



**HAL**  
open science

# Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation

Clément Servel

► **To cite this version:**

Clément Servel. Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0234 . tel-01751241

**HAL Id: tel-01751241**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751241>**

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



## AVERTISSEMENT

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

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

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

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

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

## UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole doctorale : Ressources Procédés Produits Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274)

## THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Présentée par

**Clément Servel****Potentialités de la pervaporation dans les procédés  
hybrides de séparation**

Soutenue publiquement le 25 Juin 2014

Devant le jury d'examen composé de :

- Rapporteurs : **M. Michel MEYER**  
Professeur des Universités, ENSIACET, Toulouse  
**M. Bart VAN DER BRUGGEN**  
Professeur des Universités, Katholieke Universiteit Leuven, Leuven
- Examineurs : **M. Denis ROIZARD (directeur de thèse)**  
Directeur de Recherche, LRGP, Nancy  
**M. Eric FAVRE (co-directeur de thèse)**  
Professeur des Universités, ENSIC, Nancy  
**M. Patrick FIEVET**  
Professeur des Universités, Université de Franche-Comté, Besançon  
**M. Dominique HORBEZ**  
Expert Procédés, SOLVAY, Paris  
**M. Marwen MOUSSA**  
Maitre des Conférences, AgroParisTech, Paris  
**Mme. Sabine RODE**  
Professeur des Universités, ENSIC, Nancy
- Invité : **M. Jean NEEL**



## Remerciements

On dit que la thèse est une épreuve personnelle et un cheminement individuel. La réalité n'est pas aussi simple et de nombreuses personnes ont contribué, directement ou indirectement, professionnellement ou personnellement, durant ces trois dernières années ou depuis plus longtemps, à ce travail que vous êtes sur le point de lire. Cette page leur est dédiée.

Je voudrais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir pris le temps de lire mon manuscrit et accepté de juger mon travail... Un grand merci à Bart et Michel, rapporteurs de ce mémoire, pour leurs remarques et leurs questions pertinentes, à Patrick et Marwenn, examinateurs, pour leurs observations propres à leur spécialité, à Sabine pour avoir présidé le jury et enfin à Jean Néel, un des pionniers français de la pervaporation, pour m'avoir fait l'honneur de sa présence dans ce jury.

J'aimerais remercier maintenant les trois personnes qui m'ont encadré et sans qui cette aventure scientifique et humaine aurait été toute autre. J'exprime ainsi toute ma gratitude à Denis, pour ta disponibilité, tes conseils avisés et pour les aventures nocturnes « cadéloboucques » et à Eric, pour ton positivisme à toute épreuve, ta passion communicative de la recherche et pour la découverte d'étang « débordant » de vie. Les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble m'ont enrichi sur tous les plans. J'exprime aussi toute ma reconnaissance à Dominique, pour ta confiance, ta disponibilité et ta vision globale et industrielle du sujet. Les réunions, séminaires et congrès passés à tes côtés m'ont beaucoup appris.

Un grand merci à toi, Stéphanie, pour m'avoir fait découvrir le monde des membranes, pour m'avoir donné goût à la recherche mais aussi pour m'avoir convaincu de continuer un travail commencé il y a maintenant quatre ans à Saint-Fons. Sans ton dynamisme, ta sympathie et ta passion je n'aurais sûrement pas fait de thèse...

Je souhaiterais aussi remercier les différentes personnes qui, au sein de l'entreprise Rhodia/Solvay m'ont aidé durant ces trois dernières années. En particulier, j'exprime ma reconnaissance à Marie pour m'avoir donné un coup de main salvateur lors de la dernière ligne droite et pour sa sympathie. Merci aussi à Gérard, Matthias et Sophie pour leur aide.

Qui dit thèse, dit « manip »... Je n'aurais certainement pas réussi expérimentalement sans l'aide précieuse et les compétences du personnel technique du laboratoire. Un grand merci à toi Hervé pour m'avoir épaulé dans la construction des montages, pour tout le temps passé mais aussi pour ta sympathie. Merci aussi à tous les membres du SIEL et de l'atelier, Hakim, Christian, Yann, Pascal, Mathieu, ... Dédicace spéciale à toi Frank pour tous les moments partagés ensemble lors des déjeuners !

J'ai eu la chance d'encadrer un stagiaire qui m'a beaucoup apporté, aussi bien humainement que scientifiquement. Cette thèse aura ainsi une petite saveur colombienne grâce à toi Fabian David Chico Moreno de la Plancha...

Un peu plus de trois ans à vivre ensemble, à partager des moments faits de hauts et de bas, des moments de doute, de franches rigolades, de galères, de découvertes et de discussions, ... Bref, trois ans d'une aventure humaine formidable que j'ai partagé avec monsieur Lapin, Cédric et Haifa. Merci à vous...

J'aimerais citer aussi tous les doctorants, stagiaires, post-docs qui ont contribué par leur sympathie et leur amitié à me soutenir durant ma thèse, notamment Pierre, Marc, Etienne, David et Olivier mais aussi Loïc, Nicolas, Rainier, Romain, Yohann et Fleur-Lise, Thierry, Elodie et mes collègues plus « Sudistes » que moi, Nawel, Meyssa, Neila, ...

Enfin, je souhaite remercier sincèrement les personnes qui m'entourent, me soutiennent, m'encouragent, rechargent mes batteries, sont là dans les moments forts et les moments faibles.

Mille mercis à mes parents et à ma sœur et sa petite famille qui s'est agrandie durant ces années de thèse. Vous avez toujours été là pour moi et je ne saurai jamais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi.

J'aimerais finir avec la personne qui partage ma vie et qui a sublimé ces trois ans passés à Nancy... Au-delà de l'aide précieuse apportée lors de la rédaction : relectures et relectures, corrections, soutien moral sans faille, etc. je voudrais te remercier pour être là tous les jours, pour m'apporter du bonheur et m'entourer de ton amour...

*à J., L., P. et M.*

# Table des matières

<b>TABLE DES MATIERES .....</b>	<b>1</b>
<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I. ASPECTS THEORIQUES DES PROCEDES DE PERVAPORATION ET DE PERMEATION DE VAPEURS..</b>	<b>13</b>
I.1. LA PERVAPORATION, DE LA PREMIERE OBSERVATION DU PHENOMENE AUX DERNIERES AVANCEES .....	14
I.1.1. Pourquoi faire un historique ? .....	14
I.1.2. De Kober à Binning, « l'enfance » de la pervaporation .....	14
I.1.3. Néel et l'école de Nancy .....	15
I.1.4. Les premières difficultés et le passage à vide.....	17
I.1.5. Le XXIème siècle et les nouveaux défis de la pervaporation.....	17
I.2. GENERALITES SUR LA PERVAPORATION.....	19
I.2.1. Principe de séparation .....	19
I.2.2. Mécanisme de la séparation .....	21
I.2.3. Mise en œuvre du procédé .....	22
I.2.4. La pervaporation et les procédés de séparation membranaire similaires.....	22
I.2.5. Les aspects positifs du procédé de pervaporation.....	24
I.2.6. Les aspects négatifs du procédé.....	25
I.2.7. Les applications traditionnelles de la pervaporation.....	26
I.2.8. Influence des paramètres opératoires.....	27
I.3. MEMBRANES DE PERVAPORATION .....	28
I.3.1. Généralités sur les membranes .....	28
I.3.2. Les membranes organiques.....	29
I.3.3. Membranes inorganiques et membranes hybrides.....	38
I.3.4. Les autres types de membrane.....	43
I.3.5. Phénomènes perturbateurs communs aux différents types de matériaux.....	45
I.3.6. Grandeurs caractéristiques.....	46
I.4. UTILISATION DE LA PERVAPORATION DANS DES PROCEDES HYBRIDES ET APPLICATIONS INDUSTRIELLES .....	47

I.4.1. Intégration de la pervaporation dans un schéma de procédé : couplage des procédés.....	47
I.4.2. Couplage distillation/pervaporation .....	48
I.4.3. Couplage réaction/pervaporation .....	52
I.4.4. Autres types de couplage .....	53
I.5. CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	54
I.6. OBJECTIFS DE LA THESE.....	55
<b>CHAPITRE II. MODELISATION DU PROCEDE DE PERVAPORATION .....</b>	<b>57</b>
II.1. LA SIMULATION ET LA MODELISATION, OUTILS FONDAMENTAUX DU GENIE DES PROCEDES .....	58
II.1.1. La simulation des procédés.....	58
II.1.2. La modélisation des procédés.....	60
II.2. MODELISATION DES MEMBRANES ORGANIQUES .....	63
II.2.1. Les différentes approches.....	63
II.2.2. Le mécanisme de solution-diffusion .....	63
II.2.3. L'approche de Fick.....	65
II.2.4. L'approche de Maxwell-Stefan .....	72
II.2.5. Les autres types d'approches .....	74
II.3. MEMBRANES INORGANIQUES .....	78
II.3.1. Les différentes approches.....	78
II.3.2. Analogie à l'approche de « Fick » .....	78
II.3.3. L'approche de Maxwell-Stefan .....	79
II.4. MODELES UTILISES DANS LE CADRE DE CE TRAVAIL.....	80
II.4.1. Sélection du modèle de calcul de flux.....	80
II.4.2. Mise en œuvre et présentation du modèle choisi.....	81
II.5. CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	85
<b>CHAPITRE III. MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>87</b>
III.1. INTRODUCTION.....	88
III.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET PROCEDURES OPERATOIRES.....	88
III.2.1. Matériel .....	88
III.2.2. Dispositifs expérimentaux .....	91
III.2.3. Résumé des deux montages expérimentaux utilisés .....	101
III.2.4. Analyse .....	102
III.2.5. Calcul de l'incertitude sur les erreurs de mesure .....	104
III.3. SIMULATION DU PROCEDE DE PERVAPORATION.....	104
III.3.1. Mise en œuvre du modèle de calcul de flux dans Aspen Custom Modeler.....	104
III.3.2. Détermination des paramètres ajustables des lois de calcul de flux.....	110
III.3.3. Analyse de sensibilité paramétrique.....	110
III.4. CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	111



<b>CHAPITRE IV. ETUDE DE CAS : RECUPERATION DE BUTANOL DANS UN MILIEU DE FERMENTATION.....</b>	<b>113</b>
IV.1. INTRODUCTION.....	114
IV.1.1. Enjeux de la production de butanol par fermentation .....	114
IV.1.2. Objectif de l'étude .....	116
IV.1.3. Cahier des charges .....	119
IV.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE .....	119
IV.2.1. Enjeu de l'étude de la thermodynamique.....	119
IV.2.2. Etude des équilibres ternaires .....	120
IV.3. ETUDE DU PROCEDE CONVENTIONNEL .....	121
IV.3.1. Cinétique de fermentation .....	121
IV.3.2. Implémentation du modèle cinétique dans ACM .....	124
IV.3.3. Etude du procédé conventionnel par simulation.....	127
IV.4. ETUDE DU PROCEDE HYBRIDE.....	128
IV.4.1. Introduction.....	128
IV.4.2. Performances des membranes hydrophobes disponibles .....	129
IV.4.3. Choix des performances .....	131
IV.4.4. Etude du procédé hybride par simulation .....	139
IV.5. CONCLUSION INTERMEDIAIRE .....	141
<b>CHAPITRE V. ETUDE DE CAS : SEPARATION EAU/ACIDE ACETIQUE .....</b>	<b>145</b>
V.1. INTRODUCTION.....	146
V.1.1. Enjeux de la déshydratation de l'acide acétique .....	146
V.1.2. Objectif de l'étude .....	146
V.1.3. Cahier des charges .....	147
V.2. ETUDE THERMODYNAMIQUE .....	147
V.2.1. Enjeu de l'étude thermodynamique .....	147
V.2.2. Choix du modèle thermodynamique .....	148
V.2.3. Vérification du modèle choisi .....	149
V.3. PROCEDE CONVENTIONNEL .....	151
V.3.1. Introduction.....	151
V.3.2. Méthode ShortCut.....	152
V.3.3. Dimensionnement de la colonne.....	153
V.4. CHOIX DU PROCEDE HYBRIDE .....	155
V.4.1. Introduction.....	155
V.4.2. Etat de l'art du matériau membranaire .....	155
V.4.3. Configuration du procédé hybride.....	161
V.5. ETUDE EXPERIMENTALE .....	165
V.5.1. Introduction.....	165

<i>V.5.2. Résultats avec la membrane CMC-VP-31</i> .....	165
<i>V.5.3. Résultats avec la membrane Pervap 1201</i> .....	170
<i>V.5.4. Résultats avec la membrane MTA 153</i> .....	175
<i>V.5.5. Résultats avec la membrane HybSi</i> .....	184
<b>V.6. ETUDE DU PROCEDE HYBRIDE PAR SIMULATION</b> .....	190
<i>V.6.1. Utilisation des performances de la membrane MTA 153</i> .....	190
<i>V.6.2. Mise en œuvre d'une méthodologie innovante de comparaison des procédés</i> .....	196
<i>V.6.3. Description de la méthodologie</i> .....	199
<i>V.6.4. Résultats et interprétation</i> .....	203
<b>V.7. CONCLUSION INTERMEDIAIRE</b> .....	208
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>211</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>215</b>
<b>ANNEXES</b> .....	<b>227</b>

## Nomenclature

### SYMBOLES GRECS

$\beta$	Facteur d'enrichissement	-
$\gamma$	Coefficient d'activité	-
$\alpha$	Sélectivité de la membrane	-
$\mu$	Potentiel chimique	-
$\phi$	Fraction volumique	-
$\theta$	Taux de prélèvement	-
$\kappa$	Coefficient d'expansion adiabatique du mélange	-
$\eta$	Efficacité de la pompe	-
$\delta$	Diamètre interne du réservoir	cm
$\bar{\mu}$	Taux de croissance de la biomasse	$\text{h}^{-1}$
$\bar{\mu}_m$	Taux de croissance maximum de la biomasse	$\text{h}^{-1}$
$\tau_{ij}$	Paramètres d'interaction du modèle NRTL	-
$\zeta$	Productivité en butanol	$\text{kg}_B \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$
$\alpha_{ij}$	Paramètres d'interaction du modèle NRTL	-
$\bar{\eta}$	Rendement en sucre	$\text{kg}_B \cdot \text{kg}_S^{-1}$

### SYMBOLES ALPHABETIQUES

a	Activité	-
A	Surface membranaire totale	$\text{m}^2$
$\mathcal{A}, \mathcal{B}$	Paramètres de la courbe d'étalonnage	-
$a, b$	Constantes de cinétique de la loi de Luedeking et Piret	-
$a_{ij}, b_{ij}, c_{ij}, d_{ij}$	Paramètres d'interaction du modèle NRTL	(-) et (K)
$e_{ij}, f_{ij}$	Coefficients empiriques pour la relation de Greenlaw	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
B	Concentration molaire	mol/L
c	Concentration molaire	mol/L
$c_1 - c_7$	Paramètres de la loi d'Antoine	K
$c_p$	Capacité thermique à pression constante	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
$c_p$	Capacité thermique à volume constant	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$\mathcal{D}$	Coefficient de diffusion thermodynamique	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
dA	Surface membranaire d'un sous-module	$\text{m}^2$
$\tilde{D}_{ij}^x$	Coefficient de diffusion de Maxwell-Stefan	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Ea	Energie d'activation	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
f	Coefficient de fugacité	-
fsep	Facteur de séparation	-

## Nomenclature

$G_{ij}$	Paramètres d'interaction du modèle NRTL	(-)
$H$	Coefficient d'adsorption	$\text{mol.m}^{-3}.\text{bar}^{-1}$
$h$	Enthalpie du courant	$\text{kJ.kmol}^{-1}$
$J$	Flux transmembranaire	$\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
$J_m$	Flux molaire transmembranaire	$\text{kmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
$k_1-k_9$	Constantes cinétiques du modèle cinétique	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ et (-)
$k_i^{\text{Global}}$	Coefficient de transfert de matière global	$\text{m.s}^{-1}$
$k_i^{\text{lim}}$	Coefficient de transfert de matière dans la couche limite de diffusion	$\text{m.s}^{-1}$
$K_S$	Constante de Monod	$\text{mmol.L}^{-1}$
$l$	Epaisseur de la membrane	m
$L$	Coefficient phénoménologique pour la TPI	SI
$m$	Masse	kg
$\dot{m}$	Débit massique	$\text{kg.h}^{-1}$
$N$	Nombre de sous-module	-
$NC$	Nombre de constituants	-
$\dot{n}$	Débit molaire	$\text{kmol.h}^{-1}$
$P$	Pression	bar
$p$	Pression partielle	bar
$\rho$	Perméabilité	$\text{kg.m.bar}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
$P^{\text{sat}}$	Pression de vapeur saturante	bar
$q$	chaleur à fournir à chaque sous-module dans le cas isotherme	kW
$Q$	Perméance	$\text{kg.bar}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
$Q_b$	puissance à fournir au rebouilleur	kW
$Q_b^{\text{col.conv}}$	Puissance qu'il faut fournir au rebouilleur de la colonne du procédé conventionnel	kW
$Q_b^{\text{col.hyb}}$	Puissance qu'il faut fournir au rebouilleur de la colonne du procédé hybride	kW
$Q_{\text{vide}}$	Puissance qu'il faut fournir à la pompe à vide	kW
$Q_{\text{échangeurs}}$	Puissance qu'il faut fournir aux échangeurs de chaleur du procédé hybride	kW
$R$	constante des gaz parfaits	8,314
$R$	Taux de reflux	-
$r$	Vitesse de réaction	
$T$	Température	$^{\circ}\text{C}$ ou K
$t$	Temps	h
$T_{\text{ref}}$	Température de référence	$^{\circ}\text{C}$ ou K
$V$	Volume du réacteur	$\text{m}^3$
$w$	Fraction massique	-
$W_{\text{PV}}$	Puissance électrique fournie à la pompe à vide	kW
$x$	Fraction molaire liquide	-
$x, y$	Coordonnées axiales et transversales du module	-
$y$	Fraction molaire vapeur	-
$z$	Coordonnée orthogonale à la surface de la membrane	m
$\%_{\text{Acide}}^{\text{pic}}$	Pourcentage du pic d'acide	-
$[\dots]_m$	Concentration massique	$\text{g.L}^{-1}$
$[\dots]_n$	Concentration molaire	$\text{mmol.L}^{-1}$

ABREVIATIONS MOLECULES

A	Acétone
AA	Acide Acétique
AB	Acide Butyrique
ABE	Acétone Butanol Ethanol ou acétonobutylique
AMEO	3-aminopropyltrimethoxy
AN	acrylonitrile
BTESM	bis(triethoxysilyl)Methane / $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
BTSE	bis(triethoxysilyl)ethane / $(\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3$
B	Butanol
BAB	Butanol et Acide Butyrique
E	Ethanol
ETBE	EthylTertButylEther
HDM	1,6-hexanediamine
IPA	IsoPropAnol
MEK	Méthyléthylcétone
MIBK	Méthylisobutylcétone
MTBE	MethylTertButylEther
PGMA	2-methoxy-1-methylethyl acetate
S	Sucres
TEOS	Tetraethylorthosilane
TDI	2,4/2,6-Toluenediisocyanate (isomer mixture)
TOA	Trioctylamine
TXDI	1,3-Bis(1-isocyanato-1-methyl-ethyl)-benzene
VP	4-vinylpyridine
X	Biomasse

ABREVIATIONS POLYMERES

PAA	Polyacrylic acid
PAAM	Polyacrylamide
PB	Polybutadiene
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEI	Polyethylenimine
PEBA	Polyether block amide
PHC	Polyhydroxycarboxylic acid
PI	Polyimide
PPSU	Polyphenylsulfone
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PVA	Polyvinyl alcohol
PVP	Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)
SPBI	Sulfonated polybenzimidazole
SPK-C	Sulfonated cardo polyetherketone
TPX	Polyméthylpentène

ENTREPRISES ET INSTITUTS DE RECHERCHE

CTI	Céramiques Techniques Industrielles
GFT	Gesellschaft Für Trenntechnik
HZG	Helmholtz-Zentrum Geestacht
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
IKTS	Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems

DIVERS

ACM	Aspen Custom Modeler
CAPEX	Capital expenditure
CPAO	Conception des Procédés Assistée par Ordinateur
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
DDB	Dortmund Data Bank
DS	Déshydratation de Solvants
FM	Force motrice
FO	Fonction Objectif
HOC	Hayden O'Connel
MMM	Mixed Matrix Membrane
MOF	Metal Organic Framework
NET	Nombre d'Etages Théoriques
NP	Nombre de Points expérimentaux
NRTL	Non Random Two Liquid
OPEX	Operational expenditure
PV	Pervaporation
R	Taux de reflux
RO	Récupération d'Organiques
RPA	Réacteur Parfaitement Agité
TCD	Thermal Conductivity Detector
TPI	Thermodynamique des Processus Irréversibles
UNIQUEAC	UNIversal QUAsiChemical
VP	Perméation de vapeurs

EXPOSANTS

Alim	Alimentation
Perm	Perméat
Ret	Rétentat
Liq	Liquide
Gaz	Gazeux

# Introduction générale

## PROBLEMATIQUE

Les procédés de séparation représentent un enjeu majeur pour l'industrie chimique, car la synthèse de molécules valorisables s'accompagne généralement de la formation de sous-produits qu'il est nécessaire d'éliminer, afin de purifier la molécule cible à l'aide d'une ou de plusieurs opérations unitaires de séparation. Depuis le début de son développement, l'industrie chimique emploie traditionnellement des procédés pouvant être énergivores tels que la distillation ou nécessitant l'utilisation de solvants organiques potentiellement polluants ou toxiques tels que l'extraction liquide/liquide. Depuis une vingtaine d'années, deux aspects entraînent une modification du processus de conception des procédés chimiques :

- le contexte énergétique mondial est en métamorphose avec l'augmentation de la consommation énergétique mondiale, couplée à la raréfaction progressive des ressources fossiles (à plus ou moins long terme),
- le développement du génie des procédés durables, notion issue de la « chimie verte » visant à développer des procédés plus sûrs, plus économes en matières premières et en énergie, et plus acceptables du point de vue de la préservation de l'énergie.

L'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, et la réduction de l'utilisation de solvants organiques deviennent ainsi deux critères prépondérants dans le choix de la voie de production d'un composé chimique. Ce contexte favorise ainsi la recherche d'alternatives aux procédés conventionnels précédemment cités.

Parmi les techniques séparatives existantes, la pervaporation (procédé de séparation de mélanges liquides par membranes) et la perméation de vapeurs (procédé similaire traitant des mélanges de vapeurs) ont déjà montré leur capacité à baisser la consommation énergétique sur certaines applications telles que la déshydratation d'éthanol et d'isopropanol. L'utilisation de la membrane, tiers corps non volatil, permet de remplacer le solvant organique et s'accompagne potentiellement d'un gain énergétique pouvant être avantageux vis-à-vis d'autres techniques séparatives. L'emploi de ces unités membranaires apparaît alors comme une alternative aux techniques

séparatives traditionnelles lors de la conception de procédés notamment lorsqu'ils sont associés au procédé de distillation.

Le chapitre I est dédié aux aspects théoriques impliquant le procédé de pervaporation, mécanisme de séparation, avantages et inconvénients, état de l'art des différentes membranes étudiées dans la littérature ainsi que les applications industrielles du procédé. Partant de cette étude bibliographique, il positionne les objectifs principaux de la thèse et présente les deux applications industrielles qui seront étudiées dans ce manuscrit.

### OBJECTIFS DU TRAVAIL

Bien que de nombreux travaux scientifiques s'intéressent à l'utilisation de la pervaporation dans des domaines variés, son application à échelle industrielle reste limitée à la déshydratation des alcools. Ce doctorat, proposé et financé<sup>1</sup> par la société Solvay, a pour objectif d'étudier, à partir d'une approche thermodynamique et de transfert de matière, les domaines d'application compatibles avec une exploitation industrielle du procédé de pervaporation. Il s'agit en particulier de démontrer dans quelles conditions la technique peut, en couplage avec d'autres opérations unitaires de séparation ou de réaction, présenter un gain énergétique par rapport à des procédés de séparation conventionnels. Les limites de son emploi sont également déterminées, qu'elles soient matérielles (performances des membranes) ou dépendantes du procédé mis en œuvre. L'objectif s'inscrit dans une démarche d'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés, mais aussi dans l'élargissement du portefeuille des techniques séparatives utilisables en développant des outils permettant l'aide à la décision.

### DEMARCHE ET STRATEGIES ADOPTEES

Evaluer l'intérêt de l'utilisation de ces techniques de séparation ne peut se faire qu'en comparant les procédés hybrides considérés avec des procédés conventionnels de référence. Pour que cette comparaison soit cohérente et en adéquation avec une application industrielle, il est nécessaire d'évaluer les performances des procédés sur les mêmes objectifs de séparation qui doivent être analogues à des problèmes industriels concrets. La comparaison est réalisée par simulation des différentes options envisagées. Si la simulation du procédé conventionnel est relativement aisée en raison des nombreux outils dédiés disponibles, celle du procédé de pervaporation est, en revanche, plus délicate compte tenu de l'absence de module spécifique dans les logiciels usuels de simulation. Typiquement, la simulation d'un module membranaire consiste à calculer le flux et les compositions des courants de sortie en fonction des caractéristiques du courant à traiter et de la membrane employée. Le calcul de ces paramètres est réalisé par modélisation (structure formalisée permettant une représentation la plus proche possible du fonctionnement d'un système réel) du procédé de pervaporation.

---

<sup>1</sup> Contrat CIFRE



La stratégie mise en place pour ces travaux est de développer un outil dédié à la modélisation du procédé de pervaporation, représentant au mieux l'effet des paramètres opératoires et de l'implémenter dans un environnement dédié à la simulation des procédés chimiques. Il doit permettre à l'utilisateur de prévoir le comportement de la pervaporation pour des configurations de procédés diverses.

Dans le chapitre II, une présentation détaillée des modèles de calcul du flux transmembranaire du procédé de pervaporation est proposée en fonction du type de matériau et de la théorie de transfert de matière utilisée. A la fin de ce chapitre, les choix de la sélection du modèle sont détaillés et appliqués pour sélectionner le plus conforme aux études réalisées.

Pour vérifier les résultats du modèle fixé, il est indispensable de les confronter à des données expérimentales. Le chapitre III est consacré aux matériels et méthodes utilisés pour réaliser les expériences mises en place pour confronter les résultats du modèle. Il présente notamment les deux dispositifs expérimentaux utilisés ainsi que les quatre membranes testées. L'implémentation du modèle dans le logiciel Aspen Custom Modeler est ensuite développée.

#### METHODOLOGIE DE SIMULATION DEVELOPPEE

Une méthodologie générale, appliquée pour les deux exemples industriels ayant des objectifs spécifiques distincts, est proposée pour répondre aux questions suivantes :

- L'utilisation de la pervaporation permet-elle d'atteindre les objectifs fixés pour une application spécifique, en fonction d'un cahier des charges ?
- Existe-t-il actuellement des membranes disponibles dont les performances permettent un gain suffisant pour concurrencer le procédé conventionnel de référence ?

La démarche adoptée est identique pour les deux exemples étudiés, à savoir la récupération de butanol d'un milieu de fermentation présentée dans le chapitre IV et la séparation eau/acide acétique présentée dans le chapitre V. Tout d'abord, les objectifs sont fixés en fonction d'un cahier des charges précis. L'étude thermodynamique du système, aspect essentiel pour la simulation des procédés, est ensuite proposée. Le procédé conventionnel est alors fixé puis simulé. Afin de comparer les deux procédés, la dernière étape consiste à choisir la configuration du procédé hybride pour en effectuer la simulation. Les résultats issus de cette dernière sont ensuite confrontés à ceux du procédé conventionnel pour discuter l'intérêt du procédé hybride.



## **Chapitre I. Aspects théoriques des procédés de pervaporation et de perméation de vapeurs**

*L'utilisation de procédés de séparation membranaires tels que la pervaporation et la perméation de vapeurs est au centre de la problématique générale de cette thèse. Il est intéressant de faire une étude théorique de leur mise en œuvre afin de définir les enjeux de leur utilisation pour l'industrie chimique. Après un bref historique du développement de ces procédés, cette étude bibliographique présentera les différents aspects théoriques de ces deux technologies de séparation à travers une présentation générale de ceux-ci, la description des membranes utilisées et enfin, les principales applications industrielles mise en œuvre pour ce type de procédé.*

## **I.1. La pervaporation, de la première observation du phénomène aux dernières avancées**

### **I.1.1. Pourquoi faire un historique ?**

1917-2014, près d'un siècle s'est écoulé depuis que le mot pervaporation a été créé... Un siècle que l'on connaît le phénomène mais à peine une trentaine d'années que cette technologie est utilisée industriellement. Il est important de se rendre compte du chemin parcouru depuis la première observation expérimentale jusqu'aux applications industrielles de ce procédé ainsi que de définir les nouveaux défis qui se posent actuellement. L'histoire de la pervaporation est intimement liée à trois éléments interconnectés :

- L'histoire générale de l'industrie chimique
- Les progrès techniques réalisés sur le matériau membranaire
- Les personnes qui, par leur passion de la recherche et de l'innovation, ont permis à cette technologie de franchir les différentes étapes de son histoire

Ces trois points seront présentés pour les différentes étapes de l'histoire de la pervaporation. Cet historique ne sera pas exhaustif, privilégiant les éléments notables à la présentation détaillée de l'ensemble des travaux publiés.

### **I.1.2. De Kober à Binning, « l'enfance » de la pervaporation**

Comme un grand nombre d'avancées technologiques majeures, la découverte de la pervaporation s'est faite fortuitement. Les premières études de perméation à travers des membranes denses remontent au XIX<sup>ème</sup> siècle avec les expériences de diffusion de gaz à travers des collodions (solution de nitrocellulose dans un mélange d'alcool et d'éther) par Graham en 1866 [1]. Déjà observée par Kalhenberg en 1906 [2], Kober [3] note en 1917, au cours d'une expérience de dialyse, l'évaporation d'un liquide à travers un collodion. Il donne un nom à cette observation expérimentale : la pervaporation. Il faut ensuite attendre près de 20 ans pour que Farber [4] propose en 1935 la première application du procédé : la concentration d'une solution de protéines à l'aide de membrane en cellophane.

L'histoire de la pervaporation est intimement liée à celle du développement du matériau membranaire. En effet, l'épaisseur de la membrane est un paramètre déterminant dans l'expression du flux transmembranaire (cf. *équation (II-29)*). Ce qui n'était qu'une curiosité de laboratoire va devenir un procédé de séparation à part entière suite à la mise au point d'une technique de fabrication de membranes organiques en polyéthylène et en ester cellulosique par une équipe de recherche de la Standard Oil Company (Etats-Unis), devenue American Oil Company (Etats-Unis) menée par Binning et Lee. Cette découverte a donné lieu à un certain nombre de brevets [5] [6] [7] [8] [9]. Leurs travaux portent sur la récupération d'eau dans des courants organiques ainsi que sur la séparation de mélanges

organiques (notamment des mélanges d'hydrocarbures). Différents matériaux sont testés au cours de ces recherches. Cependant, les performances limitées des membranes n'ont pas permis une application à grande échelle du procédé.

### I.1.3. Néel et l'école de Nancy

A la fin des années 1960, le relais est pris en Europe par le professeur Néel à Nancy. Il développe des études plus fondamentales sur le sujet comme celle publiée dans le premier numéro du « Journal of Membrane Science » en 1976 [10] et montre, notamment à l'aide de la modélisation [11], les potentiels économiques d'utilisation de ce procédé. Il étudie en particulier les relations entre la membrane et les constituants et prouve son efficacité pour des séparations dont la thermodynamique n'est pas favorable [12]. Ses travaux en collaboration avec l'entreprise GFT [13], filiale de Carbone Lorraine, débouchent sur la création et la commercialisation d'un nouveau type de membrane en alcool polyvinylique (noté PVA) hydrophile.

Cette étape importante de l'histoire du procédé se développe autour de la première application de référence de la pervaporation : la déshydratation d'alcools. L'augmentation du nombre de travaux [14] sur le sujet est fortement liée à l'évolution du prix du baril de pétrole et notamment aux chocs pétroliers de 1973 et 1979 [15], comme on peut le voir sur la Figure I-1, où les zones bleues représentent les deux chocs pétroliers.



Figure I-1. Evolution du prix du baril de pétrole (en \$ US) de 1970 à 2010 (Source : [macrotrends.org](http://macrotrends.org))

Durant cette période, les industries chimiques européennes et américaines ont cherché à limiter leurs consommations énergétiques et ont financé la recherche d'alternatives aux procédés de séparation conventionnels tels que la distillation. Ainsi, en 1982, la première installation pilote avec des membranes en PVA est mise en place au Brésil. Elle a permis de démontrer la compétitivité économique du procédé et lui a fait franchir un cap ; l'industrialisation de la pervaporation peut alors

débuter. La société GFT, rachetée par Sulzer en 1997, installe de 1982 à 1999, plus de soixante unités industrielles de pervaporation [14], essentiellement pour la déshydratation d'alcools.

Le nombre de travaux de recherche et notamment le nombre de brevets déposés et délivrés est en constante augmentation pendant cette période, comme le montre la Figure I-2. La recherche autour de la pervaporation se développe aussi au Japon, où l'on dénombre une vingtaine de brevets sur cette même période.

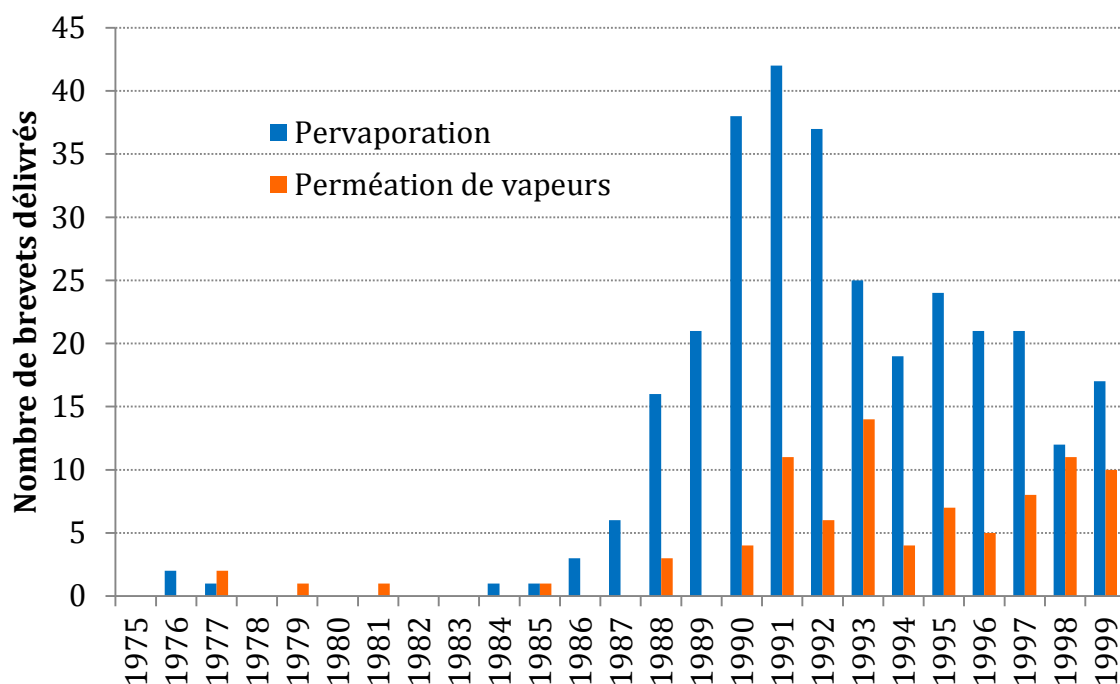


Figure I-2. Evolution du nombre total de brevets délivrés en Europe et aux Etats-Unis de 1975 à 1999 [14]

La majorité de ces brevets se focalise sur le développement de nouvelles applications du procédé, ce qui se traduit par une diversification des matériaux testés. Durant cette période, apparaissent les premiers essais avec des membranes inorganiques en Silice [16] ou à base de Zéolites [17], qui seront détaillées ultérieurement (cf. *partie I.3.3*) ainsi que la recherche de matériaux hydrophobes.

Trois domaines de recherche se distinguent. Le premier est la déshydratation de mélanges eau/organique qui cible les séparations difficilement réalisables par des procédés conventionnels ; c'est notamment le cas des mélanges azéotropiques. Il est motivé par la recherche de procédés moins énergivores et plus performants. Il est surtout utilisé pour la purification des alcools et en particulier du bio-éthanol (éthanol obtenu à partir de ressource non pétrolière). C'est le cas le plus étudié et surtout le plus appliqué industriellement. Le deuxième domaine est la récupération de composés organiques dans un courant aqueux à l'aide de membranes hydrophobes. Le développement de membranes hydrophobes et notamment en polydiméthylsiloxane (PDMS) permet d'envisager la

diminution des effluents polluants des usines ainsi que la récupération de composés organiques valorisables. Enfin, le dernier domaine est la séparation organique/organique. L'interdiction d'ajout de plomb dans les essences (1975 aux Etats-Unis ; 1990 en France [18]) oblige les industries pétrolières à utiliser du MTBE (Etats-Unis) et de l'ETBE (Europe) pour augmenter l'indice d'octane de leurs essences. Les séparations MTBE/méthanol et ETBE/éthanol sont alors intensément étudiées par pervaporation.

#### **I.1.4. Les premières difficultés et le passage à vide**

Le milieu des années 1990 va marquer un nouveau tournant pour le procédé. En 1988, la plus grosse application industrielle de pervaporation est installée à Béthéniville ; avec une surface membranaire de 2200 m<sup>2</sup>, elle permet de déshydrater jusqu'à 150000 L/jour d'éthanol [19]. Après avoir très bien fonctionné pendant quatre ans, un changement de la charge à traiter a entraîné des dégradations irréversibles des membranes qui mirent rapidement l'installation hors d'usage. Cet incident va marquer un coup d'arrêt au développement du procédé et entraîner le rachat de GFT par Sulzer en 1997. Simultanément, le nombre de brevets déposés va diminuer (cf. *Figure I-2*), ce qui peut s'expliquer par trois raisons principales :

- La non-industrialisation de la séparation ETBE/éthanol et METBE/méthanol malgré la démonstration pilote réussie du procédé par l'IFP (Institut Français du Pétrole) [20]
- La non-industrialisation de la récupération de composés organiques dans des effluents aqueux qui peut s'expliquer par les faibles performances des matériaux membranaires développés
- Enfin, la diminution du prix du baril de pétrole à partir 1985 freine les recherches sur l'efficacité énergétique des procédés et donc limite l'investissement des entreprises

Cette période marque un « passage à vide » pour le procédé de pervaporation qui se matérialise par un désengagement industriel et une réticence envers ce procédé.

#### **I.1.5. Le XXIème siècle et les nouveaux défis de la pervaporation**

La forte augmentation du prix du pétrole durant les années 2000 (cf. *Figure I-2*), la forte hausse de la consommation énergétique mondiale (cf. *Figure I-3*) ainsi que la diminution présumée des stocks mondiaux en énergie fossile, font évoluer l'industrie chimique. Ainsi, à partir de 1998, les principes de la chimie verte (proposée initialement par Paul Anastas et John Warner) ont commencé à être appliqués par l'industrie.

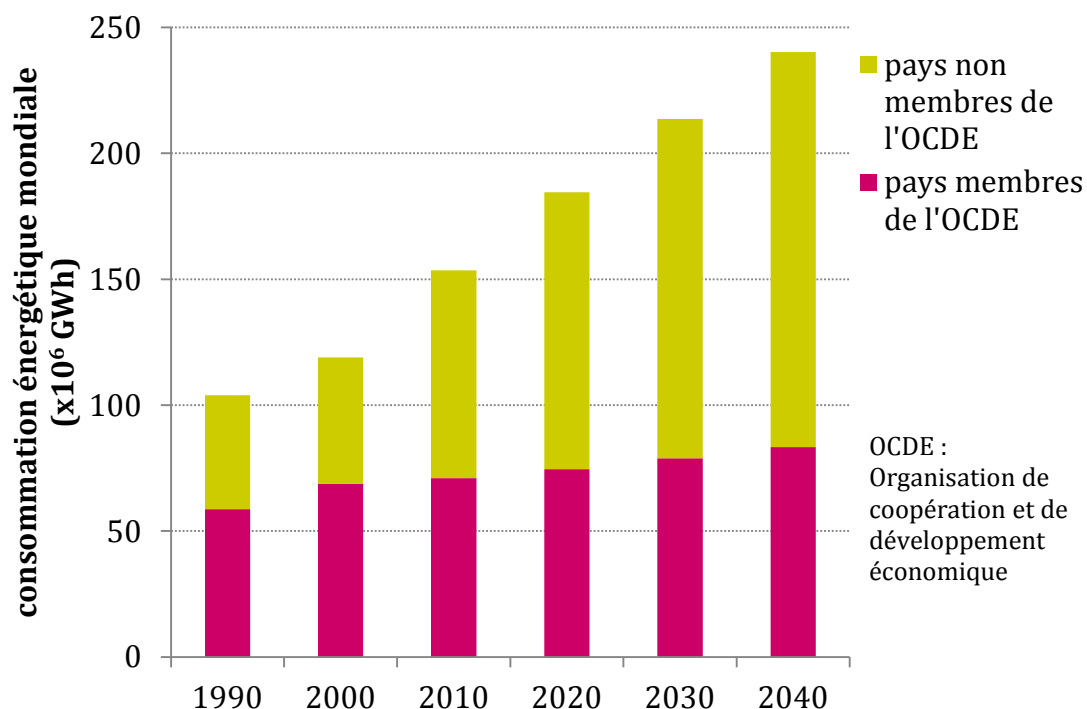


Figure I-3. Evolution de la consommation énergétique mondiale (en millions de GWh) de 1990 à 2020 et projection jusqu'à 2040 par Agence Internationale de l'Energie (AIE)

La pervaporation et la perméation de vapeurs, de par leurs propriétés intéressantes de séparation et leur faible coût énergétique relatif, connaissent, depuis une quinzaine d'années, une recrudescence des recherches scientifiques visant à développer leur application industrielle. Les études ont été nombreuses notamment autour de la production de bio-alcools [21] et de la diminution de la consommation énergétique des procédés [22], [23]. Cette période s'accompagne aussi d'une diversification des fabricants de membrane : création notamment des sociétés Pervatech (Pays-Bas, 1999) ou Vaperma (Canada, 2003).

Cependant, la crise économique de 2008 freine à nouveau le développement de cette technologie par la diminution massive des investissements dans la recherche et développement. Ainsi, un certain nombre de projets sont abandonnés, ce qui a des conséquences importantes pour les fournisseurs de membranes (Vaperma, entreprise canadienne employant près de 100 personnes a fermé en 2009).

Quel que soit le scénario prédictif, la fin annoncée des énergies fossiles est un challenge majeur pour les industries chimiques où les procédés alternatifs de séparation (en opposition aux procédés conventionnels de séparation tels que la distillation ou l'extraction liquide/liquide) auront un rôle prépondérant à jouer. La pervaporation peut apporter un avantage significatif dans deux domaines :

- La diminution de la consommation énergétique des procédés en ciblant les séparations de mélanges présentant une difficulté par voie conventionnelle



- L'évolution des procédés vers l'utilisation de ressources renouvelables non fossiles en exploitant la possibilité du procédé pour travailler à des températures faibles (présence de composés souvent thermosensibles) des milieux de fermentation

## **I.2. Généralités sur la pervaporation**

### **I.2.1. Principe de séparation**

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire dans lequel un mélange liquide est mis en contact direct avec un film dense, au travers duquel les constituants vont perméer et subir un changement d'état en se vaporisant. A la différence d'une simple évaporation qui se produit en distillation et qui dépend de l'équilibre thermodynamique du mélange, la membrane agit comme un tiers corps non volatil qui modifie la composition de la phase vapeur (comparée à celle obtenue par un étage théorique de distillation) [24]. Ce changement de phase constitue une particularité propre à la pervaporation par rapport à tous les autres procédés de séparation membranaire (microfiltration, nanofiltration, osmose inversion, perméation gazeuse, ...). Le courant à traiter est appelé alimentation et circule sous forme liquide sur la face amont de la membrane. La part du liquide qui diffuse à travers la membrane est appelé perméat et le reste est évacué et est nommé rétentat.

Le transfert de matière est assuré par une différence de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Deux techniques se distinguent pour entretenir cette différence : maintenir le compartiment aval sous faible pression par pompage continu ou balayer le compartiment par un gaz inerte. Cette dernière technique est peu utilisée et ne sera pas abordée dans ce manuscrit.

Le perméat est généralement récolté liquide après condensation des vapeurs sur une paroi froide. Le schéma de fonctionnement de cette configuration est présenté sur la Figure I-4 pour une séparation d'un mélange binaire où l'on cherche à extraire l'espèce minoritaire (représentée en bleu sur la figure) du courant d'alimentation.

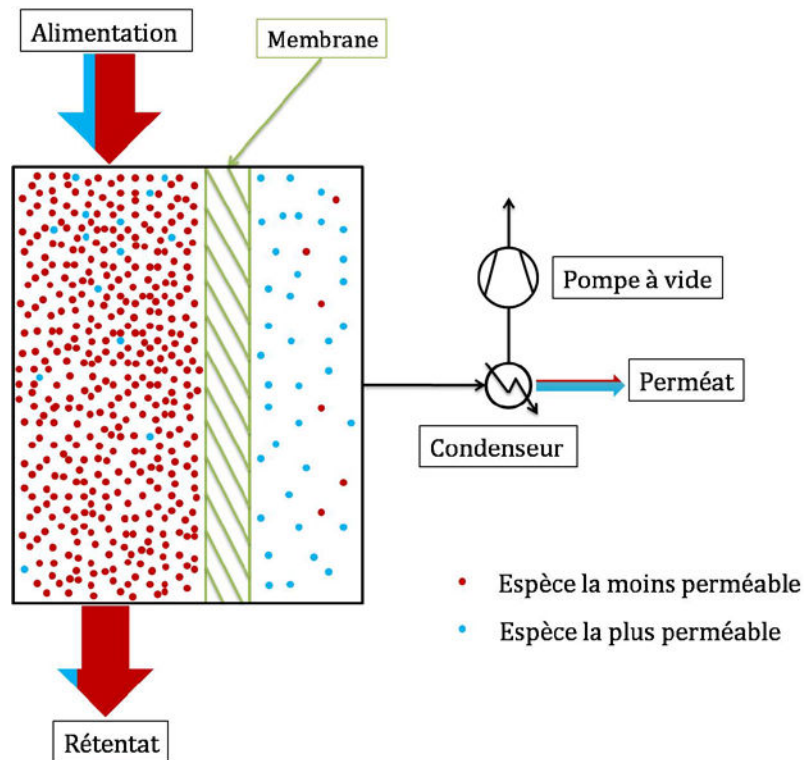


Figure I-4. Schéma du principe de fonctionnement de la pervaporation, configuration condenseur avant la pompe à vide

Pour cette configuration, le débit que doit traiter la pompe à vide est constitué des incondensables du courant de perméat ainsi que des fuites de l'installation. L'estimation de ce débit est difficile et dépend fortement de la technologie de membrane utilisée. Or, la puissance qu'il faut fournir à la pompe est un aspect important et doit être pris en compte dans la comparaison des procédés. De plus, cette configuration (condenseur avant la pompe à vide) implique trois conséquences importantes :

- La condensation des vapeurs est beaucoup plus difficile car elle est effectuée à pression faible
- Le CAPEX (acronyme anglais de CApital EXpenditure, correspond aux coûts d'investissement) de ce type de condenseur est très important
- L'espace entre la pompe et la membrane est augmenté, ce qui augmente les sources de fuite

Afin de tenir compte de ces remarques et afin de calculer facilement le débit d'alimentation de la pompe à vide, une deuxième configuration est proposée en plaçant le condenseur après la pompe à vide. La technologie de la pompe doit être adaptée à cette configuration (pompe à anneau liquide par exemple). La configuration étudiée est présentée sur la Figure I-5 :

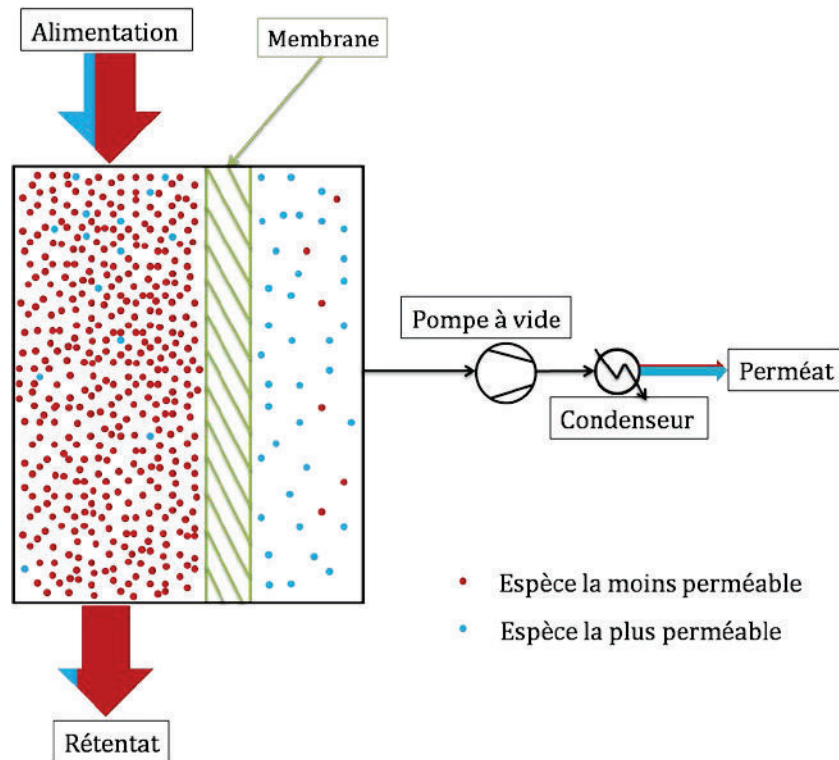


Figure I-5. Schéma du principe de fonctionnement de la pervaporation, configuration pompe à vide avant le condenseur

Cette configuration présente plusieurs avantages :

- Réduire la distance entre la pompe à vide et le module
- Faciliter la condensation du perméat
- Faciliter le calcul de la puissance de la pompe à vide en utilisant le débit du perméat

La réalité industrielle se situe entre les deux configurations proposées. Le coût de la pompe à vide est sous-estimé pour la configuration de la Figure I-4 et surestimé pour la configuration de la Figure I-5. Cette dernière configuration est sélectionnée comme cas d'étude afin de se placer dans le cas le moins favorable en termes de coût énergétique du procédé.

