanges n'évoluant pas spontanément au cours du temps. Elles ont d'ailleurs fait l'objet de toutes les recherches en pervaporation jusqu'à une époque très récente. Seul, fut déposé, aux Etats-Unis, en 1960, par Jennings et Binning, un brevet (16) exposant les possibilités de déplacement de réactions chimiques équilibrées formant de l'eau grâce à l'extraction continue de cette dernière par la pervaporation. Depuis lors, rien ne fut publié jusqu'en 1987, année où un nouveau brevet est paru (17) marquant ainsi le point de départ de nombreuses recherches sur le sujet. Le nombre des publications, comme le montre la figure 2, n'a cessé de croître depuis (17-27).

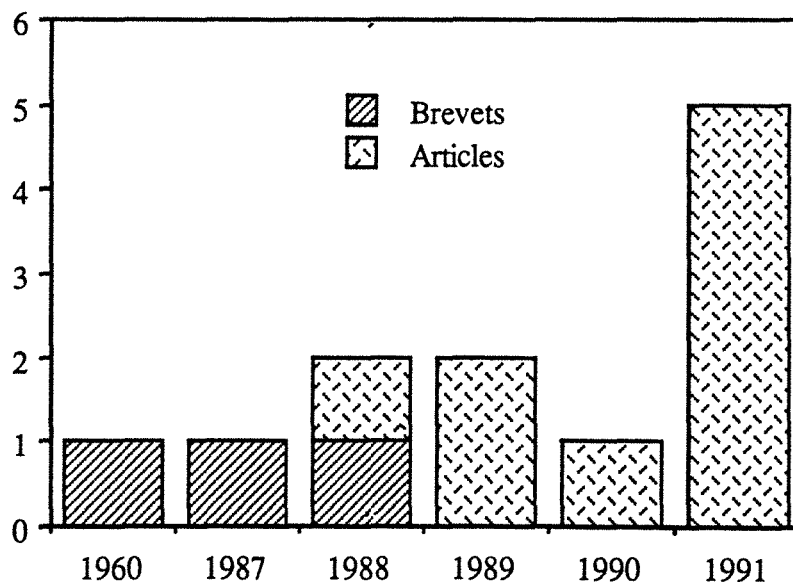


Figure 2: Evolution du nombre de publications par année concernant le couplage pervaporation - réaction équilibrée (16-27)

Ces travaux présentent tous un point commun : la réaction chimique étudiée forme de l'eau et cette dernière est extraite sélectivement par la pervaporation. Ceci n'a rien de surprenant car, comme nous l'avons mentionné précédemment, les recherches sur la pervaporation ont, jusqu'à présent,

porté principalement sur l'élimination d'eau contenue dans les milieux organiques. De plus, la mise au point de membranes hydrophobes autorisant l'extraction sélective d'un composé organique formé au cours d'une réaction est extrêmement difficile étant donné la complexité du mélange.

Par ailleurs, l'estérification apparaît comme la réaction avec laquelle le couplage est le plus étudié (16-25), certainement en raison de la connaissance très complète de son mécanisme réactionnel.

Les quelques autres réactions équilibrées étudiées en couplage avec la pervaporation sont :

- la synthèse de la diméthylurée à partir de la méthylamine et du CO₂ (25)
- la production d'alkoxydes à partir d'alcool et d'une base (18).
- la réaction de condensation du phénol et de l'acétone (27).

Dans leur brevet (16), Jennings et Binning mentionnent également la possibilité de déplacer les réactions de formation de thioesters, acétals, mercaptals, mercaptoles et oximes.

Les procédés biotechnologiques mettant en jeu des réactions enzymatiques peuvent également voir leurs performances améliorées grâce à la pervaporation. Ainsi, M. Mulder (29) mentionne l'utilisation possible de la pervaporation en combinaison avec un fermenteur : l'extraction continue de l'alcool formé au cours de la dégradation enzymatique des sucres limiterait les problèmes d'inhibition provoqués par sa présence en trop grande concentration dans le réacteur.

Grâce à l'existence de membranes organosélectives performantes, B. Detwiller (28) reprend cette idée mais l'applique à la bio-production du butanediol et de l'acétoïne ; cette dernière qui a un effet inhibiteur sur l'activité enzymatique du milieu, est extraite avec succès par la pervaporation.

Par ailleurs, l'extraction en fin de réaction de l'acide chlorhydrique utilisé lors du procédé Bergius pour hydrolyser la bagasse issue de la canne à sucre, peut améliorer la conversion grâce à la possibilité d'augmenter de manière modérée la température au fur et à mesure de l'élimination de l'acide chlorhydrique tout en évitant la dégradation des sucres (30).

2. LES AUTRES PROCÉDES A MEMBRANES ET LES REACTIONS EQUILIBREES

Si l'utilisation de la pervaporation pour déplacer une réaction équilibrée n'en est qu'à ses balbutiements, les autres procédés à membranes, tels que l'ultrafiltration, la dialyse ou la perméation gazeuse ont déjà fait la preuve de leur intérêt.

2.1. La perméation gazeuse

L'amélioration de la conversion par la perméation gazeuse concerne essentiellement les réactions qui produisent de l'hydrogène en raison de leur grand intérêt industriel.

Ainsi, la déshydrogénation du cyclohexane (31,32), la décomposition du sulfure d'hydrogène (33) ou de l'iodure d'hydrogène (34) sont rendues plus efficaces par l'extraction de l'hydrogène produit, à l'aide d'une membrane microporeuse. Cependant, cette dernière n'est pas parfaitement sélective à l'hydrogène, et Itoh montre (34,35) que ce type de réacteur ne permet pas d'atteindre une conversion de 100 %. Par contre, l'utilisation de membranes denses en palladium connues pour leur perméabilité au seul hydrogène, rend possible la décomposition complète des réactifs (36).

Une autre possibilité, plus élégante, consiste à réunir dans une seule et même membrane les propriétés catalytiques et séparatrices. Y.M. Sun (37) arrive ainsi à la conclusion suivante : un réacteur utilisant une membrane microporeuse imprégnée de palladium est plus efficace à long terme qu'un réacteur, utilisant une simple membrane microporeuse, où le catalyseur se trouve sous forme de grains.

Ces résultats concernent des réactions effectuées en phase vapeur. Or, il est également possible d'utiliser la perméation gazeuse pour accroître la conversion de réactions se produisant au sein d'un liquide : H. Kita (38) parvient à estérifier complètement l'acide oléique en présence d'éthanol grâce à l'extraction, par perméation gazeuse, de l'eau contenue dans la vapeur surnageante. Le montage utilisé est représenté sur la figure 3.

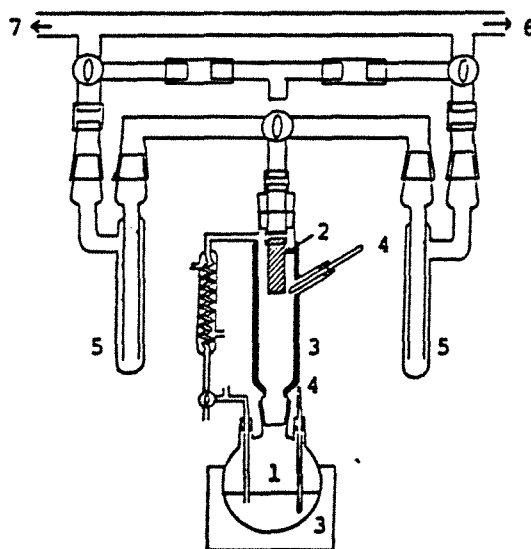


Figure 3 : Diagramme du montage expérimental utilisé pour l'extraction d'eau du milieu réactionnel par perméation gazeuse (38) :
 1 : réacteur ; 2 : membrane ; 3 : thermostat ; 4 : thermomètre ; 5 : pièges ; 6 : vers la pompe à vide ; 7 : vers la jauge de pirani

2.2. L'ultrafiltration et la dialyse

L'ultrafiltration ou la dialyse, quant à elles, sont utilisées pour augmenter l'efficacité de certains réacteurs en biotechnologie.

En effet, les produits obtenus lors de réactions catalysées par les enzymes sont souvent des inhibiteurs de cette même réaction. Leur élimination progressive par un procédé à membrane permet alors, de limiter leur concentration dans le mélange (39). En fait, l'addition d'un tel procédé à un bioréacteur a de nombreux autres avantages :

- les micro-organismes utilisés pour la catalyse sont conservés dans le milieu réactionnel car leur grande taille ne leur permet pas de traverser la membrane.
- le réacteur peut travailler en continu moyennant un taux de recyclage approprié.
- la séparation s'effectue à basse température évitant ainsi toute dégradation du milieu.

Etant donné la variété, sans cesse croissante, des réactions catalysées par des micro-organismes et avec lesquelles ce type de procédé peut être utilisé, nous donnons, ici, seulement quelques exemples trouvés dans la littérature.

L'application la plus fréquente concerne l'extraction par ultrafiltration de la solution aqueuse d'éthanol produite au cours de la fermentation de biomasse (40) ou de glucose (40-45) en présence de levures ou d'enzymes. De même, la saccharification de la cellulose est améliorée par l'élimination continue du glucose formé (produit inhibiteur) par ultrafiltration (46-48).

Ce procédé peut également être employé en combinaison avec des bioréacteurs pour extraire de manière continue, l'acide lactique produit lors de la fermentation de glucose ou de lactose (49), ou des protéines hydrolysées de manière enzymatique (50).

Avec l'ultrafiltration, l'importance des flux se traduit souvent par des phénomènes de polarisation de concentration qui peuvent être encore accentués par un encrassement de la membrane. L'utilisation de la dialyse peut permettre de résoudre en partie ces problèmes (51). Ce type de couplage a été employé avec succès dans la production de peptides à partir de petit lait (51), ou de maltose par déshydratation d'amidon (51). L'éthanol en solution peut également être extrait par dialyse d'un fermenteur (52) ; il en est de même pour l'eau formée au cours de la synthèse enzymatique d'esters (53).

Enfin, il est intéressant de constater que l'utilisation de procédés à membrane pour améliorer la conversion des réactions équilibrées n'est pas une idée récente. Les applications possibles semblent avoir été nettement plus explorées dans le domaine de la biotechnologie que dans celui des réactions classiques. Cette différence est certainement due au fait que les procédés d'ultrafiltration et de dialyse sont connus depuis longtemps, contrairement à la perméation gazeuse et la pervaporation. Cependant, il est à remarquer que l'ultrafiltration ne permet pas une extraction sélective d'un soluté de son milieu solvant ; ce que la pervaporation pourrait réaliser.

3. LES REACTIONS CHIMIQUES EQUILIBREES

3.1. Définition de l'état d'équilibre

Une réaction chimique réversible se produisant dans un système isolé a toujours tendance à évoluer vers un état d'équilibre. Cet état final correspond, en fait, à un équilibre dynamique : la vitesse de la réaction directe étant égale à celle de la réaction inverse et la vitesse globale de la réaction apparaît nulle.

La position d'équilibre est caractérisée, pour chaque réaction réversible, par une constante appelée constante d'équilibre, K_{eq} , qui ne dépend que de la température du système considéré. La valeur de cette constante est déterminée à partir des concentrations des produits et réactifs lorsque l'équilibre est atteint.

Par ailleurs, le principe de Le Chatelier exige que, si l'on fait subir à un système en équilibre une perturbation ou une contrainte qui change n'importe lequel des facteurs déterminant l'état d'équilibre, le système réagira de façon à réduire au minimum l'effet de ce changement. Ce principe est essentiel dans le cas des réactions chimiques équilibrées car il permet de prédire qualitativement comment un système réagira aux changements des conditions externes.

La combinaison d'une réaction équilibrée à un procédé membranaire pour améliorer la conversion correspond donc à une application directe de ce principe. En effet, tous les exemples de couplage exposés précédemment, utilisent la technique de séparation pour extraire sélectivement l'un des produits formés au cours de la réaction ; l'élimination continue de ce corps perturbe l'équilibre du système en annulant la réaction réciproque d'hydrolyse, faute de substrat.

3.2. Quelques réactions équilibrées produisant de l'eau

Etudier la combinaison de la pervaporation et d'une réaction équilibrée formant de l'eau semble tout à fait justifié pour les raisons suivantes :

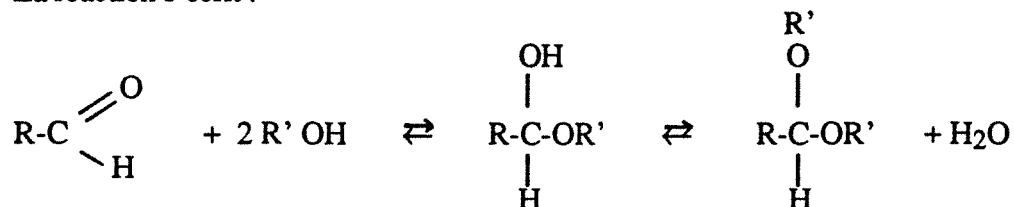
- les différences importantes de propriétés physico-chimiques entre l'eau et le milieu organique sont en faveur de l'extraction de l'eau par pervaporation.
- l'existence de membranes sélectives à l'eau permettrait l'application immédiate du procédé.
- l'importance en synthèse organique de ce type de réactions assure un domaine d'exploitation suffisant.

Nous allons donc faire un rapide tour d'horizon des réactions équilibrées formant de l'eau et sur lesquelles la pervaporation pourrait avoir une influence favorable.

3.2.1. L'acétalysation

L'acétalysation (ou cétalysation) forme un grand groupe de réactions équilibrées. Celle-ci est surtout employée pour la synthèse d'acétals à partir d'une aldéhyde et d'un alcool. Dans le cas des acétals simples, l'équilibre est très défavorable à la réaction.

La réaction s'écrit :



L'addition d'un catalyseur acide ou d'un sel est nécessaire car la réaction est très lente.

Le déplacement de l'équilibre se fait généralement par distillation azéotropique. L'extraction continue d'eau par la pervaporation peut permettre d'éviter cette étape.

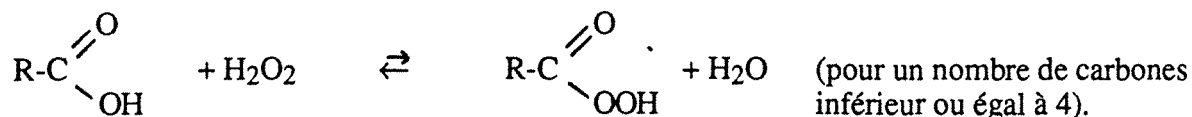
3.2.2. Formation de cétones α, β insaturées

La synthèse de ce type de cétone peut se faire à partir de la crotonisation d'un aldol obtenu à la suite d'une condensation aldolique de deux cétones en milieu acide. La réaction globale correspond en fait à une suite d'équilibres dont les produits finaux sont la cétone α, β insaturée et l'eau.

Il semble donc qu'en retirant l'eau, au fur et à mesure de sa production, par pervaporation, le déplacement de la réaction globale se fera en faveur de la formation de la cétone α, β insaturée.

3.2.3. Préparation des peracides organiques

Ceux-ci peuvent être obtenus par réaction de l'acide carboxylique, ou de l'anhydride correspondant avec une solution d'eau oxygénée (30 % à 90 %) suivant :

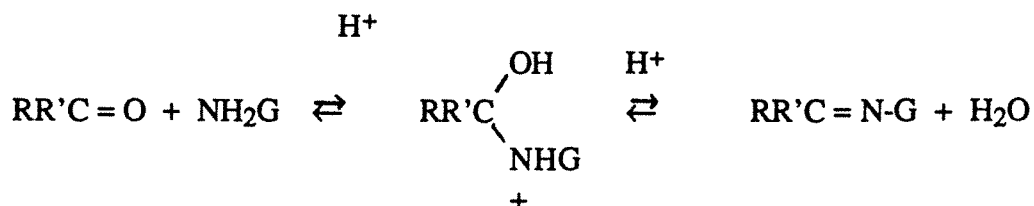


La concentration en H_2O_2 déterminant la position de l'équilibre, il faut éliminer l'eau qui se forme au cours de la réaction, afin de garder cette concentration constante. La pervaporation peut ici s'avérer intéressante.

Les solutions anhydres de peracide sont généralement obtenues par distillation azéotropique de l'eau ; la pervaporation pourrait la remplacer avantageusement car elle permettrait d'éviter les phénomènes de décomposition possibles avec un chauffage important.

3.2.4. Condensation de l'ammoniac et de ses dérivés

Cette réaction est du type :



Elle comporte deux étapes principales : une addition et une déshydratation. L'une ou l'autre peuvent être des étapes déterminantes.

Dans le cas où la déshydratation régit la vitesse globale, la pervaporation peut intervenir en éliminant, de façon continue, l'eau qui se forme.

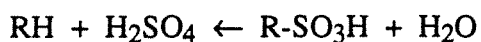
Par ailleurs, la réaction nécessite la présence d'un catalyseur acide mais la vitesse est très sensible au pH : elle passe par un maximum qui dépend de la nature du groupement G. L'utilisation de la pervaporation pour limiter les variations du pH en ôtant l'eau peut s'avérer alors intéressante. Ce type de condensation regroupe en fait les réactions de 5 familles de composés organiques portant un groupement -NH :

- Amines I → imines (les imines -N substituées sont généralement isolables)
- Amines II → énamines (intermédiaires de synthèse)
- Hydroxylamines → oximes (C = N-OH)
- Hydrazine et ses dérivés → Hydrazones
- G = NH-CONH₂ → semi-carbazones.

3.2.5. Sulfonation

Les sulfonates sont des produits très intéressants car ils disposent de deux groupements aux propriétés complètement différentes : la chaîne carbonée, hydrophobe, et le groupement -SO₃H, hydrophile. Ils sont donc très employés dans les détergeants, les agents mouillants, les émulsifiants et les dispersants. Ils sont également utilisés en tant qu'intermédiaires réactionnels.

Trois procédures de sulfonation sont généralement employées, l'une d'entre elle consiste en une réaction équilibrée formant de l'eau :

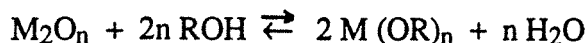


La conversion totale est habituellement obtenue par distillation azéotropique, par augmentation simultanée de la température et de la pression ou par extraction chimique en ajoutant du chlorure de thionyle.

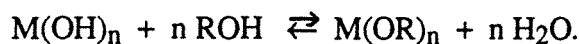
La pervaporation apparaît donc parfaitement adaptée à ce problème, à condition toutefois de travailler avec une membrane capable de résister à ce milieu extrêmement corrosif.

3.2.6. Préparation des alkoxydes

La formation des alkoxydes à partir d'un alcool et d'un oxyde de métal donne lieu à une réaction équilibrée :



ou



La distillation azéotropique permet généralement d'amener les réactions à complétion, en ôtant l'eau qui se forme ; la pervaporation peut donc jouer ici le même rôle.

3.2.7. Formation de thiocétals et thioacétals

Cette synthèse se fait par addition de H₂S ou de thiols sur les composés carbonylés. La réaction est analogue à celle de la formation des cétals et acétals avec la production d'eau.

L'élimination de cette eau pour augmenter la conversion peut se faire également par pervaporation.

~ . ~

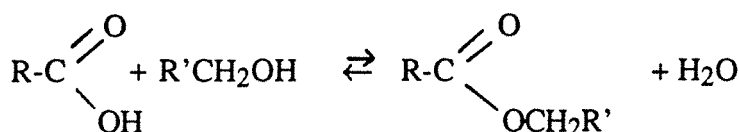
Ainsi, nous avons recensé sept réactions organiques équilibrées formant de l'eau pour lesquelles un couplage avec la pervaporation peut s'avérer intéressant.

Une huitième famille, l'estérification, peut être ajoutée à cette liste.

Etant donné que nous nous proposons d'étudier plus spécialement les effets de la pervaporation sur cette dernière, nous avons jugé nécessaire de lui consacrer le paragraphe suivant.

3.3. L'estérification

L'estérification consiste en la réaction équilibrée d'un alcool et d'un acide qui, en éliminant de l'eau, forment un ester.



Cette réaction est considérée comme la plus classique des réactions organiques et, en tant que telle, un travail considérable pour l'étudier a été effectué et continue à l'être. Les sujets s'y rapportant sont multiples : compréhension des mécanismes réactionnels, cinétique de la réaction, nature du catalyseur, déplacement de l'équilibre pour améliorer la formation d'ester....

3.3.1. Le catalyseur

Généralement, l'estérification nécessite la présence d'un catalyseur pour accroître sa vitesse.

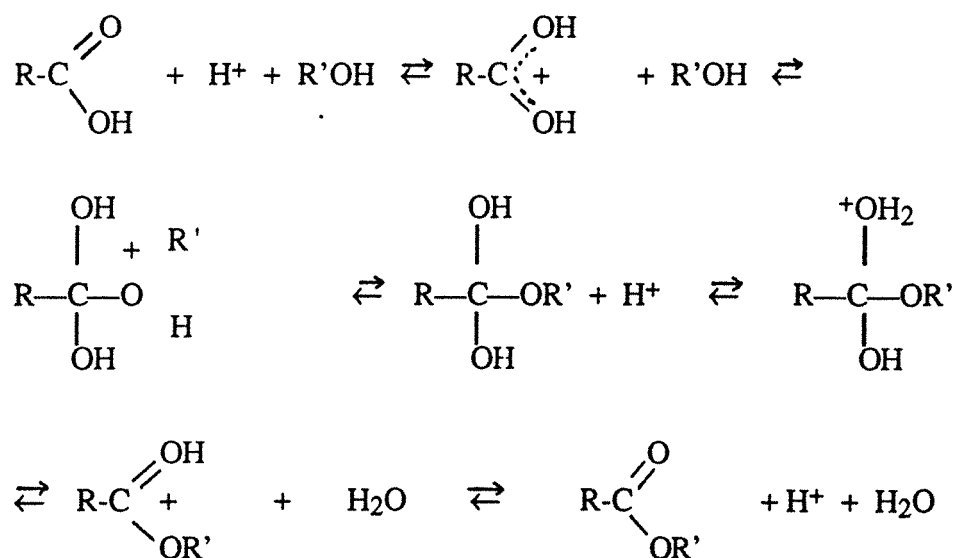
Le plus souvent, les catalyseurs utilisés sont de type acide :

- acides forts minéraux : acide chlorhydrique, sulfurique ou p-toluènesulfonique
- résines échangeuses d'ions portant des groupements $-SO_3H$
- acides de Lewis (assez peu utilisés).

Il est également possible d'employer des hydroxydes amphotères de métaux des groupes I, II, III et IV ou même certaines enzymes, comme les lipases.

3.3.2. Le mécanisme réactionnel

Il est aujourd'hui communément admis que la formation d'ester catalysée par un acide, autre que les acides de Lewis, se fait selon le mécanisme suivant (54,55) :



3.3.3. La cinétique

La vitesse de la réaction est affectée de manière significative par la nature de l'alcool et de l'acide. Plus l'encombrement stérique est important sur l'un ou l'autre, plus l'estérification se fait difficilement. Ainsi, la vitesse est croissante suivant : alcool III < alcool II < alcool I

3.3.4. L'équilibre réactionnel et son déplacement

Généralement, une estérification catalysée par un acide atteint un taux de conversion d'environ 66 %.

Pratiquement, le déplacement de l'équilibre pour obtenir une réaction totale se fait exclusivement au moyen de la distillation azéotrope (56). Les conditions opératoires dépendent essentiellement de l'alcool et de l'acide employés. Les températures d'ébullition des différents azéotropes ainsi que les solubilités de l'alcool et de l'ester dans l'eau doivent être considérés.

La production d'esters non volatils, pour lesquels l'alcool est suffisamment soluble dans l'eau, se fait par distillation de l'azéotrope eau-alcool. Dans le cas où l'alcool n'est pas soluble dans l'eau ou très peu volatil, l'addition d'un composé inerte, comme le toluène, pouvant former un azéotrope avec l'eau est indispensable.

La plupart des esters volatils forment des azéotropes binaires avec l'eau ou avec l'alcool dont ils sont issus. De plus, ces composés forment quelquefois des azéotropes ternaires dont le point d'ébullition est généralement le plus faible. Dans ce cas, la distillation fait avancer la réaction par extraction des deux produits dont la séparation s'effectue ultérieurement, par une autre distillation, après décantation.

Ces deux exemples illustrent bien la complexité de la production d'esters. Pour arriver à une conversion complète, il faut mettre en jeu un nombre d'étapes relativement important : plusieurs distillations (coûteuses en énergie et en investissements), décantation, etc...

L'utilisation de la pervaporation pour extraire sélectivement l'eau produite au cours de l'estérification, pourrait s'avérer avantageuse tant du point de vue simplification de la procédure que du point de vue énergétique.

Ce sont donc à ces questions que nous allons tenter de répondre dans l'étude qui suit.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Audinos
Les membranes artificielles, Que sais-je, (1983).
2. J.P. Brun
Procédés de séparation par membranes, Masson, (1980).
3. R. Rautenbach, R. Albrecht
Membrane processes, J. Wiley and Sons, (1989).
4. H. Strathmann
Membranes and membrane separation processes
Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (1987).
5. J. Néel, P. Aptel
La pervaporation, 1^{ère} partie : Principe de la technique
Entropie, 104 (1982) 15-26.
6. P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morei, J Néel
Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto polytetrafluoroethylene films. Part III. Steady state distribution in membrane during pervaporation
J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 365-378.
7. M.H.V. Mulder, C.A. Smolders
On the mechanism of separation of ethanol / water mixtures by pervaporation. I.
Calculations of concentration profiles
J. of Membrane Science, 17 (3) (1984) 283-307.
8. M.H.V. Mulder, A.C.M. Franken, C.A. Smolders
On the mechanism of separation of ethanol / water mixtures by pervaporation. II.
Experimental concentration profiles
J. of Membrane Science, 23 (1985) 41-58.
9. P. Meares
Transport through polymer membranes from the liquid phase
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83 (1979) 342.

10. P.A. Kober
Pervaporation, perstillation, and percrystallization
J. Am. Chem. Soc., 39 (1917) 944.
11. R.C. Binning, F.E. James
Now separate by membrane permeation
Pet. Ref., 37 (1958) 214.
12. R.C. Binning, R.J. Lee, J.F. Jennings, E.C. Martin
Separation of liquid mixtures by permeation
Ind. Eng. Chem. 53 (1961) 45.
13. Proceedings of the Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the
Chemical Industry, Bakish Ed., (1991).
14. H.E.A. Brüscke
State of Art of pervaporation
Proc. of 5th Intern. Conference on Pervaporation. Processes in the Chemical Industry,
Bakish Ed, (1991) 2-6.
15. L. Le Blanc
Evaluation de la pervaporation en tant que procédé continu pour fractionner les mélanges
liquides
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (1982).
16. J.F. Jennings, R.C. Binning
Organic chemical reactions involving liberation of water
United States Patent office, 2, 956- 070, [Cl. 260/410.g], 11 oct. 1960.
17. M. Hirata, I. Kyo, N. Sato
Reaction apparatus for esterification of amino-acids
Jpn Kokai Tokkyo Koho, JP 62 , 96, 453 [87, 96, 453] (Cl. C 07 C101/00) 02 May
1987.
18. K. Ninomiya, M. Kiuchi
Method for removal of water from chemical reaction products
Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 63, 218, 233 [88, 218, 233] (Cl B01 D53/22), 12 sept.
1988.

19. H. Kita, S. Sasaki, K. Tanaka
Esterification of carboxylic acid with ethanol accompanied by pervaporation
Chemistry Letters, (1988), 2025-2028.
20. R. Gref, M.O. David, Q.T. Nguyen, J. Néel
Coupling between pervaporation and chemical reactions - Esterification of carboxylic acids aided by pervaporation
Proc. of 4th Intern. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed., (1989) 344-371
21. H. Kita, S. Sasaki, K. Tanaka, K. Okamoto, M. Yamamoto
Separation of water-ethanol mixture by pervaporation through asymmetric polyimide membrane and its application to esterification
Kagaku Kogaku Ronbunshu, 15(3) (1989), 604-10 ; C.A. 111 (4), 25513t.
22. M.O. David, R. Gref, Q.T. Nguyen, J. Néel
Pervaporation - Esterification coupling. I. Basic kinetic model
Chem. Eng. Research and Design, in press.
23. M.O. David, Q.T. Nguyen, J. Néel
Pervaporation - Esterification coupling. II. Modelling of the influence of different operating parameters
Chem. Eng. Research and Design, in press.
24. S. Bitterlich, H. Meissner, W. Hefner
Enhancement of the conversion of esterification reactions by non-porous membranes
Proc. of 5th Intern. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed., (1991) 273-281.
25. A. Dams, J. Krug
Pervaporation aided esterification - Alternatives in plant extension for an existing chemical process
Proc. of 5th Intern. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed., (1991) 338- 348.

26. W. Hefner, C. Herion, L. Spiske
Dehydration in the synthesis of dimethylurea by pervaporation
Proc. of the 5th Intern. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed., (1991) 349-361.
27. K.I. Okamoto, T. Semoto, K. Tanaka
Application of pervaporation to phenol-acetone condensation reaction
Proceedings of the 1990 Intern. Congress on Membranes and Membrane Processes, vol 1 (1990) 347-9.
28. B. Dettwiler, I.J. Dunn, J.E. Prenosil
Bioproduction of acetoin and butanediol - Product recovery by pervaporation
Proc. of 5th Intern. Conf. on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed., (1991) 308-318.
29. M. Mulder
Pervaporation : separation of ethanol-water and of isomeric xylenes
Thèse de l'Université de Twente, Enschede, Pays-Bas, (1984) 19.
30. U. Schuchardt, I. Joekes, H.C. Duarte
Hydrolysis of sugar cane bagasse with hydrochloric acid : separation of the acid by pervaporation. Evaluation of the Bergius process
J. Chem. Tech. Biotechnol., 41 (1988) 51-60.
31. O. Shinji, M. Misono, Y. Yoneda
The dehydrogenation of cyclohexane by the use of a porous glass reactor
Bull. Chem. Soc. Jpn, 55 (1982) 2760-64.
32. K. Mohan, R. Govind
Analysis of a cocurrent membrane reactor
AIChE J., 32 (12) (1986) 2083-86.
33. T. Kameyama, K. Fukuda, M. Fujishige, H. Yokokawa, M. Dokiya
Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes
Adv. Hydrogen Energy, 2 (Hydrogen Energy Prog. Vol 2) (1981), 569-79.

34. N. Itoh, Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome
Enhanced catalytic decomposition of hydrogen iodide by using a microporous membrane
Int. J. Hydrogen Energy, 9 (10) (1984) 835-9.
35. N. Itoh, Y. Shindo, K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta
Simulation of a reaction accompanied by separation
Int. Chem. Eng., 25 (1985) 138.
36. N. Itoh
A membrane reactor using palladium
AIChE J., 33 (9) (1987) 1576-78.
37. Y.M. Sun, S.J. Khang
Catalytic membrane for simultaneous chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction
Ind. Eng. Chem. Res. 27 (7) (1988) 1136-42.
38. H. Kita, K. Tanaka, K. Okamoto, M. Yamamoto
The esterification of oleic acid with ethanol accompanied by membrane separation
Chemistry letters, (1987) 2053-56.
39. M. Cheryan, M.A. Mehaia
Membrane Bioreactors
Membrane Separations in Biotechnology, ed. by W. Courtney Mc Gregor, Chap. 10 (1986) 255-301.
40. M.H.V. Mulder, C.A. Smolders
Continuous ethanol production controlled by membrane processes
Process Biochem., 21 (2) (1986) 35-39.
41. M.A. Mehaia, M. Cheryan
Ethanol production in a hollow fiber bioreactor using *saccharomyces cerevisiae*
Appl. Microbiol. Biotechnol., 20 (2) (1984) 100-104.

42. K.H. Khorakiwala, M. Cheryan, M.A. Mehaia
Ethanol production in a membrane recycle bioreactor : comparison of the performance of *Saccharomyces cerevisiac* and *Zymomonas mobilis*
Biotechnol. Bioeng. Symp., 15 (Symp. *Biotechnol. Fuels Chem.*, 7th, 1985) (1986) 249-261.
43. D. Damiano, C.S. Shin, N.H. Ju, S.S. Wang
Performance, kinetics and substrate utilization in a continuous yeast fermentation with cell recycle by ultrafiltration membranes
Appl. Microbiol. Biotechnol., 21 (1-2) (1985) 69-77.
44. Y. Nishizawa, Y. Mitani, M. Tamai, S. Nagai
Ethanol production by cell recycling with hollow fibers
J. Ferment. Technol., 61 (6) (1983) 599-605.
45. U.H. Chun, P.L. Rogers
Development of an ethanol/sorbitol process using a ceramic membrane cell recycle bioreactor
Desalination, 70 (1988) 353-361.
46. T.K. Ghose, J.A. Kostick
Model for continuous enzymic saccharification of cellulose with simultaneous removal of glucose syrup
Biotechnol. Bioeng., 12 (6) (1970) 921-946.
47. R.G. Henley, R.Y.K. Yang, P.F. Greenfield
Enzymic saccharification of cellulose in membrane reactors
Enzyme Microb. Technol., 2 (3) (1980) 206-8.
48. B. Hägerdal, M. Lopez-Leiva, B. Mattiasson
Membrane technology applied to bioconversion of macromolecular substrates and upgrading of products. A model study on ethanol production from cellulose
Desalination, 35 (1980) 365-373.
49. E. Ohleyer, C.R. Wilke, H.W. Blanch
Continuous production of lactic acid from glucose and lactose in a cell recycle reactor
Appl. Biochem. Biotechnol., 11 (6) (1985) 457-463.

50. J.P. Roozen, W. Pilnik
Enzymic protein hydrolysis in a membrane reactor related to taste properties
Enzyme Microb. Technol., 1 (2) (1979) 122-4.
51. G. Catapano, T.E. Williams, E. Klein, R.A. Ward
A dialytic enzyme reactor for the reduction of product inhibition in the processing of natural substances
Preprints of the 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, (1989) 151-4.
52. K.H. Kyung, P. Gerhardt
Continuous production of ethanol by yeast "immobilized" in a membrane-contained fermentor
Biotechnol. Bioeng., 26 (3) (1984) 252-6.
53. M. Leitgeb, Z. Knezc
Enzymatic synthesis of n-butyl oleate in a hollow fiber membrane reactor
Preprints of the 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, (1989) 155-8.
54. E.K. Euranto
The Chemistry of carboxylic acids and esters (S. Patai, ed.) Wiley-Interscience, New-York, Chap11 (1969).
55. A.J. Kirby
Hydrolysis and formation of esters of organic acids
Chemical Kinetics, C.H. Bamford, C.F.H. Tippe eds, Elsevier, Vol 10 (1972).
56. R.M. Simons
Esterification
Encyclopedia of Chemical Processing and Design. J. Mc Ketta, (1983) 381-401.

CHAPITRE II

ESTERIFICATION

ASSISTEE PAR

LA PERVAPORATION

EN PRESENCE D'UN

CATALYSEUR HOMOGENE

<p style="text-align: center;">CHAPITRE II ESTERIFICATION ASSISTEE PAR LA PERVAPORATION EN PRESENCE D'UN CATALYSEUR HOMOGENE</p>

1. CHOIX DU SYSTEME ETUDIE

1.1. Choix du catalyseur

Pour faciliter l'estérification, l'addition d'un catalyseur s'avère nécessaire. Les acides forts sont connus depuis longtemps, pour leur effet catalytique. Parmi eux, l'acide sulfurique est probablement le plus employé car, tout en étant aussi efficace que l'acide chlorhydrique, il est moins corrosif vis-à-vis des métaux. Cependant, ses conditions d'utilisation doivent être parfaitement contrôlées car de légères variations de sa concentration ou de la température peuvent provoquer la déshydratation de l'alcool en éther ou oléfine (1).

Les acides sulfoniques possèdent également une bonne activité catalytique et ont l'avantage de provoquer moins de réactions secondaires. Les plus utilisés sont les isomères de l'acide toluènesulfonique.

Pour les raisons exposées ci-dessus, notre choix se porte donc sur l'acide p-toluènesulfonique, $\text{CH}_3 \phi \text{SO}_3\text{H}$. En outre, ce produit qui se présente sous forme solide est plus facile à manipuler que l'acide sulfurique concentré, liquide.

1.2. Membrane utilisée

1.2.1. Nature et propriétés

La membrane utilisée pour effectuer la séparation doit être de type hydrophile de façon à extraire sélectivement l'eau du mélange réactionnel. La membrane hydrophile (HS), produite et fournie gracieusement par la société GFT-Le Carbone Lorraine, permet de remplir cette condition.

La sélectivité de cette membrane est due à la fine couche de poly(vinylalcool) déposée sur un film poreux de poly(acrylonitrile). La tenue mécanique de l'ensemble est assurée par un support non tissé. La nature composite de cet ensemble, en limitant l'épaisseur de la couche active (PVA), permet d'obtenir simultanément une bonne sélectivité et une perméabilité satisfaisante.

1.2.2. Utilisations les plus fréquentes

Cette membrane produite de manière industrielle depuis 1986 a été conçue au départ pour la déshydratation de mélanges hydro-alcooliques, principalement la déshydratation du mélange azéotropique eau-éthanol.

Celle-ci a été mise au point parallèlement aux recherches entreprises pour faire émerger la technique de pervaporation en tant que nouveau procédé industriel de séparation des liquides.

L'aboutissement de ce travail est incontestablement représenté par l'unité de pervaporation qui fonctionne avec ce type de membrane, à la sucrerie de Béthéniville (2).

1.3. Choix de la réaction d'estérification

1.3.1. Choix imposés par la sélectivité des membranes

La formation d'acétate d'éthyle à partir d'éthanol et d'acide acétique constitue la réaction d'estérification la plus étudiée depuis plus d'un siècle (3). Les données cinétiques sont donc particulièrement nombreuses ; pourtant, nous avons abandonné l'étude du couplage de cette réaction avec la pervaporation. En effet, les essais préliminaires montrent que, dans ce cas, la membrane n'est pas parfaitement sélective à l'eau mais laisse passer l'alcool, l'acide et l'ester. Certes, les quantités extraites sont faibles mais ce phénomène rend plus difficile la compréhension du système et l'exploitation théorique des résultats.

En augmentant la masse molaire des constituants, ce problème est facilement résolu.

1.3.2. Choix découlant des conditions d'analyse

L'analyse de la composition du milieu réactionnel se fait par chromatographie en phase gazeuse (cf. conditions expérimentales). Le temps de rétention des produits est fonction de leur masse molaire et de la nature des groupements qu'ils portent. Ainsi, l'utilisation de composés trop lourds en augmentant la durée de l'analyse nuit à sa qualité.

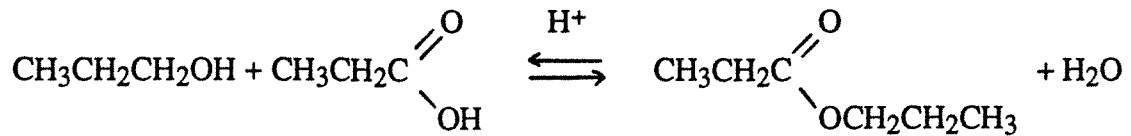
Les propanols 1 et 2, l'acide propionique et les esters correspondants répondent le mieux à ces exigences.

1.3.3. Conditions imposées par la cinétique chimique

L'encombrement stérique des alcools joue un rôle non négligeable sur la cinétique d'estérification (4) : plus l'alcool est ramifié, plus la vitesse de réaction est faible.

De plus, les alcools II ou III sont assez facilement déshydratés en particulier lorsqu'ils se trouvent en présence d'un acide fort (1).

Compte tenu de toutes ces remarques, il apparaît que la réaction d'estérification du n-propanol par l'acide propionique est la plus adaptée à cette étude du couplage pervaporation-estérification:



1.4. Procédure

Toutes les expériences de couplage sont effectuées de la même manière : l'estérification de mélanges identiques est suivie parallèlement dans une cellule de pervaporation et un réacteur à blanc (sans pervaporation). Des échantillons sont prélevés périodiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse. L'aire des 4 pics obtenus, respectivement attribués à l'eau, l'alcool, l'acide et l'ester, nous permet de déterminer les deux rapports X et Y définis de la manière suivante :

$$X = \frac{N_{\text{est}}}{N_0} \quad : \quad \text{degré de conversion de l'acide propionique (ou de l'alcool) au temps } t$$

où N_{est} : nombre de moles d'ester produites au temps t
 N_0 : nombre initial de moles d'acide (ou d'alcool)

$$Y = \frac{N_{\text{eau}}}{N_0} \quad : \quad \text{rapport entre le nombre de moles d'eau, } N_{\text{eau}}, \text{ présentes dans le réacteur au temps } t$$

et le nombre initial de moles d'acide (ou d'alcool).

$$Y' = \frac{N'_{\text{eau}}}{N_0} \quad : \quad \text{rapport entre le nombre de moles d'eau, } N'_{\text{eau}}, \text{ au temps } t \text{ qui ont été extraites par}$$

la membrane et le nombre initial de moles d'acide (ou d'alcool).

De plus, ces trois nombres ne sont pas indépendants: $Y + Y' = X$. Cette relation nous permet de vérifier la validité de ces valeurs expérimentales.

Dans le cas de la réaction sans pervaporation, Y' est nul, X et Y sont donc égaux.

Remarque

Une description plus détaillée de la procédure employée est exposée dans la partie située en fin de mémoire et intitulée : Méthodes expérimentales.

2. MISE EN EVIDENCE DU DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE D'ESTERIFICATION PAR LA PERVAPORATION

La comparaison entre les taux de conversion obtenus lorsque la réaction est couplée ou non à la pervaporation, permet de déterminer l'influence de la pervaporation sur l'équilibre de la réaction.

La figure 1 présente l'évolution typique du degré de conversion en fonction du temps, lorsque la réaction est effectuée avec ou sans couplage. Les conditions réactionnelles sont les suivantes: le mélange initial d'alcool et d'acide est équimolaire, la température de 50°C, la concentration en catalyseur de 0.053 eqH⁺/l (1% massique) et le rapport surface / volume lors de la pervaporation de 0,88 cm⁻¹.

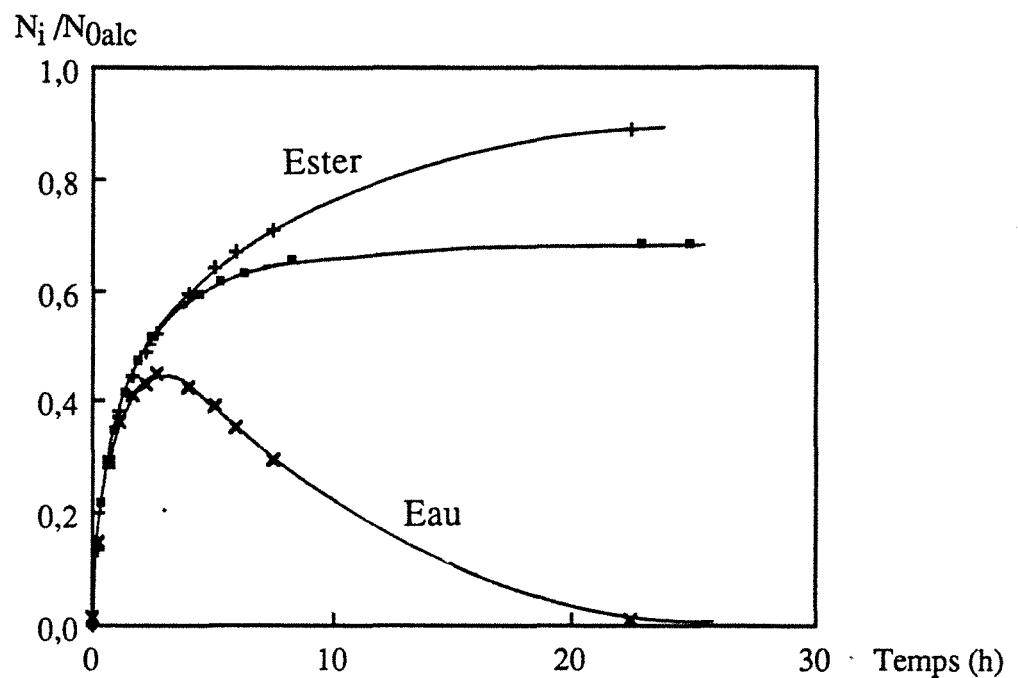


Figure 1 : Estérification avec ou sans pervaporation

Variation avec le temps de la quantité molaire en ester et en eau rapportée au nombre initial de moles d'alcool

Mélange initial équimolaire: Propanol 1- Acide Propionique

[Ac. pTs] = 0,053 eqH⁺/l (1% mass.) ; T=50°C ; S/V=0.88cm⁻¹

■ : estérification sans pervaporation

×, + : estérification avec pervaporation

2.1. Réaction sans pervaporation

Sans pervaporation, le taux de conversion atteint, comme prévu, une valeur limite de 0,68 correspondant à la position d'équilibre de la réaction d'estérification.

En début de réaction, la formation d'ester est rapide puis elle se ralentit progressivement jusqu'à apparaître nulle.

Cette évolution s'explique par l'importance croissante prise par la réaction d'hydrolyse au fur et à mesure de l'accumulation de l'ester et de l'eau formés dans le réacteur ; l'équilibre est atteint lorsque ces deux réactions antagonistes, hydrolyse et estérification, se font à la même vitesse.

2.2. Réaction avec pervaporation

Lorsque l'estérification est couplée à la pervaporation, l'évolution de la formation d'ester est différente, particulièrement, en fin de réaction.

En effet, le taux de conversion, après une forte croissance, augmente plus lentement mais de manière continue et dépasse la valeur d'équilibre observée ci-dessus.

L'extraction d'eau par la membrane est responsable de ce déplacement continu de la position de l'équilibre.

Par ailleurs, le ralentissement de la réaction est principalement dû à la disparition progressive de l'acide et de l'alcool du milieu réactionnel. Mais une baisse de la vitesse d'extraction d'eau peut également constituer une contribution non négligeable.

Il apparaît que l'eau présente dans le milieu (Y), d'une valeur initiale nulle, croît rapidement puis passe par un maximum avant de tendre de manière asymptotique vers zéro lorsque le temps devient grand.

Au début de la réaction, les formations d'eau (Y) et d'ester (X) se font à la même vitesse : la pervaporation joue un rôle négligeable, la cinétique est contrôlée par l'estérification. Ensuite, l'eau dans le mélange continue à croître mais moins fortement que l'ester : la pervaporation commence à prendre de l'importance mais sa vitesse est plus faible que celle de la production d'eau par l'estérification : l'eau s'accumule dans le milieu. Or l'efficacité d'une membrane hydrophile en pervaporation dépend fortement de la concentration en eau dans le mélange avec lequel elle se trouve en contact. D'ailleurs, en ce qui concerne les membranes à base de PVA, il apparaît (5) que dans le cas de la pervaporation de mélanges à faibles teneurs en eau, la vitesse d'extraction de cette dernière varie quasi linéairement avec la concentration.

Vers la mi-conversion, la production d'eau et d'ester se ralentit à cause de la disparition progressive de l'acide et de l'alcool. Dans le même temps, la membrane en contact avec un milieu de plus en plus riche en eau, devient plus perméable à celle-ci et la vitesse de pervaporation augmente. Lorsque les vitesses d'extraction et de formation d'eau sont égales, la teneur maximale en eau dans le milieu est atteinte. La décroissance que l'on observe par la suite, est due à une vitesse de pervaporation qui est alors plus rapide que la vitesse d'estérification.

En fin de réaction, la formation d'eau reste lente mais son extraction par la membrane devient également plus lente car sa concentration dans le milieu est de plus en plus faible : la teneur en eau approche la valeur nulle de manière asymptotique tandis que le taux de conversion croît doucement.

Finalement, avec ces conditions expérimentales une conversion de 90 % est atteinte en 23 heures.

3. ETABLISSEMENT D'UN MODELE DECRIVANT LA CINETIQUE DE COUPLAGE

Afin de décrire de manière moins qualitative que précédemment, l'évolution des teneurs en eau et en ester dans le milieu, nous avons tenté de construire un modèle mathématique basé sur les cinétiques d'estérification et de pervaporation.

3.1. Cinétique de l'estérification seule

Suivant la loi généralement adoptée pour les réactions équilibrées, nous écrivons la vitesse d'estérification comme suit :

$$\frac{d[\text{ester}]}{dt} = k_1 [\text{alcool}] [\text{acide}] [\text{cat}]^n - k_{-1} [\text{eau}] [\text{ester}] [\text{cat}]^n \quad [\text{II.1}]$$

La réaction d'estérification est généralement d'ordre 1 par rapport à l'alcool et à l'acide ; l'ordre, n, pour le catalyseur, variable selon les systèmes, sera déterminé expérimentalement.

En remplaçant la concentration des espèces présentes dans le milieu par le degré de conversion, nous obtenons :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \frac{N_0}{V} [\text{cat}]^n \left[(1-X) (R_0-X) - \frac{1}{K_{eq}} X^2 \right] \quad [\text{II.2}]$$

où : - k_1 et K_{eq} sont respectivement les constantes de vitesse et d'équilibre de la réaction d'estérification ($K_{eq} = k_1/k_{-1}$)

- n : ordre du catalyseur
- N_0 : nombre initial de moles d'alcool (ou d'acide)
- R_0 : rapport entre le nombre initial de moles d'alcool et d'acide (ou d'acide et d'alcool)
- V : volume de la solution
- $X = N_{est} / N_0$: taux de conversion.

Cette représentation de l'équation cinétique va nous permettre de simplifier le calcul dans le cas du couplage, car la variation complexe des concentrations d'acide, d'alcool et d'ester avec le temps sera incluse dans un seul terme, le volume V.

Remarques : $N_0 = N_{alc}$ et $R_0 = \frac{N_{0,ac}}{N_{0,alc}}$ quand la réaction s'effectue avec un excès d'acide

$N_0 = N_{0,ac}$ et $R_0 = \frac{N_{0,alc}}{N_{0,ac}}$ quand un excès d'alcool est employé

$N_0 = N_{0,ac} = N_{0,alc}$ et $R_0 = 1$ quand le mélange initial est équimolaire.

Dans toute l'étude qui va suivre, nous travaillerons avec un mélange de départ équimolaire. Afin d'éviter les lourdeurs, nous ne le mentionnerons plus sauf lorsque ce paramètre variera.

N'ayant pas trouvé dans la littérature les constantes de vitesse et d'équilibre de l'estérification du n-propanol par l'acide propionique, nous avons étudié la cinétique de cette réaction (sans pervaporation) en faisant varier la concentration en catalyseur et la température.

Nous avons utilisé deux méthodes de calcul différentes pour déterminer la constante de vitesse apparente de chaque expérience :

- pente à l'origine de la courbe représentant le taux de conversion en fonction du temps. Nous considérons, ici, que, en début de réaction, les concentrations en ester et en eau sont faibles par rapport aux concentrations en acide et alcool, et que le second terme de l'équation peut être négligée.

- intégration de l'équation de vitesse et optimisation numérique des constantes de vitesse et d'équilibre jusqu'à ce que la courbe théorique décrive parfaitement l'évolution expérimentale du taux de conversion en fonction du temps.

3.1.1. Influence de la concentration en catalyseur

Plusieurs expériences ont été faites avec différentes concentrations en catalyseur pour déterminer l'ordre de la concentration en catalyseur dans l'équation cinétique. La vitesse apparente de la réaction croît linéairement avec la concentration en catalyseur (figure 2). La réaction est donc d'ordre 1 par rapport au catalyseur (exposant 1 pour la concentration en catalyseur).

3.1.2. Influence de la température

La vitesse de la réaction varie suivant la relation d'Arrhénius (Figure 3) :

$$k_1 = k_0 \exp(-E_a/RT)$$

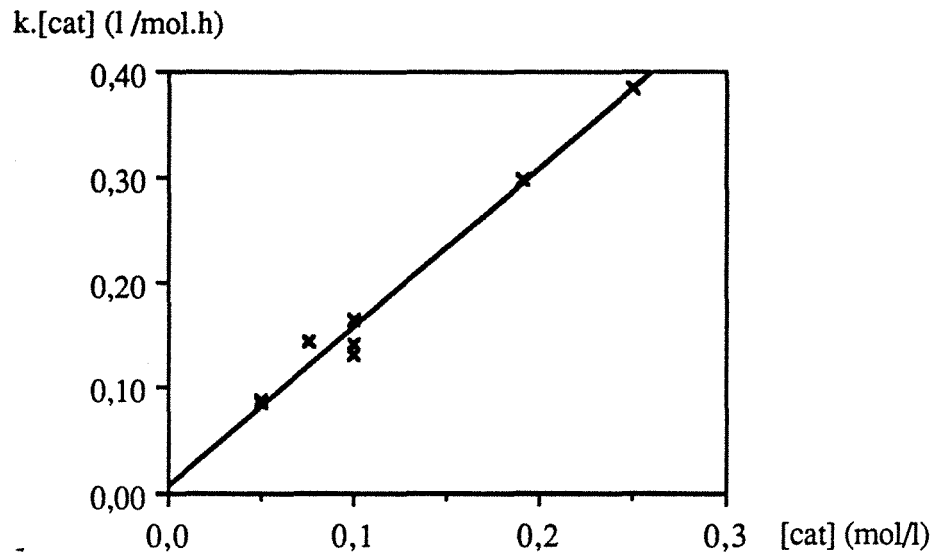
[II.3]

Finalement l'expression de la constante de vitesse obtenue est :

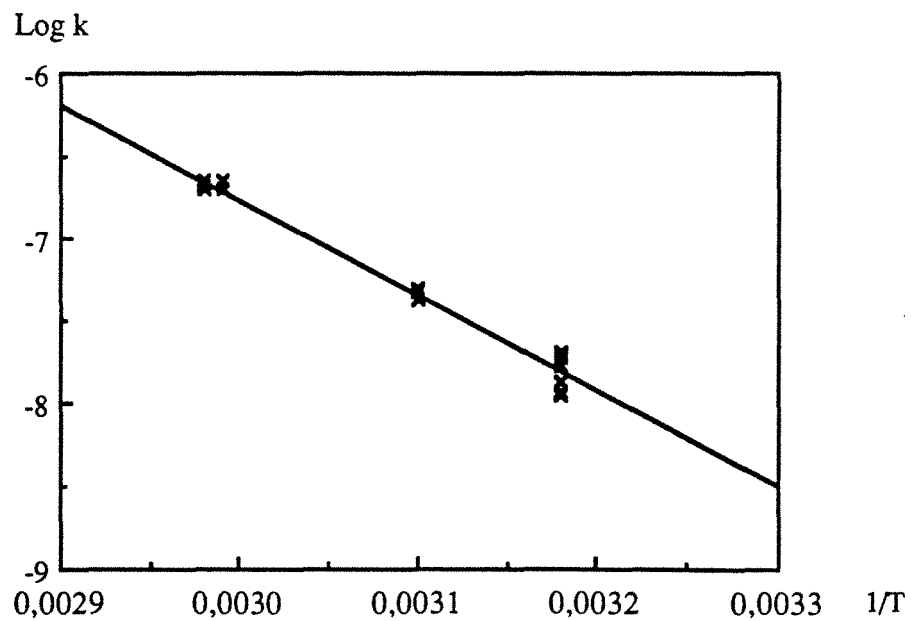
$$k_1 = 3,5 \cdot 10^4 \exp(-5746 / T)$$

[II.4]

Par ailleurs, la constante d'équilibre de l'estérification est déterminée à partir de la composition à l'équilibre du milieu réactionnel : $K_{eq} = 4,2 \pm 0,5$ à 50°C .



*Figure 2: Variation de la vitesse apparente avec la concentration en catalyseur
Estérification du n-propanol et de l'acide propionique*



*Figure 3: Détermination de l'énergie d'activation de l'estérification
à partir de la relation d'Arrhénius*

3.2. Equations de vitesse pour le couplage pervaporation-estérification

3.2.1. Vitesse de production d'ester

L'équation de base de la cinétique d'estérification reste inchangée, seule la concentration des différents constituants varie à cause de la réaction et de la pervaporation :

$$\frac{d[\text{ester}]}{dt} = k_1 [\text{alcool}] [\text{acide}] [\text{cat}] - \frac{k_1}{K_{\text{eq}}} [\text{eau}] [\text{ester}] [\text{cat}] \quad [\text{II.5}]$$

Les expériences ont montré que, en utilisant la membrane hydrophile à base de PVA, seule l'eau est extraite du milieu réactionnel par la pervaporation. De ce fait, pour tenir compte de la variation des concentrations dues à l'extraction d'eau, l'équation [II.2] est réarrangée de la manière suivante :

$$\frac{dX}{dt} = k_1 \frac{N_0}{V} [\text{cat}] (1-X) (R_0 - X) - \frac{k_1}{K_{\text{eq}}} \frac{N_0}{V} [\text{cat}] X Y \quad [\text{II.6}]$$

où : $X = \frac{N_{\text{est}}}{N_0}$: degré de conversion de l'alcool ou de l'acide

$Y = \frac{N_{\text{eau}}}{N_0}$: rapport du nombre de moles d'eau dans la solution sur le nombre initial de moles d'alcool (ou d'acide).

3.2.2. Cinétique de la pervaporation

Le flux pervaporatif d'eau à travers la membrane est décrit par l'expression suivante tirée de la première loi de Fick :

$$\phi_{\text{eau}} = -D \frac{\delta [\text{eau}]}{\delta x} \quad [\text{II.7}]$$

où : x : abscisse dans la membrane

$[\text{eau}]$: concentration molaire en eau au point d'abscisse x

D : coefficient de diffusion dans la membrane. Il est fonction de la concentration locale de chaque constituant dans la membrane.

Etant donné que la détermination de ce coefficient de diffusion est déjà difficile dans le cas de la pervaporation d'un mélange binaire, nous préférons ne pas l'envisager ici où le mélange est à cinq constituants.

Malgré tout, le flux d'extraction d'eau peut être représenté de manière simple. En effet, au cours de la pervaporation d'un mélange organique contenant peu d'eau, le flux à travers la membrane GFT est une fonction quasi-linéaire de la concentration en eau dans la charge. La quantité d'eau dans le mélange réactionnel atteignant au maximum 9,5 % en poids, nous utiliserons cette expression pour décrire son extraction par la pervaporation :

$$\phi = P \cdot [\text{eau}] \quad [\text{II.8}]$$

- où . ϕ est le flux à travers la membrane ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 . P est la perméance (m.s^{-1})
 . $[\text{eau}]$ est la concentration en eau dans la charge (mol.n^{-3}).

De préférence à la perméance, le flux s'écrit généralement en fonction de la perméabilité :

$$\phi = \frac{Q}{e} [\text{eau}] \quad [\text{II.9}]$$

avec Q : perméabilité ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
 e : épaisseur du film homogène à travers lequel a lieu le transport pervaporatif.

Cependant, dans le cas d'une membrane composite telle que la membrane GFT, l'utilisation de la perméabilité ne semble pas très judicieuse car, d'une part, l'épaisseur de la couche active en PVA ne peut être parfaitement déterminée et, d'autre part, le support microporeux peut aussi, dans certains cas, exercer un rôle non négligeable sur les propriétés de transport de la membrane (6).

En général, la perméance est obtenue à partir de différentes mesures de pervaporation faites sur des mélanges à différentes concentrations stationnaires en eau. Dans notre cas, le couplage avec une réaction chimique empêche d'atteindre la valeur de la perméance de manière indépendante car la concentration varie sans cesse. Nous devons donc évaluer ce paramètre à partir des courbes expérimentales, X et Y en fonction du temps (figure 1).

Au temps t , nous avons : $Y + Y' = X$, où Y' correspond au rapport entre le nombre de moles d'eau extraite par la membrane au temps t et le nombre initial de moles d'alcool (ou d'acide).

Pendant un temps très court, dt , le nombre de moles d'eau produites par la réaction est : $N_0 dX$.

De plus, dans le même temps, le nombre de moles d'eau produites et accumulées dans le mélange est $N_0 dY$.

Le nombre de moles d'eau extraites, $d N_{\text{eau}}$, durant ce temps est donc :

$$d N_{\text{eau}} = N_0 (dX - dY) \quad [\text{II.10}]$$

Le flux de pervaporation s'écrivant comme la quantité de matière passant à travers la membrane pendant l'intervalle de temps considéré dt , nous obtenons :

$$\phi = \frac{N_0}{S} \left(\frac{dX}{dt} - \frac{dY}{dt} \right) \quad [\text{II.11}]$$

avec S : la surface de la membrane utilisée pour extraire l'eau.

En combinant cette expression avec l'équation [II.8], il vient :

$$P \frac{N_{\text{eau}}}{V} = \frac{N_0}{S} \left(\frac{dX}{dt} - \frac{dY}{dt} \right) \quad [\text{II.12}]$$

où V est le volume du milieu réactionnel au temps t .

Finalement :

$$\frac{dX}{dt} - \frac{dY}{dt} = P Y \frac{S}{V} \quad [\text{II.13}]$$

En traçant la différence, $\frac{dX}{dt} - \frac{dY}{dt}$, obtenue pour différentes expériences à la même température à partir des courbes $X(t)$ et $Y(t)$, en fonction de Y , nous obtenons une droite dont la pente est proportionnelle à P (figure 4).

Les valeurs de la perméance calculées de cette manière étant du même ordre de grandeur, nous en déduisons une valeur moyenne :

$$P = 4,6 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1} \text{ à } 50^\circ\text{C.}$$

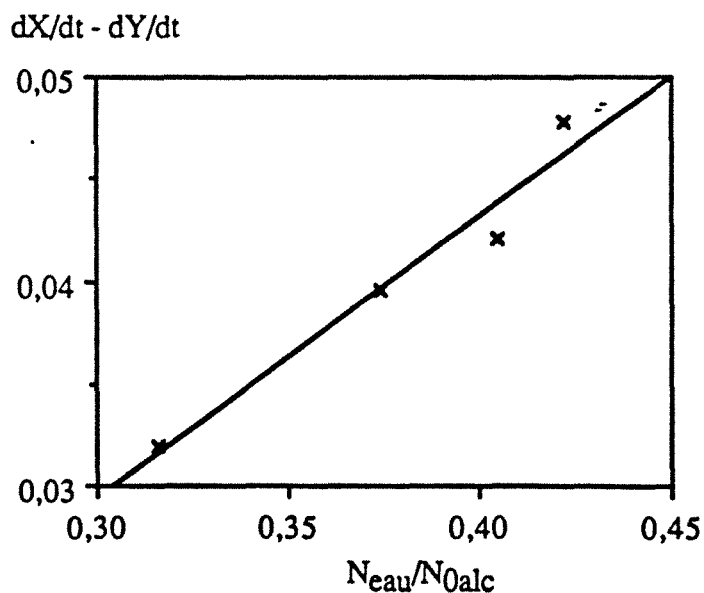


Figure 4 : Détermination de la perméance de la membrane GFT au cours du couplage estérification-pervaporation

Tracé, en fonction de Y , de la différence entre les vitesses de variations des quantités en ester et en eau dans le milieu réactionnel

$$[\text{Ac. pTs}] = 0,053 \text{ eqH}^+/\text{l} \text{ (1\% mass.) ; } T=50^\circ\text{C} ; S/V=0,88\text{cm}^{-1}$$

3.2.3. Equations cinétiques du couplage pervaporation-estérification

* Vitesse de production d'ester :

L'équation [II.6] peut être réécrite sous la forme :

$$\frac{dX}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \frac{N_0}{V^2} N_{cat} \left[(R_0 - X)(1 - X) - \frac{X Y}{K_{eq}} \right] \quad [\text{II.6a}]$$

* Vitesse d'apparition d'eau :

$$\frac{dY}{dt} = \frac{dX}{dt} - P Y \frac{S}{V} \quad [\text{II.13a}]$$

Au cours de la réaction, le volume V varie à cause, d'une part, de la disparition d'eau par la pervaporation et, d'autre part, de la transformation des réactifs en produits de masses volumiques différentes. En supposant l'additivité des volumes (pas de variation lors du mélange), nous pouvons écrire :

$$V = N_{0,alc} \left[\frac{M_{alc}}{\rho_{alc}} + R_0 \frac{M_{ac}}{\rho_{ac}} + Y \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}} + X \left(\frac{M_{est}}{\rho_{est}} - \frac{M_{alc}}{\rho_{alc}} - \frac{M_{ac}}{\rho_{ac}} \right) \right] \quad [\text{II.14a}]$$

lorsque l'acide est en excès.

ou bien

$$V = N_{0,alc} \left[\frac{M_{alc}}{\rho_{alc}} + R_0 \frac{M_{ac}}{\rho_{ac}} + Y \frac{M_{eau}}{\rho_{eau}} + X \left(\frac{M_{est}}{\rho_{est}} - \frac{M_{alc}}{\rho_{alc}} - \frac{M_{ac}}{\rho_{ac}} \right) \right] \quad [\text{II.14b}]$$

lorsque l'alcool est en excès.

avec : $\rho_{alc}, \rho_{ac}, \rho_{eau}, \rho_{est}$: les masses volumiques de l'alcool, l'acide, l'eau et l'ester

$M_{alc}, M_{ac}, M_{eau}, M_{est}$: les masses molaires de l'alcool, l'acide, l'eau et l'ester.