## I.2.2. Mécanisme de la séparation

Deux processus complémentaires interviennent dans le mécanisme de séparation en pervaporation [25]. Il se produit d'abord une inégale dissolution des espèces à la face amont de la membrane en contact avec le liquide. La composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont est donc modifiée par rapport à l'alimentation. Ce facteur est d'ordre thermodynamique. Un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré : il s'agit de la différence de la vitesse de diffusion des espèces à travers la membrane. Du fait de l'épaisseur assez importante des membranes commerciales (supérieures à 1  $\mu\text{m}$  pour la couche active), ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière. Le mécanisme de

séparation est différent pour chaque type de membrane et sera décrit avec plus de précision dans les parties I.3.2 et I.3.3.

### I.2.3. Mise en œuvre du procédé

La vaporisation partielle du perméat s'accompagne d'une baisse de la température qui provoque une diminution du flux transmembranaire (cf. *Chapitre II*). Il est donc nécessaire de réchauffer l'alimentation au moyen d'échangeurs de chaleur afin de limiter au maximum l'effet de la baisse de la température sur les performances de la membrane. Les échangeurs de chaleur sont placés entre deux modules membranaires. Ainsi, le terme de procédé de pervaporation correspond à une cascade de séparateurs membranaires séparés par des échangeurs de chaleurs. Le schéma de mise en œuvre du procédé de pervaporation est présenté sur la Figure I-6.

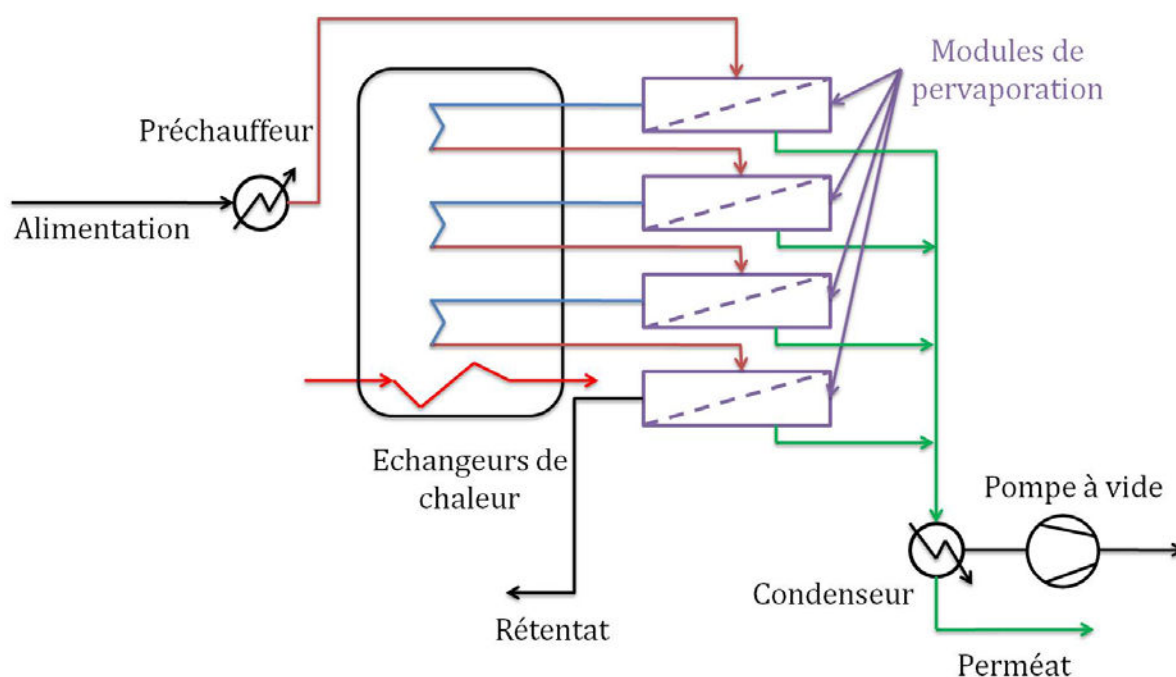


Figure I-6. Configuration d'une cascade de pervaporation

L'utilisation de la pervaporation peut être envisagée soit lors de la conception d'un nouveau procédé soit au sein d'un procédé existant dans une optique de dégoulotage ou de diminution de la consommation énergétique de celui-ci. Il est cependant nécessaire d'optimiser les conditions opératoires du nouveau procédé afin d'obtenir les meilleurs avantages de la technologie.

### I.2.4. La pervaporation et les procédés de séparation membranaire similaires

#### I.2.4.1. La perméation de vapeurs

La perméation de vapeurs se distingue de la pervaporation par la nature de la phase du courant d'alimentation : celle-ci est à l'état de vapeur dans le cas de la perméation de vapeurs. Pour un système

à l'équilibre, le potentiel chimique de chaque constituant étant le même si la phase d'alimentation est vapeur ou liquide [26], les performances de ces deux procédés sont théoriquement identiques. L'utilisation de la perméation de vapeurs nécessite de surchauffer le courant d'alimentation afin d'éviter une condensation partielle qui entraînerait une chute de la température et donc une diminution des performances. Ce procédé présente plusieurs avantages notables sur la pervaporation [27] :

- Il n'y a pas de changement de phase lors de la séparation, ce qui se traduit par une séparation isotherme, qui ne nécessite donc pas la mise en place de réchauffeurs intermédiaires
- Les effets de polarisation de concentration et de température sont minimisés (cf. *partie I.3.5.1*)
- La température de travail peut être plus élevée que celle de la pervaporation, ce qui se traduit théoriquement par des flux transmembranaires plus importants
- La présence de particules solides ou de composés lourds nocifs pour la membrane est moins problématique (cf. *partie I.3.2.6*) car ces constituants restent en phase aqueuse et ne sont pas en contact avec la membrane.

Cependant, la température de travail élevée peut être une limite pour de nombreux matériaux membranaires. De même, il est intéressant d'utiliser ce procédé lorsque le courant à traiter est déjà en phase vapeur (comme par exemple au niveau de la tête d'une colonne de distillation) mais son utilisation pour traiter un courant liquide (avec une vaporisation préliminaire) semble peu avantageuse [27].

Dans la suite du manuscrit, seule la pervaporation sera étudiée car les applications considérées (cf. *partie I.6*) sont appropriées pour ce type de procédé du fait de la nature de la phase (liquide) à traiter.

#### ***1.2.4.2. La perstraction***

Dans ce procédé, un solvant extractant circule sur la face aval de la membrane et permet d'extraire l'un des constituants de la charge à traiter. Le solvant se charge d'un composé qui est ensuite récupéré par distillation et recyclé vers le module de perstraction ; l'étape de récupération du solvant accroît néanmoins le coût du procédé. Le schéma de ce procédé est présenté sur la Figure I-7. A l'instar de l'extraction liquide/liquide, le solvant est choisi pour sa forte affinité pour l'une des espèces du courant d'alimentation. Bien que le mécanisme de séparation soit un peu différent de celui de la pervaporation, leurs principes de séparation restent proches l'un de l'autre. Dans le cas de la perstraction, l'étape de désorption est modifiée par rapport au mécanisme de transfert de matière en pervaporation (cf. *partie I.2.2*). Des problèmes de rétrodiffusion du solvant sont courants en perstraction, ce qui en limite l'utilisation.

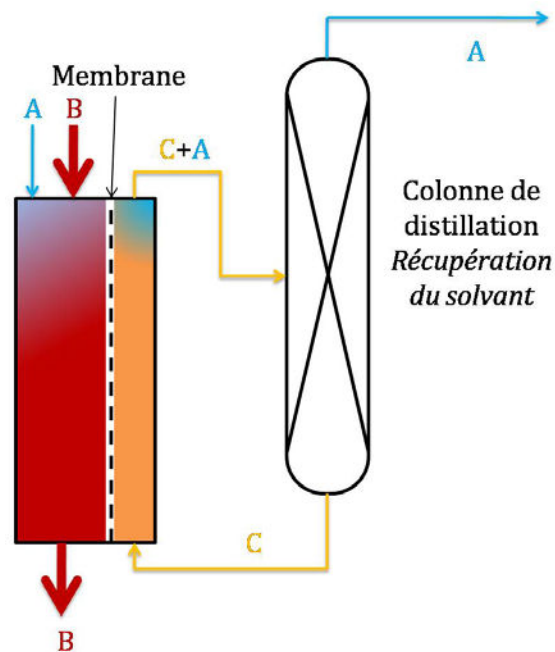


Figure I-7. Schéma de fonctionnement du procédé de perstraction

### I.2.5. Les aspects positifs du procédé de pervaporation

Le principal avantage de la pervaporation vient de sa capacité à modifier l'équilibre thermodynamique du mélange à traiter. L'utilisation de ce procédé pour séparer des mélanges est avantageuse si ceux-ci sont difficiles à traiter par des techniques séparatives « conventionnelles » comme la distillation, l'une des plus répandues industriellement mais aussi l'une des plus énergivores. C'est surtout le cas pour les mélanges azéotropiques qui nécessitent l'utilisation de procédés plus complexes tels que la distillation extractive avec un tiers-corps ou la distillation par changement de pression (« pressure-swing distillation »). La pervaporation se substitue à la distillation pour franchir les intervalles de composition où celle-ci est peu résolutive. La plupart des azéotropes peuvent être traités par pervaporation en sélectionnant le matériau adéquat pour la membrane [24]. La pervaporation montre aussi des sélectivités très élevées dans de nombreux cas d'application, ce qui la rend très efficace pour traiter certaines séparations.

Un deuxième avantage pour l'usage de cette technologie est d'ordre économique. Dans le cas de la pervaporation, seule la fraction de l'alimentation qui traverse la membrane est vaporisée, ce qui apporte un gain énergétique comparé à une distillation où l'ensemble de l'alimentation est vaporisée.

De plus, cette technique de séparation peut-être utilisée dans des conditions assez douces notamment en termes de température. La pervaporation peut ainsi être employée pour séparer des constituants thermosensibles, comme par exemple des mélanges de fermentation où les bactéries sont sensibles à une température élevée. Cet aspect sera développé dans le chapitre IV.

Enfin, ce procédé présente les mêmes avantages que les procédés membranaires plus communément utilisés, tels que la microfiltration, osmose inverse, etc., c'est-à-dire :

- Le caractère modulaire des installations qui permet une adaptation importante à chaque cas d'application,
- La standardisation des modules qui permet une maintenance plus souple notamment pour le remplacement de la membrane,
- L'arrêt et le démarrage d'unité simples.

### **I.2.6. Les aspects négatifs du procédé**

L'utilisation de la pervaporation présente aussi certains aspects négatifs non négligeables qui peuvent expliquer son utilisation encore très limitée à échelle industrielle.

La première limitation est la faible productivité du procédé. En effet, les flux transmembranaires obtenus dans des conditions normales d'utilisation avec les membranes commerciales actuelles, sont généralement de l'ordre de 1 à 2 kg/(h.m<sup>2</sup>) [24]. La surface membranaire nécessaire pour traiter des courants industriels importants est donc souvent très importante, ce qui entraîne des CAPEX prohibitifs. Cette faible performance explique que la pervaporation n'est pas à elle seule une technique de séparation complète mais qu'elle est généralement couplée (cf *partie I.4*) avec un autre procédé de séparation.

La deuxième limitation vient de la vaporisation des constituants se produisant lors de leur transfert transmembranaire et qui entraîne une baisse de la température au niveau de la face amont de la membrane. Cette chute de la température provoque une diminution du flux transmembranaire (cf. *Chapitre II*). Il devient donc nécessaire de mettre en place des échangeurs de chaleurs, ce qui augmente les coûts de la pervaporation, tant sur le plan opératoire que d'investissement.

La troisième limitation découle de la relative « fragilité » des membranes. La présence de composés indésirables peut entraîner une chute des performances de la membrane (comme dans le cas de Béthéniville cf. *partie I.1.4*). De même, une augmentation de la température peut endommager la membrane. Ces deux aspects nécessitent un contrôle constant de la composition et de la température du courant d'alimentation en contact avec la membrane. D'un point de vue industriel, il est difficile de contrôler la qualité des courants à traiter.

La quatrième limitation vient des faibles performances obtenues en purification pour des composés dilués. En effet, la teneur faible d'un constituant à l'alimentation entraîne une force motrice limitée et donc des flux faibles. Pour pallier cette difficulté, il faut augmenter le taux de prélèvement de la membrane, noté  $\theta$  (défini par le rapport du débit de perméat sur le débit d'alimentation). Pour ce faire, il faut augmenter la surface membranaire entraînant une hausse du coût d'investissement du procédé, ce qui peut devenir rédhibitoire. Ainsi, la mise en œuvre de la pervaporation pour abaisser

des concentrations à des niveaux très bas (moins de 0.1%) est très difficile, notamment du fait de la polarisation de la concentration (cf. *partie I.3.5.1*).

La cinquième limitation vient de la nécessité d'appliquer le vide au niveau de la face aval de la membrane, ce qui induit une consommation d'énergie électrique, dont le prix est plus élevé que l'énergie thermique (utilisée pour la distillation par exemple).

Enfin, le coût de la membrane est assez important, ce qui peut être imputé au faible nombre d'installations industrielles ainsi qu'au nombre limité de fournisseurs. Une augmentation des tailles des installations ainsi qu'une diversité des fournisseurs permettraient d'améliorer ce point.

### **I.2.7. Les applications traditionnelles de la pervaporation**

Les avantages et les inconvénients de la pervaporation en font un procédé principalement utilisé pour extraire une espèce minoritaire d'une charge à traiter. La membrane (cf *partie I.3*) est sélectionnée afin de maximiser le passage de l'espèce à retirer de l'alimentation et de limiter la diffusion des autres espèces présentes dans ce même courant. La pervaporation permet de traiter des séparations en remplaçant et/ou en complétant une technologie traditionnelle lorsque celle-ci est limitée (notamment thermodynamiquement) ou trop onéreuse. La pervaporation est donc soit un moyen de diminuer le coût d'un procédé chimique, soit le moyen de dépasser un verrou technologique. Classiquement, ce procédé est utilisé pour traiter les mélanges binaires, mais il est possible de l'appliquer pour traiter des mélanges présentant plus de deux constituants. Il existe trois applications majeures pour le procédé de pervaporation qui sont présentées ci-après.

#### ***I.2.7.1. La déshydratation de composés organiques***

C'est l'application la plus étudiée [28], [29], [30], [31], la seule utilisée industriellement et celle présentant le plus de matériaux différents. Le principal usage est la déshydratation d'alcools à partir de leur composition azéotropique à l'aide d'un couplage avec une colonne de distillation ; mais d'autres composés organiques ont aussi été étudiés, tels que l'acétone [32], [33], le cyclohexane [34], ou encore les acides carboxyliques [35].

#### ***I.2.7.2. La récupération d'organiques d'un courant aqueux***

Cette application, bien que très étudiée [36], n'a été que très peu utilisée industriellement [14]. Les principales raisons sont la faible quantité de matériau membranaire disponible et les performances très limitées du matériau le plus usité qu'est le PDMS. Cependant, le développement important des bioprocédés dont l'un des enjeux principaux est la récupération de produits fortement dilués fait de la pervaporation et de cette application une alternative très intéressante et qui fait l'objet d'une attention grandissante [21], [37], [38]. La récupération d'autres composés organiques comme des arômes dans l'industrie agroalimentaire [39], la vanilline [40] ou pour le recyclage d'effluents aqueux [41], [42] est aussi un des cas d'applications de cette configuration.



### ***1.2.7.3. La séparation organique/organique***

Cette séparation est la troisième application du procédé de pervaporation. Les études des séparations ETBE/Ethanol et MTBE/Méthanol en sont les applications les plus étudiées [20], [43] bien que d'autres systèmes aient été proposés, comme la séparation benzène/cyclohexane [44], [45].

### **1.2.8. Influence des paramètres opératoires**

Différents paramètres opératoires influencent les performances du procédé de pervaporation. Le paragraphe suivant résume les paramètres les plus importants :

- Le type de membrane

Le choix de la membrane est un paramètre important, car c'est la différence d'affinité des constituants vis-à-vis de la membrane qui assurera une séparation efficace et une différence de composition importante entre rétentat et perméat.

- La composition du courant d'alimentation

La composition du mélange d'alimentation influence la dissolution et la diffusion des constituants dans le matériau membranaire. En effet, ces phénomènes sont directement reliés à la teneur des constituants en amont de la membrane. Elle a aussi un impact sur le potentiel chimique des constituants du côté alimentation.

- La pression du courant d'alimentation (pression amont)

La solubilité des liquides ne dépendant pas de la pression en amont de la membrane, la surpression est pratiquement sans effet notable tant qu'elle reste inférieure à la valeur limite de tenue mécanique de la membrane.

- Pression du perméat (pression aval)

Le flux transmembranaire dépend de la différence de pression partielle de chaque constituant de part et d'autre de la membrane. La pression au perméat influence donc grandement le transport des constituants.

- Support de la membrane (cas de membrane composite)

L'effet du support poreux ne doit pas être négligé. Bien que celui-ci ne soit pas directement en contact avec le courant d'alimentation, il permet l'évacuation des composés vers la face aval de la membrane et assure la tenue mécanique de la membrane.

- Epaisseur de la membrane

La loi de diffusion (loi de Fick) stipule que le flux de matière est, en régime permanent, inversement proportionnel à l'épaisseur du film de diffusion. Le mécanisme de la pervaporation étant de type « solution-diffusion », plus la membrane est fine, plus le flux transmembranaire est important.

- Température

La température influence à la fois la diffusion et la solubilité des constituants à travers la membrane. Elle influence donc très fortement le flux transmembranaire.

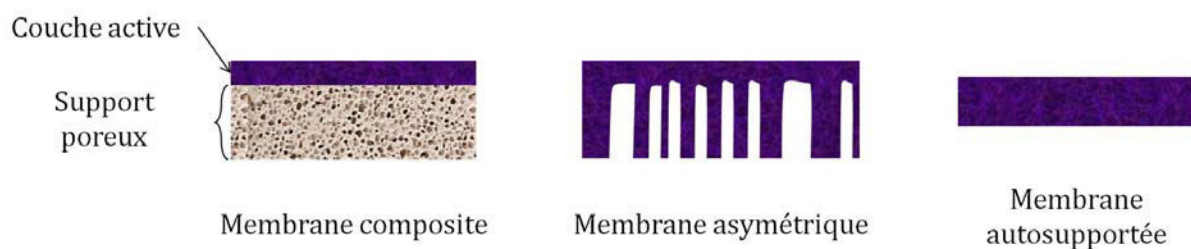
### I.3. Membranes de pervaporation

#### I.3.1. Généralités sur les membranes

La fonction principale de la membrane est d'extraire préférentiellement un composé d'un mélange. Le choix de la membrane est donc une étape importante et dépend des interactions qu'elle présente avec les espèces du courant d'alimentation. La séparation d'un mélange sera d'autant plus aisée que les constituants auront des propriétés physico-chimiques différentes, c'est le cas notamment de la séparation de composés hydrophiles/hydrophobes ou polaires/apolaires.

Les membranes industrielles de pervaporation ont généralement une structure multicouche, bien que des membranes autosupportées, c'est-à-dire entièrement constituées de la même couche, puissent être développées à l'échelle du laboratoire (cf. *Figure I-8*). Pour maximiser le flux transmembranaire, l'épaisseur de la couche active doit être minimisée (cf. *équation (II-28)*), ce qui diminue la résistance mécanique de la membrane. La couche supérieure, aussi appelée « couche active », est commune à toutes les membranes et assure la séparation. La nature de cette couche, son épaisseur ainsi que sa fonction sont très variables et dépendent du constituant que l'on veut extraire préférentiellement du milieu à traiter ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau. Une deuxième couche, qui peut éventuellement être doublée, est constituée du « support poreux », généralement de type microporeux, ayant pour fonction d'assurer la résistance mécanique de la membrane ainsi que l'évacuation du perméat de la face aval de la couche active. Le choix du support poreux dépend de sa complémentarité avec la couche active ainsi que de ses propriétés mécaniques.

On différencie les membranes composites où les couches sont de nature différente et les membranes asymétriques où les couches sont de même nature mais de structure différente : leur porosité augmente continuellement de la face amont (fine peau dense) à la face aval (porosité élevée). Les membranes composites présentent l'intérêt de permettre l'association d'une fine couche dense polymère à haute valeur ajoutée et d'un support poreux généralement peu cher. Le schéma général d'une membrane de pervaporation est présenté sur la *Figure I-8*.



*Figure I-8. Schémas des différents types de membranes*

On distingue deux familles de matériaux :

- Les matériaux hydrophiles laissant préférentiellement passer l'eau,
- Les matériaux hydrophobes, également appelés organophiles laissant préférentiellement passer les composés organiques.

Comme présenté dans l'historique (cf *partie I.1*), il existe trois types de matériaux utilisés pour la fabrication des membranes de pervaporation :

- Les matériaux organiques denses constitués de polymères synthétiques
- Les matériaux inorganiques nanoporeux constitués de structures zéolitiques ou à base de silice amorphe
- Les matériaux hybrides basés sur une structure incluant des matériaux organiques et inorganiques

Les membranes sont utilisées dans des modules permettant d'assurer leur maintien au contact de la charge à traiter. Le type de module utilisé dépend de la nature de la membrane ainsi que de sa structure macroscopique.

### **I.3.2. Les membranes organiques**

#### ***I.3.2.1. Caractéristiques du matériau membranaire***

Les matériaux organiques sont les premiers à avoir été utilisés pour fabriquer les membranes de pervaporation et sont encore les plus employés industriellement [46]. L'utilisation de ces matériaux a été favorisée par deux aspects complémentaires.

Du point de vue fondamental, la grande variété des polymères existant ainsi que les multiples fonctions chimiques pouvant potentiellement être greffées en surface de ceux-ci, offrent des possibilités très diverses d'applications. En effet, le choix de la membrane dépend fortement des interactions entre les constituants du mélange à traiter et la membrane [47]. Par conséquent, adapter la structure et la nature du polymère permet d'introduire des interactions spécifiques et ainsi de favoriser la sorption d'un constituant vis-à-vis des autres.

Du point de vue industriel, les polymères sont des matériaux relativement économiques dont la production et la mise en forme sont matures pour la plupart d'entre eux. De plus, leur caractère filmogène ainsi que la grande variété de formes et de morphologies disponibles en font les candidats idéaux pour les membranes de pervaporation. La maîtrise de la production de membranes de pervaporation et son application à l'échelle industrielle date de plus de 30 ans [48]. Certains polymères résistent très bien aux milieux corrosifs et à la présence de composés organiques. Ce sont donc des matériaux a priori adaptés à la fabrication de membranes de pervaporation.

Chapman et al. [30] ont proposé un état de l'art des membranes utilisées pour déshydrater des solvants. Un travail similaire a été réalisé par Karlsson et al. [36] concernant la récupération de

composés organiques d'un courant aqueux. Les matériaux les plus étudiés sont regroupés dans le Tableau I-1.

Tableau I-1. Principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes de pervaporation

Polymère de la couche active	Abréviation	Propriétés	Applications	Référence
Poly(alcool polyvinylique)	PVA	Hydrophile	DS*	[30]
Chitosane (extrait des crustacés)	-	Hydrophile	DS	[30]
Alginate (extrait d'algue)	-	Hydrophile	DS	[30]
Polysulfone	PSF	Hydrophobe	DS	[30]
Polyimides	PI	Hydrophile	DS	[30]
Polyamides	PA	Hydrophile	DS	[30]
Nafion	-	Hydrophile	DS	[30]
Polyaniline	PAni	Hydrophile	DS	[30]
Poly(4-méthyl-1-pentène)	TPX	Hydrophile	DS	[30]
Poly(diméthylsiloxane)	PDMS	Hydrophobe	RO **	[36]
Poly(1-triméthyl silyl-1propyne)	TPMSP	Hydrophobe	RO	[36]
Poly(ether-bloc-amide)	PEBA	Hydrophobe	RO	[36]
Poly(uréthane)	PUR	Hydrophobe	RO	[36]
Butadiène-acrylonitrile	NBR	Hydrophobe	RO	[36]

\* DS : Déshydratation de Solvants | \*\* RO : Récupération d'Organiques

La séparation entre matériaux hydrophiles et hydrophobes n'est pas toujours très franche. Ainsi, il est possible d'utiliser une fine couche de matériau hydrophobe, comme le PDMS (cf. *partie III.2.1.3.c*) ou des membranes perfluorées [49] sur des matériaux hydrophiles afin de limiter les effets de gonflement pour des applications de déshydratation de solvants. Dans ce cas, le matériau en contact direct avec le mélange est hydrophobe, alors que c'est l'eau qui est préférentiellement retirée du mélange.

### 1.3.2.2. Mise en forme des membranes et modules

Les propriétés très diverses des polymères utilisés pour les membranes organiques permettent une grande liberté dans la mise en forme de celles-ci. Ainsi, selon le matériau utilisé, il est possible d'obtenir des membranes planes ou des membranes à fibres creuses. Ces deux formes sont présentées sur la Figure I-9 et la Figure I-10.



Figure I-9. Membrane plane (source : SULZER)



Figure I-10. Membrane sous forme de fibres creuses (source : SULZER)

Le module contenant la membrane sera donc différent selon la géométrie de la membrane. Il existe trois technologies différentes de module membranaire pour les membranes organiques.

*1.3.2.2.a. Modules à plaques*

Les modules à plaques sont les premiers à avoir été développés [50]. La membrane est utilisée sous forme plane et est montée sur des cadres. La surface spécifique atteignable (rapport de la surface de la membrane sur le volume du module) est assez faible, variant de 100 à 400  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ , et des problèmes d'étanchéité au niveau des joints entre les plaques sont assez courants [50]. Cependant, l'intégration énergétique pour chauffer le système est possible et la robustesse de cette technologie en fait une option intéressante, notamment pour des tailles réduites d'équipement. Un exemple de module à plaques est présenté sur la Figure I-11 et le schéma de fonctionnement sur la Figure I-12.



Figure I-11. Module à plaques (source SULZER)

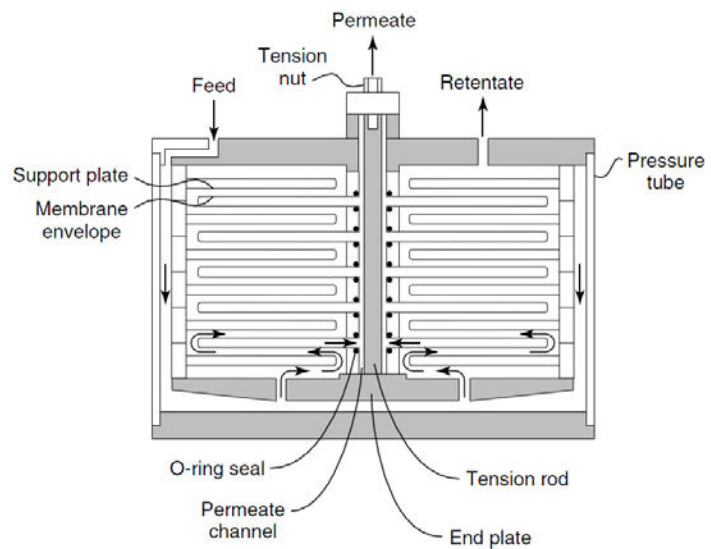


Figure I-12. Schéma de fonctionnement d'un module à plaques [50]

*1.3.2.2.b. Modules spiralés*

La technologie module spiralé présente une structure plus complexe que les modules à plaques mais la surface spécifique est plus élevée, de l'ordre de 1000  $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ . La membrane est utilisée sous forme plane. Différents feuillets, séparés par des espaceurs, sont enroulés autour d'un tube central qui collecte le perméat [51]. Cette technologie permet de faire des modules de taille très diverse, donc adaptables de l'échelle laboratoire à l'échelle industrielle. La perte de charge dans le perméat est importante dans ce cas. Un exemple de module spiralé est présenté sur la Figure I-13 et le schéma de fonctionnement sur la Figure I-14.



Figure I-13. Module spiralé (source : [www.cmtmembrane.com](http://www.cmtmembrane.com))

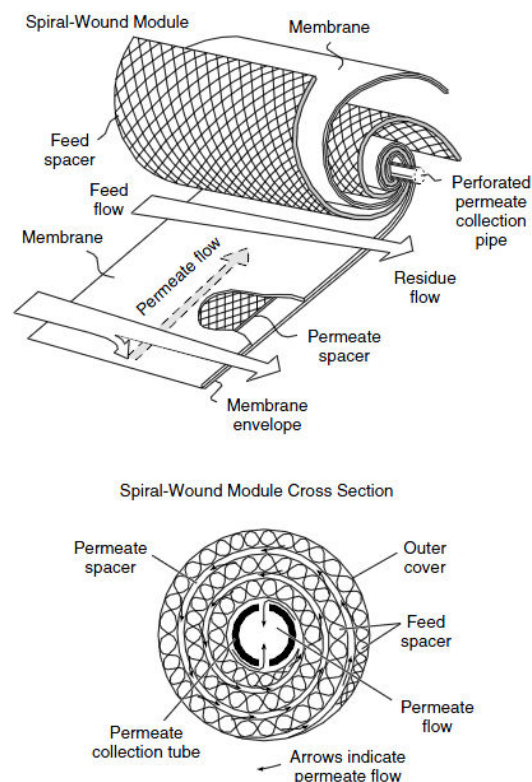


Figure I-14. Schéma de fonctionnement d'un module spiralé

#### 1.3.2.2.c. Module fibres creuses

Ce type de module contient des membranes de géométrie cylindrique appelées fibres creuses. Les fibres de même longueur sont regroupées au sein d'une calandre. Selon l'emplacement de la couche active (intérieur ou extérieur des fibres), le liquide peut circuler à l'intérieur des fibres ou dans la calandre. Le principal avantage de cette technologie est sa surface spécifique qui varie de 1000 à 10000  $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ . Très utilisé en perméation gazeuse, ce type de module est peu adapté à la séparation de liquides du fait de la forte perte de charge (due au faible diamètre des fibres), des problèmes de colmatage difficilement évitables en phase liquide, ainsi que de l'effet du gradient important de température. Cependant, cette technologie est bien adaptée à la perméation de vapeurs. Un exemple de module à fibres creuses est présenté sur la Figure I-15.



*Figure I-15. Module à fibres creuses*

### ***1.3.2.3. Les fabricants***

Bien que les membranes organiques soient les plus utilisées industriellement, le frein principal à leur développement reste le faible nombre de fabricants ainsi que la faible diversité des matériaux disponibles commercialement. Il est difficile de faire un état de l'art complet des fabricants de membranes de pervaporation car les entreprises sont souvent de petite taille et sont fréquemment rachetées ou fusionnent. Le leader mondial pour les membranes organiques est la société suisse SULZER qui a racheté l'entreprise GFT en 1997. L'essentiel de sa production est basée sur les membranes hydrophiles en PVA avec des matériaux plus ou moins réticulés en fonction de l'application. Une membrane hydrophobe en PDMS est également disponible. Cependant, d'autres entreprises telles que Celfa (Suisse), PolyAn (Allemagne), MTR (Etats-Unis) ou des instituts de recherche tels que le Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Allemagne) développent de nouveaux matériaux membranaires pour le procédé de pervaporation.

### ***1.3.2.4. Structure générale des membranes organiques***

Il est nécessaire de faire une distinction entre la membrane de pervaporation et le polymère constituant sa couche active. En effet, il peut y avoir une confusion entre les deux termes, notamment dans les publications traitant du développement de nouveaux matériaux. Dans ces publications, le terme « membrane » se réfère au film de polymère souvent autoporté dont l'auteur présente les performances pour une séparation donnée. Il y a un écart entre celles-ci et celles qui seraient obtenues par une membrane commerciale (généralement composite) dont seule la couche active est constituée du polymère.

La structure des membranes organiques est généralement de type composite. On distingue cependant deux classes différentes de membranes :

- Les membranes composites constituées de différents matériaux dont une coupe transversale réalisée au Microscope Electronique à Balayage (MEB) est présentée sur la Figure I-16. La couche active est représentée à gauche de la figure et est composée d'un polymère dense d'une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$ . Le support poreux est représenté à droite de la photo.
- Les membranes asymétriques, dont les différentes couches sont constituées du même matériau mais présentant un gradient de porosité, sont proposées sur la coupe transversale réalisée au MEB sur la Figure I-17. La couche active, d'une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$ , est représentée en haut de la photo ; le support poreux constitué du même polymère est représenté dans la partie basse de la membrane sur la Figure I-17.

L'épaisseur des membranes organiques commerciales varie entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  dont 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  pour la couche active.

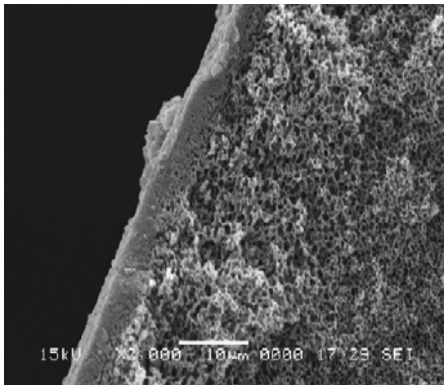


Figure I-16. Coupe transversale d'une membrane composite en polyamide sur un support en poly(vinylidène fluoride) réalisée au MEB [52]

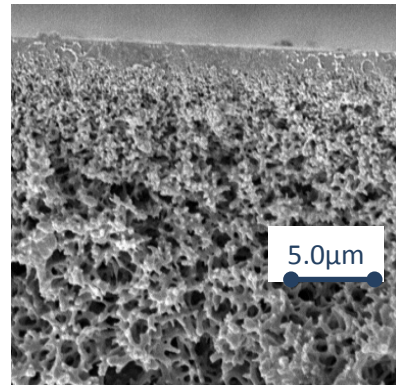


Figure I-17. Coupe transversale d'une membrane asymétrique réalisée au MEB [53]

#### **1.3.2.5. Mécanisme de séparation**

Les profils de concentration s'établissant au cours de la pervaporation d'un mélange binaire sont schématisés sur la Figure I-18. L'espèce minoritaire du courant d'alimentation (représentée en bleu sur la figure) présente une affinité supérieure avec la membrane ; sa concentration au perméat sera ainsi plus élevée que celle dans l'alimentation.



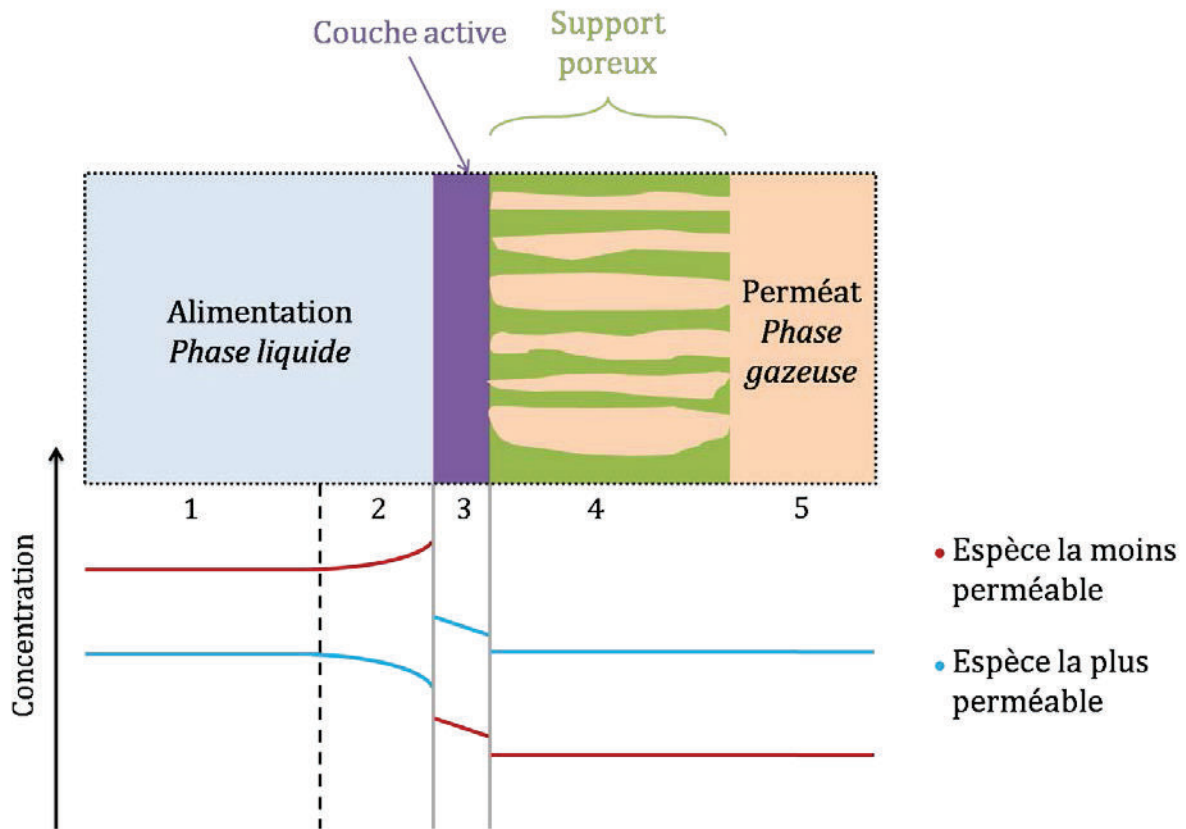


Figure I-18. Profils de concentration à travers la membrane organique s'établissant lors d'une pervaporation d'un mélange binaire (1) au cœur de l'alimentation, (2) dans la couche limite, (3) dans la couche active (dense) de la membrane, (4) dans le support poreux et (5) au cœur du perméat

Le mécanisme généralement accepté est appelé « solution-diffusion » [54] et implique trois étapes successives :

- La première étape se situe entre les zones 2 et 3 sur la Figure I-18, à l'interface amont alimentation/membrane où se crée un processus d'équilibre de sorption inégale entre les constituants dans la membrane. Cette étape détermine principalement la qualité de la séparation en pervaporation.
- La deuxième étape est la diffusion des constituants à travers la couche active : dans la zone 3 sur la Figure I-18. Du point de vue du transfert de matière, cette étape est généralement l'étape limitante de la séparation du fait de la faiblesse de la diffusion à travers un milieu dense.
- La troisième étape se situe entre les zones 3 et 4 sur la Figure I-18, à l'interface aval membrane/perméat et est caractérisée par la désorption et l'évaporation des constituants.

Une autre étape peut éventuellement être prise en compte : le transport de matière du centre de l'alimentation vers la surface de la membrane à travers une couche limite liquide. L'espèce retenue par la membrane s'accumule à proximité de celle-ci et vient ajouter une résistance au transfert. On se situe alors dans un cas qualifié de polarisation de la concentration [55]. Le type de membrane, la

composition de l'alimentation ainsi que les conditions hydrodynamiques de celle-ci influencent fortement l'impact de la polarisation sur le transfert global transmembranaire. Son effet peut être très important lors de la récupération d'espèces très minoritaires dans la charge à traiter, associé à une sélectivité de séparation élevée. Dans le cas de la perméation de vapeurs, cette étape est souvent supposée négligeable.

Le mécanisme de transfert de matière ainsi que la qualité de la séparation sont influencés par la nature de la couche active, la présence de groupes fonctionnels greffés à sa surface ainsi que des traitements de surface éventuels. Le taux de cristallinité du polymère (rapport entre la masse de la phase cristalline et la masse totale du polymère), joue un rôle particulier dans le mécanisme de transfert en modifiant la sorption et la diffusion des constituants à travers la couche dense en fonction de la phase (amorphe ou cristalline) du polymère. Ainsi, le mécanisme de transfert est propre à chaque classe de polymère : amorphe, semi-cristallin (taux de cristallinité compris entre 0,2 et 0,8), vitreux, ... La phase cristalline du polymère, rigide et bien structurée, n'est pas touchée par le phénomène de gonflement (cf. *partie I.3.2.6.b*) qui se produit majoritairement dans la phase amorphe, flexible et désordonnée. La réticulation (formation de ponts chimiques ou physiques entre les chaînes de polymère) permet aussi de limiter ce phénomène.

On peut noter que la complémentarité sorption/diffusion n'est pas toujours très intelligible du fait des difficultés à dissocier les deux phénomènes. De plus, les modifications subies par le matériau membranaire lors de la pénétration des constituants font évoluer les coefficients de diffusion de manière non prévisibles (en général de façon positive), auxquels peuvent se rajouter d'autres phénomènes perturbateurs tels que le couplage de flux (cf *partie I.3.2.6.a*) et les effets de polarisation de concentration et de température (cf *partie I.3.5*). Enfin, la grande diversité des polymères utilisés (du moins à l'échelle du laboratoire) en pervaporation, oblige à tester chaque système car, pour des conditions opératoires identiques, la séparation d'un mélange binaire sera différente pour deux polymères de même nature mais ayant des taux de réticulation différents. Ces divers phénomènes rendent l'analyse quantitative fine du transport de matière en pervaporation très délicate. La modélisation du mécanisme du transport transmembranaire sera présentée plus en détail dans le Chapitre II.

### ***1.3.2.6. Limitations des membranes organiques***

Il existe différentes limites à l'usage de membranes organiques. Leur impact est propre à chaque système charge/membrane/conditions opératoires. Dans certains cas, elles peuvent avoir un effet majeur sur les performances du procédé. Parmi les principaux effets perturbateurs, on peut citer :

- Les effets de couplage
- Le gonflement de la membrane
- La relative fragilité des membranes

*1.3.2.6.a. Les effets de couplage*

En pervaporation, il est souvent difficile de déterminer la sélectivité d'une membrane en mesurant séparément les flux obtenus par les constituants d'un mélange pris à l'état pur. En effet, la présence d'un constituant peut modifier le flux transmembranaire d'un autre. Ce phénomène est connu sous le nom de couplage [56]. Plusieurs types de couplage peuvent être différenciés :

- Le couplage thermodynamique qui provient des modifications de l'équilibre thermodynamique dû à la présence d'un tiers corps. On peut comprendre ce phénomène en sachant que le gonflement d'un polymère dans un solvant mixte n'est pas un phénomène additif. Le polymère peut être soluble dans le mélange tout en étant insoluble dans les liquides purs constituant le mélange.
- Le couplage par plastification qui a lieu lorsque le polymère présente une très forte affinité pour un seul constituant du mélange à traiter. Dans ce cas, il s'introduit facilement dans la membrane où sa présence peut plastifier le polymère et donc accélérer les mouvements de déformation des chaînes, ce qui a pour conséquence un accroissement du volume libre et facilite ainsi la pénétration du second constituant.
- Le couplage par entraînement qui résulte d'une forte affinité entre les différents constituants du mélange à traiter. L'espèce la plus lente est entraînée par l'espèce la plus rapide, ce qui modifie les performances de séparation de la membrane.

Ces différents effets de couplage jouent sur la sélectivité de la membrane car ils facilitent souvent le passage du constituant le plus retenu par le constituant le plus perméable. Par conséquent, les membranes organiques présentent souvent des sélectivités moyennes, même pour des couples de constituants (polaire/apolaire, aromatique/aliphatique, ...) présentant une grande différence d'affinité avec le polymère.

*1.3.2.6.b. Le gonflement de la membrane*

Le gonflement d'une membrane de pervaporation en régime permanent est un phénomène anisotrope, ayant lieu principalement au niveau de l'interface alimentation/membrane. Le gonflement du matériau augmente le volume libre (correspondant aux espaces vides entre les chaînes de polymère dans l'état amorphe liés à leur organisation spatiale imparfaite) de la membrane et facilite donc le passage de toutes les molécules, ce qui modifie la sélectivité de la séparation.

Il peut être source d'une détérioration de la structure de la membrane notamment si le phénomène n'est pas réversible. De plus, si la couche n'est pas très épaisse, la cohésion avec le support poreux peut être affectée par ce phénomène. Ainsi, il est important de ne pas changer brusquement la composition du courant d'alimentation car cela peut entraîner des dégâts sur la membrane. La modification du taux de cristallinité ou de la réticulation du polymère permet de limiter le gonflement de la couche active. En effet, la réticulation permet de renforcer la cohésion entre les chaînes de polymère ce qui limite le gonflement de la membrane. Cependant, une réticulation du

réseau macromoléculaire s'accompagne d'une diminution du flux transmembranaire et d'un gain de sélectivité.

#### *1.3.2.6.c. La relative fragilité des membranes*

Les membranes organiques peuvent être sensibles à la présence de certains constituants dans la charge à traiter. Ainsi, certains composés organiques très réactifs peuvent entraîner des dommages irréversibles, comme cela a été le cas pour l'usine de Béthéniville (cf *partie 1.1.4*). De même, du fait de leur propension à gonfler, les membranes organiques peuvent présenter des modifications importantes de leur structure lorsque l'un des composés est présent en quantité importante dans la membrane. Cependant, cette fragilité des membranes reste relative car elle dépend grandement du système étudié ; certaines membranes peuvent être utilisées pour des mélanges présentant des risques de corrosion [57] ou pouvant se polymériser [58].

### **1.3.3. Membranes inorganiques et membranes hybrides**

#### *1.3.3.1. Caractéristiques du matériau*

Les membranes inorganiques, déjà utilisées dans les domaines de la filtration (ultrafiltration, microfiltration), ont été étudiées plus récemment pour la fabrication de membranes de pervaporation. L'adaptation de ce type de matériau au domaine de la pervaporation a commencé dans les années 1990 pour mettre à profit leur très bonne résistance thermique et mécanique et leur meilleure résistance aux phénomènes de gonflement et aux effets de couplage (cf. *partie 1.3.2.6*).

D'un point de vue industriel, les progrès réalisés durant les années 1980 et 1990, ont permis la mise au point de membranes sans défaut majeur et ont conduit à leur industrialisation à partir de 1995. Les premières membranes inorganiques développées sont de type nanoporeuse et sont constituées de silice amorphe [16]. Une évolution importante de ce type de matériau est apparue au cours des années 2000 avec l'incorporation de fonction organiques pour stabiliser les liaisons siloxanes (Si-O-Si) [59]. On parle alors de membrane hybride (organique/inorganique).

Un autre type de matériau inorganique a aussi été utilisé pour développer de nouvelles membranes : les zéolites [17]. La maîtrise de la mise en forme de ce matériau sous forme de membrane a permis d'utiliser les propriétés intéressantes des zéolites, connus et utilisés auparavant dans des domaines divers : catalyse, adsorbant, tamis moléculaire, ...

Les deux classes de matériaux inorganiques seront présentées ci-après.

#### *1.3.3.1.a. Membranes zéolites*

Les zéolites sont des cristaux d'aluminosilicates constitués de motifs répétés tétraédriques  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , connectés par des atomes d'Oxygène voisins. Il existe une grande diversité de zéolites utilisées pour la fabrication de membranes de pervaporation : type A [17], type T [60], type NaY [61], mordenite [62] ou silicalite [63]. Le ratio Al/Si peut varier sur une très large gamme conférant au

matériau des propriétés hydrophiles ou hydrophobes ainsi qu'une stabilité aux acides [64]. La particularité de ce type de matériau réside dans la structure du réseau cristallin qui forme des « cages » poreuses permettant la pénétration de certaines molécules [65]. La maîtrise de la fabrication de ces matériaux permet de contrôler la taille de ces pores et donc de sélectionner la molécule cible à extraire du courant d'alimentation du procédé [66] [67]. La couche de zéolite est déposée sur un support microporeux généralement constitué à base d'alumine. Un exemple de structure de cages zéolites est présenté sur la Figure I-19 et une photo réalisée au MEB d'une membrane zéolite sur la Figure I-20. La couche active, épaisse de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  est représentée en haut de la photo; le support poreux, constitué d'alumine  $\alpha$ , est représenté en bas de la photo.

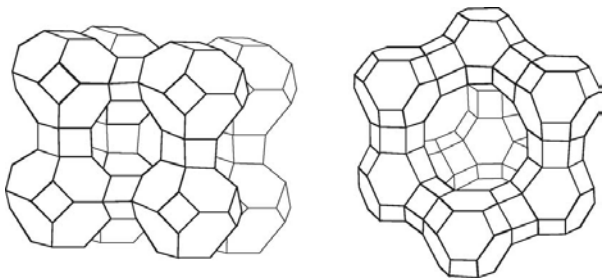


Figure I-19. Schéma des « cages zéolites » [65]

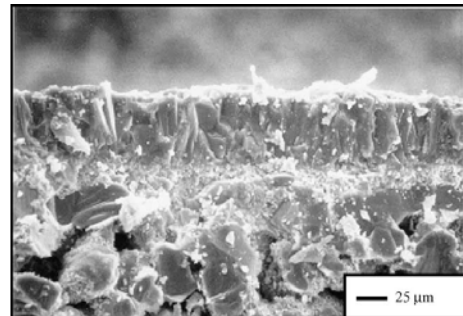


Figure I-20. Coupe transversale d'une membrane zéolite au MEB [64]

#### I.3.3.1.b. Membranes à base de silice amorphe et membranes hybrides

L'utilisation de silice amorphe pour fabriquer des membranes de pervaporation a été initialement étudiée au Japon [16] et a ensuite été développée par l'institut de recherche ECN (Energy research Centre of the Netherlands) aux Pays-Bas. Les premières études portaient sur la séparation organique/organique et sur la déshydratation de solvants [68], [69]. Les membranes silice amorphe sont préparées par hydrolyse d'alkoxyde de Silicium :  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ . Le réseau des membranes de silice est formé par la liaison Si-O-Si et présente éventuellement des groupements fonctionnels qui confèrent à la membrane sa nature hydrophile ou hydrophobe. La structure de ce type de membrane est microporeuse et permet la diffusion des molécules à travers ses pores. Les problèmes de stabilité à l'eau des liaisons siloxanes (Si-O-Si) ont conduit au remplacement des précurseurs initialement constitués de  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  par les molécules de substitution de type BTESE (Bis(TriEthylSyloxy)Ethane) ou BTESM (Bis(TriEthylSyloxy)Méthane) qui permettent de remplacer les liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-C-C-Si. Ces deux molécules sont présentées sur la Figure I-21.

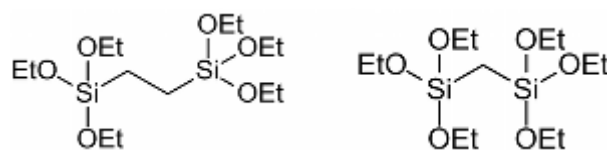


Figure I-21. Précurseurs des membranes à base de silice produites par ECN / gauche : BTESE et droite : BTESM

Ces membranes sont alors qualifiées de membranes hybrides car elles présentent des liaisons organiques et inorganiques. Cependant, leur mécanisme de séparation et leur structure de la membrane sont similaires aux membranes inorganiques ; elles sont donc comparables à ces dernières et sont donc présentées ensemble.

Le changement de précurseur lors de sa fabrication permet d'augmenter l'hydrophobicité du matériau et donc d'améliorer la tenue dans le temps de celui-ci. ECN a breveté cette membrane, commercialisée sous le nom de HybSi®. La couche active est donc constituée d'un matériau hybride organique/inorganique. Elle est ainsi qualifiée de membrane hybride par ses fabricants. Cependant, cette membrane, issue des recherches sur la silice amorphe, est la seule à être commercialisée et possède toutes les caractéristiques d'une membrane inorganique ; elle sera donc considérée comme telle dans le reste du manuscrit. La structure de la membrane est présentée sur la Figure I-22.

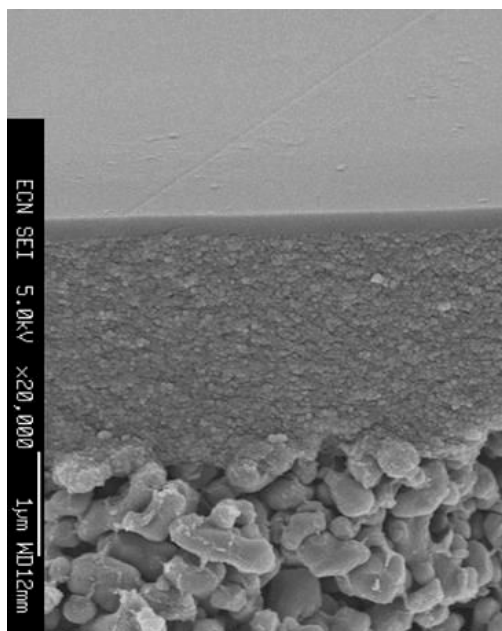


Figure I-22. Image réalisée au MEB de la structure de la membrane HybSi (source : [www.hybsi.com](http://www.hybsi.com)<sup>2</sup>)

### **1.3.3.2. Mise en forme et module**

Dans le cas de membranes inorganiques, la mise en forme est limitée à des membranes tubulaires. Ainsi, contrairement au cas de membranes organiques, il n'existe qu'un seul type de technologie de module pour les membranes inorganiques : le module tubulaire. A l'instar des échangeurs de chaleur tubulaire, les modules membranaires tubulaires sont constitués de différents tubes de même longueur regroupés dans une calandre. Selon l'emplacement de la couche active (intérieur ou extérieur des tubes), le liquide peut circuler à l'intérieur des tubes (cas le plus commun) ou dans la calandre. Le principal avantage provient de la turbulence d'écoulement qui permet de

---

<sup>2</sup> Consulté le 02/02/2014

limiter l'encrassement et la polarisation de la concentration. Le module tubulaire proposé par la société Pervatech est présentée sur la Figure I-23.



Figure I-23. Photo d'un module tubulaire (source: [www.Pervatech.com](http://www.Pervatech.com))

### ***1.3.3.3. Les fabricants***

Il existe un fabricant de membrane inorganique de type zéolitique : Mitsui. De nombreux centres de recherche et d'universités travaillent sur le développement de ce type de membranes, notamment au Japon : firme Mitsubishi, Université de Waseda, ... Les membranes en silice amorphe ont été développées aux Pays-Bas par l'institut de recherche ECN qui a vendu des licences de sa membrane HybSi® à Pervatech (Pays-Bas) et CTI (Céramiques Techniques Industrielles) (France). Il existe d'autres entités de taille plus modeste comme IKTS (Fraunhofer Institute for Ceramic Technologies and Systems) (Allemagne) qui développent de nouvelles membranes pas encore commercialisées.

### ***1.3.3.4. Structure générale des membranes inorganiques***

Les membranes inorganiques, qu'elles soient de type zéolite ou silice amorphe, sont multicouches comme le montrent les Figure I-20 et Figure I-22. A l'instar des membranes organiques, la couche active est déposée sur un support microporeux généralement constitué d'alumine. Ce support est habituellement issu de membranes de microfiltration. Cependant, la structure générale des membranes inorganiques est rigide, ce qui limite sa mise en forme uniquement à des formes tubulaires. L'épaisseur de la couche active de ces membranes varie de 1 à 30  $\mu\text{m}$ .

### ***1.3.3.5. Mécanisme de transport***

Le mécanisme de transport dans les membranes inorganiques est différent de celui des membranes organiques en raison de la nature poreuse des matériaux inorganiques. Ainsi, il n'y a pas de sorption chimique des constituants à l'interface amont mais plutôt une adsorption physique. Le modèle généralement accepté est nommé « adsorption-diffusion » [70]. Les constituants sont adsorbés à la surface de la membrane et diffusent ensuite à travers les pores de la membrane (cages zéolites pour les membranes zéolites et porosité de la couche active pour les membranes en silice amorphe). La nature hydrophile ou hydrophobe de la surface de la membrane joue un rôle essentiel dans la séparation car elle permet de modifier les affinités entre la membrane et les constituants de la charge à

traiter. La séparation est donc basée à la fois sur une différence dans la taille des composés et sur une différence de propriétés chimiques.

### ***1.3.3.6. Les limites du matériau***

Les membranes inorganiques ont été développées dans le but de dépasser les problèmes rencontrés avec les matériaux organiques (cf *partie 1.3.2.6*). Ainsi, les problèmes de gonflement et de couplage sont quasiment inexistantes avec ce type de technologie du fait de l'absence de phénomènes de sorption et de déformation du réseau structural initial. Cependant, certaines limitations sont spécifiques à l'usage de ce type de matériaux :

- La fabrication délicate des membranes inorganiques
- Le nombre limité d'applications
- La relative fragilité des matériaux aux chocs
- Le coût de fabrication

#### *1.3.3.6.a. La fabrication délicate des membranes inorganiques*

Les membranes inorganiques, notamment à base de zéolites, présentent théoriquement des sélectivités très importantes sur de nombreux systèmes différents. En effet, la très grande variété de structures zéolitiques permet de sélectionner des tailles de cristaux faisant passer un constituant de la charge à traiter et pas un autre. Cependant ce potentiel très intéressant n'est possible que si la fabrication des membranes est maîtrisée en agençant tous les cristaux sur le même axe et en garantissant l'absence de défauts au niveau de la surface. Si des défauts sont présents, le transfert de matière se fait sous forme de convection et n'est donc plus sélectif. L'étape de fabrication est donc une étape très délicate qui détermine fortement les performances de la membrane.

#### *1.3.3.6.b. Nombre limité d'applications*

Les matériaux inorganiques utilisés pour la fabrication de membranes de pervaporation sont pour la grande majorité utilisés pour la déshydratation de solvants. Seuls quelques exemples de développements de membranes hydrophobes peuvent être cités, comme l'utilisation de zéolites de type ZSM5 [71] ou la transformation de membranes de base silice en hydrophobe [72]. Il est très difficile de récupérer des composés organiques à l'aide de membranes inorganiques car la taille de la molécule d'eau est très petite et peut facilement diffuser à travers les pores de la membrane.

#### *1.3.3.6.c. Sensibilité à la corrosion*

Les matériaux inorganiques initialement développés étaient très sensibles à la corrosion. C'est notamment le cas pour les membranes à base de zéolite A et pour les premières membranes développées par ECN. Cependant, l'utilisation de nouveaux types de zéolites, ainsi que l'utilisation de précurseurs organiques par ECN, ont permis de développer de nouvelles membranes moins sensibles à la corrosion.



#### *1.3.3.6.d. Coût de fabrication*

Les difficultés rencontrées lors de la fabrication des membranes inorganiques et notamment l'attention particulière qu'il faut fournir pour éviter les défauts font que leurs coûts de fabrication sont importants, jusqu'à 100 fois supérieur à celui des membranes organiques.

### **1.3.4. Les autres types de membrane**

Il existe d'autres types de matériaux utilisés pour la fabrication de membranes de pervaporation. Bien que ceux-ci ne soient pas fabriqués industriellement, de nombreux travaux portent sur leur développement et il est donc important de les citer.

#### ***1.3.4.1. Les « Mixed Matrix Membranes » ou MMM***

Les MMM sont des membranes organiques dans lesquelles sont incorporées des nanoparticules de matériaux organiques ou inorganiques au sein de la couche active dense jouant alors le rôle de matrice. Les particules utilisées sont souvent des zéolites mais peuvent aussi être des nanotubes de carbone, du graphite ou encore de la cyclodextrine. Ces membranes permettent d'utiliser les aspects positifs des deux types de matériaux en mettant à profit la très bonne sélectivité des matériaux inorganiques avec la grande flexibilité et la facilité de mise en forme plane des matériaux organiques. Cependant, une dispersion homogène des particules dans la matrice polymère est nécessaire pour garantir des performances reproductibles et uniformes sur l'ensemble de la membrane produite. Cette étape est maîtrisée dans certains cas à l'échelle du laboratoire mais ne l'est pas encore à l'échelle industrielle. Le schéma de ce type de membrane est présenté sur la Figure I-24.

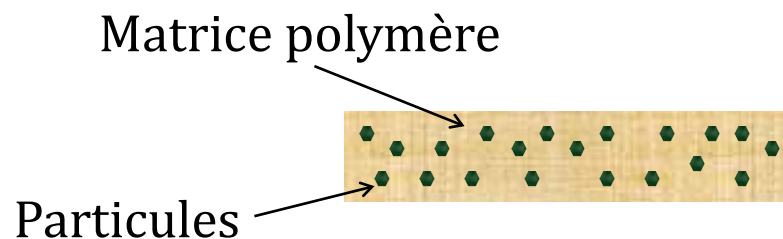


Figure I-24. Schéma de la distribution des particules dans une matrice polymère d'une MMM

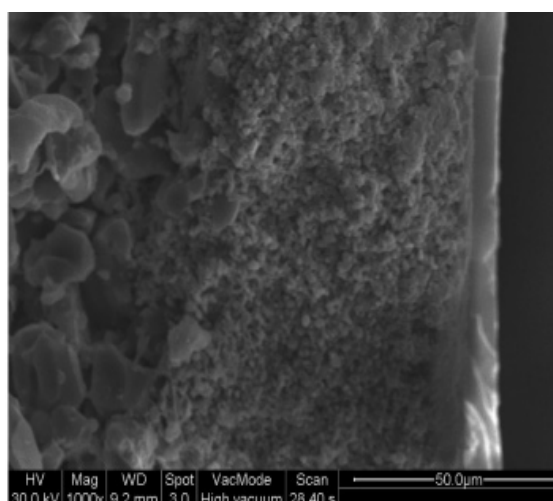
#### ***1.3.4.2. Les membranes liquides***

Les membranes liquides sont un cas particulier du procédé de perstraction (cf. *partie 1.2.4.2*) où le solvant extractif est intégré dans une membrane poreuse. L'avantage principal de cette technologie de membranes repose sur la suppression de l'étape de récupération du solvant qui est une limitation à ce procédé. Ce type de membrane est utilisé pour la récupération d'organiques de courants aqueux. Différents types de solvants et de membranes ont été étudiés, notamment l'alcool oléique sur une membrane en polypropylène pour extraire le butanol [73], [74] ou encore des liquides ioniques [75]. Cependant, les performances de séparation obtenues avec des membranes liquides montrent une diminution assez rapide en raison de la pollution du solvant dans la membrane et de la perte d'une

partie du solvant dans la charge à traiter ou le perméat. Ce constat explique que cette technologie de membranes n'est pas encore disponible à grande échelle.

#### ***1.3.4.3. Les membranes composites***

Les membranes composites sont constituées d'une couche dense de polymère sur un support poreux inorganique. Ce type de membrane a été développé assez récemment par l'équipe de recherche menée par Wanqin Jin [76], [77]. Une photo réalisée au MEB de la section transversale d'une membrane composite composée d'une couche active de PDMS sur un support poreux inorganique céramique composé de  $ZrO_2/Al_2O_3$  est présentée sur la Figure I-25. Ce type de membrane n'est pas encore utilisé à échelle industrielle mais son récent développement est important.



*Figure I-25. Photo au MEB de la section transversale d'une membrane composite PDMS sur un support céramique [76]*

#### ***1.3.4.4. Les matériaux du futur***

Dans le chapitre consacré à la conception et à la préparation de membranes pour la pervaporation, Roizard et al. [78] présentent la maîtrise de la nanostructuration de la couche active en combinant phases organique et inorganique comme l'une des tendances les plus prometteuses dans la conception de membranes innovantes. C'est le cas notamment des membranes à base de Metal Organic Framework (MOF) [79], structure particulière, où des molécules organiques et inorganiques sont assemblées afin de créer des pores dans la membrane. L'agencement et la structure du matériau peuvent être configurés de manière à favoriser le transfert d'un composant de la charge à traiter. La maîtrise de ce type de technologie pour le développement de nouvelles membranes est un challenge majeur pour l'avenir de la pervaporation.

### **I.3.5. Phénomènes perturbateurs communs aux différents types de matériaux**

Certaines limitations sont communes à tous les matériaux membranaires parmi lesquelles on trouve la polarisation de concentration et la polarisation de température.

#### ***I.3.5.1. Polarisation de concentration***

Le transfert sélectif d'un constituant à travers la membrane a pour conséquence une diminution de la concentration de ce constituant dans la couche liquide jouxtant la membrane qui sera d'autant plus importante que le flux transmembranaire de ce constituant est grand et la sélectivité de la membrane importante (par rejet de l'autre constituant). Ce phénomène est représenté dans la zone 2 de la Figure I-18. Cet épuisement entraîne le ralentissement du transport transmembranaire global et se caractérise par l'ajout d'une couche supplémentaire au travers de laquelle le transfert de matière se fait par diffusion ; ce phénomène porte le nom de polarisation de la concentration. L'impact de celui-ci est spécifique à chaque séparation. Les conditions hydrodynamiques influencent ainsi fortement l'impact de la polarisation de concentration. L'augmentation de la vitesse de circulation et l'utilisation de promoteurs de turbulence en amont de la membrane sont des moyens techniques permettant de réduire l'épaisseur de la couche limite et donc l'impact de la polarisation. La polarisation de concentration est une des principales limites d'utilisation du procédé de pervaporation pour extraire un organique présent en faible quantité d'un courant aqueux à l'aide de membranes hydrophobes [80].

#### ***I.3.5.2. Polarisation de température***

La vaporisation des constituants au niveau de la face aval de la membrane nécessite l'apport d'énergie à partir du courant d'alimentation liquide. Ce changement d'état s'accompagne d'un refroidissement local. Un gradient de température se met ainsi en place vers l'amont de la membrane, perpendiculairement à sa surface. Ce phénomène porte le nom de polarisation de température et sera d'autant plus important que la membrane est très perméable et mince et que les constituants ont une forte chaleur de vaporisation [81]. Ce phénomène entraîne des erreurs importantes sur le calcul de la perméabilité et des énergies d'activation si la polarisation est importante.

La perméation de vapeurs est beaucoup moins sensible aux limitations énumérées précédemment mais elle présente un inconvénient particulier : la condensation partielle des vapeurs de l'alimentation, ce qui diminue le flux transmembranaire. Cet aspect est maîtrisé par la mise en place d'un échangeur de chaleur en amont de la séparation afin de surchauffer les vapeurs.

Les différentes limitations listées dans ce chapitre ont pour conséquence la quasi-impossibilité de prédire les performances de séparation d'un système membrane/constituants/conditions opératoires donné. Il est donc nécessaire d'étudier expérimentalement chaque système.

### I.3.6. Grandeurs caractéristiques

La caractérisation des performances des membranes de pervaporation est importante afin de comparer cette technologie avec d'autres techniques séparatives mais aussi pour pouvoir comparer les différents matériaux disponibles pour une application donnée. Les grandeurs caractéristiques préconisées par Néel [24] afin de décrire la séparation d'un binaire A-B par pervaporation, où A est l'espèce la plus perméable, sont présentées ci-dessous :

- Le flux transmembranaire du constituant  $i$ , noté  $J_i$  (en  $\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$ ), défini comme la quantité de matière  $m$  (kg) traversant une surface  $A$  ( $\text{m}^2$ ) durant un temps  $t$  (h), comme présenté dans l'équation (I-1)

$$J_i = \frac{m_i}{A \times t} \quad (\text{I-1})$$

- Le facteur de séparation, noté  $f_{sep}$  (-), défini comme le rapport des rapports des fractions massiques du constituant le plus rapide sur le constituant le plus lent au perméat sur l'alimentation, comme présenté dans l'équation (I-2)

$$f_{sep} = \frac{\frac{w_A^{Perm}}{w_B^{Perm}}}{\frac{w_A^{Alim}}{w_B^{Alim}}} \quad (\text{I-2})$$

Ce facteur est commun à tous les procédés de séparation, ce qui permet de comparer les performances de la pervaporation avec d'autres technologies.

- Le facteur d'enrichissement, noté  $\beta$  (-), défini comme le rapport de la fraction massique du constituant le plus rapide au perméat sur la fraction de ce constituant à l'alimentation, comme présenté dans l'équation (I-3)

$$\beta = \frac{w_A^{Perm}}{w_A^{Alim}} \quad (\text{I-3})$$

Cependant, ces grandeurs classiquement utilisées sont dépendantes des conditions opératoires dans lesquelles ont été réalisées les expériences de pervaporation. Baker et al. [82] proposent d'autres variables permettant de s'affranchir des conditions opératoires. Le flux transmembranaire est défini par le produit de la perméance, notée  $Q$ , et de la force motrice de transfert  $\Delta P$  de chaque constituant. La perméance est définie comme le rapport de la perméabilité, notée  $\wp$ , de chaque constituant (dépendante des conditions opératoires) sur l'épaisseur de la membrane, notée  $l$ , comme présenté dans l'équation (I-4) :

$$Q_i = \frac{\wp_i(T^{Alim}, x^{Alim})}{l} \quad (\text{I-4})$$

Le flux transmembranaire de chaque constituant est défini dans l'équation suivante :

$$J_i = Q_i \times \Delta P_i(T, x) \quad (\text{I-5})$$

La sélectivité  $\alpha$  de la membrane est définie comme le rapport de la perméance du constituant le plus perméable sur la perméance du constituant le moins perméable :

$$\alpha = \frac{Q_A}{Q_B} \quad (\text{I-6})$$

La perméance et la sélectivité seront utilisées dans le reste du manuscrit pour décrire les performances des membranes de pervaporation.

## **I.4. Utilisation de la pervaporation dans des procédés hybrides et applications industrielles**

### **I.4.1. Intégration de la pervaporation dans un schéma de procédé : couplage des procédés**

#### ***I.4.1.1. Intérêt du couplage des procédés***

Plusieurs aspects de la pervaporation expliquent que ce procédé soit utilisé en couplage avec d'autres procédés. Tout d'abord, la relative faiblesse des flux transmembranaires obtenus avec des membranes commerciales (de l'ordre de 1 à 2 kg/(h.m<sup>2</sup>)) explique la faible productivité de la pervaporation. Ensuite, les coûts assez importants des membranes rendent les coûts d'investissement de cette technologie souvent rédhibitoires pour traiter de forts débits; ce procédé est généralement utilisé pour des applications modestes (de quelques dizaines à centaines de m<sup>2</sup> [24]). Cependant, une très bonne sélectivité, notamment pour traiter des mélanges thermodynamiquement peu favorables, rend la pervaporation très efficace en complément de procédés conventionnels pour franchir les intervalles de composition où ceux-ci sont peu résolutifs.

#### ***I.4.1.2. Définition d'un procédé hybride***

Il n'existe pas de définition unique d'un procédé hybride. Selon l'application, le système et le domaine, le terme regroupera des éléments différents. La description proposée dans ce manuscrit est donc spécifique à celui-ci et n'a pas vocation à une utilisation universelle du terme.

Un procédé hybride est défini comme une combinaison d'opérations unitaires différentes qui sont interconnectées et optimisées afin de réaliser une tâche définie. Dans le cadre de l'utilisation de la pervaporation, deux types de procédés hybrides seront considérés et étudiés :

- Les procédés hybrides constitués uniquement d'opérations unitaires de séparation soit, une combinaison consécutive de plusieurs procédés permettant de réaliser une séparation qui ne pourrait pas être faite avec une seule opération unitaire. Ce sont les procédés hybrides de type S.

- Les procédés hybrides constitués d'opérations unitaires ayant des fonctions différentes, c'est-à-dire que la pervaporation est couplée à une réaction. Ce sont les procédés hybrides de type R.

L'hybridation de ces deux types de procédé hybride est envisageable : il est possible de coupler le procédé de pervaporation avec un réacteur et un procédé de séparation, comme cela sera présenté ultérieurement.

## **I.4.2. Couplage distillation/pervaporation**

### ***I.4.2.1. Généralités***

Les difficultés rencontrées par la distillation pour séparer les mélanges azéotropiques ou présentant une volatilité relative réduite sont connues et étudiées depuis longtemps. Plusieurs stratégies ont été proposées pour ce type de mélange comme la distillation extractive avec un tiers-corps ou la distillation par changement de pression ou encore l'adsorption physique sur tamis moléculaire. Cependant, ces techniques sont pour la plupart énergivores ou s'accompagnent d'une augmentation importante des CAPEX (coûts d'investissement, acronyme de Capital Expenditure) ou OPEX (coûts opérationnels, acronyme d'Operating Expenditure) ainsi que d'une pollution possible des produits (cas de distillation extractive). Dans ce cadre, l'utilisation de la pervaporation, en hybridation avec une ou plusieurs colonnes à distiller, apparaît comme une alternative permettant de dépasser les limites de ce procédé conventionnel ; la pervaporation ne traitant que la gamme de composition où la distillation est peu efficace. On parle alors de distillation assistée par pervaporation. D'après l'état de l'art des procédés hybrides impliquant la pervaporation proposé par Lipnizki et al. [83], la production d'éthanol et d'isopropanol (IPA) est le cas le plus appliqué et le plus étudié des procédés hybrides. Leur analyse des publications et brevets montre qu'il existe différentes configurations dépendant fortement du système à séparer et notamment de la composition de l'azéotrope (ou du pincement éventuel de la courbe d'équilibre liquide/vapeur), de la composition du courant d'alimentation, du type de membrane et du recyclage éventuel des différents courants.

### ***I.4.2.2. Configurations du couplage distillation/pervaporation***

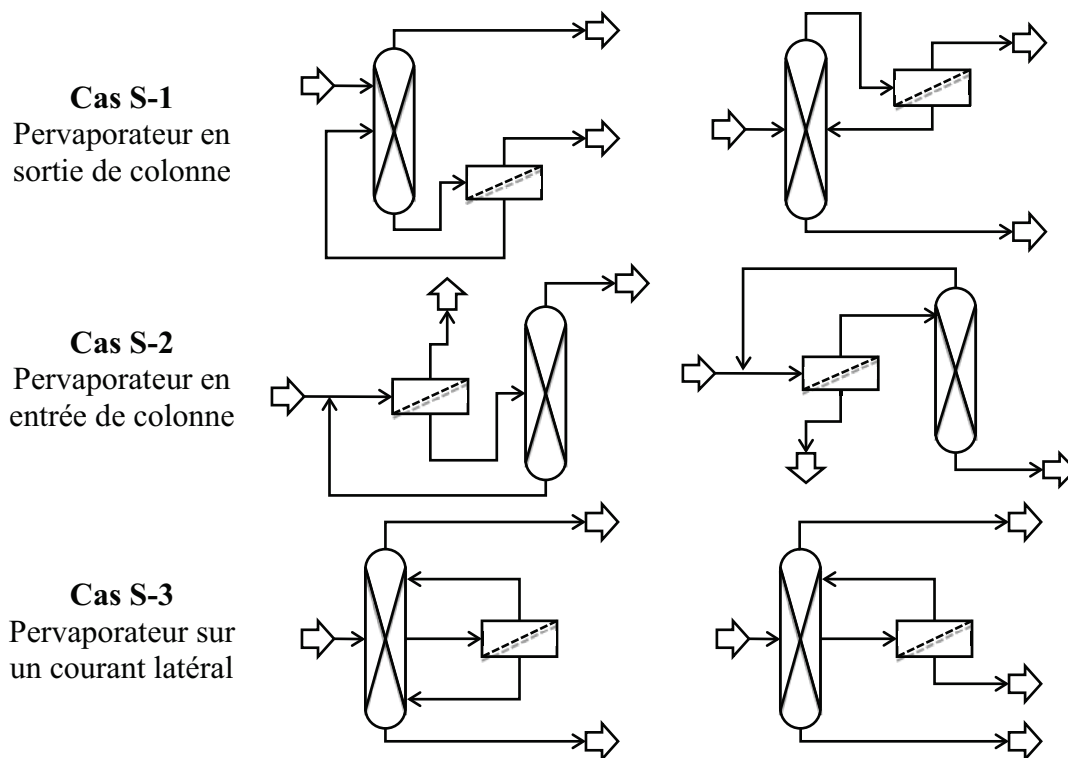
Ce type de procédés hybrides est utilisé quand les mélanges présentent des limites thermodynamiques et notamment des azéotropes. L'intérêt général du couplage est soit de diminuer le nombre de plateaux (cas de non-azéotropie), soit de ne pas utiliser un tiers corps (cas de distillation extractive) et/ou une deuxième colonne (cas distillation « pression-swing »). Lorsque l'azéotrope présente une composition proche de 50/50, il est intéressant de coupler le module de pervaporation avec deux colonnes à distiller.

Généralement, trois types de procédés hybrides sont différenciés lors d'un couplage avec une colonne à distiller :

- Cas S-1 : le module de pervaporation est placé après la distillation (en tête ou en pied), ce qui permet d'atteindre une spécification de concentration (au rétentat ou au perméat) et/ou de dépasser un azéotrope
- Cas S-2 : le module de pervaporation est placé avant la distillation, ce qui permet de dépasser un azéotrope (au rétentat ou au perméat) et/ou de préconcentrer le courant à traiter
- Cas S-3 : le module de pervaporation est placé sur un courant latéral de la colonne de distillation pour réduire le nombre de plateaux

Le choix du type de couplage dépend de la gamme de composition que la pervaporation doit traiter, du nombre de courants de sortie ainsi que des températures d'ébullition des différents constituants et éventuellement de celle de l'azéotrope. Les différents cas sont présentés sur le Tableau I-2. Les schémas proposés sont simplifiés car les courants recyclés sortant du module de pervaporation peuvent être le perméat ou le rétentat, aucun changement de pression n'est pris en compte, de même aucun échangeur de chaleur n'est considéré. Le module schématisé peut représenter en réalité une cascade de modules entre plusieurs échangeurs de chaleur.

Tableau I-2. Différents procédés hybrides regroupant une colonne et un module de pervaporation [84]



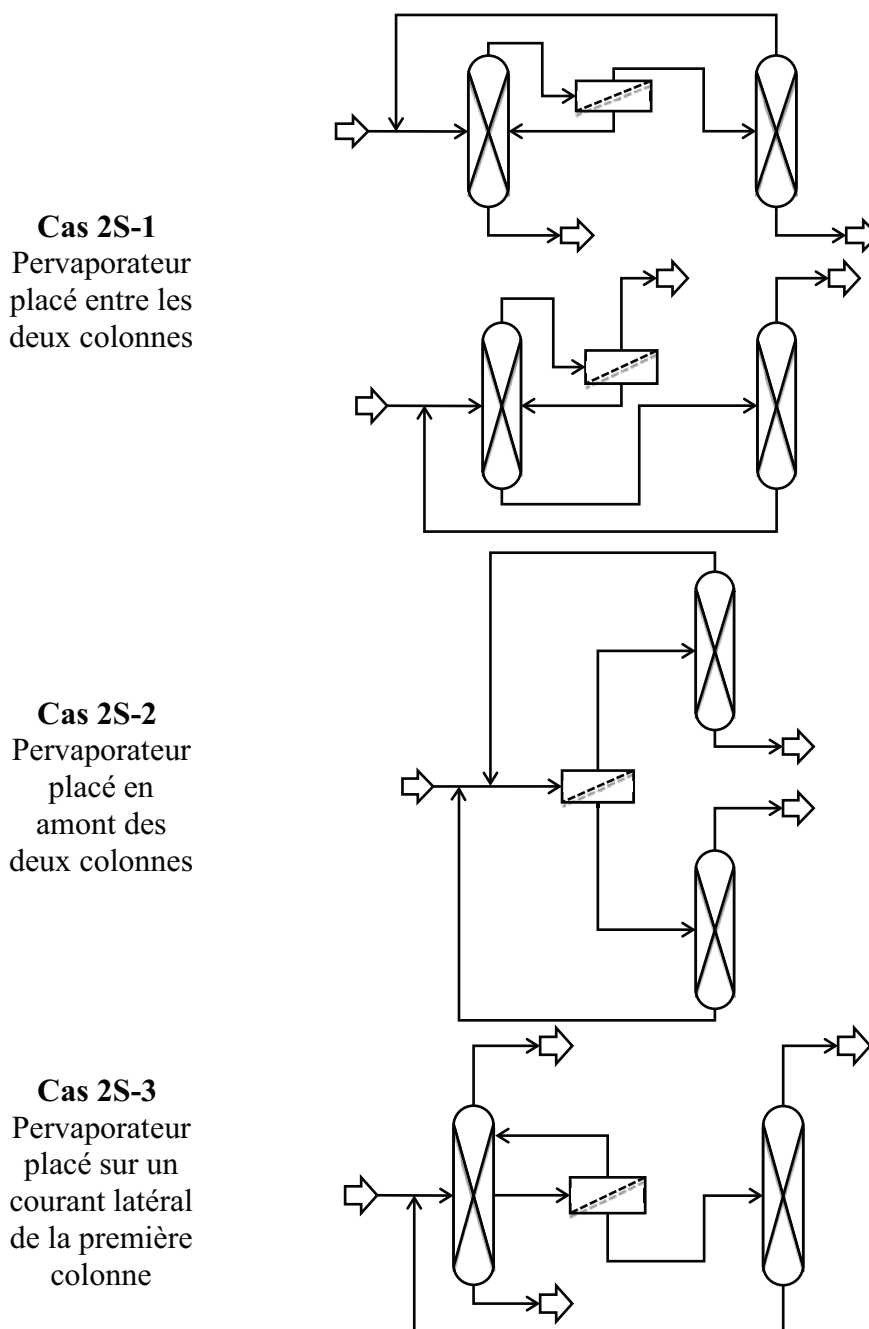
De même, il existe trois types de procédés hybrides lors d'un couplage avec deux colonnes à distiller :

- Cas 2S-1 : le module de pervaporation est placé après la première colonne (en tête ou en pied), ce qui permet de dépasser un azéotrope ; une deuxième colonne est utilisée pour atteindre les spécifications de séparation

- Cas 2S-2 : le module de pervaporation est placé en amont du procédé, ce qui permet de traiter une composition azéotrope et de passer une frontière de distillation ; deux colonnes sont utilisées par la suite pour récupérer les corps purs
- Cas 2S-3 : le module de pervaporation est placé sur un courant latéral de la première colonne de distillation afin de récupérer un constituant présent en petite quantité et pouvant former un azéotrope ; c'est un cas de mélange ternaire.

De même que pour une hybridation avec une colonne, le choix de la configuration dépend de l'objectif de séparation que doit atteindre la membrane, mais aussi des constituants et de leur température d'ébullition. Les différents cas sont présentés sur le Tableau I-3.

Tableau I-3. Procédés hybrides regroupant deux colonnes et un module de pervaporation [84]





### ***1.4.2.3. Production d'éthanol et d'IPA***

Les mélanges eau/éthanol et eau/IPA présentent, à pression atmosphérique, des azéotropes à des compositions molaires en eau de, respectivement, 0,1053 et 0,3167 [85]. La configuration la plus étudiée pour ce cas est le cas S-1 où un module de pervaporation équipé d'une membrane hydrophile est placé en tête d'une colonne à distillation permettant d'atteindre une composition proche de l'azéotrope. La membrane permet ensuite de retirer l'eau résiduelle afin d'obtenir une teneur en alcool supérieure aux azéotropes. Des études alternatives de type 2S-1 ont aussi été envisagées, toujours pour des membranes hydrophiles.

Concernant la production d'éthanol, Tusel et al. [13] proposent des systèmes à une membrane, mais aussi des configurations à deux membranes de nature différente placées en série [48]. Selon leurs auteurs, les configurations proposées permettent une diminution intéressante de la consommation énergétique du procédé et/ou un coût d'investissement moins important. L'analyse économique de chaque publication est propre aux conditions dans lesquelles elles ont été réalisées, notamment sur le coût des utilités ou l'emplacement de l'usine. Il est donc difficile de généraliser sur l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation.

Sander et al. [86] présentent l'étude d'un procédé hybride (type S1) à plus grande échelle qui, selon l'analyse économique proposée, permet une économie d'énergie d'environ 66% comparé à une distillation avec entraîneur.

Concernant la production d'IPA, à l'instar du mélange eau/éthanol, le procédé le plus étudié est le cas S-1 en utilisant un module équipé d'une membrane hydrophile en tête d'une colonne à distiller permettant d'atteindre la composition azéotrope. La membrane permet alors d'atteindre la composition souhaitée. Brüschke [87] propose un procédé hybride composé d'une colonne de distillation (qui permet d'atteindre l'azéotrope entre l'eau et l'IPA) suivie d'un module de pervaporation pour traiter un courant constitué de 50 % d'alcool et permettant d'atteindre une teneur massique finale de 99,5 %. Selon l'analyse de cet auteur, les OPEX sont réduits d'environ 25 % pour un débit de 500 kg/h et de près de 45 % pour un débit d'alimentation de 2000 kg/h par rapport à un procédé conventionnel de référence.

### ***1.4.2.4. Autres domaines d'application***

La déshydratation de solvants organiques formant un azéotrope pauvre en eau est réalisable avec le même type de procédé hybride. De même, l'utilisation de ce type de procédé couplé est possible pour traiter des mélanges non azéotropiques, lorsque la volatilité relative du mélange est faible.

### I.4.3. Couplage réaction/pervaporation

#### I.4.3.1. Généralités

Le couplage de la pervaporation avec la zone de réaction du procédé chimique constitue la deuxième classe de procédé hybride. Dans ce cas, l'intérêt est de déplacer l'équilibre réactionnel afin d'augmenter la transformation des réactifs en produits. Il existe deux types de procédé hybride en couplage réaction/pervaporation : le premier dans lequel le produit de la réaction est continuellement retiré du réacteur et le deuxième dans lequel un sous-produit de la réaction est retiré du milieu réactionnel. Industriellement, on ne trouve que des procédés hybrides de la deuxième catégorie.

Ce type de couplage est étudié dans deux cas distincts : pour les réactions d'estérification et pour la production d'alcools par fermentation (appelés alors bio-alcools). Pour les réactions d'estérification [88], la pervaporation permet de retirer l'eau (qui est un sous-produit de la réaction) du milieu réactionnel, et ainsi de dépasser l'équilibre de la réaction. Pour la production de bio-alcools [21], la pervaporation permet de retirer l'alcool ainsi que les autres composés organiques produits par fermentation, qui sont souvent des inhibiteurs de l'activité bactérienne servant à la fermentation.

#### I.4.3.2. Configurations du couplage réaction/pervaporation

Il existe deux configurations différentes pour le couplage pervaporation/réaction : soit la membrane est intégrée dans le réacteur, soit elle est placée sur une boucle externe à celui-ci. Ces deux configurations peuvent être utilisées pour des réactions continues, batch ou semi-continues. Les schémas de ces différents procédés hybrides sont présentés sur la Figure I-26. Pour des raisons de simplification, les réacteurs représentés sur cette figure sont de type RPA (Réacteur Parfaitement Agité) mais peuvent être de type piston. De même, le nombre de sorties et d'entrées est subjectif ; les lignes en pointillés caractérisent la faculté de modification au cours du temps.

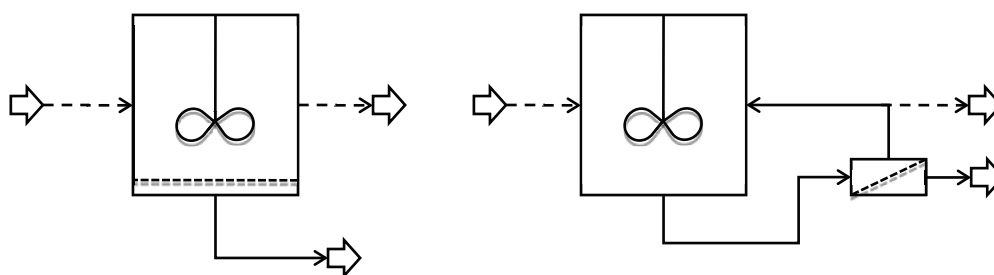


Figure I-26. Schémas de fonctionnement d'un procédé hybride pervaporation/réaction de type intégré (à gauche) et de type boucle externe (à droite)

Les procédés hybrides intégrés sont potentiellement les plus intéressants du fait de leur encombrement réduit et de leur facilité d'utilisation pour des réactions de fermentation (les sources de contamination des bactéries étant moins nombreuses). Cependant, le remplacement de la membrane est très difficile dans ce cas et éviter les phénomènes d'encrassement des membranes est une opération délicate. De plus, l'intégration des membranes à la technologie des réacteurs pistons n'est pas encore

industriellement maîtrisée. Ces différents aspects expliquent que les procédés hybrides de type boucle externe sont les plus usités [83].

L'optimisation de ce type de procédé vient du rapport aire de membrane sur volume de réacteur. C'est une variable essentielle qui permet d'évaluer l'intérêt de ce type de procédé comparé à d'autres technologies.

#### I.4.4. Autres types de couplage

##### I.4.4.1. Couplage avec une décantation

Ce type de couplage est mis en œuvre lorsqu'un mélange présente une miscibilité partielle. C'est le cas notamment pour de nombreux mélanges composés organiques avec l'eau (Butanol et alcools plus lourds, Méthyléthylcétone (MEK), Méthylisobutylcétone (MIBK), la majorité des esters ...). Cette propriété est exploitée en combinant le procédé de pervaporation équipé d'une membrane hydrophobe avec un décanteur intermédiaire ; éventuellement, un module équipé d'une membrane hydrophile peut-être utilisé pour ajuster la composition finale du composé organique. Différentes configurations sont proposées et résumées par Néel [24]. Le schéma du procédé proposé par Texaco pour la récupération de la MEK est présenté sur la Figure I-27.

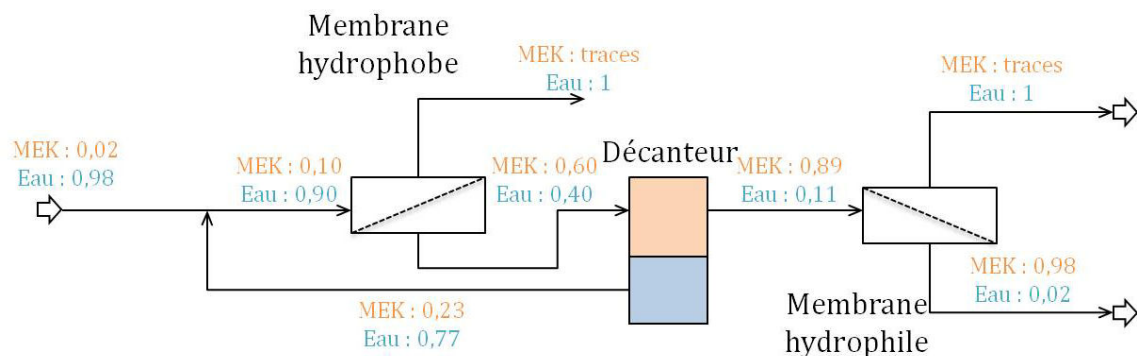


Figure I-27. Schéma de la séparation MEK/eau par un procédé hybride pervaporation/décantation

L'utilisation d'un décanteur n'est pas possible pour toutes les applications mais dès que le système le permet, cette configuration est très intéressante. Texaco n'a pas communiqué sur une éventuelle industrialisation du procédé.

##### I.4.4.2. Couplage complexe avec plusieurs opérations unitaires

Il est possible de combiner le procédé de pervaporation avec plusieurs types de procédés de séparation et/ou avec un ou plusieurs réacteurs. Ces études sont plus complexes car elles mettent en œuvre de nombreux courants ainsi que des recyclages multiples. Les premiers procédés proposés sont ceux servant à la séparation de mélanges organiques et notamment pour la séparation MTBE/Méthanol. La société Air Products brevète en 1988 [89] le procédé TRIM (Total Recovery Improvement for MTBE) proposant ainsi une solution intéressante aux problèmes de séparation

présents lors de la fabrication du MTBE. Le procédé est constitué d'un réacteur, d'une colonne de distillation ainsi que d'un module de pervaporation placé sur un courant latéral de la colonne et équipé de membrane « méthanophile » à base d'acétate de cellulose. L'utilisation de la pervaporation permet de remplacer une étape de lavage à l'eau et de distillation, nécessaire dans le procédé précédent. Le schéma de fonctionnement du procédé TRIM est présenté sur la Figure I-28.

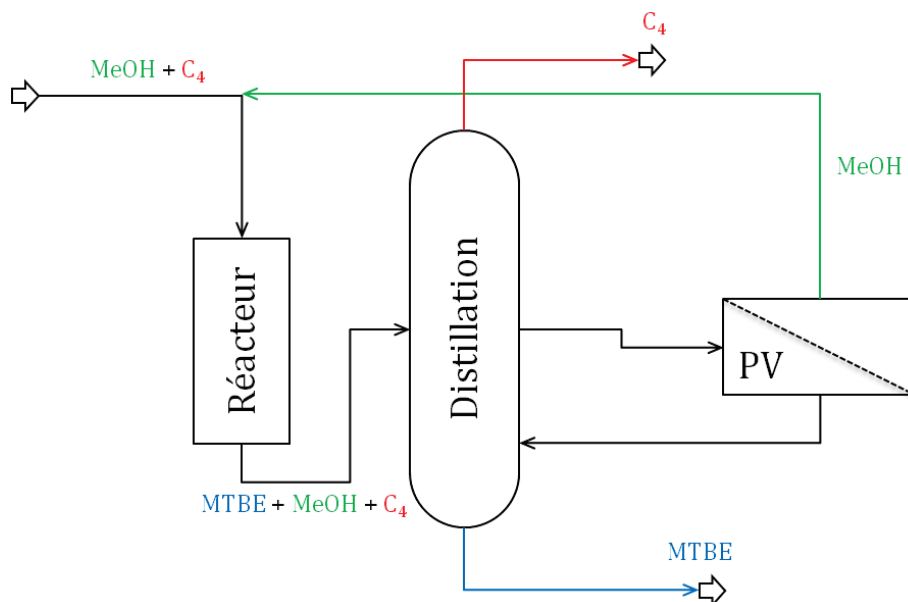


Figure I-28. Schéma de fonctionnement du procédé TRIM [89]

D'autres types de procédés mettant en jeu plus de deux opérations unitaires ont été étudiés et sont résumés par Néel [24]. La pervaporation permet souvent d'apporter une solution originale et moins complexe que les procédés conventionnels. Cependant, les performances des membranes sont la plupart du temps trop faibles pour permettre une application industrielle du procédé hybride visé.

## I.5. Conclusion intermédiaire

Les aspects théoriques de la pervaporation et de la perméation de vapeurs ont été présentés dans ce chapitre. L'historique de ces procédés a notamment montré que le développement de ces derniers est lié à celui des membranes et les différents matériaux de membranes utilisés en pervaporation ont été décrits. Actuellement, il existe commercialement trois types de membranes pour la pervaporation, organique, inorganique et hybride, qui sont disponibles sous différentes formes de modules : plans, spiralés et tubulaires. Enfin, les différentes applications industrielles, de la déshydratation des alcools à la récupération de composés organiques dans des effluents aqueux ont montré que le procédé de pervaporation peut, lorsqu'il est utilisé en couplage avec d'autres procédés (de séparation ou de réaction), apporter un gain substantiel. Deux buts différents sont généralement recherchés :

- l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés,

- le dépassement des limites thermodynamiques (azéotropes ou équilibre réactionnel).

## I.6. Objectifs de la thèse

Comme présenté dans l'introduction, la thèse s'inscrit dans un contexte de réduction des coûts opératoires pour Solvay, notamment dans les procédés de séparation mettant en jeu la distillation. L'état de l'art a montré qu'il existait différents domaines où la pervaporation pouvait s'appliquer. Cependant, une question reste au cœur de la problématique : quel est le réel intérêt technico-économique de l'utilisation de la pervaporation pour une séparation donnée ? L'objectif de la thèse est de répondre à cette question et, pour ce faire, de développer une méthodologie adaptable à la fois au sujet et au gain souhaité. En fonction des différents cas présentés au cours du chapitre I, deux sujets d'étude sont sélectionnés :

- La récupération de butanol lors de sa production par fermentation
- La déshydratation de l'acide acétique

Ces deux cas, bien que différents, sont complémentaires. En effet, le premier met en jeu un couplage réaction/pervaporation et l'objectif est d'améliorer la productivité des bactéries. Le deuxième met en jeu un couplage distillation/pervaporation et l'objectif est de diminuer la consommation énergétique d'un procédé existant. Les sujets couvrent ainsi deux domaines emblématiques de la pervaporation. Il faut noter que pour les deux cas proposés, l'utilisation du procédé de perméation de vapeurs n'est pas pertinent (cf. chapitres IV et V).