La cinétique du couplage pervaporation-estérification peut finalement être décrite par un système de deux équations différentielles du premier ordre à deux inconnues.

3.2.4. Vérification de la validité du modèle

Comme il n'est pas possible de résoudre ce système différentiel de manière théorique, nous utilisons la méthode numérique de Runge-Kutta pour calculer la concentration au cours du temps des différents constituants du mélange.

Il apparaît sur la figure 5 que les courbes calculées en utilisant les constantes déterminées précédemment et les points expérimentaux concordent de manière assez satisfaisante.

D'ailleurs, il est à remarquer qu'aucun paramètre n'a été optimisé pour obtenir ce résultat. Nous pouvons donc conclure que ce modèle cinétique simple, utilisé avec les paramètres déterminés expérimentalement, donne une bonne représentation des différents phénomènes intervenant lorsqu'un réacteur d'estérification est couplé à un module de pervaporation. L'écart entre le modèle et l'expérience est dû aux erreurs expérimentales (détermination de la concentration et de la quantité de pervaporat, perte par évaporation) d'une part, et aux fluctuations dans les propriétés des différents échantillons de membrane.

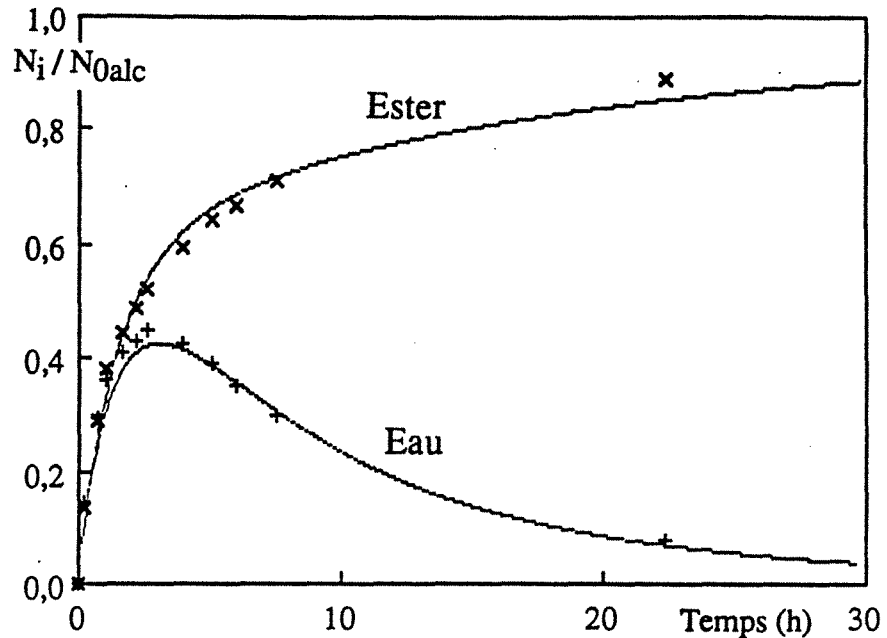


Figure 5 : Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes théoriques de conversion :

$$[Ac. pTs] = 0.053 \text{ eqH}^+/l \text{ (1\% mass.)} ; T = 50^\circ\text{C} ; S/V = 0.879 \text{ cm}^{-1}$$

4. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS SUR LA CINETIQUE DU PROCEDE

Les résultats expérimentaux décrits précédemment et qui ont servi à bâtir le modèle cinétique du couplage sont, en fait, peu satisfaisants si l'on se place du point de vue de l'efficacité du procédé.

En effet, pour atteindre une conversion de 90 %, plus de 20 heures sont nécessaires : c'est beaucoup trop lent.

Une optimisation des différents paramètres s'impose mais, auparavant, une étude de leur influence respective sur le procédé est nécessaire.

4.1. Les paramètres influents

A partir du système décrivant la cinétique du couplage, nous pouvons déterminer les paramètres susceptibles de faire varier l'efficacité du procédé.

Pour une même réaction et une membrane donnée, ces paramètres sont :

- la concentration en catalyseur
- le rapport initial molaire (R_0)
- la température
- le rapport : surface de membrane sur volume réactionnel (S/V).

Nous allons donc, maintenant, étudier l'influence de chacun de ces facteurs sur le couplage. Dans le même temps, le parallèle effectué entre les résultats théoriques et les valeurs expérimentales permettra de nous assurer que le modèle représente bien la réalité.

4.2. Influence du rapport : surface de membrane sur volume de mélange réactionnel (S/V)

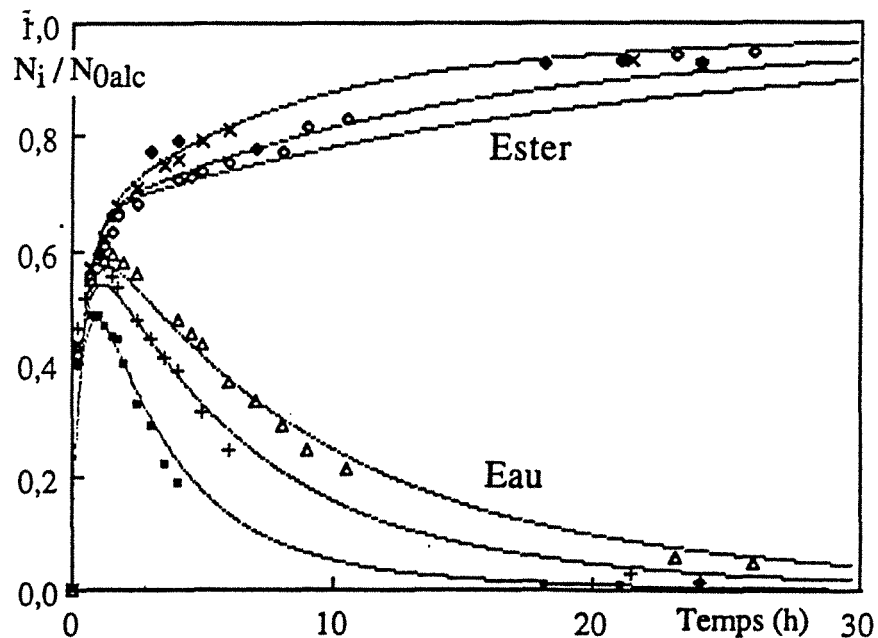


Figure 6 : Influence sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel de la variation du rapport surface de membrane sur volume de solution

Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes calculées
 $T=55^\circ\text{C}$, $[\text{Ac. pTs}] = 0.095\text{ eqH}^+/l$ (1.8 % mass.), $N_{0ac}/N_{0alc}=1$

\diamond, \square : $S/V=0.901\text{ cm}^{-1}$ $P = 11.1 \cdot 10^{-7}\text{ m.s}^{-1}$

$\times, +$: $S/V=0.567\text{ cm}^{-1}$ $P = 9.3 \cdot 10^{-7}\text{ m.s}^{-1}$

$\blacklozenge, \blacktriangle$: $S/V=0.345\text{ cm}^{-1}$ $P = 10.2 \cdot 10^{-7}\text{ m.s}^{-1}$

Dans un réacteur fermé, l'un des moyens pour accélérer l'extraction d'eau, consiste à augmenter la surface de membrane tout en gardant constant le volume, ce qui revient à augmenter le rapport S/V.

En modifiant ce rapport, nous n'intervenons directement que sur la cinétique de pervaporation.

L'influence exacte de cette variable sur le couplage peut être élucidée grâce au modèle théorique. En effet, les courbes expérimentales apparaissent correctement représentées par les valeurs calculées en appliquant les équations [II.6a], [II.13a] et [II.14a], (figure 6), et le modèle est ainsi validé.

Il faut pourtant remarquer que la valeur de la perméance utilisée lors du calcul, varie suivant les cas présentés sur cette figure. Cette différence est due au fait que la perméance de la membrane ne dépend pas uniquement des propriétés intrinsèques de la membrane mais également des conditions hydrodynamiques de travail qui contrôlent les phénomènes de concentration de polarisation.

Pour mieux apprécier l'influence du rapport S/V, nous utilisons maintenant le modèle théorique en gardant une valeur constante de la perméance ($P = 4,63 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 7.

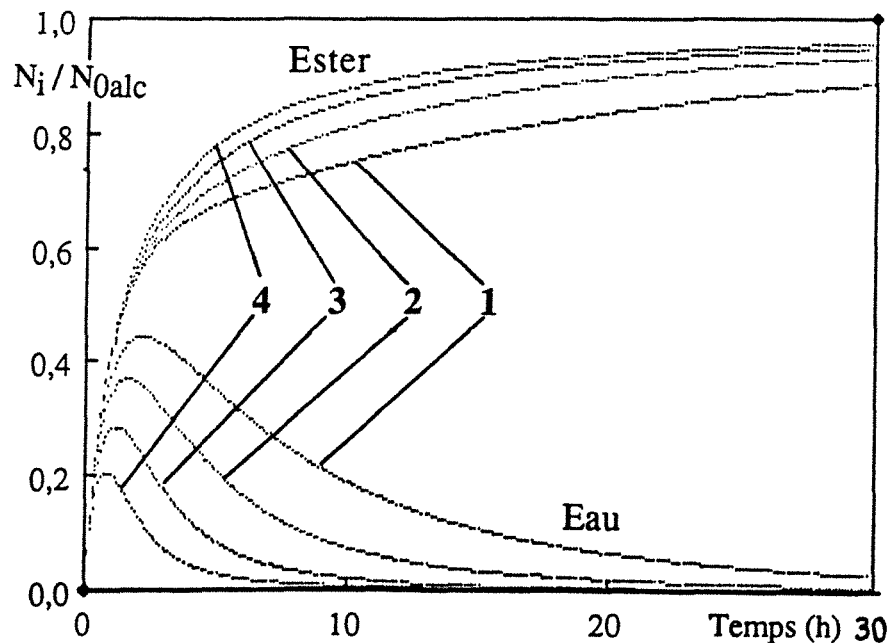


Figure 7 : Influence sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel de la variation du rapport: surface de membrane sur volume de solution

Courbes calculées avec le modèle

$T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ac. pTs}] = 0.053 \text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (1% mass.), $N_{0ac}/N_{0alc} = 1$

N°	1	2	3	4
$S/V (\text{cm}^{-1})$	1	2	4	8

Une augmentation du rapport S/V conduit à une conversion plus rapide de l'alcool et de l'acide en ester.

Elle induit également une baisse de l'aire située sous les courbes donnant la quantité d'eau présente dans le mélange en fonction du temps, c'est-à-dire une plus faible accumulation d'eau dans le réacteur ; ceci favorise, bien sûr, la réaction de formation d'ester puisqu'elle limite son hydrolyse.

4.3. Influence de la concentration en catalyseur

Pour stimuler la production d'ester, augmenter la concentration en catalyseur peut se révéler un moyen efficace.

Etant donné que les points expérimentaux sont représentés de manière assez satisfaisante par les courbes calculées (figure 8), nous utilisons le modèle théorique pour évaluer l'influence de la concentration en catalyseur (figure 9).

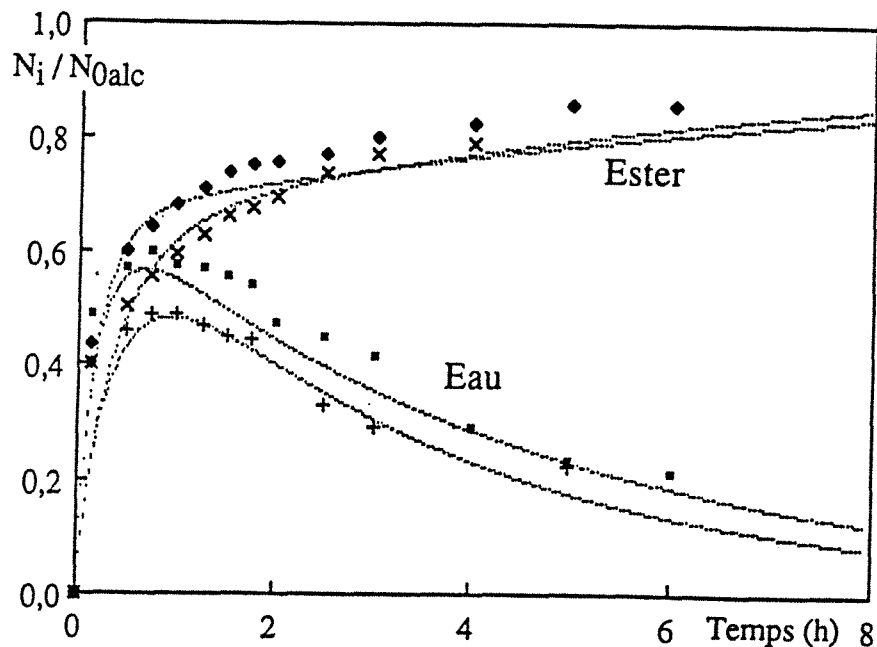


Figure 8 : Influence de la variation de la concentration en catalyseur sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel
Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes calculées
 $T=55^{\circ}\text{C}$, $S/V=0.91\text{ cm}^{-1}$, $N_{0ac}/N_{0alc}=1$

- ◆, ■ : $[\text{Ac. pTs}] = 0.183\text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (3.4% mass.), $P=8.3 \cdot 10^{-7}\text{ m.s}^{-1}$
- ×, + : $[\text{Ac. pTs}] = 0.096\text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (1.8% mass.), $P=11.1 \cdot 10^{-7}\text{ m.s}^{-1}$

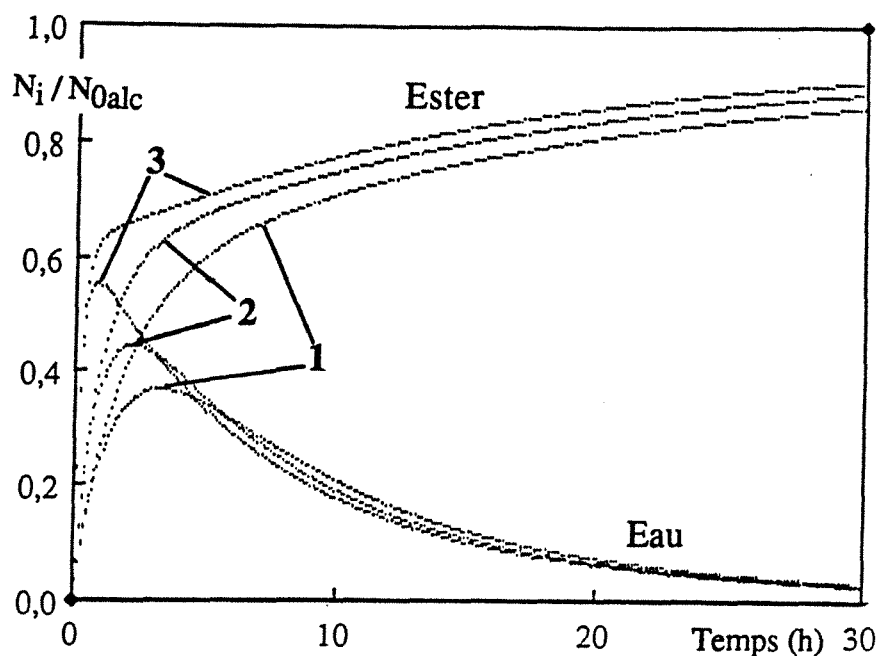


Figure 9 : Influence de la variation de la concentration en catalyseur sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel

Courbes calculées avec le modèle théorique

$T=50^{\circ}\text{C}$, $S/V=1\text{ cm}^{-1}$, $N_{0ac}/N_{0alc}=1$

N°	1	2	3
$[Cat]$ eqH^{+}/l (% mass.)	0.026 (0.5%)	0.053 (1%)	0.213 (4%)

Un accroissement de la quantité de catalyseur conduit, comme nous nous y attendions, à une formation plus rapide d'ester (figure 9).

L'eau présente dans le milieu croît également plus vite en début de réaction, mais, par la suite, sa disparition est plus rapide (figure 9).

Le maximum des courbes, quant à lui, se déplace : de plus en plus élevé, il est atteint de plus en plus tôt. Nous expliquons cette évolution avec la concentration en catalyseur de la manière suivante :

Au départ de la réaction, la vitesse de pervaporation est inférieure à la vitesse d'estérification. La présence de catalyseur en plus grande quantité accélère la production d'ester et, de la même manière, la production d'eau ; cette dernière a alors tendance à s'accumuler plus vite. Or, le flux de perméation devenant plus important à mesure que la quantité d'eau dans le milieu s'amplifie, dans le même temps, la vitesse d'extraction d'eau augmente ; en conséquence, le maximum de la courbe en eau est atteint plus tôt.

A la diminution plus rapide de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel, lorsque la concentration en catalyseur augmente, outre l'explication précédente, on peut ajouter que : le remplacement plus rapide, par l'estérification, de l'eau extraite à travers la membrane, maintient une quantité d'eau plus élevée dans le milieu.

4.4. Influence du rapport molaire initial $\frac{\text{Nombre de moles d'acide}}{\text{Nombre de moles d'alcool}}$

Il est clair qu'en travaillant avec un mélange contenant en grand excès un réactif par rapport à l'autre, nous obtiendrons une conversion quasi-complète du composé minoritaire, cela, même sans pervaporation. Ce phénomène dû à la loi d'action de masse est d'ailleurs employé dans la production industrielle de certains esters (1). Pourtant, si cet excès est limité, la pervaporation peut jouer un rôle non négligeable.

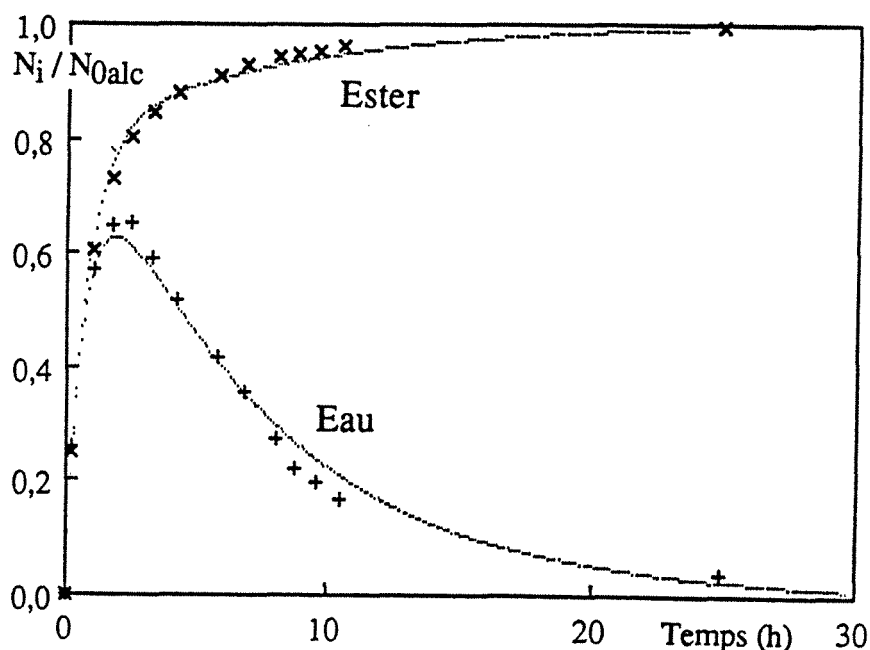


Figure 10 : Influence de la variation du rapport molaire initial sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel
Comparaison entre les points expérimentaux et les courbes calculées
 $N_{0ac}/N_{0alc}=2$, $T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ac. pTs}] = 0.053 \text{ eqH}^+/\text{l}$ (1% mass.), $P=4.81 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$

La figure 10 présente les résultats obtenus avec un rapport molaire initial, acide sur alcool, égal à 2. La bonne concordance entre les courbes et les points expérimentaux nous confirme la validité du modèle cinétique théorique pourtant développé sur la base d'expériences avec des mélanges équimolaires.

Nous pouvons donc étudier l'influence du rapport molaire initial N_{0ac} / N_{0alc} , par le calcul.

Les différentes évolutions en fonction du temps des quantités d'eau et d'ester dans le mélange (figure 11) nous montrent que, en augmentant le rapport molaire initial, la formation d'ester est accélérée de manière significative. Pour sa part, la teneur en eau voit son maximum dont la position par rapport au temps reste quasiment constante, s'élever.

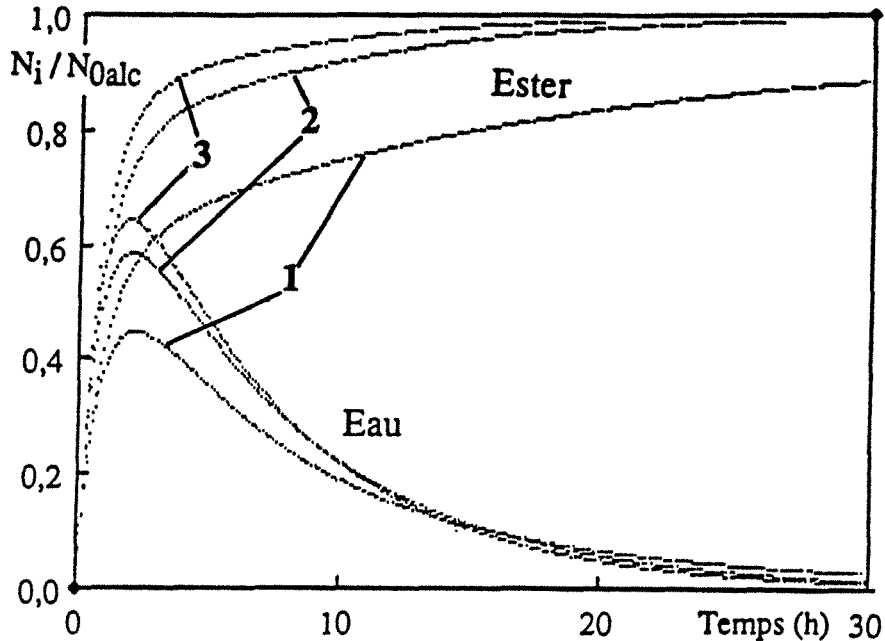


Figure 11 : Influence de la variation du rapport molaire initial acide/alcool sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel

Courbes calculées avec le modèle théorique

$T=50^{\circ}\text{C}$, $[\text{Ac. pTs}] = 0.053 \text{ eqH}^+/\text{l}$ (1% mass.), $S/V=1 \text{ cm}^{-1}$

N°	1	2	3
N_{0ac}/N_{0alc}	1	2	3

Cette évolution contraste avec celle observée précédemment, lorsque la concentration en catalyseur augmentait (figure 9).

En effet, dans les deux cas, il se produit une accélération de la production en ester et le maximum en eau se déplace vers des valeurs plus élevées ; mais, la position de ce maximum par rapport au temps est affectée seulement par la concentration en catalyseur.

Cette différence peut s'expliquer si l'on tient compte du phénomène de dilution qui accompagne l'augmentation du rapport molaire initial : pour une même valeur de la conversion, la proportion massique d'eau dans le mélange est plus faible ; ainsi, le flux d'extraction qui est proportionnel à cette concentration diminue également.

Les coordonnées des maxima en eau sont particulièrement significatives car, en ces points, les vitesses de production et d'extraction d'eau sont égales. Ainsi, les différences observées entre

une variation de la concentration en catalyseur ou une variation du rapport molaire initial (figure 12), nous mènent à la conclusion suivante : une augmentation de la quantité de catalyseur accélère la pervaporation de manière plus significative qu'une augmentation du rapport molaire initial grâce à une l'accélération de l'estérification sans effet notable de dilution.

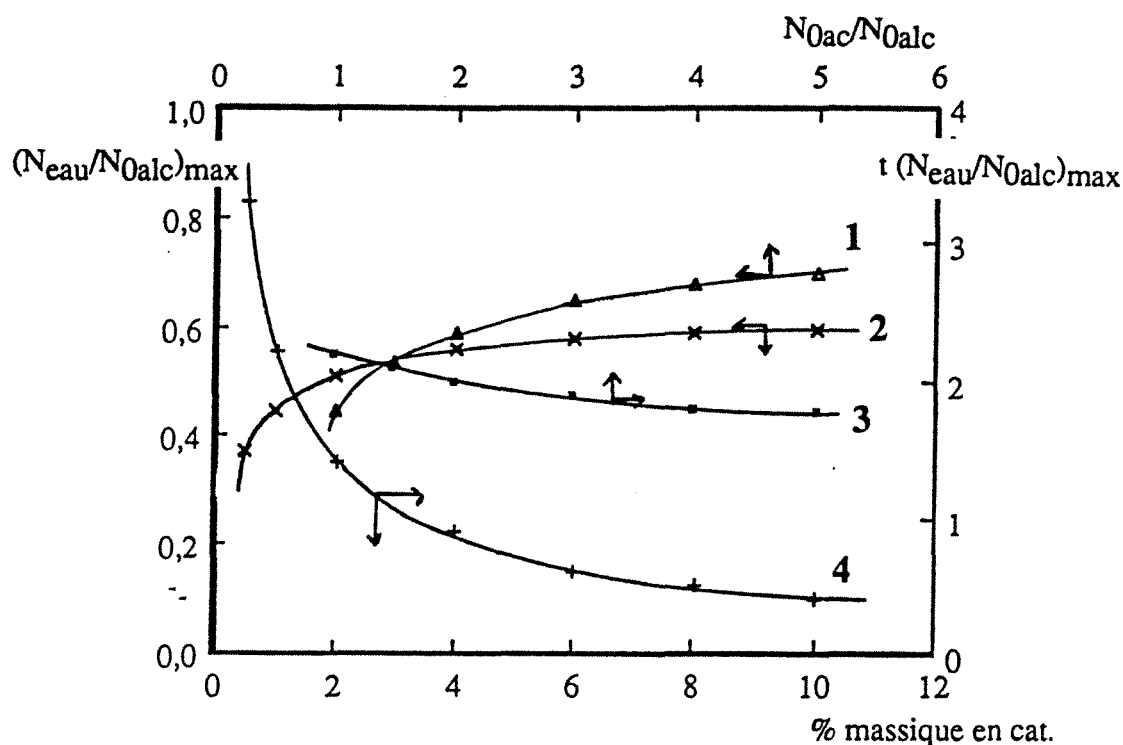


Figure 12 : Influence de la teneur massique en catalyseur et du rapport N_{0ac}/N_{0alc} sur la quantité maximale d'eau obtenue dans la solution (Y_{max}) et sur le temps nécessaire pour atteindre ce maximum ($t(Y_{max})$)

$$T=50^{\circ}\text{C}, S/V=1\text{cm}^{-1}$$

$$\blacktriangle, (1) : Y_{max} = f(N_{0ac}/N_{0alc})$$

$$\times, (2) : Y_{max} = f(\% \text{ cat.})$$

$$\blacksquare, (3) : t(Y_{max}) = f(N_{0ac}/N_{0alc})$$

$$+, (4) : t(Y_{max}) = f(\% \text{ cat.})$$

4.5. Influence de la température de réaction et de pervaporation

Les résultats expérimentaux (figure 13) montrent qu'augmenter la température provoque, comme prévu, une accélération de l'estérification mais également une accélération de la pervaporation.

Ainsi, plus la température est élevée, plus l'eau contenue dans le réacteur croît puis décroît rapidement.

L'amplitude du maximum en eau varie peu, lorsque la température augmente, alors que le temps nécessaire pour l'atteindre diminue. Cette évolution est significative d'une accélération de la pervaporation plus importante que celle de la réaction ; dans ce cas, l'énergie d'activation de pervaporation devrait être plus élevée que l'énergie d'activation de l'estérification.

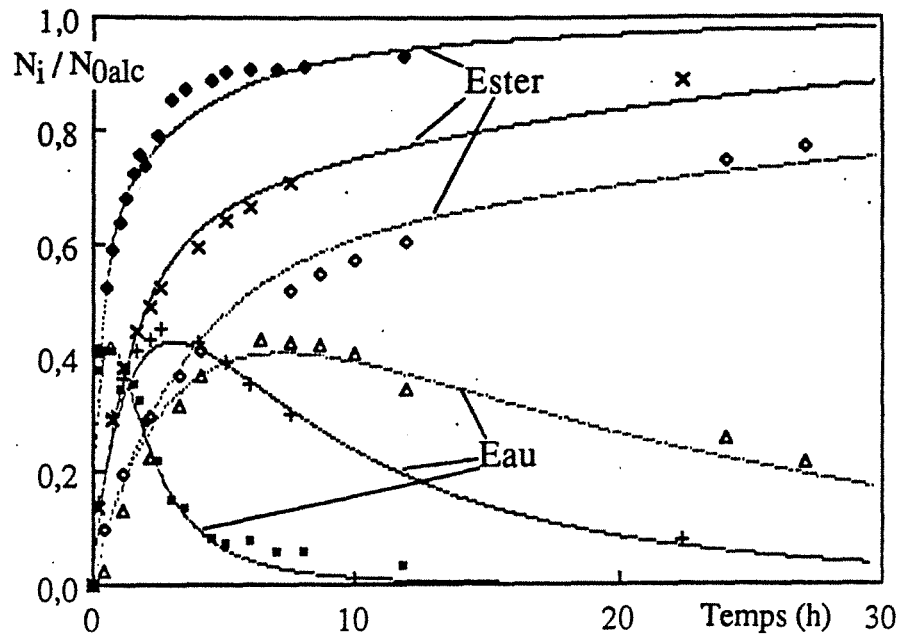


Figure 13 : Influence de la variation de la température de pervaporation et d'estérification sur l'évolution des quantités d'eau et d'ester dans le milieu réactionnel

$$S/V=0.91 \text{ cm}^{-1}, N_{0ac}/N_{0alc}=1$$

- ◆, ■ : $T=68^{\circ}\text{C}$ $[Ac. pTs] = 0.053 \text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (1% mass.) , $P=2 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$
- ×, + : $T=49^{\circ}\text{C}$ $[Ac. pTs] = 0.032 \text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (0,6% mass.) , $P=4.6 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$
- , ▲ : $T=40.5^{\circ}\text{C}$ $[Ac. pTs] = 0.026 \text{ eqH}^{+}/\text{l}$ (0,5% mass.) , $P=2.3 \cdot 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$

Une optimisation de la perméabilité de manière à obtenir des courbes théoriques représentant au mieux les points expérimentaux (figure 13), nous permet de déterminer l'énergie d'activation de la pervaporation ($E_a = 17 \text{ kcal.mol}^{-1}$) correspondant à ce couplage.

Cette valeur, effectivement plus élevée que la valeur de $11.5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ obtenue précédemment pour l'énergie d'activation de l'estérification, confirme notre hypothèse.

5. COMPARAISON DE L'INFLUENCE DES 4 PARAMETRES : SURFACE DE MEMBRANE / VOLUME REACTIONNEL, CONCENTRATION EN CATALYSEUR, RAPPORT MOLAIRE INITIAL ET TEMPERATURE.

Ces quatre facteurs peuvent être regroupés en trois familles :

- les paramètres exerçant une influence directe sur la cinétique d'estérification : la concentration en catalyseur et le rapport molaire initial.
- les paramètres jouant un rôle direct seulement sur la cinétique de pervaporation : le rapport surface de membrane sur volume de solution.
- les paramètres exerçant simultanément une influence sur la pervaporation et l'estérification : la température.

Pour comparer l'influence exercée par ces différents facteurs, nous choisissons comme critère déterminant, le temps nécessaire à l'obtention d'une conversion arbitrairement choisie de 90% (t_{90}). Nous étudions alors l'évolution de cette durée, t_{90} , avec la variation d'un paramètre, les autres restant constants.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 14. Toutes les courbes ont la même allure: une faible augmentation d'un des paramètres, lorsqu'il est petit, provoque une diminution importante de t_{90} , alors qu'une augmentation significative de ce même paramètre, lorsqu'il est grand, affecte de manière pratiquement négligeable t_{90} .

Par conséquent, il apparaît qu'un système réaction - pervaporation, travaillant avec les valeurs "optimales" de chaque paramètre, rend possible, tout en étant économique, une conversion rapide et quasi-complète.

En faisant varier séparément chaque paramètre, il nous semble acceptable de considérer comme optimale, la valeur à partir de laquelle l'amélioration de l'efficacité du système (t_{90}) diminue fortement.

Dans le tableau suivant, nous avons regroupé les valeurs optimales obtenues pour chaque paramètre (indiquées en italique), les conditions dans lesquelles celles-ci ont été calculées et le temps nécessaire pour atteindre 90 % de conversion.

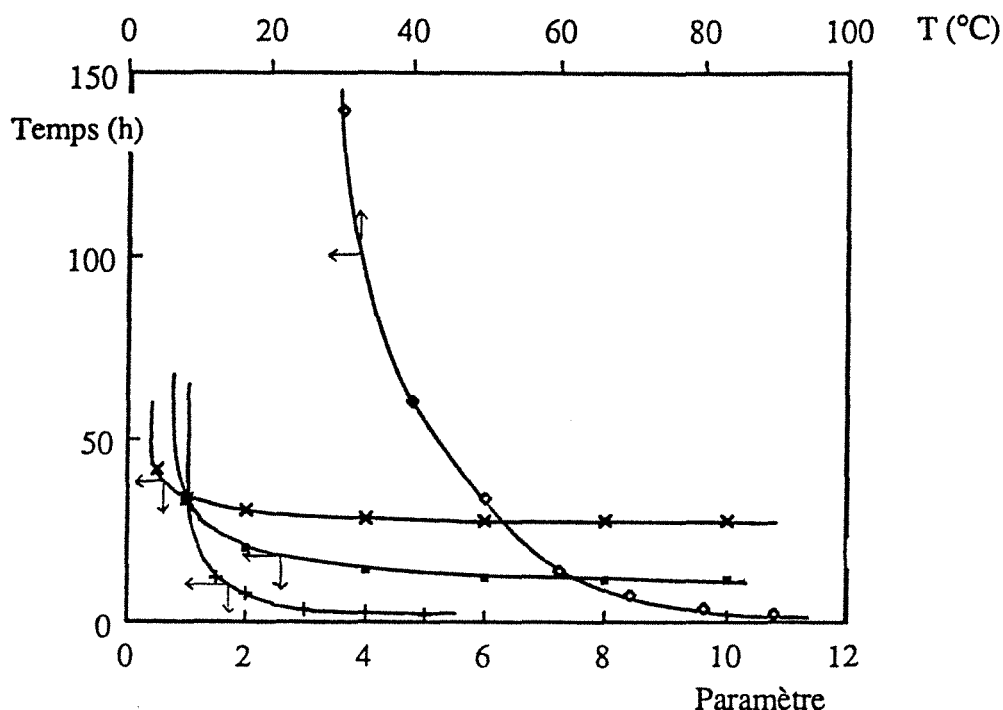


Figure 14: Influence de la teneur massique en catalyseur, S/V , T° ou N_{0ac}/N_{0alc} sur le temps nécessaire pour obtenir 90% de conversion en ester ($t_{90\%}$)

- × : $t(90\%) = f(\% \text{ cat.})$ $T=50^\circ\text{C}$, $N_{0ac}/N_{0alc}=1$, $S/V=1\text{cm}^{-1}$
- + : $t(90\%) = f(N_{0ac}/N_{0alc})$ $T=50^\circ\text{C}$, $[\text{Ac. pTs}]=0.053 \text{ eqH}^+/\text{l}$ (1% mass.), $S/V=1\text{cm}^{-1}$
- : $t(90\%) = f(S/V)$ $T=50^\circ\text{C}$, $N_{0ac}/N_{0alc}=1$, $[\text{Ac. pTs}]=0.053 \text{ eqH}^+/\text{l}$ (1% mass.)
- : $t(90\%) = f(T^\circ)$ $N_{0ac}/N_{0alc}=1$, $[\text{Ac. pTs}] = 0.053 \text{ eqH}^+/\text{l}$ (1% mass.), $S/V=1\text{cm}^{-1}$

S/V (cm^{-1})	[cat] eqH ⁺ /l (%mass.)	R ₀	T (°C)	t ₉₀ (h)
1 cm^{-1}	0.053 (1%)	1	50°C	34 h
1 cm^{-1}	<i>0.106</i> (<i>2%</i>)	1	50°C	30 h
<i>4 cm^{-1}</i>	0.053 (1%)	1	50°C	15 h
1 cm^{-1}	0.053 (1%)	3	50°C	4 h
1 cm^{-1}	0.053 (1%)	1	80°C	4 h
<i>4 cm^{-1}</i>	<i>0.106</i> (<i>2%</i>)	3	80°C	0 h 20'

Tableau I : Optimisation des paramètres (les valeurs optimales sont indiquées en italique).

Pour être vraiment significative, cette optimisation devrait être effectuée en tenant compte des coûts ; il est probable que les valeurs optimales trouvées seraient différentes.

Néanmoins, les résultats obtenus nous permettent d'établir une sorte de classement des paramètres par ordre d' "efficacité". Pour cela, nous comparons, pour chaque valeur optimale des paramètres, le temps nécessaire pour atteindre 90 % de conversion. Pour cela, nous nous reportons au tableau I.

Il apparaît que la température exerce la plus forte influence sur les performances du système, car elle accélère simultanément la pervaporation et l'estérification.

Malgré un temps de conversion égal à celui obtenu avec la température optimale, nous classons le rapport initial molaire seulement en deuxième position. En effet, passer d'un mélange initial équimolaire à un mélange contenant un grand excès d'un réactif, peut changer de manière significative l'économie du procédé car une étape supplémentaire de séparation (par exemple : une distillation) doit être envisagée pour récupérer le composé qui n'a pas réagi. Mis à part cet inconvénient, nous pouvons remarquer que ce paramètre, bien qu'il agisse seulement de manière directe sur l'estérification, est, néanmoins, particulièrement efficace.

Le troisième facteur, par ordre d'importance, est le rapport: surface de membrane sur volume réactionnel. Quand le procédé travaille en continu, c'est le temps de contact du mélange avec la membrane qui détermine en grande partie le flux pervaporatif. La vitesse de circulation du fluide ne pouvant être modifiée que dans une certaine mesure, l'obtention d'une productivité donnée nécessite une augmentation du temps de séjour qui ne dépend alors que de la surface de membrane. Ainsi, dans tous les cas, accroître la productivité revient à augmenter la surface de membrane qui se traduit alors par un coût supplémentaire.

Enfin, la concentration en catalyseur est le paramètre qui exerce l'influence la plus faible sur l'efficacité du couplage pervaporation-estérification. Ceci pourrait, à priori, paraître surprenant mais le catalyseur, s'il accélère la formation d'ester, possède, dans le même temps, une influence sur la cinétique de la réaction d'hydrolyse.

En définitive, le classement par ordre d'efficacité apparaît comme suit:

Température > Rapport initial molaire > Rapport surface de membrane sur volume réactionnel > Concentration en catalyseur.

Il faut remarquer, cependant, que la réaction étudiée est un exemple académique donc, cette optimisation n'a pas une valeur absolue dans la mesure où les paramètres cinétiques (k_1 , K_{eq} , E_a , P) varient avec le système considéré.

6. ESTERIFICATION DE LA MEMBRANE

Comme nous l'avons expliqué précédemment, le poly(vinylalcool) constitue la couche active de la membrane. Ce polymère, en contact avec le mélange réactionnel, porte des groupements alcools secondaires qui peuvent être estérifiés par l'acide. Effectivement, il s'est avéré qu'après deux cycles de pervaporation de 24 heures chacun, sur des mélanges i-propanol - acide

propionique, la membrane, réutilisée une troisième fois, perd ses propriétés de sélectivité et voit son flux augmenter (7).

En comparant les spectres infrarouges de cette membrane (figure 15, courbe (c)), et d'une membrane neuve (figure 15, courbe (a)), nous obtenons une confirmation de l'estérification de la membrane : l'intensité de la bande à 3200 cm^{-1} , caractéristique des groupements $-\text{OH}$, s'est considérablement affaiblie. Dans le même temps, un pic à 1735 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du groupement ester ($-\text{COO}-$), est apparu.

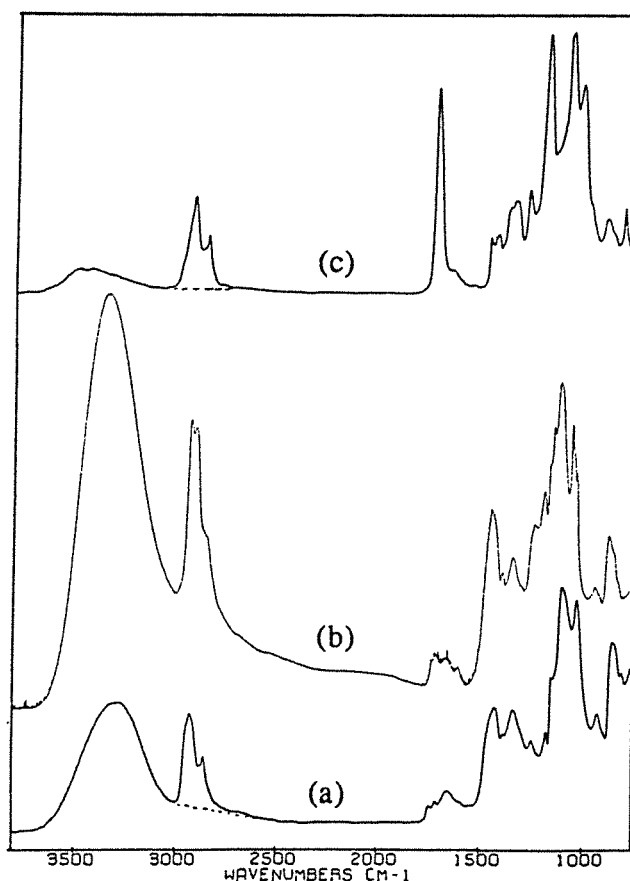


Figure 15 : Spectre FTIR en absorbance des membranes GFT dont la couche active est en PVA

(a) : en ATR, avant contact avec le mélange liquide

(b) : en transmission, après une expérience de 24 heures avec le mélange :
Isopropanol- Acide Propionique

$[\text{Ac. pTs}] = 0.425\text{ eqH}^+/\text{l}$ (8% mass.) ; $T = 56^\circ\text{C}$

(c) : en ATR, après trois expériences de 24 heures chacune avec le mélange:
Isopropanol - Acide Propionique

$[\text{Ac. pTs}] = 0.425\text{ eqH}^+/\text{l}$ (8% mass.) ; $T = 56^\circ\text{C}$

Cependant, au cours des expériences présentées jusqu'à présent avec les mélanges n-propanol - acide propionique, nous n'avons observé ni baisse de la sélectivité, ni augmentation du

flux. Pour nous assurer qu'aucune estérification ne s'est effectivement produite, nous pervaporons un mélange i-propanol - acide propionique (1:1) en présence de 8 % massique de catalyseur (acide p-toluènesulfonique) pendant 24 heures.

La sélectivité et le flux mesurés restent constants. De plus, le spectre infrarouge obtenu (figure 15, courbe (b)) indique qu'aucune estérification significative ne s'est produite.

Etant donné que notre système de travail, propanol 1-acide propionique, contient un alcool primaire qui réagit plus facilement que l'i-propanol (alcool secondaire), nous pouvons conclure : la membrane est estérifiée de manière tout-à-fait négligeable au cours de nos expériences.

L'explication de toutes ces observations réside dans l'existence d'une compétition entre les groupements hydroxyles de l'alcool en solution et les groupements hydroxyles du PVA "fixés" dans le polymère, vis-à-vis de l'estérification. Par conséquent, la membrane serait estérifiée moins rapidement, particulièrement à cause de :

- i) la limitation de la diffusion des réactifs et du catalyseur au sein du matériau
- ii) la plus faible probabilité pour les molécules d'acide de rencontrer puis de réagir avec un groupement -OH du polymère.

De plus, la présence d'eau absorbée préférentiellement dans le PVA, en favorisant la réaction d'hydrolyse, limite les possibilités d'estérification de la membrane.

Toutefois, la membrane GFT est susceptible de perdre ses propriétés de séparation si elle est utilisée de manière intensive, à cause d'une estérification se produisant au niveau de sa couche active en PVA.

Néanmoins, ces phénomènes n'ayant pas été observés au cours de nos expériences, nous en déduisons qu'ils sont négligeables et, donc, que le modèle mathématique utilisé pour décrire la cinétique du couplage reste valable.

7. CONCLUSION

L'étude effectuée ici sur le couplage pervaporation-estérification, en présence d'un catalyseur homogène nous amène aux conclusions suivantes :

La pervaporation a un effet positif sur le déplacement de l'équilibre de la réaction et permet d'obtenir une conversion quasi-complète des réactifs du mélange.

Grâce à l'utilisation de la membrane hydrophile GFT, à base de polyvinylalcool, et particulièrement sélective à l'eau (le pervaporat contient 100 % d'eau), nous avons pu bâtir un modèle mathématique décrivant la cinétique du couplage.

Ce modèle, basé sur la description, d'une part, de la cinétique de l'estérification et, d'autre part, de la cinétique de pervaporation, s'est avéré représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus.

Tout en vérifiant sa validité dans différentes conditions, nous avons utilisé ce modèle pour déterminer l'influence de différents paramètres (rapport surface de membrane sur volume de solution, concentration en catalyseur, rapport molaire initial, température) sur le comportement du système étudié dans un procédé pervaporation - estérification.

Finalement, ce travail nous a mené à trouver une valeur optimale pour chaque paramètre et à les classer par ordre d'efficacité suivant :

température > rapport molaire initial > rapport surface de membrane sur volume de la solution > concentration en catalyseur.

Cependant, il faut remarquer que cette dernière conclusion est issue d'un travail effectué sans tenir compte de l'économie du procédé car cette réaction d'estérification constitue seulement un exemple académique et nous n'avons pas de données technico-économiques sur la production de propionate de propyle. La classification obtenue pourrait également s'avérer complètement différente pour d'autres réactions à cause également de la sensibilité du modèle aux valeurs des paramètres.

Par ailleurs, différents problèmes se posent à l'issue de cette étude :

- une estérification à long terme de la membrane dont la couche active est constituée de poly(vinylalcool) -
- la récupération du catalyseur présent dans le milieu réactionnel.

Il est possible que l'utilisation d'un catalyseur hétérogène permette de surmonter simultanément ces deux difficultés : sa forme solide éviterait aux ions H^+ d'être en contact direct avec la membrane et faciliterait la récupération par simple filtration. Ce sera donc l'objet de l'étude qui va suivre.

BIBLIOGRAPHIE

1. R.H. Simmons
Esterification
Encyclopedia of Chemical Processing and Design, J. Mc Ketta, (1983) 381-402.
2. J.L. Rapin
The Betheniville pervaporation unit - The first large-scale production plant for the dehydration of ethanol
Proc. of 3th Intern. Conference on Perv. Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed, (1988) 364.
3. M. Berthelot, L. Péan de St Gilles
Ann. Chim. Phys., 66 (1862) 5.
4. C.E. Leyes
Esterification
Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk Othmer, 2nd Ed., (1965) 313.
5. R. Gref, Q.T. Nguyen, J. Néel
Concentration polarization effect in pervaporation of the two phases of a liquid-liquid system
Proc. of 4th Intern. Conference on Perv. Processes in the Chemical Industry, Bakish Ed, (1989) 495-509 .
6. W. Gudernatsch, Th. Menzel, H. Strathmann
6th Intern. Symp. on Synth. Membranes in Science and Technology, (1991) 201.
7. R. Gref
Etude de l'influence de la pervaporation sur la cinétique d'une réaction d'estérification
DEA de Génie des Procédés ENSIC, (1988).

CHAPITRE III

ESTERIFICATION

ASSISTEE PAR

LA PERVAPORATION

EN PRESENCE DE

RESINES ECHANGEUSES D'IONS

POUR ASSURER LA CATALYSE

<p style="text-align: center;">CHAPITRE III ESTERIFICATION ASSISTEE PAR LA PERVAPORATION EN PRESENCE DE RESINES ECHANGEUSES D'IONS POUR ASSURER LA CATALYSE</p>

1. GENERALITES

1.1 Intérêt de la catalyse par les résines échangeuses d'ions

L'utilisation de catalyseurs hétérogènes pour accélérer des réactions en phase liquide n'est pas une idée récente. Dès 1946, Sussman (1) montre que les résines échangeuses d'ions, portant des groupements acide fort, sont d'excellents catalyseurs des réactions d'estérification, transestérification, hydrolyse d'esters, formation et alcoolyse d'acétals, déshydratation d'alcools et inversion du sucrose.

L'intérêt pour ce type de catalyse n'a cessé de croître car elle offre de nombreux avantages sur la catalyse en phase homogène :

- la séparation du catalyseur et des produits peut se faire facilement par une simple décantation ou filtration.

- la réaction peut s'effectuer en continu par passage des réactifs sur un lit de résine
- l'équipement n'a plus besoin d'être particulièrement résistant à la corrosion
- une sélectivité particulière vis-à-vis des réactifs peut être obtenue dans certains cas.

Les deux derniers avantages peuvent s'expliquer par : (2).

i) des molécules qui, à cause d'encombrements stériques différents, ont plus ou moins facilement accès aux sites catalytiques situés à l'intérieur de la résine.

ou ii) des différences de sorption par la résine des réactifs.

1.2. Caractéristiques des différents types de résines échangeuses d'ions

Après avoir montré l'intérêt de l'utilisation des résines échangeuses d'ions en tant que catalyseur, il nous semble intéressant de faire quelques rappels à leur sujet.

Un échangeur d'ions est constitué d'une matrice inerte qui porte des groupements ioniques fixes (anions ou cations). La neutralité électrique de l'ensemble est assurée par des ions mobiles de signe opposé appelés contre-ions (respectivement cations ou anions).

Suivant la nature de l'ion fixé sur la matrice, le type de l'échangeur et ses utilisations seront différents :

- acide fort : groupement sulfonique SO_3^-
- acide faible : groupement carboxylique COO^-

Les contre-ions sont généralement : H^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} ...

- base forte : groupement ammonium quaternaire NH_4^+
- base faible : amine II ou III
- amphotère : groupements anioniques et cationiques présents en même temps.

La matrice, quant à elle, est édifiée en réseau tridimensionnel dont la cohésion en milieu liquide est assurée, soit par des liaisons covalentes intermoléculaires, soit par des interactions physico-chimiques. Les squelettes les plus répandus sont les suivants :

- polystyrène réticulé par le divinylbenzène (PS-DVB) : le plus courant
- poly(acrylate), poly(méthacrylate) ou poly(acrylonitrile) également réticulé par le divinylbenzène.
- copolymère de tetrafluoroéthylène et d'un vinyléther perfluoré (Nafion), non réticulé mais rendu insoluble par la présence de nombreux domaines cristallins.

Les échangeurs d'ions sont le plus souvent utilisés pour éliminer des ions contenus dans une solution. Par suite d'un équilibre qui s'établit entre l'échangeur et la solution, les ions présents dans la résine sont remplacés par ceux de la solution, et se retrouvent dans cette dernière.

La catalyse constitue la deuxième application importante des échangeurs d'ions. Suivant la réaction, la résine employée est sous une forme telle que le contre-ion présent joue le rôle du catalyseur. Ainsi, dans le cas de l'estérification, l'échangeur est un acide fort (groupe fixe : $-\text{SO}_3$) dont le contre-ion est H^+ .

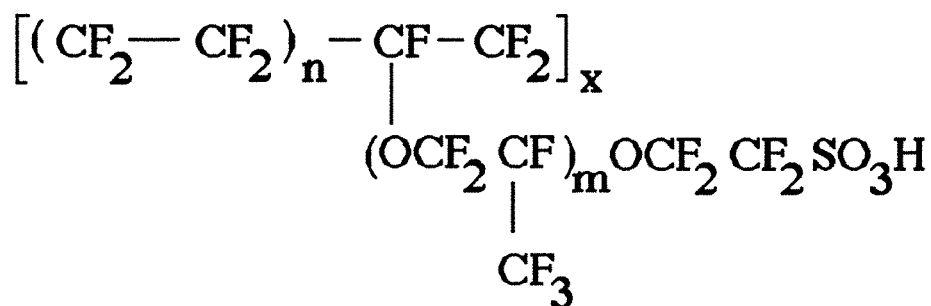
1.3 Nature des résines employées :

Dans notre étude, nous utilisons trois résines de type acide fort. Toutes portent des groupements $-\text{SO}_3^-$, neutralisés par l'ion H^+ . Seuls, les squelettes diffèrent comme vous pouvez le constater sur le tableau I.

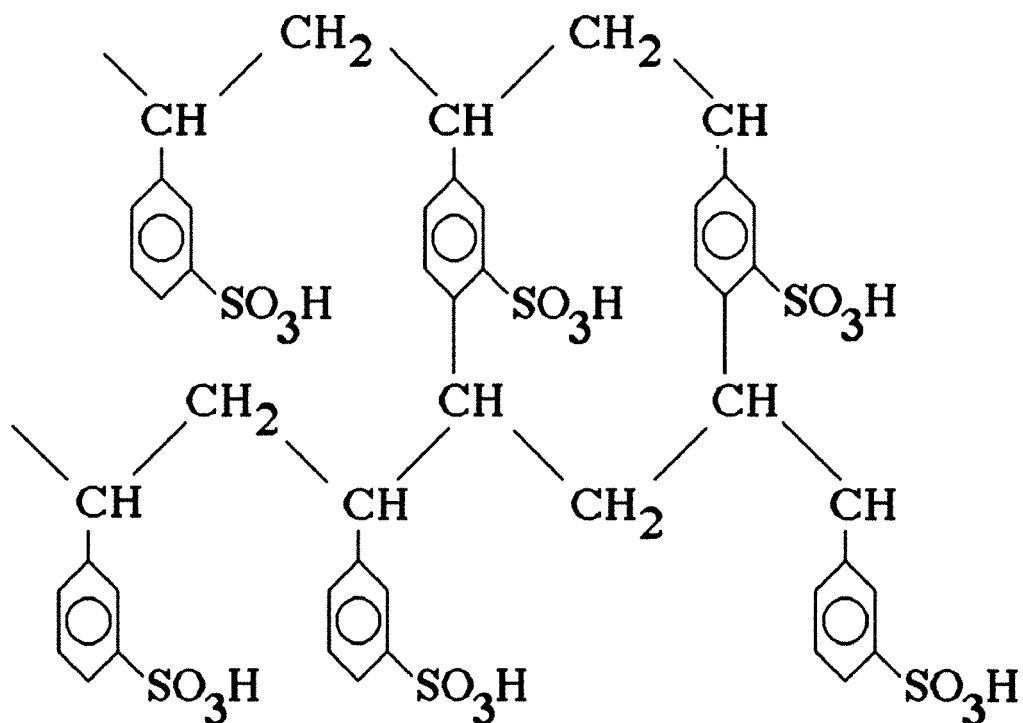
Les résines dont la matrice est constituée de PS réticulé par le DVB (A15, HGR) sont intéressantes dans la mesure où elles permettront une comparaison directe avec l'acide p-toluènesulfonique (catalyseur homogène). En effet, dans tous les cas, les groupements $-\text{SO}_3\text{H}$ sont portés par le noyau benzénique (Figure 1), leur acidité devrait donc être équivalente.



Acide p-Toluènesulfonique



Résine sulfonique possédant une matrice perfluorée (Nafion NR50)



Résine sulfonique possédant une matrice PS - DVB

Figure 1 : Squelette des catalyseurs employés

Par ailleurs, ces deux résines (A15 et DVB) se distinguent par la structure de leur squelette : l'un est de type gel alors que l'autre est macroporeux, et par leur taux de réticulation : respectivement 10 % et 20 %. La taille de maille des échangeurs est donc complètement différente (Figure 2).

En effet, une augmentation du taux de réticulation, c'est-à-dire du pourcentage de divinylbenzène, entraîne une rigidité plus importante de la matrice donc un gonflement plus faible de la résine dans les solvants. L'apparition de pores étant provoquée par cette dilatation du matériau, leur taille va diminuer en conséquence. Les sites actifs (-SO₃H) deviennent alors moins accessibles aux réactifs. Par contre, la présence de macropores dans le matériau solide favorise le libre passage des molécules (diffusion non gênée) et augmente la surface active de l'échangeur.

Une comparaison du comportement de ces deux résines devrait donc nous indiquer l'influence de la diffusion interne sur l'activité catalytique dans le cas de notre réaction.

Remarque : La structure macroporeuse d'une résine s'obtient en ajoutant un composé inerte au mélange styrène-divinylbenzène. Lorsque la copolymérisation est terminée, celui-ci, inséré dans la matrice, est éliminé par évaporation ou par extraction, donnant ainsi naissance aux macropores.

Nom résine	Type	Squelette	Groupe- ment porté	Capacité d'échange (10 ⁻³ eq H ⁺ /g résine sèche)	Surface d'échange
Dowex HGR	Gel	PS-DVB 10 % réticulation	-SO ₃ H	4,76	
Amberlyst 15	Macroporeuse	PS-DVB ≈ 20 % réticulation	-SO ₃ H	4,8	45 m ² .g ⁻¹
Nafion NR 50	Gel	Matrice fluorocarbonée non réticulée	-SO ₃ H	0,91	≈ 0,8 m ² .g ⁻¹

Tableau I : Nature des résines échangeuses d'ions utilisées en tant que catalyseur.

De plus, l'utilisation d'une résine à matrice fluorocarbonée devrait nous donner un point de repère supplémentaire. Cet échangeur est qualifié de catalyseur super acide (3) car le groupement -SO₃H se trouve sur un carbone qui porte en même temps deux fluorures. Etant donné l'électronégativité de l'atome de fluor, l'acidité du groupement -SO₃H s'en trouve renforcée : (sur l'échelle de Hammett : H₀ = -11, valeur nettement inférieure à celle trouvée pour la résine Amberlyst 15 : H₀ = -2,16) (3). Cela aura-t-il une influence sur l'activité catalytique ?

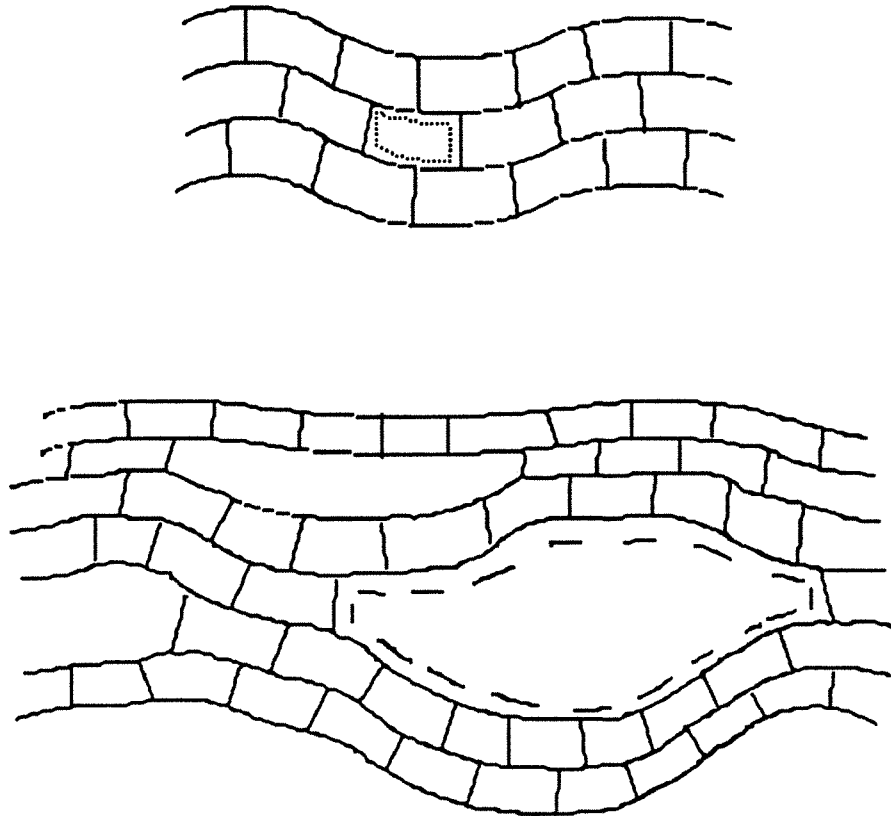


Figure 2 : Taille schématique des mailles des échangeurs d'ions suivant la structure du squelette:

..... : Echangeur de type gel (5-20 Å)

— — — : Echangeur de type macroporeux (60-300 Å)

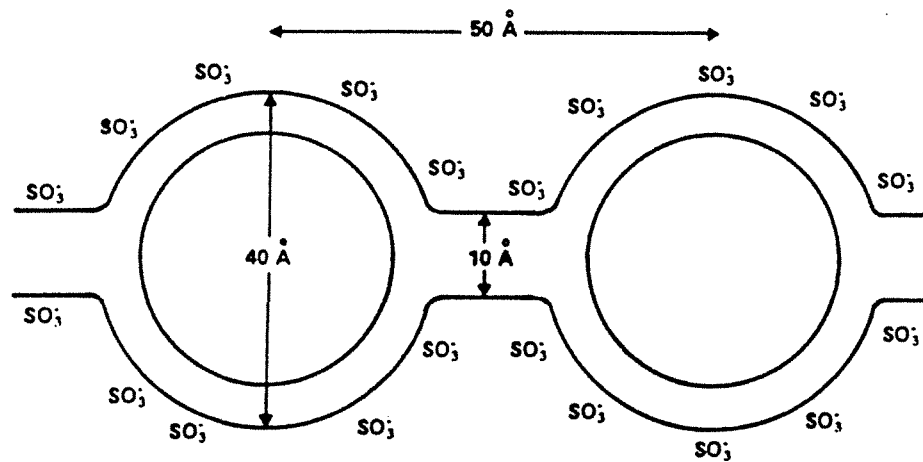


Figure 3 : Représentation schématique des clusters ioniques au sein du polymère sulfonique perfluoré (Nafion NR50) selon le modèle de Gierke (4).

La structure de cette résine, elle-même, diffère de celle des échangeurs à squelette PS-DVB. En effet, la matrice est de type gel mais, lorsque la résine est gonflée, les groupements $-SO_3H$, au lieu d'être uniformément répartis, se regroupent en microdomaines d'environ 40 Å de diamètre reliés entre eux par des canaux d'environ 10 Å de diamètre ; cette structure ionique poreuse étant plongée dans une matrice fluorocarbonée (Figure 3). (4).

~ • ~

Dans cette partie, notre but sera donc de mettre en évidence les avantages ou inconvénients de l'utilisation des résines échangeuses d'ions pour catalyser l'estérification lorsque celle-ci est couplée à la pervaporation.

Pour cela, nous effectuerons une comparaison entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. En conséquence, les expériences réalisées au cours de cette étude seront encore réalisées dans des réacteurs fermés. Le détail du travail expérimental est exposé dans le chapitre intitulé : " Partie expérimentale " .

Par ailleurs, grâce aux différentes résines utilisées, nous tenterons d'élucider l'importance de la nature du catalyseur hétérogène ; nous nous pencherons donc plus particulièrement sur l'influence de la structure et de la nature chimique de la matrice.

2. ESTERIFICATION SANS PERVAPORATION

Afin de mieux comprendre le mécanisme de la catalyse par les résines échangeuses d'ions, une étude de l'estérification sans pervaporation s'impose. Les expériences sont réalisées dans un réacteur thermostaté. Dans le cas de la résine Nafion à squelette fluorocarboné, la très bonne résistance mécanique des grains de résine autorise l'utilisation d'un barreau magnétique pour assurer l'agitation du mélange. A l'inverse, les grains de résine à squelette PS-DVB sont relativement friables, l'agitation est donc effectuée en fixant le réacteur sur un plateau animé d'un mouvement orbital et de va-et-vient.