Pour le cas de la production de butanol, l'objectif est de déterminer l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation par rapport au procédé conventionnel de production de butanol par fermentation. Cette étude, présentée dans le chapitre IV, est réalisée en développant une méthodologie spécifique de récupération de données expérimentales disponibles dans la littérature. Ce choix se justifie par plusieurs arguments. Tout d'abord, d'un point de vue industriel, il est important de pouvoir évaluer une option de procédé sans mettre en œuvre une étude expérimentale. De nombreux travaux sont disponibles dans la littérature et seront utilisées comme bases de données. Ensuite, cette application est centrée sur le couplage fermentation/séparation membranaire ; or, l'étape de fermentation est un domaine particulier du génie des procédés qui nécessite un savoir faire et des équipements spécifiques qui ne correspondent pas au sujet de cette thèse.

Pour le cas de la déshydratation de l'acide acétique, l'objectif de l'étude est double : caractériser les performances de membrane nécessaires à améliorer sensiblement l'efficacité énergétique du procédé de référence (distillation) ainsi que déterminer les performances des membranes commerciales disponibles pour cette application. Une étude expérimentale du procédé de pervaporation suivie d'une étude par simulation de l'intérêt d'un procédé hybride pour la déshydratation de l'acide acétique sont développées dans le chapitre V.



## Chapitre II. Modélisation du procédé de pervaporation

*La définition d'un procédé hybride a été proposée dans le premier chapitre de ce manuscrit. La simulation des procédés hybrides est l'un des aspects fondamentaux de ce travail et les outils nécessaires à sa mise en œuvre seront abordés dans ce chapitre. Elle est fréquemment utilisée pour comparer les performances de différentes technologies et permet dans le cas présent d'estimer le potentiel d'utilisation des procédés hybrides comprenant une étape de pervaporation. Après avoir présenté les enjeux de la simulation et la modélisation des procédés, ce chapitre abordera en détail les différents modèles utilisés pour représenter le transfert de matière en pervaporation et expliquera le choix du modèle pris dans le cadre de ce travail. Cette partie ne présente pas un état de l'art exhaustif des modèles de calcul de flux transmembranaire.*

## **II.1. La simulation et la modélisation, outils fondamentaux du génie des procédés**

### **II.1.1. La simulation des procédés**

#### ***II.1.1.1. Présentation générale***

L'augmentation des performances de l'outil informatique ainsi que les progrès réalisés en mathématiques appliquées ont permis, à partir des années 1980, le fort développement des simulateurs de procédés dans l'industrie chimique, notamment dans trois domaines. Premièrement, ils permettent de résoudre, de manière rigoureuse et efficace, les équations de bilans de matière et d'énergie pour les procédés chimiques, et donc de calculer les débits et compositions des courants. Deuxièmement, ils sont utilisés pour calculer les propriétés physico-chimiques des corps purs ou des mélanges. Enfin, les simulateurs des procédés sont utilisés pour dimensionner les opérations unitaires des procédés tels que les pompes, échangeurs de chaleur et colonnes. Ils constituent ainsi des outils fondamentaux pour la Conception des Procédés Assistée par Ordinateur (CPAO).

Selon la phase d'étude du procédé, les simulateurs sont utilisés pour différents objectifs :

- Lors de la phase de conception préliminaire d'un procédé, pour vérifier la faisabilité ou l'intérêt d'une configuration particulière ainsi que pour estimer les coûts des différentes options étudiées (CAPEX et OPEX)
- Lors des différentes phases d'essai d'un procédé, pour accompagner le « scale-up » de l'échelle du laboratoire à l'échelle industrielle en passant par l'échelle pilote
- Lors de la phase de conception détaillée d'un procédé, pour dimensionner les opérations unitaires et pour optimiser les conditions opératoires
- Préalablement à la phase opératoire d'un procédé, pour former les opérateurs ainsi que pour l'aide à l'arrêt et au démarrage de l'installation
- Lors de la phase opératoire d'un procédé, pour analyser le fonctionnement d'un procédé et pour régler les problèmes de fonctionnement
- Lors de la phase d'amélioration d'un procédé existant, pour étudier les modifications à apporter sur une unité existante ou pour l'adapter à de nouvelles réglementations

#### ***II.1.1.2. Les simulateurs commerciaux***

Deux types de simulateurs se distinguent : les simulateurs « orientés modules » et « orientés équations » [90]. Dans les premiers, l'élément de base est le module qui correspond à chaque opération unitaire ; ils nécessitent un codage antérieur. Ce type de simulateurs est utilisé par la majorité des simulateurs commerciaux tels que « Aspen Plus™ », « Aspen Hysis™ », « Pro II™ » et



« ProSimPlus™ ». Ils sont pratiques et permettent de construire rapidement des schémas de procédés complexes. Cependant, les modules utilisables sont souvent limités aux bibliothèques des logiciels.

Pour les seconds, les éléments de base sont la variable et l'équation ; ce type de simulateur fonctionne comme un solveur et permet de résoudre efficacement les équations posées par leur approche globale et leur langage propre. Les logiciels les plus employés sont « Aspen Custom Modeler™ » (ACM) et « gPROMS™ ». Ce type de simulateur est peu adapté pour des schémas de procédés complexes mais permet une adaptation importante pour des opérations unitaires spécifiques. Cependant, les bibliothèques de ces logiciels sont souvent très réduites.

### II.1.1.3. La simulation des procédés hybrides

La simulation des procédés hybrides nécessite la prise en compte des connections (éventuellement croisées) entre les différentes opérations unitaires. La résolution numérique nécessaire à la simulation d'un procédé hybride et notamment la séquence de résolution des différents blocs dépendra grandement du type de procédé à simuler.

Pour mettre en évidence ce problème, un exemple de procédé, couplant pervaporation et distillation, est proposé. Deux cas sont présentés sur la Figure II-1: un cas sans recyclage pour la séparation d'un ternaire A-B-C et un cas avec recyclage pour la séparation d'un binaire A-B. Ces cas sont purement conceptuels et supposent que la membrane permette de récupérer préférentiellement le composé A.

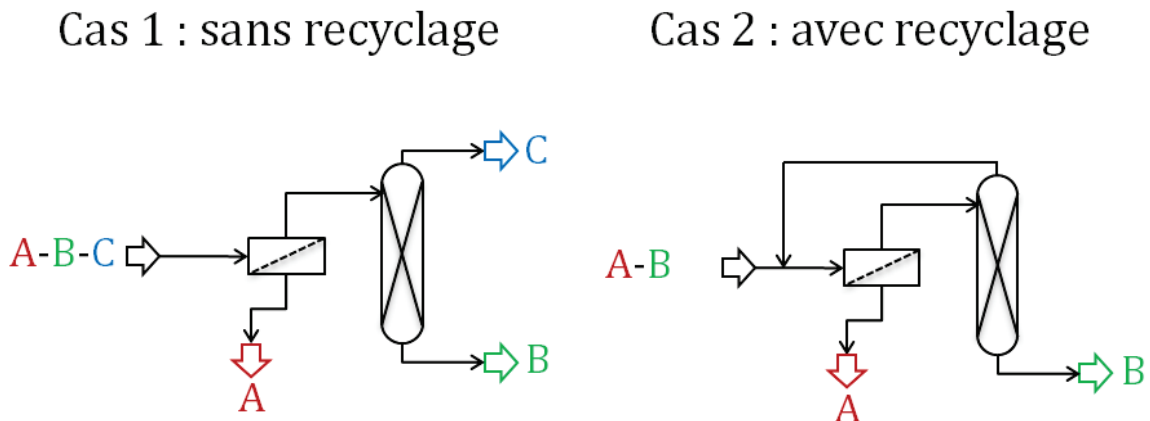


Figure II-1. Exemple de procédés hybrides avec et sans recyclage

En l'absence de recyclage (cas 1 de la Figure II-1), la simulation est facilement réalisée par appel successif des modules suivant la séquence correspondant au sens de circulation des fluides dans le procédé. Pour cet exemple, le premier bloc résolu est celui de pervaporation et le second celui de distillation.

La présence d'un courant de recyclage vers l'amont du procédé (cas 2 de la Figure II-1) implique une interdépendance de la résolution de chaque étape du procédé. Il est alors nécessaire de

mettre en œuvre des algorithmes spécifiques de calcul afin de déterminer la séquence de calcul des différents modules. Pour cet exemple, la résolution successive n'est plus possible. Elle nécessite des outils dédiés pour permettre une convergence rapide et efficace de la simulation du procédé hybride. Les simulateurs commerciaux (cf. paragraphe précédent) sont des outils dédiés et appropriés à la simulation de tels procédés. Leur utilisation est devenue commune dans les industries chimiques. Il est donc nécessaire d'utiliser les outils disponibles et propres à l'ingénierie des procédés. Dans le cadre de ce travail, le choix s'est porté sur la suite de logiciels utilisée par l'entreprise Solvay : « Aspen Custom Modeler™ » et « Aspen Plus™ ». Ce dernier permet de créer et de simuler un schéma complexe de procédé ; la représentation de la thermodynamique des équilibres y est facilement implémentée et il dispose d'un outil spécifique pour la création de modèle particulier : « Aspen Custom Modeler ».

## **II.1.2. La modélisation des procédés**

### ***II.1.2.1. Les différents types de modèles***

La qualité et l'exactitude des résultats des simulateurs nécessitent une représentation rigoureuse de chaque opération unitaire. Il existe plusieurs types de modèles mathématiques permettant de simuler chaque opération unitaire d'un procédé et répondant aux différents objectifs des simulateurs des procédés fixés précédemment. On parle alors de modélisation des procédés.

La construction d'un modèle dépend de deux éléments essentiels et reliés : l'expérience et la connaissance. Ces deux éléments sont liés car la connaissance d'un procédé dépend de la collecte et de la compréhension des données expérimentales. En génie des procédés, trois types de modèle se distinguent [91] et sont schématisés sur la Figure II-2 :

- Les modèles empiriques, aussi appelés modèles comportementaux. Ils sont construits par une approche type « boîte-noire » et sont basés uniquement sur l'étude expérimentale du phénomène. Le but est d'utiliser des équations mathématiques pour représenter des résultats expérimentaux sans se soucier de la réalité physique des équations.
- Les modèles de connaissance pure, aussi appelés théoriques. Ils utilisent les connaissances théoriques (en regroupant les connaissances obtenues sur un procédé) pour représenter les phénomènes mis en œuvre lors du procédé chimique.
- Les modèles semi-empiriques, aussi appelés modèles phénoménologiques. Ils se situent entre les deux précédents modèles et nécessitent à la fois des données expérimentales et des connaissances sur le phénomène. Ils s'appuient sur des lois physiques et utilisent des paramètres ajustables pour corriger le manque de connaissance sur certains domaines.

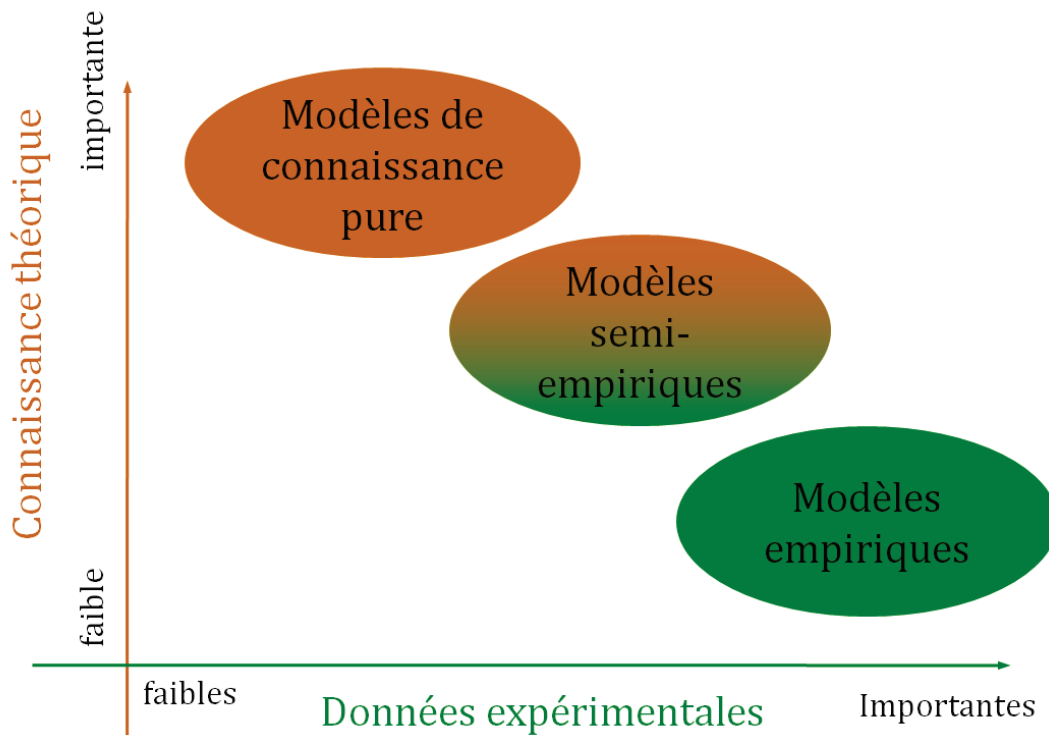


Figure II-2. Différents types de modèles utilisés en génie des procédés

Chacun de ces modèles possède des avantages, des inconvénients et des applications qui sont présentées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Avantages et inconvénients des différents modèles utilisés en génie des procédés

	<b>Modèles de connaissance pure</b>	<b>Modèles semi-empiriques</b>	<b>Modèles empiriques</b>
<b>Avantages</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Large domaine d'application</li> <li>→ Nombre de paramètres ajustables limité</li> <li>→ Nécessite très peu d'expériences</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Large domaine d'application</li> <li>→ Très bonne représentation du système dans les conditions expérimentales</li> <li>→ Mise en œuvre facile et rapide</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Très bonne représentation du système dans les conditions expérimentales</li> <li>→ Rapide à mettre en œuvre</li> </ul>
<b>Inconvénients</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Mise en place complexe et longue</li> <li>→ Nécessite une connaissance fine des phénomènes</li> <li>→ Mise en œuvre parfois difficile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Peu fiable hors des conditions expérimentales</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>→ Nécessite un nombre important de données expérimentales</li> <li>→ Pas de prédiction</li> <li>→ Peu fiable hors des conditions expérimentales</li> </ul>
<b>Applications</b>	Recherche fondamentale, Développement de procédés	Génie des procédés Design de procédés/recherche	Régression de paramètres Design de procédés orientés pratiques

### ***II.1.2.2. Critères de choix de modèle***

Le choix du modèle pour représenter une opération unitaire se fait selon plusieurs critères.

La connaissance accumulée sur le procédé sera le premier critère. En effet, la maturité du procédé est un paramètre important à prendre en compte. Pour la distillation par exemple, les connaissances accumulées au cours des dizaines d'années d'utilisation ainsi que le nombre important de systèmes différents appliqués ont permis un développement très important des modèles utilisés pour ce procédé. Il n'est ainsi plus nécessaire d'étudier expérimentalement la séparation par distillation pour de nombreux cas d'application.

L'objectif d'utilisation du modèle est le deuxième critère de choix. Ainsi, le modèle utilisé pour faire l'étude préliminaire d'une configuration de procédé ne nécessite pas autant de précision que celui utilisé pour dimensionner les équipements d'un schéma de procédé.

Enfin, le nombre de paramètres ajustables nécessaires à l'utilisation du modèle est le dernier critère. En effet, l'ajustement de ces paramètres dépend du nombre et du type d'études expérimentales qui peuvent être mises en œuvre. Ainsi, dans certains cas, si les expériences nécessaires à la détermination de paramètres ajustables ne sont pas disponibles, le modèle ne pourra pas être utilisé.

### ***II.1.2.3. La modélisation du procédé en pervaporation***

#### ***II.1.2.3.a. Contexte***

La modélisation du transfert de matière transmembranaire en pervaporation est essentielle pour la compréhension mais aussi pour l'utilisation de ce procédé autant dans le domaine académique qu'industriel. Actuellement, bien qu'une multitude de modèles aient été développés et publiés dans la littérature, aucun d'entre eux ne permet une utilisation universelle, c'est-à-dire pour toutes les membranes et tous les cas d'application. Les trois types de modèles présentés dans la *partie II.1.2* sont employés dans le domaine de la pervaporation.

#### ***II.1.2.3.b. Apport de la modélisation***

En pervaporation, l'utilisation de la modélisation est bénéfique sur plusieurs points. Tout d'abord, à l'instar d'autres procédés non conventionnels, la majorité des simulateurs ne possèdent pas de bloc « pervaporation » dans leurs bibliothèques. La modélisation est donc utilisée pour créer un module spécifique et le rajouter dans la banque de données des simulateurs.

Ensuite, elle permet d'évaluer le potentiel d'utilisation de la pervaporation dans un schéma de procédé complexe en permettant de simuler différentes configurations du procédé et en le comparant avec d'autres schémas de procédés sans avoir à mettre en place une campagne d'expérimentation.

Enfin, la modélisation du procédé de pervaporation est un outil utilisable par l'ingénieur dans son choix du matériau membranaire (organique ou inorganique) et des conditions opératoires optimales à l'utilisation de la pervaporation.

## II.2. Modélisation des membranes organiques

### II.2.1. Les différentes approches

La théorie de solution-diffusion permet de décrire le transfert de matière transmembranaire pour des matériaux polymères denses. Les membranes composites étant les plus utilisées en pervaporation, cette structure est sélectionnée dans le cas des membranes organiques. Pour rappel, les trois étapes successives sont : (1) sorption des constituants dans la couche active, (2) diffusion à travers la couche active et (3) désorption au niveau de l'interface couche active/couche support. Deux types de modèles se distinguent par leur approche de la modélisation de ces trois étapes :

- Les modèles locaux représentant chaque étape de manière différente
- Les modèles globaux représentant toutes les étapes en un seul bloc

Lipnizki et al. [92] proposent une revue des différents modèles publiés dans la littérature dans le cas de membranes organiques. Les auteurs de cette publication citent ainsi huit modèles pour caractériser la sorption, quatre pour la diffusion et neuf modèles globaux. Bien que tous les modèles proposés ne soient pas adaptés à tous les types de polymères utilisés en pervaporation, il est intéressant de noter la grande diversité et le nombre important de modèles disponibles. Cependant, dans un souci d'application générique, seuls les modèles applicables à tous les types de polymère (caoutchouteux, cristallins, semi-cristallins et réticulés) ainsi qu'à des mélanges (pas de cas d'un seul constituant) seront développés.

Les modèles exposés seront principalement les modèles globaux basés sur la théorie de solution-diffusion, mais aussi ceux reposant sur l'utilisation de la simulation moléculaire et les modèles empiriques de type boîte noire. Concernant la théorie de solution-diffusion, une attention particulière sera apportée aux approches basées sur la diffusion de Fick et de Maxwell-Stefan.

### II.2.2. Le mécanisme de solution-diffusion

#### II.2.2.1. Présentation du mécanisme

Comme le décrit Paul [54], le mécanisme de solution-diffusion représente le transport de matière de gaz, liquides et vapeurs à travers des membranes non-poreuses. Wijmans et Baker ont publié un état de l'art de la théorie de solution-diffusion [93]. Ce mécanisme est applicable à différents procédés de séparation par membrane tels que la dialyse, l'osmose inverse, la perméation gazeuse et la pervaporation.

Le fondement de ce mécanisme est la proportionnalité entre le flux transmembranaire et le gradient de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Le flux molaire, noté  $J_{m_i}$ , du composé  $i$  est décrit par l'équation (II-1) :

$$Jm_i = -L_i(T, x) \frac{d\mu_i}{dz} \quad (\text{II-1})$$

Où  $d\mu_i/dz$  correspond au gradient de potentiel chimique du composé  $i$  sur l'axe  $z$ , transversal à la membrane et  $L_i$  à un coefficient de proportionnalité pouvant varier en fonction de la température et de la composition du système.

Plusieurs hypothèses ont été faites lors de l'écriture de ce modèle. Premièrement, les fluides en contact de part et d'autre de la membrane sont considérés en équilibre avec l'interface de la membrane, ce qui implique la continuité du gradient de potentiel chimique d'un côté à l'autre de la membrane. Deuxièmement, les vitesses de sorption et de désorption sont supposées plus rapides que la vitesse de diffusion à travers la membrane. Troisièmement, la pression est considérée constante à l'intérieur de la couche active de la membrane. Cela implique que le gradient de potentiel chimique à l'intérieur de cette couche peut être exprimé en termes de gradient d'activité chimique. Enfin, le transfert de matière est supposé entièrement diffusif, c'est-à-dire absence de convection, et unidirectionnel en direction de  $z$  sur la Figure II-3 (dans le sens orthogonal à la surface de la membrane).

### II.2.2.2. Profils dans la membrane

Les précédentes hypothèses permettent d'établir les profils du potentiel chimique, de la pression, de la fraction molaire et de l'activité ( $a_i$ ) d'un constituant  $i$  en fonction de l'épaisseur de la couche active d'une membrane organique ; des exemples de profils sont schématisés sur la Figure II-3.

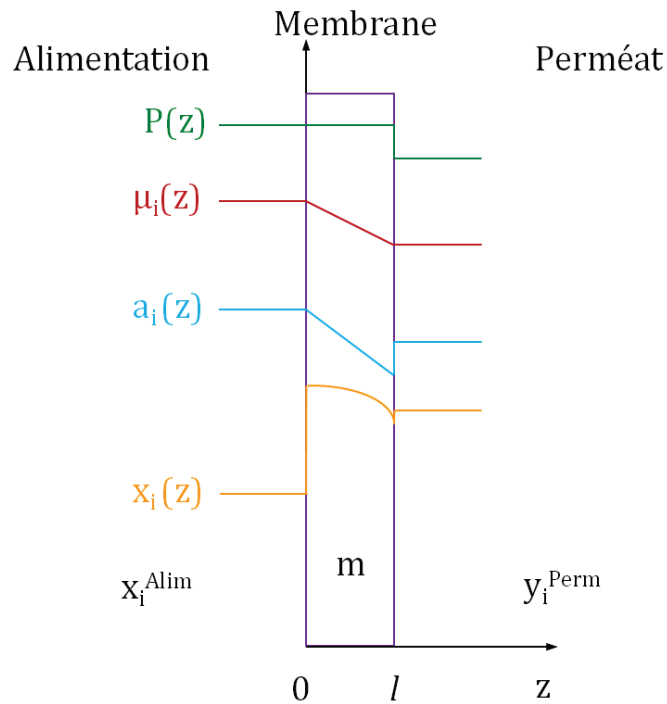


Figure II-3. Exemples de profils de la pression, du potentiel chimique, de l'activité et de la fraction molaire à travers la couche active suivant la théorie de solution-diffusion

## II.2.3. L'approche de Fick

### II.2.3.1. Différentes expressions de la loi de Fick

La loi de Fick est souvent utilisée pour modéliser le transport de matière par diffusion. En négligeant le flux de convection, cette loi permet de représenter le flux molaire transmembranaire à travers la couche active d'une membrane dense organique comme présenté dans l'équation (II-2) :

$$Jm_i(z) = -D_i(z) \frac{dc_i}{dz} \quad (\text{II-2})$$

Où  $D_i$  représente le coefficient de diffusion de matière du constituant  $i$  dans la membrane et  $c_i$  la concentration molaire du constituant  $i$ .

Dans le cas de mélanges de liquides, les coefficients de diffusion dépendent souvent de la composition du mélange ; cette variation s'explique par l'écart à l'idéalité thermodynamique [94]. Un nouveau coefficient de diffusion (appelé parfois coefficient de diffusion thermodynamique), noté  $\mathfrak{D}_i$ , est utilisé pour établir un lien de proportionnalité entre le flux molaire et le potentiel chimique. L'équation (II-2) devient alors :

$$Jm_i(z) = -\frac{\mathfrak{D}_i(z)c_i(z)}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad (\text{II-3})$$

Où  $c_i(z)$  représente la concentration du constituant  $i$  à la position  $z$ . L'équation (II-3) est parfois appelée loi de Fick généralisée [94].

### II.2.3.2. Du potentiel chimique à l'activité

En l'absence de champ électrique, le potentiel chimique du constituant  $i$  peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\mu(z)_i = \mu_i^{Ref} + RT \ln(a_i(z)) + \int_{P^{Ref}}^{P(z)} v_i dP + \int_{T^{Ref}}^{T(z)} S_i dT \quad (\text{II-4})$$

Où  $\mu_i^{Ref}$  est le potentiel chimique du constituant pur  $i$  à la pression et température de référence,  $v_i$  est le volume molaire du constituant  $i$ ,  $a_i$  l'activité chimique de  $i$  et  $S_i$  l'entropie du constituant  $i$ .

En considérant le gradient de température transmembranaire (selon l'axe  $z$ ) négligeable [95], l'équation (II-4) peut être intégrée à l'équation (II-3) :

$$Jm_i(z) = -\frac{\mathfrak{D}_i(z)c_i(z)}{RT} \left( RT \frac{d \ln(a_i(z))}{dz} + \frac{v_i dP}{dz} \right) \quad (\text{II-5})$$

Sachant que le gradient de pression est négligeable au niveau de la couche active de la membrane (cf. *Figure II-3*), l'équation (II-5) devient :

$$Jm_i(z) = -\frac{\mathfrak{D}_i(z)c_i(z)}{RT} \left( RT \frac{d \ln(a_i(z))}{dz} \right) \quad (\text{II-6})$$

En dérivant le second terme de l'équation (II-5) par rapport à  $z$ , l'expression devient :

$$Jm_i(z) = -D_i(z)c_i(z) \left( \frac{d}{dz} \frac{a_i(z)}{a_i(z)} \right) \quad (\text{II-7})$$

En supposant, comme le montre la Figure II-3, que la variation de l'activité de  $i$  dans la membrane est linéaire par rapport à  $z$ , la dérivée de  $a_i(z)$  est définie par la pente de cette fonction. Cette hypothèse a été proposée par Lipnizki et al. [96]. On obtient alors :

$$Jm_i = -\frac{D_i(z)c_i(z)}{\bar{a}_i^m} \frac{\Delta a_i^m}{\Delta z} \quad (\text{II-8})$$

Où  $\bar{a}_i^m$  représente l'activité moyenne du constituant  $i$  dans la membrane et l'indice  $m$  se réfère à la membrane. L'hypothèse d'évolution linéaire de l'activité dans la membrane est une hypothèse forte car il est impossible de la déterminer expérimentalement. Cependant, cette hypothèse est prise par différents auteurs [96] et [93].

En intégrant la relation (II-8) sur l'épaisseur de la couche active de la membrane, notée  $l$ , on obtient :

$$Jm_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{\bar{a}_i^m} \frac{1}{l} (a_i^{m,0} - a_i^{m,l}) \quad (\text{II-9})$$

L'équation (II-9) permet de calculer le flux transmembranaire d'un constituant  $i$ . Cependant, la notion d'activité dans la membrane est une notion théorique et difficilement mesurable expérimentalement. Il est donc nécessaire de relier cette activité dans la membrane à l'activité dans les courants d'alimentation et du perméat, facilement calculable et mesurable.

### II.2.3.3. Détermination du flux transmembranaire

L'hypothèse principale de la théorie de solution diffusion réside dans la continuité du potentiel chimique, comme le montre la Figure II-3. Ainsi, à l'interface alimentation/membrane ( $z=0$ ) et à l'interface membrane/perméat ( $z=l$ ), les égalités suivantes sont vérifiées :

$$\mu_i^{Alim,0} = \mu_i^{m,0} \quad (\text{II-10})$$

$$\mu_i^{m,l} = \mu_i^{Perm,l} \quad (\text{II-11})$$

Où  $m$  se réfère à la membrane. Le potentiel chimique du constituant  $i$  est donné par les expressions suivantes :

$$\mu_i^{Alim,0} = \mu_i^{Ref} + RT \ln(a_i^{Alim,0}(z)) + \int_{p^{Ref}}^{p^{Alim}} v_i^{Alim} dP \quad (\text{II-12})$$

$$\mu_i^{m,0} = \mu_i^{Ref} + RT \ln(a_i^{m,0}(z)) + \int_{p^{Ref}}^{p^m} v_i^m dP \quad (\text{II-13})$$

$$\mu_i^{Perm,l} = \mu_i^{Ref} + RT \ln(a_i^{Perm,l}(z)) + \int_{p^{Ref}}^{p^{Perm}} v_i^{Perm} dP \quad (\text{II-14})$$



$$\mu_i^{m,l} = \mu_i^{Ref} + RT \ln(a_i^{m,l}(z)) + \int_{P^{Ref}}^{P^m} v_i^m dP \quad (II-15)$$

Si l'on prend la pression de vapeur saturante comme pression de référence (hypothèse commune dans le domaine de la séparation membranaire [50]), l'égalité (II-10) peut être réarrangée :

$$\begin{aligned} RT \ln(a_i^{m,0}(z)) + \int_{P_i^{sat}}^{P^m} v_i^m dP \\ = RT \ln(a_i^{Alim,0}(z)) + \int_{P_i^{sat}}^{P^{Alim}} v_i^{Alim} dP \end{aligned} \quad (II-16)$$

En supposant que la pression à l'intérieur de la membrane est constante et égale à la pression du courant d'alimentation ( $P^m = P^{Alim}$ ), l'activité du constituant  $i$  à l'alimentation est égale à son activité dans la membrane, à la coordonnée  $z=0$  :

$$a_i^{m,0} = a_i^{Alim,0} \quad (II-17)$$

De même, l'égalité (II-11) des potentiels chimiques à la coordonnée  $z=l$  conduit à :

$$\begin{aligned} RT \ln(a_i^{m,l}(z)) + \int_{P_i^{sat}}^{P^m} v_i^m dP \\ = RT \ln(a_i^{Perm,l}(z)) + \int_{P_i^{sat}}^{P^{Perm}} v_i^{Perm} dP \end{aligned} \quad (II-18)$$

Deux hypothèses sont prises ici : le volume molaire est constant dans la membrane et la théorie des gaz parfaits est appliquée au perméat car la pression est faible. Les deux intégrales de l'équation (II-18) peuvent donc être développées :

$$\int_{P_i^{sat}}^{P^m} v_i^m dP = -v_i^m (P^m - P_i^{sat}) \quad (II-19)$$

$$\int_{P_i^{sat}}^{P^{Perm}} v_i^{Perm} dP = \int_{P_i^{sat}}^{P^{Perm}} RT \frac{dP}{P} = RT (\ln(P^{Perm}) - \ln(P_i^{sat})) \quad (II-20)$$

En remplaçant les expressions des intégrales (II-19) et (II-20) dans l'équation (II-18), on obtient :

$$\begin{aligned} RT \ln(a_i^{m,l}(z)) - v_i^m (P^m - P_i^{sat}) \\ = RT \ln(a_i^{Perm,l}(z)) + RT (\ln(P^{Perm}) - \ln(P_i^{sat})) \end{aligned} \quad (II-21)$$

Et donc :

$$a_i^{m,l}(z) \times \exp\left(-\frac{v_i^m (P^m - P_i^{sat})}{RT}\right) = a_i^{Perm,l}(z) \times \frac{P^{Perm}}{P_i^{sat}} \quad (II-22)$$

Le terme exponentiel est appelé facteur de correction de Poynting [26] et peut être considéré comme négligeable. On obtient alors :

$$a_i^{m,l} = a_i^{Perm,l} \times \frac{P^{Perm}}{P_i^{sat}} \quad (II-23)$$

Les expressions des activités à l'alimentation et au perméat permettent de réécrire l'équation (II-9) :

$$Jm_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{a_i^m} \frac{1}{l} \left( a_i^{Alim,0} - a_i^{Perm,l} \times \frac{P^{Perm}}{P_i^{sat}} \right) \quad (II-24)$$

En factorisant par la pression de vapeur saturante, on obtient alors :

$$Jm_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{a_i^m P_i^{sat}} \frac{1}{l} (a_i^{Alim,0} P_i^{sat} - a_i^{Perm,l} P^{Perm}) \quad (II-25)$$

Dans l'équation (II-25), apparaissent les pressions partielles du constituant  $i$  au perméat et à l'alimentation, notées respectivement  $p_i^{Perm}$  et  $p_i^{Alim}$ , définies dans les équations suivantes :

$$p_i^{Perm} = a_i^{Perm,l} P^{Perm} \quad (II-26)$$

$$p_i^{Alim} = a_i^{Alim,0} P_i^{sat} \quad (II-27)$$

L'intégration des équations (II-26) et (II-27) dans l'équation (II-25) permet d'obtenir l'équation suivante :

$$Jm_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{a_i^m P_i^{sat}} \frac{1}{l} (p_i^{Alim} - p_i^{Perm}) \quad (II-28)$$

En supposant que la fugacité en phase gazeuse soit proche de 1, l'équation (II-28) peut être exprimée en fonction des fractions molaires à l'alimentation (notée  $x_i$ ), au perméat (notée  $y_i$ ) et des coefficients d'activités en phase liquide (notés  $\gamma_i$ ) :

$$Jm_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{a_i^m P_i^{sat}} \frac{1}{l} (x_i^{Alim} \gamma_i^{Alim} P_i^{sat} - y_i^{Perm} P^{Perm}) \quad (II-29)$$

Bien que la démarche d'obtention de l'équation (II-29) soit différente dans ce travail de celle présentée par Wijmans et al. [93], Paul [54] ou Lee [95], la forme de cette équation est très proche de celle obtenue par les auteurs cités. Elle représente bien la forme « classique » de flux transmembranaire découlant de la théorie de solution-diffusion.

#### II.2.3.4. Les limites de l'expression du flux transmembranaire

L'équation (II-28) représente l'expression classique du flux transmembranaire en pervaporation avec des membranes organiques [92], [97], [98] et [82]. A partir de cette définition, de nombreuses variantes ont été proposées dans la littérature pour prendre en compte différents phénomènes présents en pervaporation. Cependant, la démarche suivie pour arriver à cette expression présente différents éléments pouvant être sujets à polémique. En effet, la modélisation de la diffusion de plusieurs constituants dans la membrane est plus complexe du fait des couplages potentiels qui peuvent se produire. La loi de Fick généralisée telle qu'elle est formalisée dans l'équation (II-3) néglige les termes d'interactions entre les différents constituants dans la membrane [94]. De plus, il est

difficile de déterminer expérimentalement les profils des termes  $D_i$ ,  $c_i$  et  $a_i$  de manière indépendante [96]. Cependant, bien que le raisonnement physique présente certaines limitations, un nombre important d'auteurs utilisent cette relation pour représenter le flux transmembranaire. La prise en compte des différents phénomènes de la pervaporation a été proposée en ajoutant des paramètres phénoménologiques. La partie suivante propose les variantes les plus étudiées dans la littérature.

### II.2.3.5. Les différentes variantes de l'expression du flux

#### II.2.3.5.a. Utilisation et définition de la perméabilité

Pour s'affranchir des difficultés de mesure indépendantes des termes  $D_i$ ,  $c_i$  et  $a_i$ , la perméabilité, notée  $\wp$ , est introduite et regroupe le coefficient de diffusion, la concentration molaire et l'activité dans la membrane [92] :

$$\wp_i = \frac{D_i(z)c_i(z)}{a_i^m P_i^{sat}} \quad (\text{II-30})$$

On peut noter que la démarche suivie pour obtenir la perméabilité ne permet pas de faire apparaître de terme explicite de sorption, contrairement à celles proposées par Wijmans et al. [93] et Lee [95]. Cependant, dans leurs études, les auteurs se réfèrent au gradient de concentration molaire dans la membrane, alors que c'est celui de l'activité chimique qui est utilisé dans ce manuscrit.

L'analyse dimensionnelle de l'équation (II-30) permet de définir l'unité de la perméabilité :

$$[\wp_i] = \frac{[L]^2 [T]^{-1} \cdot [N]^1 [L]^{-3}}{[P]^1} = \text{mol}/(\text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}) \quad (\text{II-31})$$

Où [L] correspond à une unité de longueur, [T] une unité de temps, [N] une unité de quantité molaire et [P] une unité de pression. L'expression du flux transmembranaire devient ainsi :

$$J_{m_i} = \frac{\wp_i}{l} (x_i^{Alim} \gamma_i^{Alim} P_i^{sat} - y_i^{Perm} p_i^{Perm}) \quad (\text{II-32})$$

La perméabilité dépend de la température et de la composition du courant d'alimentation. En effet, à l'instar de la perméation gazeuse, les coefficients de sorption et de diffusion sont regroupés dans le terme de perméabilité, ce qui explique la dépendance de ce paramètre aux conditions opératoires.

#### II.2.3.5.b. Utilisation de la perméance

L'une des difficultés dans l'étude expérimentale de la pervaporation est la détermination de l'épaisseur de la membrane. En effet, pour les membranes autosupportées, il est souvent difficile d'obtenir une épaisseur homogène sur l'ensemble de l'échantillon. Le calcul de l'épaisseur de la membrane à l'aide du Microscope Electronique à Balayage (MEB) est souvent peu pratique car il nécessite un nombre important de tests d'échantillons. La mesure d'épaisseur est aussi un problème pour les membranes composites multicouches car selon la technologie utilisée pour assembler les différentes couches, une partie de la couche active peut rentrer dans les pores du support. Ce

phénomène rend difficile l'évaluation de l'interface entre les couches. De même, si l'on décolle les différentes couches, il est difficile de mesurer l'épaisseur de la couche active avec précision.

Afin de résoudre ce problème, certains auteurs proposent d'utiliser la perméance, notée  $Q$ , représentant la perméabilité divisée par l'épaisseur effective de la membrane [82], [99], [23], [100], [101] et [102]. La perméance est définie par l'équation suivante (II-33) :

$$Q_i = \frac{\rho_i}{l} \quad (II-33)$$

A l'instar de la perméabilité, la perméance peut varier avec la température et la composition de l'alimentation. L'utilisation de ce paramètre est pratique car il permet de comparer des membranes d'épaisseurs différentes en normalisant le transfert de matière transmembranaire par l'épaisseur. Le flux transmembranaire est alors calculé par l'équation suivante :

$$Jm_i = Q_i(x_i^{Alim}\gamma_i^{Alim}p_i^{sat} - y_i^{Perm}p_i^{Perm}) \quad (II-34)$$

#### II.2.3.5.c. Prise en compte de l'effet de la température

En pervaporation, la température influence grandement le flux en agissant à la fois sur la sorption et sur la diffusion. Les effets de la température peuvent être contraires : il est admis qu'une augmentation de la température aura un effet positif sur la diffusion et plutôt négatif ou positif sur la sorption. Cependant, en pervaporation, la température a un effet globalement positif sur l'ensemble du phénomène [24]. La prise en compte de ce facteur se fait à l'aide d'une loi d'Arrhenius, soit sur la perméabilité [92] et [39], soit directement sur la perméance [103], soit sur le flux transmembranaire [102] et [104]. Un exemple de la loi d'Arrhenius est présenté sur l'équation (II-35) ; cette formule permet de calculer la perméance du constituant  $i$  à une température  $T$ , connaissant son énergie d'activation  $Ea_i$  et la perméance à une température de référence  $T_{ref}$  :

$$Q_i(T) = Q_i(T_{ref}) \times \exp\left(\frac{Ea_i}{R}\left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (II-35)$$

#### II.2.3.5.d. Prise en compte de l'effet des couplages de flux

L'utilisation de membrane organique en pervaporation s'accompagne fréquemment d'un couplage des flux transmembranaires [56]. Dans ces circonstances, le flux transmembranaire d'un constituant dépend de la présence d'autres composés. C'est en particulier le cas lorsque l'un des constituants, ayant une forte affinité avec la membrane, facilite l'entraînement du composé le moins perméable.

Ce phénomène peut être pris en compte en utilisant une loi phénoménologique sur le coefficient de diffusion. Initialement proposée par Long en 1965 [105], certains auteurs [106], [104], [107] utilisent une dépendance exponentielle du coefficient de diffusion d'un constituant à sa fraction molaire ou à sa fraction volumique, notée  $\phi_i$ , dans la membrane. Le coefficient de cette relation est

souvent nommé taux de plastification et est noté  $\tau$ . La loi de Long est présentée dans l'équation (II-36).

$$D_i = D_{i,0} \exp(\tau \phi_i^m) \quad (\text{II-36})$$

D'autres relations ont été proposées pour prendre en compte le phénomène d'interdépendance des flux. Greenlaw [108] utilise en 1977 une dépendance du coefficient de diffusion aux fractions molaires des deux constituants de l'alimentation dans le cas d'une pervaporation d'un mélange binaire. La relation est présentée dans l'équation suivante :

$$D_i = B_i (c_i + B_{ij} c_j) \quad (\text{II-37})$$

Où  $B_i$  et  $B_{ij}$  sont des coefficients de proportionnalité de la loi de Greenlaw.

Une autre relation empirique a été proposée par Mulder [109] en 1984, dans laquelle la diffusion d'un constituant dans un matériau polymère dépend de la fraction de tous les autres composés dans la membrane par une relation exponentielle. Cette relation a été utilisée par différents auteurs [110], [111] et est présentée dans l'équation (II-38).

$$D_i = D_{i,0} \exp(\tau_{ii} w_i^m + \tau_{ij} w_j^m) \quad (\text{II-38})$$

Enfin, certains auteurs proposent d'utiliser des paramètres empiriques, analogues au taux de plastification, pour calculer directement la perméance en fonction de la composition du courant d'alimentation. Sanz et al. [102] proposent une évolution exponentielle de la perméance en fonction de la composition dans l'alimentation du composé ayant le plus d'affinité avec la membrane (dans ce cas l'eau). La forme de la dépendance de la perméance proposée par ces auteurs est présentée dans l'équation (II-39).

$$Q_i = Q_{i,0} \exp(\tau x_{eau}^{Alim}) \quad (\text{II-39})$$

D'autres types de lois empiriques ont été proposées [92]. Elles peuvent être utilisées pour remplacer le coefficient de diffusion de l'équation (II-2). Cependant, l'intégration de ce type de relation n'est pas théoriquement rigoureuse sur le plan purement physique. En effet, il est difficile d'établir de manière formelle la relation entre la composition du courant d'alimentation et la fraction molaire ou volumique du constituant dans la membrane. Cette relation dépend de la nature du polymère et notamment de son taux de réticulation, de sa phase (amorphe ou cristallin).

### **II.2.3.6. Intérêts et limites de l'approche de Fick**

#### *II.2.3.6.a. Intérêts*

L'utilisation de l'approche de Fick pour modéliser le transfert de matière à travers la membrane en pervaporation permet d'obtenir des relations simples et facilement reliées aux paramètres opératoires du procédé. De même, les équations obtenues peuvent être adaptées au système employé. Ainsi, comme il a été présenté, il existe différentes expressions du coefficient de diffusion à travers les matériaux organiques qui peuvent être ajustées et utilisées en pervaporation.

De plus, la simplicité mathématique des lois de calcul de flux permet au modèle créé d'être robuste, applicable pour tous les types de matériaux organiques et offre une détermination facile des paramètres ajustables.

#### *II.2.3.6.b. Limites*

Il existe cependant différentes limites à l'approche de Fick. Tout d'abord, le concept de perméabilité peut conduire à des incohérences dans l'expression du flux [112] lorsque ce paramètre est variable dans la membrane. L'utilisation de lois empiriques et leur intégration dans l'expression du calcul du flux transmembranaire sont des sources d'incohérences mathématiques et physiques. Il est possible de limiter celles-ci en utilisant une loi de sorption lors de l'intégration de la loi de Fick [113]. Néanmoins, la grande diversité des matériaux des membranes (couche active) a pour effet une grande diversité des lois de sorption utilisables [92]. Or, le type de matériau n'est pas toujours connu et peut-être très complexe, ce qui oblige à mettre en œuvre des expériences de sorption spécifiques, délicates à réaliser avec des membranes composites et commerciales.

### **II.2.4. L'approche de Maxwell-Stefan**

#### ***II.2.4.1. La théorie de Maxwell-Stefan***

Une alternative intéressante à l'approche de Fick est celle proposée par Maxwell-Stefan [114], [115] qui considère que la force de diffusion d'une espèce est compensée, à l'équilibre, par la somme des forces de friction avec chacune des autres espèces. La force de friction entre deux espèces est proportionnelle à leur différence de vitesse et à leurs quantités respectives.

La traduction mathématique de cette approche est proposée dans l'équation (II-40).

$$x_i \frac{\nabla \mu_i}{RT} = \sum_{j=1}^{n+1} \frac{x_i x_j (u_j - u_i)}{\check{D}_{ij}^x} \quad (\text{II-40})$$

Où  $u_i$  est la vitesse moyenne de  $i$  dans un référentiel choisi,  $n$  représente le nombre d'espèces présentes et  $\check{D}_{ij}^x$  la diffusivité (ou coefficient de diffusion) de Maxwell-Stefan du binaire de  $i$  dans  $i$  et  $j$ . Conventionnellement, le référentiel choisi est l'un des constituants du système (appelé aussi référentiel de Hittorff [92]).

Dans le cas de mélanges gazeux, ces diffusivités sont constantes, symétriques et calculables par la théorie de Chapman-Enskog [94]. L'utilisation de ce modèle a montré de très bons résultats pour représenter le phénomène de diffusion inverse dans des mélanges de gaz ternaires, en utilisant des coefficients de diffusion indépendants de la concentration.

### II.2.4.2. Application à la pervaporation

L'application de cette approche à la pervaporation a été proposée par différents auteurs [36], [116]. Selon eux, la force de ce modèle est de pouvoir représenter les phénomènes de couplage, notamment lorsque plusieurs constituants sont présents dans la membrane.

Lorsque ce modèle est utilisé pour représenter le transfert de matière à travers une membrane dense, il est souvent intéressant d'utiliser les fractions volumiques à la place des fractions molaires dans l'équation (II-40). L'application de ce modèle pour la séparation d'un mélange binaire (constituants  $i$  et  $j$ ) dans un polymère nécessite donc le calcul de la fraction volumique dans le polymère. Cette transformation est possible à l'aide des relations (II-41) et (II-42) [117].

$$\frac{d \ln \phi_i}{dz} = \phi_i \frac{u_j - u_i}{\bar{D}_{ij}} - \phi_m \frac{u_i}{\bar{D}_{mi}} \quad (\text{II-41})$$

Où  $\bar{D}_{ij}$  représente le coefficient de diffusion effectif de  $i$  dans  $j$ ,  $\bar{D}_{mi}$  représente le coefficient de diffusion effectif de  $i$  dans la membrane. Par hypothèse, la vitesse moyenne de déplacement de la membrane ( $u_m$ ) est considérée comme nulle. Les coefficients de diffusion effectifs sont dépendants de l'activité de chaque constituant :

$$\bar{D}_{ij} = \check{D}_{ij} \frac{d \ln a_i}{d \ln \phi_i} \quad (\text{II-42})$$

L'intégration de l'équation conduit à l'équation (II-43).

$$J_i = \frac{\bar{D}_{iM}}{\phi_m} \left( \frac{\phi_i \bar{D}_{jM} + \phi_m \bar{D}_{ij}}{\phi_m \bar{D}_{ij} + \phi_i \bar{D}_{jM} + \phi_j \bar{D}_{iM}} \right) \frac{dc_i}{dz} + \frac{\bar{D}_{iM}}{\phi_m} \left( \frac{\phi_i \bar{D}_{jM}}{\phi_m \bar{D}_{ij} + \phi_i \bar{D}_{jM} + \phi_j \bar{D}_{iM}} \right) \frac{dc_j}{dz} \quad (\text{II-43})$$

Les fractions volumiques dans la membrane sont déterminées classiquement par le modèle UNIQUAC [118].

### II.2.4.3. Intérêts et limites d'utilisation du modèle

#### II.2.4.3.a. Intérêts

L'intérêt principal de l'utilisation de l'approche de Maxwell-Stefan réside dans sa capacité à prendre en compte les effets de couplage. Ce phénomène est modélisé à l'aide des coefficients  $\bar{D}_{ij}$  dans l'équation (II-43). De plus, ce modèle permet de prendre en compte des effets de sorption non idéale. Selon leurs défenseurs, cette approche permet de modéliser le procédé de pervaporation, même dans des systèmes complexes présentant notamment des phénomènes de couplage de flux. Les paramètres des lois de calcul du flux ont tous une signification physique et il n'est théoriquement pas nécessaire d'intégrer des lois empiriques pour les obtenir.

### II.2.4.3.b. Limites

Pour décrire la diffusion de constituants dans les milieux condensés, les auteurs utilisant l'approche de Maxwell-Stefan [116] et [117], se servent de l'équation (II-40). Cependant, dans un mélange liquide, on constate expérimentalement que les coefficients de diffusion binaires  $\check{D}_{ik}^x$  ne sont pas constants comme dans le cas de mélanges gazeux : ils varient avec la composition du milieu [94]. Cette observation s'explique en reconsidérant l'une des hypothèses de la théorie de Maxwell-Stefan : l'interaction entre les molécules ne dépend pas de l'environnement. Cette hypothèse est vérifiée dans le cas de gaz sous faible pression, mais ce n'est pas le cas pour les états condensés (liquide par exemple) où une molécule est entourée par une multitude de proches voisins dont les forces de friction exercées sur cette molécule [114] sont difficilement quantifiables [94].

En outre, la représentation de la membrane pose aussi différents problèmes, notamment dans un cas extrême où celle-ci est constituée d'une seule chaîne de polymère réticulé, ce qui rend le concept de fraction molaire dans le polymère discutable.

## II.2.5. Les autres types d'approches

### II.2.5.1. Thermodynamique des processus irréversibles

#### II.2.5.1.a. Présentation générale

La Thermodynamique des Processus Irréversibles (TPI) peut être utilisée pour décrire le transfert de matière en pervaporation si l'on considère que le système est hors équilibre thermodynamique. Cette approche a été proposée initialement par Kedem en 1989 [119] afin de prendre en compte les effets de couplage de flux observés en pervaporation. La formulation des équations de flux à l'aide de la TPI pour un système de n constituants est proposée dans l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 J_i &= L_{ii} \frac{d\mu_i}{dz} + L_{ij} \frac{d\mu_j}{dz} + \dots + L_{in} \frac{d\mu_n}{dz} \\
 J_j &= L_{ji} \frac{d\mu_i}{dz} + L_{jj} \frac{d\mu_j}{dz} + \dots + L_{jn} \frac{d\mu_n}{dz} \\
 &\dots \\
 J_n &= L_{ni} \frac{d\mu_i}{dz} + L_{nj} \frac{d\mu_j}{dz} + \dots + L_{nn} \frac{d\mu_n}{dz}
 \end{aligned}
 \tag{II-44}$$

Où les termes  $L_{ii}$ ,  $L_{ij}$ , etc. sont des coefficients phénoménologiques. Les termes  $L_{ii}$ ,  $L_{jj}$ , etc. décrivent l'effet du gradient de potentiel chimique de chaque constituant sur leur flux transmembranaire ; les termes  $L_{ij}$ ,  $L_{jn}$ , etc. représentent les effets de couplage de flux entre les différents constituants.



Il est évident que dans les cas de systèmes multicomposants, le nombre de coefficients phénoménologiques augmente. Par convention et selon la relation de réciprocité d'Onsager [120], les coefficients croisés sont considérés comme égaux :

$$L_{ji} = L_{ij} \quad (\text{II-45})$$

L'équation (II-44) peut ensuite être développée pour prendre une forme « Fickienne », comme Simon et al. le proposent dans leur publication [121]. Les termes  $L_{ii}$ ,  $L_{ij}$ , etc. sont ensuite reliés aux coefficients de diffusion des différents composés. Un facteur supplémentaire est alors introduit pour qualifier le couplage dans le cas de systèmes binaires.

#### *II.2.5.1.b. Remarques générales sur cette démarche*

L'approche de TPI semble être intéressante pour modéliser le transfert de matière en pervaporation. Cependant, l'utilisation de la TPI aboutit à un nombre important de paramètres ajustables pour calculer le flux transmembranaire. Ainsi, pour un système ternaire eau/éthanol/linalol, l'expression de Molina et al. [120] nécessite trois paramètres ajustables pour chaque flux. Outre le fait que la détermination de ces paramètres nécessite un nombre important de données expérimentales, la réalité physique de ces paramètres reste assez limitée. Cette approche est donc intéressante pour représenter les données expérimentales obtenues avec des systèmes où la connaissance sur la thermodynamique est faible. L'utilisation de la TPI amène dans un certain nombre de cas à une représentation empirique du flux.

### **II.2.5.2. Modélisation par les résistances-en-série**

#### *II.2.5.2.a. Présentation de l'approche*

En pervaporation, le flux transmembranaire peut-être modélisé par une approche de résistances-en-série. Cette méthode de modélisation est proposée lorsque la polarisation de concentration, phénomène assez courant en pervaporation, prend un effet important dans le transfert de matière transmembranaire. Cette situation se produit souvent lors de la récupération de composés organiques dans un courant aqueux [80], [55]. Le modèle de résistances-en-série permet de représenter chaque étape du transfert membranaire ayant lieu successivement en pervaporation (cf. *partie II.2.2*) et notamment l'étape de diffusion à travers la couche limite au niveau de l'alimentation (cf. *Figure I-18*), où ont lieu les phénomènes de polarisation de concentration. Cette approche peut ainsi être utilisée pour représenter l'effet du support poreux sur le flux global. Cette méthode a été proposée par différents auteurs [122], [123] et [124].

La résistance globale de transfert du cœur du courant d'alimentation jusqu'au cœur du perméat se décompose en trois résistances différentes correspondant directement aux quatre étapes du mécanisme de solution-diffusion. Le coefficient global de transfert de matière du constituant  $i$ , noté  $k_i^{Global}$ , est estimé par l'équation (II-46).

$$\frac{1}{k_i^{Global}} = \frac{1}{k_i^{lim}} + \frac{1}{k_i^{mem}} + \frac{1}{k_i^{vapeur}} \quad (II-46)$$

Où  $k_i^{lim}$  représente le coefficient de transfert de matière du constituant  $i$  dans la couche limite de diffusion,  $k_i^{mem}$  représente le coefficient de transfert de matière du constituant  $i$  dans la membrane, et  $k_i^{vapeur}$  représente le coefficient de transfert de matière du constituant  $i$  lors de l'étape de désorption. Cette dernière étape est généralement négligée dans l'expression du coefficient de transfert global [36].

#### II.2.5.2.b. Prise en compte de la polarisation de concentration

Le flux à travers la couche limite de transfert est caractérisé par l'équation (II-47).

$$J_i = k_i^{lim}(c_i^{bulk} - c_i^m) \quad (II-47)$$

Où  $c_i^{bulk}$  représente la concentration du constituant  $i$  au cœur du courant d'alimentation et  $c_i^m$  représente la concentration du constituant  $i$  au niveau de la membrane.

En supposant que le flux convectif est négligeable dans la couche limite de transfert, le coefficient  $k_i^{lim}$  est estimé à partir des corrélations semi-empiriques de Sherwood [96], reliant les nombres adimensionnels de Sherwood (dans lequel apparait le coefficient  $k_i^{lim}$ ), de Reynolds et de Schmidt. Les corrélations dépendent du régime d'écoulement et de la technologie du module utilisé.

Le transfert à travers la couche active de la membrane est ensuite modélisé classiquement par une loi de diffusion telle que la loi de Fick ou l'approche de Maxwell-Stefan.

#### II.2.5.2.c. Remarques générales sur cette démarche

Ce modèle de calcul de flux transmembranaire est utilisé principalement lorsque la polarisation de la concentration est prépondérante. Cependant, la détermination du coefficient de transfert de matière à travers la couche limite de diffusion liquide nécessite de connaître différentes données (type de module, régime d'écoulement du courant d'alimentation) qui dépendent de chaque système. L'application stricte de ce modèle nécessite ainsi une étude approfondie de la mécanique des fluides numériques, abrégée par CFD (computational fluid dynamics en anglais), exigeant l'utilisation de simulateurs dédiés (tels que COMSOL™ ou FLUENT™).

### II.2.5.3. Modélisation moléculaire

#### II.2.5.3.a. Présentation de l'approche

Durant les deux dernières décennies, l'amélioration croissante des outils informatiques a permis un progrès spectaculaire de la modélisation moléculaire. Dans ce terme, sont regroupées les méthodes théoriques et les techniques de calcul utilisées pour modéliser ou simuler le comportement des molécules. La modélisation moléculaire appliquée au domaine de la séparation membranaire permet de représenter la structure à l'échelle atomique des matériaux membranaires. Elle offre ainsi un avantage important pour comprendre la relation entre la structure du polymère et celle des molécules à

traiter lors de la sorption et/ou de la diffusion des molécules au travers de la couche active. Différents systèmes ont été étudiés : la séparation eau/éthanol dans des membranes en PDMS et PVA [125] et [126] mais aussi pour des membranes plus complexes, à base de complexe polyélectrolytique [127]. Outre l'amélioration de la compréhension des phénomènes, la modélisation moléculaire est utilisée pour prédire les équilibres de sorption ainsi que la diffusion transmembranaire dans des structures membranaires en développement.

#### *II.2.5.3.b. Remarques générales sur cette démarche*

La modélisation moléculaire apparaît très intéressante pour le développement de nouveaux matériaux et pour accompagner la compréhension du transfert de matière en pervaporation. Elle permet notamment de limiter, voire de supprimer le recours à l'expérimentation. Le domaine d'application de cet outil est potentiellement très vaste mais reste réservé actuellement à des applications de niches. Dans l'avenir, la modélisation moléculaire pourrait être étendue à des systèmes complexes, tels que les Mixed Matix Membranes ou les matériaux composites afin d'assister le développement de ces nouveaux matériaux. Cependant, ce domaine de modélisation nécessite des outils informatiques dédiés et puissants et reste pour le moment appliqué à des cas très spécifiques.

#### **II.2.5.4. Approche empirique**

##### *II.2.5.4.a. Présentation de l'approche*

A l'opposé de la démarche précédente, l'approche empirique permet de modéliser le transfert de matière en pervaporation par une représentation purement mathématique du problème, en extrapolant les données expérimentales obtenues sur un système donné, dans des conditions opératoires fixées. La membrane est considérée comme une « boîte-noire » et le flux transmembranaire est calculé en fonction des paramètres opératoires et de données expérimentales [128] en prenant souvent des hypothèses simplificatrices [129]. Le flux transmembranaire est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$J_i = f(x_i^{Alim}, T^{Alim}, p^{Perm}, \dots) \quad (II-48)$$

Où  $f$  représente la fonction mathématique reliant le flux transmembranaire aux paramètres opératoires. La forme de la fonction n'est pas forcément connue [130].

Certains modèles [131], dont la démarche initiale de développement est basée sur une approche classique (solution-diffusion et loi de Fick pour le modèle développé par Liu et al. [131]), peuvent être regroupés dans la catégorie « empiriques ». En effet, les auteurs de cette publication proposent d'intégrer des paramètres empiriques aux équations de calcul de flux pour représenter correctement les données expérimentales obtenues.

##### *II.2.5.4.b. Remarques générales sur cette démarche*

L'utilisation de ce type de modèles est très pratique pour représenter des résultats expérimentaux. Ils ne nécessitent pas de simulateurs et de logiciels particuliers et sont très rapides à

mettre en œuvre. Cette démarche est donc applicable à la simulation de procédés si les conditions de simulations sont proches de celles d'expérimentation car l'extrapolation des résultats de modélisation hors des conditions expérimentales est très hasardeuse.

## II.3. Membranes inorganiques

### II.3.1. Les différentes approches

Au même titre que pour les matériaux organiques, la modélisation du transfert de matière à travers des membranes inorganiques représente encore un challenge pour les ingénieurs procédés. En effet, plusieurs approches ont été proposées pour les différents matériaux inorganiques utilisés pour la fabrication de membrane en pervaporation. Le mécanisme d'adsorption-diffusion [132] est globalement accepté par la communauté scientifique. Le transport d'un constituant du courant d'alimentation jusqu'à la membrane se fait en trois étapes :

1. Adsorption à l'interface alimentation/membrane ;
2. Diffusion à travers la membrane ;
3. Désorption et vaporisation au niveau de l'interface membrane/perméat.

Ce mécanisme est modélisé selon deux approches majeures : (1) la première est une analogie du mécanisme de solution-diffusion s'inspirant d'une approche de Fick développée pour les membranes organiques ; (2) la deuxième correspond à une approche Maxwell-Stefan.

L'objet de ce manuscrit n'étant pas de présenter une liste exhaustive des modèles de calcul du flux transmembranaire, seuls les exemples les plus représentatifs seront proposés.

### II.3.2. Analogie à l'approche de « Fick »

Verhoef et al. [133] proposent d'utiliser l'équation de diffusion de Fick pour caractériser le flux transmembranaire à travers des membranes en céramique. En intégrant cette équation sur l'épaisseur de la membrane et en considérant le coefficient de diffusion comme constant, ces auteurs obtiennent l'équation (II-49) :

$$Jm_i = \frac{D_{ij}}{l} (c_i^{Alim} - c_i^{Perm}) \quad (II-49)$$

En supposant un faible niveau d'adsorption, l'équation (II-49) peut être combinée avec une loi de Henry [134] pour donner l'équation (II-50).

$$c_i = H_i p_i \quad (II-50)$$

Où  $H_i$  représente le coefficient d'adsorption et  $p_i$  la pression partielle du constituant  $i$ . L'association des équations (II-49) et (II-50) permet d'obtenir l'équation classique de calcul du flux :

$$Jm_i = \frac{H_i D_{ij}}{l} (p_i^{Atim} - p_i^{Perm}) \quad (II-51)$$

En introduisant la perméabilité du constituant  $i$ , qui regroupe la constante de Henry et le coefficient de diffusion, l'équation (II-51) devient :

$$Jm_i = \frac{\wp_i}{l} (\Delta p_i) \quad (II-52)$$

Cette forme de calcul de flux est utilisée à la fois pour des membranes zéolites [135] et [132] et pour des membranes à base de silice amorphe [136].

Les équations (II-32) et (II-52) sont similaires et sont donc applicables à la fois pour des membranes organiques et inorganiques.

### II.3.3. L'approche de Maxwell-Stefan

La théorie de Maxwell-Stefan, déjà présentée et appliquée pour les membranes organiques (cf. *partie II.2.4.1*), est utilisée pour calculer le flux transmembranaire avec des membranes inorganiques. Verkerk et al. [137] proposent d'utiliser cette approche pour caractériser le flux transmembranaire à travers des membranes en silice amorphe lorsque l'un des constituants ( $i$ ) est plus rapide que l'autre ( $j$ ) :

$$Jm_i = H_i \left( \frac{\check{D}_{iM} \check{D}_{ij}}{\check{D}_{iM} \bar{x}_j + \check{D}_{ij}} \right) \frac{\Delta p_i}{l} \quad (II-53)$$

$$Jm_j = H_j \check{D}_{jM} \frac{\Delta p_j}{l} + \frac{\bar{x}_j \check{D}_{jM}}{\check{D}_{ij}} J_i \quad (II-54)$$

Où  $\bar{x}_j$  représente la fraction molaire moyenne en  $j$  dans la membrane. Cette formulation a été reprise par Bettens et al. [132] et Verhoef et al. [133].

Cependant, dans les expressions des flux présentées dans l'équation (II-53), les différents paramètres sont difficilement déterminables indépendamment. En supposant une épaisseur de membrane constante, des paramètres ajustables sont mis en place :

$$J_i = \frac{1}{A \bar{x}_j + B} \Delta p_i \quad (II-55)$$

$$J_j = C \Delta p_j + D \bar{x}_j J_i \quad (II-56)$$

Où  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont aussi des paramètres ajustables, définis dans les équations suivantes :

$$A = \left( \frac{l}{H_i \check{D}_{ij}} \right) \quad (II-57)$$

$$B = \left( \frac{l}{H_i \check{D}_{iM}} \right)$$

$$C = \left( \frac{H_j \check{D}_{jM}}{l} \right)$$

$$D = \left( \frac{\check{D}_{jM}}{\check{D}_{ij}} \right)$$

Ce type d'approche est ainsi assimilable à une représentation empirique du calcul du flux, comme il a déjà été présenté pour des membranes organiques (cf. *partie II.2.5.4*).

D'autres auteurs [138] et [134] proposent l'utilisation de l'approche de Maxwell-Stefan pour calculer le flux transmembranaire, mais les mêmes problèmes de détermination des paramètres sont présents.

Enfin, Shah et al. [66] proposent une approche de Maxwell-Stefan pour calculer le flux transmembranaire avec des membranes zéolites. Ils obtiennent une forme de flux très proche de celle obtenue par une approche de Fick pour des membranes organiques :

$$Jm_i = \wp_i (a_i P_i^{sat} - y_i P^{Perm}) \quad (\text{II-58})$$

Où  $\wp$  représente pour l'auteur la perméabilité, supposée constante.

## II.4. Modèles utilisés dans le cadre de ce travail

### II.4.1. Sélection du modèle de calcul de flux

#### II.4.1.1. Contexte

Le choix du modèle est une étape importante qui peut avoir des conséquences déterminantes sur la fiabilité des simulations du procédé de pervaporation. Par exemple, une surestimation des performances de la membrane peut entraîner une mauvaise sélection de la configuration de procédé en sous-estimant le coût réel de la pervaporation. Le choix du modèle dépendra de l'objectif de la simulation mais aussi de l'application et du type de membrane utilisée. Il est donc nécessaire de faire un compromis entre une bonne représentabilité des données expérimentales, la rigueur du modèle par rapport à la réalité physique du système et l'universalité du modèle mis en œuvre. Comme présenté dans ce chapitre, il existe un nombre important de modèles de calcul de flux transmembranaire qui diffèrent selon le cadre théorique, le nombre de paramètres ajustables qu'ils nécessitent et suivant le matériau membranaire.

#### II.4.1.2. Critères du choix

Plusieurs critères ont été retenus pour le choix du modèle. La disponibilité et la facilité d'obtention de données expérimentales sont le premier critère. Les données expérimentales disponibles permettent de régresser les paramètres ajustables des modèles. Ensuite, le choix du modèle se fait en comparant les résultats prédits par des modèles différents avec les résultats expérimentaux ;

il dépend donc aussi du nombre et de la nature des expériences disponibles. Ainsi, si la nature de la couche active n'est pas connue ou que celle-ci n'est pas disponible en l'état, les paramètres de sorption ne peuvent pas être déterminés. C'est le cas notamment pour les membranes composites organiques où la très faible épaisseur de la couche active ne permet pas d'obtenir assez de matière pour réaliser les expériences de sorption.

L'utilisation finale du modèle est le deuxième critère. En effet, la finesse de représentation requise du modèle sera différente selon son application :

- prospection de nouveaux matériaux membranaires,
- simulation du procédé de pervaporation en fonction de performances de membranes connues ;
- simulation du procédé de pervaporation afin d'explorer des performances de membranes fictives.

Le dernier critère repose sur l'utilisation du modèle pour des systèmes divers. En effet, il est intéressant de n'utiliser qu'un seul type de modèle pour le calcul du flux transmembranaire de systèmes très différents ; ainsi, seuls les paramètres ajustables doivent être actualisés en fonction du matériau ou des constituants utilisés.

## **II.4.2. Mise en œuvre et présentation du modèle choisi**

### ***II.4.2.1. Contexte de l'étude***

Les objectifs de ce travail sont multiples (cf. *Introduction générale*) et mettent en jeu des aspects distincts. Ainsi, les deux classes de matériaux (organique et inorganique) ainsi que deux des trois applications classiques (récupération d'organiques dans un courant aqueux et déshydratation d'un constituant organique) seront abordées. De même, la modélisation du procédé de pervaporation devra, soit simuler les performances de membranes commerciales testées en laboratoire, soit estimer le potentiel d'utilisation du procédé de pervaporation équipé de membranes fictives. Enfin, l'objectif final reste la simulation des procédés hybrides ; le modèle proposé devra donc être utilisable par un logiciel de simulation de procédés. Ces différents aspects imposent d'utiliser soit un modèle applicable dans tous les cas de figures, soit un modèle différent pour chaque application. C'est une combinaison des deux possibilités qui a été privilégiée et qui sera développée dans la partie suivante.

### ***II.4.2.2. Présentation du modèle choisi pour l'étude***

#### ***II.4.2.2.a. Forme générale utilisée***

L'analyse des modèles présentés dans ce chapitre montre que certains modèles développés dans la littérature sont utilisables pour des systèmes différents. Le modèle utilisant la perméance et la différence de pression partielle, comme présenté sur l'équation (II-34), convient à la fois pour des

membranes organiques et inorganiques (cf. équation (II-58)). La prise en compte des effets de température est alors facilement intégrée à l'aide d'une loi d'Arrhenius.

Kreis et al. [139] ont ainsi proposé d'utiliser ce type de modèle pour calculer le flux transmembranaire pour des membranes inorganiques et organiques. Les auteurs proposent différents niveaux pour le calcul de la perméance en fonction de la prise en compte des effets de la température. C'est cette méthode qui a été retenue pour modéliser le transfert de matière en pervaporation. Le flux transmembranaire est calculé par l'équation générale (II-59).

$$Jm_i = Q_i(x, T) \times \Delta P_i(x, T) \quad (II-59)$$

Les termes  $Q_i$  et  $\Delta P_i$  peuvent varier et sont calculés selon différentes méthodes présentées ci-après. Le modèle créé est, de fait, un modèle à plusieurs niveaux de complexité croissante avec un nombre de paramètres ajustables différent.

#### II.4.2.2.b. Calcul de la perméance

Deux phénomènes essentiels pour le calcul de la perméance sont pris en compte : l'effet de la température et du couplage de flux. Comme présenté dans le

Tableau II-2. Niveaux du modèle mis en œuvre pour le calcul de la perméance

	Prise en compte des effets de température	Prise en compte des effets de couplage
Niveau 1	Non	Non
Niveau 2	Oui	Non
Niveau 3	Oui	Oui – 1 paramètre
Niveau 4	Oui	Oui – 2 paramètres

Deux lois ont été utilisées pour la prise en compte des effets de couplages, une nécessitant un seul paramètre ajustable et la seconde nécessitant 2 paramètres. Le choix de cette loi se fera en fonction de la forme du flux transmembranaire.

Les quatre niveaux de calcul de la perméance sont modélisés par les équations (II-60), (II-61), (II-62) et (II-63) ; ils sont schématisés sur la Figure II-4.

$$\text{Niveau 1} \quad Q_i^{mol}(T, x) = \frac{Q_i^{mass}}{M_i} \quad (II-60)$$

$$\text{Niveau 2} \quad Q_i^{mol}(T, x) = \frac{Q_i^{mass}}{M_i} \times \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (II-61)$$

$$\text{Niveau 3} \quad Q_i^{mol}(T, x) = \frac{Q_i^{mass}}{M_i} \times \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \times \exp(\tau_1 \times x_{eau}^{Alim}) \quad (II-62)$$

$$\text{Niveau 4} \quad Q_i^{mol}(T, x) = \frac{Q_i^{mass}}{M_i} \times \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \times \exp(\tau_{2(i)} \times x_i^{Alim}) \quad (II-63)$$



Où  $M_i$  est la masse molaire du constituant  $i$ ,  $Q_i^{mol}$  la perméance molaire exprimée en  $\text{kmol}/(\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2)$ ,  $Q_i^{mass}$  la perméance massique exprimée en  $\text{kg}/(\text{h}\cdot\text{bar}\cdot\text{m}^2)$ ,  $T_0$  la température de référence de la loi d'Arrhenius,  $\tau_l$  le taux de plastification lorsque l'eau est le constituant plastifiant,  $\tau_{2(i)}$  le taux de plastification lorsque chaque constituant  $i$  a un effet plastifiant sur la membrane.

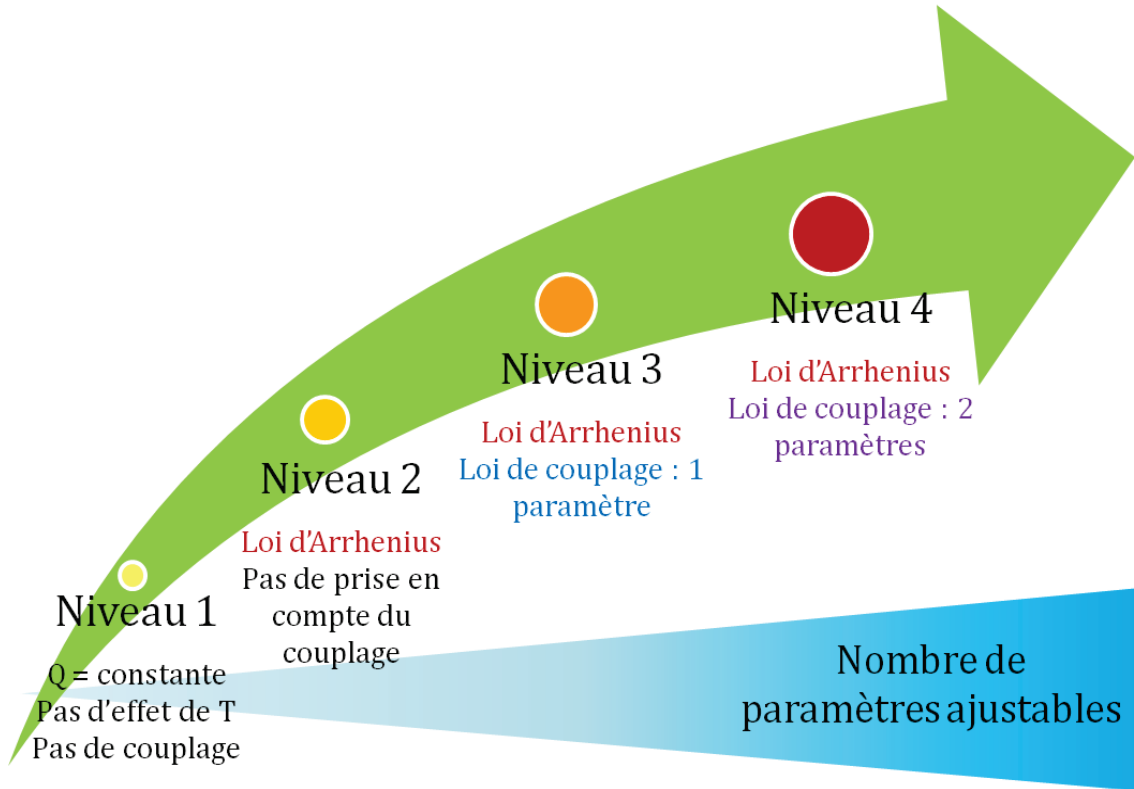


Figure II-4. Schéma du modèle à plusieurs niveaux mis en œuvre

L'utilisation de ce modèle dans l'environnement d'Aspen sera présentée ultérieurement (cf. Chapitre III).

#### II.4.2.2.c. Calcul de la force motrice

A l'instar du calcul de la perméance où plusieurs niveaux sont proposés, le calcul de la force motrice de transfert, équation (II-59), dépend du système. Lors d'une déshydratation d'un constituant organique, il est proposé d'utiliser la force motrice de l'eau car la perméance peut-être directement proportionnelle à cette dernière (cf. partie V.5). Lorsque l'application est différente (récupération d'organique d'un courant aqueux ou séparation de composés organiques) la force motrice est alors propre à chaque constituant. Deux niveaux sont ainsi proposés pour le calcul de la force motrice de transfert :

$$\text{Niveau 1} \quad FM_i(T, x) = x_i^{Alim} \gamma_i P_i^{sat}(T) - y_i^{Perm} p^{Perm} \quad (\text{II-64})$$

$$\text{Niveau 2} \quad FM_i(T, x) = FM_{eau}(T, x) = x_{eau}^{Alim} \gamma_{eau} P_{eau}^{sat}(T) - y_{eau}^{Perm} p^{Perm} \quad (\text{II-65})$$

Le niveau 2 du calcul de la force motrice n'est utilisé que lorsque le système présente un fort phénomène de couplage. La pression de vapeur saturante, présente dans les équations (II-64) et (II-65), est calculée à l'aide de la loi d'Antoine.

### II.4.2.3. Présentation du modèle dans sa globalité

Comme présenté dans l'équation (II-59), le flux transmembranaire est calculé par le produit de la perméance et de la force motrice du constituant. Quatre niveaux de complexité variable ont été proposés pour la perméance et deux pour le calcul de la force motrice. Ainsi, la combinaison de ces différents niveaux implique huit combinaisons différentes pour le modèle de calcul de flux transmembranaire, présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3. Correspondance entre la combinaison du modèle et les niveaux de calcul de la perméance et de la force motrice de transfert

Niveau du modèle	Niveau du calcul de la perméance	Niveau du calcul de la force motrice
Combinaison 1	Niveau 1	Niveau 1
Combinaison 2	Niveau 1	Niveau 2
Combinaison 3	Niveau 2	Niveau 1
Combinaison 4	Niveau 2	Niveau 2
Combinaison 5	Niveau 3	Niveau 1
Combinaison 6	Niveau 3	Niveau 2
Combinaison 7	Niveau 4	Niveau 1
Combinaison 8	Niveau 4	Niveau 2

La Figure II-5 présente le nombre de paramètres ajustables nécessaires pour chaque niveau du modèle de calcul de flux transmembranaire :

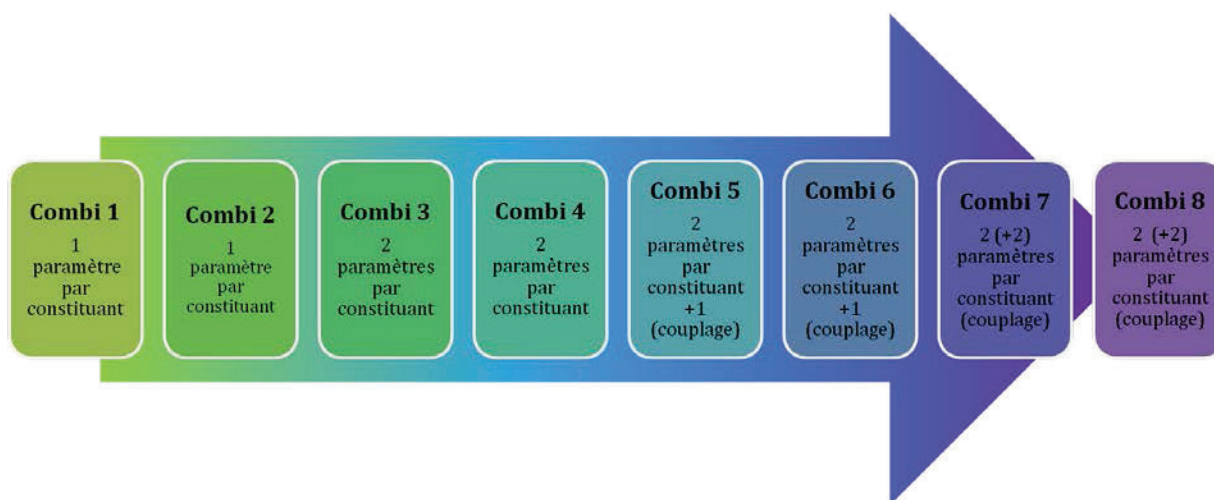


Figure II-5. Nombre de paramètres ajustables pour chaque combinaison du modèle utilisé dans ce manuscrit

Le nombre de paramètres ajustables est un critère discriminant pour le choix du niveau du modèle à utiliser. Par exemple, si les données de flux ne sont disponibles qu'à une seule température, il est difficile d'utiliser une loi d'Arrhenius car elle nécessite des données à différentes températures.

#### **II.4.2.4. Limites d'utilisation du modèle proposé**

Le modèle choisi présente des limites à prendre en compte. Tout d'abord, lorsque la polarisation de concentration est un phénomène prépondérant pour le calcul du flux transmembranaire, le modèle ne propose pas de niveau spécifique permettant de prendre en compte ce phénomène. Il est supposé que l'écoulement du courant d'alimentation est turbulent et qu'ainsi la polarisation de la concentration reste marginale.

De même, le phénomène de polarisation transversale de la température n'est pas pris en compte. Ce phénomène est difficilement modélisable et dépend de la technologie de la membrane choisie mais aussi de la performance de la membrane : plus le flux transmembranaire sera grand, plus la polarisation de la température aura un effet important. Cependant, comme pour la polarisation de la concentration, ce phénomène a été considéré comme ayant un effet négligeable sur le flux transmembranaire.

Enfin, le modèle proposé est macroscopique et ne prend pas en compte les phénomènes ayant lieu à l'échelle moléculaire tels que le gonflement pour les membranes organiques ou l'obturation des cages zéolites pouvant limiter le flux de matière.

## **II.5. Conclusion intermédiaire**

Un état de l'art de la modélisation du procédé de pervaporation a été proposé dans ce chapitre. La très grande diversité des matériaux disponible pour ce procédé a eu pour conséquence le développement d'un nombre important de modèles, basés sur des mécanismes différents, notamment celui de Fick et celui de Maxwell-Stefan. Une présentation d'un certain nombre d'entre eux a été faite. Malgré les diverses théories dont ils sont issus, un point commun à ces modèles est qu'ils nécessitent pour la plupart l'utilisation de un ou plusieurs paramètres pour représenter les flux transmembranaires. Ces derniers devront être régressés à partir de données expérimentales. Les modèles ne sont donc pas adaptés pour prédire les performances d'une membrane dans un système donné.

Le choix du modèle de pervaporation, utilisé dans la suite du manuscrit a été réalisé dans ce chapitre. Il est basé sur un compromis entre le nombre de paramètres ajustables et une bonne représentation des flux transmembranaires. Afin d'être employable pour des membranes très diverses (cf. *partie III.2.1.2*) le modèle mise en œuvre permet de choisir la loi de calcul de flux transmembranaire la mieux adaptée au système. Ainsi l'utilisateur peut choisir la façon dont le modèle calcule la perméance des constituants mais aussi leur force motrice. En fonction des effets plus ou moins marqués des paramètres opératoires, le modèle ainsi créé est adaptable.



## Chapitre III. Matériels et méthodes

*Les chapitres précédents étaient focalisés sur la présentation générale du procédé de pervaporation et notamment sur les enjeux de sa modélisation. Dans le chapitre II, le modèle de calcul de flux transmembranaire choisi a été présenté ; il nécessite plusieurs paramètres ajustables qui doivent être régressés selon une méthode présentée dans ce chapitre. D'autre part, la difficulté de prédiction des performances d'une membrane pour une séparation en l'absence de données expérimentales pour un mélange a été montrée. Il est donc nécessaire de réaliser des expériences permettant à la fois de caractériser les performances de membranes du point de vue des objectifs de ce travail et d'ajuster les paramètres des modèles dans l'optique de la simulation des procédés. Dans ce chapitre, les matériels et méthodes utilisés durant la thèse seront exposés, à la fois sur les aspects expérimentaux et de modélisation.*

## III.1. Introduction

Comme présenté dans la partie I.6, deux applications ont été ciblées dans le cadre de ce travail : la séparation eau/acide acétique et la production de butanol à partir de biomasse. Il existe une distinction fondamentale entre ces deux cas d'étude.

Les objectifs complémentaires des deux systèmes étudiés ont abouti à l'utilisation d'outils d'expérimentation et de simulation différents. Sur le plan expérimental, deux montages ont été développés pour la caractérisation des performances des membranes organiques planes et hybrides ou inorganiques tubulaires. Sur le plan de la modélisation, le modèle de calcul de flux transmembranaire choisi dans la partie II.4.2.3 est codé à l'aide du logiciel Aspen Custom Modeler et exporté vers le logiciel Aspen Plus. Les aspects expérimentaux et de modélisation seront développés dans ce chapitre.

## III.2. Dispositifs expérimentaux et procédures opératoires

### III.2.1. Matériel

#### III.2.1.1. Produits chimiques

Les produits chimiques utilisés proviennent du magasin central de l'Université de Lorraine et sont fournis par Sigma-Aldrich. La composition initiale de l'acide acétique est supérieure à 99,8 % massique. L'eau utilisée est purifiée par déminéralisation sur lit mixte. La composition massique de l'éthanol utilisé est supérieure à 99,8%.

#### III.2.1.2. Membranes

L'objectif expérimental de ce travail est de déterminer les performances des membranes commerciales. L'étude porte sur la déshydratation de l'acide acétique à l'aide de membranes hydrophiles. Bien que ce type de matériau soit le plus répandu en pervaporation, l'application étudiée est particulière du fait de la corrosivité de l'acide acétique. Bien que le pKa de l'acide acétique soit assez faible (4,76 à 25 °C), cette molécule peut corroder l'acier inoxydable quand sa concentration est supérieure à 99,9 % massique [140]. Il existe un nombre important d'articles traitant de la déshydratation de l'acide acétique par pervaporation (cf. *partie V.4.2*). Cependant, dans la majorité des cas, les membranes utilisées ont été produites en laboratoire par les auteurs des articles qui augmentent, par exemple, le taux de réticulation du polymère de la couche active par rapport aux membranes utilisées pour la déshydratation d'alcools. Par conséquent, la plupart des fabricants de membranes et instituts de recherche contactés ont douté de la tenue des membranes hydrophiles habituellement utilisées dans le cas de la déshydratation d'alcools. Ainsi, il a été difficile d'obtenir des échantillons de membrane pour cette application.

Toutefois, trois membranes organiques et une membrane inorganique ont été sélectionnées comme potentiellement utilisables dans le cadre de ce travail. Le Tableau III-1 présente les caractéristiques des membranes testées : type de membrane, nature de la couche active et fabricant de la membrane. Chacune d'entre elles sera présentée dans les paragraphes suivants.

Tableau III-1. Caractéristiques des membranes testées dans le cadre du travail

Nom de la membrane	Type	Fabricant (Pays)	Nature de la couche active
CMC-VP-31	Organique - plane	Folex, anciennement Celfa (Suisse)	PVA* réticulé
PERVAP 1201	Organique - plane	Sulzer (Suisse)	PVA* avec un taux de réticulation important
MTA 153	Organique - plane	Helmholtz-Zentrum Geestacht (Allemagne)	Complexe PVA*/oxyde de titane
HybSi	Hybride - tubulaire	CTI (France)	Silice amorphe

\* : PVA (PolyVinyl Alcohol)

### III.2.1.3. Membranes organiques

#### III.2.1.3.a. Membrane CMC-VP-31

Cette membrane est plane, composite à couche active polymère et hydrophile. La nature de la couche active n'a pas été fournie par le fabricant. Cependant, si la membrane se rapproche de l'ancien modèle CMC-VP-43 développé par l'entreprise, la couche active devrait être constituée d'un polymère hydrophile, vraisemblablement du PVA réticulé [110]. Le fournisseur, Celfa, membre du groupe suisse Folex, n'a jamais testé cette membrane pour la séparation eau/acide acétique. Cependant, d'anciens modèles développés par cette entreprise ont déjà été testés pour cette application et présentaient des performances intéressantes [110]. La coupe transversale de la membrane réalisée au MEB est présentée sur la Figure III-1.

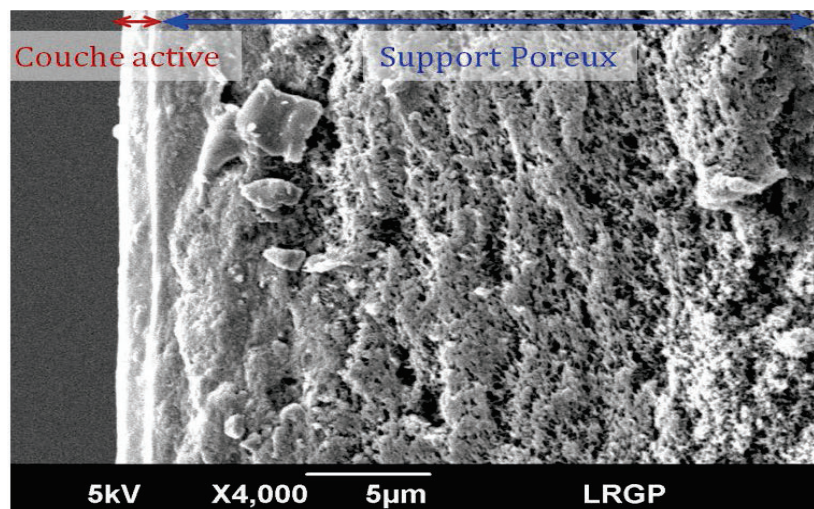


Figure III-1. Coupe transversale de la membrane CMC-VP-31 réalisée au MEB

### III.2.1.3.b. Membrane Pervap 1201

La membrane 1201 fabriquée par SULZER est une membrane organique multicouche dont la couche active est constituée de PVA (PolyVinyl Alcohol) avec un taux de réticulation important ; la couche support est formée de PAN (PolyAcryloNitrile). Le taux de réticulation élevé implique que le gonflement sera limité, ce qui permet de l'utiliser à une haute teneur en eau. Néanmoins, sa résistance à l'acide est limitée à une concentration de 50 % dans l'alimentation<sup>3</sup>. Cette membrane sera donc testée pour des teneurs limitées en acide acétique. La coupe transversale de la membrane réalisée au MEB est présentée sur la Figure III-2.

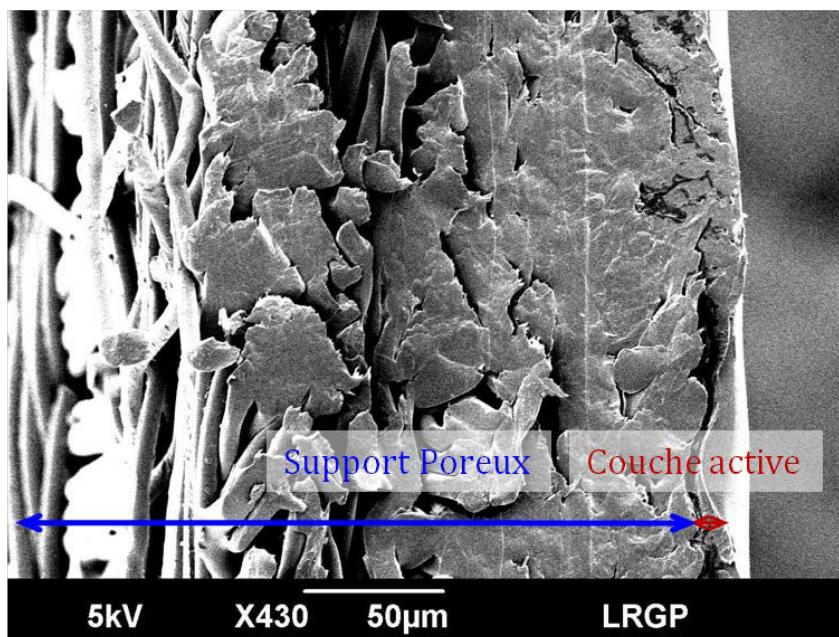


Figure III-2. Coupe transversale de la membrane PERVAP 1201 réalisée au MEB

### III.2.1.3.c. Membrane MTA 153

La membrane MTA 153 est produite par le Helmholtz-Zentrum Geestacht (noté HZG, anciennement GKSS), institut de recherche situé en Allemagne. C'est une membrane en développement qui n'est pas encore commercialisée. La couche active est composée d'un complexe PVA/oxyde de titane. Elle est protégée par une fine couche en PDMS. La couche support est en PAN sur du polyphénylènesulfide. La membrane a déjà été utilisée pour déshydrater de nombreux solvants organiques : éthanol, isopropanol, acétone et MethylEthylCetone (MEK) mais n'a jamais été utilisée avant ce travail pour déshydrater l'acide acétique. Cependant, une ancienne membrane de même type et développée par cet institut de recherche a déjà été testée pour cette application et présentait des performances intéressantes [110]. La coupe transversale de la membrane réalisée au MEB est présentée sur la Figure III-3.

<sup>3</sup> Communication personnelle d'Eva Mauss, juillet 2012



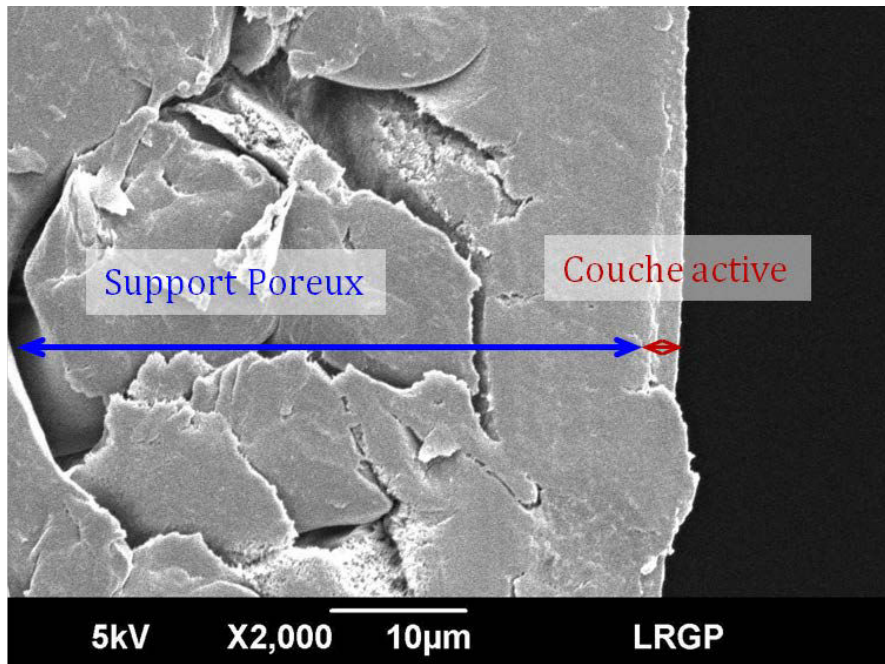


Figure III-3. Coupe transversale de la membrane MTA 153 réalisée au MEB

#### III.2.1.4. Membrane hybride

La membrane HybSi a été développée initialement par l'institut de recherche hollandais ECN qui a vendu une licence de production à l'entreprise française CTI (Céramiques Techniques Industrielles), auprès de qui ont été achetés les échantillons de cette membrane. C'est une membrane hybride organique/inorganique à base de silice amorphe et dont le précurseur est BTSE  $((\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3)$  et BTESM  $((\text{EtO})_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OEt})_3)$ . Cette particularité permet à la couche active de présenter des liaisons Si-C très stables. Cette membrane a déjà été utilisée en présence d'acide acétique dilué et a montré une très bonne stabilité et des performances intéressantes [110]. Sa structure a été présentée dans la Figure I-22.

### III.2.2. Dispositifs expérimentaux

#### III.2.2.1. Enjeux de l'étude

Les appareils expérimentaux utilisés au Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés de Nancy sont constitués pour la plupart en acier inoxydable 316 L et sont exclusivement dédiés à l'utilisation de membranes planes. Or, la déshydratation de l'acide acétique présente potentiellement des risques de corrosion. Un dispositif de laboratoire spécifique, adapté au cas étudié, a ainsi été développé pour les membranes planes. De plus, comme présenté sur le Tableau III-1, deux technologies différentes de membrane ont été sélectionnées : des membranes organiques et inorganiques. Un deuxième dispositif expérimental, adapté à la forme tubulaire des membranes inorganiques a donc été développé. Des expériences de séparation eau/éthanol sont réalisées afin de vérifier les deux montages expérimentaux développés ainsi que l'absence de trous sur les membranes testées.

Comme présenté dans le chapitre I, deux paramètres opératoires ont un effet très important sur le flux transmembranaire : la température et la composition du courant d'alimentation. Ces deux grandeurs doivent donc être déterminées au cours du temps ; des appareils de mesure spécifiques sont mis place sur les deux dispositifs expérimentaux.

### III.2.2.2. Récupération des vapeurs de perméat

#### III.2.2.2.a. Matériel

La récupération de vapeurs de perméat est réalisée avec le même appareillage pour les deux dispositifs expérimentaux (plan et tubulaire). Celui-ci permet de relier la face aval de la membrane à la pompe à vide et de piéger les vapeurs dans des pièges à froid. Il est constitué de deux voies en parallèle permettant de maintenir la pression constante sur la face aval de la membrane en alternant la voie de piégeage des vapeurs. Le schéma de ce dispositif est présenté sur la Figure III-4.

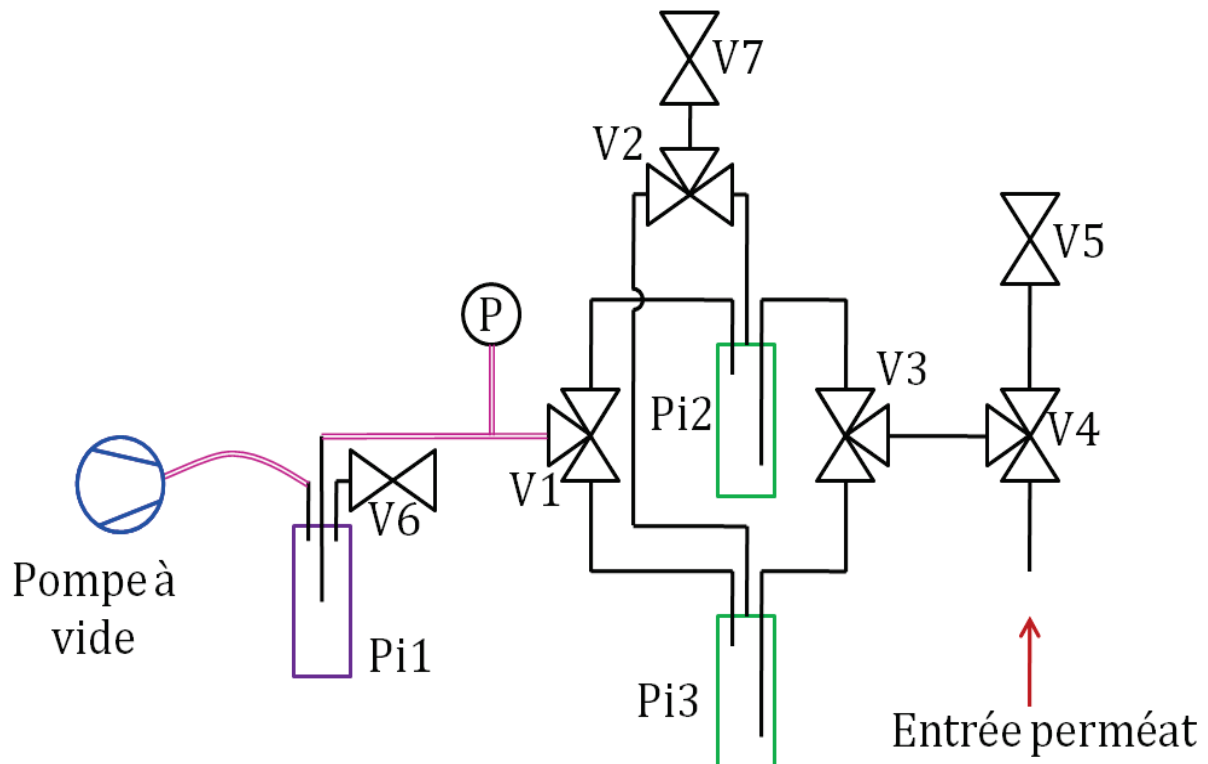


Figure III-4. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour récupérer les vapeurs du perméat

L'ensemble des vannes (de V1 à V7) et des pièges (de Pi1 à Pi3) représentés sur la Figure III-4 sont en verre. Les pièges Pi2 et Pi3 servent à récolter le perméat et le piège Pi1 protège la pompe à vide. Les conduits entre l'entrée du perméat et la vanne V1 sont en verre. Les tuyaux reliant la vanne V1 au manomètre au piège Pi1 et à la pompe à vide sont en caoutchouc et sont conçus spécialement pour le vide.