Le réacteur ainsi que le mode opératoire sont décrits en détail à la fin de ce mémoire dans le chapitre intitulé "Partie expérimentale".

2.1. Comportement des résines en présence du milieu réactionnel

Quelle que soit la résine employée, les conversions en ester et en eau évoluent avec le temps de manière similaire.

La figure 4 montre les résultats obtenus lorsque la catalyse est effectuée avec la résine macroporeuse Amberlyst 15. Les productions d'eau et d'ester sont présentées sous forme de rapport molaire, $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$, $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$: rapport entre le nombre de moles (ester ou eau) présentes dans le mélange à l'instant t et le nombre initial de moles d'acide.

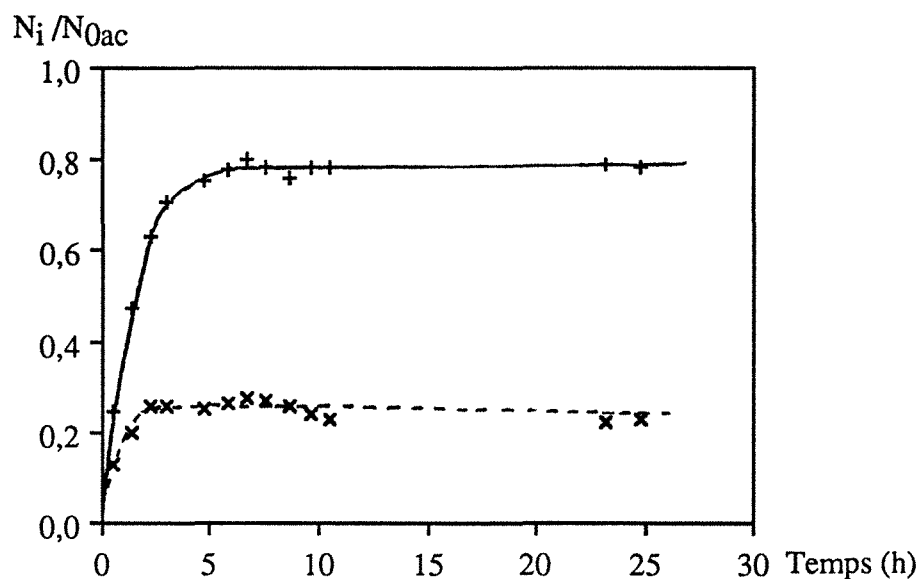


Figure 4 : Estérification sans pervaporation catalysée par la résine macroporeuse A15

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: n-Propanol - Acide Propionique

Cat. : 0.9 eq H⁺/l ; T = 50°C

—, + : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - , x : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

L'évolution de la conversion du propionate de propyle avec le temps est tout à fait similaire à l'évolution obtenue dans le cas de la catalyse homogène : progression rapide en début de réaction, puis atteinte d'une position d'équilibre qui, ici, correspond à un taux de conversion d'environ 0.78. La production d'ester apparaît donc conforme aux résultats attendus lors d'une réaction d'estérification.

Pour sa part, l'évolution de l'apparition de l'eau dans le mélange réactionnel est totalement surprenante : la quantité d'eau qui s'accumule dans le milieu est nettement plus faible que la quantité d'ester (séparation des courbes de conversion). Pourtant, la variation au cours du temps de l'eau présente est sensiblement complémentaire de celle de l'ester : croissance rapide en début de réaction et atteinte d'un palier correspondant à un taux de conversion nettement moins élevé (0.23) que celui obtenu avec l'ester (0.78).

Etant donné que l'estérification d'un alcool par un acide carboxylique, quel que soit le nombre de groupes fonctionnels estérifiables sur chacun d'eux, donne lieu à la formation d'un nombre de moles d'eau au moins égal au nombre de moles d'ester, la plus faible quantité d'eau qui apparaît ici ne peut être due qu'à une disparition postérieure à sa production. Des pertes par évaporation ne peuvent expliquer ce phénomène car les expériences sont effectuées dans un réacteur hermétiquement clos ; celui-ci a d'ailleurs été employé lors de l'étude de catalyse homogène et aucun fait similaire n'a été observé. Finalement, la seule hypothèse vraisemblable pour expliquer la trop faible quantité d'eau obtenue dans le milieu réactionnel apparaît être l'absorption, par la résine échangeuse d'ions, d'une partie de l'eau formée au cours de l'estérification.

En effet, une résine échangeuse d'ions en contact avec un mélange de solvants aura tendance à absorber préférentiellement le composé le plus polaire (5).

Ici, le milieu réactionnel est composé d'acide propionique, de n-propanol, de propionate de propyle et d'eau. L'eau et l'alcool et, dans une moindre mesure, l'acide propionique sont les composés les plus polaires, ils seront donc préférentiellement absorbés. Helfferich (5) mentionne, d'ailleurs, que la résine ne fait pratiquement pas de distinction entre l'eau et le méthanol ou l'éthanol, car les moments dipolaires de ces substances sont équivalents. En ce qui concerne l'absorption préférentielle des composés, les mesures directes de sorption n'ont pas été envisagées car l'obtention de résultats réellement significatifs est conditionnée par l'élimination du liquide interstitiel qu'il est extrêmement difficile de reproduire, car la résine se présente sous la forme de grains de petite taille. Cependant, nous avons observé qu'en début de réaction, en absence d'eau, l'alcool est absorbé préférentiellement. Par la suite, avec la production d'eau, ce phénomène s'atténue. D'ailleurs, le tableau II le met tout à fait en évidence : en début de réaction, le rapport du nombre de moles d'acide au nombre de moles d'alcool présentes en solution, $\frac{N_{ac}}{N_{alc}}$, est nettement inférieur à 1; le mélange initial étant équimolaire, ce rapport devrait rester égal à 1. Après 1h30 de réaction, cette différence disparaît.

Cette évolution de l'absorption d'alcool par la résine s'explique de la manière suivante :

Les groupements $-SO_3H$ portés par le squelette sont les responsables de l'absorption des solvants polaires par l'échangeur d'ions. En effet, étant donné sa nature ionique, ce groupement a une forte tendance à se solvater lorsqu'il se trouve en présence de composés polaires.

En début d'estérification, l'eau est absente du milieu réactionnel, les groupements $-SO_3H$ s'entourent donc essentiellement de molécules de n-propanol. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, les molécules d'eau produites entrent en compétition avec les molécules d'alcool. D'après Helfferich (5), la résine fait peu de différences entre ces deux composés, mais ici un phénomène supplémentaire doit être pris en compte : la catalyse est assurée par les groupements $-SO_3H$. La formation d'une molécule d'ester engendre donc la disparition d'une molécule

d'alcool qui se trouvait dans la proximité immédiate du $-SO_3H$ et son remplacement par une molécule d'eau qui est alors captée par ce groupement. L'alcool se trouve alors de moins en moins présent dans les chaînes de solvation et le décalage de conversion avec l'acide observé en début de réaction disparaît. Par la suite, afin d'éviter cette erreur en début de réaction, nous avons décidé d'exprimer les taux de conversion par rapport à l'acide.

t	$\frac{N_{ac}}{N_{alc}}$
0	1
26'	0,8
1h18	0,8
2h13	0,9
3h01	1
4h39	1
5h47	1
7h31	1

Tableau II : Evolution au cours du temps du rapport du nombre de moles d'acide au nombre de moles d'alcool présents dans la solution.

Mélange initial équimolaire n-propanol - acide propionique.

Catalyseur : résine macroporeuse Amberlyst 15 : 0.9 eqH⁺ / l.

T = 50°C. Erreur sur les rapports $\frac{N_{ac}}{N_{alc}}$: ± 0.02

Cependant, il est nécessaire de remarquer que l'absorption plus spécifique de l'eau par la résine a une forte influence sur la réaction d'estérification. La manifestation la plus évidente se situe dans le déplacement de l'équilibre réactionnel vers des taux de conversion plus élevés. Ici, le taux de conversion à l'équilibre est de 0,78, alors que la valeur observée avec l'acide p-toluènesulfonique pour catalyseur était de 0,68. Une amélioration de presque 15 % est apportée. A ce sujet, G.F. Vesley (6) mentionnait en 1970, la possibilité d'atteindre une estérification complète, à condition d'utiliser une quantité suffisante de résine échangeuse d'ions.

La deuxième conséquence notable de l'absorption d'eau par la résine est d'ordre cinétique : la présence d'eau sous forme de chaînes de solvation autour du groupement $-SO_3H$ modifie la composition locale au niveau du site catalytique. La loi de vitesse en est certainement affectée.

De nombreux auteurs (7, 8, 9), qui ont étudié la cinétique de l'estérification catalysée par les résines, ont d'ailleurs pris en compte ce phénomène en considérant qu'il existait une compétition d'adsorption entre l'eau et l'acide sur tous ou une partie des sites catalytiques.

2.2. Influence de la structure de la résine sur l'estérification

2.2.1. Résines séchées sous vide

De manière à travailler dans des conditions reproductibles, et étant donné la nature fortement hygroscopique des résines, celles-ci sont séchées sous vide avant chaque utilisation. Les conditions de ce séchage sont décrites en détail dans le chapitre : "Partie expérimentale".

La figure 5 présente les courbes type de conversion obtenues avec les trois résines préparées de la sorte.

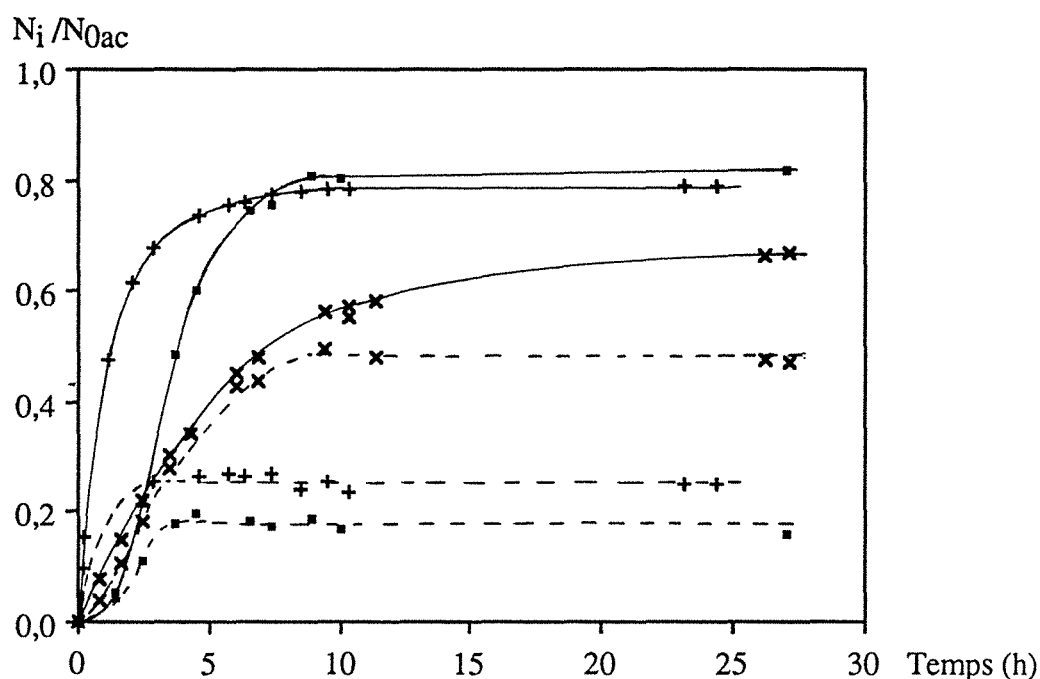


Figure 5 : Influence de la structure de la résine sur l'estérification

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^\circ\text{C}$

\square : Rés. gel PS-DVB (HGR) 0.9 eq H^+ / l } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 $+$: Rés. macrop. PS-DVB (A 15) 0.9 eq H^+ / l }
 \times : Rés. gel perfluorée (NR50) 0.09 eq H^+ / l }

Dans tous les cas, nous observons bien l'absorption d'une partie de l'eau formée par la résine. Néanmoins, en début de réaction, des différences notables d'évolution des conversions se produisent suivant la nature de l'échangeur utilisé : avec les résines HGR et NR50, les courbes présentent toutes un point d'inflexion qui traduit l'existence d'une période d'induction préalable à une efficacité catalytique maximale. La résine A15, quant à elle, ne présente rien de semblable puisque les courbes de conversion obtenues démarrent parallèlement à l'axe des ordonnées. Ces

différences de comportement s'expliquent sans ambiguïté si l'on considère la morphologie du squelette de ces échangeurs d'ions.

Les résines HGR et NR50 sont toutes deux de type gel, avec une structure dense. Lorsque le liquide est mis au contact de grains de résine, les molécules de réactifs, avant d'atteindre tous les sites actifs, doivent diffuser à l'intérieur du polymère. Celui-ci se gonfle au fur et à mesure et facilite ainsi les échanges des molécules entre la solution externe et la phase résine gonflée. La période d'induction correspond donc à l'utilisation progressive des sites actifs, de la surface vers l'intérieur des grains ; lorsque toute la résine est gonflée, les groupements $-SO_3H$ sont alors utilisés au maximum.

Par ailleurs, les absorptions différentes d'eau par les résines gel, HGR et NR50, constatées sur la figure 5 sont dues à des quantités différentes de groupements $-SO_3H$ présents dans le mélange : la résine HGR fournit environ 10 fois moins de site catalytiques.

En ce qui concerne la résine A15, sa nature macroporeuse facilite, dès les premiers instants, la diffusion des réactifs à l'intérieur des grains. Ceux-ci sont alors en contact pratiquement immédiatement avec les sites actifs : le gonflement préalable devient ainsi inutile. Quoiqu'il en soit, le taux de réticulation étant particulièrement élevé (20 % DVB), le polymère ne peut gonfler que faiblement. La présence de macropores apparaît donc ici comme un facteur déterminant dans les premiers instants de la réaction.

2.2.2. Conditionnement des résines dans l'alcool

Afin de vérifier la validité de l'explication précédente concernant la période d'induction, les expériences ont été reproduites en conditionnant, avant la réaction, les résines de type gel dans le n-propanol (pour plus de précisions, se reporter à la partie expérimentale). Nous avons choisi ce réactif plutôt que l'acide à cause de sa meilleure capacité à gonfler le polymère, comme nous l'avons expliqué précédemment.

La figure 6 permet de comparer les évolutions de la conversion en ester obtenues suivant le conditionnement de la résine NR50. Lorsque la résine a été préalablement gonflée dans l'alcool, la période d'induction disparaît, et les sites actifs sont utilisés au maximum dès les instants initiaux. L'équilibre est alors atteint plus tôt, mais sa position n'est pas modifiée. Il en est de même pour la résine HGR (figure 7). De plus, nous pouvons remarquer que la période d'induction terminée, les courbes d'apparition d'eau dans le mélange réactionnel sont confondues.

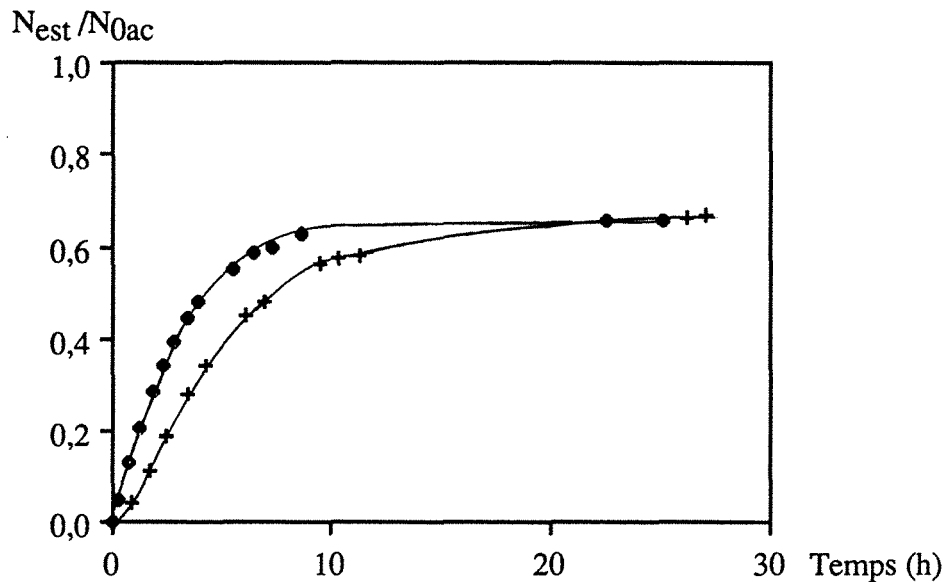


Figure 6 : Influence de la nature du conditionnement de la résine Nafion NR50 sur l'estérification

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^{\circ}\text{C}$

Cat. : $0,09 \text{ eq H}^+ / \text{l}$

+ : Conditionnement sous vide

● : Conditionnement dans le *n*-Propanol

Il apparaît alors que le gonflement des résines, s'il n'a aucune influence sur la position de l'équilibre, c'est-à-dire sur la thermodynamique de la réaction, joue, en revanche, un rôle non négligeable sur la cinétique. Avec la quasi-superposition des courbes de conversion en ester obtenues avec la résine macroporeuse et la résine HGR conditionnée dans l'alcool, l'importance du gonflement du catalyseur est confirmée (Figure 7). De plus, ce comportement identique vis-à-vis de l'estérification obtenu avec les deux résines utilisées dans ces conditions, révèle que:

- la limite diffusionnelle interne est négligeable, c'est-à-dire que la réaction est plus lente que la diffusion interne.
- le gonflement du réseau polymère constitue l'étape lente qui contrôle le cinétique de réaction.
- la cinétique et la thermodynamique du gonflement dépendent largement de la structure de la résine.

Dans ces conditions, la différence d'absorption d'eau par les résines peut paraître surprenante. En effet, malgré une capacité d'échange légèrement plus faible, la résine HGR retient plus d'eau que la résine A15 (courbe de conversion en eau pour HGR située sous la courbe obtenue avec A15) et augmente de ce fait légèrement la conversion à l'équilibre.

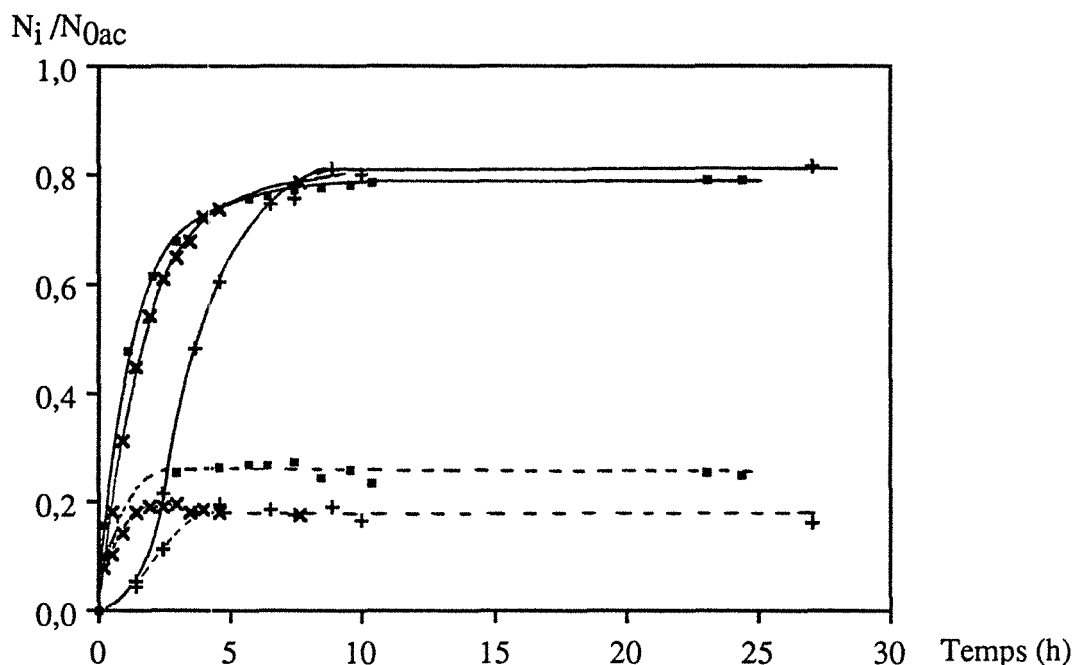


Figure 7: Influence du conditionnement des résines à base de PS-DVB sur l'estérification. Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^\circ\text{C}$
 — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

\square : Amberlyst 15 conditionnée sous vide ; $0.9 \text{ eq H}^+/\text{l}$

$+$: Dowex HGR conditionnée sous vide ; $0.89 \text{ eq H}^+/\text{l}$

\times : Dowex HGR conditionnée dans le n-Propanol ; $0.89 \text{ eq H}^+/\text{l}$

L'explication de cet écart réside dans la structure de la matrice des résines. Comme nous l'avons mentionné précédemment, le taux de réticulation des résines à matrice PS-DVB joue un rôle considérable sur les possibilités d'extension du polymère. La résine HGR contient 10 % de DVB que nous pouvons comparer au 20 % de la résine A15, cette dernière a alors une structure beaucoup plus rigide et ne peut pratiquement pas gonfler.

A l'inverse, la résine HGR a une capacité d'extension de son squelette nettement plus importante et l'eau, composé préférentiellement absorbé, peut y rester en quantité plus importante.

~ . ~

De toutes ces observations, nous pouvons donc conclure que la structure du squelette des résines joue un rôle déterminant sur la cinétique de la réaction d'estérification : lorsque la résine est de type gel (HGR ou NR50), le gonflement des grains de résines est l'étape limitante. Cependant, cet inconvénient peut être évité sans difficulté en conditionnant au préalable l'échangeur d'ions dans l'alcool ou en utilisant une résine macroporeuse. Dans ce cas, la

présence de pores de grandes tailles permet une diffusion extrêmement rapide des réactifs dans le corps du polymère.

2.3. Détermination de l'étape qui contrôle la cinétique globale d'estérification

Pour qu'une réaction en phase liquide s'effectue au contact d'un catalyseur hétérogène, plusieurs étapes doivent être franchies par les réactifs et les produits (2) :

- diffusion des réactifs et produits à travers le film liquide qui adhère à la paroi des grains de résine et dans lequel apparait un gradient de concentration, c'est-à-dire, diffusion à travers la couche limite lorsqu'un phénomène de concentration de polarisation se produit.

- diffusion des réactifs et produits à l'intérieur de l'échangeur
 - réaction chimique au niveau des sites actifs portés par le squelette.
- Ces trois phénomènes peuvent affecter la vitesse globale de réaction.

Le détail des trois situations extrêmes détaillées ci-dessous doit nous permettre de mieux comprendre l'importance de chacune de ces étapes:

- Si la diffusion dans la couche limite est plus lente que la réaction chimique, le transfert de matière au sein de cette couche deviendra alors l'étape limitante.

- Au contraire, si l'estérification se fait plus lentement que le passage des molécules à travers la couche limite et si la diffusion à l'intérieur des particules du catalyseur est suffisamment rapide, un équilibre de sorption par la résine parvient à s'établir et à se maintenir : la réaction chimique au sein des grains de l'échangeur contrôle alors la cinétique globale.

- Dans le cas où la diffusion interne est beaucoup plus lente que la réaction chimique, les molécules réagissent avant de pouvoir migrer à l'intérieur de la résine, seule une fine couche à la périphérie des grains est accessible à la catalyse : la cinétique globale est contrôlée à la fois par la réaction chimique en surface et la diffusion à travers le film liquide, quelles que soient leurs vitesses relatives.

Les situations intermédiaires se produisent lorsque les vitesses de chacune de ces étapes sont comparables.

Nous allons donc essayer maintenant de déterminer dans quelle situation nous nous trouvons pour chaque résine.

2.3.1. Influence de la vitesse d'agitation

Sachant que l'épaisseur de la couche diffusionnelle, ou couche limite, autour des grains de catalyseur est contrôlée par les turbulences dans le liquide, nous nous assurons donc qu'une

augmentation de la vitesse d'agitation ne provoque aucune amélioration de la vitesse de conversion.

La figure 8 présente les résultats obtenus pour l'estérification de l'isopropanol par l'acide propionique catalysée par les résines HGR ou A15. Les courbes de conversion obtenues en faisant varier la vitesse d'agitation sont parfaitement confondues quelle que soit la résine employée, la cinétique de la réaction n'est donc pas contrôlée par une couche diffusionnelle autour des grains de résine.

Bien que la vitesse d'estérification du n-propanol par l'acide propionique soit plus élevée que celle du système : i-propanol - acide propionique, elle reste faible par rapport au processus d'homogénéisation par diffusion et, l'agitation qui est assurée dans ce cas par un mouvement, à la fois, de rotation et de va-et-vient du réacteur, permet de limiter l'épaisseur de la couche diffusionnelle, car les grains de résine jouent eux-même alors le rôle d'agitateur. La cinétique du procédé n'est donc pas contrôlée par la couche diffusionnelle autour des grains de catalyseur.

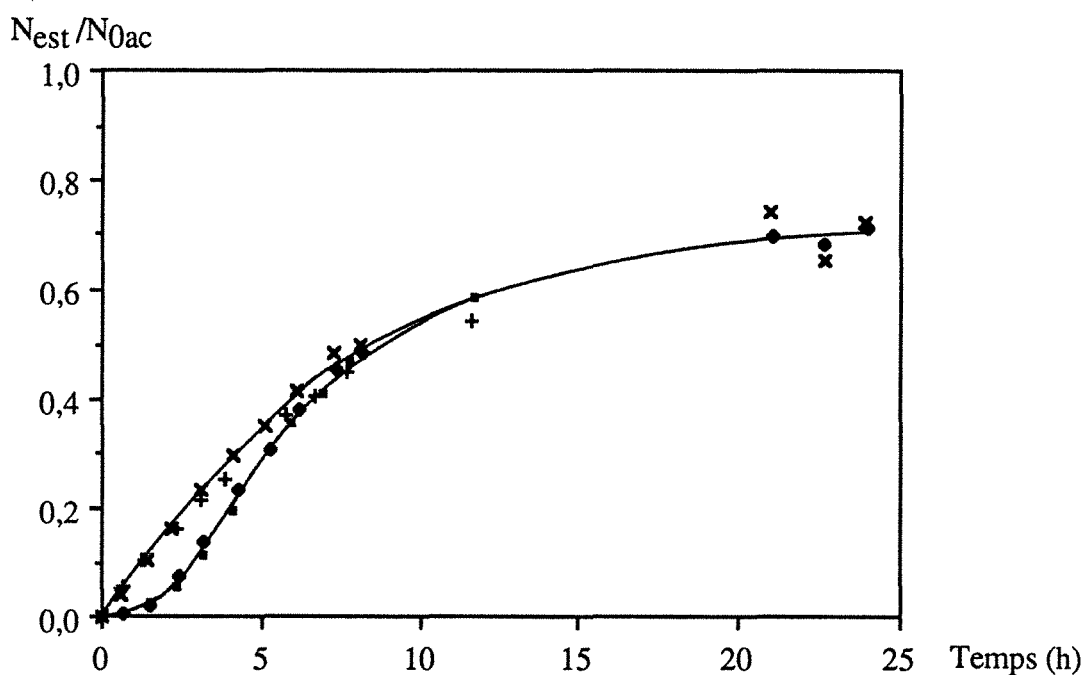


Figure 8 : Influence de la vitesse d'agitation sur l'estérification

Variation avec le temps de la quantité molaire en ester rapportée au nombre initial de moles d'acide, N_{est}/N_{0ac} .

Mélange initial équimolaire : Isopropanol - Ac. Propionique ; $T = 56^{\circ}\text{C}$

+	: Vitesse 1	} Amberlyst 15 ; 0.9 eq H^+ /l
x	: Vitesse 2	
■	: Vitesse 1	} Dowex HGR ; 0.9 eq H^+ /l
●	: Vitesse 2	

2.3.2. Influence de la taille des grains de résine

Lorsque la diffusion à l'intérieur de l'échangeur limite la cinétique globale, la vitesse de conversion dépend de la taille des grains de résines.

2.3.2.1 Résine macroporeuse A15

La parfaite superposition des courbes de conversion (figure 9) obtenues lorsque le diamètre des grains de catalyseur passe d'une valeur inférieure à 0,4 mm, à une valeur supérieure à 0,63 mm, est une preuve incontestable que la diffusion interne est élevée et n'influence pas la cinétique globale.

En tenant compte également de la faible résistance diffusionnelle externe, nous pouvons conclure que la cinétique de la réaction à l'intérieur des grains de catalyseur contrôle la cinétique globale.

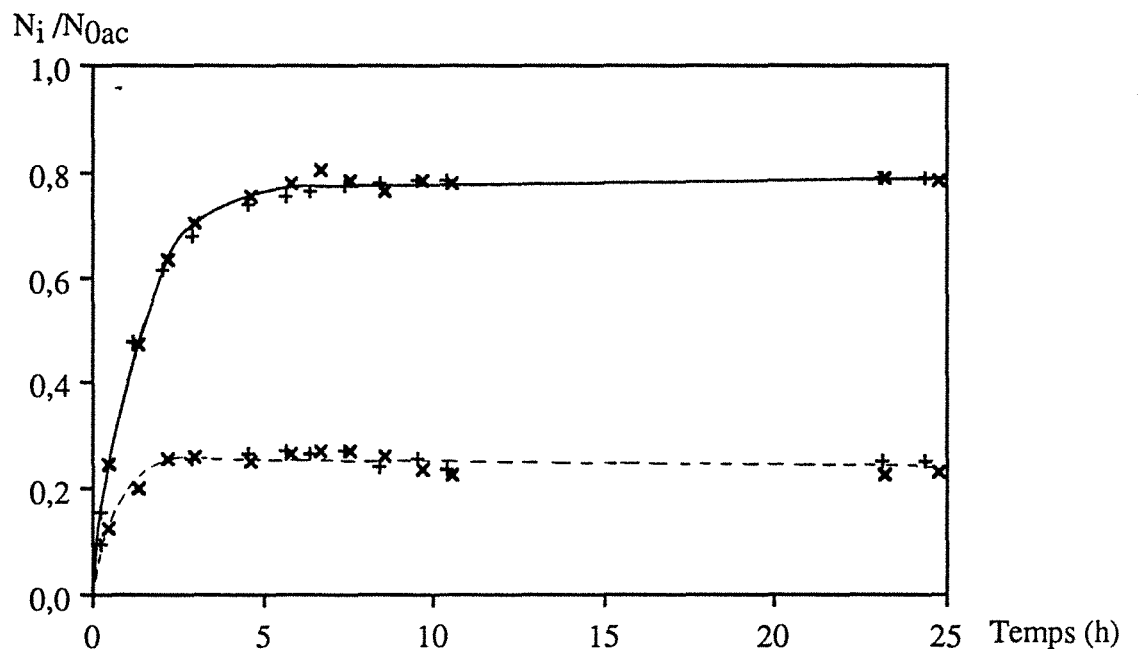


Figure 9 : Influence de la taille des grains de résine Amberlyst 15 sur l'estérification

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique

Cat. : 0.9 eq H^+ / l ; $T = 50^\circ C$

+ : $\phi \geq 0.63$ mm } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; --- : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 x : $\phi \leq 0.4$ mm }

2.3.2.2. Résine Gel HGR

Avec cette résine, quel que soit le type de conditionnement (seulement sous vide ou dans l'alcool), la réaction se fait moins rapidement lorsque la taille de la résine augmente (figure 10).

Ce phénomène est plus marqué encore lorsque la résine a seulement été séchée sous vide. En effet, dans ce cas, la période d'induction observée lorsque le diamètre des particules est supérieur à 0,63 mm disparaît totalement avec un diamètre des grains inférieur à 0,4 mm.

Nous pouvons donc conclure que la diffusion interne comme la cinétique de gonflement est un facteur prépondérant dans le contrôle de la cinétique globale dans le cas de la résine gel.

L'évolution plus rapide de la conversion observée lorsque la résine de diamètre inférieur à 0,4 mm est conditionnée au préalable dans l'alcool, est en accord avec nos interprétations fondées sur l'effet retardateur du gonflement de la résine. Plus les particules de résines sont grosses, plus l'effet est important.

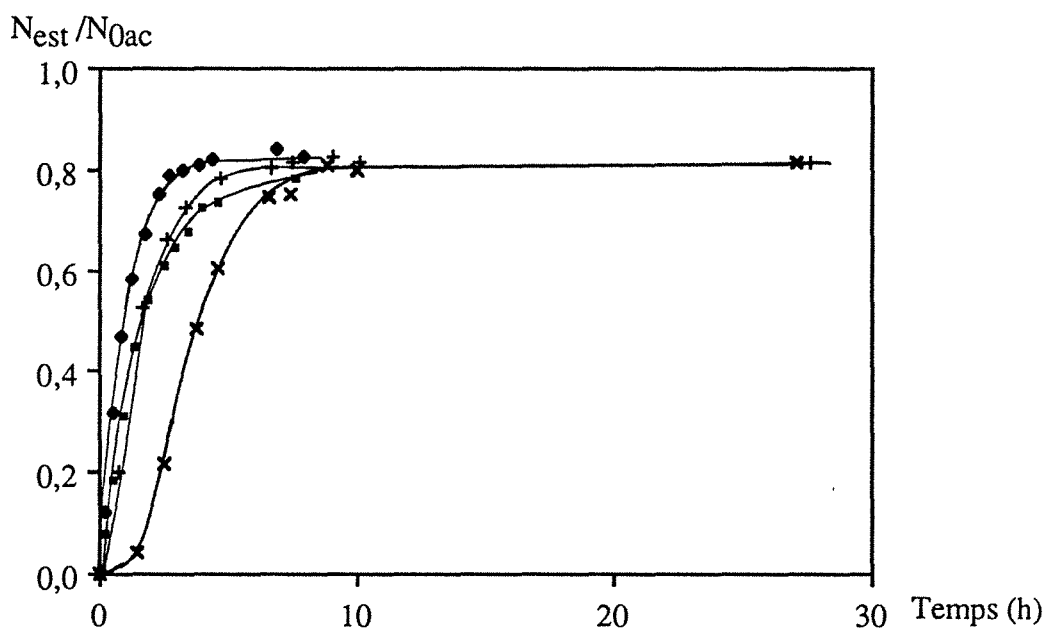


Figure 10 : Influence sur l'estérification de la taille et du conditionnement de la résine Dowex HGR.

Variation avec le temps de la quantité molaire en ester rapportée au nombre initial de moles d'acide, N_{est}/N_{0ac} .

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique

Cat. : 0.9 eq H^+/l ; $T = 50^\circ C$

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------|
| \times : Conditionnée sous vide | } $\phi > 0.63$ mm |
| \square : Conditionnée dans le n-Propanol | |
| $+$: Conditionnée sous vide | } $\phi < 0.4$ mm |
| \bullet : Conditionnée dans le n-Propanol | |

~ . ~

A la suite de ces observations, nous avons décidé de ne pas continuer plus avant cette étude avec la résine HGR. En effet, ce travail ne consiste pas en une "simple" étude de cinétique d'estérification catalysée par une résine, mais en la détermination des avantages et inconvénients liés à l'utilisation de catalyseurs hétérogènes dans un procédé où l'estérification est couplée à la pervaporation.

La résine Amberlyst 15 donne des résultats similaires, voire meilleurs, suivant le conditionnement de l'échangeur HGR, fait preuve d'une efficacité maximale dès le début de la réaction et la cinétique globale n'est pas sous contrôle diffusionnel. De plus, la tenue mécanique de la résine A15 est meilleure que celle de HGR. Cette dernière a en effet tendance à s'effriter lorsqu'elle est plongée à la sortie immédiate de l'étuve à vide dans le mélange ou dans l'alcool.

Dans la suite, la seule résine à matrice PS-DVB employée sera l'échangeur Amberlyst 15.

2.3.2.3. Résine NR50

N'ayant que quelques grammes de résine, tous de la même taille, aucune étude sur la nature de l'étape limitant la cinétique globale n'a pu être effectuée.

2.4. Influence de la "concentration en résine"

2.4.1. Résine macroporeuse A15

Une augmentation de la quantité de résine dans un mélange à volume constant, c'est-à-dire une augmentation du nombre de sites catalytiques, conduit, comme prévu, à une augmentation de la vitesse de réaction ainsi que nous pouvons le constater avec l'évolution de la quantité d'ester produite au cours du temps (figure 11).

L'accroissement de la quantité de résine dans le milieu réactionnel a une deuxième conséquence importante : une diminution de la quantité d'eau qui apparaît dans le liquide (Figure 11). Ce phénomène s'explique aisément si l'on considère que l'augmentation de la quantité de catalyseur correspond à une augmentation de la concentration des groupements $-SO_3H$. Ces derniers étant les responsables des phénomènes de sorption d'eau, leur présence en plus grand nombre s'accompagne donc d'une absorption d'eau plus importante. Cependant, il faut remarquer que la rétention plus importante d'eau par la résine ne devient réellement visible que lorsque la réaction se rapproche de l'équilibre c'est-à-dire, lorsque la vitesse d'estérification commence à diminuer du fait de la consommation des réactifs (alcool et acide) et de l'importance

croissante de l'hydrolyse. En début de réaction, la croissance plus forte des courbes représentant l'eau dans le mélange, avec une quantité plus importante de résine, révèle une vitesse de formation d'eau plus élevée que la vitesse de rétention par la résine malgré une capacité d'absorption plus forte. Si l'on considère que la quantité d'eau accumulée dans la résine est aussi fonction de la concentration en eau dans le mélange, c'est-à-dire qu'il existe un partage de l'eau entre le milieu et la résine, il apparaît normal, qu'en début de réaction où la concentration en eau est faible, l'absorption soit, du même coup, limitée.

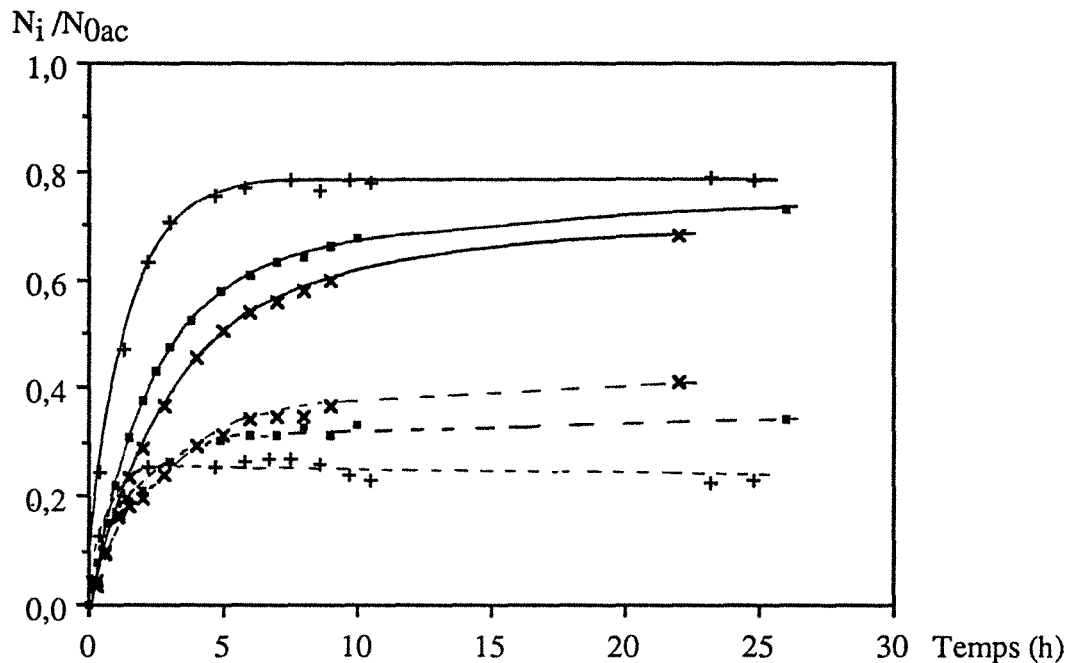


Figure 11 : Influence sur l'estérification de la concentration en sites catalytiques fournis par la résine Amberlyst 15

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^{\circ}\text{C}$

+ : 0.9 eq H^+/l
 ■ : 0.48 eq H^+/l
 × : 0.35 eq H^+/l } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

La rétention d'eau par la résine se répercute alors sur la position de l'équilibre qui se déplace vers les taux de conversion plus élevés. Ainsi, sans doubler tout-à-fait la concentration des sites catalytiques dans le milieu réactionnel, la conversion à l'équilibre passe de 0,73 à 0,79, soit une amélioration d'environ 8 %.

Ces observations montrent, ainsi, que l'idée mentionnée par Vesley et Stenberg (6) d'utiliser les résines échangeuses d'ions à la fois en tant que catalyseur et déshydratant pour obtenir une conversion complète de l'estérification est bien une réalité. Quoiqu'il en soit, notre but n'est pas de déplacer l'équilibre en utilisant les résines mais la pervaporation.

2.4.2. Résine gel NR50

L'influence de la concentration en résine NR50 sur la réaction d'estérification est tout à fait équivalente à ce que nous avons observé avec la résine A15 : une augmentation de la quantité de catalyseur provoque une réaction plus rapide, et s'accompagne, ici encore, d'une amélioration de la conversion par suite de l'absorption d'eau en plus grandes quantités (Figure 12). Cependant, cette amélioration apparaît beaucoup plus faible car la différence de concentration en sites actifs est peu importante.

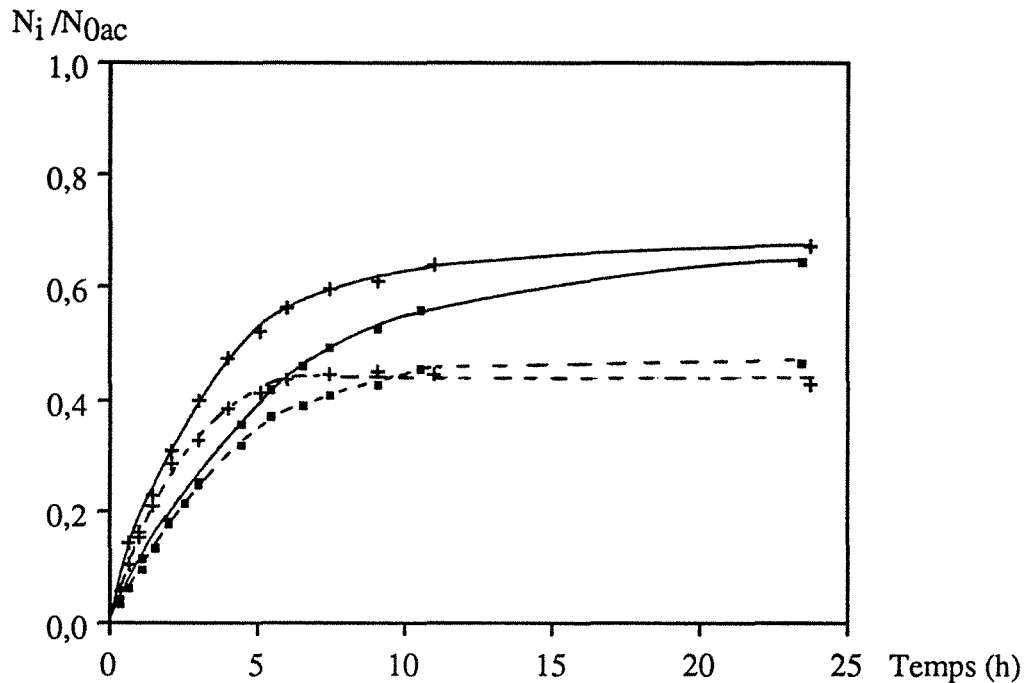


Figure 12 : Influence sur l'estérification de la concentration en sites catalytiques fournis par la résine Nafion NR50

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^{\circ}\text{C}$
 + : 0.11 eq H^+/l } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : 0.09 eq H^+/l }

2.5. Influence de la température

2.5.1. Résine A15

Comme prévu, une température plus élevée favorise une conversion plus rapide des réactifs (Figure 13). La position de l'équilibre apparaît peu affectée par ce changement. La quantité finale d'eau absorbée par la résine est, elle aussi, quasiment la même quelle que soit la température.

Cette faible variation de la quantité d'eau absorbée avec la température indique donc que l'eau est fortement liée à la résine.

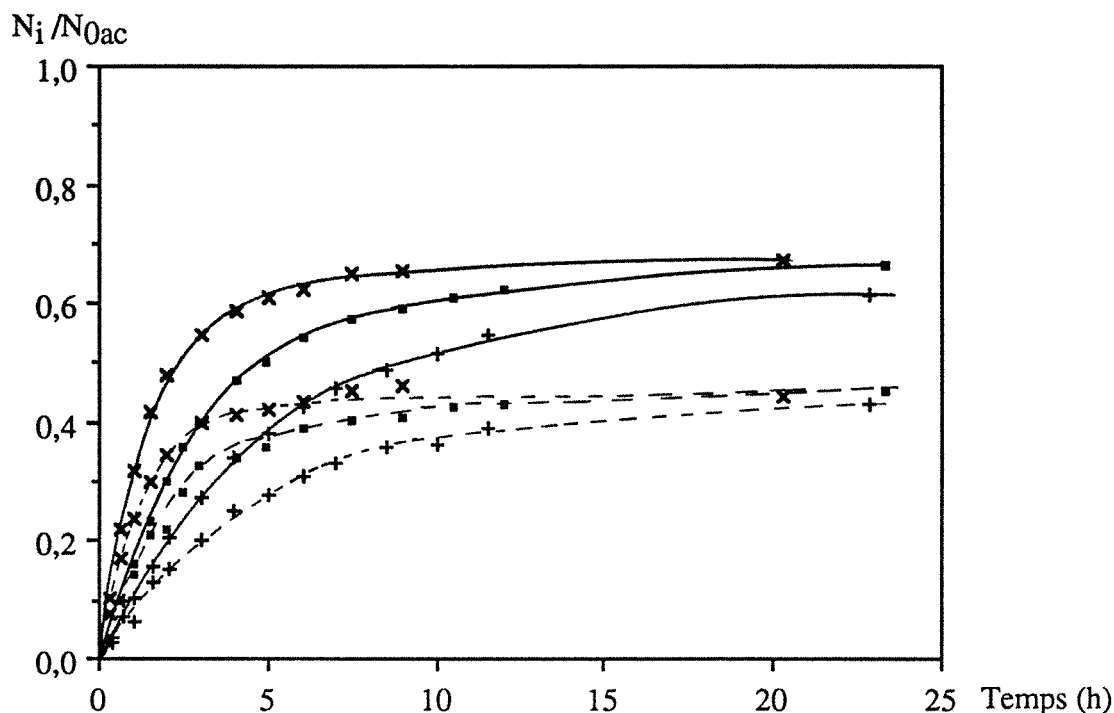


Figure 13 : Influence de la température sur l'estérification catalysée par la résine A 15
 Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique
 Cat. : 0.23 eq H^+/l
 + : $T = 50^\circ C$ } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : $T = 60^\circ C$
 x : $T = 69^\circ C$

2.5.2. Résine NR50

Une augmentation de la température s'accompagne ici aussi d'une augmentation de vitesse de conversion (Figure 14).

La position de l'équilibre est peu affectée par ce changement de température de même que la quantité d'eau absorbée par la résine. Cette faible influence de la température sur les capacités de sorption d'eau par la résine traduit également la formation de liaisons fortes entre l'eau et la résine, peu sensible à la température.

~ . ~

Finalement, la très faible influence de la température sur l'absorption d'eau par les deux résines A15 et NR50 confirme que le mécanisme de sorption est indépendant de la structure et de la composition des résines et que l'eau est retenue par de fortes liaisons aux groupements $-SO_3H$.

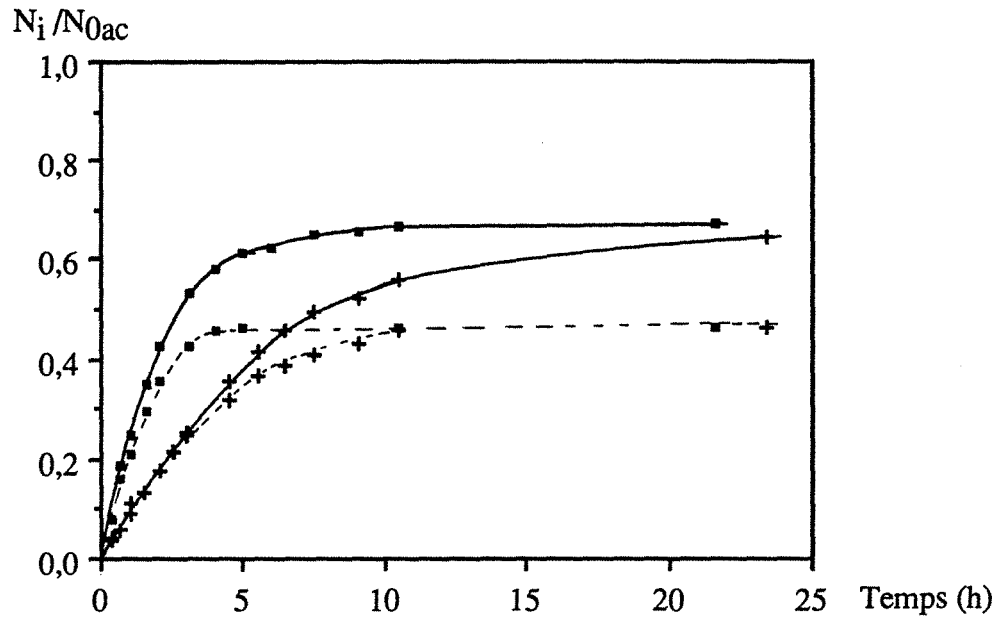


Figure 14 : Influence de la température sur l'estérification catalysée par la résine NR50

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique

Cat. : 0.09 eq H⁺/l

+ : T = 50°C } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : T = 69°C }

Par ailleurs, en déterminant les constantes de vitesse à l'instant initial pour chaque température (50°C, 60°C et 69°C), nous sommes parvenus à évaluer l'énergie d'activation de l'estérification correspondant à chaque type de résine (Figure 15).

Ainsi, il s'avère que, dans les deux cas: - Ea (NR50) = 12,6 ± 0,5 kcal/mol

- Ea (A15) = 14,4 ± 0,5 kcal/mol

l'énergie d'activation de la réaction est du même ordre de grandeur que l'énergie d'activation obtenue lorsque la catalyse est homogène (Ea (Ac. pTs) = 11,5 ± 0,5 kcal/mol).

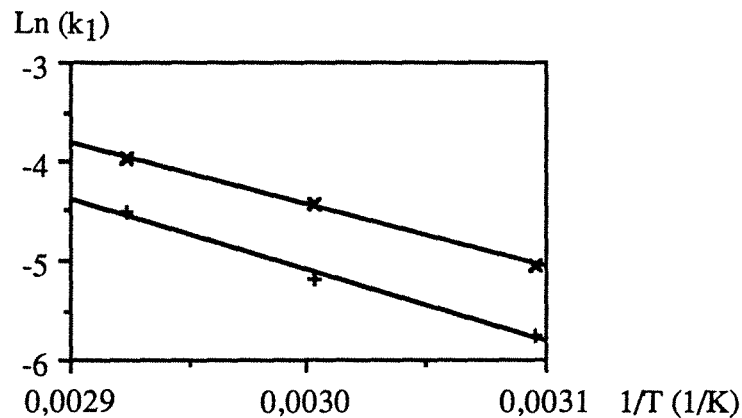


Figure 15 : Energie d'activation de l'estérification catalysée par les résines

+ : Amberlyst 15 ; x : Nafion NR50

Ce résultat confirme donc les conclusions auxquelles nous étions parvenus précédemment, à savoir, un contrôle de la cinétique globale par la réaction chimique, l'influence des processus diffusionnels étant négligeable.

2.6. Comparaison de l'efficacité des résines et du catalyseur homogène en l'absence de pervaporation

Etant donné que la résine gel à matrice PS-DVB, Dowex HGR, donne des résultats cinétiques, après gonflement dans l'alcool, similaires à la résine macroporeuse Amberlyst 15, nous ne la prenons pas en compte au cours de cette évaluation.

Nous considérons donc seulement :

- la résine macroporeuse à squelette PS-DVB : Amberlyst 15
- la résine gel à squelette fluorocarboné : Nafion NR50
- le catalyseur homogène utilisé précédemment : acide p-toluènesulfonique.

Pour comparer l'efficacité catalytique de ces corps, nous évaluons la quantité de catalyseur nécessaire dans chaque cas pour obtenir des vitesses initiales de formation d'ester équivalentes. Les résultats sont représentés sur la figure 16.

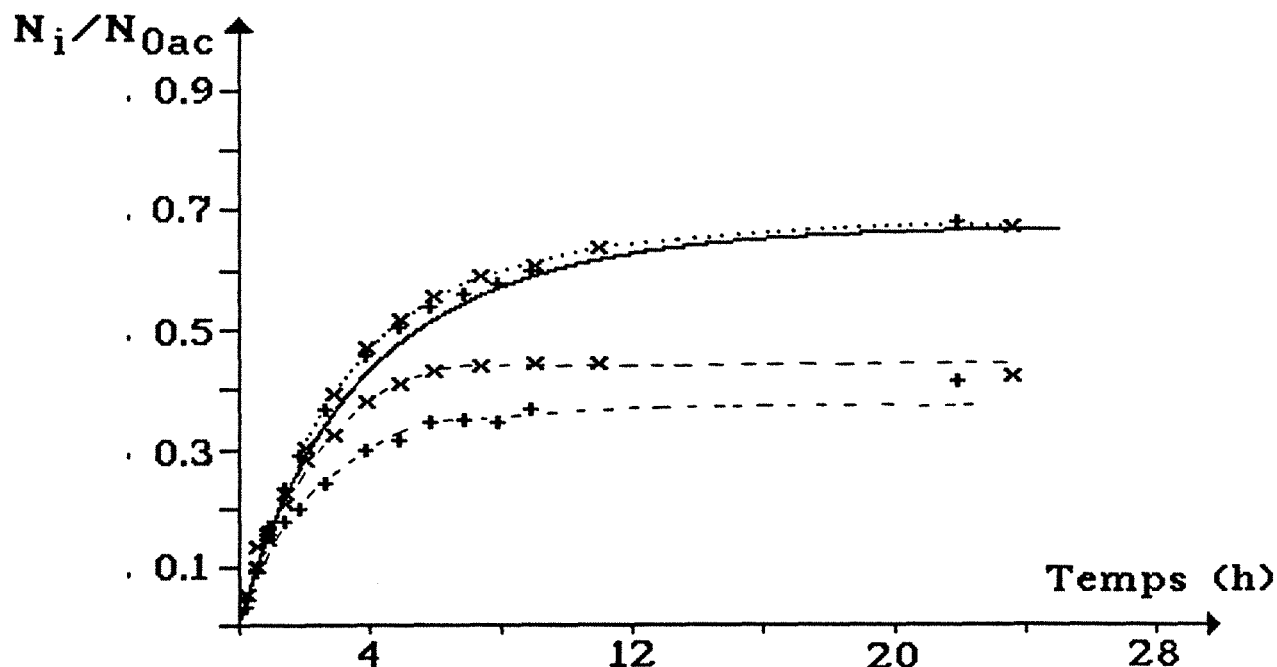


Figure 16 : Comparaison de l'efficacité vis-à-vis de l'estérification des catalyseurs homogène : Ac. p-Toluènesulfonique, et hétérogènes : résines A15 et NR50.

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; $T=50^{\circ}\text{C}$

+ : A15 0.35 eq H^+ / l } ; : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; --- : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 x : NR50 0.122 eq H^+ / l }

— : Ac. pTs 0.012 eq H^+ / l

Même si l'évolution des taux de conversion en ester diffèrent au cours du temps, le démarrage coïncidant des courbes assure le respect de la condition posée. Il est à noter que les courbes concernant les résines sont d'origine expérimentale alors que celle qui est obtenue pour l'acide p-toluènesulfonique a été calculée à partir du modèle décrit dans le chapitre "Catalyse homogène" (équations II.6a, II.13a et II.14b, en prenant une surface de membrane, S , nulle).

De manière à être comparables, les concentrations en catalyseur ont été exprimées en nombre d'équivalents H^+ par litre de solution.

Les quantités suivantes sont alors nécessaires pour obtenir des vitesses initiales d'estérification équivalentes :

- Amberlyst 15 : 0,35 eq H^+ / l
- Nafion NR50 : 0,122 eq H^+ / l
- Acide p-toluènesulfonique : 0,012 eq H^+ / l

Les valeurs révèlent une grande différence d'efficacité entre ces catalyseurs qui peuvent finalement être classés suivant cet ordre décroissant :

Acide p-toluènesulfonique > Nafion NR50 > Amberlyst 15.

L'efficacité plus faible de la résine A15 comparée au catalyseur homogène peut provenir :

- d'une activité catalytique plus faible des groupements $-SO_3H$ fixés sur la matrice de la résine que celles des groupements portés par la molécule de faible taille,
- et / ou de l'existence d'un certain nombre de sites catalytiques inaccessibles aux réactifs.

En ce qui concerne la différence d'efficacité observée entre les deux résines, la nature du squelette a certainement une influence considérable.

La résine Nafion NR50 possède une matrice perfluorée connue pour son pouvoir électroattracteur qui accentue l'acidité du groupement $-SO_3H$ (10) et donc son activité catalytique. Pourtant, malgré cette efficacité renforcée, la catalyse par la résine Nafion nécessite une quantité d'équivalents H^+ supérieure à la quantité utilisée en catalyse homogène pour obtenir une vitesse initiale d'estérification équivalente. L'utilisation partielle des sites catalytiques, due à leur inaccessibilité aux réactifs, peut ici aussi expliquer cette différence d'activité.

Après ces remarques concernant l'efficacité des différents catalyseurs vis-à-vis de la vitesse d'estérification, plusieurs observations concernant la position de l'équilibre doivent être ajoutées.

Si l'on compare les courbes d'apparition d'eau et d'ester obtenues avec les résines et le catalyseur homogène (figure 16), un étonnement tout-à-fait légitime surgit : il semble que, quelles que soient les différences entre les quantités d'eau présentes dans le mélange dues à la rétention dans les résines, les taux de conversion en ester varient de façon presque identique au cours du temps. Seule une différence se fait ressentir lorsque la conversion dépasse 30% mais s'estompe

quasiment complètement à l'approche de l'équilibre. Pour expliquer ces phénomènes, il est nécessaire de rappeler que la rétention d'eau et la catalyse s'effectuent toutes deux au niveau des groupements $-SO_3H$. Dans ces conditions, plusieurs phénomènes au niveau local se produisent, qui sont en défaveur de l'avancement de la réaction :

- Une compétition entre les molécules d'eau et les réactifs au niveau des sites catalytiques
- Une forte concentration locale d'eau qui est en défaveur de la formation d'ester.

Cependant, nous avons vu précédemment que l'augmentation de la quantité d'une même résine permettait de déplacer l'équilibre réactionnel de manière conséquente.

Ces observations nous indiquent donc que l'absorption d'eau par les résines est à l'origine de deux phénomènes concurrents, l'un, au niveau local, qui tend à ralentir la formation d'ester et l'autre, au niveau global, qui est en faveur d'un déplacement de l'équilibre réactionnel. Il semble donc que, dans le cas de la figure 16, les phénomènes au niveau des sites actifs soient prédominants.

En ce qui concerne la différence d'absorption d'eau par les résines A15 et NR50, celle-ci s'explique par une quantité plus faible de groupements $-SO_3H$ introduits par l'intermédiaire de la résine Nafion dans le mélange réactionnel, donc une quantité totale d'eau absorbée plus faible. Pourtant, les groupements $-SO_3H$ de cette résine, à cause de leur acidité plus forte, ont tendance à retenir un nombre de molécules d'eau plus important (environ 7 molécules par site) que les résines à matrice PS-DVB (environ 5 molécules par site) (11). L'obtention d'une absorption totale d'eau plus faible avec cet échangeur NR50 nous indique donc que l'écart existant entre les quantités de groupements $-SO_3H$ introduites dans les deux cas, est suffisamment important pour que la solvatation plus forte des groupes ioniques portés par la résine Nafion ne soient pas directement décelables. En effet, le calcul nous indique que la résine NR50 devrait retenir au total 0,018 moles d'eau, une valeur inférieure à celle que la résine A15 devrait absorber : 0,043 moles d'eau.

Par ailleurs, la figure 17 illustre de manière évidente la possibilité d'avoir une absorption d'eau par les résines qui se traduise en fin de réaction par le déplacement effectif de la position d'équilibre. Dans ce cas, il apparaît que le nombre de sites catalytiques introduits dans le mélange (0,9 eq H^+/l) est suffisamment important pour que l'absorption d'eau se fasse ressentir, non plus seulement au niveau local, mais également de manière globale.

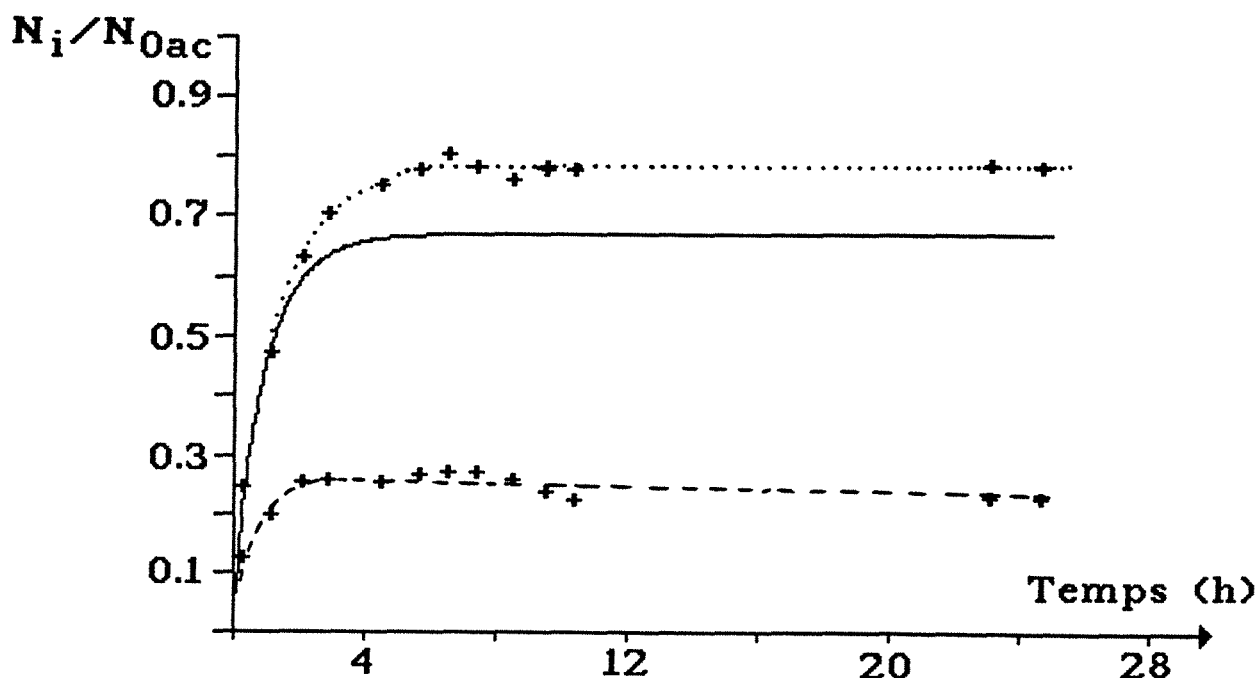


Figure 17: Comparaison de l'efficacité catalytique et des positions de l'équilibre réactionnel obtenus avec la résine A15 ou l'acide *p*-Toluènesulfonique.

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique ; $T=50^{\circ}\text{C}$

- : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$
 + : A15 ; 0.35 eq H^+/l {
 : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$
 - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 — : Ac. pTs ; 0.057 eq H^+/l

3. PERVAPORATION COUPLEE A L'ESTERIFICATION

La cellule de pervaporation utilisée ici est identique à celle utilisée en catalyse homogène. Le mode opératoire est décrit en détail dans la partie expérimentale.