Les éléments numérotés sur la Figure III-4 sont résumés dans le Tableau III-2.

Tableau III-2. Eléments du dispositif expérimental de récupération des vapeurs de perméat présentés sur la Figure III-4

Objets	Légende
Pi2-Pi3	Pièges à froid utilisés pour piéger les vapeurs, constitués d'un piège en verre, d'un vase Dewar rempli d'azote liquide et d'un support élévateur
Pi1	Piège à froid protégeant la pompe à vide
V1-V7	Vannes
V5, V6, V7	Vannes de remise à l'atmosphère
V3, V1, V4	Vannes trois voies permettant d'alterner la voie de piégeage des vapeurs
P	Manomètre – jauge Pirani

La pompe à vide est une pompe à palette, achetée chez Adixent, de type Pascal ; elle a été spécialement élaborée pour résister aux vapeurs acides. Le montage expérimental et la pompe à vide permettent d'atteindre des pressions inférieures à 0,3 mBar. La jauge de Pirani est reliée à un manomètre à lecture analogique ; l'erreur de lecture est supposée négligeable.

Une photo du montage de récupération des vapeurs de perméat est présentée à la Figure III-5.



Figure III-5. Photo du montage de récupération des vapeurs du perméat

#### III.2.2.2.b. Protocole expérimental : démarrage de l'installation

De l'azote liquide est placé dans le piège Pi1 (cf. Figure III-4 et Tableau III-2) et la pompe à vide est mise en marche. De l'azote liquide est ensuite placé dans l'un des pièges Pi2 ou Pi3 et la vanne V1 est utilisée pour appliquer le vide dans cette même voie. Les vannes V3 et V4 sont ensuite utilisées pour connecter la face aval de la membrane avec la pompe à vide. Au bout du temps nécessaire à atteindre le régime permanent, variant de 60 à 120 min selon le pilote expérimental et le

système étudié, le premier échantillonnage du perméat (voir ci-après) est réalisé. C'est le temps zéro de l'expérience.

*III.2.2.2.c. Protocole expérimental : échantillonnage du perméat*

A la fin du temps d'échantillonnage, le perméat est prélevé. Ce temps dépend du système étudié (constituants/membrane) et des conditions opératoires ; il varie entre 30 et 300 minutes environ, selon la quantité de matière que l'on veut collecter dans le piège. Pour limiter les erreurs sur la mesure de masse, il est nécessaire de peser une quantité de matière importante. Ainsi, le temps de prélèvement est ajusté pour que la quantité de matière récupérée dans le piège soit au minimum de 1 gramme. Généralement, une masse de 2 à 4 grammes est obtenue au perméat.

Pour chaque échantillonnage, l'entrée du perméat est isolée à l'aide de la vanne V3 et la deuxième voie est mise sous pression faible en utilisant la vanne V1 ; de l'azote liquide est placé dans le piège de cette voie. La vanne V3 est utilisée pour connecter la nouvelle voie de prélèvement à la cellule de pervaporation. Cette action est rapide et permet d'assurer une continuité de la séparation sans couper le vide au niveau de la face aval de la membrane.

A l'intérieur du piège de la première voie, le perméat est sous forme solide. Tout en le laissant isolé du reste de l'installation (donc à pression faible) en utilisant les vannes V1 et V3, le piège est réchauffé et le perméat se liquéfie et se sublime. Une zone froide est alors appliquée dans la partie inférieure du piège (à l'aide d'un Dewar rempli d'azote liquide), pour créer un point de condensation. Cette action permet de repièger les vapeurs contenues dans l'installation entre la vanne V3 et le piège. Le piège est alors mis à atmosphère à l'aide des vannes V2 et V7 et est pesé. La différence entre la masse du piège vide et celle du piège plein divisée par le temps d'échantillonnage permet de calculer le flux transmembranaire, comme présenté dans l'équation (III-1) :

$$J_i = \frac{m_i}{A \times t} = \frac{w_i^{Perm} \times m_{total}}{A \times t} \quad (III-1)$$

Où  $J_i$  (en  $\text{kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ) est le flux transmembranaire,  $m_{total}$  (en kg) correspond à la quantité de matière (différence entre la masse du piège vide et celle du piège plein) traversant la surface  $A$  (en  $\text{m}^2$ ) durant un temps  $t$  (en h) et  $w_i^{Perm}$  la composition du constituant  $i$  au perméat. Un échantillon du perméat est ensuite prélevé pour être analysé.

*III.2.2.2.d. Protocole expérimental : arrêt de l'installation*

Une fois le dernier changement de piège effectué, la régulation de température est éteinte et toutes les vannes sont fermées. Les vases Dewar contenant l'azote liquide sont retirés des pièges à froid et la pompe à vide est arrêtée. Le montage expérimental est ensuite remis à pression atmosphérique en commençant par la pompe à vide en ouvrant tout d'abord les vannes V6 et V4, puis les vannes V2 et V7 et enfin la vanne V5.

### III.2.2.3. Membranes organiques

#### III.2.2.3.a. Dispositif expérimental

Le schéma du pilote de pervaporation utilisé pour les membranes planes est présenté sur la Figure III-6.

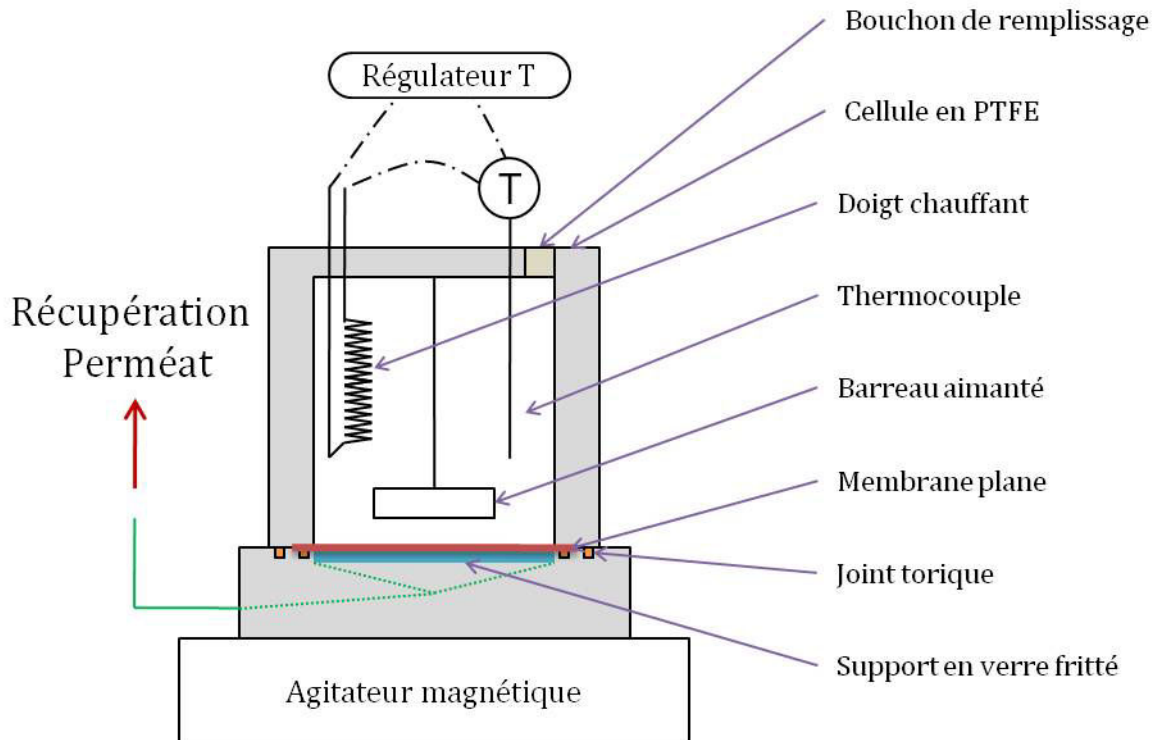


Figure III-6. Schéma du montage expérimental utilisé pour les membranes planes organiques

Le dispositif expérimental est constitué de deux pièces en Polytétrafluoroéthylène (noté PTFE) : la partie inférieure, contenant le support de la membrane et la partie supérieure, constituant le réservoir de l'alimentation. L'étanchéité est assurée par deux joints toriques constitués en Viton™ entourés de Téflon™. La hauteur interne du réservoir est de 110 mm et le diamètre est de 44 mm ; le volume total du réservoir est de 167 mL. L'épaisseur de la paroi du réservoir est de 18 mm. La membrane, préalablement découpée à l'aide de ciseaux, est placée dans le fond du réservoir, sur un support en verre fritté, entre les deux joints toriques afin d'assurer l'étanchéité de l'installation. La couche active est orientée vers le haut. Sa surface en contact avec le fluide, calculée à partir du diamètre interne du réservoir, est de 15,20 cm<sup>2</sup>. Cette cellule est reliée au dispositif expérimental de récupération de vapeurs décrit dans la Figure III-4 par un tuyau souple en caoutchouc pour vide, relié à un raccord métal/verre.

Dans le réservoir, le chauffage est assuré par une résistance thermique en acier, recouverte d'un film protecteur en PTFE. La régulation de la température est assurée par un régulateur PID (Proportionnel Intégral Dérivé) de type WEST 2300, relié à un thermocouple de type K. Ce dernier est recouvert d'une gaine de protection en PTFE. La précision de la mesure et de la régulation de

température sont de  $\pm 0,6$  °C (déterminé par le service électronique du laboratoire en fonction des appareils utilisés).

L'agitation est assurée par un barreau aimanté recouvert de Téflon™, suspendu au réservoir de la cellule en PTFE par une pièce constituée en acier inconel™. La cellule est ensuite placée sur un agitateur magnétique. Plusieurs vitesses de rotation ont été étudiées sur des expériences de déshydratation d'éthanol, montrant une augmentation du flux transmembranaire avec une augmentation de la vitesse de rotation jusqu'à atteindre un palier. Ce dernier correspond à une expérience non limitée par les polarisations de concentration et de température (cf *partie I.3.5.1*). La vitesse de rotation de l'agitateur est choisie au niveau de ce palier. Le dispositif de mélange permet ainsi de limiter l'effet de polarisations de concentration et de température qui sont supposés négligeables. Une photo du montage plan est présentée sur la Figure III-7.



Figure III-7. Photo du montage plan

Les matériaux utilisés confèrent aux différents éléments du montage une bonne résistance à la corrosion et à la température. Ce dispositif expérimental est donc utilisable pour étudier des mélanges à fortes concentrations en acide acétique (jusqu'à 100%) et pour des températures élevées (jusqu'à 120 °C).

#### III.2.2.3.b. Protocole opératoire

Le dispositif expérimental fonctionne en batch : le mélange à traiter est introduit initialement dans le réservoir et le perméat est continuellement évacué grâce au dispositif spécifique présenté à la Figure III-4.

Après réalisation du protocole de démarrage (cf. *partie III.2.2.2.b*), le bouchon de remplissage est ôté et le mélange à traiter est introduit dans le réservoir à l'aide d'une seringue. L'agitation et la régulation de la température sont ensuite mises en route. Le pilote est alors en fonctionnement. Au bout de 60 à 90 minutes, temps nécessaire pour atteindre le régime permanent, le premier échantillonnage du perméat (cf. *partie III.2.2.2.c*) est réalisé. C'est le temps zéro de l'expérience.

L'échantillonnage du perméat est ensuite répété à intervalle régulier, correspondant au temps d'échantillonnage, comme présenté dans la *partie III.2.2.2.c*. Le prélèvement du perméat est supposé ne pas impacter l'équilibre dans le réservoir : la quantité obtenue est supposée faible par rapport au volume de l'alimentation. Un échantillon (environ 2 mL) du mélange présent dans le réservoir est prélevé afin d'être analysé.

La nuit, le pilote est placé en sécurité en coupant le dispositif de chauffe, ce qui permet de diminuer le flux transmembranaire. Chaque matin, le pilote est redémarré pour atteindre à nouveau le régime permanent. Le perméat accumulé pendant la nuit ainsi que celui récolté durant la mise en service (premier échantillon) sont recyclés vers le réservoir.

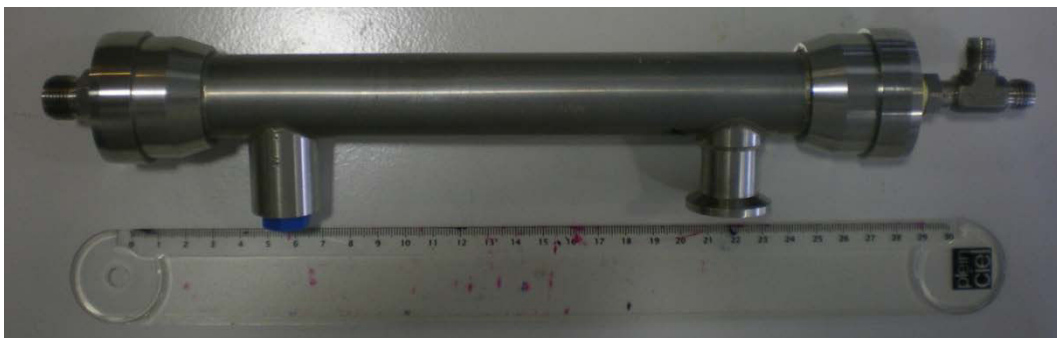
Lorsque l'expérience est terminée, le dispositif de chauffe est éteint et le protocole permettant d'arrêt de l'installation (cf. *partie III.2.2.2.d*) est suivi. Une fois que le montage est à température ambiante, le bouchon du réservoir est ôté et le reste du mélange présent dans le réservoir est évacué par une seringue. Enfin, la cellule en PTFE est ouverte afin de récupérer la membrane. Cette dernière est rincée à l'eau et est séchée à l'air libre. On distingue ainsi deux types de membrane :

- Les membranes dites « neuves », c'est-à-dire n'ayant jamais servi, pouvant être sèches ou conditionnées (plongées dans le mélange durant plusieurs jours)
- Les membranes dites « utilisées », c'est-à-dire ayant déjà été employées pour réaliser des essais de pervaporation.

#### **III.2.2.4. Membranes inorganiques**

##### *III.2.2.4.a. Dispositif expérimental*

La forme spécifique des membranes inorganiques a nécessité le développement d'un dispositif expérimental particulier. En effet, la forme tubulaire de la membrane oblige à concevoir un montage permettant une circulation du mélange à traiter dans la membrane et donc un recyclage de ce dernier. Une photo du module tubulaire est présentée sur la Figure III-8.



*Figure III-8. Photo du module tubulaire*

Le montage présenté a été développé au sein du LRGP par l'atelier mécanique. Le schéma du pilote de pervaporation utilisé pour les membranes tubulaires est présenté sur la Figure III-9.

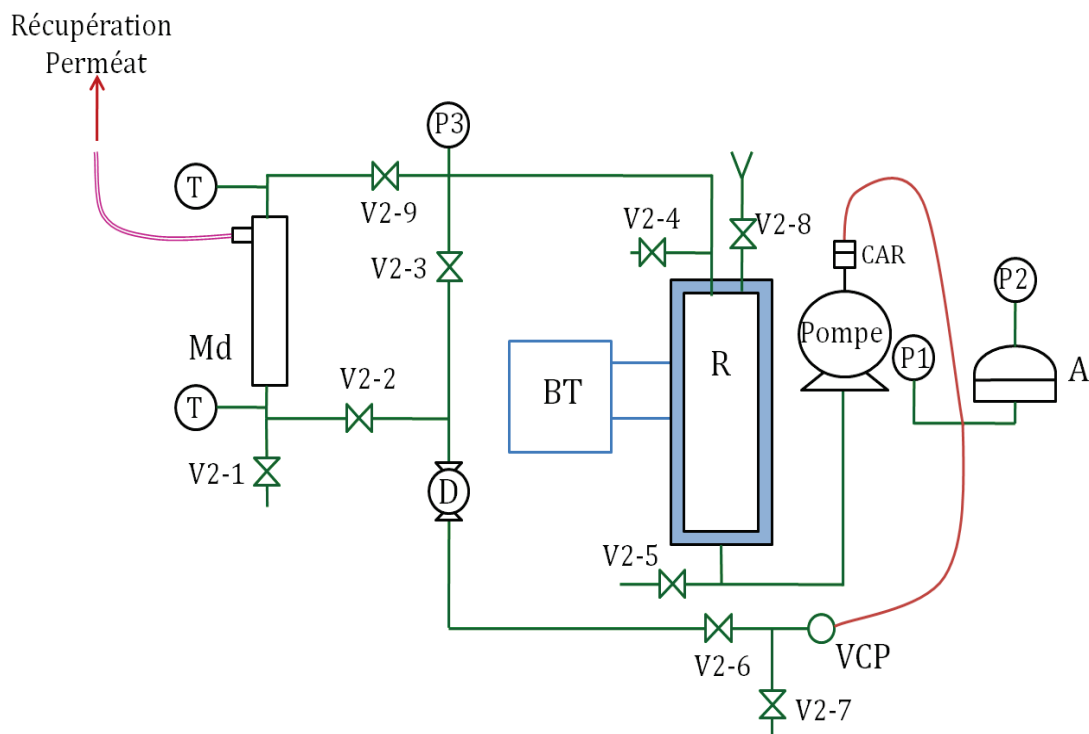


Figure III-9. Schéma du montage expérimental utilisé pour les membranes tubulaires inorganiques

L'ensemble des éléments présentés sur la Figure III-9 sont en acier inoxydable 316L. Le tuyau reliant le module membranaire à récupération du perméat est en caoutchouc conçu pour le vide ; les tuyaux reliant le clapet anti retour à la vanne de contrôle de la pression (cf. Tableau III-3) sont des tuyaux souples en Téflon™.

Les éléments numérotés sur la Figure III-9 sont résumés dans le Tableau III-3.

Tableau III-3. Eléments du dispositif expérimental de la membrane tubulaire organique

Objets	Légende
V2-1 à V2-9	Vannes
VCP	Vanne de contrôle de la pression
V2-1	Vanne de prélèvement du liquide
V2-7, V2-1, V2-5 et V2-4	Vannes de vidange de l'installation
R	Réservoir double enveloppe
BT	Bain thermostaté
Pompe	Pompe de circulation
A	Amortisseur de pulsations
D	Débitmètre
T	Thermocouples d'entrée et de sortie du module membranaire
P	Manomètre Citec acier inoxydable
CAR	Clapet anti retour

Le dispositif expérimental est constitué d'un réservoir double-enveloppe, d'une pompe de circulation du fluide et d'un module contenant la membrane tubulaire. La contenance du réservoir est



d'environ deux litres. La double paroi est reliée à un bain thermostaté permettant de réguler la température ; le fluide caloporteur utilisé est de l'eau.

La pompe de circulation est une pompe doseuse volumétrique alternative, achetée chez LEWA, spécialement conçue pour cette application. Le débit est généré par un volume prédéterminé, engendré par la surface du piston et la longueur de la course, déplacé périodiquement par un mouvement de va-et-vient. Le débit peut être varié en modifiant la longueur et fréquence de la course du piston. Cette technologie limite les échanges entre le fluide pompé et l'extérieur et est donc appropriée pour les vapeurs acides du système. Un clapet anti-retour est placé en sortie de la pompe pour limiter son désamorçage et empêcher le liquide de redescendre dans le corps de pompe.

Un amortisseur de pulsations, acheté chez LEWA, constitué d'une membrane en Téflon™ entre deux compartiments (liquide et gazeux), est utilisé afin de minimiser les effets de pulsations en sortie de pompe. Des manomètres à bain d'huile, achetés chez Citec, de gamme 0-6 bars sont connectés avec les deux compartiments pour suivre la pression. La pression du liquide d'alimentation de la membrane est régulée à l'aide de la vanne de régulation de pression (notée VCP).

Une photo de la pompe de circulation et de l'amortisseur de pulsation est présentée sur la Figure III-10.



Figure III-10. Photo de la pompe de circulation et de l'amortisseur de pulsations

Le débitmètre, acheté chez KRHONE, est un débitmètre de type H250/M40 à section variable utilisant un flotteur pour calculer le débit. Le flotteur est entièrement recouvert de Téflon™. Il a été conçu pour cette application et a été étalonné par le fabricant pour les gammes de températures et compositions étudiées dans ce manuscrit. L'affichage est analogique et sa précision de lecture est supposée suffisante pour cette application.

Le module membranaire, présenté sur la Figure III-8, est un module tubulaire acheté chez CTI. Les dimensions de la membrane sont les suivantes (fournies par le fabricant) : longueur 250 mm, diamètre interne : 7 mm et diamètre externe : 10 mm ; la surface en contact avec le liquide à traiter est de 55 cm<sup>2</sup>. La membrane est placée à l'intérieur du module et l'étanchéité est assurée par des joints toriques en Kalrez™, matériau résistant à la présence d'acide acétique. Le rétentat est renvoyé vers le réservoir, tandis que le perméat est relié au dispositif expérimental de récupération de vapeurs décrit dans la Figure III-4 par un tuyau souple en caoutchouc pour vide, relié à un raccord métal/verre.

Les tuyaux reliant les différents équipements sont de diamètre 10 mm et sont constitués pour la plupart en acier inoxydable 316L (représentés en vert sur la Figure III-9). Ils sont adaptés à la présence d'acide acétique jusqu'à une teneur de 99% massique [140]. Les vannes et les raccords sont en acier inoxydable 316 L et ont été achetés chez Swagelok. Les joints des vannes sont en Téflon™. Les tuyaux courbés (de couleur rouges sur la Figure III-9) sont en Téflon™ de diamètre 10 mm. Leur souplesse permet un meilleur amorti des pulsations de la pompe. L'ensemble du montage est recouvert de mousse pour limiter les pertes thermiques. Le pilote a été réalisé par le service mécanique du LRGP.

L'agitation est assurée par la recirculation du fluide. Le prélèvement du fluide circulant dans le pilote est réalisé par la vanne V2-1. Deux thermocouples de type K sont placés en entrée et sortie du module de pervaporation et sont reliés à un thermomètre digital deux voies. La précision de mesure de la température est de  $\pm 1,1$  °C (déterminée par le service électronique du laboratoire en fonction des appareils utilisés). L'écoulement du fluide circulant dans la membrane est supposé turbulent : pour les conditions opératoires normales, le nombre de Reynolds varie entre 3000 et 7000.

#### *III.2.2.4.b. Protocole opératoire*

Le dispositif expérimental fonctionne en semi-batch : le courant à traiter est introduit initialement dans le réservoir tandis que le perméat est continuellement évacué grâce au dispositif spécifique présenté dans la Figure III-4.

Une fois que la membrane est placée dans le module, celui-ci est installé sur le montage expérimental. Les vannes V2-2 et V2-9 sont fermées et la vanne V2-3 est ouverte afin de court-circuiter le module membranaire. La vanne V2-8 est ouverte et le réservoir est rempli de la charge à traiter. La partie gazeuse de l'amortisseur de pulsations est mise sous pression à une pression proche du point de consigne du circuit. La pompe de circulation est ensuite mise en marche avec une course

du piston nulle. La course du piston est ensuite augmentée jusqu'à atteindre un équilibre des pressions liquide et vapeur de l'amortisseur de pulsations ainsi que le débit souhaité (120L/h). Le bain thermostaté est mis en marche à une température de 20 °C supérieure à celle souhaitée au niveau de la membrane. La pression à l'intérieur de l'installation est ajustée ensuite à l'aide de la vanne de régulation VCP.

Au bout d'environ 30 min, le protocole de démarrage de l'installation est effectué (cf. *partie III.2.2.2.b*). Les vannes V2-2, V2-9 sont alors ouvertes et la vanne V2-3 est fermée afin de connecter le module membranaire au réservoir. Au bout 60 à 80 minutes, temps nécessaire à la mise en régime permanent, le premier changement de piège (cf. *partie III.2.2.2.c*) est réalisé. C'est le temps zéro de l'expérience.

L'échantillonnage du perméat est ensuite répété à intervalle régulier, correspondant au temps d'échantillonnage, comme présenté dans la *partie III.2.2.2.c*. La faible quantité prélevée est supposée ne pas affecter la composition du courant d'alimentation et le régime du système. Un échantillon (environ 2 mL) du liquide dans le réservoir est prélevé afin d'être analysé.

La nuit, le pilote est placé en sécurité en refroidissant le bain thermostaté tout en maintenant la recirculation du liquide. La course du piston de la pompe doseuse est réduite afin de diminuer le débit alimentant la membrane. Chaque matin, le perméat accumulé pendant la nuit ainsi que celui récolté durant la mise en service du pilote sont recyclés vers le réservoir.

### III.2.3. Résumé des deux montages expérimentaux utilisés

Le Tableau III-4 résume les paramètres de chacun des deux montages expérimentaux développés dans le cadre de la thèse.

Tableau III-4. Récapitulatif des paramètres des deux montages expérimentaux

	<b>Montage plan</b>	<b>Montage tubulaire</b>
Membrane	Organique plane	Inorganique tubulaire
Surface (cm <sup>2</sup> )	15,2	55
Volume réservoir (mL)	167	2000
Membranes testées	CMC-VP-31, PERVAP 1201, MTA 153/2012	HybSi
Constituants testés	Ethanol ; acide acétique	Ethanol ; acide acétique
Agitation	Barreau aimanté + agitateur magnétique	Par recirculation du fluide
Régulation thermique	Résistance thermique + régulateur	Bain thermostaté + circulation d'eau dans la double enveloppe
Pression alimentation	Pression atmosphérique	2 Bar
Gamme de température étudiée	De 25°C à 80 °C	De 45 °C à 60 °C
[acide acétique] <sub>maximum</sub>	100%	99%

### III.2.4. Analyse

#### III.2.4.1. Méthode analytique et matériel

Les échantillons collectés dans le réservoir d'alimentation et le perméat sont analysés par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). Le chromatographe utilisé est un appareil Agilent de série 6890N équipé d'un passeur automatique 7683B et d'une seringue de 10  $\mu\text{L}$ . L'injecteur, constitué d'une chambre de vaporisation, utilise un ratio de fuite (de 1:50), permettant de diminuer la quantité de matière injectée dans la colonne. Le gaz porteur est de l'hélium extra pur (fourni par le laboratoire). La colonne utilisée est une colonne capillaire Agilent de série HP-PLOT U, constituée de silice recouverte d'un copolymère divinylbenzène/éthylène glycol diméthacrylate. Elle est peu polaire et peut donc être utilisée pour séparer des composés polaires. Le détecteur utilisé est de type TCD (acronyme anglais de Thermal Conductivity Detector) ; cette technologie, basée sur le principe du pont de Wheatstone, est utilisée pour détecter la présence d'eau dans un mélange.

Les échantillons du perméat et du rétentat sont analysés par la même méthode présentée dans le Tableau III-5.

Tableau III-5. Méthode d'analyse CPG

<b>Injecteur</b>	<b>Détecteur</b>	<b>Four</b>	<b>Passeur automatique</b>	
Type : split	Type : TCD	T constante	Volume injecté : 1 $\mu\text{L}$	
T : 180 °C	T : 250 °C	T : 180 °C	Nettoyage de la seringue	
Split ratio : 50:1	Débit de référence : 20 mL/min	Pression constante = 0,4 bar	pré-injection	post-injection
		Temps : 8 min	Acétone : 2 fois	Acétone : 2 fois
		Gaz vecteur : Hélium	Echantillon : 2 fois minimum	

L'acide acétique a tendance à se dimériser en phase gazeuse [110]. Cette particularité fait que l'analyse par CPG est assez délicate car le pic de l'acide peut présenter une traînée, susceptible de chevaucher d'autres pics. Cependant, lors de l'analyse d'un mélange binaire, ce problème est limité si le composé concerné présente le temps de rétention le plus important. Cette méthode a donc été retenue pour sa grande rapidité et sa grande fiabilité.

#### III.2.4.2. Courbes d'étalonnages

Les échantillons analysés sont constitués d'un mélange binaire ; une méthode d'analyse simple peut donc être employée. La technique d'analyse utilisée dans ce manuscrit est basée sur la méthode d'étalonnage externe. Deux courbes d'étalonnages ont été réalisées : dès la réception de la colonne et au bout d'un an afin de vérifier d'éventuelles dérives. L'ensemble de la gamme de composition du mélange binaire est couvert par ces deux courbes d'étalonnages. Les étalons ont été réalisés par pesée sur la balance décrite ci-après. Pour minimiser les erreurs de pesée, une masse importante a été utilisée

pour chaque échantillon (masse totale d'environ 20 g). Chaque injection est répétée au minimum trois fois. Les deux courbes d'étalonnage sont présentées sur la Figure III-11.

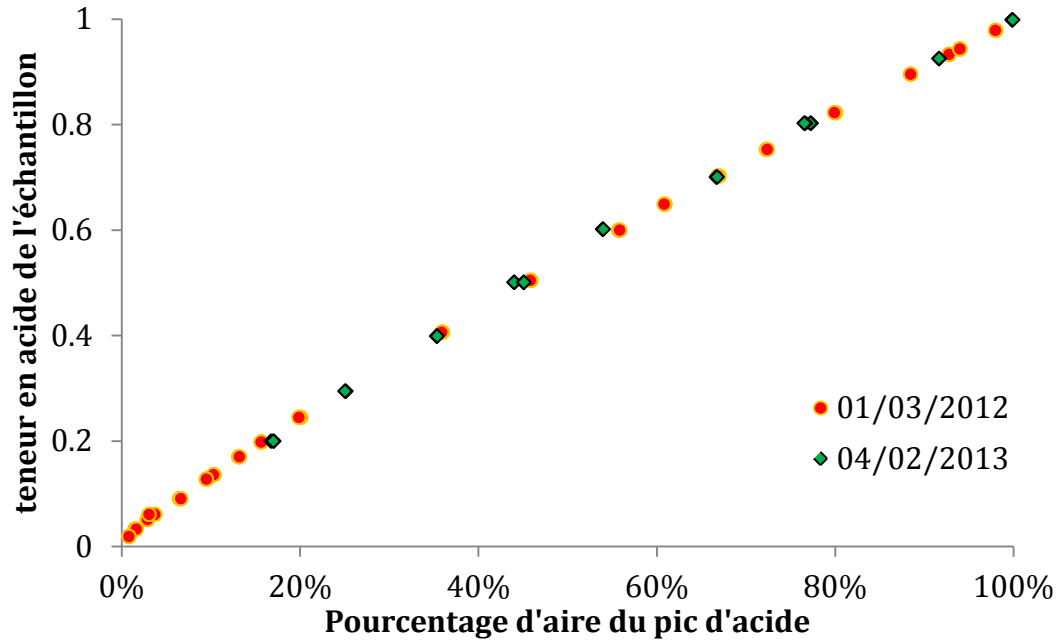


Figure III-11. Comparaison des courbes d'étalonnage réalisées le 01/03/2012 et le 04/02/2013

Les courbes d'étalonnage montrent que l'évolution de la teneur en acide de l'étalon n'est pas parfaitement linéaire avec le pourcentage d'aire du pic d'acide. Deux courbes de tendance linéaire sont ajoutées afin de prendre en compte cet écart : l'une pour des teneurs en acide supérieures à 40 %, c'est-à-dire correspondant au rétentat et l'autre pour des teneurs en acide inférieures à 40 %, c'est-à-dire correspondant au perméat. Ces deux courbes sont présentées sur la Figure III-12.

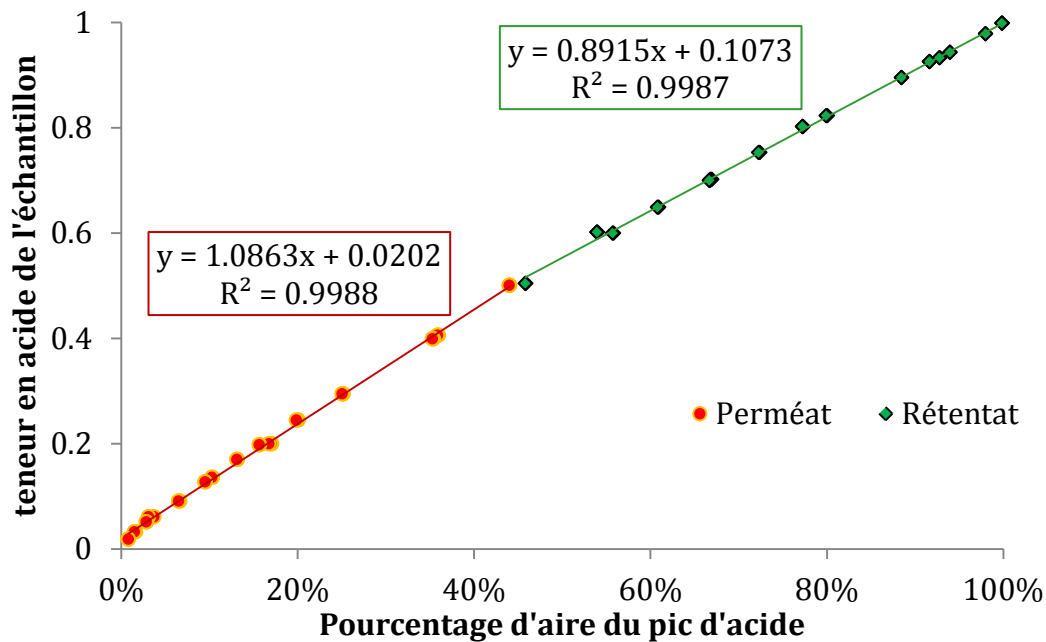


Figure III-12. Courbes de tendance linéaire reliant la teneur en acide au pourcentage du pic d'acide

Les courbes de tendance relient le pourcentage d'aire du pic d'acide, noté  $\%_{Acide}^{pic}$  (sur la surface totale des deux pics d'eau et d'acide) à la teneur en acide de l'étalon par la relation décrite dans l'équation (III-2) :

$$\%_{Acide}^{pic} = \mathcal{A} \times w_{acide}^{étalon} + \mathcal{B} \quad (III-2)$$

Où  $\mathcal{A}$  représente le coefficient directeur de la courbe d'étalonnage et  $\mathcal{B}$  représente l'ordonnée à l'origine. Les valeurs de ces deux paramètres sont présentées dans le Tableau III-6 pour le rétentat et pour le perméat.

Tableau III-6. Valeurs des paramètres de la courbe d'étalonnage

	$\mathcal{A}$	$\mathcal{B}$
Perméat	1,0863	0,0202
Rétentat	0,8915	0,1073

Les courbes de tendance linéaire reliant la teneur en acide au pourcentage du pic d'acide ont un coefficient de régression  $R^2$  de 0,9988 et 0,9987. Ces coefficients sont très satisfaisants et la méthode d'analyse est validée.

### III.2.5. Calcul de l'incertitude sur les erreurs de mesure

Le calcul d'incertitude est un aspect important de l'étude expérimentale. Il permet de connaître l'erreur faite lors d'une mesure expérimentale. Deux aspects différents participent à cette erreur :

- L'erreur provenant des appareils de mesure,
- L'erreur provenant du manipulateur

L'erreur globale est la somme de ces deux sources d'erreurs. Leur évaluation est réalisée à partir de l'expression mathématique de la grandeur mesurée. L'estimation de l'erreur du manipulateur doit être effectuée par la mise en place d'une expérience spécifique, présentée dans cette partie. La source d'erreur prépondérante est déduite de la comparaison de ces deux sources. La grandeur concernée par ce calcul d'incertitude est le flux transmembranaire. Le calcul de l'incertitude est présenté en Annexe A. L'erreur expérimentale correspond à 5% de la valeur du flux maximum et est utilisée comme erreur absolue sur l'ensemble des points expérimentaux.

## III.3. Simulation du procédé de pervaporation

### III.3.1. Mise en œuvre du modèle de calcul de flux dans Aspen Custom Modeler

#### III.3.1.1. Contexte

Dans le Chapitre II, la modélisation du transfert de matière en pervaporation a été abordée. Un modèle, composé de plusieurs niveaux et d'un nombre différents de paramètres ajustables (pour

chaque niveau) a été choisi. La mise en œuvre de ce modèle nécessite la résolution d'un nombre important d'équations ainsi que le calcul des coefficients d'activité et de la pression de vapeur saturante. Ces deux aspects nécessitent l'utilisation d'un logiciel de modélisation. Toutes les simulations sont réalisées à l'aide de la suite de logiciels d'Aspen<sup>4</sup>, utilisée dans sa version 7.2. Le logiciel Aspen Custom Modeler a été choisi pour sa très bonne adaptation aux procédés chimiques et sa capacité à calculer des propriétés chimiques et physiques des mélanges et corps purs. De plus, il est possible d'exporter les modèles codés dans Aspen Custom Modeler vers le logiciel de simulation Aspen Plus. Ce dernier sera utilisé pour simuler les procédés hybrides.

### **III.3.1.2. Implémentation du modèle dans ACM**

#### *III.3.1.2.a. Hypothèses et schéma du module*

Côté liquide, aucune polarisation de la température ni de la composition n'a été considérée ; cette hypothèse a déjà été utilisée par certains auteurs [102] et [141]. Côté perméat, le module est divisé en  $N$  sous-modules supposés indépendants ; l'hypothèse de mélange idéal est prise pour chacun des sous-modules. Cette configuration correspond au cas de piston croisé tel que l'on peut l'utiliser en pervaporation [141] et [142] ou pour d'autres types de séparation membranaire, comme la perméation gazeuse [143]. D'autres modes d'écoulements sont aussi disponibles, tels que le co-courant ou le contre-courant mais ne seront pas développés dans ce manuscrit. L'écoulement liquide est ainsi considéré comme parfaitement piston, ce qui implique que la composition du mélange est la même pour chaque coordonnée  $x$  (cf. Figure III-13). Un modèle 1D est ainsi choisi pour discriminer le compartiment liquide. Le module est divisé en  $N$  sous-modules consécutifs, de surface  $dA$  ; cette hypothèse permet de considérer les évolutions de la composition et de la température du courant d'alimentation le long du module.

Aucune perte de charge n'est considérée côté liquide ni côté vapeur. Cette hypothèse, utilisée par différents auteurs [102] et [141], est assez forte notamment côté perméat car celle-ci augmenterait la puissance que doit fournir la pompe à vide. Cependant l'estimation de ces pertes de charge dépend grandement de la technologie de la membrane utilisée et notamment du support poreux, comme l'ont montré de Bruijn et al. [144]. Afin d'être applicable pour des systèmes variés et pas forcément connus, il a été décidé de ne pas considérer les pertes de charges et de fixer la pression au perméat.

Le schéma du module de pervaporation est présenté sur la Figure III-13.

---

<sup>4</sup> [www.aspentech.com/](http://www.aspentech.com/)

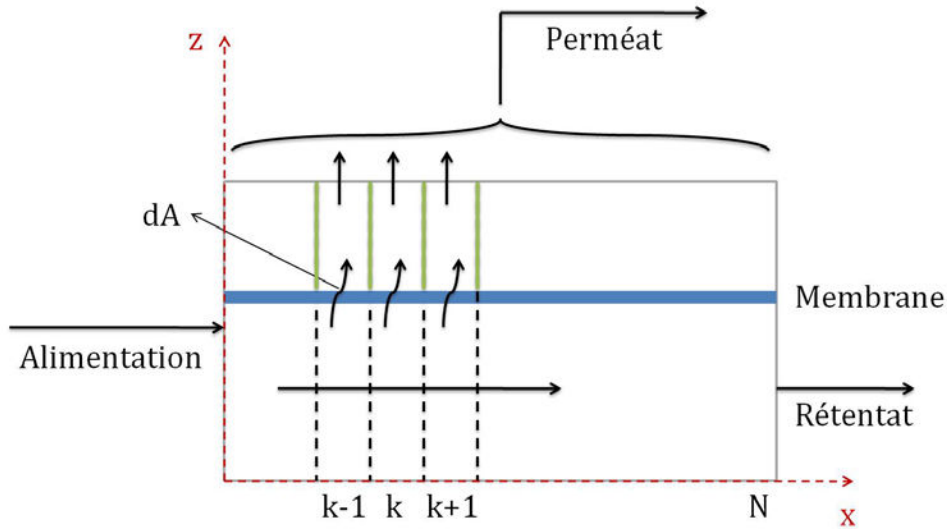


Figure III-13. Schéma du module de pervaporation implémenté dans ACM

Pour chaque sous-module  $k$ , il existe un courant entrant et deux courants sortants. Pour chacun de ces courants, le nombre de variables est de :  $3 + NC$  (nombre de constituants) : température, pression, débit et composition. Ainsi, pour un mélange binaire, le nombre de variables pour chaque sous-module est de 15, auquel se rajoute la surface de la membrane du sous-module ; ce qui porte le nombre de variables à 16.

#### III.3.1.2.b. Bilans de matière et d'énergie

Le bilan de matière global est présenté dans l'équation (III-3).

$$\dot{n}^{Ret}(k-1) = \dot{n}^{Perm}(k) + \dot{n}^{Ret}(k) \quad (III-3)$$

Où  $\dot{n}$  est le débit molaire et l'indice  $k-1$  se réfère au sous-module précédent. Les sous-modules étant consécutifs côté liquide, l'alimentation du sous-module  $k$  correspond au rétentat du sous-module  $k-1$ , ce qui explique la notation de l'équation (III-3).

Le bilan de matière par constituant est proposé dans l'équation (III-4).

$$x_i^{Ret}(k-1)\dot{n}^{Ret}(k-1) = y_i^{Perm}(k)\dot{n}^{Perm}(k) + x_i^{Ret}(k)\dot{n}^{Ret}(k) \quad (III-4)$$

La détermination du débit du perméat nécessite le calcul du flux transmembranaire. Celui-ci est réalisé à l'aide du modèle de calcul de flux transmembranaire, choisi et présenté dans la partie II.4.2.2. La forme générale du flux transmembranaire est présentée dans l'équation (III-5).

$$Jm_i(T, x) = Q_i^{mol}(T, x) \times FM_i(T, x) \quad (III-5)$$

Où  $Q_i^{mol}$  représente la perméance molaire et  $FM$  la force motrice du constituant  $i$ . Les coefficients d'activité et la pression de vapeur saturante nécessaires au calcul de la force motrice sont déterminés à l'aide de procédures spécifiques disponibles dans le logiciel Aspen Custom Modeler. Le flux molaire est relié au bilan de matière pour chaque constituant  $i$  grâce à l'équation (III-6).

$$\dot{n}^{Perm}(k) \times y_i^{Perm}(k) = dA \times Jm_i(k) \quad (III-6)$$



La somme des fractions molaires au perméat doit être égale à 1, comme exposé dans l'équation (III-7).

$$\sum_i y_i^{Perm}(k) = 1 \quad (III-7)$$

Le bilan d'énergie est réalisé pour chaque sous-module  $k$ , en utilisant l'enthalpie du courant et le débit molaire.

$$\begin{aligned} \dot{n}_{(k-1)}^{Ret} \times h_{(k-1)}^{Ret}(T_{(k-1)}^{Ret}, x_{(k-1)}^{Ret}, P_{(k-1)}^{Ret}) \\ = \dot{n}_{(k)}^{Ret} \times h_{(k)}^{Ret}(T_{(k)}^{Ret}, x_{(k)}^{Ret}, P_{(k)}^{Ret}) + \dot{n}_{(k)}^{Perm} \\ \times h_{(k)}^{Perm}(T_{(k)}^{Perm}, y_{(k)}^{Perm}, P_{(k)}^{Perm}) \end{aligned} \quad (III-8)$$

Dans l'équation (III-8), les enthalpies sont calculées par les procédures d'Aspen Custom Modeler en fonction de la température, pression et composition. Les températures du rétentat et du perméat du sous-module  $k$  sont inconnues. Afin de résoudre cette équation, la température du perméat est supposée égale à la température du rétentat. Cette hypothèse est présentée sur l'équation (III-9).

$$T_{(k)}^{Perm} = T_{(k-1)}^{Ret} \quad (III-9)$$

C'est une hypothèse forte car il est difficile d'estimer avec précision la température du perméat. En effet, la polarisation de la température transversale de la membrane implique que la température du perméat sera plus faible que celle de la face amont de la membrane. Cependant, cette différence dépend fortement du système et notamment de la technologie de la membrane employée.

Enfin, côté liquide, les pertes de charges sont supposées nulles; il en découle que la pression au module  $k$  est égale à la pression au module  $k-1$ , comme il est indiqué dans l'équation (III-10).

$$P_{(k)}^{Ret} = P_{(k-1)}^{Ret} \quad (III-10)$$

L'intégration globale du module est ensuite réalisée. Le rétentat du module correspond au rétentat du dernier sous-module. Le courant du perméat du module résulte du bilan matière présenté par les équations (III-11) et (III-12) afin de déterminer la composition et le débit du courant.

$$\dot{n}_{sortie}^{Perm} = \sum_k \dot{n}^{Perm}(k) \quad (III-11)$$

$$\dot{n}_{sortie}^{Perm} \times y_{i,sortie}^{Perm} = \sum_k \dot{n}^{Perm}(k) \times y_i^{Perm}(k) \quad (III-12)$$

### III.3.1.2.c. Cas particulier de la perméation de vapeurs

Bien que ce procédé ne soit pas appliqué dans les deux sujets d'étude (cf. chapitres IV et V), il faut noter que le module codé est facilement adaptable au procédé de perméation de vapeurs. Le procédé est alors supposé isotherme car il n'y a pas de changement d'état. De plus, la force motrice est adaptée pour prendre en compte la phase vapeur du courant d'alimentation. L'activité est remplacée

par la fugacité et la pression de vapeur saturante par la pression totale du courant d'alimentation, comme présenté dans l'équation (III-15) :

$$FM_i(T, x) = f_i^{Alim} p^{Alim} - y_i^{Perm} p^{Perm} \quad (III-13)$$

Où  $f_i^{Alim}$  est le coefficient de fugacité du constituant i dans le courant d'alimentation.

#### III.3.1.2.d. Variante isotherme du module de pervaporation

Comme présenté dans la partie I.2.6, l'une des limites d'utilisation du procédé de pervaporation vient de la vaporisation des constituants entraînant une diminution de la température et donc du flux transmembranaire. L'effet de la diminution de température est atténué par la mise en place de réchauffeurs intermédiaires entre deux modules de pervaporation (cf. *partie I.2.3*). Cependant, même si la diminution est faible, elle peut avoir des effets importants. C'est pourquoi, une variante isotherme du module est proposée. Dans celle-ci, il est supposé que le module est chauffé pour apporter la chaleur nécessaire à vaporiser les constituants traversant la membrane. Cette variante permet ainsi de se placer dans un cas idéal dans la mesure où le flux transmembranaire est maximisé, ce qui implique que la surface membranaire est minimisée. Bien que non disponible commercialement, ce type de module est tout à fait envisageable : un module tubulaire pourrait ainsi être utilisé en remplaçant une ou plusieurs membranes par des tubes remplis de fluide caloporteur.

Le calcul de la chaleur qu'il faut apporter dans le cas isotherme est réalisé en incorporant un terme, noté  $q(k)$ , représentant cette chaleur dans le bilan d'énergie de chaque sous-module k, comme présenté dans l'équation (III-14) :

$$\begin{aligned} \dot{n}_{(k-1)}^{Ret} \times h_{(k-1)}^{Ret}(T_{(k-1)}^{Ret}, x_{(k-1)}^{Ret}, P_{(k-1)}^{Ret}) + q(k) \\ = \dot{n}_{(k)}^{Ret} \times h_{(k)}^{Ret}(T_{(k)}^{Ret}, x_{(k)}^{Ret}, P_{(k)}^{Ret}) + \dot{n}_{(k)}^{Perm} \\ \times h_{(k)}^{Perm}(T_{(k)}^{Perm}, y_{(k)}^{Perm}, P^{Perm}) \end{aligned} \quad (III-14)$$

La chaleur totale qu'il faut apporter au module de pervaporation pour qu'il fonctionne de manière isotherme est calculée en sommant les valeurs  $q(k)$  sur l'ensemble des sous-modules.