3.1. Allure générale des courbes

L'évolution des courbes obtenues en ajoutant la pervaporation à l'estérification apparaît tout à fait similaire à ce que nous avons pu observer dans le cas de la catalyse homogène (Figure 18):

- la conversion en ester dépasse la valeur d'équilibre et augmente de manière continue
- la quantité d'eau dans le mélange passe par une valeur maximale avant de décroître.

Cependant, il faut remarquer que dans cette situation, l'estérification est catalysée par une résine échangeuse d'ions, la disparition de l'eau contenue dans le milieu réactionnel s'effectue donc de deux manières différentes et concurrentes : une absorption par l'échangeur et une extraction par la membrane permselective.

L'importance relative de ces deux phénomènes concurrents n'est pas évidente a priori à déterminer et dans l'étude qui suit, nous allons essayer d'y parvenir.

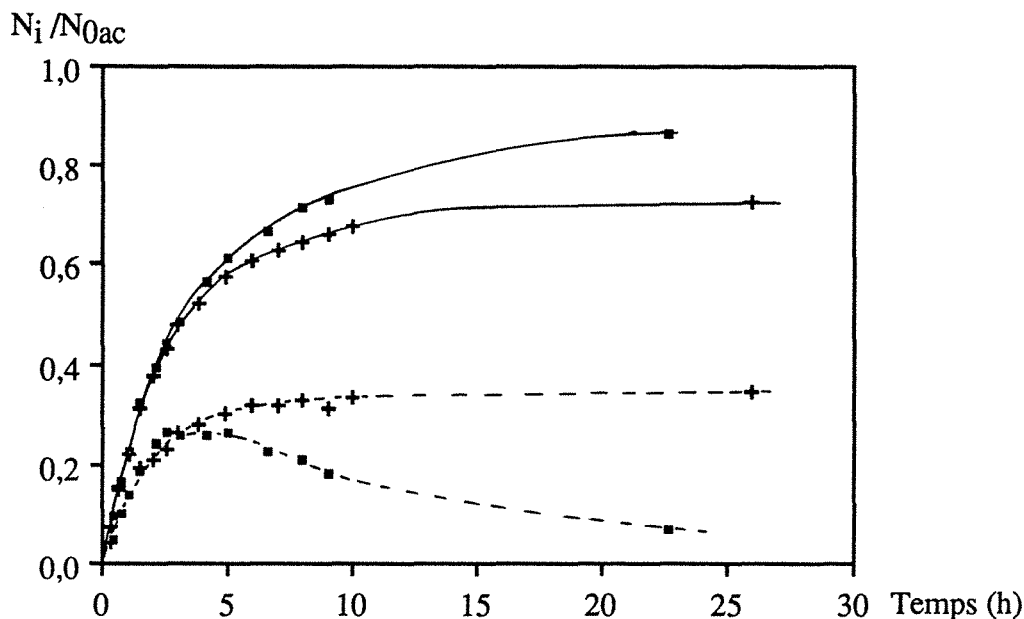


Figure 18 : Estérification avec ou sans pervaporation catalysée par la résine A15

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: *n*-Propanol - Acide Propionique

Cat. : 0.48 eq H^+ / l ; $T = 50^\circ C$

+ : Estérification sans pervaporation } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : Estérification avec pervaporation }

3.2. Conditions hydrodynamiques

L'étude du couplage entre la pervaporation et l'estérification se fait avec une cellule totalement différente de celle employée pour l'estérification seule : nous passons d'un réacteur dont l'agitation est effectuée en lui communiquant un mouvement orbital et de va-et-vient, à une cellule agitée par un barreau magnétique suspendu.

Les conditions hydrodynamiques ne sont donc plus du tout les mêmes. Afin de nous assurer que l'agitation dans la cellule de pervaporation est suffisante, nous comparons les résultats obtenus dans les deux types de réacteur (Figure 18). La coïncidence des courbes en début de réaction, lorsque la pervaporation n'est pas encore assez efficace, nous montre que l'agitation dans la cellule de pervaporation est équivalente à celle obtenue dans le réacteur à blanc. Nous pouvons donc en conclure que les turbulences au sein du liquide sont suffisantes pour empêcher le contrôle de la cinétique globale par la diffusion à travers le film liquide entourant les grains de catalyseur : la polarisation de concentration est identique dans les deux cas.

3.3. Influence du rapport surface de membrane sur volume réactionnel (S/V)

3.3.1. Résine macroporeuse PS-DVB (A15)

Augmenter la surface de la membrane sans changer le volume du liquide qui lui fait face est l'un des moyens qui permettent d'accroître la vitesse d'extraction d'eau du milieu réactionnel et, par conséquent, d'améliorer la production d'ester.

De même que nous l'avons constaté dans le cas de la catalyse homogène, ce principe, ici aussi, s'avère exact (figure 19). En effet, en doublant le rapport S/V, la conversion en ester au bout de 24 heures passe de 0,74 à 0,86, soit un progrès de presque 16 %. Cependant, les modifications importantes de l'évolution de la quantité d'eau dans le milieu réactionnel observées avec la variation du rapport S/V, dans le cas de la catalyse homogène (forte diminution de l'aire située sous les courbes de conversion en eau quand S/V augmente), s'estompent notablement ici : les maxima d'eau sont quasiment confondus même s'ils se déplacent vers des temps plus courts lorsque S/V augmente.

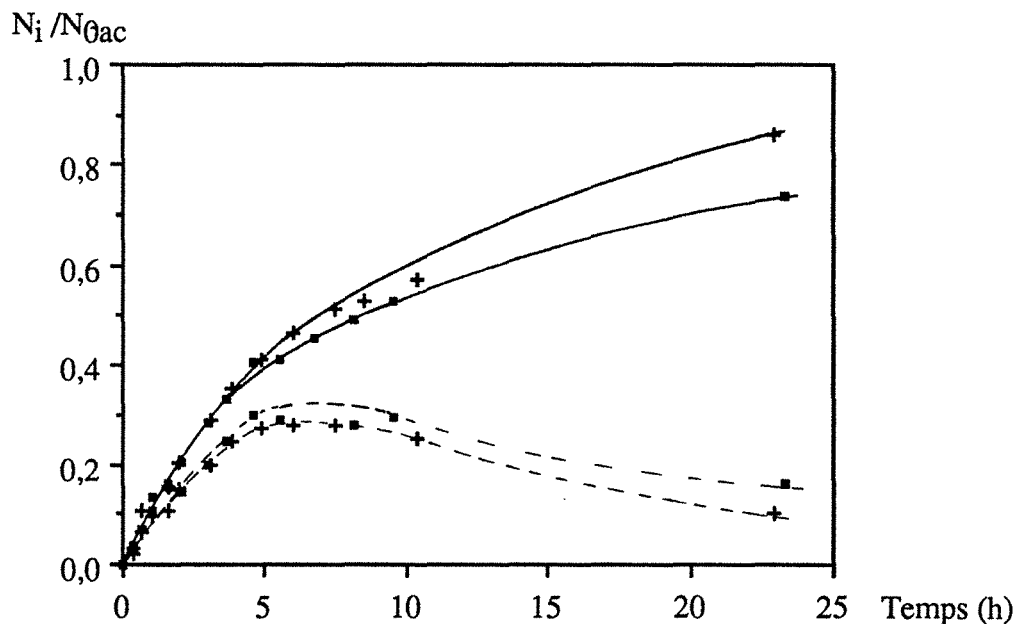


Figure 19 : Influence du rapport, Surface de membrane sur Volume réactionnel, S/V, sur le procédé pervaporation-estérification catalysé par la résine Amberlyst 15. Variation avec le temps de la quantité molaire en ester et en eau rapportée au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: n-Propanol - Acide Propionique

Cat. Amberlyst 15 : 0,23 eq H⁺/l ; T = 50°C

+ : S/V = 1 cm⁻¹ } ; — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
▪ : S/V = 0,5 cm⁻¹ }

Seule, la présence de l'échangeur d'ions dans le mélange peut expliquer cette différence de comportement. En effet, nous considérons que des effets de polarisation de concentration au niveau de la membrane ne peuvent en être l'origine car ces derniers augmentent avec la baisse de la concentration en eau dans le milieu entraînant alors une baisse de la sélectivité. N'ayant rien observé de tel, nous admettons donc qu'ils sont négligeables.

En ce qui concerne la résine, sachant qu'elle porte des groupements $-SO_3H$ initialement anhydres, ces derniers ont, de ce fait, très fortement tendance à s'hydrater en début de réaction. L'eau apparaît alors en faible concentration dans le milieu et limite l'efficacité de la pervaporation. Dans un premier temps, l'extraction à travers la membrane semble être assez peu influencée par la surface de la membrane.

3.3.2. Résine gel perfluorée NR50

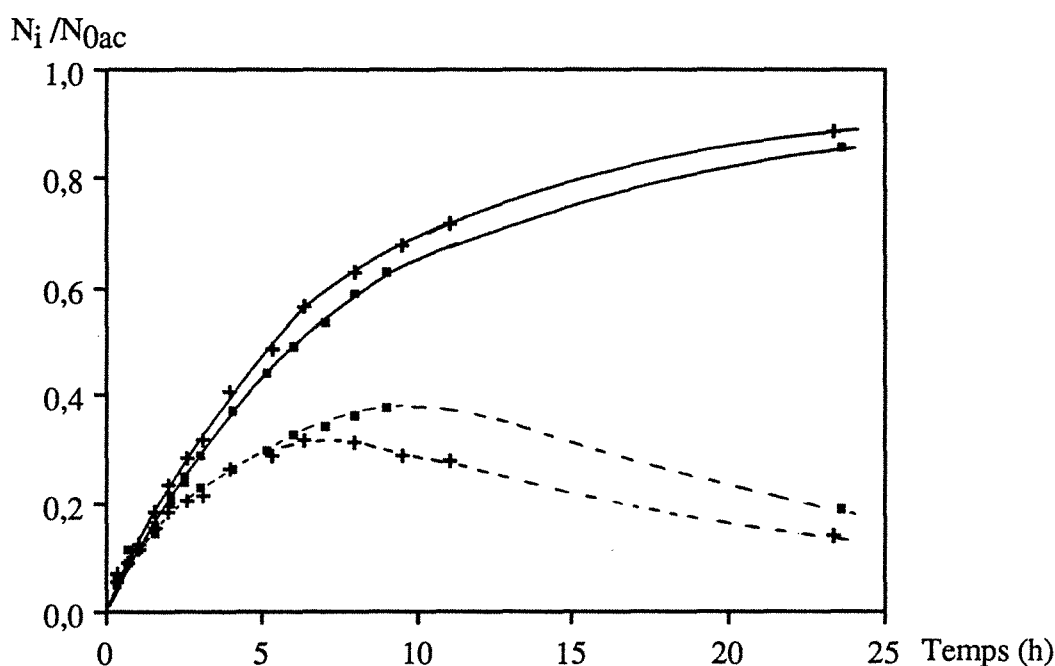


Figure 20 : Influence du rapport, Surface de membrane sur Volume réactionnel, S/V , sur le procédé pervaporation-estérification catalysé par la résine Nafion NR50.

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: *n*-Propanol - Acide Propionique

Cat. Nafion NR50 : $0.09 \text{ eq H}^+ / \text{l}$; $T = 50^\circ\text{C}$

+ : $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$ } : — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : $S/V = 0.65 \text{ cm}^{-1}$

Une augmentation du rapport surface de membrane sur volume réactionnel entraîne, comme prévu, une amélioration de la conversion en ester (figure 20). D'autre part, l'aire sous les courbes de conversion en eau diminue fortement quand S/V croît. Cette évolution est équivalente à celle

observée dans le cas de la catalyse homogène mais contraste, en revanche, avec les résultats obtenus en utilisant l'échangeur d'ions A15 (figure 19).

Ce comportement est dû à une eau qui disparaît en plus faible quantité du milieu réactionnel dans le cas de la résine perfluorée que dans le cas de la résine A15.

3.4. Influence de la "concentration en catalyseur"

3.4.1. Résine macroporeuse A15

Une augmentation de la quantité de résine permet d'accélérer la réaction d'estérification, donc la production d'ester et d'eau : la croissance des courbes de conversion est donc plus nette en début de réaction (figure 21). Cependant, introduire plus de résine dans le mélange revient aussi à augmenter la capacité totale d'absorption d'eau. En ce qui concerne le maximum en eau dans le liquide, son évolution diffère de celle obtenue avec la catalyse homogène. Dans ce cas, l'addition d'une quantité plus importante de catalyseur homogène favorisait, alors, une atteinte plus prompte du maximum qui s'élevait dans le même temps (Chap II, Figure 9) alors qu'ici, la hauteur du maximum reste pratiquement inchangée.

L'explication de cette dissimilitude réside, bien entendu, dans la nature du catalyseur. La résine a une forte tendance à retenir, en son sein, une partie de l'eau formée ; augmenter sa concentration dans le mélange revient donc, non seulement à accélérer la réaction, mais également à accroître la capacité totale d'absorption d'eau. Par ailleurs, nous avons observé dans l'étude sans pervaporation, qu'en début de réaction, malgré une capacité totale d'absorption plus importante, la vitesse d'apparition d'eau dans le mélange l'emportait sur sa vitesse de disparition car les courbes de conversion en eau progressaient plus vite lorsque la concentration en échangeur d'ions augmentait.

Dans ces conditions, l'apparition d'eau plus rapide dans le milieu réactionnel, aux premiers instants du couplage réaction-pervaporation apparaît tout à fait normal car, à ce moment, la vitesse d'extraction d'eau par la membrane est encore trop faible.

L'atteinte plus rapide du maximum s'explique de la même manière : l'eau apparaissant plus vite dans le milieu réactionnel, la pervaporation devient plus rapidement efficace et compense donc plus tôt cette production. En revanche, la hauteur du maximum de teneur en eau quasiment constante avec la quantité de résine provient des différences de capacité d'absorption.

La quantité d'eau retenue dans la résine est fonction de la concentration en eau dans le milieu; une formation d'eau plus rapide engendre donc une absorption plus importante. Augmenter la quantité de résine revient alors à augmenter la vitesse de formation d'eau et à

limiter, mais dans des proportions inférieures, son apparition dans le milieu réactionnel. A l'extraction par pervaporation s'ajoute donc la disparition par absorption qui contribue, de cette manière, à réduire la hauteur du maximum.

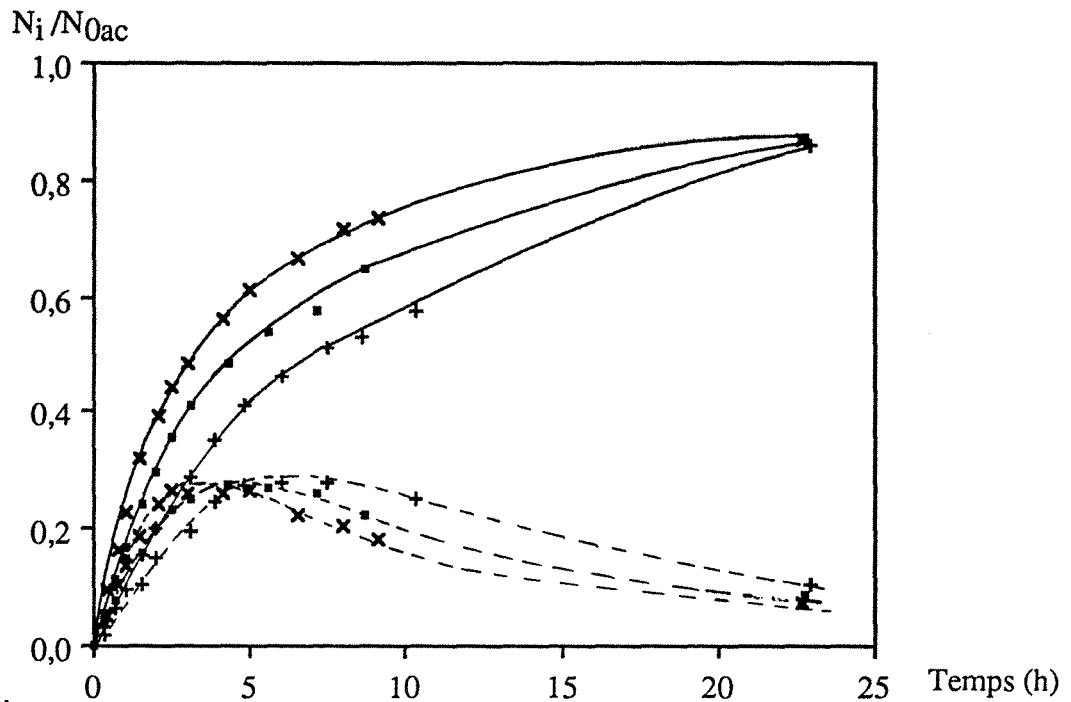


Figure 21 : Influence de la quantité de résine Amberlyst 15 présente dans le mélange sur le procédé pervaporation-estérification.

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: n-Propanol - Acide Propionique

$S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$

\times : 0.48 eq H^+ / l } : — : $\frac{N_{\text{ester}}}{N_{0\text{ac}}}$; - - - : $\frac{N_{\text{eau}}}{N_{0\text{ac}}}$
 \blacksquare : 0.35 eq H^+ / l
 $+$: 0.23 eq H^+ / l

Finalement, si l'on considère que la rétention d'eau par la résine assiste la pervaporation en limitant la quantité d'eau dans le mélange, l'évolution des courbes de conversion en fin de réaction peut paraître surprenante : la quantité d'ester formé est pratiquement égale quelle que soit la concentration d'échangeur dans le milieu réactionnel.

Deux raisons sont à l'origine de ce phénomène : en augmentant la quantité de catalyseur, la formation d'ester et d'eau s'accélère, la disparition d'eau s'accélère également, l'alcool et l'acide s'épuisent donc plus rapidement et la vitesse d'estérification diminue aussi plus vite. A partir d'un certain taux de conversion, la formation d'ester évolue donc très lentement et la quantité de catalyseur joue alors un rôle négligeable. A cela s'ajoute l'absorption d'eau par la résine qui, malgré une influence apparemment favorable, dans un premier temps, sur le procédé, en

contribuant à réduire la hauteur du maximum, limite du même coup l'efficacité de la pervaporation. Une quantité de résine plus importante, en retenant plus d'eau, réduira donc l'effet promoteur de la pervaporation.

3.4.2. Résine perfluorée NR50

En ce qui concerne la résine Nafion, l'influence de sa concentration sur le couplage ressemble beaucoup à ce que nous avons exposé précédemment (figure 22). L'évolution du maximum avec la quantité de résine est tout à fait équivalente à celle observée dans le cas de la résine A15, nous ne revenons donc pas sur les explications correspondantes.

De la même manière, l'apparition d'ester et d'eau dans le liquide se fait plus rapidement en début de réaction lorsque la teneur en résine est plus élevée.

De plus, même si les quantités d'ester obtenues au bout de 25 heures diffèrent, il apparaît qu'en extrapolant les courbes de conversion vers des temps plus longs, celles-ci convergent d'une manière similaire à ce que nous avons constaté avec la résine A15.

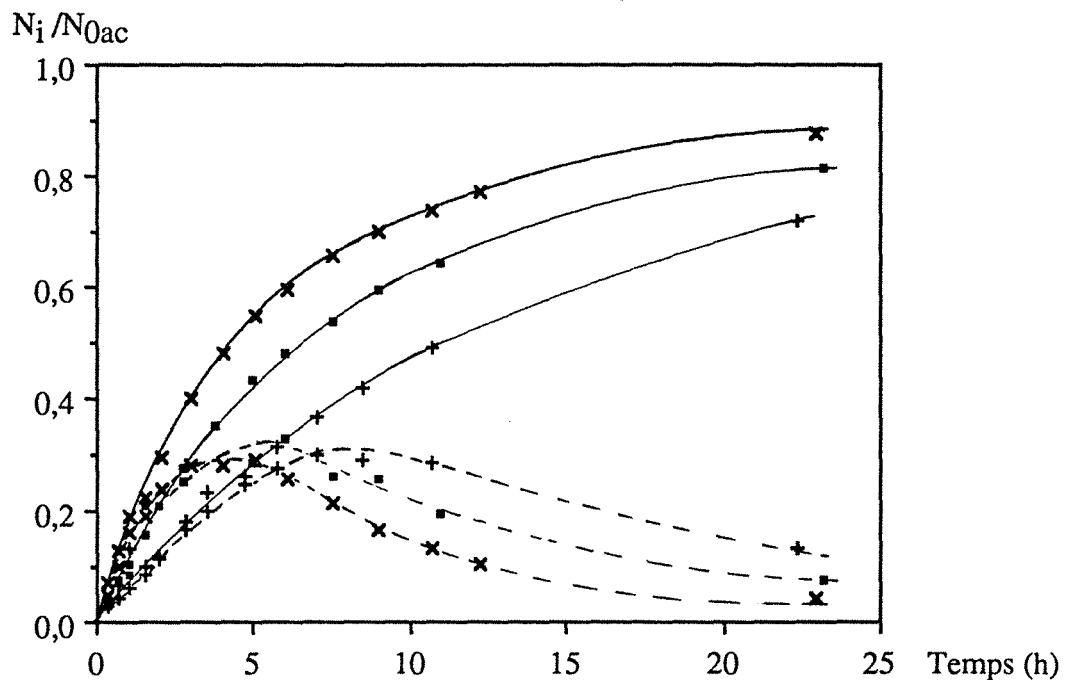


Figure 22 : Influence de la quantité de résine Nafion NR50 présente dans le mélange sur le procédé pervaporation-estérification.

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: *n*-Propanol - Acide Propionique

$S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$

\times : 0.11 eq H^+ / l } ; — : $\frac{N_{\text{ester}}}{N_{0\text{ac}}}$; - - - : $\frac{N_{\text{eau}}}{N_{0\text{ac}}}$
 \square : 0.09 eq H^+ / l }
 $+$: 0.07 eq H^+ / l }

3.5. Influence de la température

3.5.1. Résine macroporeuse Amberlyst 15

Augmenter la température permet d'accélérer, à la fois, l'estérification et la pervaporation. Dans ces conditions, un mélange 1 travaillant à une température supérieure à celle du mélange 2 devrait avoir, en chaque instant, un taux de conversion en ester plus élevé.

Les résultats expérimentaux exposés sur la figure 23 confirment ce principe. Cependant, lorsque la conversion en ester approche la valeur maximale de 1, les courbes convergent, il semble alors que la température joue un rôle moins important. Cette convergence pourrait s'expliquer par un épuisement plus rapide de l'acide et de l'alcool avec une élévation de la température, hâtant du même coup la baisse de la vitesse d'estérification. L'absorption d'eau par la résine peut également contribuer à cette convergence en limitant les effets de la pervaporation de la manière schématiquement décrite suivante : la quantité d'eau retenue par la résine est fonction de la concentration en eau dans le milieu ; avec une température plus élevée, l'extraction est plus rapide et, en fin de réaction, lorsque la concentration en eau diminue fortement, la résine aura tendance à perdre une partie de l'eau qu'elle a absorbée. La pervaporation devra donc d'abord éliminer cette eau du milieu réactionnel avant de pouvoir continuer à déplacer l'équilibre : il se produit donc une sorte de retard.

En ce qui concerne l'évolution de l'eau dans le mélange avec la température, l'analogie avec la catalyse homogène apparaît nettement. Lorsque la température augmente, nous pouvons alors observer (figure 23) :

- une progression plus rapide de l'apparition d'eau dans le mélange réactionnel, en début de réaction. La pervaporation n'est pas encore suffisamment efficace et l'absorption d'eau par la résine est moins rapide que sa formation.

- l'atteinte du maximum dont la hauteur évolue peu dans un délai plus bref. Le commentaire au sujet de la catalyse homogène s'applique ici aussi, les effets d'absorption d'eau par la résine venant s'ajouter à la limitation du maximum.

- une disparition plus rapide de l'eau du milieu réactionnel après le maximum. Ici encore les observations faites dans le cas de la catalyse homogène restent valables. Cependant, nous pouvons remarquer que la quantité d'eau dans le milieu réactionnel reste malgré tout importante après plusieurs heures de pervaporation à température élevée (ex. : $T = 60^{\circ}\text{C}$). La présence de résine dans le mélange est certainement à l'origine de cette baisse d'efficacité de la pervaporation et l'explication fournie pour expliquer la convergence des courbes de conversion en ester apparaît également convenir ici.

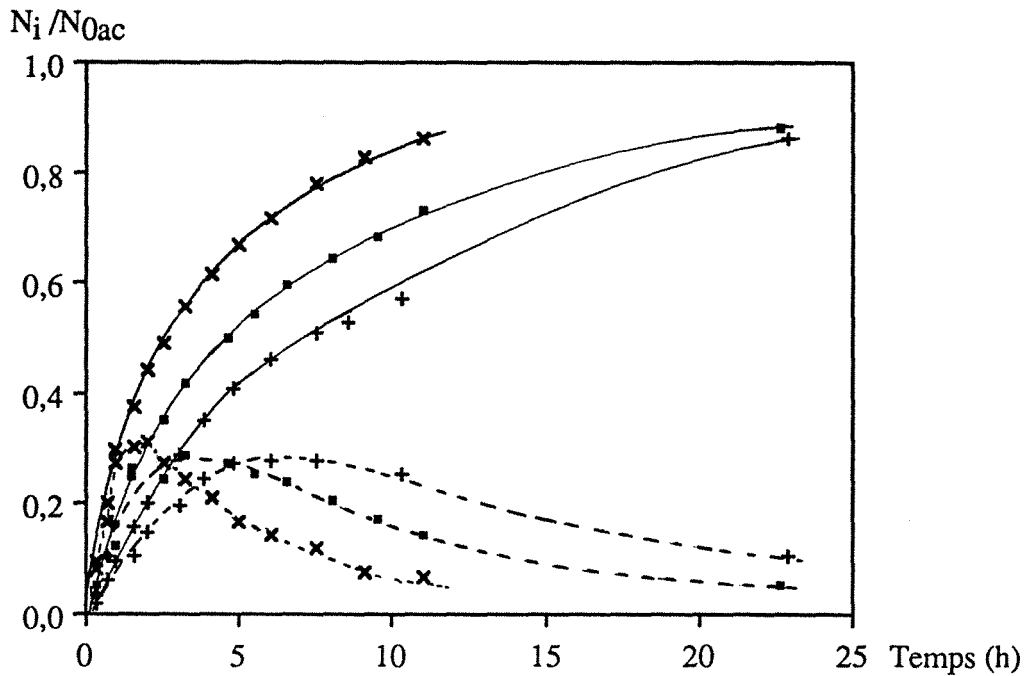


Figure 23 : Influence de la température sur le procédé pervaporation-estérification catalysé par la résine Amberlyst 15.

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: *n*-Propanol - Acide Propionique

Cat. Amberlyst 15 : 0.09 eq H^+ /l ; SIV = 1 cm^{-1}

+ : $T = 50^\circ C$ } : — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 ■ : $T = 60^\circ C$
 x : $T = 69^\circ C$

3.5.2. Résine Nafion NR50

Les changements provoqués par une élévation de la température sur les courbes de conversion lorsque la catalyse est effectuée avec la résine Nafion (figure 24), sont tout à fait similaires à ceux observés dans le cas de la résine Amberlyst 15. Nous ne revenons donc pas sur les explications fournies à ce sujet.

Seule, une petite différence apparaît au niveau de l'évolution de la hauteur des maxima en eau dans le mélange avec la température : au lieu de rester quasiment constante, cette hauteur diminue légèrement lorsque la température augmente. L'explication réside certainement dans la différence d'absorption d'eau par les deux résines. Nous avons vu précédemment que la résine NR50 absorbe une quantité totale d'eau plus faible que la résine A15, la limitation de la pervaporation est donc moins élevée. Cependant, à cet argument, peut être opposé celui-ci : la résine A15 absorbe plus d'eau, donc elle limite aussi la hauteur du maximum. Mais des nuances

doivent être apportées en ce qui concerne les effets de rétention d'eau par la résine A15 : cette différence d'évolution des maxima nous montre donc que la résine A15, en absorbant une partie de l'eau formée, abaisse l'efficacité de la pervaporation, mais ne limite pas suffisamment en contre partie l'apparition d'eau dans le mélange et la hauteur du maximum.

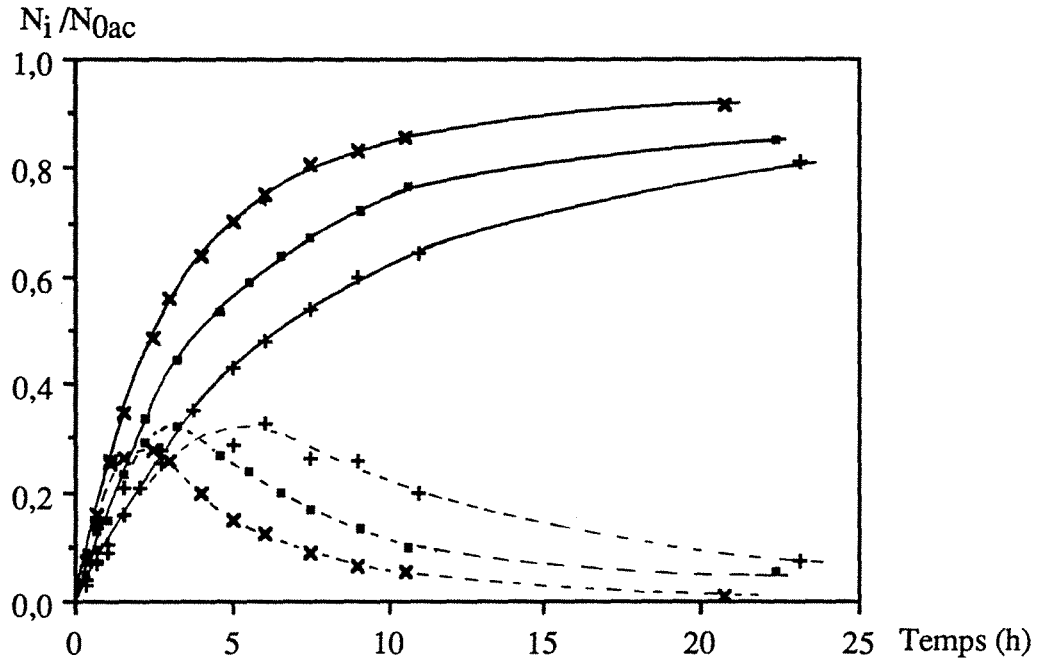


Figure 24 : Influence de la température sur le procédé pervaporation-estérification catalysé par la résine Nafion NR50.

Variation avec le temps des quantités molaires en ester et en eau rapportées au nombre initial de moles d'acide.

Mélange initial équimolaire: *n*-Propanol - Acide Propionique

Cat. Nafion NR50 : 0.23 eq H^+ /l ; S/V = 1 cm^{-1}

+ : $T = 50^\circ C$
 ■ : $T = 60^\circ C$
 x : $T = 69^\circ C$ } : — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

4. COMPARAISON DE L'EFFICACITE DU PROCEDE ESTERIFICATION - PERVAPORATION SUIVANT LA NATURE DU CATALYSEUR.

De la même manière que nous avons comparé l'activité catalytique des résines et de l'acide *p*-toluènesulfonique vis-à-vis de l'estérification seule, nous mettons maintenant en parallèle les effets que ces derniers peuvent avoir sur le couplage estérification-pervaporation.

Pour cette étude, nous comparons donc les courbes de conversion obtenues lors du couplage pervaporation-estérification effectué avec chaque type de catalyseur en respectant les conditions suivantes :

- température identique
- rapport surface de membrane sur volume réactionnel identique
- rapport molaire initial identique
- concentrations de chaque catalyseur telles que les vitesses initiales d'estérification sans pervaporation soient égales (températures de réaction identiques et même rapport molaire initial).

Puisque nous avons également posé cette condition au cours de l'évaluation de l'efficacité des catalyseurs vis-à-vis de l'estérification seule, les quantités de catalyseurs déterminées, la température et le rapport molaire initial sont repris pour cette étude.

Les conditions suivantes servent donc de base à la comparaison :

- $T = 50^{\circ}\text{C}$
- $S/V = 0,9 \text{ cm}^{-1}$
- Rapport molaire initial : $N_{0ac} / N_{0alc} = 1$
- Concentration en catalyseur :
 - Amberlyst 15 : 0,35 eq H^+ / l de solution
 - Nafion NR50 : 0,122 eq H^+ / l de solution
 - Acide p-toluènesulfonique : 0,012 eq H^+ / l de solution

Comme précédemment, les courbes exposées sur la figure 25 représentent les résultats expérimentaux obtenus avec les deux résines et, dans le cas de l'acide p-toluènesulfonique les valeurs calculées à partir du modèle validé dans la partie "Catalyse homogène" (équations II.6a, II.13a et II.14b).

En début de réaction, les courbes de conversion en ester sont confondues quel que soit le catalyseur : les effets dus à la pervaporation et à l'absorption d'eau par la résine ne se font pas encore ressentir.

Par la suite, ces courbes se séparent et la conversion en ester obtenue avec la catalyse homogène demeure inférieure aux valeurs atteintes avec la catalyse hétérogène. Cette différence s'explique si l'on tient compte de l'absorption d'eau par les résines qui ajoute ses effets à ceux de l'extraction d'eau par la pervaporation et contribue au déplacement de l'équilibre réactionnel.

De même, les modifications des courbes (figure 25) représentant l'évolution de l'eau dans le mélange s'expliquent par une rétention d'eau dans les résines confirmant ainsi la validité des interprétations données ci-dessus puisque l'évolution des courbes de conversion en ester et en eau sont complémentaires. En effet, l'absorption d'une partie de l'eau formée se traduit par une

augmentation moins rapide de la concentration de cette dernière dans le mélange qui, conjuguée à l'extraction d'eau par la pervaporation, limite alors la hauteur du maximum en eau.

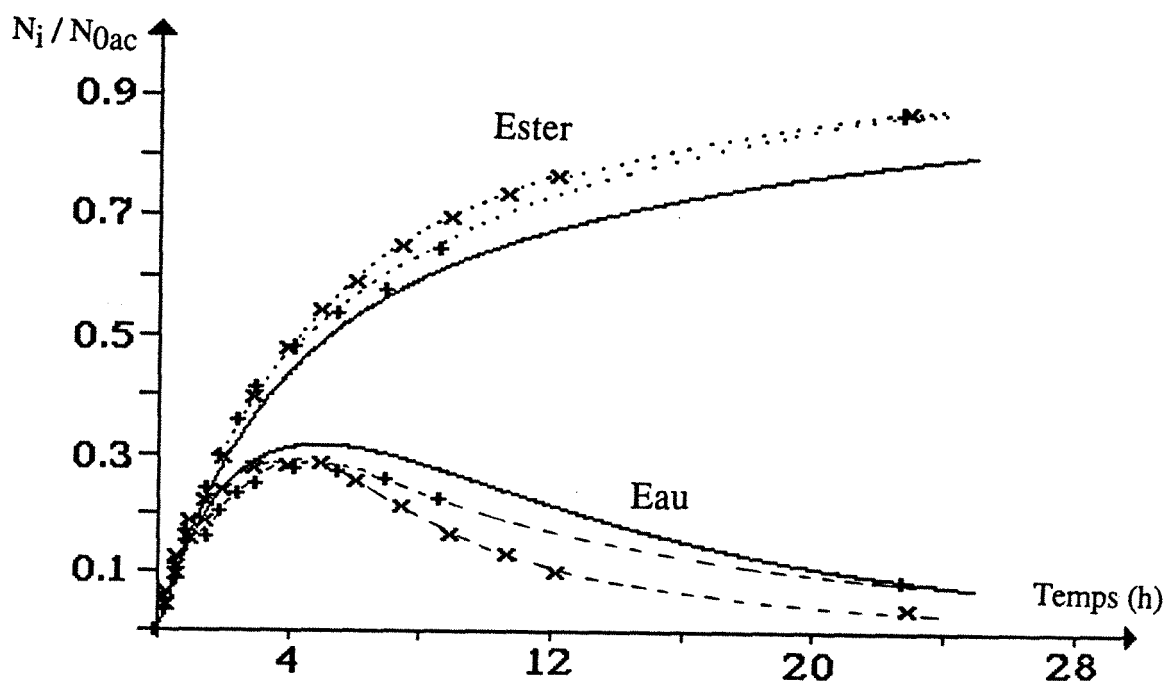


Figure 25 : Comparaison de l'efficacité vis-à-vis de l'estérification des catalyseurs homogène : Ac. p-Toluènesulfonique, et hétérogènes : résines A15 et NR50.

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; T=50°C

+ : A15 0.35 eq H⁺/l

x : NR50 0.122 eq H⁺/l

— : Ac. pTs 0.012 eq H⁺/l

En fin de réaction, la diminution de l'eau dans le milieu réactionnel se fait d'autant plus rapidement que la capacité d'absorption est faible ou nulle (figure 25). Cet effet intervient seulement en fin de réaction et n'a apparemment qu'une influence négligeable sur l'évolution de la conversion en ester puisque malgré une efficacité plus importante de la pervaporation dans le cas de la catalyse homogène, le taux de conversion en ester reste inférieur aux valeurs obtenues avec les résines en tant que catalyseur.

Manifestement, ce phénomène s'explique si l'on considère que la quantité d'eau absorbée par la résine est fonction de la concentration en eau dans le mélange. En fin de réaction, la vitesse de formation d'ester et d'eau est ralentie par l'épuisement de l'alcool et l'acide et la cinétique équilibrée de la réaction. La concentration en eau dans le milieu étant également plus faible, la résine a alors tendance à perdre une partie de l'eau qu'elle a absorbée, limitant du même coup la diminution de concentration due à l'extraction par pervaporation.

Ce phénomène n'apparaît pas de manière évidente dans les taux de conversion en ester en fin de réaction car le gain apporté par les résines se fait plus tôt et la diminution de la vitesse de formation d'ester provoquée par l'épuisement de l'alcool et de l'acide empêche les courbes de formation d'ester de se rejoindre.

En conclusion, il apparaît que la conversion en ester obtenue lors du couplage pervaporation-estérification utilisant des quantités de catalyseur telles que les vitesses initiales d'estérification soient équivalentes, est améliorée par la présence des résines. Cette promotion est alors expliquée par la rétention au sein des résines d'une partie de l'eau formée. Les résines semblent alors plus efficaces au regard du déplacement de l'équilibre réactionnel que la pervaporation. Cependant, l'écart entre les concentrations de catalyseurs nécessaires pour obtenir des vitesses initiales équivalentes, révèle un net décalage entre l'activité catalytique des différents composés.

A quantité de catalyseur égale, cette différence aura une influence notable sur les performances du procédé comme nous pouvons le constater sur la figure 26.

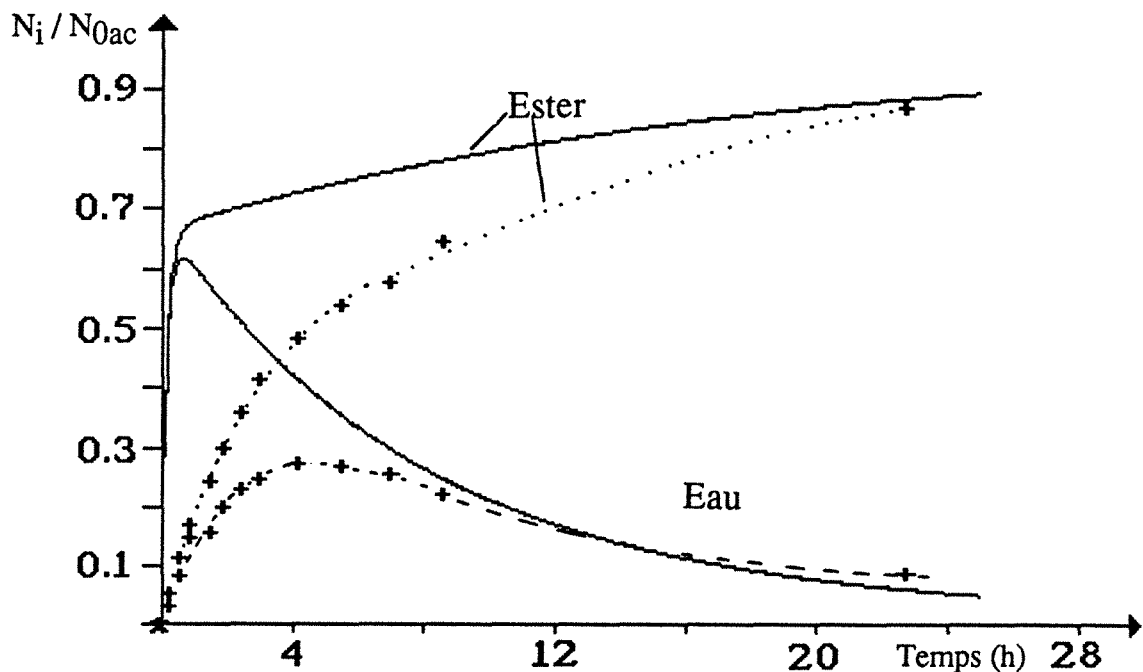


Figure 26 : Comparaison de l'efficacité vis-à-vis de l'estérification des catalyseurs homogène : Ac. *p*-Toluènesulfonique, et hétérogènes : résines A15.

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique ; $T=50^{\circ}\text{C}$

+ : A15 0.35 eq H^+/l

— : Ac. *p*Ts 0.35 eq H^+/l

Les courbes présentées mettent en parallèle les résultats expérimentaux obtenus avec la résine Amberlyst 15 et les valeurs calculées grâce au modèle théorique développé dans la partie :

“Catalyse homogène” et utilisant une concentration en acide p-toluènesulfonique égale à la concentration en résine soit : 0,35 eq H⁺ / l.

En définitive, il ressort que l'activité catalytique plus importante de l'acide p-toluènesulfonique ne joue un rôle notable qu'en début de procédé, lorsque la pervaporation est encore peu efficace. En effet, après 22 heures, les courbes de conversion en ester obtenues d'une part avec la résine, d'autre part avec l'acide, se rejoignent, révélant ainsi l'influence modérée de l'activité catalytique sur les performances globales du procédé pervaporation-estérification. Ce comportement peut s'expliquer en remarquant qu'un catalyseur acide fort plus efficace accélère, non seulement, la réaction d'estérification mais également la réaction d'hydrolyse. Dans ce cas, l'étape d'extraction d'eau par la pervaporation, pour déplacer l'équilibre, devient primordiale.

5. ESTERIFICATION DE LA MEMBRANE

L'utilisation de résines échangeuses d'ions a été décidée pour éviter l'estérification de la membrane observée au cours du procédé pervaporation-estérification mettant en jeu l'acide p-toluènesulfonique.

Ce passage d'une catalyse homogène à une catalyse hétérogène devait permettre de limiter les contacts entre le poly(vinylalcool) (polymère formant la couche superficielle et séparatrice de la membrane) et les groupements acides forts (-SO₃H).

Afin de vérifier la validité de ces hypothèses, nous avons effectué une pervaporation de 48 heures avec le mélange i-propanol - acide propionique catalysé par la résine Amberlyst 15. Ce couple alcool-acide a été choisi comme mélange test car l'encombrement stérique de l'alcool (alcool II) limite la vitesse d'estérification favorisant, s'il y a lieu, l'estérification des groupements hydroxyles portés par le PVA. D'autre part, la modification de la membrane, dans le cas de la catalyse homogène, a été mise en évidence avec ce système, il apparaît donc légitime que ce dernier soit utilisé pour vérifier la stabilité du poly(vinylalcool). La figure 27 présente les trois spectres IR obtenus à partir de :

- (a) : membrane GFT neuve
- (b) : membrane GFT ayant pervaporé une solution contenant 20 % de résine Amberlyst 15 (0.85 eq H⁺ / l de solution) pendant 48 heures.
- (c) : membrane GFT ayant pervaporé pendant 3 fois 24 heures une solution contenant 8% d'acide p-toluènesulfonique (0.4 eq H⁺ / l de solution).

Aucune différence notable ne se dégage des spectres de la membrane neuve et de la membrane qui a été en contact avec la résine ; l'intensité de la bande caractéristique du groupement -OH, en particulier, ne varie pas. Par ailleurs, le pic à 1735 cm⁻¹, caractéristique de la vibration du groupement ester, -COO-, qui voit le jour dans le cas de la catalyse homogène

n'apparaît pas ici. Aucune observation n'indiquant une estérification de la membrane, nous en déduisons donc que celle-ci, si elle se produit, est totalement insignifiante et que les résines échangeuses d'ions répondent effectivement aux conditions posées.

Pour les raisons identiques à celles exposées dans le chapitre "Catalyse homogène", nous considérons que les résultats exposés ci-dessus sont directement transposables au système : n-propanol - acide propionique.

Dans ces conditions, nous concluons que l'utilisation de résines échangeuses d'ions pour catalyser le couplage estérification-pervaporation permet effectivement d'éviter une estérification de la membrane, en réduisant les contacts entre les groupements acide forts $-SO_3H$ et la couche superficielle de PVA.

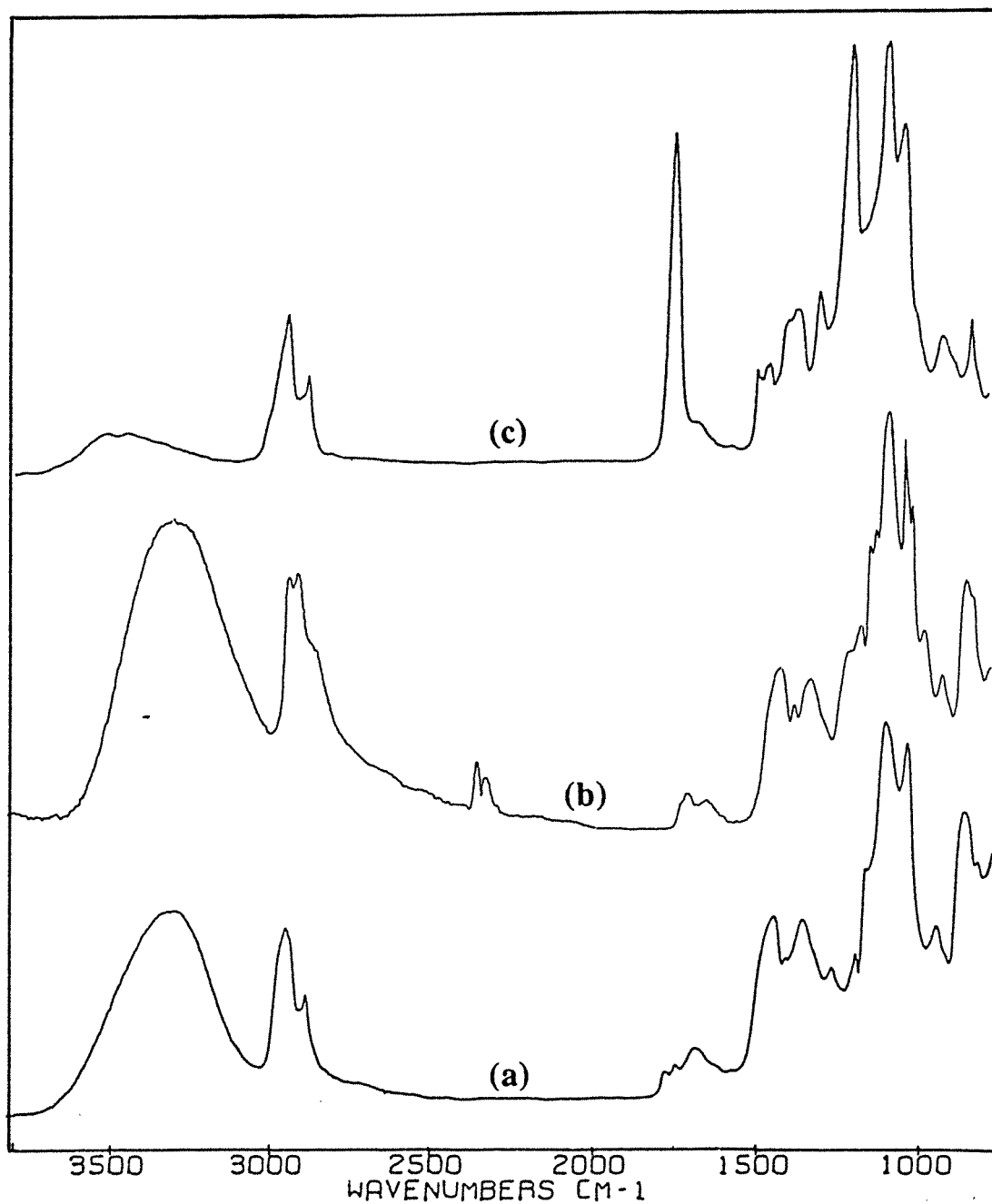


Figure 27 : Spectre FTIR en absorbance des membranes GFT dont la couche active est en PVA

(a) : en ATR, avant contact avec le mélange liquide

(b) : en ATR, après une expérience de 48 heures avec le mélange: Isopropanol - Acide Propionique

Cat : 0.85 eq H^+ /l fournis par la résine Amberlyst 15

(c) : en ATR, après trois expériences de 24 heures chacune avec le mélange : Isopropanol - Acide Propionique

Cat : [Ac. pTs] = 0.4 eq H^+ /l (8% mass.)

6. CONCLUSION

Cette étude de couplage estérification-pervaporation catalysé par les résines échangeuses d'ions s'est effectuée en deux temps.

La première partie concernant l'estérification seule nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de la catalyse hétérogène par les échangeurs d'ions. Par la suite, nous avons pu classer les différents catalyseurs en fonction de leur influence sur la cinétique d'estérification. Nous sommes ainsi arrivés à la conclusion que l'acide p-toluènesulfonique avait une activité catalytique nettement plus forte que les résines qui, elles-mêmes s'ordonnaient suivant : résine NR50 > résine Amberlyst 15.

En ce qui concerne la pervaporation, l'influence de la quantité de résine, du rapport surface de membrane sur volume réactionnel et de la température, ont été étudiés.

De plus, comme nous l'avons fait pour l'estérification seule, nous avons comparé l'influence de la nature du catalyseur sur le procédé pervaporation-estérification. Il ressort de cette étude que, malgré une activité catalytique plus faible, les résines en absorbant une partie de l'eau formée dans le mélange permettent d'atteindre des taux de conversion en ester élevés pendant les temps intermédiaires. Cependant, lorsque la conversion en ester dépasse 95%, cet avantage s'estompe à cause du passage en solution d'une partie de l'eau absorbée par les résines, qui retarde alors l'effet promoteur de la pervaporation. En effet, cette dernière doit d'abord éliminer cette eau du milieu réactionnel avant de pouvoir continuer à déplacer l'équilibre.

En ce qui concerne les modifications de la membrane résultant de l'utilisation d'un catalyseur homogène, l'emploi de résines échangeuses d'ions permet d'éviter cette altération du PVA. Celles-ci répondent donc à l'une des exigences posées en début de ce chapitre.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. Sussman
Catalysis by acid-regenerated cation exchangers
Ind. Eng. Chem., 38, (1946), 1228-1230.
2. Helfferich
Catalysis by ion exchangers
Ion exchange, Mc Graw Hill, chap. 11, (1962).
3. F.J. Waller
Catalysis with a perfluorinated ion exchange polymer
ACS Symposium series 308 "Polymer reagents and catalysis", W.T. Ford Ed., American Chem. Soc., Washington DC, (1986) 42-67.
4. T.D. Gierke, W.Y. Hsu
Perfluorinated Ionomer Membranes
ACS Symp. Ser., N° 180", A. Eisenberg, H.L. Ycager, Ed. American Chem. Society :
Washington DC (1982) Chap. 13.
5. Helfferich
Behavior in non-aqueous and mixed solvents
Ion-exchange, Mc Graw Hill (1962), chap. 10.
6. G.F. Vesley, V.I. Stenberg
The catalytic dehydrator for rapid ester synthesis
J. Org. Chem., 36 (17), (1971), 2548-2550.
7. M.B. Bochner, S.M. Gerber, W.R. Vieth, A.J. Rodger
Ion-exchange resin catalyzed esterification of salicylic acid with methanol
Ind. and Eng. Chem. Fundamentals", 4 (3) (1965), 314-317.
8. B.C. Gates, W. Rodriguez
General and specific acid catalysis in sulfonic acid resin
J. of Catalysis, 31 (1973) 27-319.

9. S. Shimizu, C. Hirai
Kinetic study of liquid-phase esterification with sulfonic acid cation exchange resin of the macroporous type. I. Heterogeneous-pseudo-homogeneous resin catalysis
Bull. Chem. Soc. Jpn, 59 (1986), 7-11.

10. F.J. Waller, R.W. Van Scoyoc
Catalysis with Nafion
CHEMTECH, 17, (1987), 438-441.

11. K.K. Pushpa, D. Nandan, R.M. Iyer
Thermodynamics of water sorption by perfluorosulfonate (Nafion N117) and Polystyrene-Divinylbenzene Sulfonate (Dowex 50W) ion-exchange resins at $238 \pm 1\text{K}$
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 84 (6) (1988) 2047-2056.

CHAPITRE IV

MEMBRANES

CATALYTIQUES

ET

SEPARATRICES

CHAPITRE IV

MEMBRANES CATALYTIQUES ET SEPARATRICES

1. GENERALITES

1.1. Intérêt et qualités requises

Le regroupement des fonctions de catalyse et de sélectivité au sein d'une même membrane, qualifiée alors de membrane bifonctionnelle, apparaît intéressant à deux points de vue:

Le premier qui ne constitue pas une condition suffisante pour justifier une recherche de ce type car son objectif est de satisfaire une curiosité intellectuelle, exerce, néanmoins, un incontestable stimulant sur la vivacité du travail. En effet, la quête d'un mimétisme toujours plus parfait entre les systèmes synthétiques et le milieu naturel conduit à l'élaboration de structures de plus en plus complexes. En ce qui concerne les membranes biologiques, le nombre et la complexité des phénomènes physiques et chimiques qui s'y produisent, sont à l'origine d'un challenge que de nombreux chercheurs tentent de relever. Parmi les caractéristiques principales du fonctionnement de ces membranes, on peut citer (1) :

- le transport sélectif d'énergie et de matière
- des réactions chimiques qui se produisent de manière spécifique à la fois dans le temps et dans l'espace
- l'élaboration de structures stéréospécifiques particulières capables de reconnaître les molécules qui se trouvent à l'extérieur et d'autoriser ou non leur passage à travers la membrane biologique.

La création d'une membrane capable simultanément de catalyser une réaction et séparer sélectivement les produits formés, permettrait de reproduire deux propriétés essentielles des membranes biologiques et contribuerait, de cette manière, à une approche singulière des systèmes mimétiques.

Le deuxième objectif poursuivi avec la mise au point de telles membranes consiste à parvenir à réduire le nombre d'étapes nécessaires à la production d'un composé. La réunion dans une seule et même membrane de l'activité catalytique et des propriétés de sélectivité devrait permettre de passer, en ce qui nous concerne, d'une production d'eau au sein du milieu réactionnel suivi de sa diffusion vers la membrane et de son extraction, à sa production et extraction quasi-simultanées.

De manière générale, pour être intéressante, une membrane bifonctionnelle doit posséder des sites catalytiques suffisamment actifs et accessibles aux réactifs pour jouer un rôle efficace sur la cinétique réactionnelle. Dans le même temps, celle-ci doit présenter une sélectivité pour le produit à extraire telle, qu'elle favorise le passage de ce dernier vers le perméat et refoule les autres composés vers la solution. La mise au point de membranes possédant une seule de ces propriétés est relativement aisée ; les difficultés apparaissent lorsque leur réunion est envisagée au sein du même matériau. En effet, les composés capables de catalyser une réaction sont rarement sélectifs pour l'un des produits qui se forment, et réciproquement. En conséquence, l'élaboration des membranes bifonctionnelles se fait généralement en associant deux substances possédant chacune l'une des qualités requises. Le paragraphe qui suit est d'ailleurs consacré à une courte revue des différentes applications pour lesquelles ce type de membranes a été conçu jusqu'à présent.

1.2. Existence de membranes possédant ces deux fonctions

1.2.1. Réactions en phase gazeuse

Depuis le début des années 1980, de nombreux auteurs (2-6) ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser des membranes microporeuses pour extraire sélectivement l'hydrogène formé au cours des réactions de déshydrogénation et déplacer ainsi la position de l'équilibre. Par la suite, est née l'idée d'enrichir ces membranes sélectives, d'un pouvoir catalytique. Y.M. Sun (7) a montré qu'en imprégnant de palladium une membrane Vycor en verre microporeux, la combinaison des qualités de séparation, initialement présentes, aux propriétés catalytiques du palladium développées sur une grande surface active, permettait d'obtenir, dans certaines conditions, une déshydrogénation du cyclohexane plus complète qu'avec l'emploi du catalyseur sous forme de particules.

Cependant, l'utilisation de manière inverse des propriétés catalytiques et séparatrices de ce type de membrane s'avère également intéressante. Ainsi, H. Nagamoto (8), utilise une membrane à base de palladium pour catalyser l'hydrogénation du 1,3-Butadiène et 1-Butène. Dans ce cas, l'hydrogène et le deuxième réactif circulent de part et d'autre de la membrane ; l'hydrogène sous l'effet de la différence de pression traverse la membrane qui, par l'intermédiaire du palladium, catalyse la réaction de l'autre côté. La finalité d'une telle utilisation n'est donc plus l'extraction continue d'un produit formé, mais le contrôle d'un procédé en régulant la mise en contact des réactifs (changement du flux de perméation d'hydrogène par variation de pression), en prévenant les risques d'emballement de la réaction et en évitant l'étape finale d'élimination de l'hydrogène non consommé.

1.2.2. Réactions en phase liquide

En ce qui concerne les réactions en phase liquide, outre les systèmes biologiques, l'emploi de membranes exploitant simultanément leurs propriétés de catalyse et de séparation n'est mentionné que dans les procédés basés sur la biotechnologie et, plus particulièrement, ceux utilisant des enzymes en tant que catalyseur.

En 1983, M. Leitgeb (9) présente un réacteur comportant une membrane synthétique à la surface de laquelle est immobilisée par adsorption l'enzyme servant de catalyseur. La synthèse de l'oléate de n-butyle s'effectue alors au contact de cette enzyme et le déplacement de l'équilibre, par l'extraction sélective de l'eau à travers la membrane.

L'une des alternatives à ce type d'immobilisation des enzymes, souvent cause d'une baisse de leur activité catalytique (10), consiste à les emprisonner à l'intérieur de fibres creuses (11); ceci permet alors d'exploiter pleinement leur capacité et d'éviter l'inhibition de la réaction par les produits formés grâce à leur élimination progressive (figure 1).

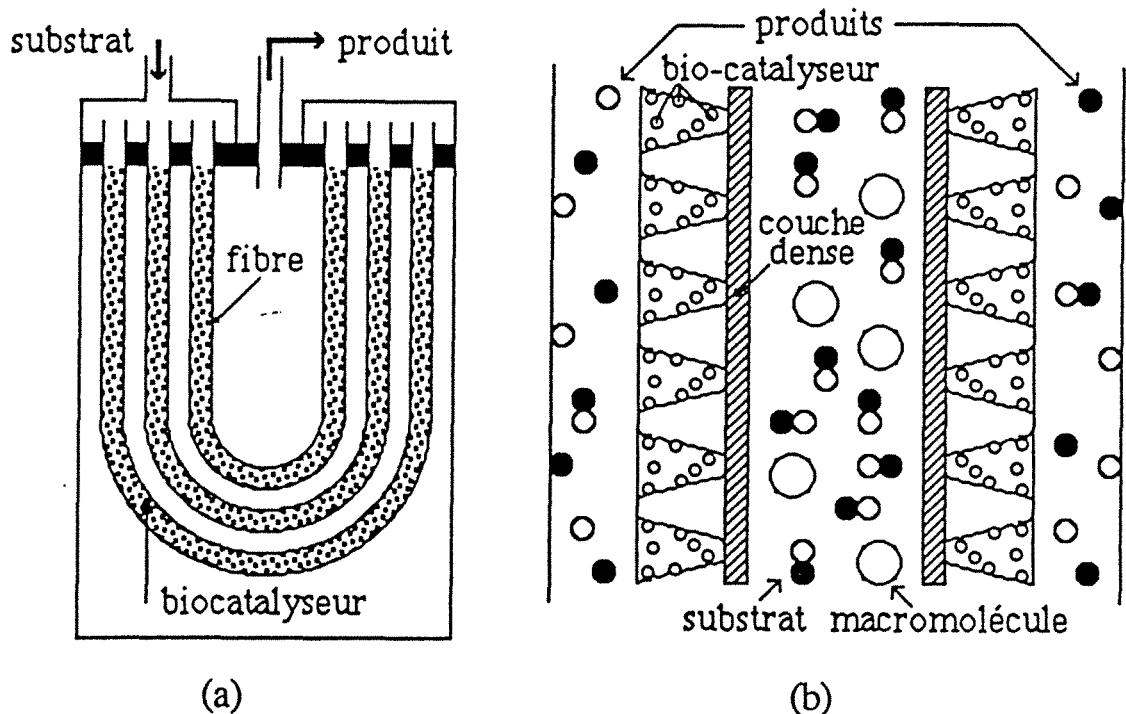


Figure 1 : Représentation schématique d'un biofermenteur à fibres creuses (10).
 (a) Principe (b) Grossissement d'une fibre.

2. MEMBRANE NAFION[®] 117.

Le film Nafion 117 constitue l'équivalent membranaire de la résine Nafion NR50. Elle possède donc le même squelette ramifié de poly(tétrafluoroéthylène) auquel les chaînes latérales sont fixées par l'intermédiaire de ponts éther et portent à l'extrémité des groupements sulfoniques (figure 1, Chap. II).

Cette membrane a une masse molaire en équivalent gramme acide de 1100 et une capacité d'échange de 0,91 meq/g de membrane sèche. Son épaisseur est de $0,018 \pm 0,001$ cm. Cette membrane possédant une très bonne stabilité thermique et chimique a été créée, à l'origine, pour résister aux milieux corrosifs de certains procédés électrochimiques. Cependant, sa matrice fluorocarbonée et les groupes sulfoniques qu'elle porte, en conférant des propriétés particulières à ce nouveau matériau, furent à l'origine d'un nombre sans cesse grandissant de travaux concernant autant l'étude de sa structure que la recherche d'applications nouvelles (12-16).

Sa structure, similaire à celle de la résine NR50, se caractérise par une séparation de phase entre groupements hydrophiles et hydrophobes donnant naissance à des clusters ioniques immergés dans la matrice fluorocarbonée (17-19).

En ce qui concerne l'étude des propriétés de cette membrane vis-à-vis de la pervaporation, I. Cabasso (16) fut un des pionniers. Il a ainsi étudié l'influence de la nature du contre-ion sur la perméabilité et la sélectivité de la membrane Nafion vis-à-vis de mélanges eau-alcools. Celle-ci est apparue dans tous les cas plutôt sélective à l'eau. Par la suite, ce travail a été complété par W. Kujawski (20, 21).

Etant donné l'identité des squelettes de la résine NR50 dont les propriétés catalytiques ont été étudiées dans le chapitre "Catalyse hétérogène", et de la membrane Nafion 117, une activité catalytique de cette dernière vis-à-vis du mélange n-propanol - acide propionique, apparaît probable. Par ailleurs, si l'on tient compte également de sa nature hydrophile, il s'avère que cette membrane possède les qualités de base indispensables à son utilisation en tant que catalyseur et film permsélectif dans le procédé pervaporation-estérification.

2.1. Pervaporation-estérification avec la membrane Nafion seule

Les propriétés catalytiques et séparatrices de cette membrane sont étudiées dans les conditions décrites dans le chapitre "Partie expérimentale".



L'évolution, en fonction du temps, des taux de conversion en ester et en eau dans les conditions suivantes : $T=50^{\circ}\text{C}$; $N_{0ac}/N_{0alc} = 1$; $S/V = 2.9 \text{ cm}^{-1}$; $7.8.10^{-2} \text{ eq H}^+ / \text{l}$ solution, est représentée sur la figure 2. La croissance de la courbe correspondant à l'ester présent dans le mélange est une preuve indéniable de l'activité catalytique de la membrane Nafion. Par ailleurs, la séparation des courbes d'eau et d'ester atteste de la disparition du milieu réactionnel d'une partie de l'eau formée.