#### III.3.1.3. Exportation du module vers Aspen Plus

La simulation des procédés hybrides est réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus. L'exportation du module de pervaporation est réalisée à l'aide de la fonction consacrée dans ACM. Pour ce faire, le logiciel Microsoft Visual Studio 2008 est utilisé. Il génère un fichier .dll et un bloc « pervaporation » est ajouté dans la bibliothèque du logiciel. Le bloc ainsi créé permet à l'utilisateur de choisir le mode de fonctionnement du module ainsi que le modèle de calcul de flux transmembranaire.

#### III.3.1.4. Analyse du degré de liberté et choix du mode de fonctionnement

Il est intéressant de faire l'analyse du degré de liberté du modèle codé. Pour le cas d'un mélange binaire, le degré de liberté est analysé :

- Nombre de variables : 16
- Nombre d'équations : 9
- Nombre de variables fixes : 6

En soustrayant le nombre total de variables par le nombre d'équations et le nombre de variables fixes, on obtient le degré de liberté du problème qui est de un. Trois variables différentes peuvent être fixées, à savoir la surface du module, la température de sortie du rétentat ou la composition de sortie du rétentat. Ces trois alternatives correspondent à trois modes de fonctionnement qui peuvent être sélectionnés par l'utilisateur du module ACM. Le choix de différentes stratégies dans la simulation d'un module de pervaporation a déjà été proposé par Bausa et al. [142]. Les trois modes de fonctionnement sont les suivants :

- Fixer la composition du rétentat. Ce mode permet de calculer la différence de température et la surface nécessaires pour atteindre un objectif de séparation et correspond à une utilisation de la pervaporation pour réaliser une séparation donnée
- Fixer la surface de la membrane. Ce mode permet de calculer les débits, compositions et températures des courants de perméat et rétentat et correspond au cas où la surface de membrane par module est connue. Ce mode de fonctionnement est utilisé par Sanz et al. dans leur étude [102].
- Fixer la température en sortie de rétentat. Ce mode permet de fixer la différence de température entre le courant d'alimentation et le rétentat et de calculer la surface membranaire ainsi que la composition au rétentat. La diminution de la température le long du module a pour conséquence une diminution de la force motrice et donc du flux transmembranaire. Ce mode de fonctionnement permet de limiter cet impact sur le procédé, en fixant une différence de température maximum par module, comme proposé par Fontalvo et al. [23].

Comme présenté dans la partie I.2.3, l'utilisation du procédé de pervaporation s'accompagne de la mise en place de réchauffeurs intermédiaires entre les modules. Le nombre des modules et la surface membranaire totale nécessaires pour atteindre les objectifs de séparation fixés dépendent du mode de fonctionnement. L'effet du mode de fonctionnement est développé dans la partie V.6.1.3.

#### ***III.3.1.5. Calcul de la puissance à fournir à la pompe à vide***

Les coûts de la pervaporation sont estimés en termes de CAPEX, en calculant la surface membranaire et en termes d'OPEX, en calculant la puissance qu'il faut fournir à la pompe à vide pour maintenir une pression faible côté perméat. Comme présenté dans le Chapitre I, il existe deux configurations différentes pour la combinaison du condenseur et de la pompe à vide. La configuration étudiée dans ce manuscrit est présentée dans la Figure I-5; dans celle-ci, la pompe à vide est placée avant le condenseur. La puissance qu'il faut fournir à la pompe à vide est alors facilement estimable

par la relation liant le débit à traiter par la pompe à la différence de pression [143], comme présenté dans l'équation (III-15) :

$$W_{PV} = \dot{n}_{total}^{Perm} \times \frac{\kappa}{(\kappa - 1)} \times \frac{RT^{Perm}}{\eta} \times \left[ \left( \frac{P^{Atm}}{P^{Perm}} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - 1 \right] \quad (III-15)$$

Où  $W_{PV}$  est la puissance électrique fournie à la pompe à vide,  $\kappa$  le coefficient d'expansion adiabatique du mélange,  $\eta$  l'efficacité de la pompe,  $P^{Atm}$  la pression atmosphérique. La puissance est calculée en kW. Le coefficient d'expansion adiabatique est calculé par le rapport des capacités thermiques à pression constante ( $c_p$ ) et volume constant ( $c_v$ ) du mélange, comme présenté sur l'équation (III-16).

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (III-16)$$

Les capacités thermiques sont calculées à l'aide du logiciel ACM.

### III.3.2. Détermination des paramètres ajustables des lois de calcul de flux

Les lois de calcul du flux transmembranaire (présentées dans le Chapitre II) présentent des paramètres qu'il est nécessaire d'ajuster pour représenter convenablement les données expérimentales. La régression de ces paramètres est réalisée en utilisant la méthode des moindres carrés. Une « fonction objectif » est introduite, comme défini dans l'équation (III-17) :

$$FO = \sum_{i=1}^{NP} \left( \frac{J_{i,exp}^2 - J_{i,calc}^2}{J_{i,exp}^2} \right) \quad (III-17)$$

Où  $FO$  est la fonction objectif,  $NP$  le nombre de points expérimentaux,  $J_{i,exp}$  le flux expérimental du constituant  $i$  et  $J_{i,calc}$  le flux calculé du constituant  $i$ .

La fonction objectif est minimisée à l'aide du solveur d'Excel qui utilise les paramètres de la loi de calcul de flux pour réaliser la régression.

### III.3.3. Analyse de sensibilité paramétrique

Il est important de déterminer l'influence des paramètres utilisés pour coder le module de pervaporation dans le logiciel ACM. Le premier paramètre est la combinaison de la loi de calcul du flux transmembranaire. En effet, les équations de calcul des perméances et de la force motrice des constituants sont assez différentes, notamment sur le nombre de paramètres ajustables. L'analyse de sensibilité sur ce paramètre est développée dans la partie V.5.4.3 ainsi que dans l'Annexe L.

Le deuxième paramètre étudié est le mode de fonctionnement du module. En effet, Bausa et al. [142] ont montré que la politique de gestion de la température influe sur les résultats de simulation du module de pervaporation. L'effet de ce paramètre sera étudié dans la partie V.6.1.3. La variante

isotherme du module est aussi utilisée et les résultats de sa simulation sont comparés avec ceux d'un module non-isotherme (cf. *partie V.6.1.2*).

Le troisième paramètre est le nombre de sous-modules ( $N$ ). Ce paramètre influe sur la discrimination le long du module et donc sur la bonne représentation des évolutions de la concentration et de la température. Ainsi, plus le nombre de sous-modules est important, plus les variations de température et de composition seront bien estimées. L'influence de ce paramètre et le choix fixé pour ce travail sont développés dans l'Annexe B.

Enfin, les différents paramètres opératoires, tels que la température d'alimentation, la pression du perméat et la composition du courant d'alimentation dépendent de la séparation simulée mais aussi des contraintes industrielles. Ainsi, la pression au perméat, qui influence directement les performances du procédé (car ce paramètre intervient dans le calcul de la force motrice), est fixée en fonction des technologies disponibles. Le choix de ce paramètre pour les simulations présentées dans ce manuscrit est explicité dans la partie V.6.3.1.f.

### **III.4. Conclusion intermédiaire**

Les matériels et méthodes ont été abordés dans ce chapitre. Les deux montages expérimentaux développés dans le cadre de ce travail de thèse ainsi que les protocoles opératoires correspondants, ont été décrits. Ils permettent de caractériser les performances de membranes de formes plane et tubulaire. Les quatre membranes testées dans le cadre de ce travail de thèse sont présentées dans ce chapitre. Trois d'entre elles sont des membranes organiques planes et la dernière est une membrane hybride de forme tubulaire.

Le module de pervaporation codé dans le logiciel Aspen Custom Modeler a été décrit dans la deuxième partie du chapitre. Il permet à l'utilisateur de choisir le modèle de calcul du flux transmembranaire ainsi que le mode de fonctionnement du module. Les hypothèses prises pour coder le module sont proposées et justifiées. Le module ainsi peut être utilisé pour une large gamme de membranes et de constituants.



## **Chapitre IV. Etude de cas : récupération de butanol dans un milieu de fermentation**

*Les chapitres précédents ont présenté les outils nécessaires à l'étude de l'intérêt de la pervaporation dans les procédés hybrides. L'état de l'art a notamment montré l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation dans les biotechnologies. L'objet de ce chapitre est d'évaluer le gain de l'utilisation de la pervaporation dans le cadre d'une fermentation acétonobutylique. Cette étude met en œuvre des membranes hydrophobes et sera basée sur une étude par simulation du couplage pervaporation/fermentation. Les enjeux et objectifs seront présentés dans la première partie et les aspects thermodynamiques dans la deuxième. L'intérêt technico-économique de la pervaporation sera étudié en comparant avec un procédé conventionnel, exposé dans la troisième partie. Enfin, l'étude du procédé hybride sera décrite dans la dernière partie.*

## IV.1. Introduction

### IV.1.1. Enjeux de la production de butanol par fermentation

#### IV.1.1.1. La place des biotechnologies dans l'industrie chimique

Les énergies fossiles et les produits dérivés du pétrole ont constitué la source principale des carburants mais aussi une base importante de la chimie industrielle traditionnelle du XXème siècle. L'augmentation et la fluctuation du coût du baril du pétrole (cf. *Figure I-1*) ainsi que la perspective d'une raréfaction des ressources fossiles ont amené les industriels à rechercher de nouvelles voies de production de composés chimiques, aussi bien pour les carburants que pour les grands intermédiaires chimiques. Cette évolution est soutenue par la mise en place de politiques internationales incitatives [145]. Parmi les voies étudiées, les biotechnologies font partie des techniques essentielles permettant de répondre à ces nouveaux défis.

Les biotechnologies se définissent par l'utilisation d'agents biologiques (micro-organismes et enzymes) pour la production et la transformation éco-efficientes de produits chimiques, de matières et de bioénergie<sup>5</sup>. La source de ces biotechnologies est renouvelable et peut être de différentes natures : glucides, lipides ou protéines.

L'éthanol et les biodiesels (esters méthyliques et éthyliques des huiles végétales) sont les produits chimiques les plus produits par voie biochimique [146]. L'éthanol est principalement utilisé comme biocarburant ou comme additif dans ces derniers. Cependant, pour une application de biocarburant, les performances de l'éthanol sont plus faibles que celles du butanol [147]. En effet, l'énergie de combustion et la température d'ébullition du butanol sont supérieures à celles de l'éthanol et il peut être directement utilisé en remplacement de l'essence. De plus, le butanol est utilisé comme intermédiaire dans de nombreux procédés : fabrication de peintures, polymères, cosmétiques, ... mais aussi comme solvant extractif dans de nombreux procédés [148]. Ainsi, la production de ce constituant par voie biochimique est un défi important pour l'industrie chimique. Le butanol présente différents isomères : 1-butanol (aussi appelé n-butanol), le 2-butanol, l'isobutanol et le ter-butanol. Seul le 1-butanol est considéré dans ce chapitre et il est supposé que la fermentation ne produit que cet isomère.

Le butanol sera noté B, l'acétone A et l'éthanol E.

#### IV.1.1.2. Production de butanol par fermentation

La production d'alcools par voie biochimique est réalisée généralement par fermentation de bactéries anaérobies à partir de sucres. Cette réaction a été observée pour la première fois par Pasteur en 1862 [146]. La fermentation acétonobutylique (notée ABE), réalisée par la bactérie *Clostridium acetobutylicum*, est utilisée pour produire le butanol. Cette fermentation s'accompagne de la

---

<sup>5</sup> Définition de l'ODCE, <http://www.oecd.org/>



production d'acétone et d'éthanol en quantités minoritaires. La proportion généralement obtenue est 6:3:1 (butanol/acétone/éthanol) [149].

Elle s'est développée au cours de la première guerre mondiale pour répondre à la demande forte en acétone nécessaire à la production de cordite (explosif) [146]. L'utilisation de ce procédé va décroître à partir de la fin de la deuxième guerre mondiale avec le développement de l'industrie pétrochimique et l'augmentation du prix des matières premières, jusqu'à disparaître dans les années 1980 avec la fermeture des dernières usines en Chine [146]. Cette fermentation connaît un nouvel intérêt à partir des années 1990 et le développement de la chimie verte. Sa capacité à produire deux molécules organiques (acétone et butanol) futures molécules plateformes<sup>6</sup> des bioraffineries [150] fait revenir cette réaction sur le devant de la scène.

Cette bactérie a la capacité d'utiliser une grande variété de sucres monomères : glucose, lactose, saccharose, xylose comme substrat. Actuellement, les mélasses issues de canne à sucre et de betterave peuvent être utilisées comme source de sucres. Certaines souches de bactéries peuvent aussi utiliser des substrats à base d'amidon [151]. Cependant, les pentoses et hexoses issus de l'hydrolyse de la biomasse ligno-cellulosique peuvent aussi être utilisés comme matières premières [152]. Cette particularité fait de cette fermentation un procédé utilisant des ressources issues de la partie non comestible des végétaux, ce qui la rend non-compétitive avec les filières alimentaires. On parle alors de carburant de deuxième génération.

Il existe deux phases dans la fermentation ABE [148] :

- La phase acidogénèse où la bactérie produit des acides carboxyliques (principalement acide acétique, noté AA et acide butyrique, noté AB) ; ces derniers sont des intermédiaires de réaction. Cette phase se caractérise par une augmentation importante de la concentration de la biomasse.
- La phase organogénèse où la bactérie va transformer les acides et une partie du substrat en acétone, éthanol et butanol.

La cinétique de fermentation est inhibée par la présence des molécules organiques, ce qui se traduit par une limitation de la concentration maximale d'organique que l'on peut obtenir lors de la fermentation. Selon la nature des substrats et la souche des bactéries, des concentrations en composés organiques comprises entre 15 et 25 g.L<sup>-1</sup> sont obtenues en fermentation batch [153]. En raison de cette inhibition, la quantité maximale de sucre dans une fermentation batch est d'environ 70 g.L<sup>-1</sup>. La température de fermentation est comprise entre 30 et 40 °C.

Actuellement, le butanol est produit quasiment exclusivement par voie pétrochimique ; seule la Chine a relancé la production de butanol par fermentation qui atteint selon Ni et al. [154] 210 000

---

<sup>6</sup> Aussi appelées synthons ou building blocks en anglais, ces molécules permettent de synthétiser par recombinaison chimique d'autres molécules plus complexes

tonnes/an. Néanmoins, un nombre conséquent d'entreprises travaille sur le développement de bioprocédés pour la fabrication de butanol. Ainsi, les entreprises BP et DuPont ont annoncé en 2006 un partenariat pour la production de biobutanol. Le site [www.biobutanol.com](http://www.biobutanol.com)<sup>7</sup> référence les entreprises qui travaillent activement sur ce sujet, parmi lesquelles on peut citer Sovert, Gevo, Cathay Industrial Biotech, Cobalt Technologies, Butyl Fuel LLC, Plantanoix et W2 Energy. Le procédé conventionnel de référence est une fermentation continue utilisant de l'amidon de maïs comme substrat, suivie d'une séparation des organiques avec un train de séparation impliquant des colonnes à distiller et des décanteurs [154]. La récupération et la purification des organiques est rendue difficile par leur faible concentration dans le milieu de fermentation et par la présence d'azéotropes multiples et d'hétéroazéotrope (cf. partie IV.2).

En l'état actuel, c'est-à-dire avec les souches de bactéries disponibles et sur la base d'un coût de baril de pétrole de 100 \$, selon les études de Xue et al. [151] et Garcia et al. [152], ce procédé n'est pas compétitif comparé au procédé pétrochimique classique pour la production de butanol. Il est donc nécessaire d'améliorer le procédé afin de concurrencer le procédé conventionnel.

#### **IV.1.2. Objectif de l'étude**

Une solution évidente au problème posé par l'inhibition est l'élimination continue des produits de la réaction biologique. Différentes solutions ont été proposées dans la littérature pour récupérer les produits de la fermentation au fur et à mesure de leur production par les bactéries. Oudshoorn et al. [155] et Xue et al. [151] ont fait l'état de l'art des différentes technologies de récupération de composés organiques pour un couplage avec un fermenteur ABE. Les solutions envisagées sont l'extraction liquide/liquide, la cristallisation, la pervaporation, l'osmose inverse, le strippage, l'extraction supercritique, la perstraction et l'adsorption. Selon les auteurs de ces publications, les solutions les plus intéressantes sont le couplage avec la pervaporation, l'adsorption et le strippage. Le couplage fermentation/pervaporation pour cette application a été proposé dans de nombreux articles [156], [157], [158].

La production du butanol, composé organique à fort potentiel, ainsi que le nombre important de publications traitant de l'utilisation de la pervaporation pour sa production suscitent l'intérêt des industriels de la chimie. L'objectif de ce chapitre est de déterminer l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation dans le cadre de la production de butanol par fermentation.

Comme présenté dans la partie I.6, cette étude est réalisée sans acquisition de données expérimentales nouvelles, s'appuyant sur les travaux déjà publiés. Une méthodologie spécifique est ainsi proposée permettant d'utiliser les nombreuses données publiées dans la littérature afin d'estimer par simulation le potentiel d'utilisation de la pervaporation pour la production de butanol.

---

<sup>7</sup> Consulté le 27/03/2014

Tout d'abord, il est nécessaire de sélectionner le procédé conventionnel qui sera la base de la comparaison avec le procédé hybride. Pour cette étude, le choix s'est porté sur le procédé de fermentation ABE continue ou fed-batch, suivie d'un train de séparation complexe permettant la récupération des constituants car il est utilisé actuellement en Chine pour la production de butanol [154]. Le schéma bloc du procédé conventionnel est présenté sur la Figure IV-1.

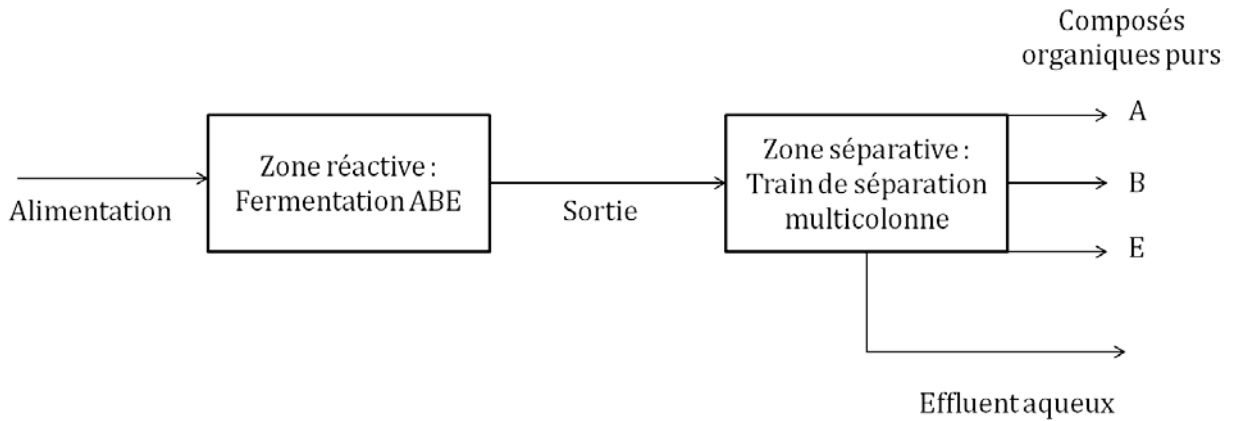


Figure IV-1. Schéma bloc de fonctionnement du procédé conventionnel

Le choix du procédé hybride a été réalisé en analysant les différentes configurations étudiées dans la littérature. Le procédé envisagé est un couplage direct de la pervaporation sur le fermenteur en utilisant une membrane hydrophobe. L'étude développée dans ce chapitre est focalisée sur la zone de couplage fermentation/pervaporation. Elle est constituée d'un courant d'entrée : l'alimentation et de deux courants de sortie : la sortie du fermenteur et le courant de perméat. Le schéma bloc de fonctionnement du procédé hybride est proposé sur la Figure IV-2 ; illustrant la zone étudiée dans ce chapitre.

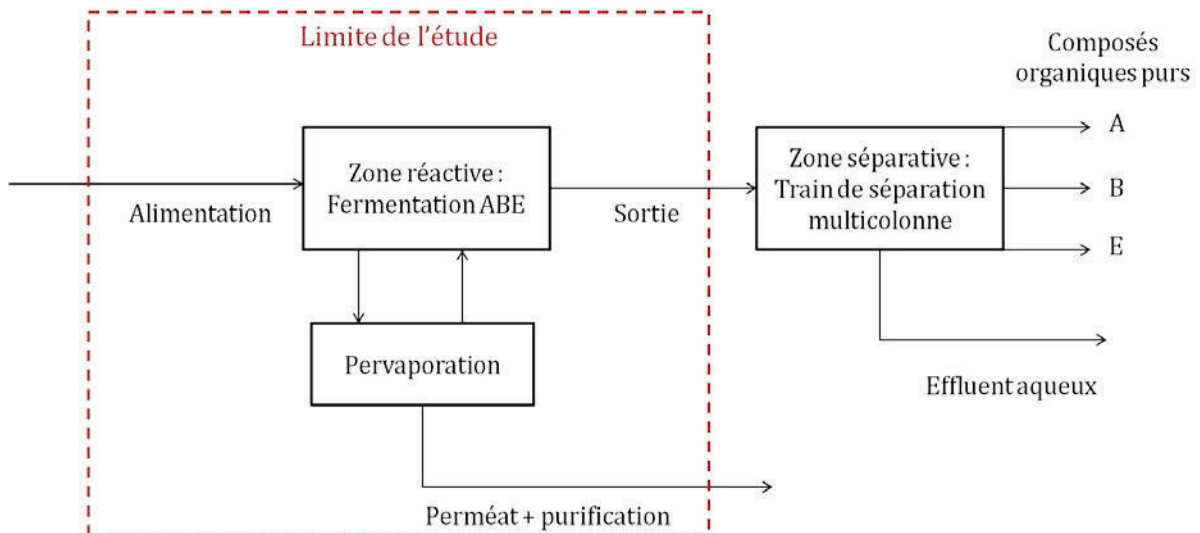


Figure IV-2. Schéma bloc de fonctionnement du procédé hybride

La pervaporation seule ne permet pas de concentrer le butanol à une pureté intéressante [152] ; elle ne remplacera donc pas le train de séparation. Cet aspect doit être pris en compte lors de la

comparaison des procédés car les deux procédés considérés nécessitent l'utilisation d'une zone séparative qui est supposée identique dans les deux cas. Cependant, cette dernière nécessite la mise en œuvre d'un procédé complexe et spécifique qui n'a pas été développé dans le cadre de ce travail.

La détermination de l'intérêt du procédé hybride est proposée par comparaison avec le procédé conventionnel sur les critères suivants :

- La productivité des bactéries, notée  $\zeta$ , unité  $\text{kg}_B \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ , calculée en divisant la quantité de butanol, noté  $m_B^{\text{fin}}$ , créé pour un volume donné de fermenteur, noté  $V$ , et par le temps de réaction, noté  $t$ , comme présenté dans l'équation (IV-1) :

$$\zeta = \frac{m_B^{\text{fin}}}{V \times t} \quad (\text{IV-1})$$

- Le rendement en sucre, noté  $\bar{\eta}$ , unité  $\text{kg}_B \cdot \text{kg}_S^{-1}$ , défini par la quantité de butanol créé, noté  $m_B^{\text{fin}}$ , divisé par la quantité de sucre introduite, comme présenté dans l'équation (IV-2) :

$$\bar{\eta} = \frac{m_B^{\text{fin}}}{m_S^{\text{introduite}}} \quad (\text{IV-2})$$

- La capacité de franchissement de la zone de démixtion (présence de deux phases liquides) par le procédé de pervaporation. Cet aspect sera explicité dans la partie IV.2

La productivité est ensuite utilisée pour calculer le volume nécessaire à atteindre la spécification de production (cf. partie IV.1.3) ainsi que le débit qui sera traité par le train de séparation (cf. partie IV.3). Il est supposé qu'il n'y a pas d'effet de scale-up et que la productivité obtenue pour un volume donné est directement extrapolable pour un volume quelconque. Ainsi, le volume nécessaire pour atteindre les spécifications est calculé en divisant le débit de production voulu par la productivité des bactéries, comme présenté dans l'équation (IV-3) :

$$\text{Volume nécessaire} = \frac{\dot{m}_B^{\text{objectif}}}{\zeta} \quad (\text{IV-3})$$

De même, dans le cas du procédé hybride (cf. partie IV.4), le calcul de la surface membranaire qu'il faut mettre en œuvre est effectué sur le même principe. Ces deux paramètres sont directement liés au coût d'investissement et serviront de base de comparaison des différents procédés envisagés.

Les outils développés dans le Chapitre III seront utilisés pour la simulation du procédé de pervaporation. L'étude thermodynamique sera proposée dans la partie IV.2. Le modèle spécifique permettant la simulation de l'étape de fermentation est codé sur le logiciel Aspen Custom Modeler. Le choix de la cinétique et son implémentation dans ACM sont proposés dans la partie IV.3.1. L'utilisation des données de la littérature pour l'estimation des performances de membrane est proposée dans la partie IV.4.3. Enfin, l'étude du procédé hybride est développée dans la partie IV.4.4.

### IV.1.3. Cahier des charges

Le cahier des charges est un paramètre important de l'étude. En effet, il est indispensable de comparer les résultats des procédés hybride et conventionnel sur les mêmes spécifications. Cette comparaison n'a de sens que si l'objectif de production du butanol est le même pour les deux types de procédé. L'objectif de production est fixé à 40000 tonnes par an, ce qui correspond à une production de 5 t/h.

Cette étude étant prospective, la zone de séparation n'est pas étudiée dans ce chapitre. Ainsi l'objectif de pureté en sortie de procédé n'est donc pas pris en compte dans le cahier des charges. Cependant, le mélange quaternaire présente une zone de démixtion. Il peut être intéressant d'utiliser ce caractère particulier pour augmenter la composition en butanol du courant à traiter.

## IV.2. Etude thermodynamique

### IV.2.1. Enjeu de l'étude de la thermodynamique

L'étude mise en œuvre dans ce chapitre porte sur la récupération de butanol dans des mélanges complexes : butanol/acétone/éthanol/eau. Le comportement en phase liquide des quatre constituants est fortement non idéal avec la présence d'azéotropes binaires (hétéroazéotrope eau/butanol, composition molaire en eau 0,750 à pression atmosphérique et azéotrope eau/éthanol, composition molaire en eau 0,894 à pression atmosphérique) [85]. Selon la composition du mélange quaternaire deux phases liquides sont présentes. Les équilibres thermodynamiques du système devront donc être modélisés avec un modèle permettant de calculer les coefficients d'activité en phase liquide tel que NRTL ou UNIQUAC. Un autre modèle peut être envisagé : le modèle UNIFAC qui calcule les coefficients d'activité par contribution de groupe.

Deux aspects sont importants pour l'étude thermodynamique. Le premier est de bien représenter la zone de démixtion, en particulier la composition des deux phases et l'effet de la température sur la démixtion. En effet, la présence de deux phases (aqueuse et organique) est intéressante pour la récupération des composés organiques car elle permet une séparation naturelle par démixtion, ce qui simplifie les étapes de purification aval (utilisation d'un décanteur). Le deuxième aspect est le calcul des coefficients d'activité chimique qui sont utilisés dans le calcul du flux transmembranaire (cf. *Chapitre II*).

Le choix du modèle thermodynamique se fera en comparant les résultats du modèle avec des données expérimentales issues de la Dortmund Data Bank (DDB). L'étude de l'équilibre Liquide/Liquide du mélange quaternaire n'est présenté que dans une seule source bibliographique ; cela limite le nombre de données expérimentales et les rend peu sûres. La comparaison entre les données expérimentales et les résultats de la modélisation se fait donc sur l'étude des équilibres

Liquide/Liquide des mélanges ternaires. Deux d'entre eux ont un intérêt particulier car ils présentent deux phases liquides : butanol-acétone-eau et butanol-éthanol-eau.

#### IV.2.2. Etude des équilibres ternaires

Les paramètres d'interaction binaires utilisés pour représenter les équilibres thermodynamiques sont présentés dans l'Annexe C. La Figure IV-3 présente la comparaison des différents modèles sur leur capacité à représenter les deux phases liquides pour le quaternaire acétone/butanol/éthanol/eau à pression atmosphérique et à 20 °C.

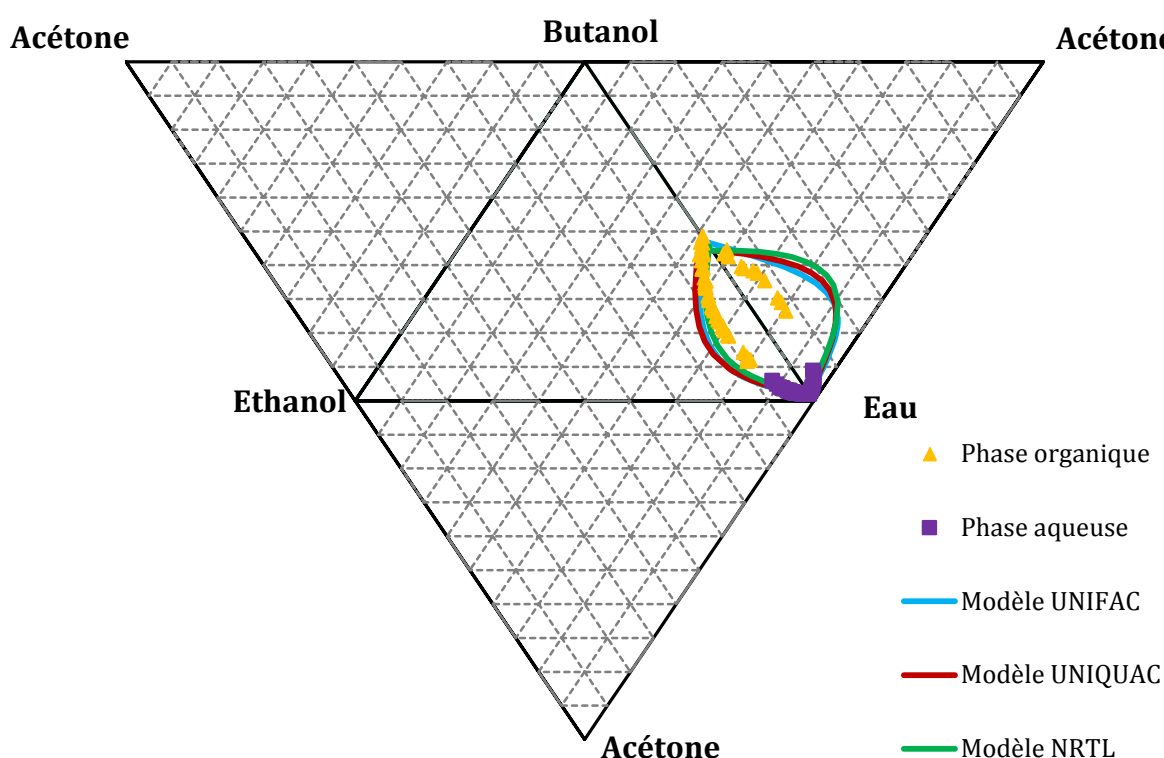


Figure IV-3. Equilibre Liquide/Liquide du quaternaire butanol/éthanol/eau/acétone à 20 °C, 1 Bar, modèles UNIQUAC, NRTL et UNIFAC

La Figure IV-3 montre que les trois modèles utilisés sont très proches et surestiment la zone de démixtion notamment pour le ternaire eau/butanol/acétone. Ainsi, l'impact de la présence d'acétone n'est pas bien prise en compte et induit une surévaluation de la zone de démixtion. Il serait intéressant de comparer les modèles sur les coefficients d'activités mais il manque des données sur les mélanges ternaires. Les trois modèles étant équivalents, le choix est réalisé de façon arbitraire. Le modèle NRTL est retenu pour ce chapitre.

## IV.3. Etude du procédé conventionnel

### IV.3.1. Cinétique de fermentation

#### *IV.3.1.1. Introduction*

La cinétique de fermentation est un aspect fondamental de l'étude. En effet, elle permet de déterminer les quantités de composés organiques produites par le fermenteur. L'effet de l'inhibition des composés organiques sur les bactéries doit ainsi être représenté de façon correcte car cet aspect est au centre de la comparaison des procédés et détermine l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation. Le choix du modèle de cinétique est donc un aspect important de l'étude.

#### *IV.3.1.2. Choix du modèle de cinétique*

Comme tous les procédés de fermentation, différents éléments ont une influence sur la fermentation acétonobutylique :

- Le mode de réaction : batch, fed-batch ou continu,
- Les paramètres opératoires : taux de dilution, concentration initiale en biomasse et en substrat,
- La souche de la bactérie

Ainsi, un aspect fondamental de la recherche sur la fermentation acétonobutylique est concentré sur la modélisation mathématique de ce procédé. La relative lenteur de la réaction ainsi que la grande dépendance à ces différents éléments cités rendent la modélisation de la cinétique assez délicate [159]. Le choix de la cinétique aura donc une importance sur l'optimisation des conditions opératoires qui dépendent des conditions dans lesquelles la loi de cinétique a été obtenue. L'objet de ce travail est de choisir le modèle représentant au mieux le cas d'un couplage avec le procédé de pervaporation. La prise en compte de l'inhibition est une caractéristique primordiale car le but de l'étude est de connaître la potentialité d'amélioration du procédé en retirant le butanol au fur et à mesure de sa production durant la fermentation. Le choix du modèle cinétique a été réalisé en collaboration avec Marie Chauve, ingénieur procédé chez Solvay.

#### *IV.3.1.3. Présentation de la loi cinétique*

Proposé par Mulchandani et al. [160], le modèle cinétique choisi est utilisé pour une fermentation batch ou continue. Il a été développé dans le cas d'une rétention des bactéries dans le fermenteur, qui correspond au cas étudié car il est supposé que les bactéries sont confinées dans le fermenteur.

Ce modèle tient compte de la formation de butanol, acétone, éthanol, acide acétique et acide butyrique. Les auteurs considèrent que les acides acétique et butyrique sont des intermédiaires réactionnels et qu'ils sont réduits en acétone et butanol ; l'éthanol est produit directement en fonction

de la teneur en sucre. Une inhibition des produits est prise en compte. Toutes les bactéries sont supposées vivantes et participant à la fermentation. Enfin, la fermentation produit un seul isomère du butanol : le n-butanol.

#### IV.3.1.3.a. Cinétique de la biomasse

L'augmentation de la concentration en biomasse (qui correspond à la division cellulaire) s'accompagne d'une phase de latence, suivie d'une phase de croissance et enfin d'une phase stationnaire. Cette étude considère uniquement la phase de croissance des bactéries. La vitesse de croissance de la biomasse, notée  $r_X$ , peut être reliée à la concentration massique en biomasse, notée  $[X]_m$ , et au taux de croissance de la biomasse, noté  $\bar{\mu}$ , comme présentée dans l'équation (IV-4) :

$$r_X = \bar{\mu} \times [X]_m \quad (IV-4)$$

Le substrat a un effet limitant sur le taux de croissance de la biomasse. Une relation de Monod [161], liant la concentration molaire en substrats (sucre), notée  $[S]_n$ , au taux de croissance maximal de la biomasse, noté  $\bar{\mu}_m$ , et à la constante de Monod, notée  $K_m$  est utilisée, comme présenté dans l'équation (IV-5). Cette constante correspond à la constante de saturation des constituants et est donc définie pour chacun des produits de la biomasse.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_m} \quad (IV-5)$$

Une fonction d'inhibition, notée  $f(I)$ , est utilisée pour caractériser l'inhibition du butanol et de l'acide butyrique sur la vitesse de croissance de la biomasse. Elle dépend de la concentration totale en butanol et en acide butyrique, regroupés dans l'acronyme BAB. Selon la valeur de cette concentration, deux fonctions d'inhibition sont utilisées ; elles sont présentées dans les équations (III-3) et (IV-7).

$$f(I) = \exp(-0,01 * [BAB]_m) \text{ Pour } [BAB]_m < 8 \text{ g.L}^{-1} \quad (IV-6)$$

$$f(I) = -0,153 * [BAB]_m + 2,16 \text{ Pour } 8 < [BAB]_m < 13,9 \text{ g.L}^{-1} \quad (IV-7)$$

La vitesse de croissance de la biomasse est une combinaison des équations (IV-4), (IV-5), (III-3) et (IV-7). Elle est résumée dans l'équation (IV-8) :

$$r_X = \bar{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_m} f(I) [X]_m \quad (IV-8)$$

#### IV.3.1.3.b. Cinétique de consommation des sucres

Les bactéries utilisent des sucres comme source d'énergie pour se diviser mais aussi pour se maintenir en vie. Cette supposition se traduit par une relation entre la vitesse de consommation des sucres, notée  $r_S$ , avec le taux de croissance des bactéries et la concentration massique en biomasse, comme présenté dans l'équation (IV-9) :

$$-r_S = k_3 r_X + k_4 [X]_m \quad (IV-9)$$



Où  $k_3$  représente la constante correspondant à la production de biomasse (exprimée en  $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) et  $k_4$  le terme de maintien de la biomasse (exprimé en  $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ).

Il est supposé que les bactéries produisent des acides acétique et butyrique qui se transforment ensuite en composés organiques. La relation (IV-9) doit ainsi tenir compte de la production de ces acides carboxyliques. La vitesse de consommation des sucres est proposée dans l'équation (IV-10) :

$$-r_S = k_3 r_X + k_4 [X]_m + k_1 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AB]_n}{[AB]_n + K_{AB}} [X]_m + k_2 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AA]_n}{[AA]_n + K_{AA}} [X]_m \quad (\text{IV-10})$$

Où  $k_1$  représente la constante cinétique de production de l'acide butyrique (exprimée en  $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) et  $k_2$  la constante cinétique de production de l'acide acétique (exprimé en  $\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). Les constantes  $K_{AB}$  et  $K_{AA}$  les constantes de saturation correspondant respectivement aux acides butyrique et acétique (exprimées en  $\text{mmol.L}^{-1}$ ).

#### IV.3.1.4. Cinétique de production

##### IV.3.1.4.a. Loi cinétique de production

Il est supposé que la vitesse de production suit le modèle de Luedeking et Piret [162], c'est-à-dire que la vitesse de production dépend de la concentration en biomasse et de la vitesse de production de la biomasse, comme présenté dans l'équation (IV-11) :

$$r_{\text{produit}} = a \times r_X + b \times [X]_m \quad (\text{IV-11})$$

Où  $a$  et  $b$  sont des constantes cinétiques.

##### IV.3.1.4.b. Cas des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques (butyrique et acétique) sont les intermédiaires de réactions des produits organiques. La réaction de production des acides doit donc présenter une partie de production dépendant de l'équation (IV-11) et une partie de conversion en constituants organiques (acétone et butanol). Cette dernière suit la relation de Monod, comme proposé dans l'équation (IV-12) pour l'acide butyrique et (IV-13) pour l'acide acétique.

$$r_{AB}^{\text{conversion}} = k_6 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AB]_m}{[AB]_m + K_{AB}} [X]_m \quad (\text{IV-12})$$

Où  $k_6$  est la constante cinétique caractérisant la conversion d'acide butyrique en butanol.

$$r_{AA}^{\text{conversion}} = k_9 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AA]_m}{[AA]_m + K_{AA}} [X]_m \quad (\text{IV-13})$$

Où  $k_9$  est la constante cinétique caractérisant la conversion d'acide acétique en acétone.

La vitesse globale de production d'acide est une combinaison des équations (IV-11), (IV-12) et (IV-13). La vitesse de production d'acide butyrique est proposée dans l'équation (IV-14) :

$$r_{AB} = k_5 \left( k_3 \overline{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} f(I)[X]_m + k_4 [X]_m \right) - k_6 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AB]_m}{[AB]_m + K_{AB}} [X]_m \quad (IV-14)$$

La vitesse de production d'acide acétique est proposée dans l'équation (IV-15) :

$$\text{Acide acétique} \quad r_{AA} = k_8 \left( k_3 \overline{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} f(I)[X]_m + k_4 [X]_m \right) - k_9 \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AA]_m}{[AA]_m + K_{AA}} [X]_m \quad (IV-15)$$

#### IV.3.1.4.c. Cas des organiques

Les vitesses de production de butanol, proposée dans l'équation (IV-16), et d'acétone, proposée dans l'équation (IV-17), résultent de la production directe par la biomasse et de la conversion de l'acide butyrique pour le butanol et de l'acide acétique pour l'acétone.

$$r_B = k_7 \left( k_3 \overline{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} f(I)[X]_m + k_4 [X]_m \right) + k_{14} \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AB]_m}{[AB]_m + K_{AB}} [X]_m \quad (IV-16)$$

$$r_A = k_{10} \left( k_3 \overline{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} f(I)[X]_m + k_4 [X]_m \right) + k_{15} \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} \frac{[AA]_m}{[AA]_m + K_{AA}} [X]_m \quad (IV-17)$$

La production de l'éthanol est supposée provenir uniquement de la biomasse. Cette hypothèse est traduite dans l'équation (IV-18) :

$$r_E = k_{11} \left( k_3 \overline{\mu}_m \frac{[S]_n}{[S]_n + K_S} f(I)[X]_m + k_4 [X]_m \right) \quad (IV-18)$$

## IV.3.2. Implémentation du modèle cinétique dans ACM

### IV.3.2.1. Hypothèses

Un bloc fermenteur est spécialement codé dans le logiciel ACM pour cette application. Il est supposé parfaitement agité et fonctionne à pression atmosphérique. La fermentation ABE s'accompagne de production de CO<sub>2</sub> qui n'est pas prise en compte. Le substrat est supposé être de glucose dont la concentration est fixée par l'utilisateur. Un courant d'entrée et un courant de sortie sont mis en œuvre. Le pH du milieu de fermentation, paramètre influant la fermentation [159], est supposé constant. Cela implique que dans le fermenteur les deux phases (acidogène et organogène) des bactéries cohabitent (cf. partie IV.1.1.2). Un second bloc, nommé « collecteur », est codé pour récupérer, au cours du temps, le débit du courant de sortie du fermenteur. Le logiciel ACM est

employé en mode dynamique afin de suivre les évolutions des variables au cours du temps. La température est considérée comme homogène et constante au cours du temps.

Le schéma du procédé continu simulé dans ACM est présenté dans la Figure IV-4.

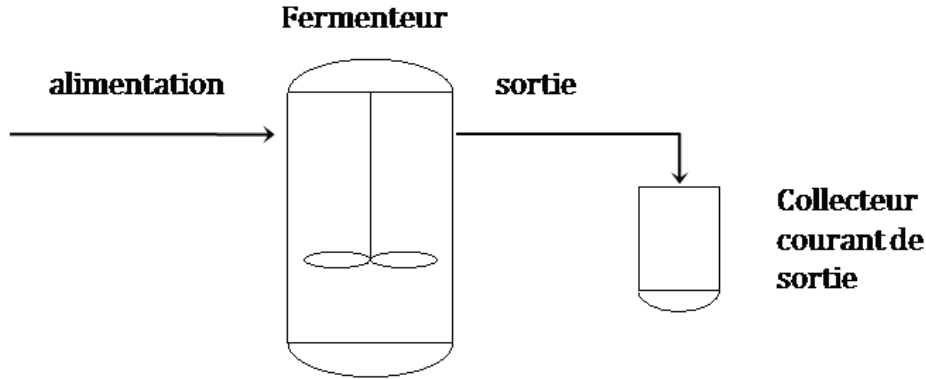


Figure IV-4. Schéma du procédé conventionnel implémenté dans ACM

#### IV.3.2.2. Vérification du modèle cinétique

La vérification du modèle se fait en comparant les résultats des simulations avec les données expérimentales présentées dans la publication de Mulchandani et al. [160]. Les mêmes paramètres que ceux utilisés par les auteurs sont employés pour réaliser les simulations. Ils sont récapitulés dans l'Annexe D.

##### IV.3.2.2.a. Paramètres opératoires de la vérification

Une fermentation batch de 12,5 heures est tout d'abord réalisée afin d'augmenter la teneur en biomasse dans le fermenteur. L'alimentation du fermenteur est démarrée à la fin de cette fermentation batch. Le fonctionnement du fermenteur peut être ainsi qualifié de pseudo-continu. Le taux de dilution (rapport du débit d'alimentation sur le volume de fermenteur) utilisé pour toutes les simulations est  $0,089 \text{ h}^{-1}$ . Ce taux correspond à celui utilisé par les auteurs de la publication. La composition initiale en sucre est de  $72 \text{ g/L}$  et celle en biomasse est de  $0,1 \text{ g/L}$ . Le fermenteur fonctionne à volume constant de  $1 \text{ m}^3$ , ce qui implique que le débit volumique du courant de sortie est égal à celui du courant de l'alimentation.

##### IV.3.2.2.b. Résultats et validation

Les données expérimentales sont récupérées des graphiques représentant les concentrations massiques en fonction du temps. Ne connaissant pas les incertitudes des mesures expérimentales, une barre d'erreur est rajoutée pour prendre en compte les erreurs provenant de l'estimation des points expérimentaux. Pour chaque donnée expérimentale, il est supposé que l'erreur absolue de  $\pm 0,5 \text{ g.L}^{-1}$  et que l'incertitude sur le temps est de  $\pm 1 \text{ h}$ . Les Figure IV-5 et Figure IV-6 présentent les comparaisons entre les concentrations massiques expérimentales et modélisées.