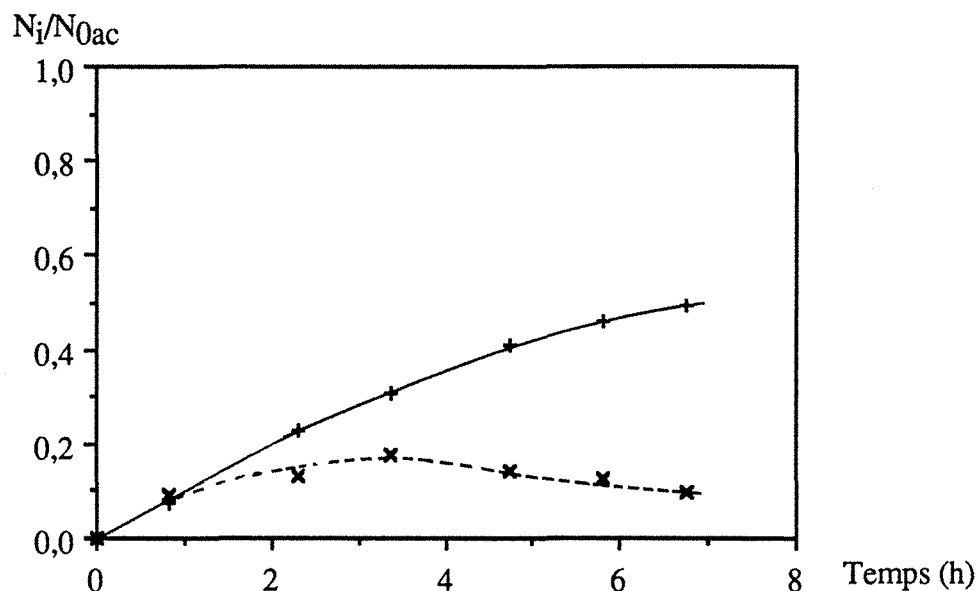


Figure 2 : Estérification avec pervaporation en présence de la membrane Nafion 117 assurant la catalyse et la séparation.

Mélange initial équimolaire : *n*-Propanol - Ac. Propionique

$S/V = 2,9 \text{ cm}^{-1}$; $7,8.10^{-2} \text{ eq H}^+ / \text{l}$; $T=50^{\circ}\text{C}$

— , + : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - , x : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

Cependant, un examen attentif de la composition des perméats recueillis au cours de l'expérience dévoile, par la présence de quantités importantes d'alcool, d'acide et d'ester, une sélectivité seulement relative de la membrane pour l'eau (Tableau I). En effet, la teneur de cette dernière dans le perméat varie entre 12 et 19 % massique. Certes, si l'on considère que son pourcentage massique dans le milieu réactionnel ne dépasse jamais 3 %, les valeurs obtenues dans le pervaporat témoignent d'un enrichissement manifeste en eau au cours du passage à travers la membrane donc d'une certaine sélectivité de cette dernière, mais insuffisante pour cette application.

t		eau % massique	alcool % massique	acide % massique	ester % massique
0			44,8	55,2	
50'	C	1,3	38,7	53	7
	P	12,3	53,5	7,8	26,4
2h18'	C	2,1	25,2	49,5	23,2
	P	15,9	42,7	12,1	29,3
3h23'	C	2,8	20	45,8	31,4
	P	17,8	36,6	9,4	31,2
4h45'	C	2,3	13,9	40,4	43,4
	P	18,8	26,5	13,1	41,6
5h49'	C	2,1	9,9	37,7	50,2
	P	18,4	18,7	9,5	53,4
6h45'	C	1,6	6,3	36,6	55,5
	P	18,4	16,4	15,1	50,1

Tableau I : Comparaison des teneurs massiques du mélange réactionnel et des perméats au cours de la pervaporation-estérification du mélange n-propanol - acide propionique.

Catalyse et séparation effectuées par membrane N117

T = 50°C ; S/V = 2,9 cm⁻¹ ; 7,8.10⁻² eq H⁺ / l solution

C = charge, P = perméat.

La faible sélectivité pour l'eau du film Nafion 117 observée ici s'explique aisément au regard des travaux antérieurs concernant les propriétés de cette membrane vis-à-vis de la pervaporation de mélanges hydro-alcooliques. Ainsi, la forme acide de ce film (16) est apparue comme ayant une sélectivité inférieure à celle obtenue avec les autres formes ioniques (Na⁺, K⁺, Cs⁺, Ca²⁺) de la membrane (excepté la forme Li⁺ pour laquelle les résultats sont sensiblement équivalents). L'explication de ce comportement réside d'une part, dans la tendance plus ou moins forte des ions à s'hydrater, et d'autre part, dans la capacité de la membrane à gonfler en présence du mélange liquide. En se basant sur des études calorimétriques différentielles (22) et infrarouges (23, 24) R. François justifie, d'ailleurs, une meilleure sélectivité de la forme K⁺ des membranes par un gonflement moins fort du film sous forme K⁺ que celui sous forme Li⁺ (ou H⁺), qui favorise alors une mobilité intrinsèque des molécules d'eau plus importante. Par ailleurs, I. Cabasso (16) a montré que la membrane Nafion, et plus spécialement sa forme acide, gonflait plus fortement dans les milieux riches en alcool (i-PrOH). L'explication fournie évoque la dissolution d'alcool dans les zones hydrophobes du matériau rendue possible par un jeu d'interactions entre l'alcool et les ponts éther, plastifiant ainsi la matrice et autorisant son gonflement. A cela, il faut ajouter les observations au moyen d'investigations I.R. de W. Kujawski (20, 25) concernant l'absorption

d'alcool par les clusters ioniques, qui élucide de cette manière l'obtention non négligeable de flux lors de la pervaporation d'alcool pur.

Finalement, étant donné les faibles teneurs en eau dans le milieu réactionnel, toutes ces remarques rendent compréhensible la présence d'alcool en grande quantité dans le perméat.

En ce qui concerne l'ester, son flux important à travers la membrane peut s'expliquer par la nature du processus qui détermine la sélectivité de la membrane. A ce sujet, R. François (24) a observé que la forme K^+ de la membrane PTFE greffée de groupes styrène sulfonique possédait une sélectivité vis-à-vis de la sorption de mélanges eau-isopropanol équivalente à celle obtenue lors de la pervaporation de ces mêmes mélanges. Ces auteurs concluaient donc à une sélectivité des membranes ioniques en pervaporation essentiellement déterminée par leur sélectivité de sorption, c'est-à-dire une faible contribution de la diffusivité. Ici, l'ester se forme à l'intérieur de la membrane où la sélectivité de sorption ne peut intervenir, sa probabilité de passer dans le perméat dépend donc essentiellement de sa diffusion dans la membrane dans l'un ou l'autre sens. Les teneurs en ester dans le perméat sensiblement égales à celles obtenues dans le rétentat, semblent donc indiquer que, dans ce cas précis, la diffusivité joue un rôle de faible importance.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus avec la membrane Nafion 117 démontrent l'activité catalytique de ce polymère en présence du mélange n-propanol - acide propionique. Cependant, la faible sélectivité observée nous invite à imaginer une utilisation modifiée de cette membrane.

2.2. Pervaporation-estérification avec la membrane Nafion posée sur la membrane hydrophile GFT.

Ayant eu l'occasion d'éprouver les qualités, dans différentes conditions, de la membrane GFT à base de poly(vinylalcool) (chapitres : "Catalyse homogène" et "Catalyse par les résines"), l'idée de l'accoler à la membrane Nafion pour améliorer les propriétés de sélectivité de cette dernière nous a paru envisageable.

Pour ce faire, la membrane Nafion sèche est posée sur la membrane GFT et l'ensemble est maintenu en place par le joint téflon qui assure l'étanchéité de la cellule (cf. "Partie expérimentale"). Les résultats obtenus avec cette double membrane utilisée dans les conditions suivantes : $T = 50^\circ\text{C}$; $S/V = 1,03 \text{ cm}^{-1}$; $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ eq H}^+ / \text{l solution}$, sont représentés sur la figure 3.

De même que nous avons observé une catalyse de l'estérification du n-propanol et de l'acide propionique par la membrane Nafion seule, la croissance de la courbe représentant la conversion en ester prouve ici encore l'efficacité catalytique de cette membrane.

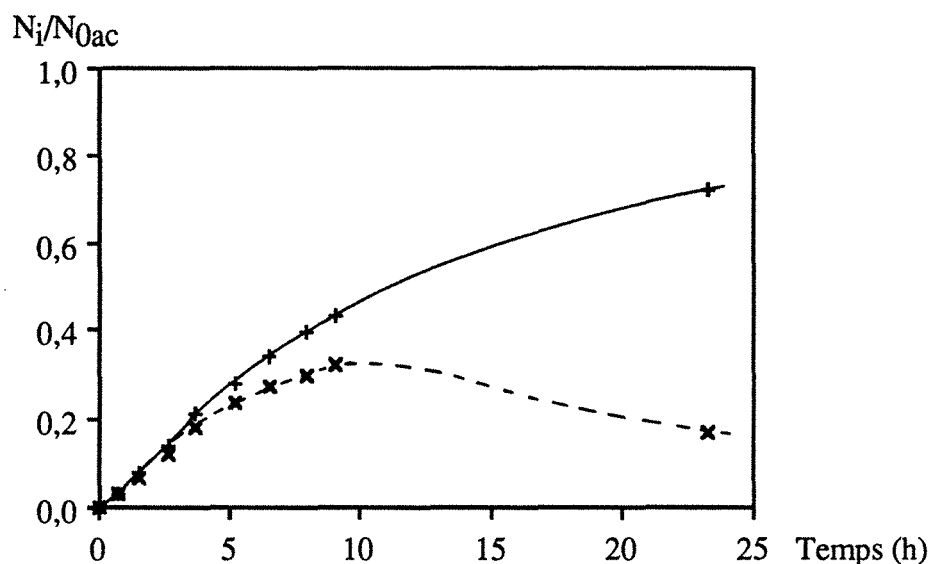


Figure 3 : Estérification avec pervaporation en présence de la membrane Nafion 117 déposée sur la membrane hydrophile GFT assurant la catalyse et la séparation. Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique
 $S/V = 1 \text{ cm}^{-1}$; $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ eq H}^+ / \text{l}$; $T = 50^\circ\text{C}$
 — , + : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - , x : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$

L'apparition d'eau en plus faible quantité dans le mélange indique ici encore sa partielle disparition du mélange réactionnel grâce à la pervaporation. La seule manière de distinguer ces résultats de ceux obtenus avec la membrane Nafion seule, repose sur l'examen de la composition des perméats obtenus au cours de l'expérience (Tableau II).

t		C_{eau} (% massique)	C_{alc} (% massique)	C_{ac} (% massique)	C_{est} (% massique)
0		0	44,8	55,2	0
5h08'	C	3,7	30	40,9	25,4
	P	97,4	0,6	2,0	0
23h16'	C	1,3	5,7	7,0	86
	P	97,6	0	2,4	0

Tableau II : Comparaison des teneurs massiques du mélange réactionnel et des perméats au cours de la pervaporation-estérification du mélange n-propanol - acide propionique. Catalyse et séparation effectuées par la membrane Nafion 117 déposée sur la membrane hydrophile GFT.
 $T = 50^\circ\text{C}$; $S/V = 1,03 \text{ cm}^{-1}$; $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ eq H}^+ / \text{l solution}$.
 C : charge, P : perméat.

La teneur en eau dans les perméats qui dépasse 97 % atteste de la bonne sélectivité de cette bi-membrane, et met ainsi en évidence l'influence prépondérante de la membrane GFT sur cette propriété.

Cependant, les flux obtenus dans ces conditions sont très faibles ; la courbe d'apparition de l'eau dans le mélange (figure 3) en témoigne puisque :

- i) en début de réaction, celle-ci se sépare assez faiblement de la courbe représentant la formation d'ester.
- ii) le maximum est atteint seulement au bout de 10 heures et avec une valeur élevée : $N_{\text{eau}} / N_{0\text{ac}} > 0,4$.
- iii) la décroissance est assez lente et après, plus de 20 heures, l'eau restant dans le milieu correspond encore à une valeur, $N_{\text{eau}} / N_{0\text{ac}}$, d'environ 0,2.

2.3. Influence du rapport surface de membrane sur volume de solution, (S/V), dans le cas d'une catalyse et d'une séparation effectuées simultanément par la bi-membrane Nafion 117 + GFT.

Augmenter le rapport S/V, lorsque la membrane joue le rôle simultané de catalyseur et pellicule sélective, revient à accroître la concentration en équivalents H^+ dans le milieu et à améliorer la capacité d'extraction de la membrane.

La figure 4 fournit une comparaison entre les courbes de conversion obtenues avec la modification de S/V de 1 à $1,3 \text{ cm}^{-1}$:

- la production d'ester se trouve nettement améliorée.
- en début de réaction, une incontestable accélération de l'apparition d'eau dans le mélange se produit aussi.
- le maximum en eau est atteint plus tôt mais sa valeur est plus élevée.
- après le maximum, la courbe représentant l'eau présente dans le rétentat décroît nettement plus rapidement.

Les deux premières observations, se rapportant à une période où la pervaporation est quasiment inefficace, indiquent clairement que l'augmentation du rapport S/V produit une accélération de l'estérification par une augmentation de la concentration en catalyseur.

La dernière remarque, en revanche, rend plutôt compte des effets de la modification de ce rapport sur l'efficacité de la pervaporation. En effet, nous avons remarqué que, lorsque la catalyse était homogène, une augmentation de la concentration en catalyseur n'entraînait pas, en fin de

réaction, de différences notables entre les quantités d'eau subsistant dans le mélange ; à l'inverse, une augmentation du rapport S/V se soldait par une disparition d'eau beaucoup plus rapide, similaire aux modifications notées, ici, en fin de réaction.

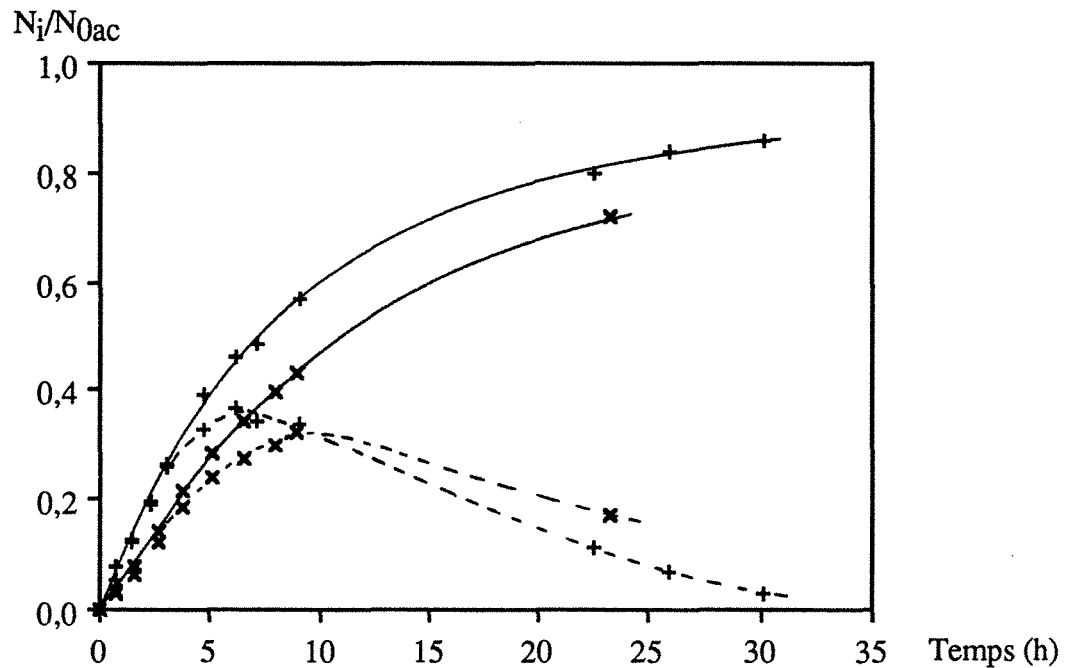


Figure 4 : Influence du rapport Surface de membrane sur Volume réactionnel sur la vitesse d'estérification avec pervaporation en présence de la membrane Nafion 117 déposée sur la membrane hydrophile GFT assurant la catalyse et la séparation.

Mélange initial équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; $T=50^\circ\text{C}$

\times : $S/V=1 \text{ cm}^{-1}$, $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ eq H}^+ / l$ } — : $\frac{N_{est}}{N_{0ac}}$; - - - : $\frac{N_{eau}}{N_{0ac}}$
 $+$: $S/V=1,3 \text{ cm}^{-1}$, $3,3 \cdot 10^{-2} \text{ eq H}^+ / l$ }

En ce qui concerne l'évolution du maximum en eau, les conclusions apparaissent moins évidentes car, à cet instant, les vitesses de production d'eau et d'extraction s'annulent mutuellement, rendant compte ainsi des efficacités égales et opposées de l'estérification et de la pervaporation. Cependant, les observations des chapitres précédents, relatives à l'influence de l'augmentation de la concentration en catalyseur ou du rapport S/V, sur le maximum en eau, devraient nous permettre de tirer des conclusions. Un accroissement du rapport S/V provoquait la réduction simultanée de la hauteur du maximum et du temps nécessaire pour l'atteindre. Quant à l'augmentation de la concentration en catalyseur, elle se soldait par une atteinte également plus rapide du maximum, mais dont la hauteur s'élevait. En considérant maintenant l'évolution du maximum enregistrée ici, la conclusion suivante s'impose: l'augmentation du rapport S/V produit, dans le cas de cette bi-membrane, des effets plus vigoureux sur l'estérification que sur la pervaporation.

Ce résultat met donc en évidence de manière plus ostensible encore que précédemment, la faible efficacité de la pervaporation lorsque cette double membrane, Nafion 117 + GFT hydrophile est utilisée. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette limitation des flux:

- i) l'épaisseur de la membrane
- ii) la concentration du liquide qui fait face à la membrane
- iii) la qualité du vide dans le compartiment aval
- iiii) la température.

D'emblée, nous éliminons les deux derniers car la température et la pression dans le compartiment aval sont semblables à celles employées au cours des chapitres précédents.

En ce qui concerne l'épaisseur de la membrane, nous avons remarqué qu'une certaine adhésion se produisait, au cours des expériences, entre la membrane Nafion 117 et la membrane GFT ; en effet, en voulant récupérer la membrane Nafion, en fin de réaction, l'adhérence avec la couche active (PVA) de la membrane GFT était telle, que cette dernière avait plus tendance à se décoller du support en poly(acrylonitrile) que du film Nafion. En conséquence, nous considérons que l'épaisseur totale s'obtient par une simple addition de l'épaisseur de la membrane Nafion (180 μm) et de l'épaisseur de la surface active de la membrane GFT ($\sim 5 \mu\text{m}$), soit 185 μm . Cependant, l'épaisseur de cette dernière ne constitue que 3 % du total, elle peut donc être négligée. L'épaisseur totale de la membrane apparaît donc ne pas être à l'origine de la limitation observée des flux.

De même, la concentration du liquide qui fait face à la membrane ne peut être mise en cause dans la limitation de l'efficacité de la pervaporation, car la quantité d'eau qui apparaît dans le mélange est importante (figure 4). Cependant, ces propos doivent être nuancés car un phénomène de concentration de polarisation peut, à lui seul, provoquer une diminution de la teneur en eau à la surface de la membrane et, limiter ainsi l'importance des flux. Cette explication n'apparaît pas plausible car les conditions hydrodynamiques de travail sont identiques à celles utilisées dans le cas de la catalyse homogène, où aucun phénomène de ce type n'avait été enregistré ; de plus, une excellente sélectivité a été observée.

Finalement, aucun de ces facteurs ne semble à l'origine de la faible efficacité de la pervaporation. Cependant, il faut noter que le raisonnement ci-dessus correspond à une analyse fondée sur une continuité dans l'épaisseur des propriétés de la membrane utilisée. Dans le cas présent, les deux membranes sont accolées et les propriétés résultantes se caractérisent donc par une discontinuité au niveau de l'interface entre la membrane Nafion 117 et la membrane GFT. La relative adhérence entre la couche active en poly(vinylalcool) de la membrane GFT et la membrane Nafion 117 ne peuvent gommer cette discontinuité et, en conséquence, le raisonnement précédent ne peut s'appliquer. Dans ce cas, la faiblesse des flux s'explique de la manière suivante:

La diffusion au sein de la bi-membrane se fait en deux étapes : une première diffusion au sein de la membrane Nafion suivie d'une deuxième diffusion au sein de la membrane GFT. Or, dans tous processus impliquant des diffusions successives, l'étape où la diffusion est la plus lente constitue l'étape limitante. Au regard des différences de flux observées par différents auteurs (16, 24) et au cours de nos expériences entre la membrane Nafion utilisée seule et la membrane GFT, nous concluons donc à une limitation de la pervaporation par la membrane GFT.

La résistance principale au transfert se situant au niveau de la membrane GFT, ce sont les "concentrations" des espèces auxquelles cette dernière fait face qui déterminent l'importance des flux et la sélectivité.

L'appauvrissement en espèces (autres que l'eau) capables de gonfler la membrane GFT à cause de leur consommation par réaction, l'acide et l'alcool, réduirait le gonflement donc le flux de perméation. Ainsi, s'expliquerait la forte diminution des flux obtenus en passant de la membrane GFT seule face au mélange, à cette bimembrane.

Cependant, une cause supplémentaire peut être invoquée: la discontinuité entre les deux membranes qui ajouterait à la difficulté de transfert des composés de l'une à l'autre.

2.4. Conclusions concernant l'utilisation de la membrane Nafion 117 en tant que catalyseur et pellicule permsélective.

L'efficacité catalytique de la membrane Nafion 117 vis-à-vis de l'estérification du n-propanol par l'acide propionique est incontestable. Cependant, lorsqu'elle est employée seule pour la catalyse et la séparation, la sélectivité dont elle fait preuve pour l'eau est insuffisante.

L'addition de la membrane hydrophile GFT, dont la face permsélective en PVA est accolée à la membrane Nafion et le support fait face au vide, a permis de remédier à ce problème mais en occasionnant, de la sorte, une limitation des flux, donc de l'efficacité de la pervaporation.

L'emploi de la membrane Nafion 117 pour ce type d'application et dans ces conditions, apparaît donc peu intéressant et ce, d'autant plus qu'un phénomène non évoqué jusqu'à présent augmente encore les difficultés d'utilisation : la membrane gonfle énormément en présence du milieu réactionnel mais, avec une amplitude variable au cours du procédé, car cette dernière est fonction de la composition du mélange qui varie avec le temps. La préparation d'une membrane possédant à la fois les qualités de catalyse de la membrane Nafion 117 et les propriétés de sélectivité de la membrane GFT sans en avoir les inconvénients, permettrait donc d'obtenir la membrane "idéale". Pour la suite, nous nous proposons donc d'atteindre cet objectif.

3. ELABORATION D'UNE MEMBRANE BIFONCTIONNELLE (CATALYTIQUE ET SELECTIVE).

3.1. Choix de la méthode de préparation.

Les résultats obtenus précédemment avec la membrane Nafion 117, illustrent de manière incontestable la difficulté de réunir, au sein d'un même matériau, deux propriétés aussi différentes que l'activité catalytique et la sélectivité.

Dans cette recherche de matériaux capables de répondre simultanément à ces deux exigences, notre stratégie a été d'associer différents polymères connus pour posséder l'une ou l'autre des qualités requises. Leur combinaison pouvant se réaliser de diverses façons (physiques ou chimiques), nous avons finalement choisi celle-ci : le mélange des polymères par dissolution dans un solvant commun qui est évaporé par la suite.

Le mélange de polymères est considéré depuis quelques années comme l'une des méthodes les plus faciles à mettre en œuvre pour préparer de nouveaux matériaux dotés de propriétés particulières (le mélange de polymères pouvant se présenter, suivant les cas, sous un aspect mono ou bi-phasique). En ce qui concerne le domaine des membranes et, en particulier, de la pervaporation, un certain nombre de publications font part de résultats positifs : les membranes obtenues par mélange de polymères présentent des performances satisfaisantes au cours du fractionnement de différentes solutions (26-28).

3.2. Choix des matériaux.

3.2.1. Polymère doté de propriétés catalytiques.

Tous les composés que nous avons utilisés jusqu'à présent, assuraient la catalyse acide de l'estérification par l'intermédiaire des groupements sulfoniques (sous forme H^+) qu'ils portaient. L'efficacité satisfaisante obtenue avec tous ces catalyseurs nous a donc conduit à rechercher un polymère porteur lui aussi de groupements $-SO_3H$.

Nous avons finalement choisi l'acide poly(styrènesulfonique) car ce polymère présente l'une des plus fortes acidités. Généralement, il est employé, réticulé par le divinylbenzène, dans les résines échangeuses d'ions de type acide fort ; on le retrouvait d'ailleurs dans les résines Amberlyst 15 et Dowex HGR utilisées dans le chapitre précédent.

L'acide poly(styrènesulfonique) (PSSA), est un polymère linéaire qui se dissout rapidement dans l'eau et même dans les alcools, comme nous pourrions le constater par la suite. En outre, sa grande friabilité en fait un matériau avec de piètres propriétés mécaniques ; il n'est donc pas possible d'envisager d'utiliser l'acide poly(styrènesulfonique) seul.

3.2.2. Polymères possédant des propriétés de sélectivité.

Le polymère qui sera associé à l'acide poly(styrènesulfonique) devra communiquer à la membrane ses propriétés de sélectivité mais assurer, également, la bonne tenue mécanique de l'ensemble.

La recherche de matériaux hydrophiles permettant l'extraction sélective de l'eau contenue dans des mélanges organiques n'étant pas récente, les polymères qui répondent à cette exigence sont nombreux et variés et le choix de l'un d'entre eux n'en est que plus difficile. Cependant, la nécessité d'employer un polymère qui se dissout dans un des solvants du PSSA restreint le nombre de possibilités.

Notre choix s'est finalement porté sur deux polymères différents :

- le poly(vinylalcool) (PVA)
- le poly(acrylonitrile) (PAN).

L'excellente sélectivité du poly(vinylalcool) pour l'eau est particulièrement bien connue puisque ce polymère constitue la couche active de la membrane hydrophile GFT dont les qualités ont été mises à l'épreuve tout au long de ce travail.

Pour cette étude, nous avons utilisé un PVA possédant 4 % de groupements acétyles résiduels (PVA 96 % hydrolysé). Le choix de ce taux particulier d'hydrolyse a été basé sur les observations rapportées par Q.T. Nguyen (28) dans un article récent. Celui-ci mentionnait que le PVA 100 % hydrolysé était peu miscible en solution aqueuse avec l'acide poly(acrylique) alors que la miscibilité devenait totale quand le PVA était hydrolysé à 96 %.

Le poly(acrylonitrile) est lui aussi connu pour ses propriétés hydrophiles et de sélectivité, mais est moins employé car sa faible perméabilité, à cause de son faible gonflement, limite l'importance des flux (29). Néanmoins, l'utilisation de ce polymère est envisagée ici car son mélange avec le PSSA devrait réduire ces effets.

En résumé, le tableau III présente les polymères choisis pour tenter de mettre au point une membrane pouvant à la fois catalyser et extraire sélectivement l'eau qui se forme.

Qualité attendue	Polymère	Monomère	M _w
Catalyse	PSSH	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	70000*
Sélectivité pour l'eau	PVA	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	95000 *
	PAN	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)-} \\ \\ \text{CN} \end{array}$	50000 *

Tableau III : Caractéristiques des polymères utilisés pour mettre au point une membrane catalytique et sélective.

* masses données par le fournisseur.

3.3. Etude de miscibilité.

La première étape indispensable lors de l'élaboration d'une membrane (ou de tout autre matériau) à partir d'un mélange de polymères consiste à étudier la miscibilité de ces derniers.

3.3.1. Quelques rappels concernant la thermodynamique des mélanges.

La thermodynamique ou, plus particulièrement, l'enthalpie libre de mélange gouverne la miscibilité des polymères, comme dans le cas du mélange de molécules de faibles masses moléculaires entre elles ou avec un polymère.

Celle-ci, définie de la manière suivante :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \text{[IV.1]}$$

avec : ΔH_m = enthalpie de mélange

ΔS_m = entropie de mélange.

Son évolution avec la composition du mélange peut se faire de trois manières différentes (figure 5) (30) :

courbe 1 : ΔG_m est toujours positive, les polymères ne sont jamais miscibles

courbe 2 : ΔG_m est toujours négative, les polymères sont miscibles en toutes proportions.

courbe 3 : ΔG_m est toujours négative mais, à un moment donné, sa courbure change de sens et ΔG_m prend une valeur supérieure aux deux minima ; le système, pour diminuer son enthalpie libre, se sépare alors en deux phases dont les compositions sont déterminées par la tangente commune en ϕ' et ϕ'' à la courbe $\Delta G(\phi)$.

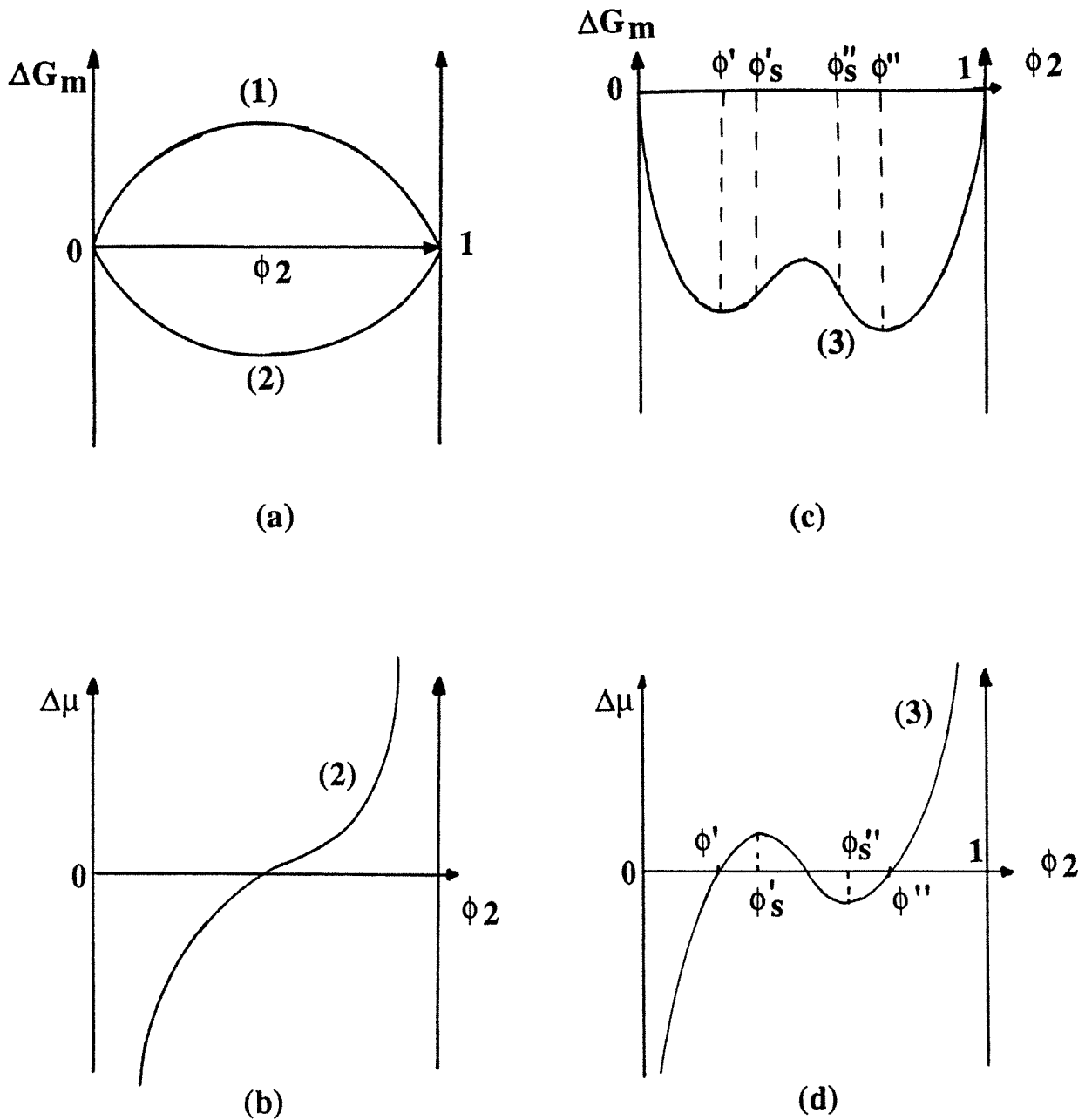


Figure 5 : Variation de l'enthalpie libre de mélange, ΔG_m , et du potentiel chimique correspondant, $\Delta\mu$, avec la composition d'un mélange binaire (ϕ_2 = fraction volumique)

(a) Courbe 1 : Immiscibilité totale

(a), (b) Courbe 2 : Miscibilité totale

(c), (d) : Courbe 3 : Miscibilité partielle

Suite à cette séparation de phase sur une certaine gamme de composition, les polymères sont qualifiés de polymères partiellement miscibles.

$$\text{En résumé, le respect de l'inégalité : } \left[\frac{d^2 \Delta G_m}{d \phi_2^2} \right]_{T,P} > 0 \quad [\text{IV.2}]$$

sur toute la gamme de concentration (ou encore, la variation monotone croissante du potentiel chimique avec la composition (figure 5b)), constitue le critère thermodynamique de la miscibilité totale de deux polymères.

Dans le cas d'une miscibilité partielle, le phénomène de séparation des phases peut s'effectuer de deux manières différentes :

- une décomposition binodale
- une décomposition spinodale.

La décomposition binodale se produit lorsque la composition du mélange se trouve comprise entre ϕ' et ϕ'_S ou entre ϕ''_S et ϕ'' (Figure 5c et d).

Le système est alors dans un état métastable car, dans ces deux régions, $\frac{d^2 \Delta G_m}{d \phi_2^2} > 0$ et une faible variation de la concentration produit une augmentation de l'enthalpie libre qui s'oppose alors à la poursuite de la séparation de phase. Il faut donc franchir une barrière énergétique au moyen d'une grande fluctuation de composition pour rendre le système suffisamment instable et provoquer la démixtion. Une fluctuation de ce type produit l'apparition d'un nucléus qui évolue ensuite suivant un processus normal de diffusion, représenté de manière schématique sur la figure 6a (31).

En résumé, la décomposition binodale s'effectue lentement, suivant un processus thermoactivé de nucléation et de croissance.

La décomposition spinodale, quant à elle, se produit lorsque la composition du mélange se situe dans l'intervalle : ϕ'_S et ϕ''_S (Figure 5c et d). Entre ces deux valeurs, $\frac{d^2 \Delta G}{(d \phi_2)^2} < 0$ et le système est instable.

De petites variations de la concentration entraînent une diminution de l'enthalpie libre, il n'y a pas de barrière thermodynamique à la croissance de la séparation de phase. La décomposition se fait donc suivant un processus spontané et continu. Contrairement au processus de décomposition binodale, le flux de matière se produit suivant une direction opposée au gradient de concentration, le coefficient diffusion est donc négatif (figure 6b) (32,33).

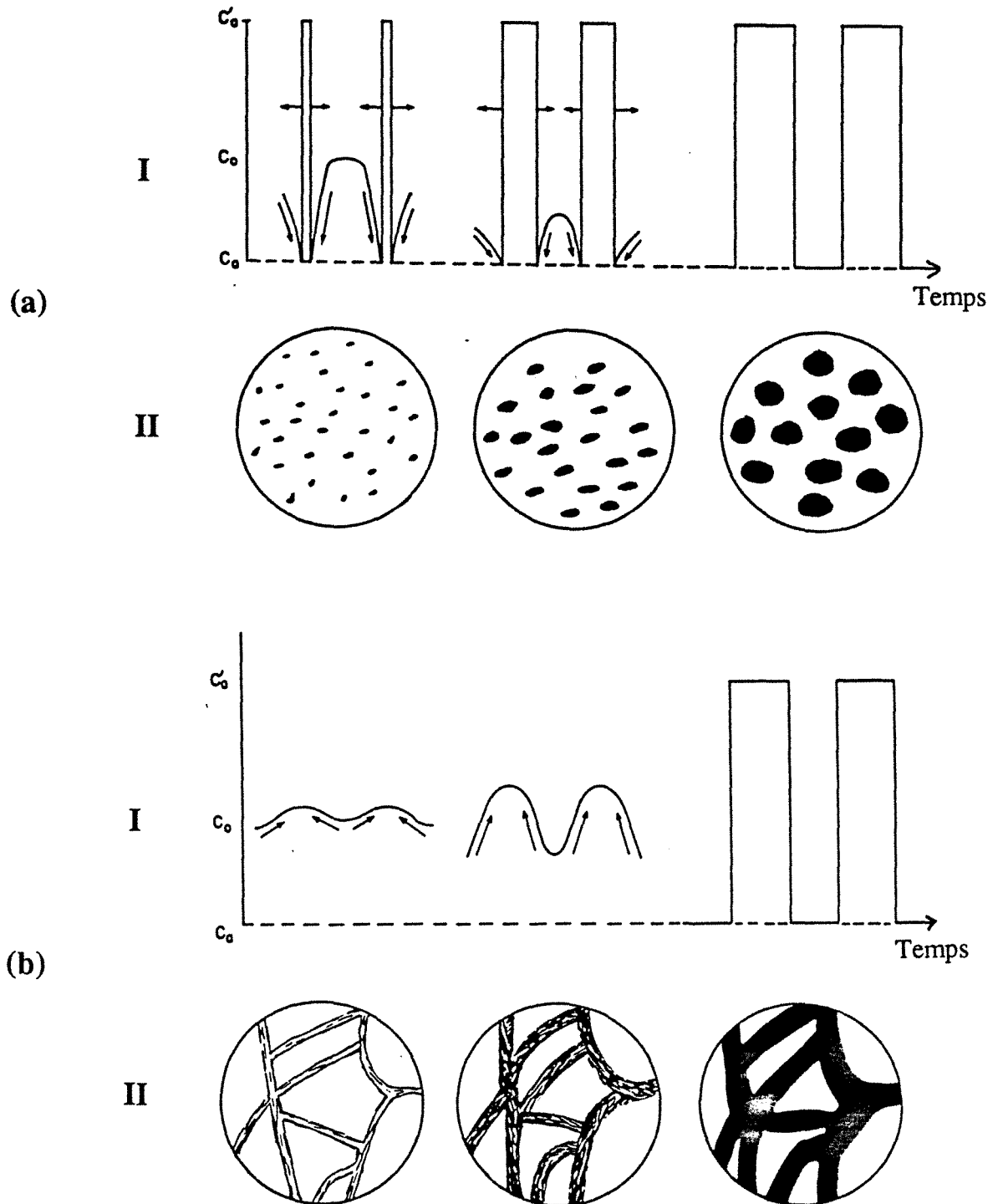


Figure 6 : Représentation schématique de la séparation de phase s'effectuant suivant le mécanisme de nucléation et croissance (a) ou le processus spinodal (b) (31):
 (I) : évolution unidimensionnelle des profils de concentration
 (II) : image en deux dimensions de la morphologie résultante

Cependant, les considérations précédentes concernent les cas où la température et la pression sont constantes. Lorsque la température varie, à pression constante, les limites de stabilité et métastabilité du système varient également et donnent ainsi naissance aux courbes appelées, respectivement, binodale et spinodale (figure 7).

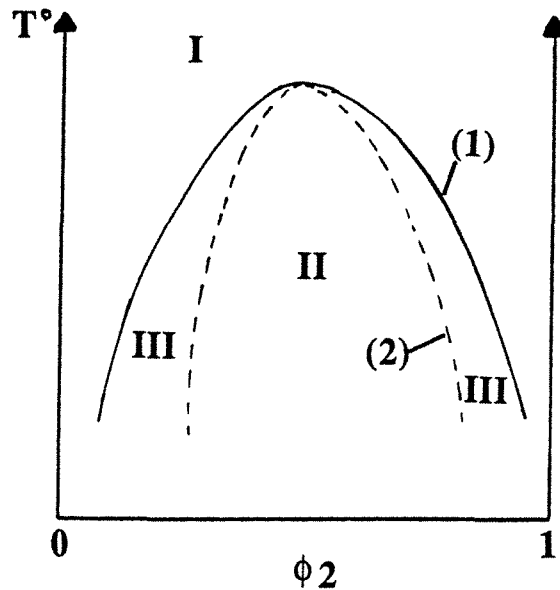


Figure 7: Représentation de la binodale (1) et de la spinodale (2) obtenues pour un système binaire en faisant varier la température.

Zone I : Système stable, une phase

Zone II : Système instable, deux phases

Zone III : Système métastable, deux phases.

La binodale correspond à la courbe de coexistence et donne les compositions de chaque phase à l'équilibre en fonction de la température.

La spinodale correspond à la limite de métastabilité du système où la dérivée seconde de l'enthalpie libre s'annule : $\frac{d^2 \Delta G_m}{(d \phi_2)^2} = 0$ [IV.3]

Le point de tangence entre la spinodale et la binodale définit le point critique. Celui-ci se détermine en annulant les dérivées seconde et troisième de l'enthalpie libre de mélange :

$$\frac{d^2 \Delta G}{(d \phi_2)^2} = \frac{d^3 \Delta G}{(d \phi_2)^3} = 0 \quad \text{[IV.4]}$$

Après avoir défini les conditions thermodynamiques, basées sur la variation de l'enthalpie libre de mélange, qui permettent d'évaluer l'état de miscibilité d'un système binaire, il est maintenant nécessaire de nous intéresser aux circonstances dans lesquelles deux polymères peuvent être miscibles.

En reprenant l'équation [IV.1], nous notons que l'enthalpie libre de mélange, ΔG_m , s'écrit comme la différence entre un terme enthalpique, ΔH_m , et un terme entropique, $T \Delta S_m$.

Par ailleurs, il faut savoir que plus la masse moléculaire des composés augmente, plus le gain entropique diminue lors de leur mélange.

Il apparaît alors que la miscibilité entre deux polymères pourra se produire dans trois circonstances (34, 35).

- 1) Si les polymères n'ont pas un poids moléculaire trop élevé, l'entropie de mélange ne sera pas négligeable et pourra contrebalancer une éventuelle enthalpie de mélange défavorable.
- 2) Si les polymères sont similaires, tant du point de vue physique que chimique, l'enthalpie de mélange sera très légèrement positive et une faible entropie de mélange pourra être suffisante pour rendre le système miscible.
- 3) Si les polymères sont très différents mais capables de créer des interactions fortes entre leurs chaînes, (par exemple : liaisons hydrogènes), l'enthalpie de mélange sera négative et les polymères devraient être miscibles.

En ce qui concerne les systèmes PAN-PSSH et PVA-PSSH, les dissemblances entre les polymères les placent dans la troisième catégorie.

Malgré toutes ces considérations, il est très difficile de prévoir dans quelles circonstances deux polymères seront ou non miscibles. Seul, dans le cas de certains mélanges de polymères avec de faibles interactions, plusieurs auteurs (36-38) ont réussi à prédire correctement les diagrammes de phases en se basant sur des théories généralisées du volume libre de Flory-Huggins et l'évaluation des coefficients d'interaction entre les polymères.

Lorsque les interactions entre les polymères sont tellement fortes qu'elles gouvernent les propriétés du mélange, aucune de ces théories n'est suffisante pour prédire le comportement du système (35).

Enfin, il faut ajouter à toutes ces difficultés l'effet de la polydispersité des polymères qui complique encore l'analyse.

3.3.2. Miscibilité en solution.

La préparation de matériaux à base d'un mélange de polymères, suivant le procédé solution-évaporation, nécessite, dans un premier temps, une étude de la miscibilité de ces polymères en solution.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé l'acide poly(styrènesulfonique) sous deux formes ioniques différentes :

- le poly(styrènesulfonate) de sodium (PSSNa) (forme commerciale)
- l'acide poly(styrènesulfonique) (PSSH) : forme obtenue par passage d'une solution aqueuse de polymère sur une résine échangeuse d'ions sous forme acide ("Partie expérimentale").

Nous avons alors pu comparer le comportement des mélanges suivant la nature du contre-ion présent dans le polymère.

3.3.2.1. Systèmes PAN-PSSNa et PAN-PSSH

Ces polymères ont pour solvant commun le diméthylsulfoxyde (DMSO).

La miscibilité des polymères en solution s'étudie, en général, en faisant varier la composition des trois constituants du mélange : polymère 1, polymère 2 et solvant ; donc, pour une température donnée, le diagramme de phase résultant est triangulaire.

En ce qui nous concerne, notre but principal n'étant pas de déterminer un diagramme de ce type, nous avons seulement étudié le comportement des solutions en fixant le pourcentage massique total de polymères dans la solution (12 %).

Dans une solution, la formation d'une séparation de phase se détermine par l'apparition d'un point de trouble. Celui-ci correspond à la limite de stabilité du système et se situe donc sur la courbe de coexistence, ou binodale, qu'il décrit en variant avec la concentration et/ou la température.

Au cours de ce travail, nous avons donc suivi l'évolution de l'apparition du point de trouble dans les solutions en fonction de la température et des fractions massiques relatives des polymères. La méthode utilisée est décrite en détail dans le chapitre intitulé "Partie expérimentale".

* PAN-PSSNa:

Dans le cas du système PAN-PSSNa, les résultats obtenus sont exposés sur la figure 8.

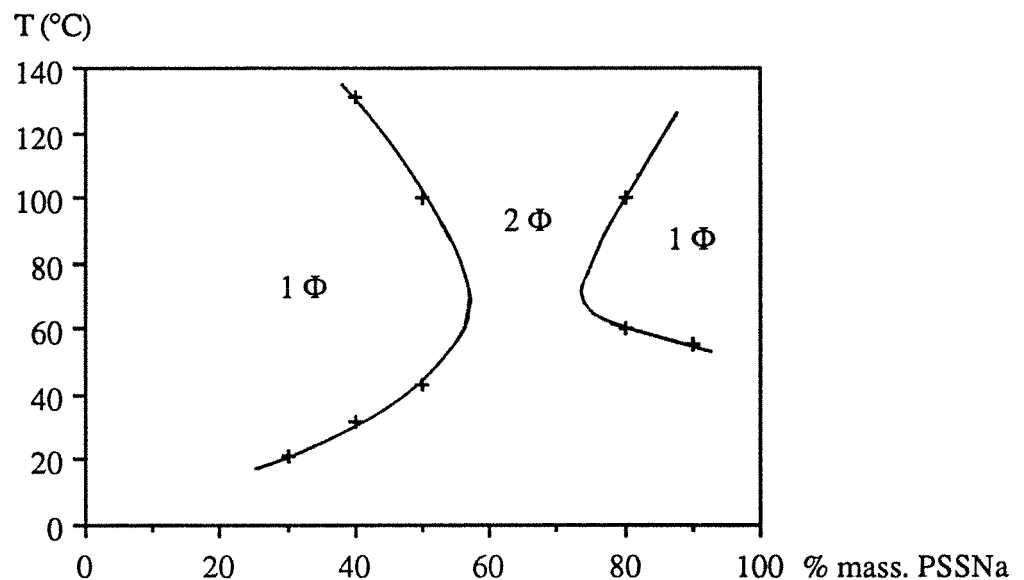


Figure 8 : Diagramme de phase du système PAN-PSSNa en solution à 12% massique dans le DMSO.

L'axe des abscisses représente la teneur massique de PSSNa calculée relativement aux polymères seuls.

Ce diagramme de phase permet de faire trois observations :

1) Lorsque la fraction massique de PSSNa est inférieure à 0,6 ou supérieure à 0,75 environ, une augmentation de la température fait passer le mélange d'un état biphasique à un état monophasique. Cette évolution est caractéristique d'un diagramme de phase présentant une température critique supérieure (UCST).

2) Pour les mêmes intervalles de concentration, lorsque la température augmente plus encore, le mélange évolue de nouveau et passe d'un état monophasique à un état biphasique. Cette deuxième transformation indique que le diagramme de phase possède également une température critique inférieure (LCST).

Ces deux remarques révèlent donc que le système étudié possède un diagramme de phase présentant deux températures critiques : une température critique supérieure et une température critique inférieure.

3) Pour des teneurs de PSSNa comprises entre 0,6 et 0,75 environ, le système reste à deux phases quelle que soit la température.

Ce comportement nous montre, finalement, que les deux courbes de démixtion déterminées ci-dessus se chevauchent, ce qui signifie que la température critique supérieure est plus élevée que la température critique inférieure.

Nous n'essayerons pas d'interpréter ni d'expliquer l'allure de ce diagramme de phase car le solvant dont nous n'avons pas tenu compte jusqu'à présent joue certainement un rôle important. Une étude, en faisant varier la teneur du solvant, aurait certainement permis de mieux décrire et expliquer le comportement de ce système, mais nos moyens d'investigations étant limités, nous avons préféré stopper ici cette étude.

***PAN-PSSH:**

En ce qui concerne le système PAN-PSSH en solution à 12 % massique dans le DMSO, les variations de la fraction massique relative des polymères (de 0 à 1) et de la température (entre 20°C et 140°C) n'ont engendré aucun phénomène de séparation de phase. Cette différence de comportement entre les solutions de PAN-PSSNa et celles de PAN-PSSH révèle donc que la nature du contre-ion présent au sein du polymère ionique joue un rôle essentiel sur la miscibilité des systèmes.

L'explication de cette modification réside dans le jeu des interactions qui existent d'une part, entre les polymères et d'autre part, entre les polymères et le solvant ; celles-ci sont profondément modifiées lorsque l'on passe de la forme acide du polymère à sa forme sel. En effet, G.Zundel (39) montre, à l'aide d'une étude spectroscopique infrarouge, que le PSSH dans le DMSO forme des liaisons hydrogènes avec le DMSO seulement par l'intermédiaire du cation H^+ ; le groupement SO_3^- , contrairement à ce qui se passe dans l'eau, n'est pas engagé dans ces liaisons -H. Ainsi, lorsque l'ion H^+ est remplacé par le cation Na^+ pour obtenir la forme sel du polymère, les liaisons -H entre les ions H^+ et les molécules de solvant sont remplacées par des interactions électrostatiques entre les ions Na^+ et le DMSO.

Il est probable que ce raisonnement s'applique également aux interactions entre les formes acide ou sel de l'acide poly(styrènesulfonique) et le PAN car ce dernier porte des groupements $C\equiv N$ qui peuvent former des liaisons -H avec l'ion H^+ ou avoir des interactions électrostatiques avec les cations Na^+ .

Cependant, étant donné que la miscibilité d'un système ternaire : solvant - polymère 1 - polymère 2 dépend non seulement du coefficient d'interaction entre les polymères, χ_{12} mais également de la différence entre les coefficients d'interaction des polymères avec le solvant, $\Delta\chi = \chi_{1s} - \chi_{2s}$, (40), le changement de la nature du contre-ion, en modifiant ces deux paramètres, ne peut nous révéler lequel gouverne le comportement du système.

3.3.2.2. Systèmes PVA-PSSNa et PVA-PSSH.

L'eau est le solvant commun de ces polymères. L'étude de miscibilité des solutions s'est effectuée de la même manière que précédemment avec une teneur massique totale de polymère maintenue à 12 %.

Aucune séparation de phase ne s'est produite, quel que soit le mélange, PVA-PSSNa ou PVA-PSSH. Ceci montre donc qu'ici, la nature du contre-ion, si elle change la nature des interactions du polymère ionique avec le solvant et le deuxième polymère, n'en modifie pas pour autant la miscibilité du système ternaire. Ce comportement s'explique certainement également par la solvation des polymères et, en particulier, la solvation des groupements ioniques, SO_3H et SO_3Na . Dans l'eau, l'anion et le cation sont tous les deux solvatés, contrairement à ce que nous avons vu précédemment dans le cas du DMSO. D'autre part, le PSSH qui est un acide fort dans l'eau est certainement bien dissocié dans ce milieu en H^+ et SO_3^- . La miscibilité dans les deux cas se réduit aux problèmes d'interactions entre les hydroxyles $-\text{OH}$ (du PVA) et les groupes SO_3^- du polymère ionique (fortes interactions $\text{OH} - \text{SO}_3^-$) (25).

3.3.3. Miscibilité des matériaux solides.

La miscibilité des polymères a été déterminée en étudiant la morphologie des membranes en fonction de leur composition.

Un microscope optique et un microscope électronique nous ont permis de faire ces observations (description détaillée dans le chapitre intitulé "Partie expérimentale").

Comme pour les études de miscibilité en solution, nous avons ici aussi travaillé avec les deux formes ioniques (H^+ et Na^+) de l'acide poly(styrènesulfonique).

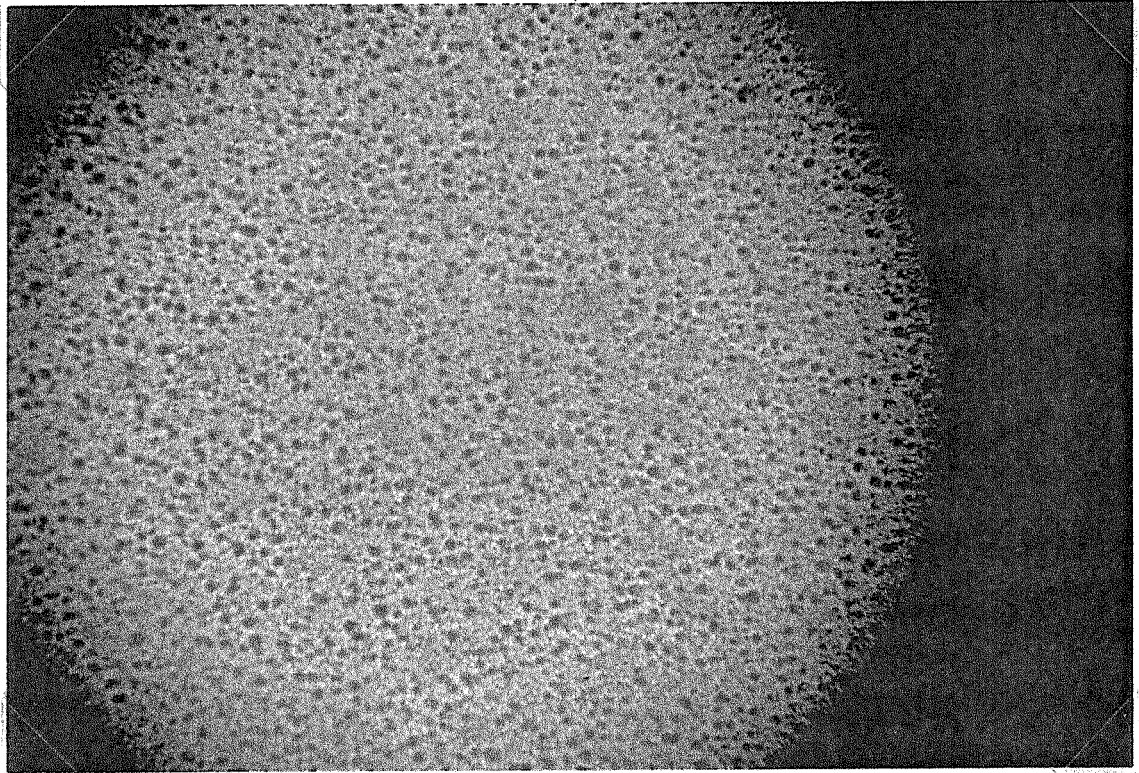
3.3.3.1. Morphologie des membranes à base de PAN-PSSNa.

Trois échantillons de compositions différentes ont été examinés :

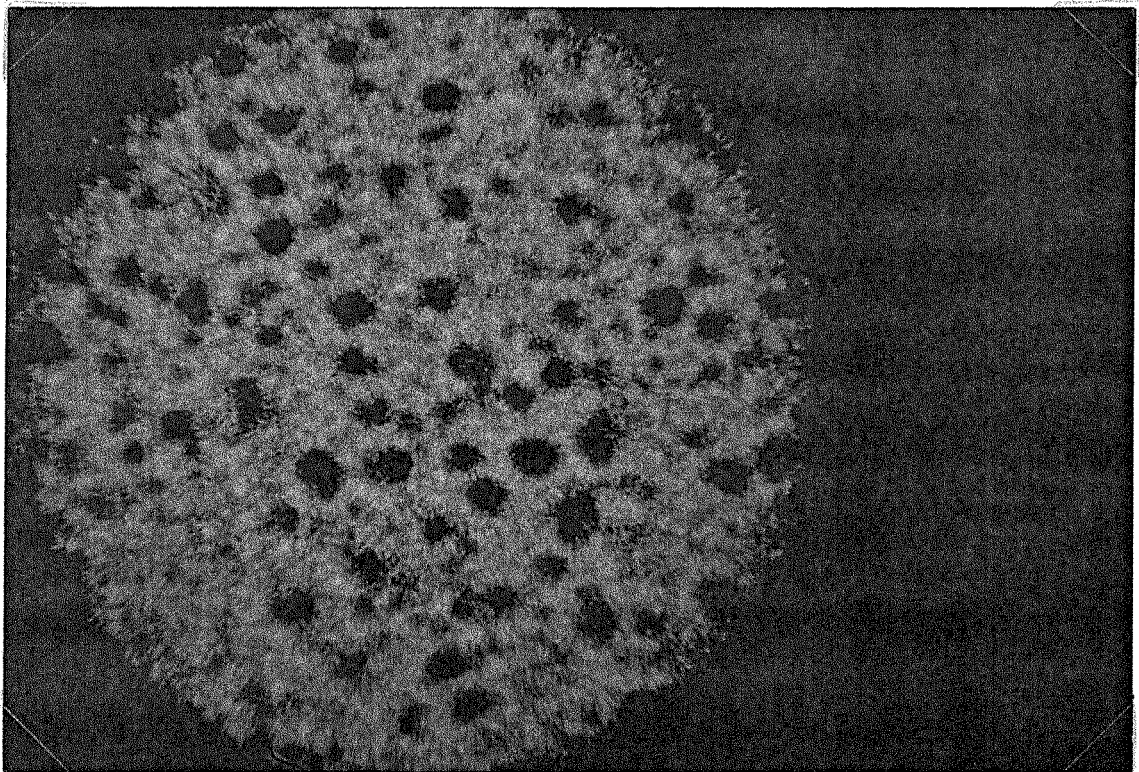
- 1) 50 % massique PAN + 50 % massique PSSNa
- 2) 33 % massique PAN + 67 % massique PSSNa
- 3) 20 % massique PAN + 80 % massique PSSNa.

Toutes ces membranes étaient de couleur jaunâtre ; la première était transparente alors que les deux autres étaient seulement translucides. Ces observations semblent donc indiquer que les polymères sont miscibles seulement lorsqu'ils sont à teneur massique égale dans le matériau.

(a)



(b)



*Photos 1: Vue au microscope optique de la membrane
50% massique PAN - 50% massique PSSNa.*

(a): Grossissement : x 10

(b): Grossissement : x 40

Toutefois, pour confirmer ou infirmer cette affirmation, les membranes ont été examinées par microscopie optique. Il s'est avéré que toutes présentaient de nombreux nodules répartis dans une phase continue, révélant alors sans ambiguïté, l'avènement d'une démixtion au sein des échantillons (photos 1a et 1b).

Le microscope électronique nous a permis d'examiner de manière plus précise la morphologie acquise au cours de la séparation de phase. De plus, la présence, au sein du PSSNa, d'éléments (Na, S) dont la différence de masse avec les atomes du PAN était suffisamment élevée, a rendu possible une étude de la répartition des polymères dans chaque phase grâce au détecteur d'électrons rétrodiffusés.

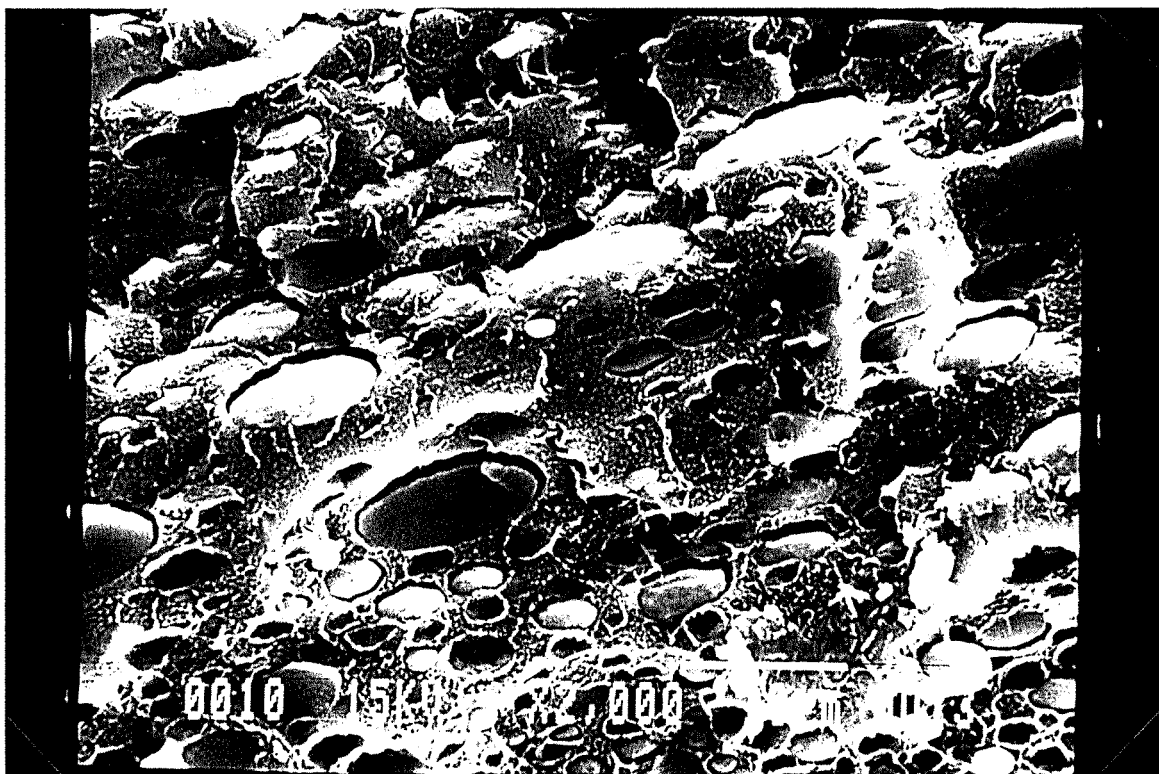
En ce qui concerne la morphologie des échantillons, les photos 2a, 3a, 4a présentent des vues représentatives. La présence des nodules observés au microscope optique est confirmée. Il apparaît également qu'une teneur en PSSNa supérieure à 50 % massique provoque une augmentation extrême de la taille de certains de ces nodules : ce phénomène est surtout visible en surface.

La comparaison de ces clichés avec ceux permettant de discerner les éventuelles différences de composition dans le matériau (photos 2b, 3b, 4b) révèle de nettes modifications des teintes prises par les nodules et la matrice dans laquelle ils sont plongés. En effet, ces derniers apparaissent beaucoup plus clairs alors que la phase continue est devenue nettement plus foncée. De plus, certains nodules quasi invisibles lors de l'étude morphologique sont révélés sur les clichés en composition (photos 3a et 3b). Ces observations dévoilent donc l'existence d'une répartition inégale des polymères dans chacune des phases. Les zones les plus claires correspondant aux zones riches en éléments lourds, le PSSNa constitue donc le polymère essentiel des nodules et le PVA, le polymère majoritaire de la phase continue.

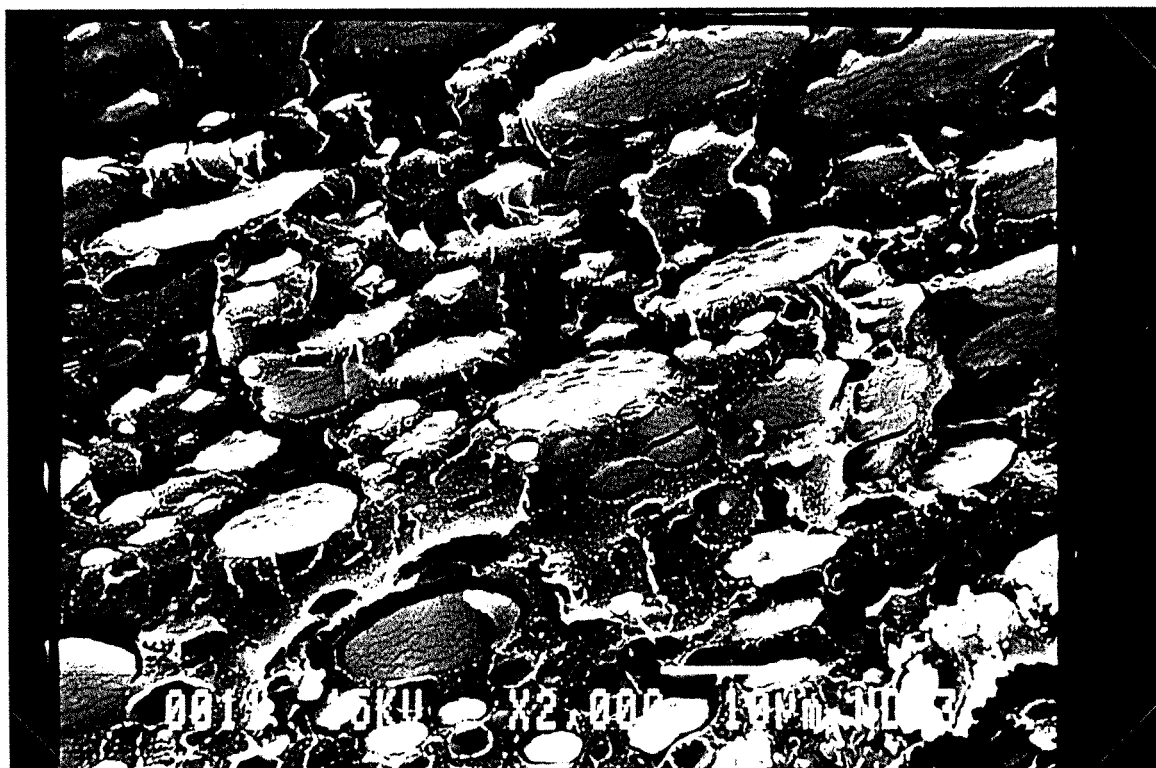
Etant donné que cette distinction s'effectue sur la base d'une différence de coloration, il n'est pas possible d'être plus précis en ce qui concerne la répartition exacte des polymères dans chaque phase. La présence de faibles quantités de PVA dans les nodules ou de PSSNa dans la matrice continue n'est donc pas à exclure.

Par ailleurs, le cliché 3b est tout à fait remarquable car il révèle que la formation en surface, non plus simplement d'un nodule mais plutôt d'une région riche en PSSNa, a provoqué la disparition totale des nodules dans son entourage immédiat : ceux-ci ont vraisemblablement été absorbés par la grosse tache. En particulier, dans le cas du mélange 20% PAN-80% PSSNa, le fait que les nodules apparaissent essentiellement constitués de PSSNa, composé majoritaire du mélange, indique que ce dernier doit se trouver nécessairement également en grande quantité dans l'autre phase pour celle-ci ait un volume suffisant pour parvenir à constituer la phase continue.

(a)



(b)

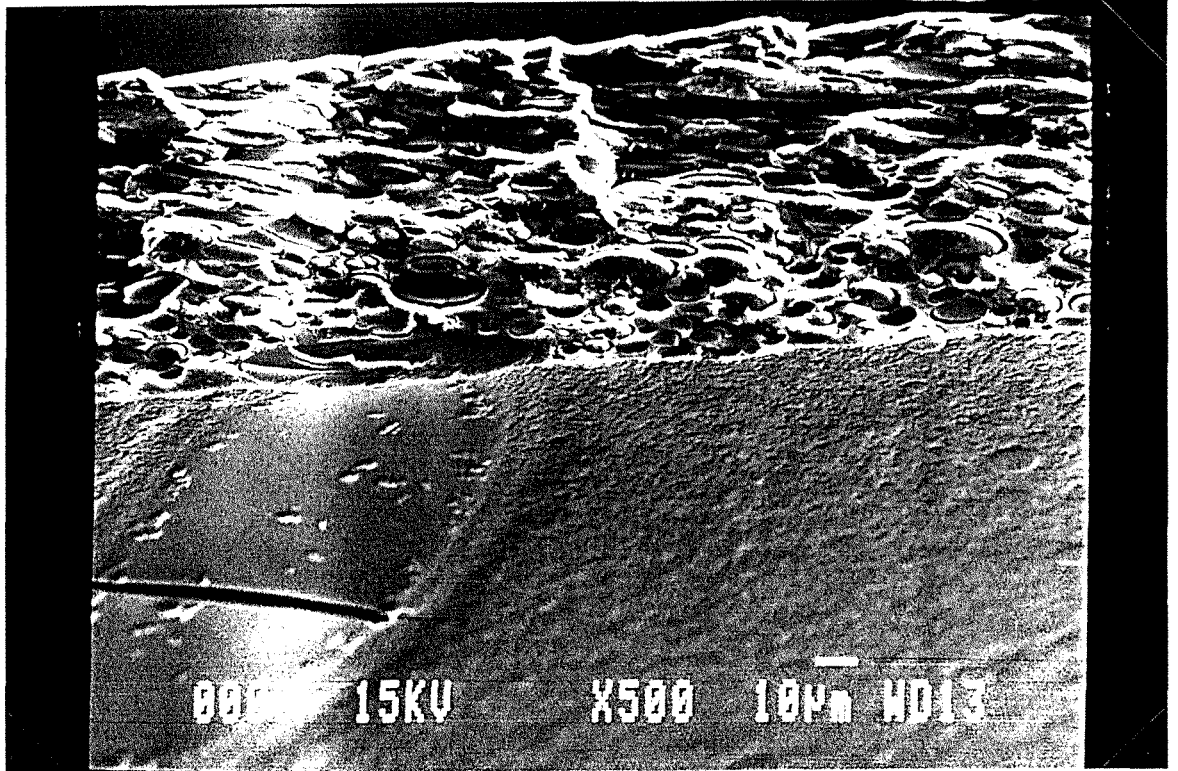


*Photos 2: Vue au microscope électronique de la membrane
50% massique PAN - 50% massique PSSNa.*

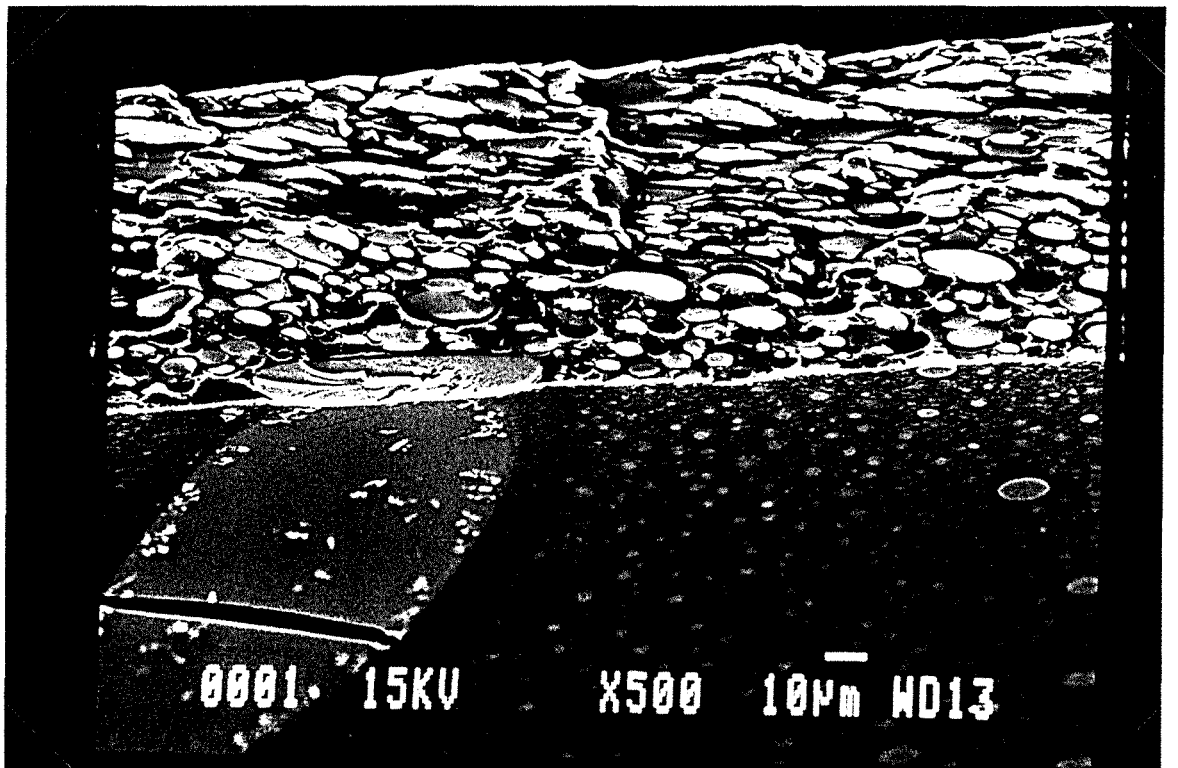
(a): Morphologie

(b): Composition

(a)



(b)

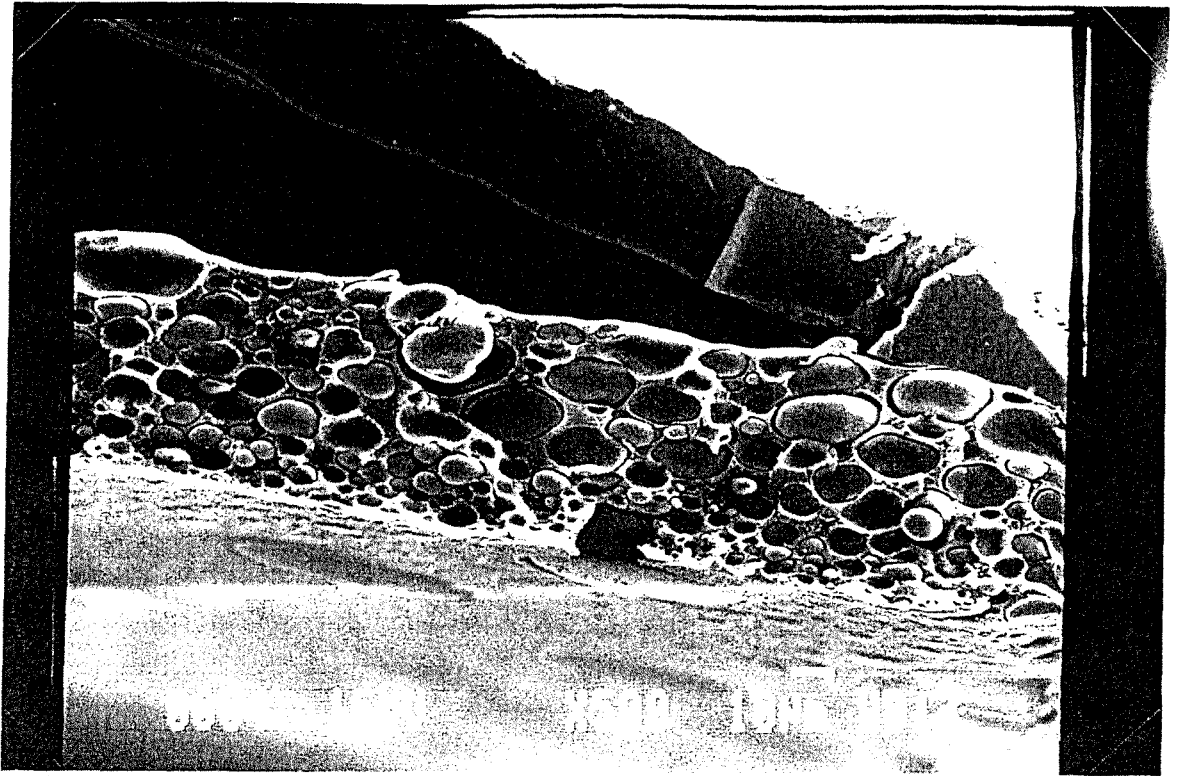


*Photos 3: Vue au microscope électronique de la membrane
33% massique PAN - 67% massique PSSNa.*

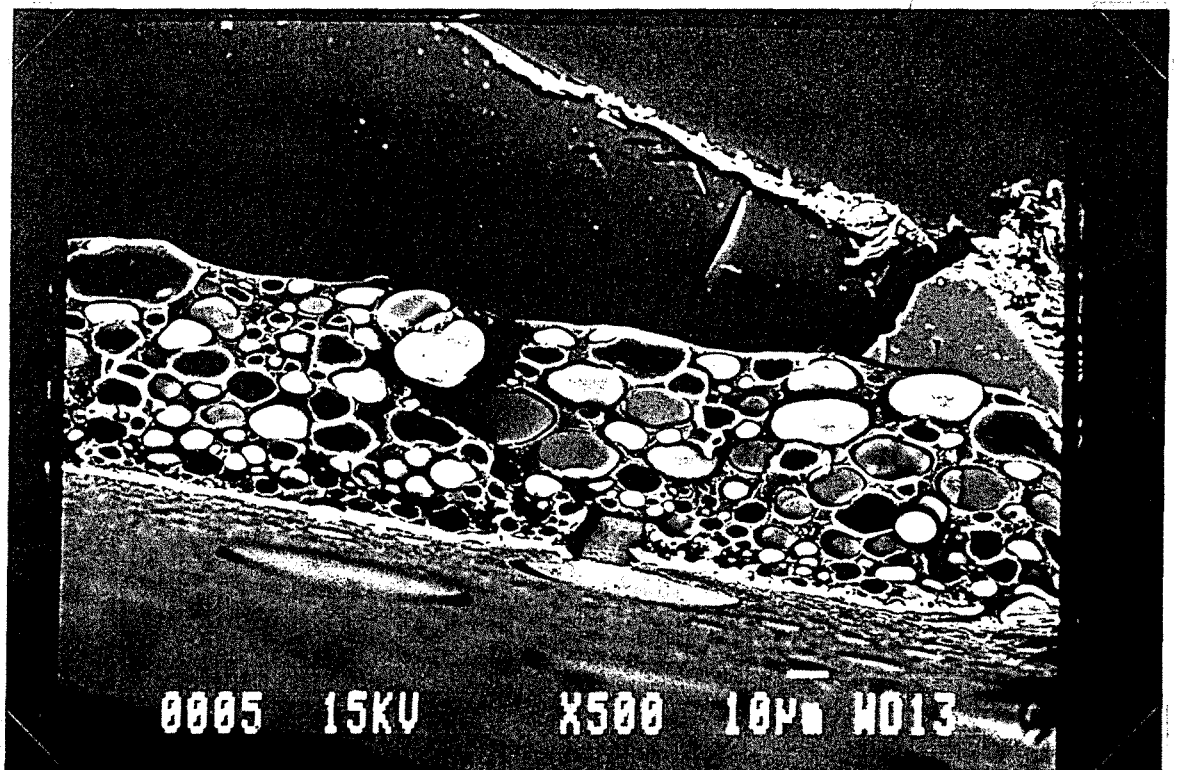
(a): Morphologie

(b): Composition

(a)



(b)



*Photos 4: Vue au microscope électronique de la membrane
20% massique PAN - 80% massique PSSNa.*

(a): Morphologie

(b): Composition

En ce qui concerne le mécanisme de séparation de phase, spinodal ou binodal, nous ne pouvons nous prononcer simplement sur la base de l'observation de ces nodules. En effet, bien que la présence de nodules semble indiquer que le système se trouve dans un état métastable, donc que la décomposition est binodale, il faut savoir qu'une décomposition spinodale qui donne, à l'origine, une structure entrelacée peut finalement atteindre une structure dispersée à la suite d'un phénomène de coalescence (31). Seule une étude diffusionnelle peut permettre de déterminer la nature du mécanisme impliqué ; la décomposition spinodale se traduisant par une variation continue de la composition dans la nouvelle phase formée et un coefficient de diffusion négatif.

3.3.3.2. Morphologie des membranes à base de PAN-PSSH.

Aucune démixtion ne se produisait lorsque le système PAN-PSSH était en solution à 12 % massique dans le DMSO, contrairement à ce que nous avons observé avec le système PAN-PSSNa ; nous avons donc voulu vérifier si, dans le matériau solide, cette différence de comportement se confirmait. L'étude a été menée de la même manière que précédemment : par observation des matériaux au microscope optique et électronique.

En faisant varier la composition des membranes de 90 % à 20 % massique de PAN, nous avons pu suivre l'évolution de leur morphologie et la répartition des polymères au sein du matériau en fonction de la teneur globale.

Tous les échantillons présentaient, au microscope optique et électronique, une séparation de phase révélée par la présence de nodules dispersés au sein d'une matrice continue.

Les photos 5a, 6a et 7a offrent les vues les plus représentatives des différentes morphologies obtenues à l'aide du microscope électronique. Tous les échantillons présentent une structure poreuse, excepté celui contenant seulement 20 % massique de PAN où, seules des fissures apparaissent autour des nodules.

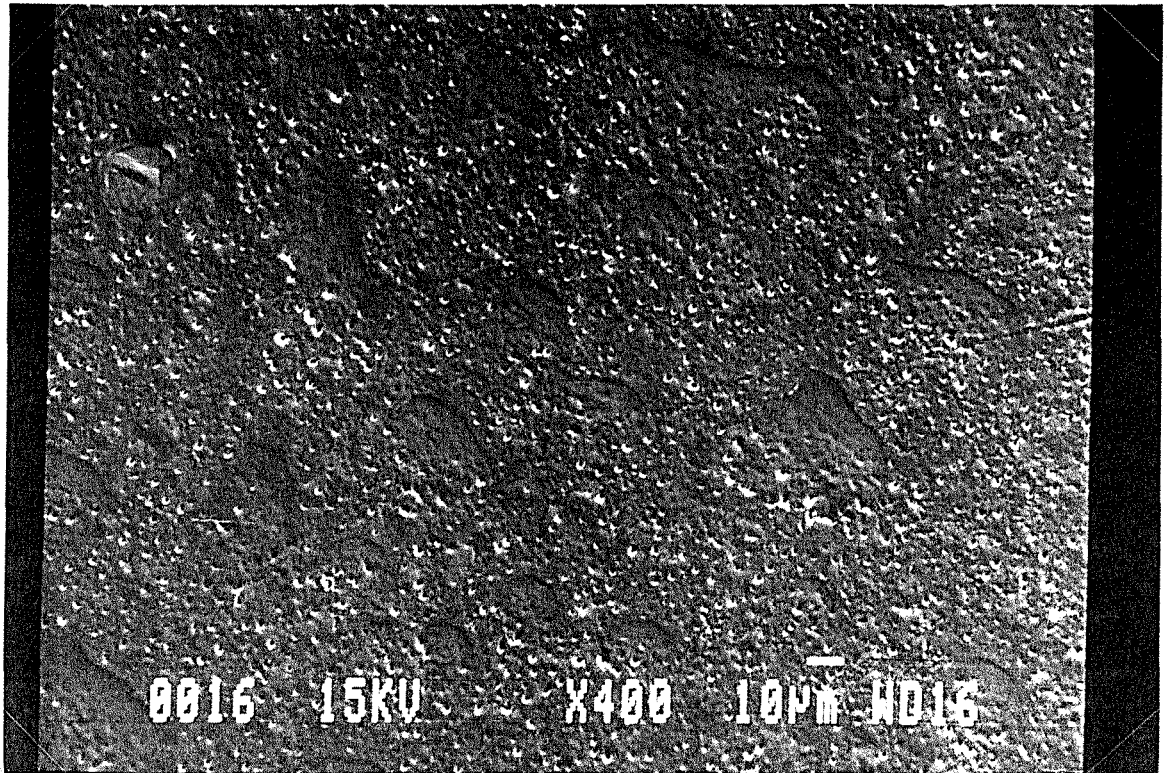
En ce qui concerne la répartition des polymères dans chaque phase, contrairement au système PAN-PSSNa, une évolution en fonction de la composition globale apparaît (photos 5b, 6b, 7b). Celle-ci est résumée dans le tableau IV.

Pour les teneurs en PAN de 90, 80, 70 et 60 % massiques, les nodules observés apparaissent blancs (photo 5b) sur les vues en composition, ils sont donc essentiellement constitués de PSSH. Le PAN est alors le composé majoritaire de la phase continue.

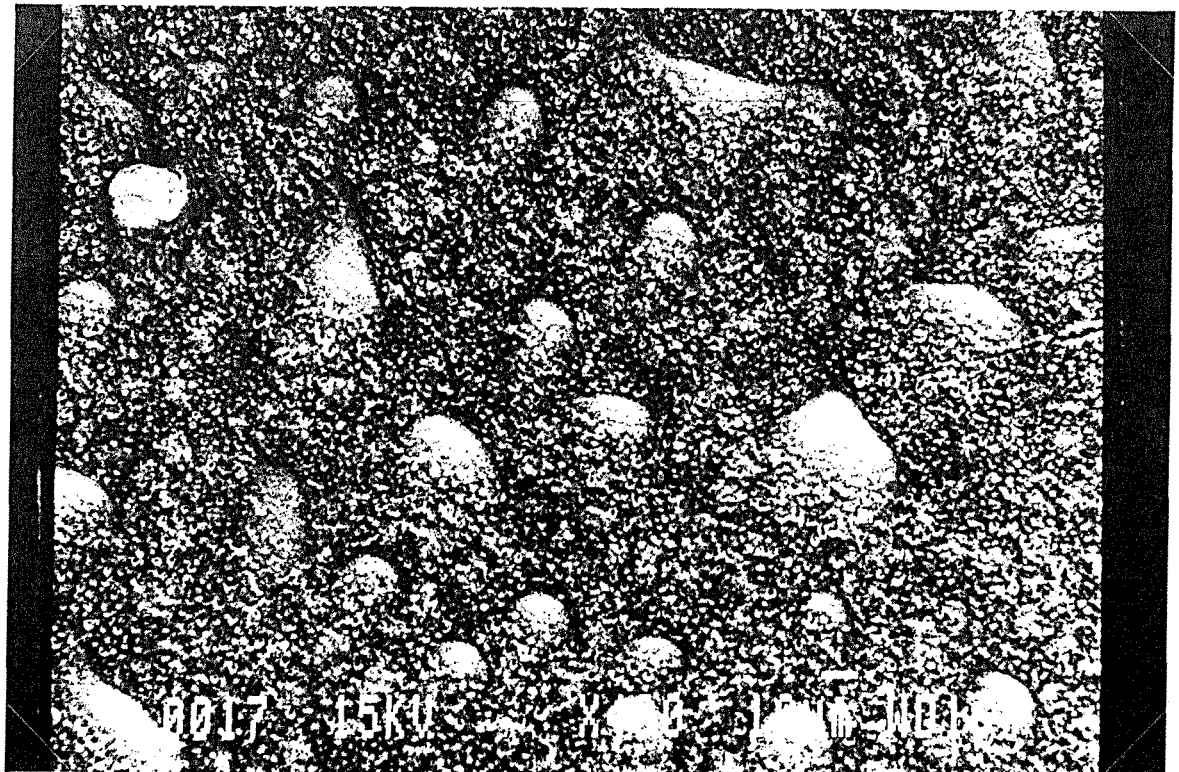
A l'inverse, lorsque le matériau contient seulement 20 % de PAN, les nodules sont beaucoup plus foncés que la matrice (photo 7b) ; le PAN est donc essentiellement concentré dans ces nodules et le PSSH dans la phase continue.

Ce changement de la composition des nodules et de la matrice continue avec la composition globale du matériau est révélateur d'un phénomène d'inversion de phase se produisant pour des teneurs intermédiaires.

(a)



(b)

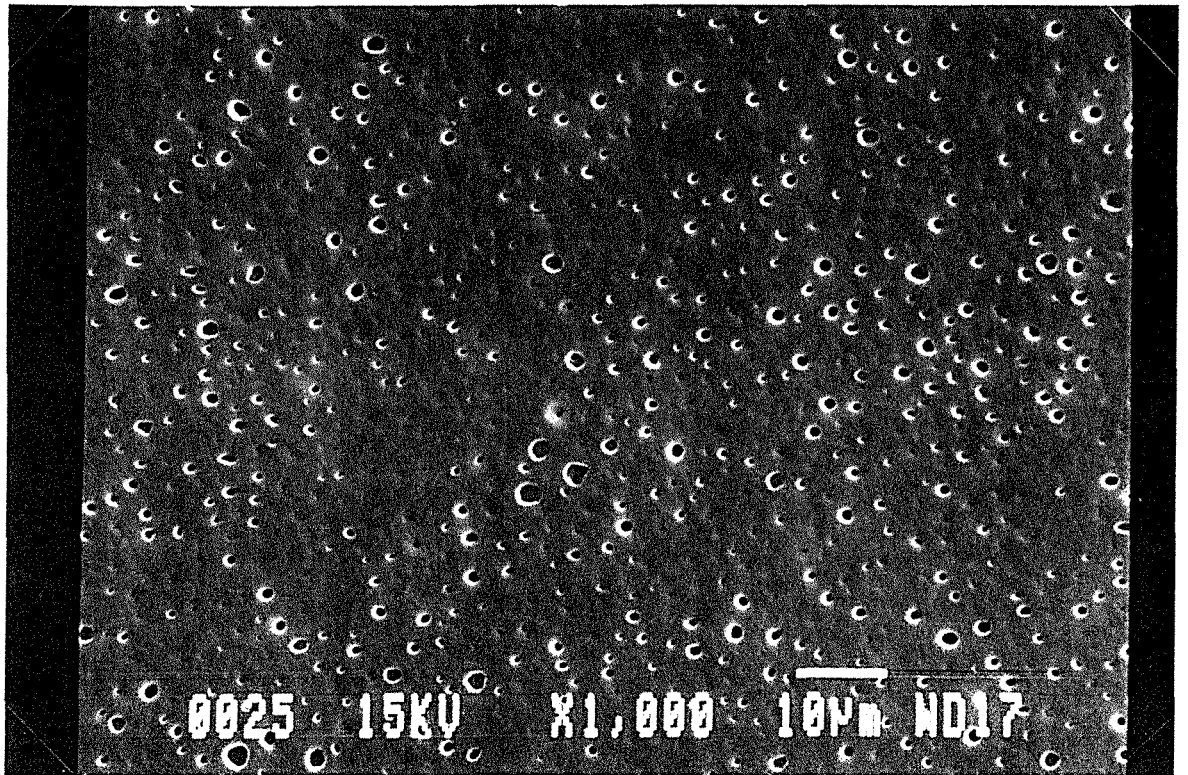


*Photos 5: Vue au microscope électronique de la membrane
60% massique PAN - 40% massique PSSH.*

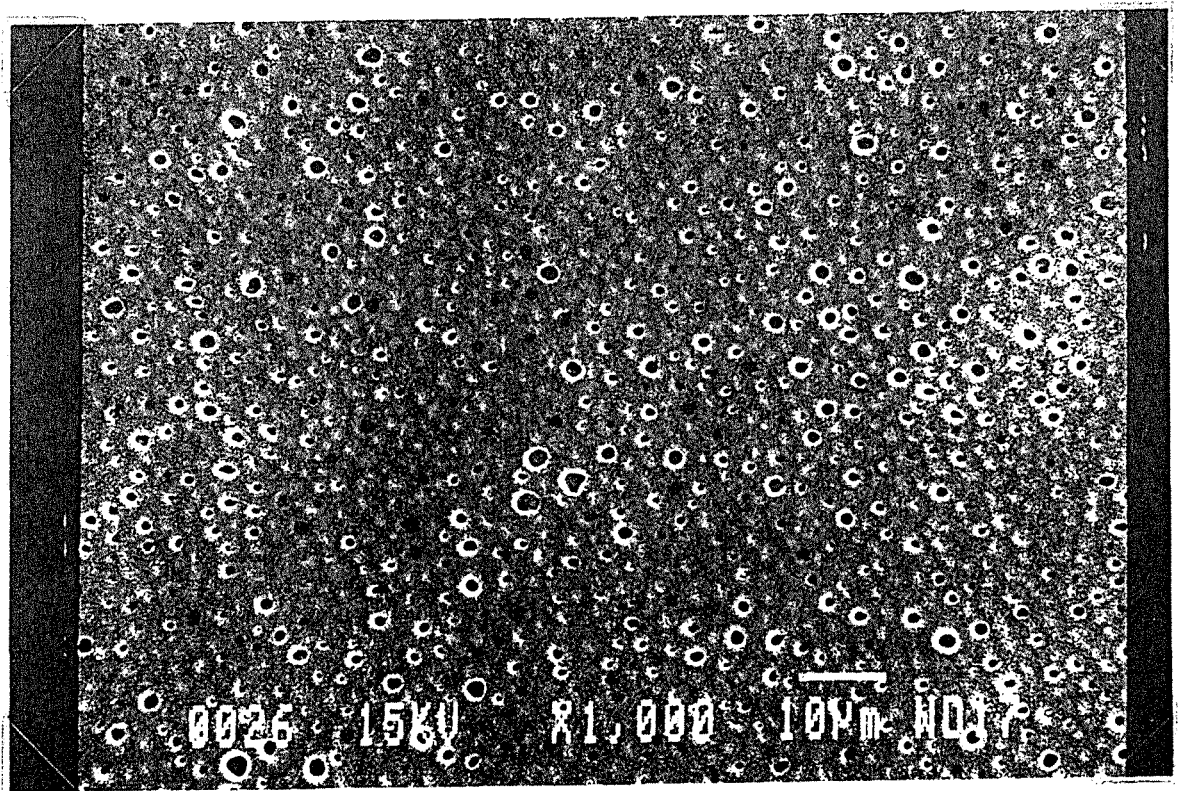
(a): Morphologie

(b): Composition

(a)



(b)

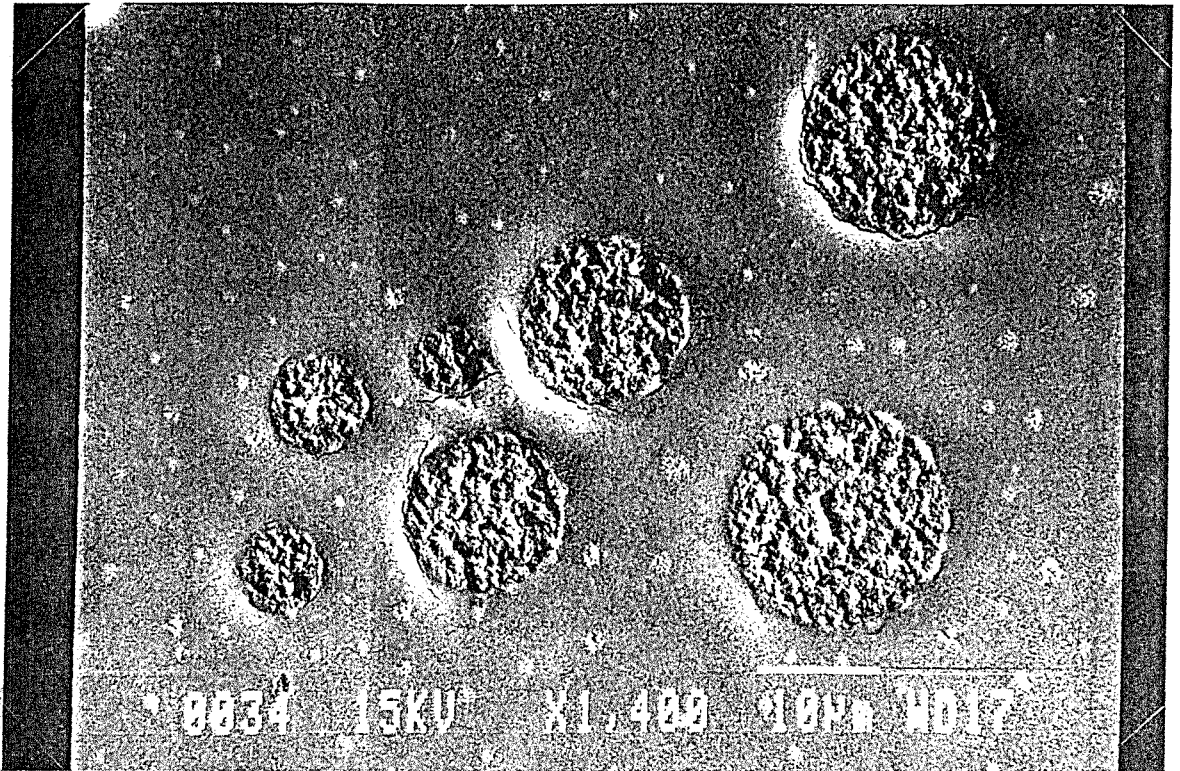


Photos 6: *Vue au microscope électronique de la membrane
50% massique PAN - 50% massique PSSH.*

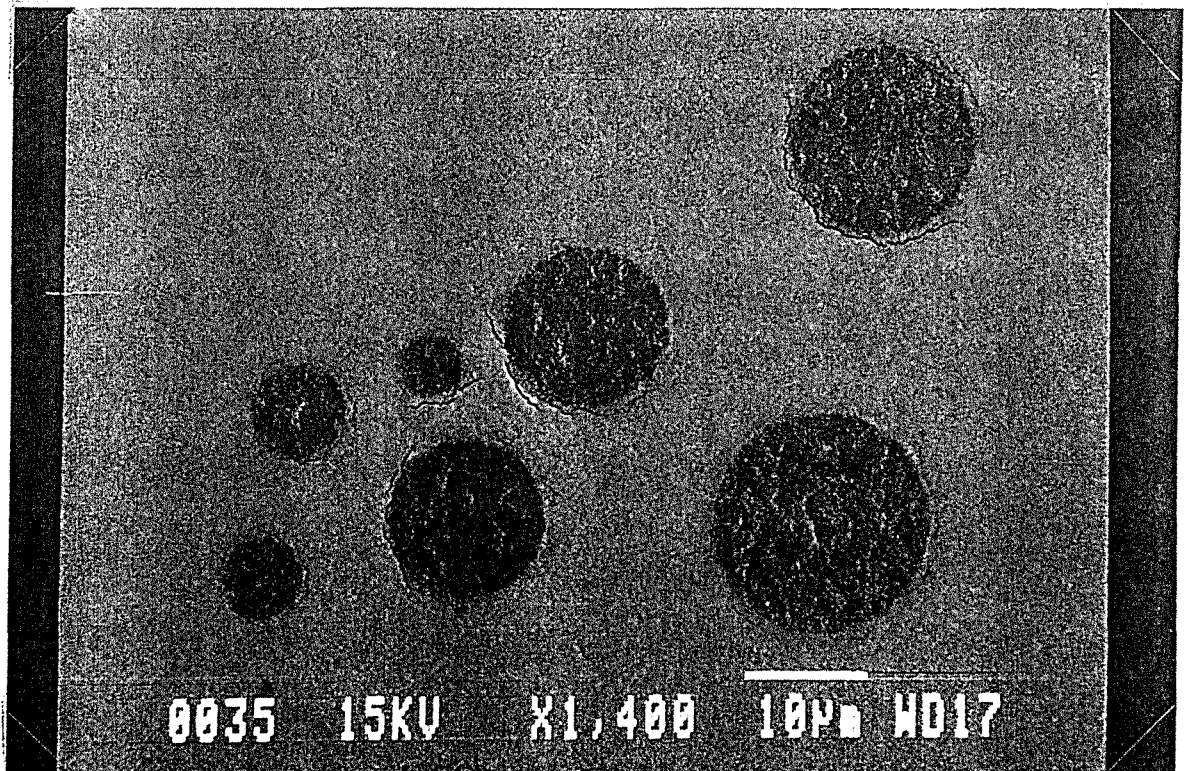
(a): *Morphologie*

(b): *Composition*

(a)



(b)



Photos 7: Vue au microscope électronique de la membrane
20% massique PAN - 80% massique PSSH.

(a): Morphologie

(b): Composition

Composition massique globale	Polymère majoritaire dans les nodules	Polymère majoritaire dans la phase continue
90 % PAN + 10 % PSSH	PSSH	PAN
80 % PAN + 20 % PSSH	PSSH	PAN
70 % PAN + 30 % PSSH	PSSH	PAN
60 % PAN + 40 % PSSH	PSSH	PAN
50 % PAN + 50 % PSSH	PSSH dans la majorité des nodules PAN dans quelques nodules	_____
20 % PAN + 80 % PSSH	PAN	PSSH

Tableau IV : Répartition des polymères dans chaque phase suivant la composition globale du matériau.

L'examen en détail de la photo 6b (composition) obtenue pour une membrane constituée de quantités égales de PAN et PSSH montre que les taches blanches sont largement majoritaires mais, contrairement à ce que nous avons observé précédemment, celles-ci sont plus diffuses ; en outre, certaines taches noires apparaissent qui ne correspondent à aucune cavité observée sur le cliché 6a, révélant ainsi la présence de nodules riches en PAN. Cette présence simultanée de deux sortes de nodules, les uns riches en PSSH, les autres riches en PAN, indique donc que l'amorce du phénomène d'inversion de phase se produit lorsque le matériau contient des quantités égales de chaque polymère. Si l'on considère la masse molaire des monomères (PAN : $M_{\text{monomère}} = 53$ g et PSSH $M_{\text{monomère}} = 184$ g), cette valeur particulière de la composition apparaît surprenante car elle correspond à la présence de chaque type de monomère en quantités très différentes (le PAN fournit 78 % des monomères et le PSSH, 22 %). Cependant, les fractions volumiques qu'ils occupent dans ce mélange (50% PAN-50% PSSH) sont quasiment égales puisqu'ils possèdent des densités peu différentes ($d_{\text{PAN}} = 1,17$; $d_{\text{PSSH}} = 1,5$).

~ . ~

En conclusion, nous pouvons remarquer que, quelle que soit la nature du cation porté par le polymère ionique (H^+ ou Na^+), la miscibilité avec le PAN est inexistante dans les matériaux solides ; la différence de comportement observée en solution disparaît lorsque les matériaux sont sous forme solide. Cette évolution de la miscibilité du système PAN-PSSH avec la présence du solvant semble donc indiquer que ce dernier, lorsque la solution est suffisamment diluée, se

comporte comme une sorte d'écran en solvantant l'un ou l'autre des polymères, voire les deux, empêchant, ainsi, la séparation de phase. Avec sa disparition par évaporation, les polymères entrent alors en contact direct et la démixtion se produit.

En ce qui concerne la répartition des polymères dans chaque phase, des différences notables apparaissent suivant la nature du cation porté par le polymère ionique:

- Avec le PSSH, l'inversion de phase se produit lorsque les fractions volumiques (ou massiques) sont équivalentes: le polymère majoritaire étant essentiellement présent dans la phase continue.
- A l'inverse, lorsque Na^+ est le cation, quelle que soit la composition initiale, la phase continue contient essentiellement du PAN et les nodules sont riches en PSSNa.

3.3.3.3. Morphologie des membranes à base de PVA-PSSNa.

Comme pour les systèmes PAN-PSSH et PAN-PSSNa, l'étude a été effectuée en examinant au microscope optique et électronique des échantillons de compositions différentes.

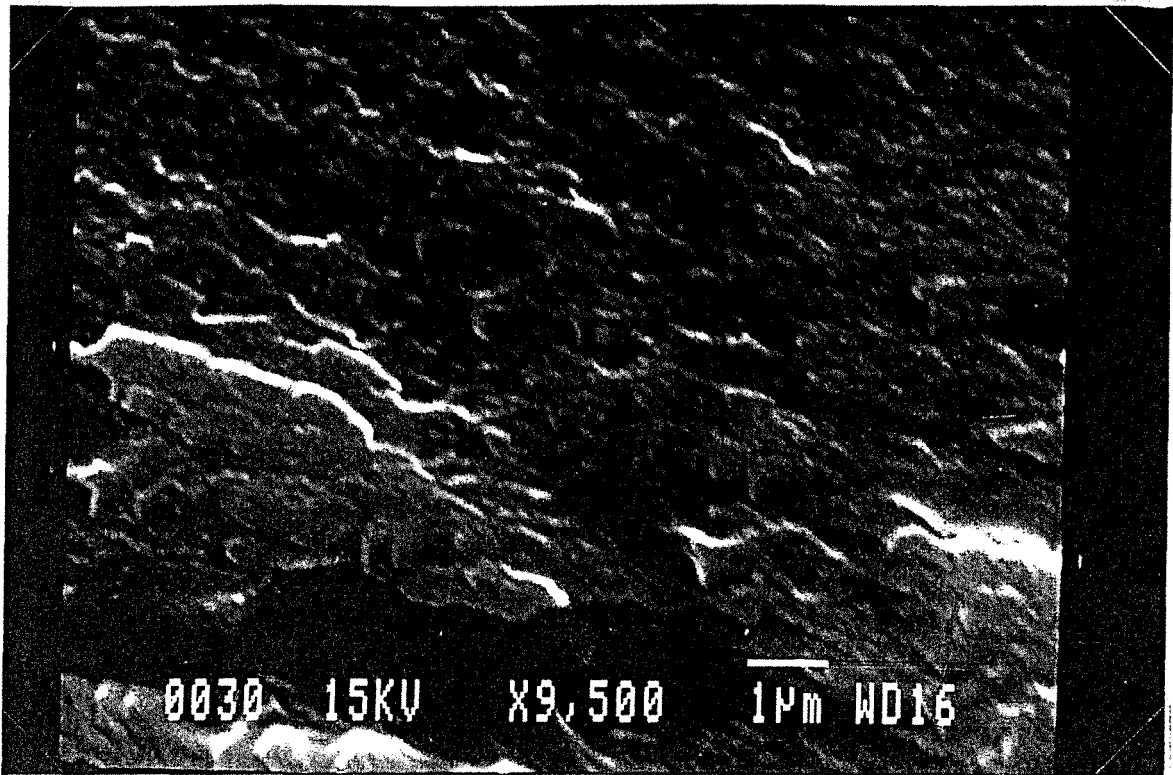
Le microscope optique n'a révélé aucun phénomène de séparation de phase.

Les résultats obtenus avec le microscope électronique sont résumés dans le tableau V et les deux vues représentatives exposées sur les photos 8 et 9.

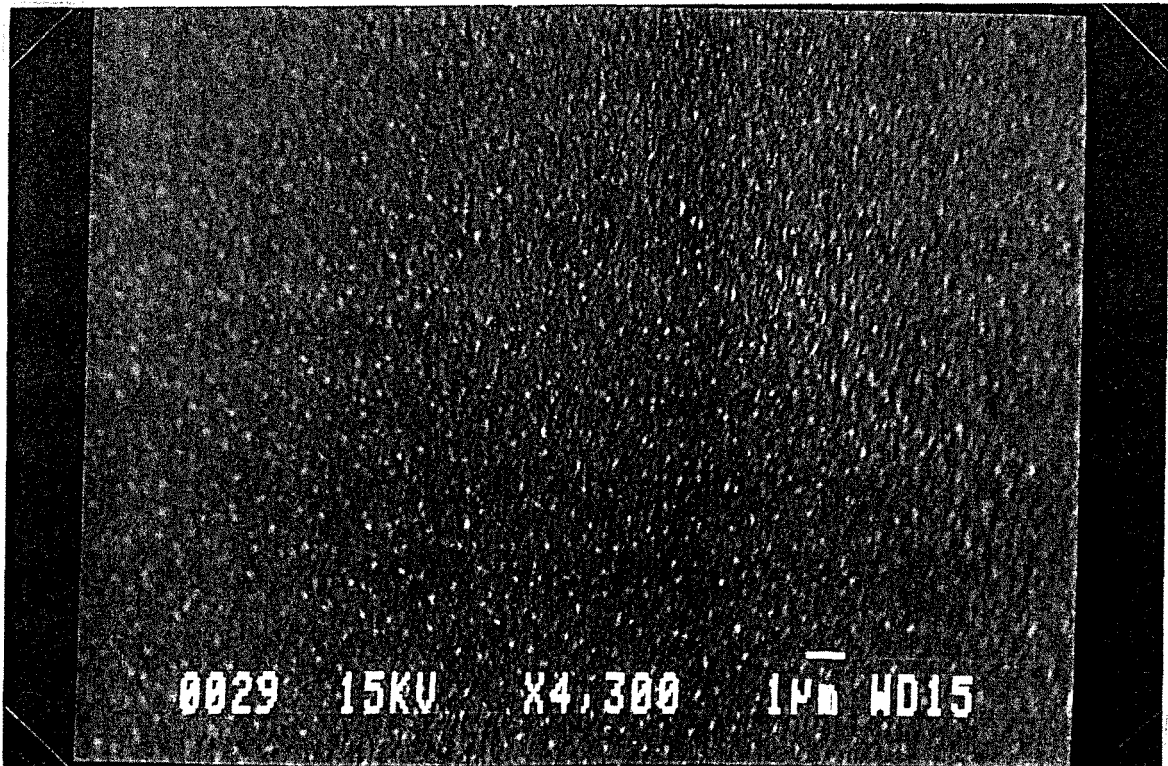
Composition massique globale	Séparation de phase
80 % PVA + 20 % PSSNa	Non
67 % PVA + 33 % PSSNa	Non
50 % PVA + 50 % PSSNa	Non
33 % PVA + 67 % PSSNa	Oui - Nombreux nodules
20 % PVA + 80 % PSSNa	Non

Tableau V: Evolution de la miscibilité du matériau PVA-PSSNa en fonction de la composition globale.

Aucune séparation de phase n'est observée avec ce système excepté lorsque le mélange est composé de 1/3 PVA et 2/3 PSSNa (en masse) (photo 9). Ce système PVA-PSSNa peut donc être qualifié de partiellement miscible.



*Photo 8 : Morphologie au microscope électronique de la membrane
20% massique PVA - 80% massique PSSNa.*



*Photo 9 : Morphologie au microscope électronique de la membrane
33% massique PVA - 67% massique PSSNa.*

3.3.3.4. Morphologie des membranes à base de PVA-PSSH.

L'étude a été effectuée également au moyen des microscopes optique et électronique avec des matériaux de compositions différentes.

Comme pour le système PVA-PSSNa, le microscope optique n'a révélé aucune séparation de phase.

En ce qui concerne les observations au microscope électronique, les conclusions auxquelles nous sommes parvenus sont exposées dans le tableau VI et des vues caractéristiques sur les photos (10, 11a et 11b).

Composition massique globale	Séparation de phase
67% PVA + 33% PSSH	Non
50 % PVA + 50 % PSSH	Non
33 % PVA + 67 % PSSH	Oui - Nodules
20 % PVA + 80 % PSSH	Non

Tableau VI : Evolution de la miscibilité des matériaux PVA-PSSH en fonction de la composition globale.

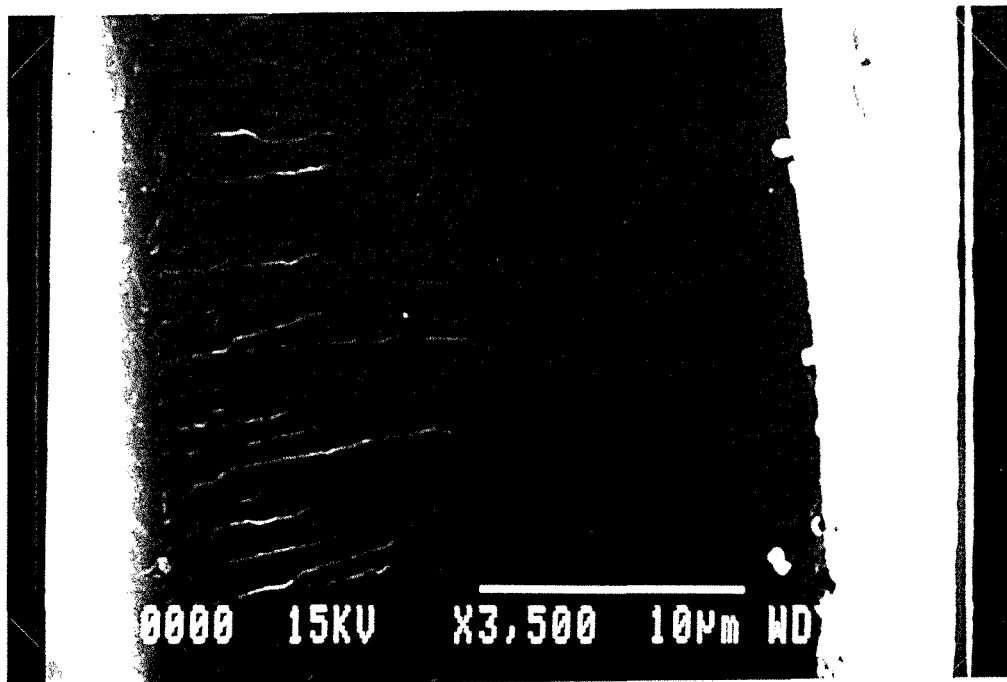
La formation de nodules dispersés dans une phase continue ne se produit que lorsque la membrane est constituée de 1/3 PVA et 2/3 PSSH ; dans les autres cas, aucun phénomène de séparation de phase n'est observé. Retrouvant les résultats obtenus avec le mélange PVA-PSSNa, nous pouvons en conclure que la miscibilité des systèmes ne dépend pas de la nature du cation porté par le polymère ionique. Bien entendu, cela ne signifie pas que les compositions des phases obtenues suite à une démixtion seront équivalentes dans les deux cas.

A ce propos, la répartition des polymères a pu être obtenue pour le mélange 1/3 PVA + 2/3 PSSH (photo 11b) : les nodules apparaissent riches en PSSH et la phase continue en PVA. Ceci peut paraître surprenant au regard de la composition massique globale mais s'explique si l'on considère qu'une partie du PSSH se trouve également dans la phase continue et lui permet, de la sorte, d'avoir un volume suffisant pour le rester quelle que soit la composition globale.

Finalement, cette séparation de phase observée dans un certain domaine de concentration nous amène à conclure que le système PVA-PSSH est partiellement miscible.

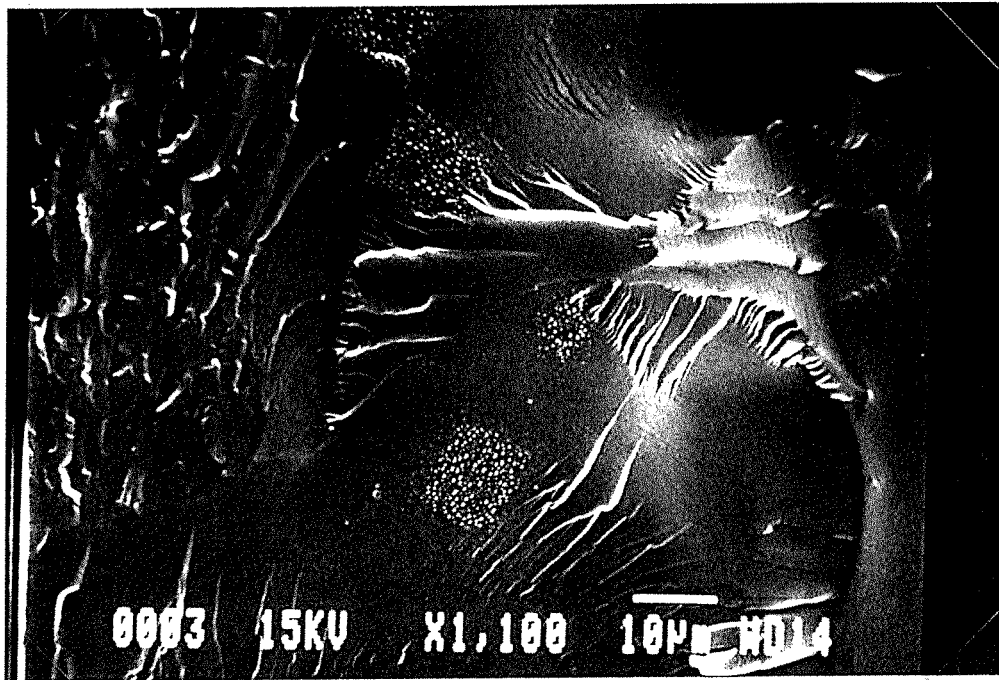
Néanmoins, il est à noter que l'observation au microscope électronique d'aucun phénomène de séparation de phase a été notre critère de miscibilité. D'autres techniques permettent également de déterminer dans quelle mesure deux polymères sont miscibles. En particulier, la variation d'enthalpie différentielle est considérée comme la méthode la plus exacte pour déterminer la miscibilité d'un système de polymères.

En ce qui concerne le mélange PVA-PSSH, nous avons renoncé à utiliser cette méthode car il s'est avéré qu'en chauffant les échantillons ($T > 60^{\circ}\text{C}$), une modification chimique du matériau se produisait empêchant alors toute analyse correcte.

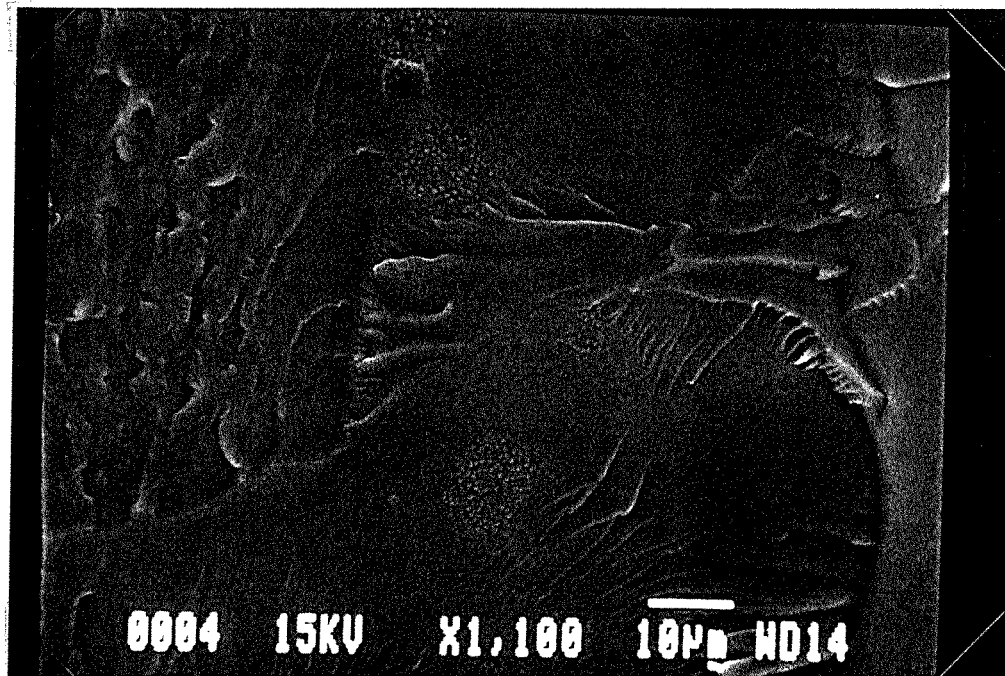


*Photo 10 : Morphologie au microscope électronique de la membrane
67% massique PVA - 33 % massique PSSH.*

(a)



(b)



*Photos 11 : Vue au microscope électronique de la membrane
33% massique PVA - 67% massique PSSH.*

(a) : Morphologie

(b) : Composition

3.4. Stabilité des membranes

En prélude à tout test des propriétés de catalyse et de séparation des membranes, outre la miscibilité des polymères, la seconde étape indispensable consiste à étudier la stabilité des membranes en présence du milieu réactionnel.

En effet, étant donné la forte solubilité du PSSNa dans l'eau (150 mg/ml) donc de sa forme acide, ce polymère, au cours de la réaction, risque d'être extrait de la membrane qui perdrait alors son activité catalytique et verrait ses propriétés de sélectivité modifiées.

Par ailleurs, il s'est avéré que le n-propanol pouvait lui aussi solubiliser le PSSH et l'extraire des mélanges de polymères. Les photos 12a et 12b permettent d'ailleurs de s'en rendre compte : lorsque la membrane de composition massique 1/3 PAN + 2/3 PSSH n'a encore été en contact avec aucun solvant, des nodules de grande taille sont présents, enserrés par la phase continue ; après un contact de plusieurs heures, sous agitation, avec le n-propanol, les nodules ont disparu, remplacés par des cavités.

Cependant, cette observation a été faite sur un mélange de polymère contenant une quantité importante de PSSH. Afin de contrôler si ce comportement se vérifiait lorsque la teneur en PSSH était plus faible, nous nous sommes donc proposés d'étudier l'extraction du PSSH en fonction du temps et de la composition des membranes PAN-PSSH.

Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés au comportement du système PVA-PSSH vis-à-vis du mélange, afin de vérifier si les interactions entre les polymères qui favorisent leur miscibilité sont suffisamment fortes pour empêcher toute extraction du PSSH.

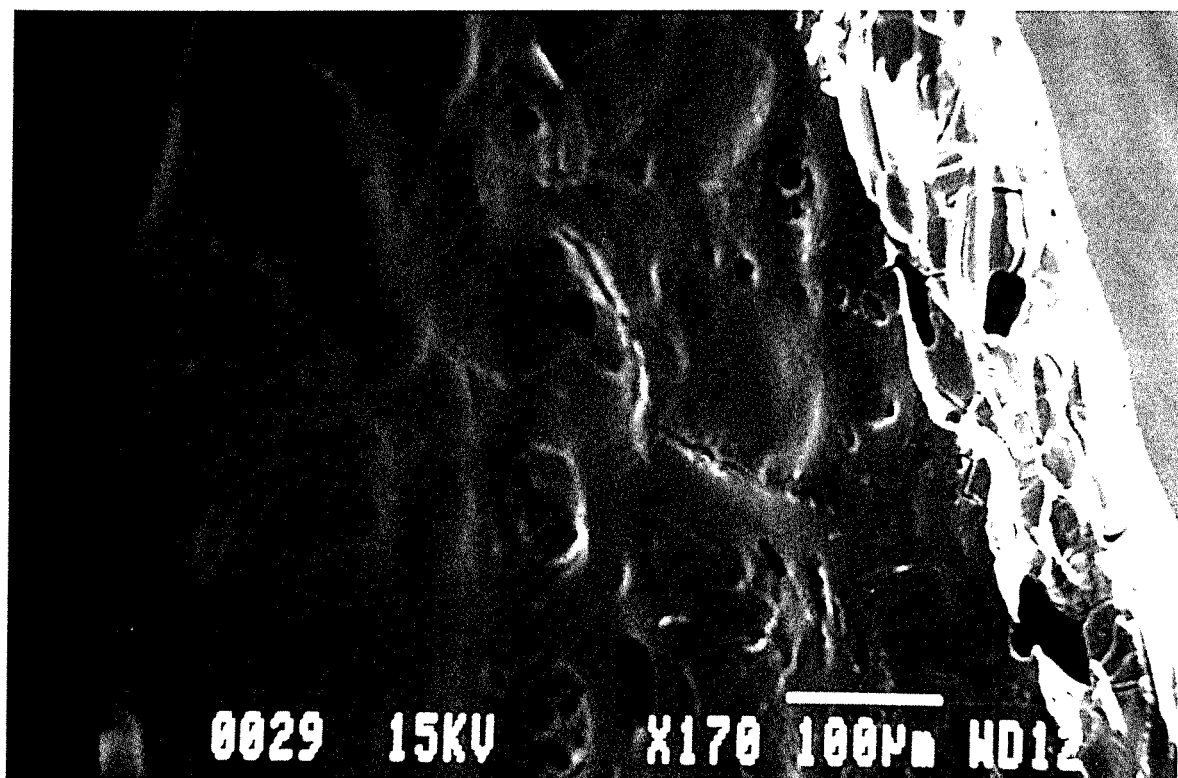
Ces études ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre U.V. en suivant l'évolution au cours du temps de l'absorbance de la bande caractéristique du PSSH ($\lambda = 261,3$ nm) qui apparaît en solution. Le montage expérimental ainsi que la démarche sont décrits en détail dans la partie intitulée "Partie expérimentale".

3.4.1. Membranes à base de PAN-PSSH.

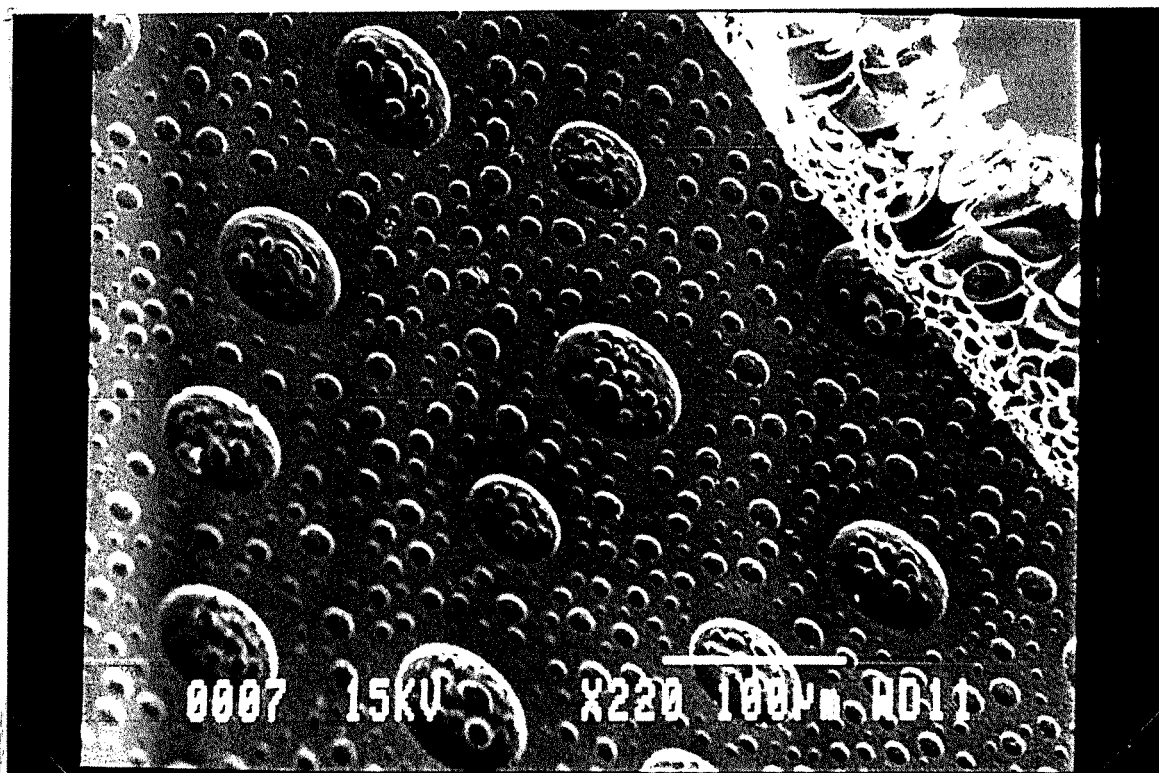
Etant donné que seule la forme acide des membranes peut présenter une activité catalytique vis-à-vis du mélange n-propanol - acide propionique, l'étude de stabilité a été effectuée seulement sur le système PAN-PSSH.

Par ailleurs, nous avons fait remarquer au cours du paragraphe précédent que le PSSH se dissolvait aisément dans le n-propanol ; ce dernier composé a donc été utilisé en tant que milieu liquide dans les études d'extraction. Les résultats obtenus pour des membranes de différentes compositions sont représentés sur la figure 9. Ils révèlent que la quantité de PSSH extraite au cours du temps dépend fortement de cette composition initiale. En effet, le changement de la teneur en PSSH de 2/3 à 1/2, puis 40 %, provoque un net ralentissement de son passage en solution.

(a)



(b)



*Photo 12 : Morphologie au microscope électronique de la membrane
20% massique PVA - 80% massique PSSNa.*

(a) : Avant extraction du PSSH

(b) : Après extraction du PSSH par le n-propanol

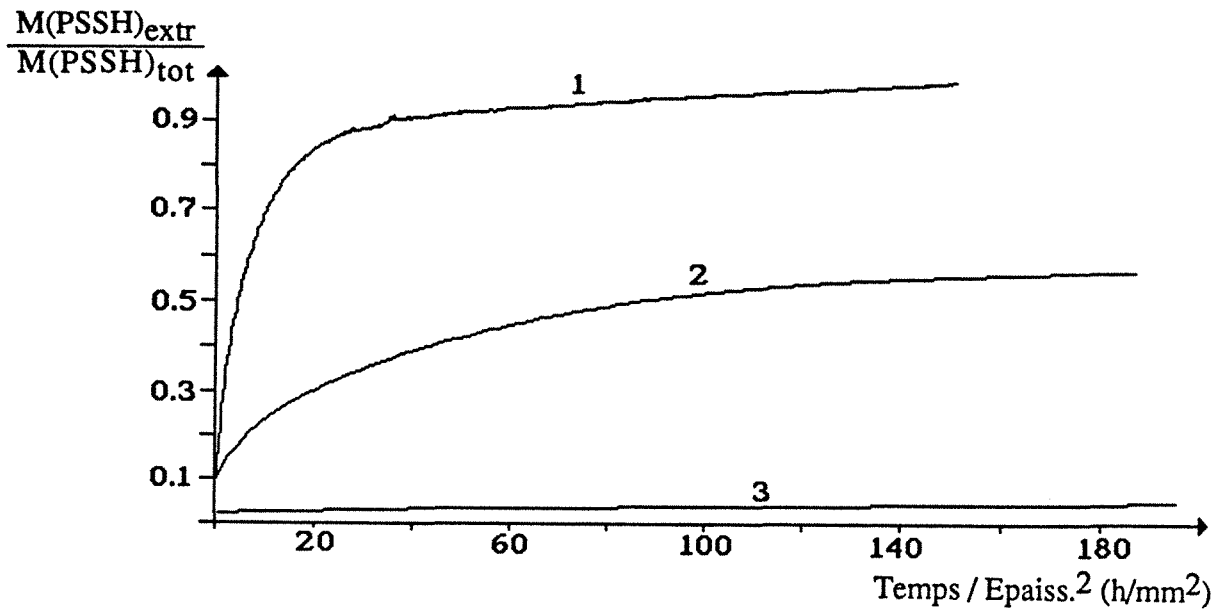


Figure 9 : Influence de la composition de la membrane sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps par une solution de n-propanol à 25 °C

(1) : 33% PAN - 67% PSSH

(2) : 50% PAN - 50% PSSH

(3) : 60% PAN - 40% PSSH

Cette évolution nous indique donc que, malgré l'immiscibilité des deux matériaux PAN et PSSH, la présence de PAN en forte teneur permet de retarder considérablement la dissolution du PSSH. En effet, ce polymère n'est pas soluble dans le n-propanol et gonfle de manière négligeable dans ce solvant, les chaînes de PSSH ont donc beaucoup plus de difficultés à s'extraire.

Lorsque le liquide environnant possède un pouvoir solvant plus fort vis-à-vis du PSSH (90/10 n-PrOH/H₂O), nous constatons la même diminution de la vitesse d'extraction avec une teneur croissante en PAN (figure 10). Cependant, un examen plus détaillé des résultats conduit à plusieurs remarques :

- 1) Au début de l'extraction, la différence des vitesses d'extraction en fonction de la composition des membranes est nette.
- 2) Lorsque la durée de contact avec le solvant augmente, cette différence s'estompe pour les membranes contenant 50, 60 et 70 % massique de PAN.

Ces deux observations peuvent s'expliquer si l'on considère une évolution des mécanismes d'extraction au cours du temps. Dans un premier temps, l'extraction se ferait en surface puis sa progression dans l'épaisseur provoquerait la disparition progressive des nodules remplacés par des pores qui faciliteraient l'extraction. En conséquence, plus la quantité de PAN est importante, plus la formation des pores est ralentie, donc l'extraction.

Par la suite, lorsque suffisamment de pores sont créés, l'extraction du PSSH se fait de manière équivalente, quelle que soit la quantité de PAN présente, par un processus dissolution-diffusion dans les pores.

- 3) Le matériau contenant 70 % massique de PAN présente une période d'induction en début d'expérience. Cette observation est en accord avec les remarques précédentes concernant l'évolution des mécanismes de désorption au cours du temps.
- 4) La membrane contenant 80 % de PAN empêche considérablement l'extraction du PSSH. Dans ce cas, deux explications semblent possibles : la difficulté d'accès du solvant au PSSH provoqué par le faible gonflement du PAN et une tortuosité élevée des pores créés, voire leur absence de communication avec le milieu extérieur bloquent la diffusion des chaînes de PSSH vers la solution.

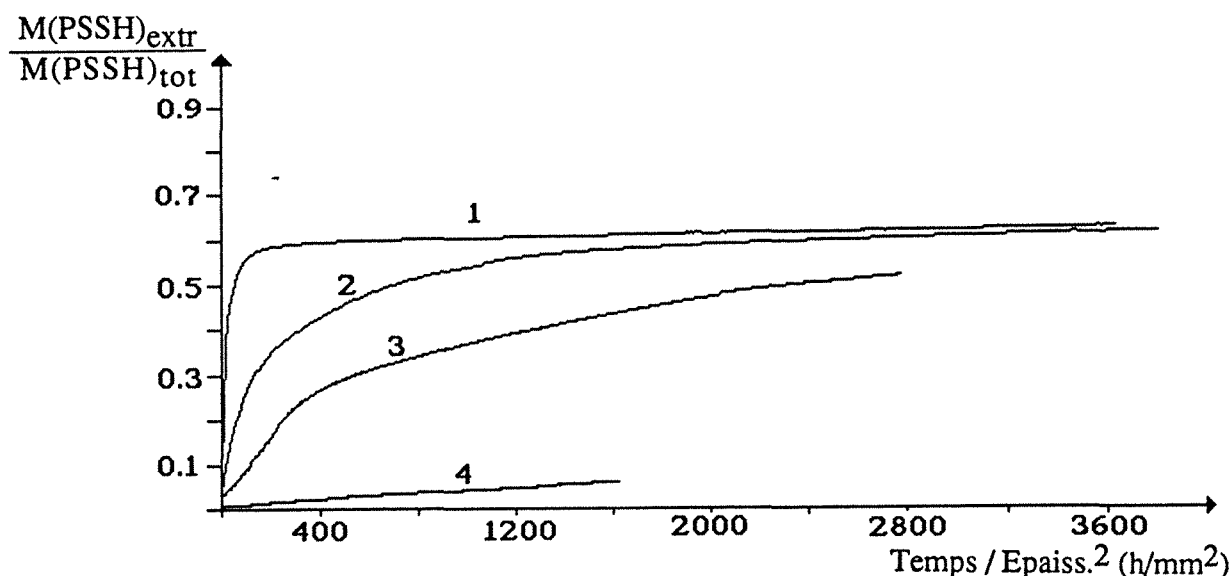


Figure 10 : Influence de la composition de la membrane sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps par le mélange : 90% n-Propanol - 10% H₂O à 25°C

(1) : 50% PAN - 50% PSSH

(2) : 60% PAN - 40% PSSH

(3) : 70% PAN - 30% PSSH

(4) : 80% PAN - 20% PSSH

Par ailleurs, il est à noter que, outre la composition des matériaux, le pouvoir solvant du liquide environnant a une influence considérable sur la vitesse d'extraction du PSSH. Comme le montre la figure 11, un mélange contenant seulement 10 % d'eau provoque une dissolution beaucoup plus rapide du PSSH qu'une solution de n-propanol pur.

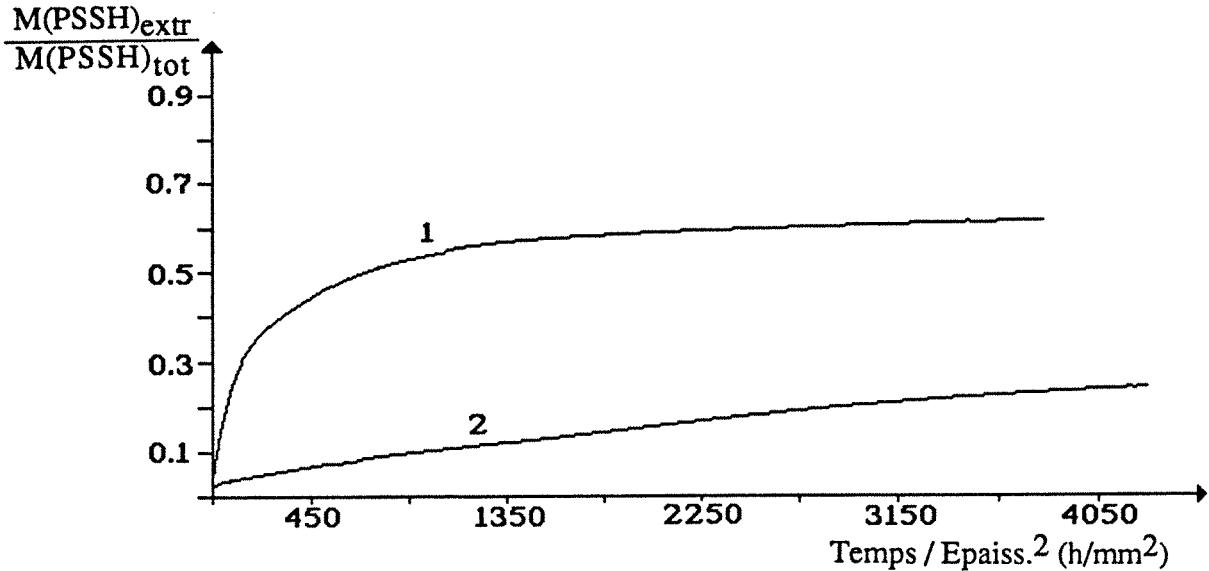


Figure 11 : Influence de la nature de la solution environnante sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps de la membrane 60% PAN - 40% PSSH à 25 °C
 (1) : 90% n-Propanol - 10% H₂O
 (2) : 100% n-Propanol

Quoi qu'il en soit, toutes ces observations concernant le comportement des membranes PAN-PSSH en solution nous amènent à conclure que ce mélange n'est pas stable lorsqu'il se trouve en contact avec le milieu réactionnel. La dissolution en quantités trop importantes du PSSH fait perdre à la membrane une partie de son activité catalytique et risque de provoquer une modification de ses propriétés de sélectivité. En conséquence, nous estimons inutile de poursuivre les investigations concernant ce système de polymères. Nous nous consacrerons donc, par la suite, exclusivement au mélange PVA-PSSH.

3.4.2. Membranes à base de PVA-PSSH.

En présence de n-propanol, nous observons, comme pour le système PAN-PSSH, une dissolution du PSSH dans la solution. Cependant, cette extraction est ici beaucoup plus lente (figure 12).

Par ailleurs, nous constatons une évolution similaire de la vitesse d'extraction avec la composition des membranes (figure 13) : une augmentation de la teneur en PVA ralentit considérablement l'extraction du PSSH. Il en est de même avec la nature du liquide environnant (figure 14) : un pouvoir solvant plus fort provoque une dissolution plus rapide du polymère ionique.

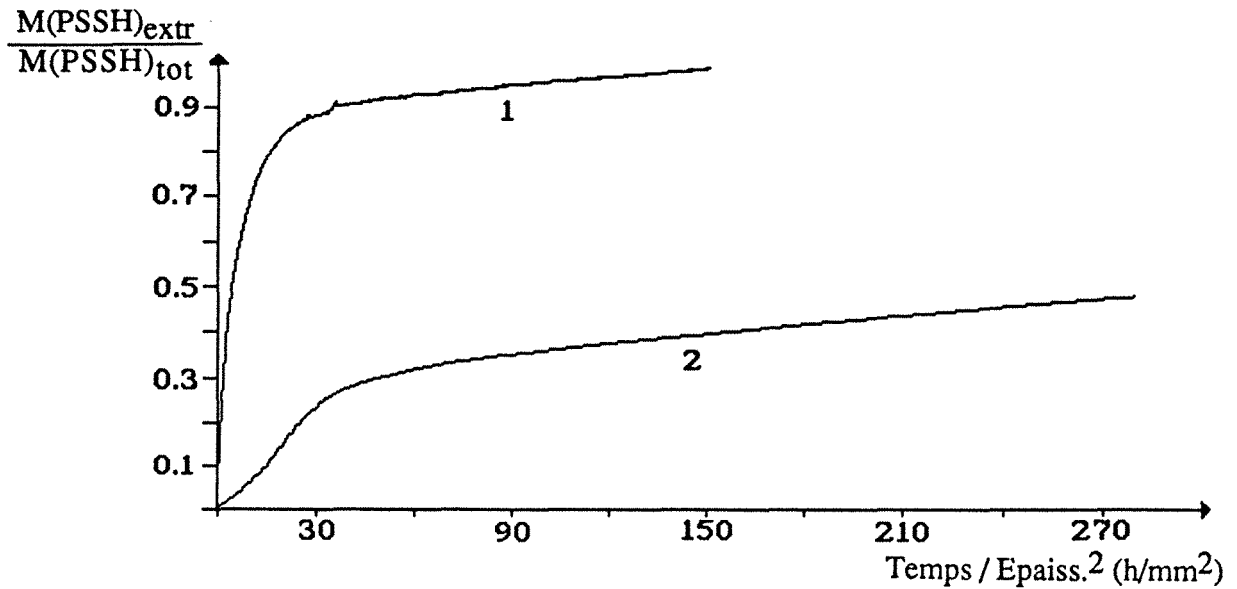


Figure 12 : Influence de la nature du second polymère présent dans le matériau sur la fraction de PSSH extraite au cours du temps.

$T = 25^{\circ}\text{C}$; Solution environnante : 100% n-Propanol

(1) : 33% PAN + 67% PSSH

(2) : 33% PVA + 67% PSSH

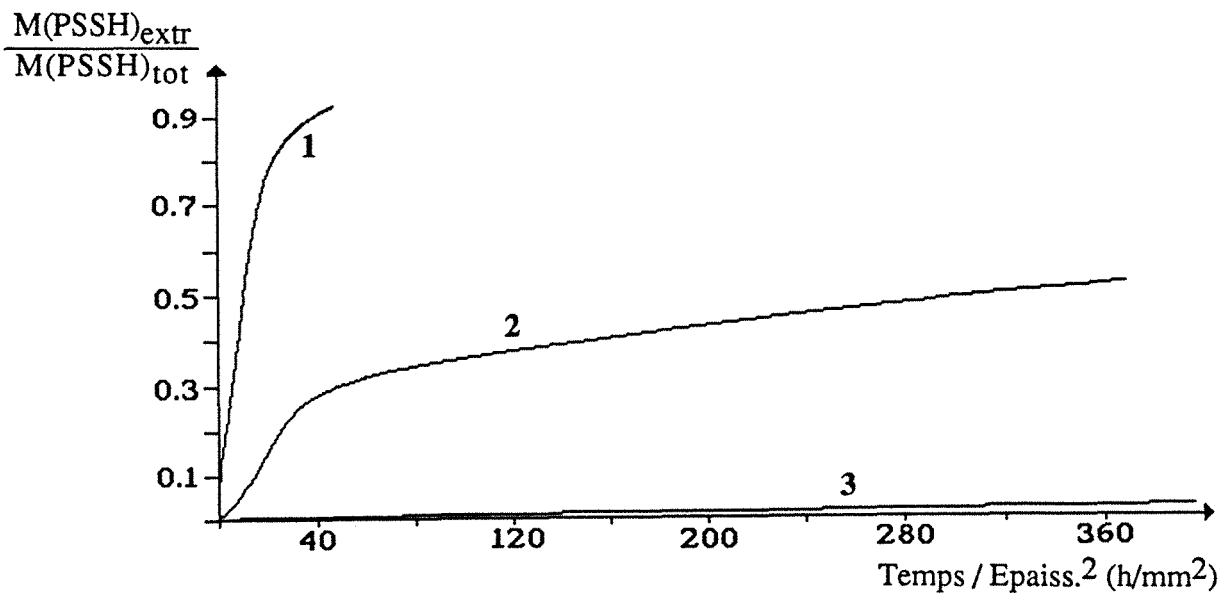


Figure 13: Influence de la composition de la membrane sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps par une solution de n-propanol à 25°C

(1) : 20% PVA - 80% PSSH

(2) : 33% PVA - 67% PSSH

(3) : 50% PVA - 50% PSSH

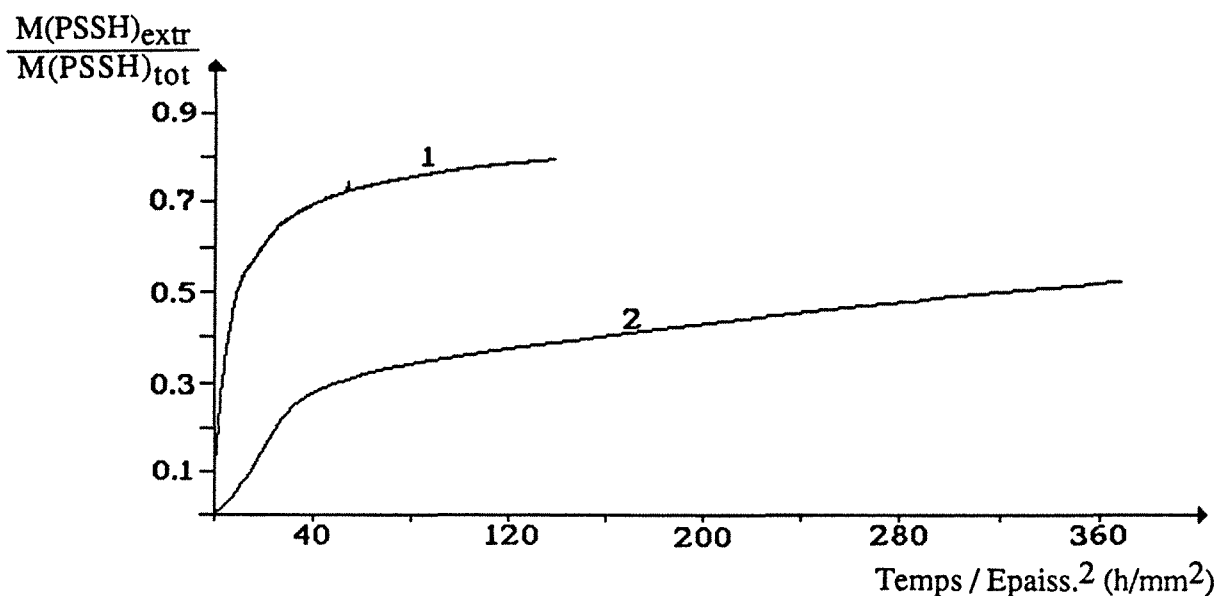


Figure 14 : Influence de la nature de la solution environnante sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps de la membrane 33% PVA - 67% PSSH à 25°C
 (1) : 90% n-Propanol - 10% H₂O
 (2) : 100% n-Propanol

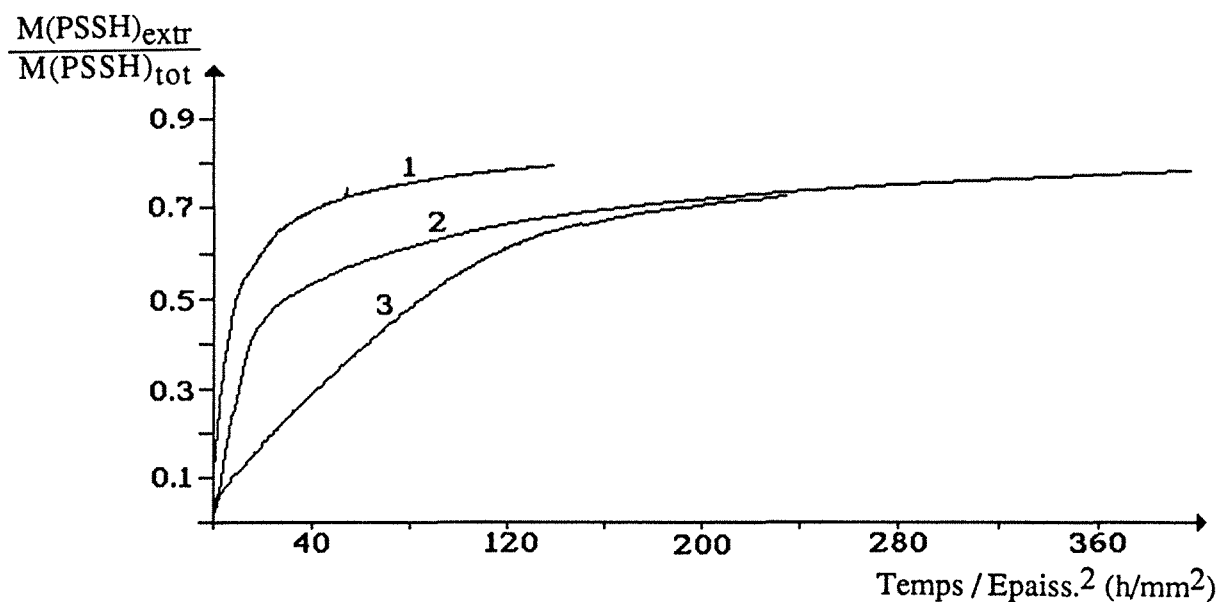


Figure 15 : Influence de la composition de la membrane sur la fraction de PSSH extrait au cours du temps par le mélange : 90% n-Propanol - 10% H₂O à 25°C
 (1) : 33% PVA - 67% PSSH
 (2) : 50% PVA - 50% PSSH
 (3) : 67% PVA - 33% PSSH

Enfin, l'effet de nivellement de la vitesse d'extraction que nous avons noté après un certain temps, lorsque le système PAN-PSSH se trouvait en présence de n-propanol contenant 10 % d'eau, se retrouve ici aussi (figure 15).

Finalement, excepté la vitesse d'extraction, le comportement des membranes constituées du mélange PVA-PSSH apparaît semblable à celui des membranes à base de PAN-PSSH. Pourtant, les phénomènes qui permettent de l'expliquer sont complètement différents.

Lors de l'étude morphologique, hormis pour le mélange 1/3 PVA + 2/3 PSSH, nous n'avons observé aucun signe permettant de conclure à une séparation de phase entre les polymères. Nous en avons donc déduit que la miscibilité provenait certainement de liaisons -H formées entre les groupements -SO₃H du PSSH et les groupements -OH du PVA. En conséquence, la dissolution du PSSH dans le liquide nous amène à penser que les interactions du solvant avec le PSSH sont suffisamment fortes pour parvenir à briser celles existant entre les deux polymères. Etant donné que le n-propanol et l'eau peuvent, tous deux, donner des liaisons -H avec les groupements -SO₃H, cette explication apparaît vraisemblable. L'existence de liaisons -H entre les polymères qui s'opposent à l'extraction et la retardent, permet également de justifier les différences considérables des vitesses d'extraction du PSSH suivant la nature du second polymère présent (PAN ou PVA). Néanmoins, pour expliquer ces différences, la morphologie des matériaux n'est pas à négliger. En effet, dans le cas du PAN, la ségrégation des polymères qui conduit à la formation de nodules favorise la formation de pores au cours de la dissolution du PSSH, facilitant ainsi la poursuite de son extraction. A l'inverse, la répartition homogène des chaînes de PSSH et PVA dans le matériau empêche la formation de pores gênant, ainsi, la diffusion du solvant vers le PSSH et celle du PSSH vers l'extérieur. Des observations au microscope électronique ont d'ailleurs confirmé cette absence de pores : la surface du polymère apparaissait irrégulière, mais ne comportait aucune cavité.

En ce qui concerne l'augmentation de la vitesse d'extraction avec l'augmentation de la teneur en PSSH dans le matériau, celle-ci s'explique par un maillage moins dense des chaînes de PVA autour des chaînes de PSSH autorisant ainsi une diffusion plus rapide du solvant dans un sens, et du PSSH dans l'autre.

Quant à l'influence du solvant sur l'extraction du PSSH, celle-ci s'effectue de deux manières différentes mais dans le même sens. L'addition d'eau au n-propanol augmente le pouvoir solvant du liquide mais provoque également un gonflement plus important du PVA. Ces deux effets favorisent donc l'extraction du PSSH par la destruction plus rapide des liaisons -H de ce polymère avec le PVA, d'une part, et d'autre part, par une dilatation des mailles du PVA qui enserrant les chaînes de PSSH.

Finalement, toutes ces observations mènent à la même conclusion : les membranes de PVA-PSSH, malgré la miscibilité des polymères, ne sont pas stables dans le milieu réactionnel puisqu'une partie du PSSH se dissout. Ce phénomène provoque une perte de l'activité catalytique

de la membrane et risque de modifier ses propriétés de sélectivité. Dans ces conditions, l'utilisation d'une telle membrane se révèle difficilement concevable. Néanmoins, des remèdes sont envisageables, en particulier, une réticulation du PVA. Dans ce cas, les chaînes de PVA, arrimées les unes aux autres par des liaisons covalentes, perdraient une grande partie de leur liberté de mouvement et maintiendraient les chaînes de PSSH bloquées au sein du réseau.

3.4.3. Membranes réticulées à base de PVA-PSSH.

3.4.3.1. Réticulation des membranes à base de PVA-PSSH.

La réticulation du PVA peut se faire suivant diverses méthodes : estérification avec des diacides (41) ou des polyacides (42), formation d'acétal avec des aldéhydes polyfonctionnelles (43-46), ou encore, à partir de procédés radiochimiques (47, 48).

Une dernière possibilité mise en œuvre dans un brevet développé dans ce laboratoire (49) consiste à créer une atmosphère d'acide chlorhydrique autour du PVA, à haute température. Une déshydratation inter et intrachaine du PVA catalysée par les ions H^+ se produit alors provoquant la formation de ponts éther, voire de doubles liaisons.

Ici, les deux polymères PVA et PSSH sont intimement mêlés. De plus, le polymère ionique sous sa forme H^+ possède un caractère acide fort ; celui-ci devrait donc catalyser la déshydratation du PVA.

Plusieurs observations permettent de confirmer cette hypothèse :

- 1) une coloration noire est prise par les membranes PVA-PSSH exposées à des températures élevées.

Ce phénomène a également été noté dans le brevet cité ci-dessus et interprété comme la preuve d'une déshydratation du PVA.

- 2) des changements interviennent dans le spectre I.R. de la membrane PVA-PSSH après un chauffage à $180^{\circ}C$ pendant 2 heures (figure 16) :
 - la bande à 3273 cm^{-1} , caractéristique de la vibration du groupement $-OH$ (stretching), est fortement diminuée
 - une bande à 3026 cm^{-1} est apparue : celle-ci est caractéristique de la vibration des groupements $-CH$ (stretching) conjugués à des doubles liaisons $-C=C-$
 - la formation d'un massif assez compliqué autour de la bande à 1598 cm^{-1} qui est devenue plus intense ; cette dernière correspond aux vibrations de liaisons $C=C$ conjuguées. La bande observée dans le spectre initial est attribuée aux liaisons du noyau benzénique du PSSH mais l'augmentation de son intensité après réticulation, à la formation de liaisons $-C=C-$ en grand nombre au sein du PVA.

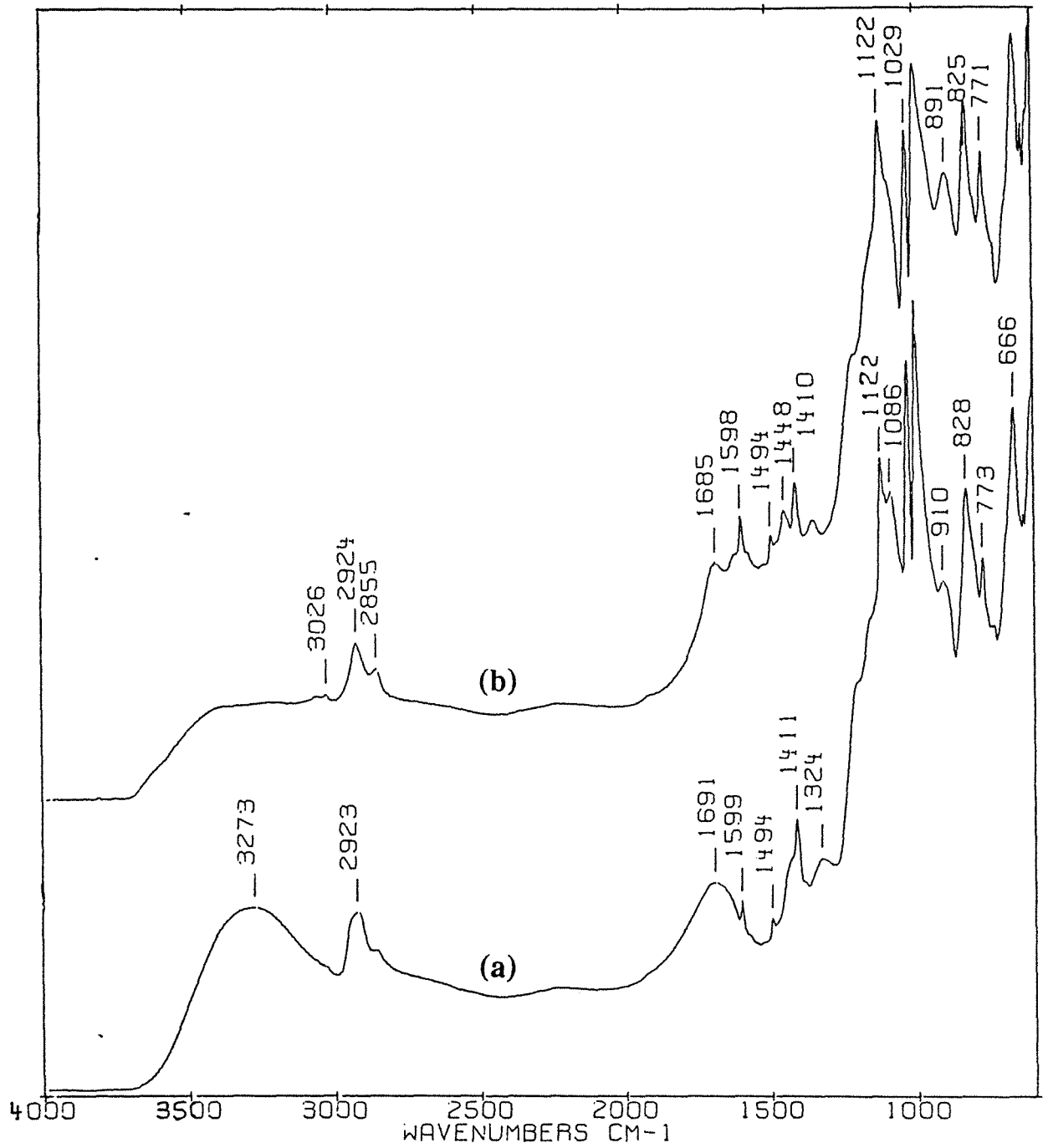


Figure 16 : Spectre FTIR en absorbance de la membrane 33% PVA - 67% PSSH

(a) : en ATR, avant réticulation

(b) : en ATR, après traitement thermique à 180°C pendant 2h

La diminution du nombre de groupements -OH, et l'apparition de liaisons -C=C- illustrent donc de manière incontestable la déshydratation du PVA intervenue au cours du traitement thermique.

- 3) une absence de coloration des membranes à base de PVA-PSSNa soumises aux mêmes conditions thermiques est constatée.

Cette différence de comportement des membranes suivant la nature du contre-ion porté par l'acide poly(styrènesulfonique) rend donc indubitable le rôle de catalyseur joué par le PSSH vis-à-vis de la déshydratation du PVA.

En conclusion, nous pouvons remarquer que la réticulation du PVA au sein de la membrane peut s'effectuer aisément, par simple chauffage, grâce à la présence de PSSH qui catalyse la déshydratation du PVA.

3.4.3.2. Stabilité des membranes réticulées.

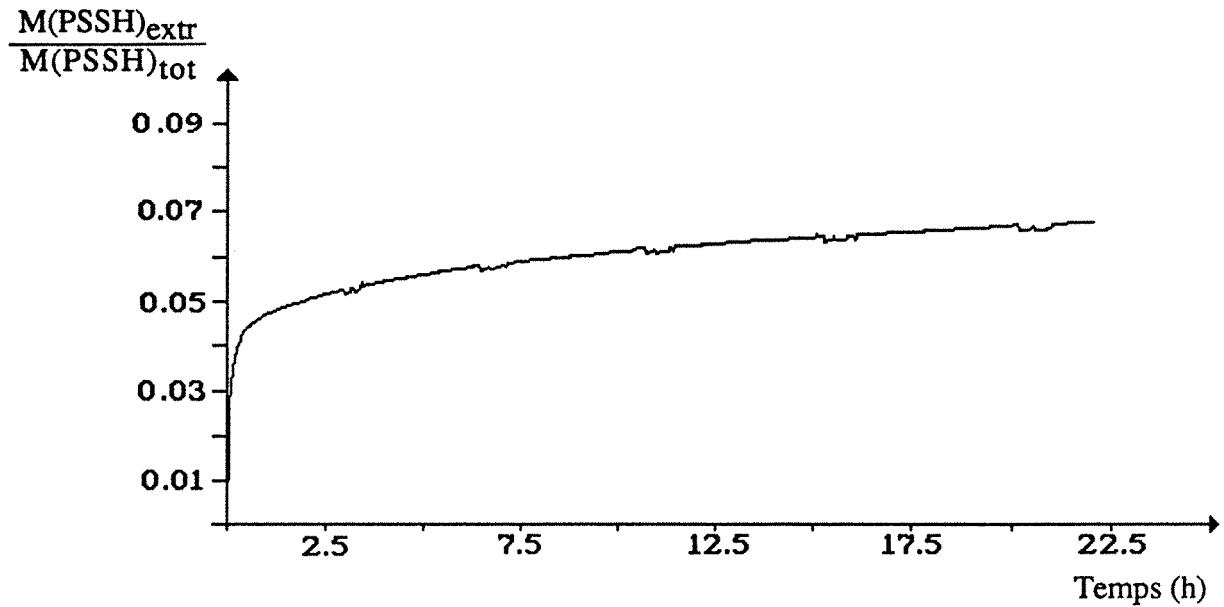
La réticulation ayant été effectuée, l'étape suivante consiste à étudier l'influence d'une telle modification sur l'extraction du PSSH par le milieu réactionnel.

Afin d'exposer la membrane aux conditions les plus défavorables, l'eau qui dissout extrêmement facilement le PSSH et gonfle le PVA semi-cristallin, a été utilisée comme milieu liquide test. L'extraction du PSSH a été suivie de la même manière que précédemment au moyen d'un spectrophotomètre U.V.

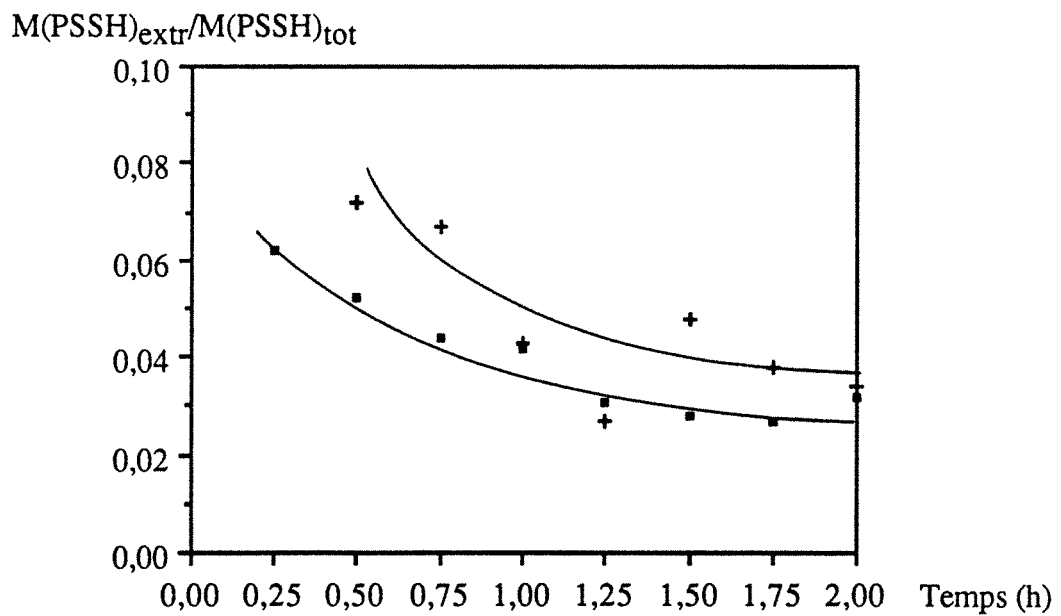
La figure 17 présente une évolution typique des courbes d'extraction du PSSH avec le temps : une croissance rapide à l'origine suivie d'un net ralentissement jusqu'à l'atteinte d'un plateau quasiment constant dont la valeur correspond à un taux d'extraction d'environ 0,07 après 24 heures. Cette faible valeur obtenue dans des conditions extrêmes (solvant constitué d'eau pure), révèle donc que la réticulation du PVA permet d'immobiliser efficacement les chaînes de PSSH dans la membrane.

Afin d'étudier l'influence du taux de réticulation sur l'extraction du PSSH, nous nous sommes intéressés à l'évolution du taux d'extraction atteint avec des membranes soumises, pendant des durées différentes, à une température de 180°C et mises en contact pendant 20 heures avec l'eau.

Cette étude a été effectuée avec deux membranes de compositions différentes, l'une constituée pour les 2/3 de PSSH et l'autre contenant des quantités égales de PVA et PSSH (en masse). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 18.



*Figure 17 : Fraction de PSSH extrait au cours du temps de la membrane :
33% PVA - 67% PSSH réticulée pendant 3/4 h à 180°C
Solution environnante : 100% H₂O ; T = 25°C*



*Figure 18 : Influence du temps de réticulation des membranes sur la fraction de PSSH extrait après 20h de contact avec 100% H₂O
Conditions de réticulation : T = 180°C.
+ : 33% PVA - 67% PSSH
■ : 50% PVA - 50% PSSH*

Dans les deux cas, nous enregistrons une évolution similaire c'est-à-dire, dans un premier temps, une décroissance rapide du taux d'extraction avec le temps de réticulation suivi d'une stagnation. Ces résultats indiquent clairement que la durée d'exposition de la membrane à 180°C, donc son taux de réticulation, exerce une forte influence sur la rétention du PSSH au sein de la membrane. Cependant, au-delà d'une certaine durée, l'amélioration apparaît négligeable ; la valeur du temps correspondant peut alors être considérée comme la durée optimale de réticulation au regard de l'extraction du PSSH. Cette valeur est d'environ 1 heure 1/4 pour les deux membranes.

L'examen de la figure 18 amène une deuxième remarque : quelle que soit la durée de la réticulation, le taux d'extraction obtenu avec la membrane constituée pour moitié de PVA, est inférieur à celui obtenu avec la membrane contenant seulement 1/3 de PVA. Cette évolution en fonction de la teneur en PVA dans la membrane apparaît en accord avec le comportement observé précédemment, lorsque les membranes n'étaient pas réticulées. Les explications sont d'ailleurs similaires : la présence de PVA en plus grande quantité permet la formation d'un réseau aux mailles plus serrées, donc immobilisant plus efficacement les chaînes de PSSH.

Quoi qu'il en soit, toutes ces observations montrent clairement que la réticulation du PVA permet la rétention efficace des chaînes de PSSH au sein du matériau. Par ailleurs, cette étude ayant été menée dans des conditions extrêmement favorables à l'extraction du PSSH (100 % d'eau), l'utilisation de ces membranes dans le milieu réactionnel, qui peut contenir au maximum 10 % d'eau (valeur à l'équilibre), peut être envisagée sans risque de perte de PSSH, donc de perte d'activité catalytique et de modification des propriétés de sélectivité.

3.5. Estérification seule catalysée par les membranes PVA-PSSH réticulées.

3.5.1. Constatation d'une catalyse.

Les possibilités d'extraction du PSSH ayant été minimisées, nous nous sommes alors intéressés aux propriétés catalytiques des membranes. Celles-ci ont été évaluées en mettant en œuvre, dans un réacteur fermé, l'estérification du n-propanol et de l'acide propionique en présence de morceaux de membranes. Le mode opératoire est décrit en détail dans le chapitre intitulé : "Partie expérimentale".

Les résultats obtenus avec la membrane formée de 1/3 PVA et 2/3 PSSH, exposés sur la figure 19, montrent sans ambiguïté qu'une estérification s'effectue : une conversion de 70 % est atteinte en 10 heures environ. De plus, les taux de conversion comparés à ceux, négligeables,

enregistrés en absence de catalyseur apportent une preuve de l'activité catalytique de la membrane vis-à-vis de la réaction.

Par ailleurs, la coïncidence des courbes obtenues dans des conditions expérimentales identiques, indique une parfaite reproductibilité des résultats (figure 19).

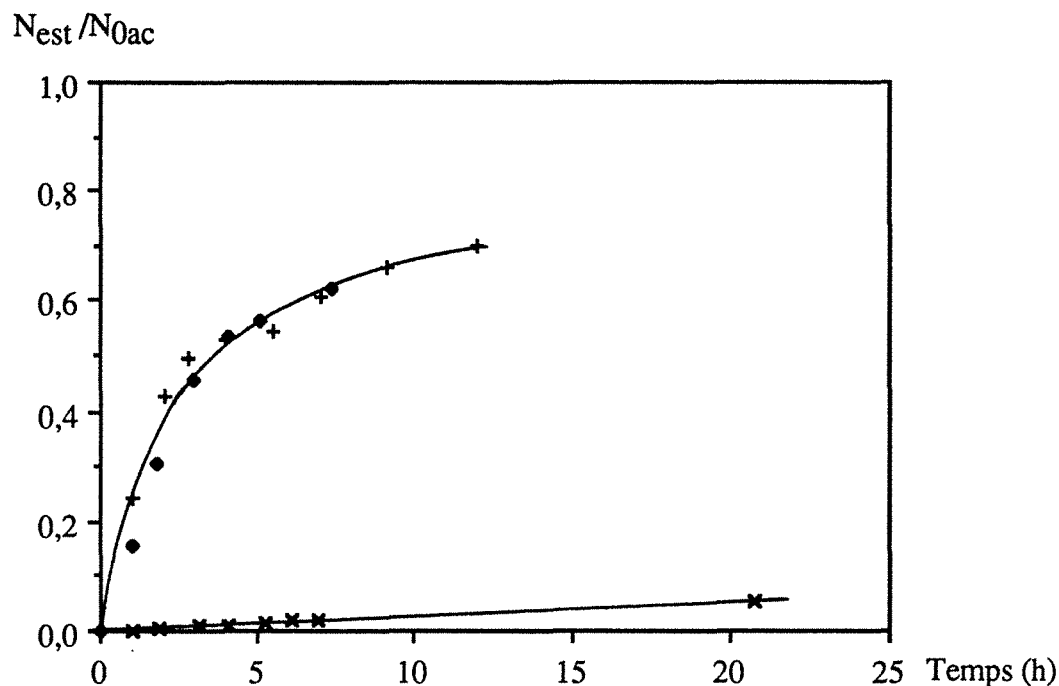


Figure 19 : Evolution du taux de conversion en ester au cours du temps

Mélange équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; T = 50°C

** : Estérification sans catalyse*

*• , + : Estérifications 1 et 2 catalysées par la membrane réticulée : 33% PVA - 67% PSSH
7,1% massique de membrane dans la solution*

Finalement, la catalyse incontestable de l'estérification par les membranes révèle que le PSSH, malgré son immobilisation au sein du matériau, possède toujours ses propriétés catalytiques. Nous pouvons donc en conclure que le traitement thermique du mélange PVA-PSSH provoque seulement une déshydratation inter et intrachaine du PVA à laquelle le PSSH participe uniquement en tant que catalyseur.

3.5.2. Influence de la teneur en PSSH dans la membrane.

L'efficacité catalytique observée précédemment concernait la membrane formée pour les 2/3 de PSSH. Afin de vérifier que les matériaux contenant des teneurs plus faibles de PSSH possédaient également des propriétés catalytiques, nous avons effectué différentes estérifications catalysées par des membranes de compositions diverses, mais en quantités telles que la

en PSSH introduit dans le mélange réactionnel reste constante (5 % massique) ; les autres conditions opérationnelles étant fixées à : $T = 50^{\circ}\text{C}$, mélange initial équimolaire.

Nous nous sommes limités à des membranes dont les teneurs en PVA ne dépassaient pas 50 % car au-delà, la quantité de matériau à introduire dans le mélange pour garder la concentration en PSSH constante, devient tellement importante qu'il n'est plus complètement immergé. En conséquence, nous avons essayé trois membranes de compositions différentes :

- 33% PVA + 67% PSSH
- 40 % PVA + 60 % PSSH
- 50 % PVA + 50 % PSSH

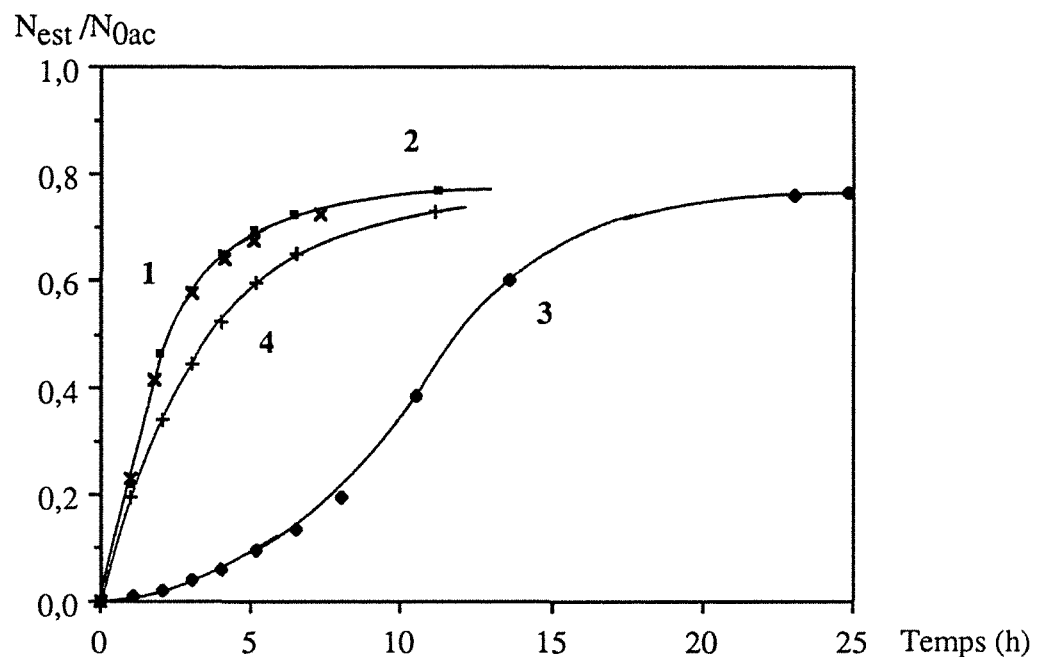


Figure 20 : Influence de la composition de la membrane et de son conditionnement sur l'estérification

Evolution du taux de conversion avec le temps

Mélange équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique ; $T = 50^{\circ}\text{C}$

Cat. : 5% mass. PSSH dans le mélange

× , Courbe 1 : 33% PVA - 67% PSSH

▪ , Courbe 2 : 40% PVA - 60% PSSH

● , Courbe 3 : 50% PVA - 50% PSSH non conditionnée

+ , Courbe 4 : 50% PVA - 50% PSSH conditionnée pendant une nuit à 50°C

Pour permettre une comparaison entre ces membranes, nous avons regroupé les résultats sur la figure 20 (courbes 1, 2 et 3). Nous constatons une très nette différence d'allure entre les

membranes où le PSSH est le composé majoritaire et la membrane où les deux polymères ont la même teneur :

- dans le premier cas, même si l'on décèle une légère période d'induction, le taux de conversion croît rapidement en début de réaction pour atteindre sa valeur d'équilibre en une durée inférieure à 10 heures.
- à l'inverse, dans le second cas, nous observons une période d'induction extrêmement longue qui retarde considérablement l'estérification ; la position d'équilibre n'est atteinte qu'après 20 heures de réaction.

Ces remarques indiquent que la composition des membranes joue un rôle considérable sur leur comportement vis-à-vis du milieu réactionnel. L'explication de ces différences est la suivante :

Une diminution de la teneur en PVA dans le matériau entraîne la formation au cours de la réticulation d'un maillage moins serré autour des chaînes de PSSH qui deviennent alors plus facilement accessibles aux réactifs. De plus, ce maillage moins serré autorise un plus fort gonflement du matériau dans le mélange réactionnel, donc une diffusion plus rapide des réactifs et produits. Ces deux effets s'ajoutant, l'influence de la composition des membranes sur leur activité catalytique se fait ressentir avec encore plus de vigueur.

Afin de nous assurer que les deux hypothèses précédentes étaient exactes, nous avons mis en œuvre une estérification catalysée par une membrane à base de PVA/PSSH en quantités égales, et conditionnée pendant une nuit dans le n-propanol. Les résultats obtenus sont présentés sur la courbe 4 de la figure 20. Les observations suivantes peuvent être faites :

- la disparition de la période d'induction indique clairement l'influence du gonflement de la membrane sur son activité catalytique.
- la croissance du taux de conversion est rapide, cependant, celui-ci évolue moins vite que dans le cas d'une catalyse par les membranes contenant plus de PSSH. Cette différence d'activité catalytique ne pouvant plus être imputée aux différences de gonflement, l'hypothèse d'une accessibilité aux chaînes de PSSH gouvernées par la densité du réseau de PVA qui les entourent se confirme.

En ce qui concerne la coïncidence entre les courbes obtenues pour des teneurs en PSSH de 60 % et 2/3, deux explications peuvent être apportées :

- i) la différence des compositions entre les deux matériaux est faible et, compte tenu de l'erreur sur les pourcentages ($\pm 1\%$?), la proximité des résultats est vraisemblable.

- ii) en-deça d'une certaine teneur en PVA, l'influence de ce polymère et du réseau créé par réticulation devient négligeable. Ces deux variations se trouvaient donc dans cet intervalle de composition.

3.5.3. Conclusion.

Toutes ces observations conduisent aux conclusions suivantes :

- les membranes réticulées à base de PVA-PSSH permettent de catalyser efficacement l'estérification du n-propanol par l'acide propionique.
- la composition des membranes exerce une influence considérable sur l'activité catalytique du matériau : la teneur en PVA gouverne l'accessibilité des chaînes de PSSH ainsi que le gonflement du matériau.

Ces résultats positifs autorisent donc le passage à l'étape suivante qui consiste à éprouver les propriétés de sélectivité de la membrane PVA-PSSH vis-à-vis du mélange réactionnel.

3.6. Estérification-pervaporation en présence de la membrane PVA-PSSH réticulée.

Ayant mis en évidence ci-dessus, l'activité catalytique des membranes, cette partie sera consacrée essentiellement à la vérification des propriétés de sélectivité de ces dernières. En conséquence, les mélanges réactionnels utilisés par la suite seront constitués d'eau, n-propanol, acide propionique et ester. Les quantités relatives de chacun de ces composés seront telles que le mélange initial pourra être identifié à un mélange, au départ équimolaire en acide et alcool, mais ayant atteint un certain taux de conversion.

3.6.1. Membrane déposée sur le support GFT à base de PAN.

La réticulation des membranes entraîne une diminution de leurs propriétés mécaniques ; celles-ci perdent leur élasticité pour devenir cassantes. Pour améliorer leur tenue mécanique sans modifier considérablement leurs propriétés de sélectivité, nous avons coulé les mélanges de polymères sur le support de la membrane hydrophile GFT. Ce dernier, comme nous l'avons décrit au début de ce travail, est constitué d'une couche de poly(acrylonitrile) poreux déposé sur un support non tissé. La membrane ainsi obtenue est réticulée, normalement, par chauffage à 180°C pendant 2 heures.

La mise en œuvre de la pervaporation s'effectue de la même manière que précédemment ; le mode opératoire précis est décrit dans le chapitre "Partie expérimentale". Les conditions opérationnelles employées sont les suivantes :

- Composition du mélange initial correspondant à un taux de conversion théorique de 0,1.
- Membrane composée du 1/3 PVA + 2/3 PSSH
- Rapport surface de membrane sur volume réaction : $1,6 \text{ cm}^{-1}$.
- Température : 50°C .

La figure 21 permet de suivre l'évolution des taux de conversion en ester et en eau dans le mélange réactionnel.

Remarque : Les taux de conversion sont calculés en effectuant le rapport du nombre de moles d'ester (ou d'eau) présentes dans la solution avec le nombre initial théorique de moles d'acide, c'est-à-dire le nombre de moles d'acide qui, suite à l'estérification de 10 % d'entre elles, permet de retrouver la composition du mélange utilisé.

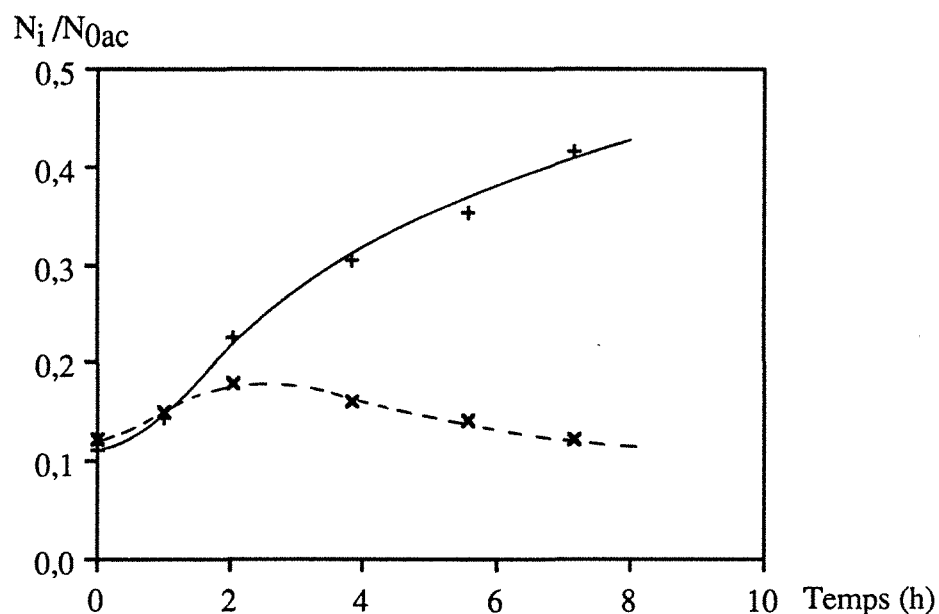


Figure 21 : Estérification additionnée de la pervaporation en présence de la membrane :

33% PVA - 67% PSSH coulée sur un support asymétrique à base de PAN (GFT)

Catalyse et séparation assurée par la membrane

$S/V = 1,6 \text{ cm}^{-1}$; $T = 50^\circ\text{C}$

Mélange équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique

—, + : N_{est}/N_{0ac} ; ---, x : N_{eau}/N_{0ac}

La divergence des courbes de l'ester et de l'eau indique une disparition d'une partie de l'eau présente dans le mélange réactionnel, par pervaporation. Dans le même temps, la croissance du

taux de conversion en ester révèle la formation d'ester au cours du temps, donc une catalyse par la membrane qui reste efficace dans ce procédé de pervaporation. Par conséquent, la décroissance après un certain temps de la quantité d'eau présente dans le milieu, s'explique par l'extraction, non seulement d'une partie de l'eau présente initialement dans le milieu réactionnel, mais également d'une partie de l'eau formée au cours de l'estérification.

En début de réaction, il faut noter une période d'induction qui correspond au temps nécessaire à la membrane pour gonfler dans le mélange réactionnel. Ce comportement confirme donc les remarques faites à ce sujet dans le paragraphe précédent.

La membrane utilisée dans ces conditions apparaît donc capable, simultanément, de catalyser l'estérification et extraire sélectivement l'eau qui se forme. Néanmoins, un examen attentif de la composition des perméats recueillis dans les pièges, oblige à nuancer ces propos optimistes (Tableau VII) :

Temps (h)		% massique eau	% massique n-propanol	% massique acide propionique	% massique propionate de propyle
0		1,7	37,8	51,0	9,5
1h	R	2,1	36,4	48,7	12,8
	P	40,3	17,2	18,2	24,3
2h02'	R	2,4	33,3	44,1	20,2
	P	36,5	15,4	15,7	32,4
3h50'	R	2,3	29,5	40,1	28,1
	P	41,8	14,4	12,5	31,3
5h35'	R	2,1	27,5	36,8	33,6
	P	39,5	15,1	13,6	31,8
7h10'	R	1,9	24,3	33,0	40,8
	P	45,6	12,7	7,8	33,9

Tableau VII : Comparaison des teneurs massiques du mélange réactionnel et des perméats au cours de la pervaporation-estérification du mélange n-propanol - acide propionique. Catalyse et séparation effectuées par la membrane constituée du mélange de polymères: 1/3 PVA + 2/3 PSSH coulé sur un support asymétrique de PAN. $T = 50^{\circ}\text{C}$; $S/V = 1,6\text{cm}^{-1}$.
C : charge, P : perméat.

Certes, la membrane est sélective à l'eau et, même beaucoup plus sélective que la membrane Nafion seule, puisque, malgré une teneur en eau d'environ 2 % dans le rétentat, la concentration obtenue dans le pervaporat oscille entre 35 et 45 % massique. Cependant, plus de la moitié du pervaporat, soit les 55 à 65 % restants, comporte des quantités non négligeables de n-propanol, acide propionique et ester correspondant.

Il faut remarquer que la rétention de l'ester est la plus mauvaise : les teneurs obtenues dans les pièges sont peu différentes de celles observées dans le milieu réactionnel. Ces piètres performances de la membrane vis-à-vis de l'ester s'expliquent par le mécanisme de formation de ce composé. En effet, la membrane possédant les sites catalytiques actifs au sein du matériau, les réactifs peuvent réagir en surface ou dans l'épaisseur. Lorsque l'estérification s'effectue en profondeur, seul le processus de diffusion détermine la sélectivité. Or, la membrane PVA-PSSH possède, par la présence du PSSH, un caractère ionique qui lui confère certainement une partie des propriétés des membranes sulfoniques échangeuses d'ions. Plusieurs auteurs (50,24) ayant montré que la sélectivité en pervaporation de ces membranes est pratiquement équivalente à la sélectivité de sorption, c'est-à-dire que la contribution de la diffusivité est faible, l'apparition d'ester en quantités conséquentes dans le pervaporat devient compréhensible.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus avec cette membrane à base de PVA-PSSH sont globalement positifs puisque cette dernière parvient simultanément à catalyser l'estérification et à extraire l'eau préférentiellement. Cependant, cette dernière aptitude, bien qu'elle soit nettement meilleure que celle de la membrane Nafion, n'est pas complètement satisfaisante puisqu'une grande partie du perméat est constituée d'alcool, d'acide et surtout d'ester. La médiocre rétention de ce dernier composé étant due en partie au caractère ionique de la membrane et en particulier au processus gouvernant la sélectivité de la pervaporation (pour les membranes sulfoniques essentiellement l'étape de sorption alors que, dans le cas présent, c'est la diffusion), une amélioration de la sélectivité, tout en gardant les propriétés de catalyse, semble possible en ajoutant, du côté du vide, une faible épaisseur de polymère non ionique à l'intérieur duquel, la sélectivité pourrait s'opérer lors de l'étape de diffusion (Figure 22a). Ce PVA apparaît être le polymère recherché, puisque sa sélectivité en pervaporation ne dépend pas seulement de l'étape de sorption, mais aussi de l'étape de diffusion ; de plus, ce polymère déjà présent dans le matériau, devrait favoriser l'adhérence de la couche additionnelle.

Une alternative plus élégante consisterait à créer un gradient de concentration des polymères dans l'épaisseur de la membrane : une teneur maximale en PSSH serait maintenue sur une faible épaisseur, du côté de la membrane en contact avec le liquide, puis diminuerait progressivement jusqu'à devenir nulle du côté de la membrane exposée au vide (figure 22b). Cependant, une telle

membrane est extrêmement difficile à préparer, nous avons préféré tenter de mettre en œuvre la "bi-membrane".

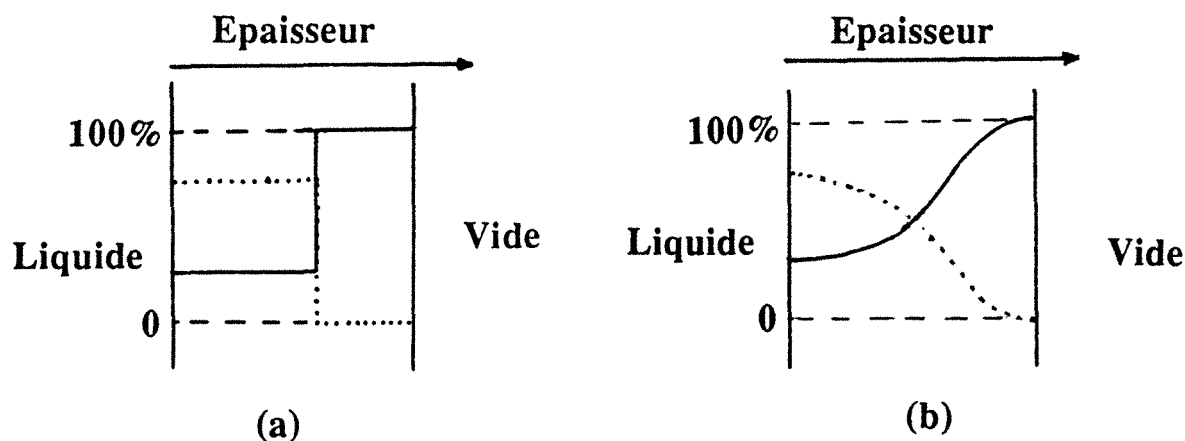


Figure 22 : Profils de concentration possibles des polymères au sein de la membrane
 (a) : bi-membrane }
 (b) : Membrane à gradient de concentration } — : PVA : PSSH

3.6.2. Membrane déposée sur la membrane hydrophile GFT.

3.6.2.1. Propriétés de catalyse et sélectivité.

Plusieurs caractéristiques de la membrane hydrophile GFT la rendent particulièrement intéressante en vue de son utilisation en tant que pellicule renforçant la sélectivité du matériau PVA-PSSH :

- une parfaite sélectivité vis-à-vis de l'eau contenue dans le mélange réactionnel. Nous avons pu l'éprouver dans diverses conditions.
- une couche supérieure en PVA très fine
- une bonne résistance mécanique grâce à la présence du support.

La membrane bi-couche a donc été préparée de la manière suivante : le mélange 1/3 PVA + 2/3 PSSH a été coulé directement sur la membrane GFT et l'ensemble a ensuite été réticulé à 180°C pendant 2 heures.

La membrane ainsi obtenue a été testée dans les conditions suivantes :

- composition du mélange réactionnel initial correspondant à 10 % de conversion
- rapport surface de membrane / volume réactionnel = 1,9 cm⁻¹
- T = 50°C.

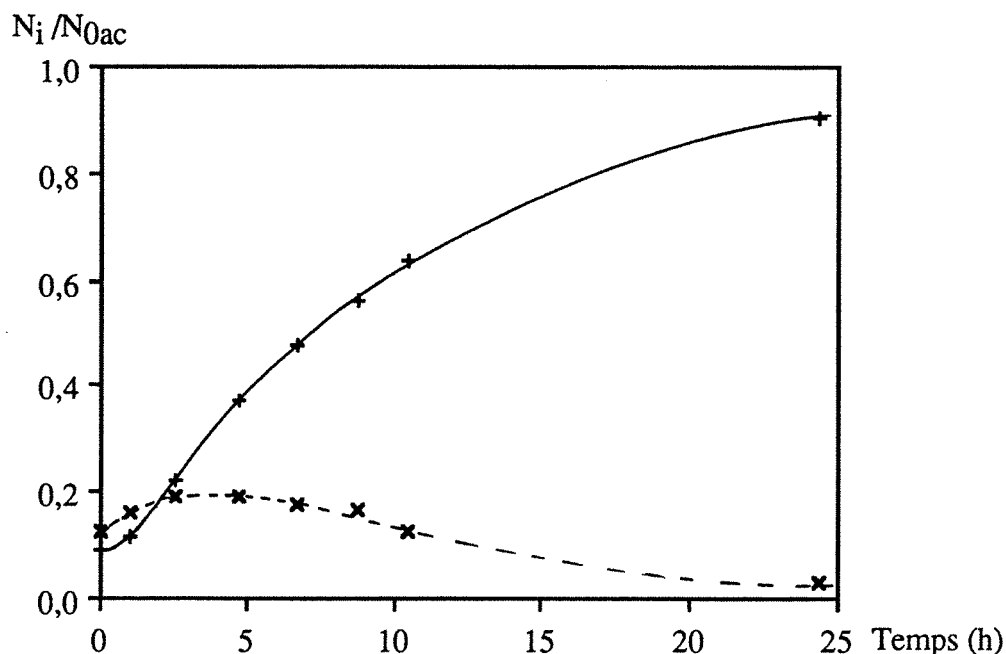


Figure 23 : Estérification additionnée de la pervaporation en présence de la membrane :
 33% PVA - 67% PSSH coulée sur une membrane à base de PVA (membrane hydrophile GFT)
 Catalyse et séparation assurée par la membrane
 $S/V = 1.9 \text{ cm}^{-1}$; $T = 51 \text{ }^\circ\text{C}$
 Mélange équimolaire : n-Propanol - Ac. Propionique
 ——— , + : N_{est}/N_{0ac} ; - - - , x : N_{eau}/N_{0ac}

La figure 23 présente les courbes de conversion en ester et en eau enregistrées au cours du temps.

De nouveau, nous constatons une divergence des courbes d'ester et d'eau qui atteste de l'extraction préférentielle de ce dernier composé par la pervaporation. De plus, le taux de conversion en ester croît régulièrement, dépasse la position d'équilibre et atteint 90 % après 24 heures de réaction : la catalyse par la membrane apparaît une fois encore incontestable ; de plus, l'effet promoteur de la pervaporation, grâce à la sélectivité de la membrane, est mis en évidence.

La faible quantité d'eau apparaissant dans le mélange, confirme l'efficacité de la pervaporation à travers cette membrane.

Par ailleurs, la période d'induction est présente ici aussi, confirmant le gonflement nécessaire de la membrane avant une utilisation maximale des sites catalytiques qu'elle contient.

Ces résultats positifs concernant la sélectivité de la membrane se vérifient en examinant la composition des perméats recueillis (Tableau VIII).

Alors que la teneur en eau est toujours inférieure à 3 % dans le rétentat, celle-ci demeure supérieure à 90 % dans le pervaporat, excepté lors du premier prélèvement.

Dans ce dernier cas, la plus faible sélectivité de la membrane vis-à-vis de l'eau s'explique par le temps nécessaire à la membrane pour atteindre ses conditions optimales de fonctionnement, le gonflement de la membrane entre pour une part importante dans cette étape.

En ce qui concerne les autres résultats, nous pouvons conclure que cette membrane possède une excellente sélectivité vis-à-vis de l'eau. Finalement, cette "bi-membrane" obtenue en coulant le mélange de polymères PVA-PSSH sur la membrane hydrophile GFT, possède les deux qualités recherchées : une activité catalytique vis-à-vis de l'estérification et une excellente sélectivité vis-à-vis de l'eau.

Temps (h)		% massique eau	% massique n-propanol	% massique acide propionique	% massique propionate de propyle
0		1,7	38,8	51,7	7,8
1h	R	2,2	37,4	50,6	9,8
	P	63,1	15,3	19,6	2,0
2h30'	R	2,5	33,4	44,8	19,3
	P	91,2	5,2	3,6	0
4h40'	R	2,7	27,2	37,0	33,1
	P	95,3	3,9	0,8	0
6h40'	R	2,7	23,0	31,3	43,0
	P	95,6	3,8	0,6	0
8h43'	R	2,5	19,5	26,1	51,9
	P	96,0	3,4	0,6	0
10h	R	2	16,7	21,7	59,6
	P	96,6	3,1	0,3	0
24h	R	0,5	5,1	6,2	88,2
	P	96,3	3,2	0	0,5

Tableau VIII : Comparaison des teneurs massiques du mélange réactionnel et des perméats au cours de la pervaporation-estérification du mélange n-propanol - acide propionique. Catalyse et séparation effectuées par la membrane constituée du mélange de polymères 1/3 PVA + 2/3 PSSH coulé sur la membrane hydrophile GFT.

T = 51°C ; S/V = 1,9cm⁻¹.

R : Rétentat ; P : Perméat.

3.6.2.2. Morphologie de la membrane.

La parfaite adhérence constatée entre le mélange de polymères et la couche supérieure en PVA de la membrane GFT, ainsi que les qualités notées ci-dessus, nous a conduit à examiner plus en détail la morphologie en épaisseur de cette membrane.

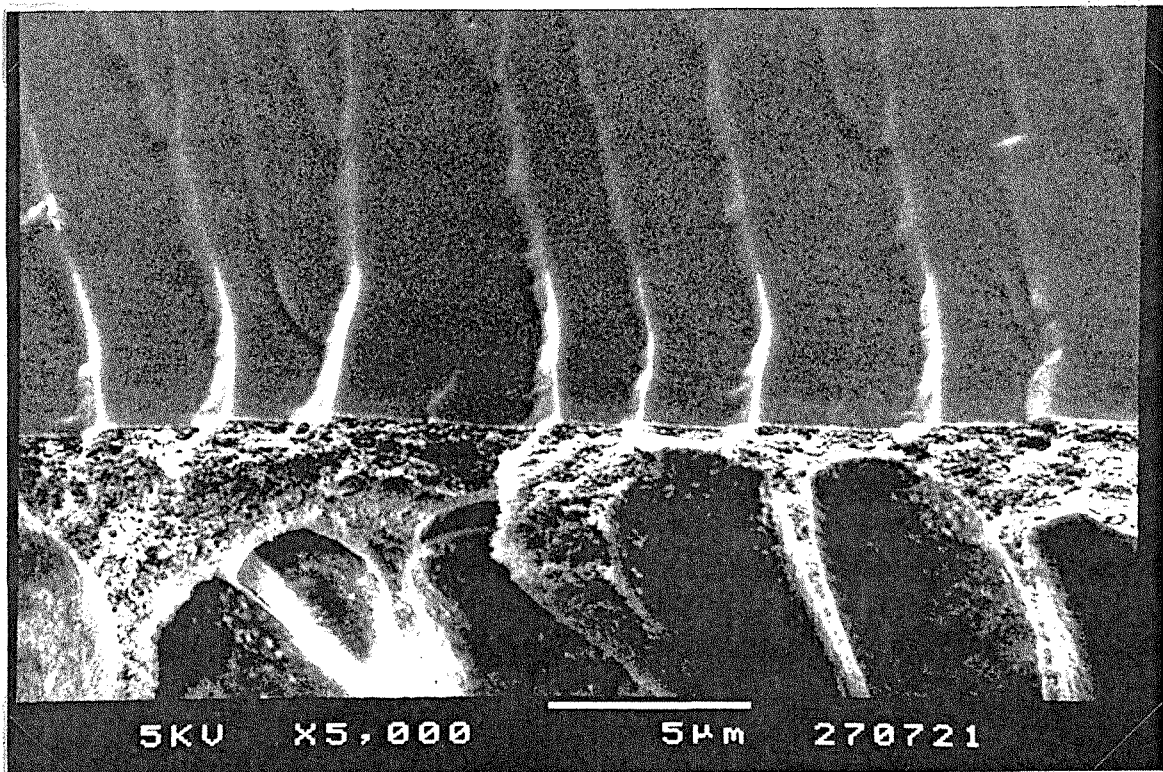
L'observation au microscope électronique de la tranche révèle une continuité parfaite de la couche supérieure (photos 22, 23). Le mélange de polymères a donc pénétré suffisamment dans le PVA pour empêcher toute discontinuité dans l'épaisseur de la membrane. De plus, l'examen des variations de composition suivant l'épaisseur ne fait apparaître aucune différence marquée. Ce résultat indique donc une diffusion du PSSH à l'intérieur de la couche de PVA portée par la membrane GFT. Cependant, l'impossibilité de détecter les faibles différences de concentrations par microscopie électronique, nous amène à nuancer cette conclusion en remarquant que le PSSH, s'il a diffusé à l'intérieur du PVA, l'a certainement fait seulement sur une certaine épaisseur et avec un gradient de concentration. La bonne sélectivité obtenue avec cette membrane tend à confirmer cette hypothèse, puisque, si le PSSH avait diffusé dans toute la couche de PVA, la sélectivité en aurait certainement été affectée. Le phénomène de diffusion du PSSH dans le PVA a certainement été facilité par le solvant, l'eau, dans lequel était dissous les polymères. Ce dernier, en gonflant la couche de PVA, a permis une certaine diffusion du PSSH. Ce passage du PSSH de la solution au PVA correspond donc à la situation inverse de celle étudiée précédemment : l'extraction du PSSH contenu dans le mélange PVA-PSSH par l'eau.

En ce qui concerne une possible estérification du PVA contenu dans la membrane en cours de réaction, nous estimons que celle-ci est considérablement minimisée, voire annulée, par la forte réticulation à laquelle les membranes ont été soumises et ce, malgré la présence de PSSH au sein du polymère. Cette conjecture est justifiée par l'observation des excellentes propriétés conservées à long terme par la membrane hydrophile GFT, réticulée de la sorte (brevet), et utilisée lors de la pervaporation d'acide acétique pratiquement pur.

Cette absence de discontinuité au sein de l'épaisseur de la membrane nous permet donc de la comparer à la "bi-membrane", Nafion + membrane hydrophile GFT, et de constater son influence prépondérante sur les propriétés de perméabilité et sélectivité de la membrane.



Photo 13 : Morphologie au microscope électronique de la couche superficielle en coupe de la membrane hydrophile GFT



*Photo 14 : Morphologie au microscope électronique de la couche superficielle en coupe de la membrane :
33% PVA + 67% PSSH préparé sur la membrane GFT*

4. CONCLUSION

Cette dernière partie a permis d'appréhender le couplage pervaporation-réaction équilibrée, en particulier, le couplage pervaporation-estérification, sous un angle complètement nouveau. En effet, la combinaison pervaporation-estérification n'a plus été étudiée en tant que procédé dont il fallait déterminer les paramètres influents, mais a servi de base à la recherche d'une membrane capable à la fois de catalyser la réaction et d'extraire sélectivement l'eau du mélange réactionnel. Toutefois, il convient de rappeler que ce travail n'est pas fortuit, mais a été dicté par les conclusions auxquelles nous étions parvenus dans les deux précédents chapitres à savoir, dans le premier cas, une pervaporation trop peu efficace pour parvenir à extraire l'eau dès sa formation et, dans le second cas, une limitation de l'efficacité de la pervaporation par les résines qui absorbent une partie de l'eau formée.

De plus, une telle membrane permet de remplacer le procédé à deux étapes, réaction puis extraction, par un procédé à étape unique.

Cet objectif nous a conduit à effectuer nos recherches dans deux directions différentes :

- Utilisation de membranes déjà existantes
- Mise au point d'une membrane à partir de polymères.

• Dans le premier cas, la membrane Nafion 117 dont le squelette perfluoré confère aux groupements $-SO_3H$ une acidité exceptionnelle, a été employée. En raison de cette forte acidité, les propriétés catalytiques de la membrane se sont révélées excellentes. A l'inverse, seule une médiocre sélectivité vis-à-vis de l'eau contenue dans le mélange réactionnel a été obtenue.

Pour améliorer cette dernière propriété, la superposition de la membrane Nafion 117, côté solution, et de la membrane hydrophile GFT, côté vide, s'est avérée une combinaison performante. Cependant, cette association, en donnant naissance à une discontinuité dans l'épaisseur de la couche permselective, a provoqué une chute drastique des flux. L'efficacité globale du procédé est alors apparue insuffisante pour justifier la poursuite des investigations.

• Dans le second cas, la démarche a débuté par une recherche des polymères pouvant remplir les conditions requises :

- un polymère capable d'assurer la catalyse, c'est-à-dire un polymère portant des groupements échangeurs d'ions acide fort : l'acide poly(styrènesulfonique)
- un polymère capable de gouverner la sélectivité, c'est-à-dire un polymère hydrophile connu pour ses qualités de sélectivité vis-à-vis de l'eau : le polyacrylonitrile et le poly(vinylalcool).

La méthode retenue de préparation des membranes ayant été le procédé : solution-évaporation, une étude de miscibilité des polymères s'est avérée nécessaire. Celle-ci a été effectuée en observant la morphologie des matériaux par microscopie optique et électronique. Le polymère ionique a été utilisé sous la forme sel (Na^+) et sous sa forme acide. Les mélanges, PAN-PSSNa et

PAN-PSSH, sous forme solide, se sont révélés non miscibles en toutes proportions. A l'inverse, les mélanges PVA-PSSNa et PVA-PSSH, sous forme solide, ont présenté un phénomène de séparation de phase seulement lorsque la composition des matériaux était de 1/3 PVA et 2/3 PSSH(ou Na).

L'étape suivante de la mise au point des membranes bifonctionnelles a consisté en une étude de leur stabilité au sein du milieu réactionnel, en particulier, une étude de l'extraction du PSSH par dissolution. La perte extrêmement rapide du PSSH contenu dans les membranes à base de PAN-PSSH nous a conduit à abandonner nos recherches avec ce matériau. En ce qui concerne le mélange PVA-PSSH, des pertes conséquentes de PSSH ont également été constatées.

Pour remédier à ce problème, une réticulation du PVA par traitement thermique a été tentée avec succès: le PSSH (polymère acide fort) présent au sein du matériau a joué le rôle de catalyseur. Le PVA ainsi réticulé, en formant un réseau dans lequel se trouvent emprisonnées les chaînes de PSSH a permis d'empêcher l'extraction en grandes quantités de ce dernier même dans les conditions les plus défavorables (milieu solvant : eau).

La stabilité des membranes PVA-PSSH réticulées étant assurée, nous avons pu contrôler leurs propriétés de catalyse et de sélectivité.

L'activité catalytique vis-à-vis de l'estérification du n-propanol par l'acide propionique est apparue excellente.

Une bonne sélectivité vis-à-vis de l'eau a été obtenue, mais celle-ci n'était pas suffisante pour satisfaire les objectifs fixés.

Cette dernière propriété a pu être améliorée sans modification considérable des flux, grâce à la préparation du mélange de polymères sur la membrane hydrophile GFT. La morphologie suivant l'épaisseur de la membrane résultante ne présentait aucune discontinuité indiquant une parfaite combinaison.

En résumé, après plusieurs étapes récapitulées schématiquement sur la figure 24, nous sommes parvenus à mettre en œuvre une membrane dotée simultanément de propriétés catalytiques et d'une excellente sélectivité vis-à-vis de l'eau.

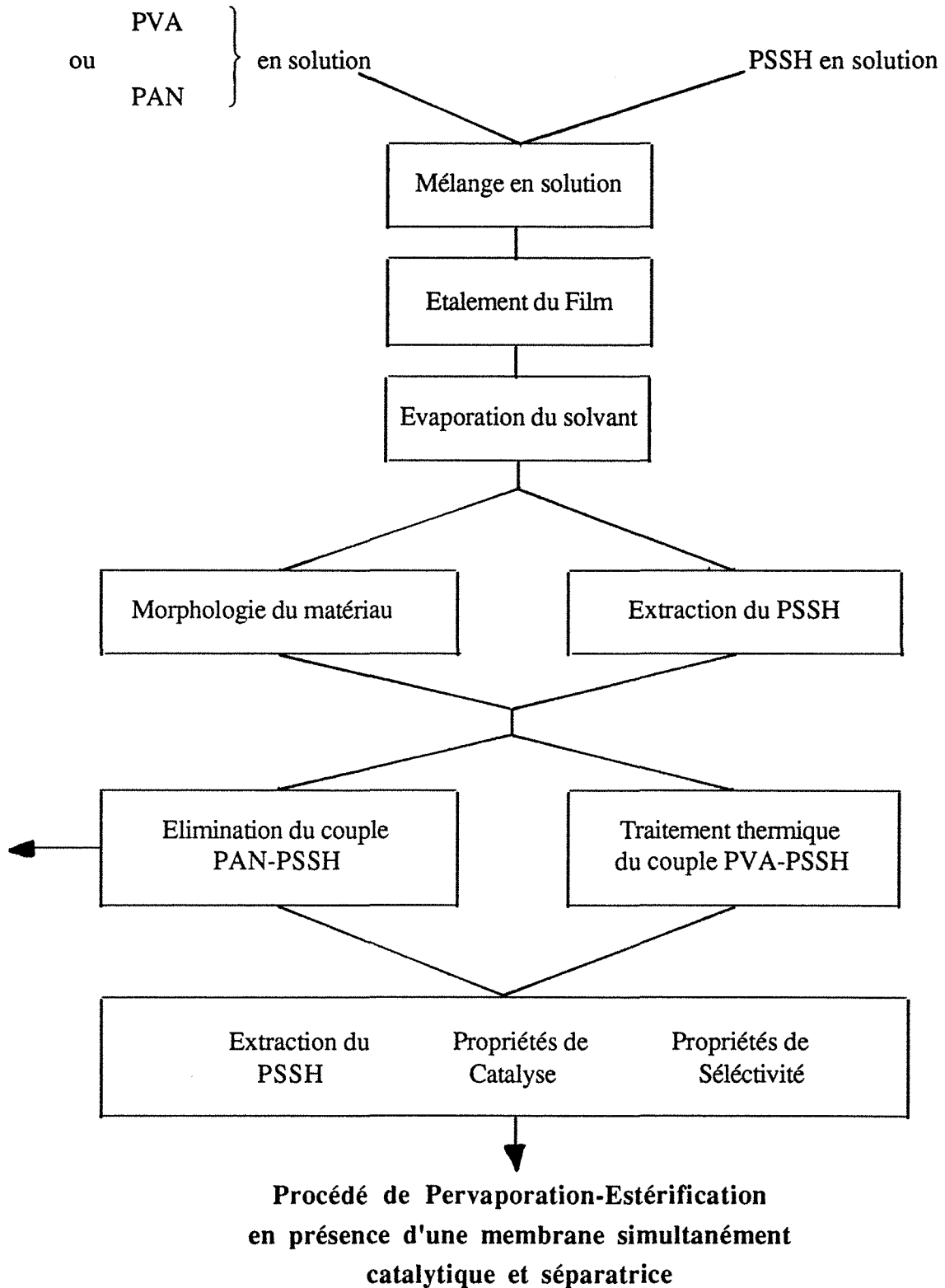


Figure 24 : Schéma de la démarche employée pour parvenir à préparer une membrane capable, simultanément, de catalyser une réaction et séparer sélectivement l'un des produits formés.

BIBLIOGRAPHIE

1. A. Ghozzi, M. Robello
Model systems : A strategy for studying biological membrane.
Colloids and surfaces, 35 (1989) 135-150.
2. T. Kameyama, M. Dokiya, M. Fijishige, H. Yokokawa, K. Fukuda
Possibility for effective production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of a porous Vycor glass membrane.
Ind. Eng. Chem. Fundam., 20, (1981), 97-99.
3. O. Shinji, M. Misono, Y. Yoneda
The dehydrogenation of cyclohexane by the use of a porous glass reactor
Bull. Chem. Soc. Jpn, 55 (1982) 2760-64.
4. K. Mohan, R. Govind
Analysis of a cocurrent membrane reactor
AIChE J., 32 (12) (1986) 2083-86.
5. T. Kameyama, K. Fukuda, M. Fujishige, H. Yokokawa, M. Dokiya
Production of hydrogen from hydrogen sulfide by means of selective diffusion membranes
Adv. Hydrogen Energy, 2 (Hydrogen Energy Prog. Vol 2), (1981), 569-79.
6. N. Itoh, Y. Shindo, K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta
Simulation of a reaction accompanied by separation
Int. Chem. Eng., 25 (1985) 138.
7. Y.M. Sun, S.J. Khang
Catalytic membrane for simultaneous chemical reaction and separation applied to a dehydrogenation reaction
Ind. Eng. Chem. Res. 27 (7) (1988) 1136-42.
8. H. Nagamoto, H. Inove
A reactor with catalytic membrane permeated by hydrogen
Chem. Eng. Commun., 34 (1985), 315-323.

9. M. Leitgeb, Z. Kneez
Enzymatic synthesis of n-butyl oleate in a hollow fiber membrane reactor
Preprints of the 6th International Symposium on Synthetic Membranes in Science and Industry, (1989) 159.
10. J.P. Brun
Procédés de séparation par membranes, Chap. 11, (1989) 219-224.
11. A. Marc
Réacteurs enzymatiques: Cinétique d'hydrolyse de l'amidon, Thèse de l'Institut Polytechnique de Lorraine (1981).
12. A. Eisenberg, H.L. Yeager, Eds.
Perfluorinated ionomers membranes, ACS Symposium Series 180, American Chemical Society : Washington DC (1982).
13. A. Eisenberg, M. Pinéri, Eds.
Structure and Properties of Ionomers, ACS Symposium Series 198, American Chemical Society : Washington DC (1986).
14. S.K. Sikdar
Transport of organic acids through perfluorosulfonate polymeric membranes
J. of Membrane Science, 23(1) (1985), 83-92.
15. M. Thomas, M. Escoubes
Determination of the permeant concentration profile in a membrane during gas permeation
J. of Membrane Science, 46(1) (1989), 57-67.
16. I. Cabasso, Z.Z. Liu
The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. I.
Separation of alcohol/water mixture with Nafion hollow fibers
J. of Membrane Science, 24(1) (1985), 101-121.
17. T.D. Gierke
J. Electrochem. Soc., 124, (1977), 319.
18. J. Ceynowa
Polymer, 19 (1973), 73.

19. K.A. Mauritz, C.J. Hora, A.J. Hopfinger
ACS Symp. Ser. 187 (1980) 123.
20. W. Kujawski, T.Q. Nguyen, J. Néel
Pervaporation of water alcohols mixtures through Nafion 117 and poly(ethylene-co-styrene sulfonate) membranes
Proc. of the 3rd Int. Congr. on Pervaporation Processes, (1988) 355-363.
21. W. Kujawski, T.Q. Nguyen, J. Néel
Dehydration of water-pyridine by pervaporation
Sep. Sci. Technol. 26 (1991) 1109.
22. I. Cabasso, Z.Z. Liu, T. Makenzie
The permselectivity of ion-exchange membranes for non-electrolyte liquid mixtures. II. The effect of counterions (Separation of alcohol/water mixtures with Nafion membranes)
J. of Membrane Science, 28 (1986) 109-122.
23. S.R. Lowry, K.A. Mauritz
J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 4665.
24. R. François, Q.T. Nguyen, J. Néel
Use of ionic membranes in the fractionation of water-alcohol mixtures by the pervaporation process
Makromol. Chem., Makromol. Symp., 23 (1989) 421-434.
25. W. Kujawski, T.Q. Nguyen, J. Néel
I.R. investigations of sulfonated ionomer membranes. I. Water-alcohol compositions and counter-ion effects
J. Appl. Polym. Sci., in press.
26. I. Cabasso, J. Jagur-Grodzinski, D. Vofsi
A study of permeation of organic solvents through polymeric membranes based on polymeric alloys of polyphosphonates and acetyl cellulose. II. Separation of benzene, cyclohexene, cyclohexane
J. of Appl. Polym. Sci., 18, (1974), 2137-2147.

27. Q.T. Nguyen, L. Le Blanc, J. Néel
Preparation of membranes from polyacrylonitrile - poly(vinylpyrrolidone) blends and the study of their behaviour in the pervaporation of water-organic liquid mixtures
J. of Membr. Sci., 22 (1985), 245-255.
28. Q.T. Nguyen, A. Essamri, R. Clément, J. Néel
Synthesis of membranes for the dehydration of water-acetic acid mixtures by pervaporation. 1. Polymer material selection
Makromol. Chem., 188, (1987), 1973-1984.
29. Q.T. Nguyen, A. Maazouz, J. Néel
Selection of polymer materials for the dehydration of ethanol by pervaporation
Synthetic Polymeric Membranes, B. Sedlacek, J. Kaouck, eds, Walter de Gruyter (1987).
30. D.R. Paul, J.W. Barlow
Polymer blends (or alloys)
J. Macromol. Sci., hev. Macromol. Chem., C18 (1) (1980) 109-168.
31. O. Olábisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw
Polymer-polymer miscibilit, Academic Press, (1979) Chap. 2.
32. J.W. Cahn
Trans. Met. Soc. AIME 242 (1968) 166.
33. J.W. Cahn
Acta Met. 9, (1961) 795.
34. Q.T. Nguyen
Polymer blending concept for the preparation of permselective membranes (for pervaporation)
Synthetic Polymeric Membranes, B. Sedlacek, J. Kahovec eds, W. de Gruyter and CO, Berlin, (1987)
35. D.J. Walsh
Polymer blends
Comprehensive polymer science, G. Allen, J.C. Bevington, Pergamon Press (1989).

36. O. Olabisi
Macromolecules, 8 (1975), 316.
37. D.J. Walsh, S. Rostami
Polymer, 26 (1985) 418.
38. S. Rostami, D.J. Walsh
Macromolecules, 18 (1985) 1228.
39. G. Zundel
Easily polarizable hydrogen bonds. Their interactions with the environment. I.R. continuum, and anomalous large proton conductivity" dans "The hydrogen bond. Recent developments in theory and experiments
P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy Eds, North Holland Publ. Co (1976).
40. A. Robard, D. Patterson, G. Delmas
The " ΔX effect" and polystyrene-poly(vinylmethylether) compatibility in solution
Macromolecules, 10 (1977), 706.
41. Von S. Peter, D. Mittelstadt
Kolloid-Z.Z. Polym. 251 (1973) 225.
42. C.E. Reid, H.G. Spencer
J. Appl. Polym. Sci. 41 (12) (1960) 354.
43. B. Braun, E. Walter
Colloid Polym. Sci. 254 (1976) 396.
44. O.M. Ebra-Lima, D.R. Paul
J. Appl. Polym. Sci. 19 (1975) 1381.
45. C.T. Chen, Y.J. Chang, C.M. Chen, A.V. Tobolsky
J. Appl. Polym. Sci. 17 (1973) 789.
46. Y. Nozawa, F. Higashide
J. Polym. Sci. B, 14 (1976) 44.

47. N.A. Peppas
A.C.S. Polym. Prepr., 18 (1) (1977) 794.
48. N.A. Peppas, F.W. Merrill
J. Polym. Sci. B, 14 (1976) 441.
49. J. Néel, Q.T. Nguyen, H. Bruschke
European Patent n° 90123133.L (1990).
50. A. Wenzlaff, K.W. Boddeker, K. Hattenbach
J. of Membrane Sciences, 22 (1985) 333.

METHODES

EXPERIMENTALES

METHODES EXPERIMENTALES

1. LES REACTIFS

Les réactifs utilisés, n-propanol et acide propionique, sont des produits commerciaux d'une pureté supérieure à 99 %. Afin d'éviter la présence de toutes traces d'eau, ceux-ci sont déshydratés sur un tamis moléculaire 3Å.

2. LES CATALYSEURS

2.1. Le catalyseur homogène

L'acide p-toluènesulfonique utilisé est également un produit commercial contenant moins de 1 % d'impuretés. Ce produit, en fait l'acide p-toluènesulfonique monohydraté ($\text{CH}_3 \phi \text{SO}_3\text{H}$, H_2O), est utilisé tel quel car il est très difficile de le déshydrater complètement. Dans nos calculs, nous tenons compte de cette teneur en eau.

2.2. Les résines échangeuses d'ions

Les trois types de résines utilisées pour catalyser la réaction sont d'origine commerciale, vendues sous leur forme acide.

2.2.1. Mise sous forme acide

* Résines ayant une matrice en PS-DVB (Dowex HGR, Amberlyst 15)

Ces résines se présentent sous la forme de billes sphériques de différentes dimensions. Avant la première utilisation, afin d'éliminer les ions parasites restés au sein de la résine et de lui assurer une parfaite mise sous forme acide, nous lui faisons subir quatre cycles d'échanges successifs.

Dans une colonne, nous faisons passer deux fois sur la résine :

- | | | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"> 1) • une solution de NaOH 3N • puis de l'eau déminéralisée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre | } | résine mise sous forme Na ⁺ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|----------------------------------------|

- 2) • une solution de HCl 3N
 • puis de l'eau déminéralisée } résine mise sous forme acide.

Par la suite, après chaque utilisation, la résine est rincée plusieurs fois avec de l'éthanol absolu afin d'ôter les produits et les réactifs de l'estérification, puis avec de l'eau déminéralisée. Nous la traitons également avec une solution de HCl 3N suivi d'un rinçage avec de l'eau déminéralisée. Bien que plusieurs auteurs (1-3) aient montré qu'une résine pouvait être utilisée plusieurs fois, sans traitement intermédiaire par une solution acide, avant de perdre ses propriétés catalytiques, nous avons jugé préférable d'effectuer cette dernière opération pour être sûr que l'échangeur est identique à chaque nouvelle expérience.

* Résines possédant une matrice fluorée : Nafion NR50

Celles-ci subissent le même traitement que les résines à matrice PS-DVB, seule la solution acide diffère: nous utilisons une solution d'acide nitrique 3N à 90°C, compte tenu de la plus forte acidité du groupe sulfonique dans ces résines

2.2.2. Séchage

* Résines possédant un squelette PS-DVB

Celles-ci sont séchées sous vide pendant environ vingt heures à 60°C.

* Résines possédant un squelette fluorocarboné

La résine Nafion, résistant beaucoup mieux aux températures élevées, est séchée sous vide pendant dix heures à 110°C.

2.2.3. Détermination de la capacité d'échange

Etant donné le caractère acide fort du groupement $-SO_3H$ contenu dans les résines, la capacité d'échange est déterminée par un titrage acido-basique.

Celui-ci est effectué après avoir séché la résine suivant les conditions exposées ci-dessus, de manière à obtenir une capacité d'échange exprimée en $eq\ H^+ / g$ de résine sèche.

3. LES MEMBRANES

3.1. La membrane GFT

La membrane GFT est une membrane asymétrique dont la couche active en poly(vinylalcool) est déposée sur une couche poreuse de poly(acrylonitrile). Un support non tissé assure une bonne tenue mécanique à l'ensemble.

La membrane est utilisée sous cette forme, sans aucun traitement préalable.

3.2. La membrane Nafion 117

Cette membrane dont la matrice fluorocarbonée porte des groupements $-SO_3H$ est l'équivalent membranaire de la résine Nafion NR50. Les traitements de mise sous forme acide, le lavage, le séchage et la détermination de la capacité d'échange sont les mêmes que précédemment.

3.3. Les alliages

3.3.1. Mise sous forme acide de PSSNa

On fait passer une solution à 10 % massique de PSSNa dans l'eau sur une colonne contenant une quantité suffisante de résine échangeuse d'ions (Amberlyst 15) sous forme acide. Après rinçage de la résine afin de récupérer tout le polymère, le solvant est évaporé et l'on obtient l'acide poly(styrène sulfonique) (PSSH).

3.3.2. Obtention des membranes à base de poly(acrylonitrile) (PAN)

3.3.2.1. Point de trouble des solutions de polymères

Les polymères PAN, PSSNa (ou PSSH) sont dissous séparément dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), sous agitation magnétique, de manière à obtenir une solution à 10 % massique en polymère. Les solutions sont ensuite mélangées suivant les proportions voulues.

La mesure du point de trouble des solutions se fait en suivant visuellement l'évolution de la limpidité en fonction de la température. Un récipient fermé contenant la solution de polymère est plongé dans l'eau d'un bain thermostaté. Nous faisons varier la température de degré en degré très lentement, de manière à ce que l'équilibre thermique s'établisse pendant un temps suffisant au sein de la solution. A chaque instant, nous contrôlons la température du bain thermostaté et de la

solution. Par comparaison avec un autre récipient fermé contenant une solution de polymère parfaitement limpide dans tout le domaine de température, nous déterminons la température d'apparition du point trouble. Cette mesure se fait avec une précision de 1°C. Ces précautions ont été prises afin d'éviter l'absorption par le mélange de faibles quantités d'eau qui modifieraient les propriétés du mélange ternaire étudié.

3.3.2.2. Préparation des membranes

Les solutions limpides sont coulées sur un support et étalées à l'aide d'un couteau dont l'écartement est ajustable suivant l'épaisseur désirée de la membrane.

Dans le cas des solutions présentant un point de trouble aux faibles températures, les mélanges sont chauffés de manière à les rendre limpides, puis coulés et étalés sur un support lui-même chauffé à une température de 80°C afin d'éviter l'apparition d'une démixtion provoquée par différence de température.

Les membranes sont obtenues finalement, par évaporation du solvant à 80°C.

Les supports utilisés sont, suivant la composition du mélange, une plaque de téflon ou une plaque de verre. Ce choix est basé sur la facilité de décoller les membranes après séchage.

3.3.3. Obtention des membranes à base de poly(vinylalcool) (PVA)

3.3.3.1. Les membranes non réticulées

Les polymères PVA et PSSNa (ou PSSH) sont dissous séparément dans l'eau pour obtenir des solutions à 10 % massiques en polymère. Ces dernières sont ensuite mélangées suivant les proportions voulues puis coulées et étalées sur un support en téflon.

Les membranes sont obtenues par évaporation du solvant pendant deux heures à 50°C.

3.3.3.2. Réticulation des membranes à base du mélange de polymères PVA - PSSH

La réticulation se fait sur des membranes obtenues de la manière décrite précédemment. L'acide poly(styrène sulfonique) est un acide fort. Dans ce type de membranes, il est intimement mélangé au poly(vinylalcool) et peut jouer de ce fait, le rôle de catalyseur pour la réticulation. Le traitement à 180°C pendant une heure est donc effectué sur ce matériau sans addition supplémentaire d'acide chlorhydrique. La couleur noire obtenue en fin de réaction indique que la réticulation a réussi.

4. ETUDE DES STRUCTURES : TECHNIQUES EMPLOYEES

4.1. Microscopie optique

L'étude au microscope optique (Nacet, pouvoir grossissant jusqu'à : x100) permet de confirmer les phénomènes de séparation de phase observés avec certaines membranes dont l'opacité était une première indication.

4.2. Microscopie électronique

La structure des membranes est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 820).

Afin de présenter une section nette, les échantillons sont fractionnés dans l'air liquide puis déposés sur un support métallique. Le tout est ensuite métallisé par une pulvérisation d'or sous pression réduite.

La capacité de différentiation que possède ce microscope électronique, entre les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires, permet de faire apparaître les zones riches en composés portant des atomes de masse moléculaire élevée, c'est à dire les zones riches en PSSNa (ou PSSH).

4.3. Infrarouge à transformée de Fourier

Suivant l'épaisseur de la membrane, les échantillons sont observés en ATR (attenuated transmitted reflection) ou en transmission.

En fait, seule les membranes GFT dont la couche supérieure en poly(vinylalcohol) a pu être décollée, sont étudiées en transmission. Les membranes ayant été en contact avec le mélange réactionnel sont lavées à l'acétone puis séchées afin d'ôter toutes traces de solvant.

5. ETUDE DE LA DESORPTION DES MEMBRANES A BASE DE MELANGE DE POLYMERES

Le passage en solution des polymères PSSNa (ou PSSH) contenus dans de la membrane est suivi au cours du temps à l'aide d'un spectromètre Ultra-Violet.

Dans une cellule transparente aux U.V., (Figure 1), on accroche un morceau de membrane de manière à ce qu'il ne rencontre à aucun moment le faisceau. Le moment où le solvant est ajouté correspond au temps initial.

Afin d'éviter les problèmes de diffusion dans la solution, celle-ci est agitée à l'aide d'un barreau magnétique.

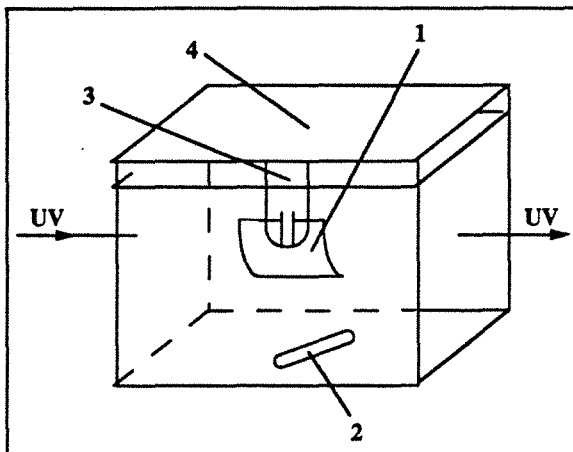


Figure 1 : Représentation de la cellule UV utilisée lors des études d'extraction du PSSH

- | | |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1 : Echantillon de polymère | 2 : Agitateur magnétique |
| 3 : Pince | 4 : Couvercle |

L'absorption de la bande à 561,3 nm étant directement proportionnelle à la concentration en polymère dans la solution, nous suivons son évolution au cours du temps.

Le facteur de proportionnalité entre l'absorption de cette bande à 561,3 nm et la concentration de polymère en solution est obtenu par étalonnage : une masse connue de polymère est dissoute dans le solvant considéré, et l'absorption correspondante de la bande à 561,3 nm est relevée. Les droites d'étalonnage obtenues de cette manière sont présentées sur la figure 2.

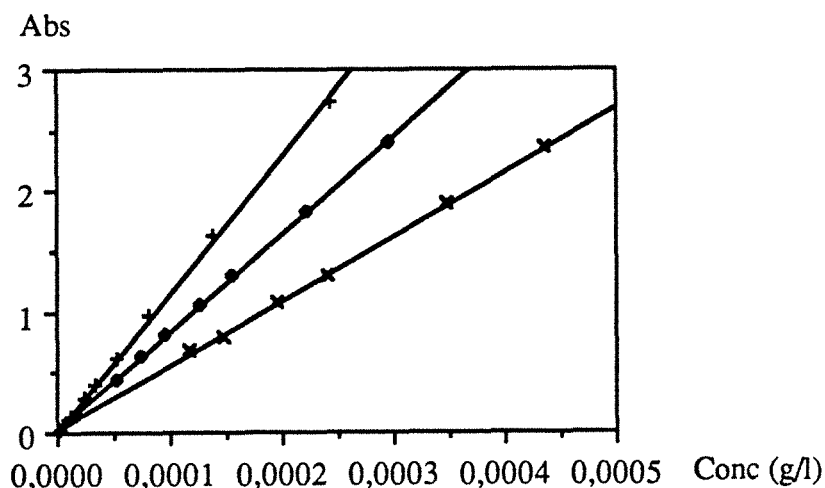
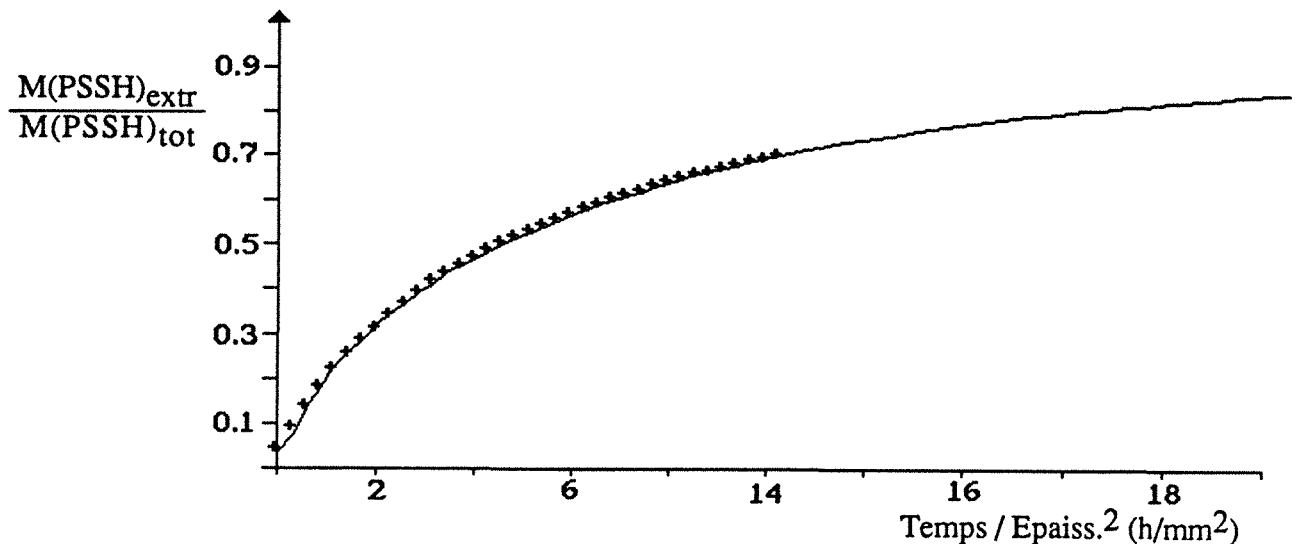


Figure 2 : Droites d'étalonnage permettant de déterminer la concentration en PSSH dans la solution à partir de l'absorbance de la bande à 561,3 nm.

- | | |
|----------------------------|-------------------------------------------|
| × : 100 % n-Propanol | • : 90 / 10 n-Propanol / H ₂ O |
| + : 100 % H ₂ O | |

La reproductibilité des résultats obtenus avec cette méthode a été vérifiée et s'est avérée excellente (Figure 3).



*Figure 3 : Reproductibilité des expériences d'extraction du PSSH
Membrane 33% PAN + 67% PSSH dans 100% n-Propanol
+ : Expérience 1 ; — : Expérience 2*

6. ETUDE DU COUPLAGE PERVAPORATION-ESTERIFICATION

6.1. Montage expérimental

6.1.1. La pervaporation

6.1.1.1. La cellule de pervaporation

Les expériences de pervaporation sont effectuées quelles que soient les membranes et les catalyseurs dans une cellule téflonée. L'utilisation du téflon est rendue nécessaire à cause de l'attaque des cellules en acier inoxydable par l'acide propionique et l'acide p-toluènesulfonique, lors de la catalyse homogène. Celle-ci est représentée sur la figure 4. La membrane (1) est supportée par un fritté (2) en acier inoxydable. L'étanchéité est assurée par un joint (3) en téflon. Malgré sa faible élasticité, nous avons choisi le téflon à cause de sa totale inertie vis-à-vis des mélanges.

L'orifice (7), fermé par un septum, sert à l'introduction du mélange réactionnel et aux prélèvements durant l'expérience. Afin de vérifier la température, un thermocouple est également introduit par cet orifice.

L'agitation du mélange réactionnel est assurée par un barreau magnétique (4) suspendu.

Une double enveloppe (6) dans laquelle circule de l'eau thermostatée, permet de chauffer le mélange réactionnel.

La surface membranaire est de $19,6 \text{ cm}^2$ et le volume maximal de liquide de 100 cm^3 .

La partie inférieure de la cellule comporte le compartiment à vide dont l'orifice (5) est relié à la station de pervaporation.

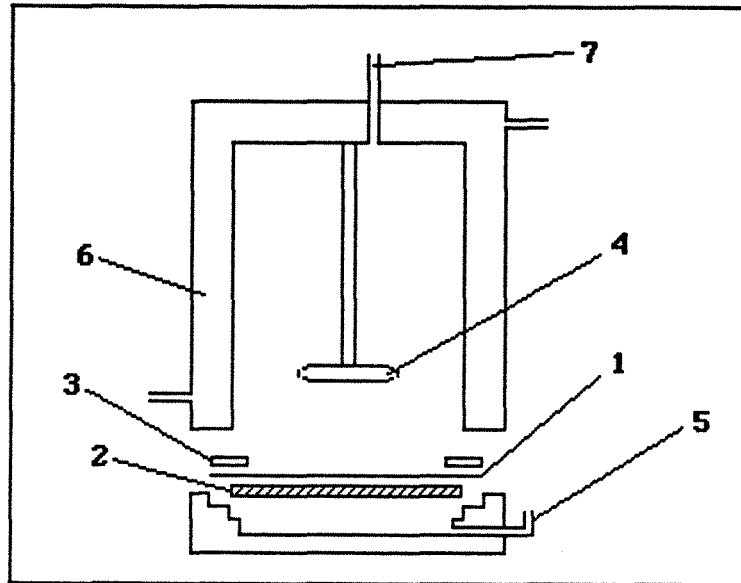


Figure 4 : Représentation de la cellule de pervaporation

- | | |
|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| <i>1 : Membrane</i> | <i>2 : Fritté</i> |
| <i>3 : Joint téflon</i> | <i>4 : Barreau magnétique</i> |
| <i>5 : Sortie du perméat</i> | <i>6 : Double enveloppe de thermostatisation</i> |
| <i>7 : Orifice de prélèvement d'échantillons</i> | |

6.1.1.2. La station de pervaporation

Le montage est présenté sur la figure 5.

La cellule (1) ainsi que toute l'installation sont maintenues sous pression réduite par un vide primaire (4) (pompe à palette).

Les vapeurs perméées sont entraînées jusqu'aux pièges (2) (ceux-ci fonctionnent alternativement) maintenues à la température de l'air liquide. Un piège supplémentaire (3), piège de garde, permet de protéger la pompe à vide de toutes fuites de liquide. La pression est contrôlée à l'aide d'une jauge de Pirani (5).

Un tube contenant du desséchant (6) évite l'introduction de vapeurs d'eau dans les pièges lors de leur remise à l'atmosphère pour récupérer le perméat.

Une circulation d'eau (7) permet de thermostatier la cellule de pervaporation.

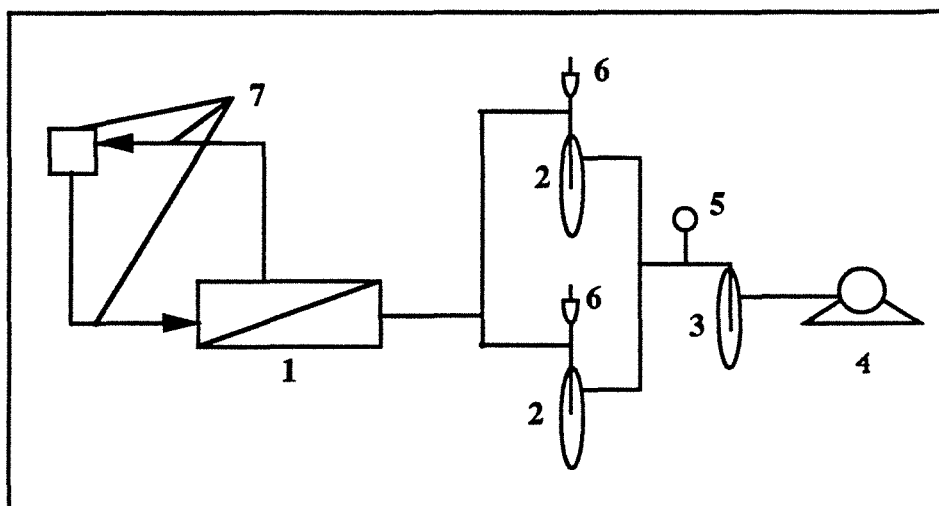


Figure 5 : Schéma de la station de pervaporation

1 : Cellule de pervaporation 2,3 : Pièges

4 : Pompe à vide

5 : Jauge de Pirani

6 : Dessèchant

7 : Circulation de la thermostatation

6.1.2. Le réacteur pour l'estérification seule

La réaction sans pervaporation se fait dans un réacteur en verre (1) (Figure 6). L'orifice (2), fermé par un septum, permet d'introduire le mélange réactionnel et de faire des prélèvements réguliers.

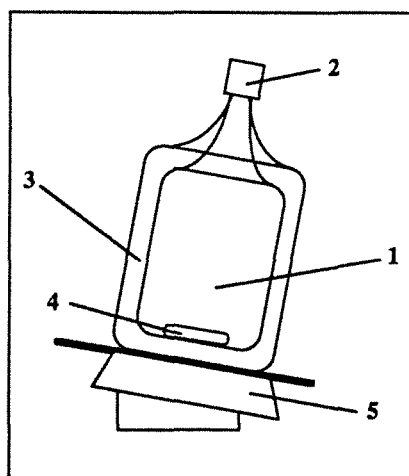


Figure 6 : Représentation du réacteur sans pervaporation

1 : Réacteur en verre

2 : Orifice de prélèvement d'échantillons

3 : Double enveloppe pour la thermostatation

4 : Barreau magnétique pour les réactions avec catalyse homogène

5 : Agitateur tridimensionnel par mouvement orbital et de va-et-vient pour les réactions avec catalyse hétérogène

La température est contrôlée également par cette sortie à l'aide d'un thermocouple.

La thermostatisation du réacteur est assurée par une circulation d'eau maintenue à une température constante, à l'intérieur de la double enveloppe (3). La cellule de pervaporation et le réacteur étant thermostatisés par la même circulation d'eau, leurs températures sont identiques.

L'agitation à l'intérieur du réacteur est assurée soit par un barreau magnétique (4), soit un mouvement orbital et de va-et-vient imprimé au réacteur fixé sur une plaque (5).

6.2. Mode opératoire

L'étude de l'influence de la pervaporation sur la réaction d'estérification s'effectue comme suit :

La composition du mélange réactionnel est suivie au cours du temps et parallèlement dans le réacteur sans pervaporation et dans la cellule de pervaporation.

Suivant la nature du catalyseur, l'introduction du mélange réactionnel se fait de manière légèrement différente.

6.2.1. Introduction du mélange

6.2.1.1. Catalyse homogène

Pour chaque expérience, une membrane neuve est utilisée afin d'éviter les problèmes que pourrait causer son éventuelle estérification par l'acide contenu dans le mélange réactionnel.

La membrane est placée dans la cellule de pervaporation et la qualité du vide est vérifiée. L'acide propionique est alors introduit dans chaque réacteur. Lorsque la température de travail est atteinte, l'alcool, lui-même préchauffé et dans lequel a été dissous l'acide p-toluènesulfonique, est additionné.

A ce moment, l'agitation est mise en route et le vide est créé au niveau de la cellule de pervaporation. Cet instant correspond au temps initial de la réaction.

6.2.1.2. Catalyse hétérogène

*** Sans conditionnement**

La résine (ou la membrane), séchée préalablement sous vide, comme indiqué précédemment, est introduite dans chaque réacteur équilibré à la température de travail. Le mélange réactionnel alcool-acide, lui-même préchauffé, est alors additionné. A cet instant, le vide de la cellule de

pervaporation est fait et l'agitation débute : ce moment est considéré comme le temps initial de la réaction.

*** Avec conditionnement**

Dans chaque réacteur, la résine, préalablement séchée sous vide, est mise à gonfler dans l'alcool du mélange réactionnel pendant une nuit. L'acide, préchauffé à la température de travail, est additionné, l'agitation est mise en route et la membrane mise sous vide : cet instant correspond au temps initial de la réaction.

6.2.2. Suivi dans les deux réacteurs

L'évolution de la composition des mélanges réactionnels est suivie en effectuant des prélèvements réguliers d'environ 5 µl à l'aide d'une seringue. Les échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

En ce qui concerne la pervaporation, le perméat, obtenu sous forme vapeur au niveau de la face avale de la membrane, est condensé dans le piège maintenu à la température de l'air liquide. Après avoir laissé l'équilibre thermique avec l'air ambiant se rétablir et effectué la remise à l'atmosphère, le contenu du piège est récupéré..

La durée de condensation est variable car elle dépend de la perméabilité de la membrane et de la concentration en eau dans le mélange réactionnel.

Les prélèvements sont effectués alternativement avec l'un ou l'autre piège en veillant à limiter les variations de pression au niveau de la membrane.

Le pervaporat est pesé puis analysé par chromatographie en phase gazeuse.

6.3. Mesure et précision des mesures

6.3.1. Analyse des solutions

L'analyse des mélanges réactionnels et des perméats se fait par chromatographie en phase gazeuse.

Le chromatographe, GIRA GC 181, est équipé d'un catharomètre. La séparation des composés est assurée par une colonne de Porapak Q (granulométrie 100-120 Mesh) d'une longueur de 80 cm. Les injecteurs et le détecteur sont maintenus à une température de 190°C, le four étant à 180°C.

Le gaz vecteur, l'hélium, circule avec un débit de 30 ml / min.

Un intégrateur (ENICA 10) sert à calculer la surface des pics. Leurs temps de rétention sont les suivants :

Composé	temps de rétention (sec)
eau	14
n-propanol	74
acide propionique	181
propionate de propyle	590

La concentration massique des mélanges est obtenue à partir des surfaces des pics suivant la relation :

$$c_i = \frac{K_i S_i}{\sum_i K_i S_i} \quad \text{où } i = \text{eau, alcool, acide ou ester}$$

où S : surface du pic

K : coefficient d'étalonnage

i = eau, alcool, acide ou ester.

A partir des surfaces, nous pouvons également calculer, de manière directe, les taux de conversion dans le mélange réactionnel :

$$\frac{N_{est}}{N_{0,i}} = \left(\frac{M_{est}}{M_i} \frac{K_i}{K_{est}} \frac{S_i}{S_{est}} + 1 \right)^{-1}$$

$$\frac{N_{eau}}{N_{0,i}} = \left(\frac{M_{eau}}{M_i} \frac{S_{eau}}{K_i S_i} + \frac{M_{est} K_{est} S_{est}}{M_{eau} S_{eau}} \right)^{-1}$$

où : i = acide ou alcool

M : masse molaire des composés

S : surface du pic

K : coefficient d'étalonnage

N : nombre de moles à l'instant t

N₀ : nombre de moles à l'instant initial.

Ces relations, toujours valables lorsque l'estérification est effectuée sans pervaporation, ne peuvent plus être appliquées si, lors du couplage pervaporation-estérification, le pervaporat n'est pas constitué d'eau pure.

Le pourcentage d'erreur sur les concentrations massiques et les taux de conversion est de l'ordre de 2%.

6.3.2. Masse du pervaporat

La pesée est réalisée à l'aide d'une balance précise au milligramme. Dans les cas où le pervaporat est constitué d'eau pure, celui-ci est récupéré totalement car suite au traitement du tube plongeant du piège par une solution à base de silicone, l'eau glisse parfaitement.

Si la membrane n'est pas parfaitement sélective à l'eau, une petite quantité du pervaporat reste sur le tube ; celle-ci est alors estimée en essuyant le tube avec un papier absorbant dont on mesure l'augmentation de masse : elle est généralement inférieure ou égale à 2 % de la masse totale.

6.3.4. Mesure de l'épaisseur de la membrane

L'épaisseur du film membranaire est mesurée à l'aide d'un micromètre. En ce qui concerne les membranes fabriquées au laboratoire, cette grandeur n'est pas parfaitement homogène sur toute la surface. Elle fluctue de 10 à 20 % autour de la valeur moyenne.

BIBLIOGRAPHIE

1. S. Sussman, "Catalysis by acid-regenerated cation-exchangers", *Ind. Eng. Chem.*, 38 (1946) 1228-1230.
2. M. Kiss, B. Losonczi, J. Morgos, I. Rusznak, "Study of alkylating reactions catalysed by cation-exchange resins", *J. Chromatography*, 201 (1980) 383-389.
3. R. Roy, S. Bhatia, "Kinetics of esterification of benzyl alcohol with acetic acid catalysed by cation-exchange resin (Amberlyst 15)", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 37 (1987) 1-10.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ainsi que nous l'avons mentionné au début de ce mémoire, l'idée d'utiliser une technique membranaire pour déplacer un équilibre réactionnel par extraction d'un des produits formés, n'est pas une idée récente.

En ce qui concerne la pervaporation, suite à la mise en évidence de son intérêt industriel, la recherche de nouvelles applications a donc naturellement conduit à s'intéresser aux perspectives du couplage d'un tel procédé, la pervaporation, à une réaction équilibrée. Les travaux antérieurs portant sur ce sujet, présentant presque uniquement des applications pratiques ponctuelles, nous avons essayé d'envisager le problème d'un point de vue plus théorique.

Pour cette étude, nous avons donc choisi un exemple académique: le couplage entre la pervaporation et l'estérification du n-propanol par l'acide propionique, et nous avons tenté d'élucider l'influence de différents paramètres sur cette combinaison.

L'accélération de la réaction d'estérification étant le plus souvent obtenu au moyen d'une catalyse acide homogène, la première partie de notre travail a donc porté sur le déplacement de l'équilibre d'estérification par la pervaporation en présence d'un catalyseur homogène.

Grâce à l'utilisation d'une membrane hydrophile, parfaitement sélective à l'eau, nous avons pu bâtir un modèle mathématique décrivant la cinétique du procédé. Ce modèle utilise principalement les paramètres de cinétiques de réaction et de pervaporation transmembranaire qui peuvent être déterminés de manière indépendante.

Celui-ci s'est avéré représenter de manière satisfaisante les résultats expérimentaux dans différentes conditions et a ainsi pu être utilisé pour déterminer l'influence de différents paramètres tels que le rapport surface de membrane sur volume réactionnel, la concentration en catalyseur, le rapport molaire initial et la température, sur le comportement du système.

Le point final de cette étude nous a mené à déterminer les valeurs optimales de tous ces paramètres et à les classer par ordre d'efficacité selon:

température > rapport molaire initial > rapport surface de membrane sur volume réactionnel > concentration en catalyseur. Ainsi, il est apparu qu'en travaillant dans les conditions optimales déterminées, un taux de conversion de 90% pouvait être obtenu en moins d'une heure.

Par ailleurs, il s'est avéré que, même si aucun phénomène n'a été observé au cours de l'étude cinétique, la couche superficielle en poly(vinylalcool) de la membrane GFT est susceptible de s'estérifier à long terme.

L'un des remèdes à ce problème étant l'utilisation de catalyseurs hétérogènes et en particulier, de résines échangeuses d'ions de type acide fort, la seconde partie de notre travail a

donc porté sur le comportement du couplage pervaporation - estérification en présence de ces dernières.

Dans un premier temps, afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels, nous avons étudié l'estérification seule et mis en évidence l'absorption de quantités non négligeables d'eau par les résines. Différentes résines ayant été employées (Amberlyst 15, Dowex HGR et Nafion NR50), nous avons comparé l'influence de la nature de leur squelette (polystyrène réticulé par le divinylbenzène ou matrice perfluorée) et de leur structure (gel ou macroporeuse) sur la cinétique.

Il s'est avéré que le conditionnement des résines de type gel exerçait un rôle considérable sur leur activité catalytique en début de réaction, une période d'induction apparaissant lorsque celles-ci sont conditionnées sous vide. Rien de tel n'ayant été observé avec la résine macroporeuse, nous avons donc pu mettre en évidence l'importance de la diffusion des produits et réactifs à l'intérieur du matériau catalytique sur la cinétique d'estérification, diffusion qui est fortement ralentie lorsque les grains de résines ne sont pas gonflés au préalable.

En ce qui concerne la nature du squelette, il est apparu que la résine Nafion faisait preuve d'une activité catalytique beaucoup importante que les résines possédant un squelette en polystyrène réticulé par le divinylbenzène, à cause de sa matrice perfluorée qui augmente le caractère acide de ses groupements sulfoniques.

Cependant, quelle que soit leur nature, l'activité catalytique des résines s'est trouvée surclassée par celle du catalyseur homogène. En effet, des vitesses initiales d'estérification semblables sont obtenues avec des quantités de catalyseur homogène nettement inférieures à celles des catalyseurs hétérogènes. Cet écart est donc révélateur du nombre considérable de groupements sulfoniques portés par les résines qui n'interviennent pas dans la catalyse de l'estérification.

Par la suite, l'étude du couplage pervaporation - estérification en présence de ces résines a mis en évidence les limites imposées à la pervaporation par l'absorption d'eau par les résines. Ces dernières, en abaissant la concentration en eau qui fait face à la membrane, réduisent l'efficacité de la pervaporation. En particulier, l'eau absorbée doit avoir un effet néfaste sur la cinétique en fin de réaction.

Néanmoins, cette rétention d'eau a un effet positif sur la conversion en ester, dans les temps intermédiaires, puisque pour des vitesses initiales d'estérification égales entre le catalyseur homogène et les résines, les taux de conversion sont meilleurs lorsque la catalyse est hétérogène. Cependant, par la suite, (taux de conversion supérieures à 95%) cette différence s'estompe à cause de la perte d'une partie de l'eau retenue par les résines qui se retrouve dans la solution et que la pervaporation doit d'abord éliminer avant de pouvoir continuer à déplacer l'équilibre.

Le thème abordé dans la troisième partie, la plus importante, résulte des conclusions tirées au cours des deux chapitres précédents, c'est à dire, une estérification de la membrane lorsque la catalyse est homogène et une limitation de la pervaporation dans le cas d'une catalyse par les résines échangeuses d'ions.

La solution envisagée à ces deux problèmes a donc consisté en la mise au point de membranes possédant simultanément des propriétés de catalyse et de séparation.

Dans un premier temps, des membranes commerciales furent employées pour atteindre cet objectif. Il s'est avéré que la membrane sulfonique Nafion, si elle possédait les qualités de catalyse suffisantes, n'était cependant pas suffisamment sélective à l'eau. L'addition de la membrane hydrophile GFT a permis de remédier à ce problème mais les flux de perméation obtenus alors étaient beaucoup trop faibles pour rendre cette solution intéressante.

Par la suite, l'élaboration d'une membrane à partir de mélanges de polymères connus pour leurs propriétés de sélectivité ou de catalyse a été envisagée: le poly(acrylonitrile) et le poly(vinylalcool) pour leur sélectivité à l'eau, et l'acide poly(styrène sulfonique) pour sa nature acide fort et ses propriétés de catalyse.

L'étude de la miscibilité des polymères en solution ou sous forme solide, de la bonne tenue des matériaux dans le milieu réactionnel, nous a finalement conduit à éliminer le mélange PAN-PSSH qui, non miscible sur tout le domaine de composition, perdait, en outre, une majeure partie du PSSH par dissolution.

En ce qui concerne le couple PVA-PSSH, miscible dans un large domaine de composition, une réticulation du PVA s'est avérée nécessaire pour empêcher l'extraction du PSSH par le milieu réactionnel ; un traitement thermique a permis d'obtenir des résultats tout à fait satisfaisants.

Les membranes ainsi obtenues ont fait preuve d'une bonne activité catalytique et d'une sélectivité à l'eau bien meilleure que la membrane Nafion. Cependant, cette dernière propriété, insuffisante pour cette utilisation particulière, puisqu'une partie de l'alcool, de l'acide et de l'ester passait dans le perméat, a été considérablement améliorée en préparant le mélange de polymères directement sur la membrane hydrophile GFT. La membrane composite ainsi obtenue était équivalente à la membrane commerciale du point de vue de la sélectivité en pervaporation et possédait, en outre, des propriétés catalytiques et de stabilité dimensionnelle. Elle nous a permis de réaliser une estérification du n-propanol par l'acide propionique quasiment complète (conversion supérieure à 90%) en 24 heures.

Par ailleurs, il s'est avéré que la composition de la membrane avait une influence considérable sur la catalyse. En effet, les membranes à base de quantités égales de polymères faisaient apparaître une période d'induction particulièrement importante qui disparaissait si les membranes avaient été gonflées au préalable dans le mélange réactionnel ou lorsque l'acide poly(styrène sulfonique) était le composé majoritaire. Ces phénomènes, étant dus au poly(vinylalcool) présent dans la membrane, ont révélé l'influence considérable exercée par ce polymère et, en particulier sa teneur et son taux de réticulation, sur l'activité catalytique de ces membranes mais également leurs propriétés de sélectivité.

Au terme de ce travail, de nombreuses perspectives s'offrent pour poursuivre plus avant un certain nombre de thèmes abordés ici.

En particulier, il est à remarquer que ces différentes études ont porté sur un exemple académique et, en conséquence, aucune étude énergétique ou économique n'a été envisagée. Dans ces conditions, l'utilisation du modèle cinétique pourrait servir de base à une recherche de nature génie chimique et portant sur une application concrète dont les données technico-économiques sont connues.

Une deuxième perspective envisageable serait la mise au point de membranes organophiles capables d'extraire de manière sélective l'ester du milieu réactionnel. L'obtention dans le perméat de ce composé pur ou presque, permettrait d'éviter les étapes de séparation nécessaires lorsque le mélange n'est pas équiolaire ou le catalyseur homogène.

Un troisième prolongement pourrait consister à améliorer et optimiser la préparation des membranes catalytiques et séparatrices en jouant sur les compositions des membranes, les temps et température de réticulation...

Enfin, dans un domaine plus physico-chimique, une compréhension des phénomènes se produisant à l'intérieur de la membrane catalytique et séparatrice, serait particulièrement intéressante. Cependant, étant donné la difficulté d'appréhender ce type de phénomènes au sein de membranes seulement sélectives en pervaporation, l'addition des propriétés de catalyse ne ferait qu'augmenter la difficulté.