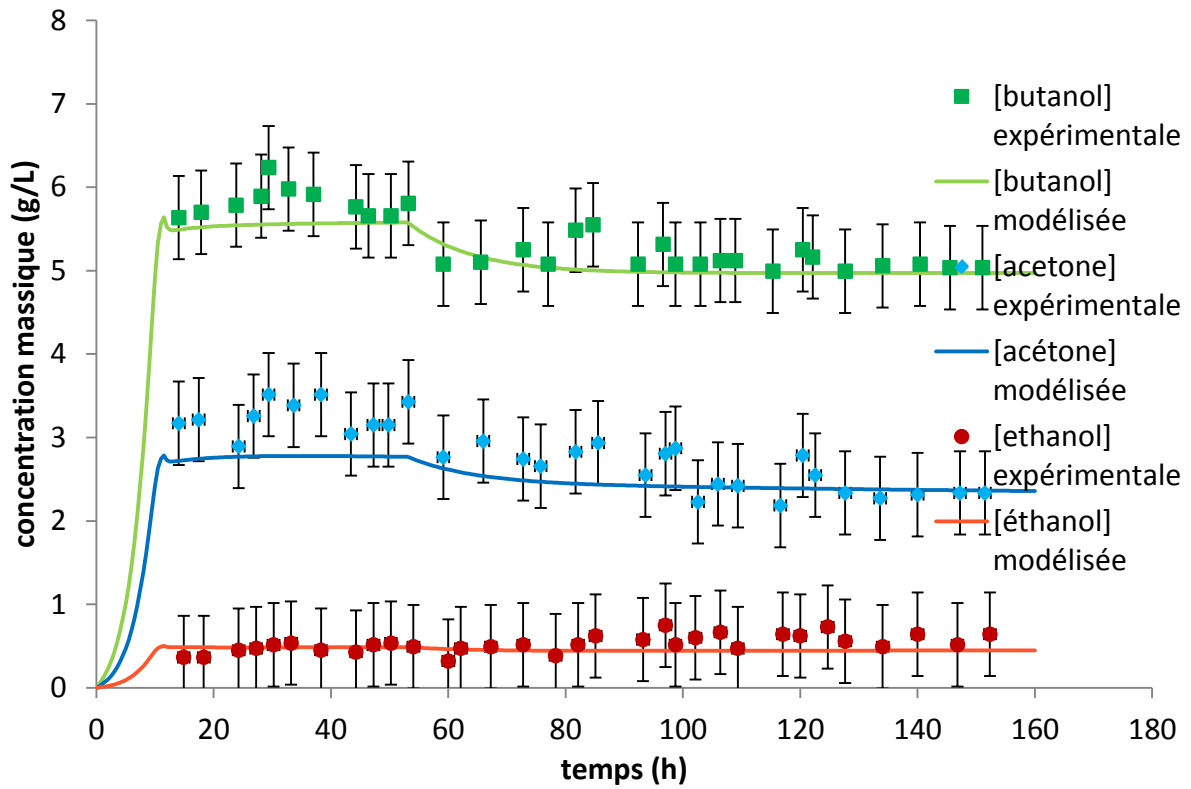


Figure IV-5. Comparaison des concentrations massiques en acétone, éthanol et butanol modélisées et expérimentales [160]

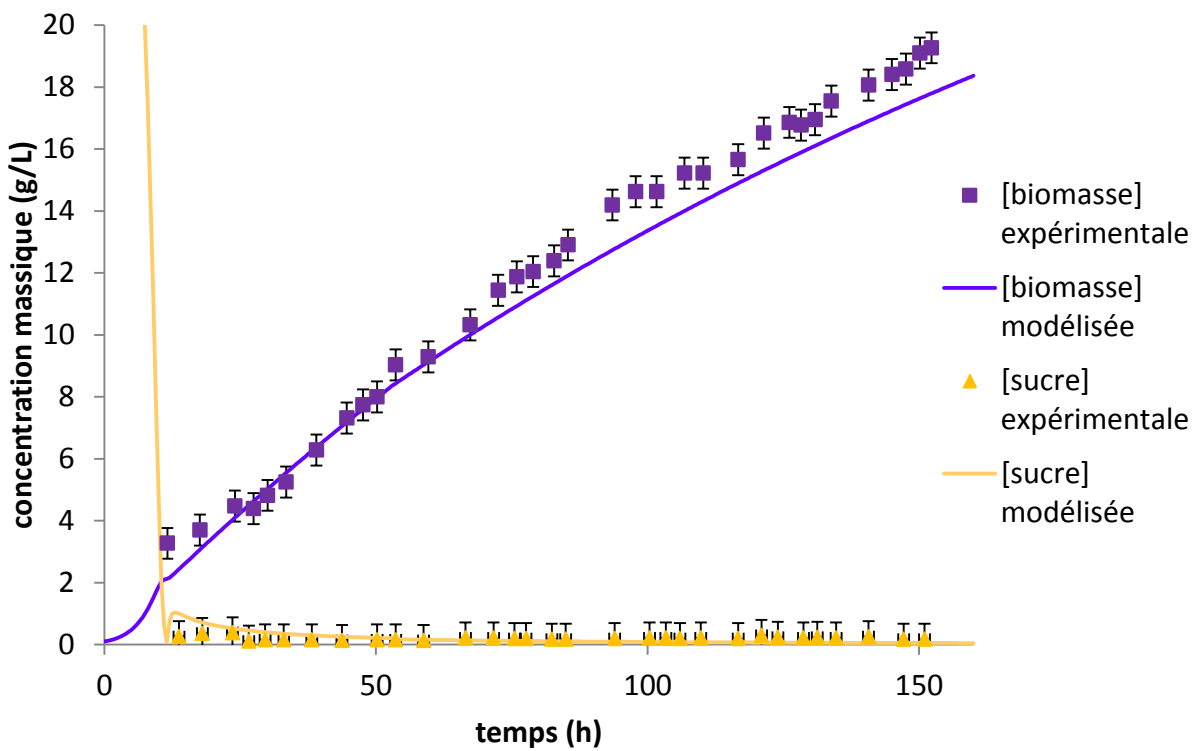


Figure IV-6. Comparaison des concentrations massiques en sucre et en biomasse modélisées et expérimentales [160]

Les résultats du modèle de cinétique codé dans ACM montrent une assez bonne corrélation avec les résultats expérimentaux obtenus par Mulchandani et al. [160]. Les concentrations massiques des composés organiques produits par la fermentation sont très bien estimées par le modèle, notamment la diminution des concentrations présentes à partir de 53 heures d'expérience. La concentration en acétone semble être légèrement sous-estimée. Concernant les concentrations en biomasse et en sucre, le modèle montre une sous-estimation de la quantité de biomasse mais qui reste aussi très limitée. Enfin, il est difficile de conclure sur la teneur en sucre car celle-ci est très faible sur l'ensemble de l'expérience.

### IV.3.3. Etude du procédé conventionnel par simulation

#### IV.3.3.1. Paramètres opératoires de la simulation

La cinétique ayant été obtenue dans des conditions opératoires précises, il est important de ne pas trop s'en éloigner pour garantir les résultats de la simulation. Les conditions opératoires décrites dans la publication de Mulchandani et al. [160] sont ainsi utilisées pour réaliser l'étude du procédé conventionnel.

Comme pour la vérification du modèle cinétique, une fermentation batch de 12,5 heures est initialement réalisée à l'issue de laquelle l'alimentation du fermenteur est démarrée avec un taux de dilution (rapport du débit d'alimentation sur le volume de fermenteur) de  $0,089 \text{ h}^{-1}$ . La composition initiale en sucre est de  $72 \text{ g/L}$  et celle en biomasse est de  $0,1 \text{ g/L}$ . Le fermenteur fonctionne à volume constant de  $1 \text{ m}^3$ , ce qui implique que le débit volumique du courant de sortie est égal à celui du courant de l'alimentation.

Seule la concentration en sucre est variée afin de connaître l'effet de ce paramètre sur les résultats du procédé. Il faut noter que les expériences ont été obtenues avec une teneur en sucre de  $35 \text{ g/L}$ . Faire varier ce paramètre est une hypothèse forte sur la simulation car le comportement de la cinétique de fermentation avec des teneurs en glucose supérieures à  $50 \text{ g/L}$  n'est pas connue. Cependant, des études ont montré que certaines souches de bactéries peuvent accepter une teneur en sucre de l'alimentation jusqu'à  $500 \text{ g/L}$  [153]. Il est donc supposé que la cinétique de fermentation est extrapolable jusqu'à  $100 \text{ g/L}$ .

Les paramètres du procédé conventionnel sont résumés dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Paramètres opératoires de la simulation du procédé conventionnel

Volume	$1 \text{ m}^3$			
$0 < t < 12,5\text{h}$	batch			
$12,5\text{h} < t < 150\text{h}$	alimentation en continu et soutirage			
Taux de dilution	$0,089 \text{ h}^{-1}$			
[sucre] du courant d'alimentation	$35 \text{ g/L}$	$55 \text{ g/L}$	$70 \text{ g/L}$	$100 \text{ g/L}$

Le volume du fermenteur étant constant, le débit du courant de sortie est fixé par le débit du courant d'alimentation et un collecteur de sortie est mis en place pour récolter les débits de sortie. Le milieu de fermentation est mélangé en fin d'expérience avec le contenu du collecteur pour être traité par la zone de séparation. On obtient ainsi la masse totale en fin de réaction, notée  $m^{\text{fin}}$ . La productivité des bactéries est calculée en divisant la quantité de butanol créée par le volume du fermenteur et par le temps de réaction. Le temps entre deux réactions nécessaire pour nettoyer et pour vider le fermenteur n'est pas considéré. La productivité est ensuite utilisée pour calculer le volume nécessaire à atteindre la spécification de production.

#### IV.3.3.2. Résultats de l'étude

Les résultats de la simulation du procédé de fermentation continue sont présentés dans le Tableau IV-2, en fonction de la teneur en sucre considérée pour le courant d'alimentation.

Tableau IV-2. Résultats de l'étude de simulation du procédé conventionnel

[sucre] <sup>alimentation</sup> (g/L)	35	55	70	100
Productivité ( $\text{kg}_B \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ )	0,512	0,661	0,727	0,815
Rendement ( $\text{kg}_B \cdot \text{kg}_S^{-1}$ )	0,154	0,133	0,117	0,094
Volume nécessaire ( $\text{m}^3$ )	9757	7565	6882	6136
débit à traiter (kg/h)	840997	642424	576981	500648
$w_B^{\text{sortie}}$	0,0059	0,0078	0,0087	0,0100

Le Tableau IV-2 montre les fortes dépendances de la productivité en butanol et du rendement à la teneur en sucre du courant d'alimentation : plus la teneur en sucre est importante, plus la productivité est importante mais plus le rendement baisse.

La teneur massique en butanol et le débit du courant de sortie qui sera traité par le train de séparation ( $w_B^{\text{sortie}}$ ) dépendent aussi de la teneur en sucre de l'alimentation : plus la teneur en sucre est importante, plus le débit à traiter sera faible et plus la teneur en butanol sera grande. La purification et la séparation des composés organiques dans ce courant sont ainsi facilitées par une teneur importante en sucre dans l'alimentation.

## IV.4. Etude du procédé hybride

### IV.4.1. Introduction

La configuration du procédé hybride a déjà été fixée dans la présentation des enjeux (cf. partie IV.1). En effet, le nombre important de publications étudiant le couplage fermentation/pervaporation ainsi que l'objectif de récupération continue du butanol imposent naturellement la configuration du procédé hybride. Il a été schématisé dans la Figure IV-2.

Pour rappel, le procédé hybride envisagé couple un fermenteur à un module de pervaporation équipé d'une membrane hydrophobe qui permet de retirer les composés organiques du milieu de fermentation. Il est supposé que le fermenteur est équipé d'un dispositif (crépine par exemple) permettant de retenir les bactéries dans le milieu de fermentation. Cette hypothèse implique qu'il n'y a pas de microorganisme en contact avec la membrane, ce qui limite le risque de dépôt ou de création de biofilm sur la surface de la membrane. L'étude sera réalisée par simulation en comparant les procédés hybride et conventionnel sur les mêmes spécifications du cahier des charges. L'objectif étant de connaître l'influence de la pervaporation sur la cinétique de fermentation, il est nécessaire de bien modéliser le procédé de pervaporation, c'est-à-dire :

- choisir la combinaison du modèle de calcul de flux la mieux adaptée (cf. Chapitre II),
- utiliser des performances de membranes actuellement disponibles.

Ces deux étapes sont fondamentales pour que la simulation du procédé hybride soit la plus cohérente possible et donc proche de la réalité. Pour connaître les performances disponibles, il est nécessaire de faire un état de l'art du matériau membranaire disponible pour le système étudié. Le choix des performances mais aussi du modèle de calcul de flux transmembranaire est ainsi une étape clé.

#### **IV.4.2. Performances des membranes hydrophobes disponibles**

Les différents matériaux membranaires étudiés dans le cadre d'une récupération de butanol dans des solutions aqueuses sont présentés ci-après. Certains travaux portent sur la récupération de butanol dans un mélange binaire et d'autres dans le cas d'une fermentation ABE. Il est difficile de faire une comparaison de toutes les membranes car les conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les expériences sont très diverses. De plus, un nombre important de paramètres opératoires sont souvent manquants, ce qui empêche le calcul des perméances (cf. Chapitre I). La comparaison des différents matériaux se fera ainsi uniquement sur le facteur de séparation butanol/eau, le flux transmembranaire total (regroupant l'ensemble des constituants traversant la membrane) ainsi que sur la teneur en butanol du perméat.

##### ***IV.4.2.1. Mélange binaire***

Plusieurs matériaux ont été utilisés pour récupérer du butanol d'un mélange binaire à teneur initiale en butanol de 1% massique. Le Tableau IV-3 présente les performances des membranes testées en fonction de la nature de leur couche active et des conditions opératoires ainsi que les facteurs de séparation et les flux transmembranaires obtenus pour un mélange binaire eau/butanol.

Tableau IV-3. Performances des membranes hydrophobes pour la récupération de butanol pour des mélanges binaires à teneur initiale en butanol de 1 % massique

Nature de la membrane	Épaisseur (µm)	Température (°C)	$f_{sep}^8$ (-)	Flux total (g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	$w_B^{Perm}$	Référence
PDMS/PE/support mécanique rigide	65	37	34	95	0,26	[163]
Silicalite/PDMS <sup>9</sup>	29	30	44	50	0,31	[164]
PDMS	50	30	42	53	0,30	[164]
PEBA	30	40	10,5	200	0,10	[165]
PDMS/silicalite	30	35	60	150	0,38	[166]
PDMS/PAN	4	42	22	1390	0,18	[167]
PDMS	490	40	27	300	0,21	[168]
Zeolite/PDMS <sup>10</sup>	210	40	36	100	0,27	[168]
PTMSP	22	25	52	60	0,34	[169]
PTFE	25	50	10	800	0,09	[170]
PDMS	50	50	37	70	0,27	[171]
PEBA	50	50	20	60	0,17	[171]
PUR	50	50	9	88	0,08	[171]
PEBA	30	23	6	182	0,06	[158]

Le Tableau IV-3 montre que les membranes les plus testées sont faites à partir de PDMS et de PEBA. Certains travaux portent sur l'utilisation de matériaux inorganiques (Silicalite notamment) pour améliorer le facteur de séparation du PDMS. L'ensemble des résultats montrent un facteur de séparation variant entre 6 et 60, ce qui permet d'obtenir une composition au perméat variant entre 6 et 30% massique en butanol. Cette composition permet, dans la majorité des cas, d'atteindre la zone de démixtion du mélange binaire (teneur en butanol minimum de 7% massique) ce qui est un avantage pour le retraitement du perméat.

#### IV.4.2.2. Mélange quaternaire

Plusieurs matériaux ont été utilisés pour récupérer du butanol d'un mélange quaternaire. Certaines études prennent en compte la présence d'acide acétique et butyrique. Le Tableau IV-4 présente les performances des membranes testées en fonction de la nature de leur couche active et des conditions opératoires ainsi que les facteurs de séparation et les flux transmembranaires obtenus pour différents mélanges quaternaires. Les compositions de ces mélanges correspondent à des compositions obtenues en fin de fermentation batch.

<sup>8</sup> Facteur de séparation, défini dans l'équation (I-2)

<sup>9</sup> Membrane commerciale : PERVAP 1060 (Sulzer)

<sup>10</sup> Membrane commerciale : PERVAP 1060 (Sulzer)



Tableau IV-4. Performances des membranes hydrophobes pour la récupération de butanol pour des mélanges quaternaires

Composition	Nature de la membrane	Epaisseur ( $\mu\text{m}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	fsep (-)			Flux total ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Référence
				A	B	E		
B : 0,015 A : 0,007 E : 0,0005	Silicalite + PDMS	15	70	14	49	4	900	[164]
B : 0,019 A : 0,006 E : 0,006	PEBA	100	23	6	13	7	34	[158]
B : 0,0323 A : 0,0154 E : 0,0043	PDMS/PAN	4 (PDMS) 100 (PAN)	50	22	22	6	1300	[167]
B : 0,01 A : 0,003 E : 0,001 AA : 0,001 AB : 0,001	Silicalite + PDMS	306	78	44	70	5.2	119	[156]
B : 0,012 A : 0,006 E : 0,0005 AA : 0,0003 AB : 0,0001	Silicalite + PDMS	306	78	38	97	0	89	[156]
B : 0,012 A : 0,006 E : 0,0005 AA : 0,0003 AB : 0,0001	Silicalite + PDMS	306	78	38	97	0	89	[156]
B : 0,01 A : 0,003 E : 0,001 AA : 0,001 AB : 0,004	PDMS	170	78	16	44	0	84	[156]

Le Tableau IV-4 montre que les membranes à base de PDMS et PEBA sont les matériaux les plus utilisés pour cette application. La présence des autres constituants ne semble pas affecter la qualité de séparation de ces membranes vis-à-vis du butanol (comparé aux facteurs de séparation présentés dans le Tableau IV-3). Cependant, les conditions opératoires des données du Tableau IV-4 sont assez différentes de celles du Tableau IV-3. Il est donc difficile de tirer des conclusions sur les performances des membranes hydrophobes utilisées pour la récupération du butanol.

### IV.4.3. Choix des performances

#### IV.4.3.1. Enjeu de la sélection des performances

Dans le cadre d'un couplage direct sur le fermenteur, la composition de la phase en contact avec la membrane a une teneur en composés organiques beaucoup plus faible que dans le cas étudié précédemment (composition de fin de fermentation batch). Il est important de connaître l'impact de la faible teneur en organiques sur les performances de la membrane. D'une part, la force motrice est dans

ce cas beaucoup plus faible et d'autre part il est délicat d'extrapoler les performances des membranes obtenues à une teneur en butanol supérieure à 2% pour les utiliser à 0,1% massique en raison des risques de polarisation de concentrations.

L'utilisation de la pervaporation doit permettre de réduire la teneur en butanol dans le milieu de fermentation. Il est donc important de bien estimer le flux transmembranaire de ce composé. Or, l'effet de la composition sur les performances de la membrane peut avoir des conséquences fortes sur l'estimation des flux modélisés, notamment pour des teneurs en composés organiques aussi faibles. De plus, les milieux de fermentation présentent généralement un nombre important de composés différents qui peuvent interagir avec la membrane et dont on ne connaît pas par avance les effets potentiels. C'est notamment le cas de l'acétone qui est une molécule qui interagit fortement avec le PDMS et qui peut avoir des effets sur le flux transmembranaire des autres composés.

Le choix des performances qui seront utilisées pour l'étude par simulation du procédé hybride doit donc tenir compte de ces deux aspects. Deux paramètres ont été retenus pour sélectionner les données de la littérature pertinentes :

- L'étude doit porter sur couplage direct des membranes sur le fermenteur
- L'étude doit présenter une large gamme de concentrations en composés organiques afin de caractériser au mieux l'effet de ce paramètre sur le flux transmembranaire.

Deux membranes ont été sélectionnées : la membrane PDMS produite par Pervatech dont les résultats ont été publiés par le centre de recherche belge VITO [172], [173] et la membrane céramique/PDMS produite par le laboratoire du professeur Wanqin Jin dont l'équipe a publié différents articles [174]–[177].

Dans les deux cas retenus, le procédé de pervaporation est directement couplé sur le fermenteur sans prétraitement. Il faut noter que ce type de couplage risque de s'accompagner de l'encrassement de la membrane par les microorganismes. Cependant, dans leurs études respectives, les auteurs n'ont signalé qu'un encrassement faible [173], [174], [177] ou inexistant [172].

Pour chacune des deux membranes, les flux transmembranaires de l'eau, de l'acétone du butanol et de l'éthanol sont exposés. Pour chaque point expérimental, les résultats publiés sont utilisés pour déterminer les valeurs des perméances de chaque constituant. La combinaison du modèle de calcul de flux permettant de représenter au mieux les données expérimentales est ensuite fixée.

#### ***IV.4.3.2. Performances de la membrane PDMS de Pervatech***

##### *IV.4.3.2.a. Présentation*

Les auteurs des publications [172] et [173] présentent une étude complète où le couplage pervaporation/fermentation est détaillé dans différentes phases de fonctionnement pour des temps d'expériences assez long (plus de 1000 h pour chaque publication). La membrane étudiée est

constituée d'une couche active de PDMS d'environ 1  $\mu\text{m}$  sur un support en Polyimide de 200  $\mu\text{m}$  [172]. Les auteurs proposent d'utiliser deux fermenteurs en série pour prendre en compte les deux métabolismes de la bactérie *clostridia acetobutylicum* : acidogénique et organogénique (cf. partie IV.1.1). Cependant, le couplage ne concerne que le deuxième fermenteur. Les gammes de concentration étudiées sont larges ; elles sont présentées sur le Tableau IV-5.

Tableau IV-5. Valeurs des gammes de composition étudiées pour la membrane PDMS de Pervatech

	Acétone	Eau	Butanol	Ethanol
Teneur massique minimale	0,021%	98,669%	0,088%	0,015%
Teneur massique maximale	0,273%	99,869%	0,949%	0,163%

Leurs expériences ont été réalisées à 35 °C. Les auteurs ne considèrent pas la présence des acides acétique et butyrique. Les flux et perméances seront représentés en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation.

IV.4.3.2.b. Données expérimentales

Les données expérimentales utilisées pour calculer les perméances de chaque constituant sont regroupées dans la Figure IV-7 qui présente l'évolution des flux transmembranaires de chaque constituant en fonction de la teneur massique en butanol dans l'alimentation. La méthode mise en œuvre pour récupérer les données expérimentales implique une erreur assez importante. Cette dernière s'accumule avec l'erreur expérimentale qui est importante du fait des faibles valeurs de flux mises en œuvre. Il est supposé que l'erreur absolue est égale à  $\pm 10\%$  de la valeur maximale des flux obtenus. Elle est représentée sur la Figure IV-7 par une barre d'erreur spécifique à chaque constituant.

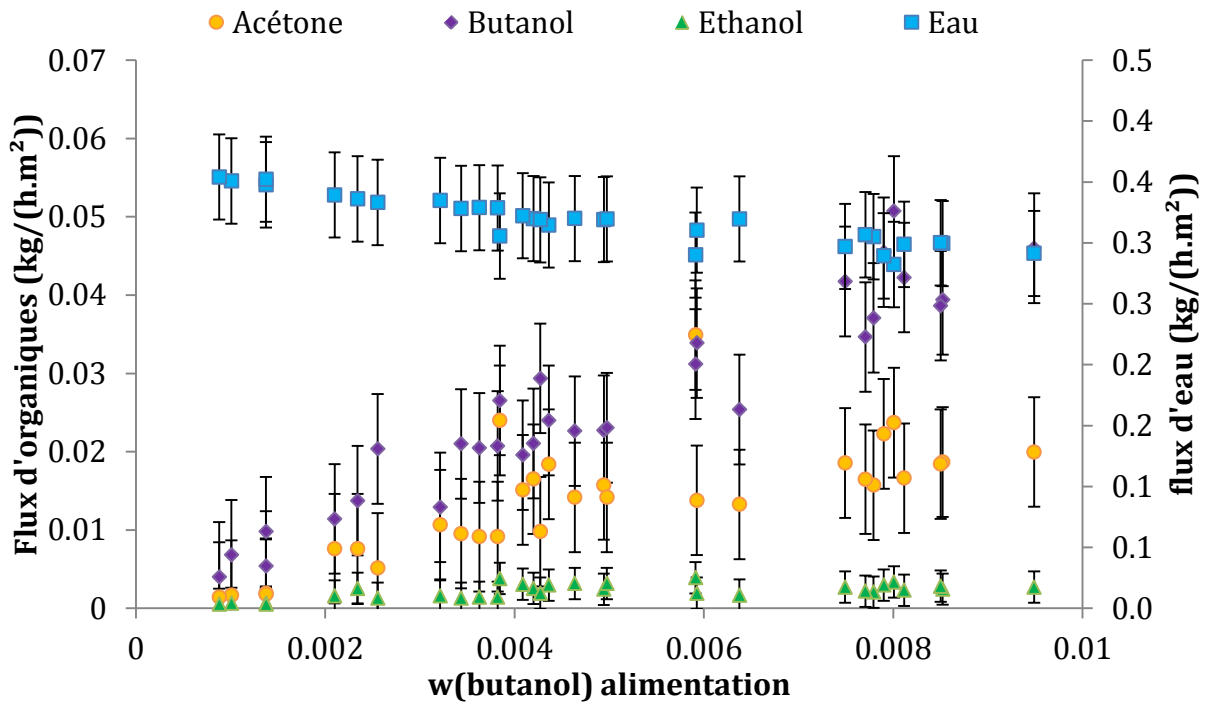


Figure IV-7 Evolution du flux massique en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane Pervatech

La Figure IV-7 montre que les données expérimentales couvrent une très large gamme de teneur en butanol à l'alimentation (de 0,1 % à 1%). Les flux des trois composés organiques sont proportionnels à leur teneur à l'alimentation.

L'augmentation du flux en butanol et acétone est très rapide avec l'augmentation de la teneur en butanol à l'alimentation, alors que le flux d'eau reste quasiment constant sur la gamme étudiée. La composition du perméat pour des faibles teneurs de butanol à l'alimentation sera ainsi fortement constituée d'eau. Ce constat laisse penser que les effets de couplage sont peu importants. Enfin, le flux d'éthanol reste très faible sur l'ensemble de la gamme étudiée.

IV.4.3.2.c. Performances de la membrane

Les perméances des composés sont calculées pour chaque donnée expérimentale à l'aide de l'équation (IV-19) :

$$Q_i = \frac{J_i}{\Delta P_i} = \frac{J_i}{x_i^{Alim} \gamma_i P_i^{sat}(T) - y_i^{Perm} P^{Perm}} \quad (IV-19)$$

La Figure IV-8 présente les perméances de chaque constituant ainsi que leur perméance moyenne (lignes continues) en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane Pervatech. L'erreur absolue sur la perméance est estimée à ± 20 % de la valeur maximale.

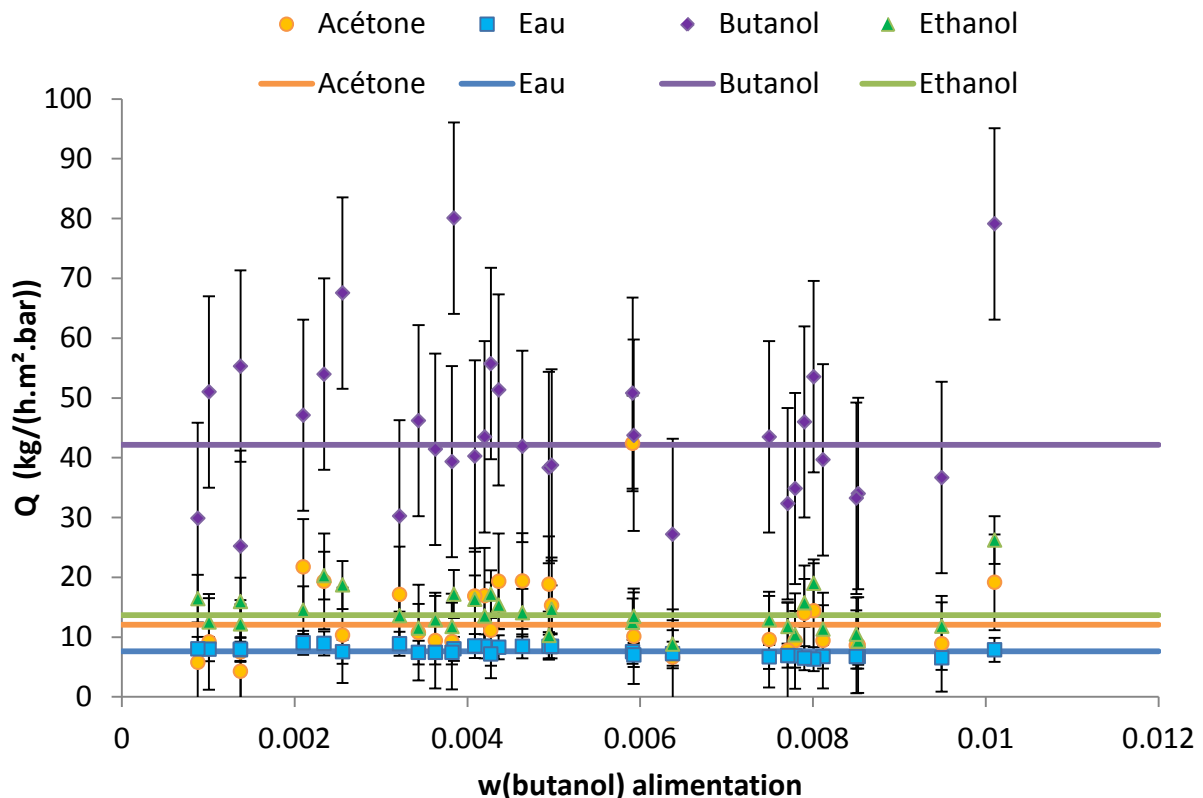


Figure IV-8 Evolution des perméances calculées en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane Pervatech

La Figure IV-8 présente la grande dispersion des perméances calculées, notamment celle du butanol (de 22 à 80 kg/h.m<sup>2</sup>.bar). Cette observation montre qu'il est nécessaire d'utiliser une base de données importante qui permet de niveler les erreurs.

Les perméances semblent constantes sur la gamme d'étude, ce qui confirme l'observation réalisée sur le flux et l'hypothèse d'effet de couplage négligeable. La moyenne des perméances de chaque constituant est présentée en trait continu sur la Figure IV-8. La perméance en butanol est la plus grande. Les perméances en acétone et éthanol sont très proches l'une de l'autre et plus faible que celle du butanol. La perméance en eau est la plus faible.

Les perméances moyennes de chaque constituant sont présentées sur le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 Perméances moyennes pour la membrane Pervatech

	Q (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )			
	Acétone	Eau	Butanol	Ethanol
Membrane PDMS Pervatech	12,1	7,6	42,1	13,7

IV.4.3.2.d. Vérification des résultats obtenus

Les perméances moyennes obtenues sont utilisées pour calculer les flux pour chaque point expérimental. La comparaison entre flux expérimentaux et flux modélisés est proposée sur la Figure IV-9 :

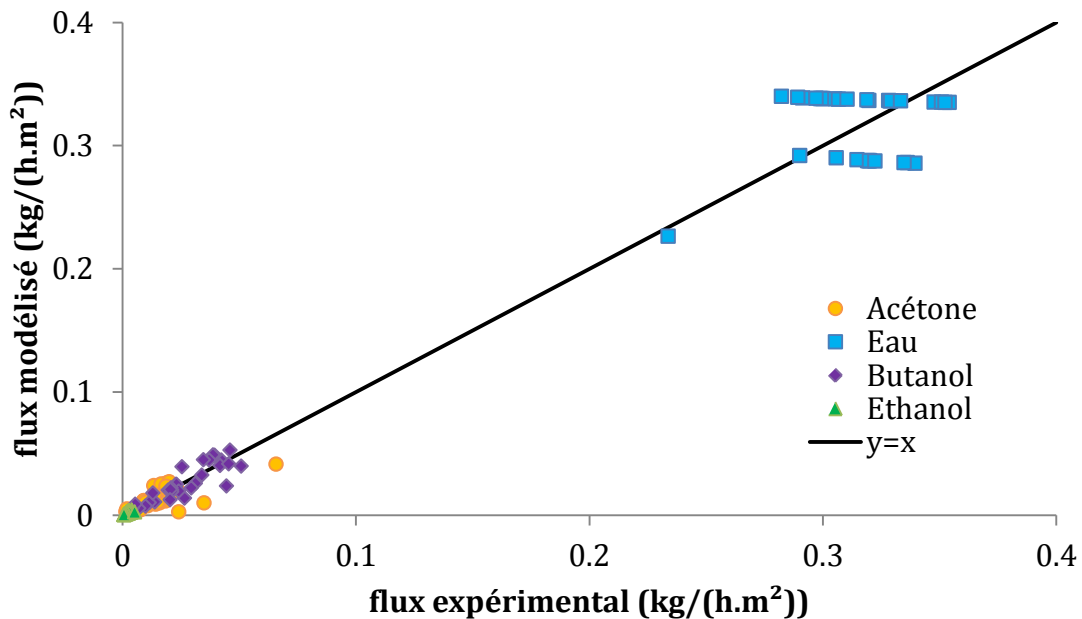


Figure IV-9 Comparaison entre le flux expérimental et le flux modélisé pour la membrane Pervatech

Les flux des composés organiques sont très bien représentés par les perméances moyennes. Cependant, dans le cas de l'eau, la modélisation est moins fidèle, et deux séries de points se distinguent. Cette observation peut s'expliquer par le fait que les données expérimentales proviennent de deux publications différentes.

### IV.4.3.3. Performances de la membrane composite PDMS/Céramique

#### IV.4.3.3.a. Présentation

Les auteurs des publications [174]–[177] proposent un couplage fermenteur/pervaporation avec une membrane composite PDMS/Céramique développée dans leur laboratoire. La membrane étudiée est constituée d'une couche active de PDMS d'environ 10  $\mu\text{m}$  sur un support céramique. Les données ainsi que les gammes d'études sont moins complètes que pour la membrane précédente. Les temps d'expérimentation sont compris entre 60 et 100 h pour chaque publication. La température d'étude est de 37°C et un seul fermenteur est utilisé. Les gammes de concentration étudiées sont présentées sur le Tableau IV-7.

Tableau IV-7. Valeurs des gammes de composition étudiées pour la membrane composite PDMS/céramique

	Acétone	Eau	Butanol	Ethanol
Teneur massique minimale	0,2%	98,1%	0,76%	0,04%
Teneur massique maximale	0,6%	99,0%	1,43%	0,20%

#### IV.4.3.3.b. Données expérimentales

Les données expérimentales utilisées pour calculer les perméances de chaque constituant sont regroupées dans la Figure IV-10 qui présente l'évolution des flux transmembranaires de chaque constituant en fonction de la teneur massique en butanol dans l'alimentation.

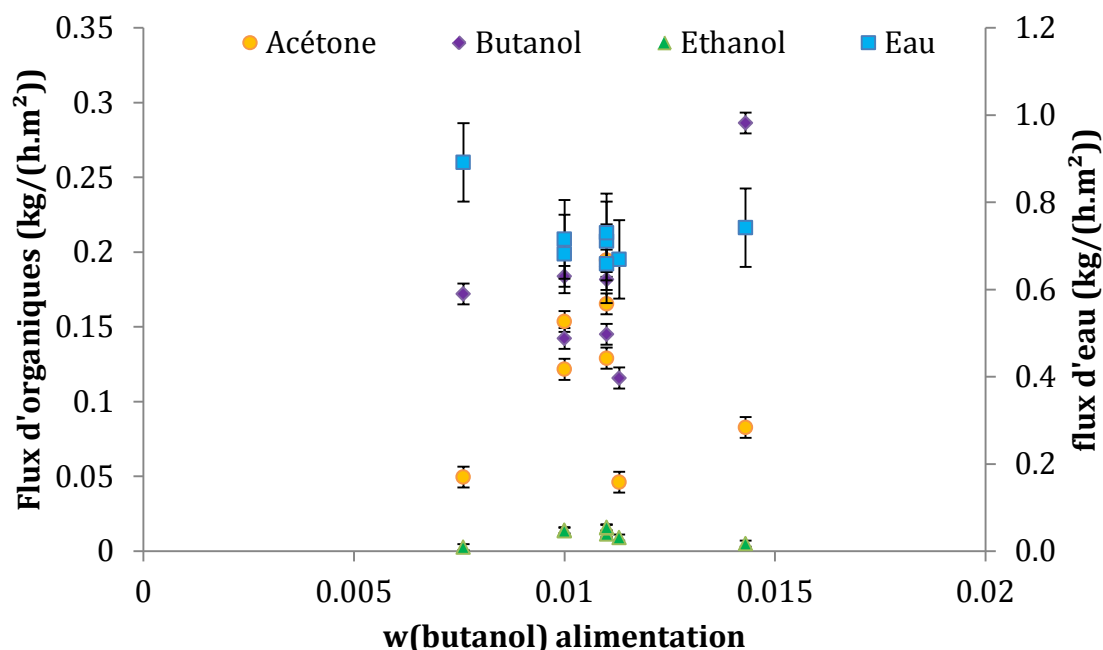


Figure IV-10 Evolution des flux massiques en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane composite PDMS/céramique

La Figure IV-10 montre que les données expérimentales couvrent une faible gamme d'étude de teneur en butanol à l'alimentation. Il est donc difficile d'en déduire des tendances générales pour

cette membrane. Le flux d'eau est plus important que les flux des composés organiques. Le flux d'éthanol est très faible. Des expériences pour une teneur en butanol plus faible auraient été intéressantes.

IV.4.3.3.c. Performances de la membrane

Les perméances des composés sont calculées pour chaque donnée expérimentale. La Figure IV-11 présente les perméances de chaque constituant ainsi que leur perméance moyenne (lignes continues) en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane composite :

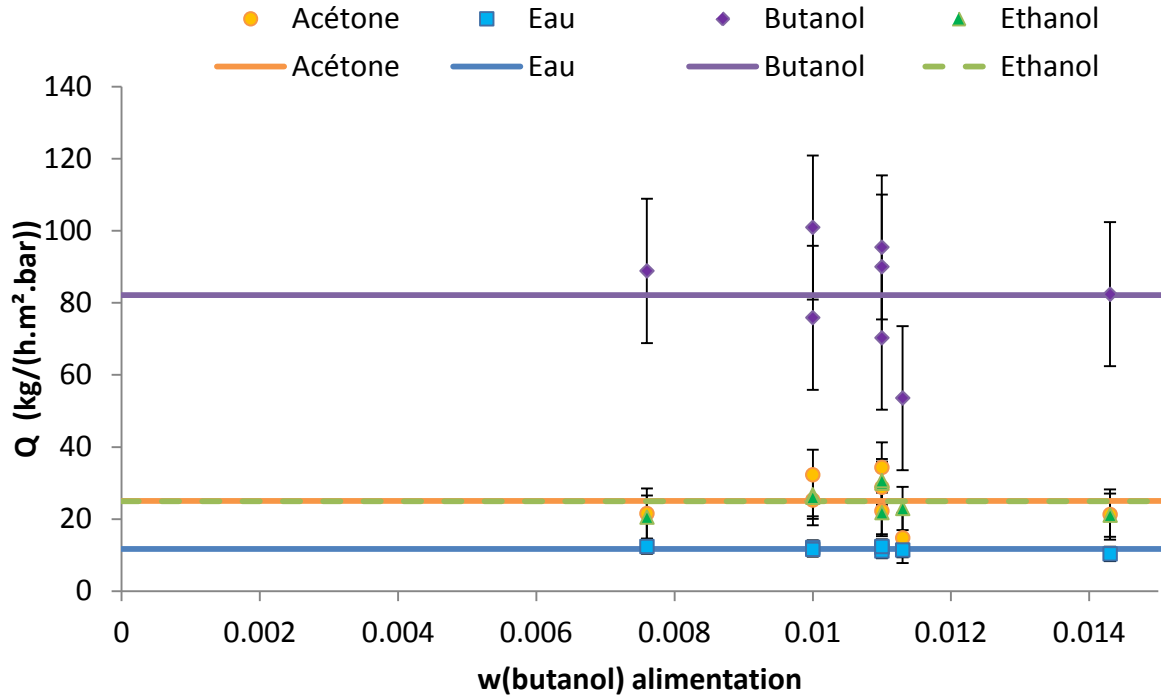


Figure IV-11 Evolution des perméances calculées en fonction de la teneur en butanol à l'alimentation pour la membrane de W. Jin

Les mêmes commentaires que pour la membrane précédente peuvent être faits. Les perméances montrent une grande dispersion, notamment pour le butanol. La perméance en butanol est la plus grande, suivie par les perméances en acétone et en éthanol. La perméance à l'eau est la plus faible. Les moyennes des perméances sont représentées en continu sur la Figure IV-11. L'hypothèse de constance des perméances semble correcte. Les valeurs des perméances moyennes de chaque constituant sont détaillées sur le Tableau IV-8.

Tableau IV-8. Perméances moyennes pour la membrane composite céramique/PDMS

	Q (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )			
	Acétone	Eau	Butanol	Ethanol
Membrane composite	25,0	11,7	82,2	25,0

#### IV.4.3.3.d. Vérification des résultats obtenus

Les perméances obtenues sont utilisées pour calculer les flux pour chaque point expérimental. La comparaison entre flux expérimentaux et flux modélisés est proposée sur la Figure IV-12.

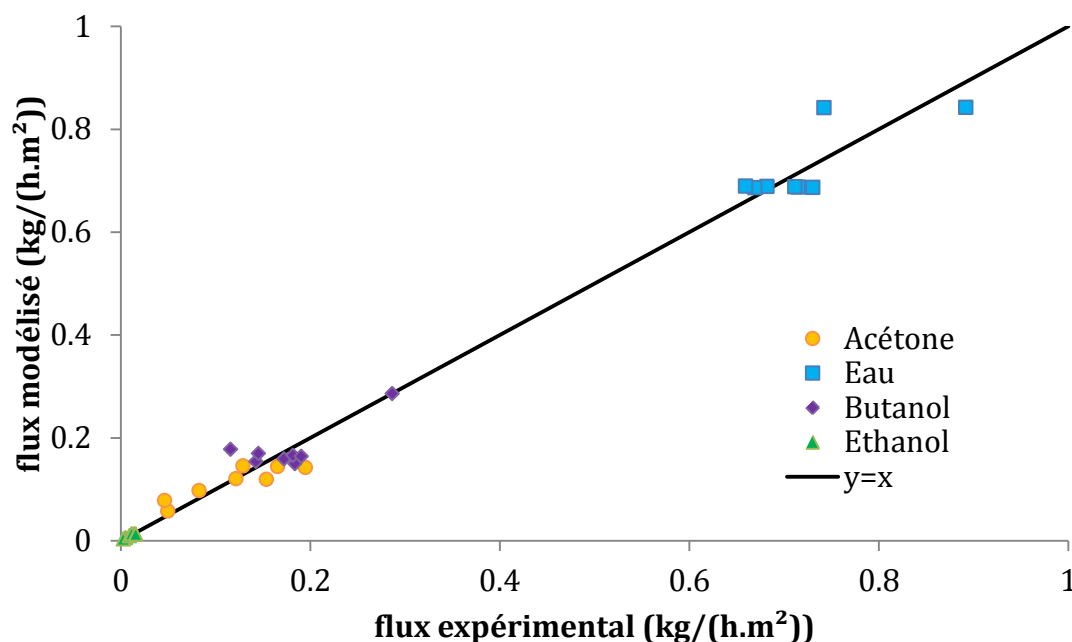


Figure IV-12 Comparaison entre le flux expérimental et le flux modélisé pour la membrane composite PDMS/Céramique

Les flux des composés organiques sont très bien représentés par l'hypothèse de constance des perméances. Le flux d'eau présente une légère dérive, ce qui peut s'expliquer par la grande dispersion des données expérimentales utilisées.

#### IV.4.3.4. Conclusion intermédiaire

Les performances des deux membranes étudiées montrent que les perméances des constituants semblent constantes sur la gamme de composition employée. Ainsi, la combinaison numéro 3 du modèle de calcul de flux (cf. *partie II.4.2.3*) est choisie et sera utilisée pour la simulation du procédé de pervaporation. Cela implique que le couplage des flux est négligeable pour cette application avec les membranes utilisées.

En termes de perméances, les performances de la membrane composite sont à peu près deux fois plus importantes que celles de la membrane Pervatech. Cependant, l'épaisseur de la couche active de la membrane Pervatech est beaucoup plus petite que la membrane hybride. Leur couche active étant de même nature (PDMS, cf. *partie IV.4.3.1*), les deux membranes se distinguent par leur couche support : Polyimide pour la membrane Pervatech et céramique pour la membrane composite. La couche support semble jouer un rôle essentiel sur les performances de séparation de la membrane. Cependant, il faut noter que les gammes de concentration étudiées pour la membrane composite sont



plus faibles que pour la membrane Pervatech ; il serait intéressant de connaître les flux transmembranaires pour des teneurs en composés organiques plus faibles.

Pour les deux membranes, seules des données obtenues à la température de fermentation (35 et 37 °C) sont disponibles. Il est ainsi impossible d'estimer les performances des membranes à d'autres températures. Le bloc « isotherme » (cf. chapitre 3) pour simuler le procédé de pervaporation.

#### IV.4.4. Etude du procédé hybride par simulation

##### IV.4.4.1. Implémentation du procédé hybride dans ACM

Le procédé hybride est simulé à l'aide du logiciel ACM. Le bloc « fermenteur », présenté dans la partie IV.3.2 est utilisé pour simuler le fermenteur et le bloc « isotherme » est utilisé pour simuler le procédé de pervaporation. Deux blocs « collecteur » sont mis en place pour récupérer le courant de perméat de la membrane et le courant de sortie du fermenteur. Des échangeurs de chaleurs sont mis en œuvre avant et après le module de pervaporation pour fixer la température de travail du module de pervaporation. Le schéma du procédé hybride est présenté sur la Figure IV-13 :

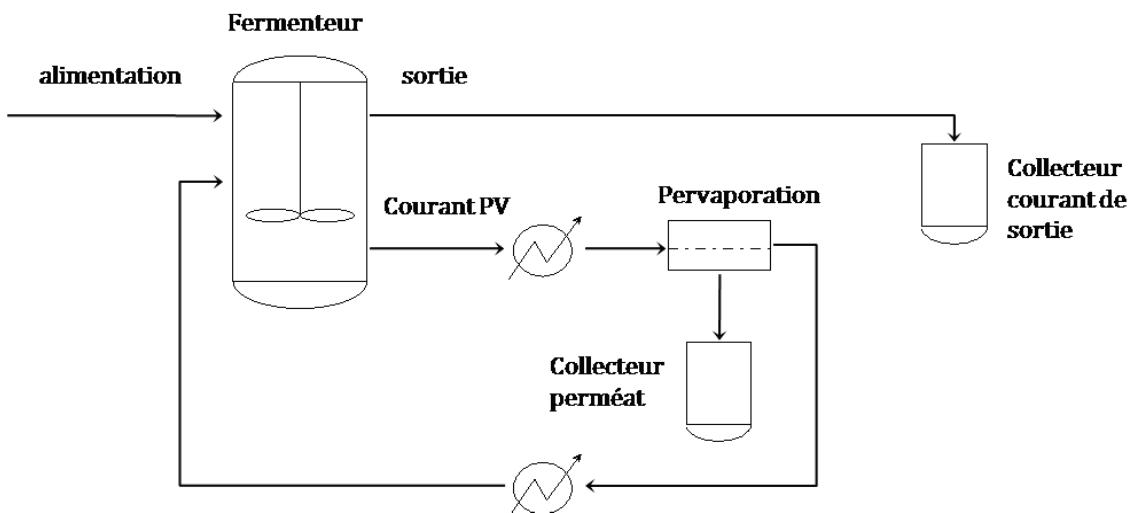


Figure IV-13. Schéma du procédé hybride

Les conditions opératoires utilisées pour l'étude du procédé conventionnel (cf. partie IV.3.3) sont utilisées pour la fermentation. Les résultats des simulations des deux types de procédé seront ainsi directement comparables.

Une fermentation batch de 12,5 heures est tout d'abord réalisée à l'issue de laquelle les alimentations du fermenteur et du module de pervaporation sont démarrées. Cela implique que le fonctionnement est de type fed-batch. Le taux de dilution (rapport du débit d'alimentation sur le volume de fermenteur) utilisé pour tous les procédés est de  $0,089 \text{ h}^{-1}$ . Ce taux correspond à celui utilisé par les auteurs de la publication [160]. La composition initiale en sucres est de  $72 \text{ g/L}$  et celle en biomasse est de  $0,1 \text{ g/L}$ . Le fermenteur fonctionne à volume constant de  $1 \text{ m}^3$  et le débit du courant de

la boucle de pervaporation est fixé à  $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Le débit du courant de sortie est égal au débit du courant d'alimentation moins le débit du courant de perméat.

Il est supposé que le fermenteur est équipé d'un dispositif (crépine par exemple) permettant de retenir les bactéries dans le milieu de fermentation. Cette hypothèse implique qu'il n'y a pas de microorganisme en contact avec la membrane, ce qui limite le risque de dépôt ou de création de biofilm sur la surface de la membrane. De plus, il est supposé que les sucres ne sont pas présents dans la boucle de pervaporation. Les flux transmembranaires d'acides acétique et butyrique sont considérés nuls ; cette hypothèse a déjà été observée pour des membranes de même nature [156] et il est difficile d'estimer les flux sans données expérimentales spécifiques.

#### **IV.4.4.2. Paramètres opératoires de la simulation**

Pour se rapprocher des conditions opératoires utilisées pour les deux membranes étudiées, la température d'alimentation du module de pervaporation est fixée à  $37 \text{ }^\circ\text{C}$ . Plusieurs surfaces membranaires par module sont étudiées (de  $0,1$  à  $10 \text{ m}^2$ ), ce qui revient à modifier le rapport de la surface membranaire sur le volume du fermenteur. Seule la concentration en sucres à l'alimentation du bioréacteur est variée afin de connaître l'effet de ce paramètre sur les résultats du procédé hybride. Les paramètres de la simulation sont détaillés dans le Tableau IV-9.

*Tableau IV-9. Paramètres de la simulation du procédé hybride*

Volume	$1 \text{ m}^3$				
$0 < t < 12,5\text{h}$	Fermentation batch				
$12,5\text{h} < t < 150\text{h}$	alimentation en continu et soutirage				
Taux de dilution	$0,089 \text{ h}^{-1}$				
[sucre] du courant d'alimentation	$35 \text{ g/L}$	$55 \text{ g/L}$	$70 \text{ g/L}$	$100 \text{ g/L}$	
Débit du courant PV (recirculation)	$1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$				
Volume du fermenteur	Constant				
Surfaces testées par module	$0,1 \text{ m}^2$	$0,5 \text{ m}^2$	$1 \text{ m}^2$	$5 \text{ m}^2$	$10 \text{ m}^2$

#### **IV.4.4.3. Résultats de l'étude du procédé hybride**

Les résultats de la simulation du procédé hybride seront comparés avec ceux du procédé conventionnel pour chaque concentration en sucre du courant d'alimentation et pour les deux membranes sélectionnées. S'il est facile de comparer les volumes de fermenteur, les débits et composition des débits à traiter par la zone de séparation sont des paramètres plus délicats à comparer. En effet, dans le cas du procédé conventionnel, un seul courant est envoyé vers la zone de séparation. Il résulte du mélange du milieu de fermentation avec le collecteur du courant de sortie. Cependant, dans le cas du procédé hybride, un autre courant doit être traité par la zone de séparation : le perméat. Comme présenté dans la partie IV.1.2, il est supposé que l'atteinte de la zone de démixtion pour ce courant est un avantage important pour faciliter son traitement par la zone de séparation.

La comparaison des procédés est ainsi réalisée sur le volume du fermenteur et la surface du module nécessaires pour atteindre les spécifications de production du cahier des charges ainsi que sur

le débit du perméat et sa capacité à atteindre la zone de démixtion (équilibre thermodynamique calculé à 37 °C et pression atmosphérique par le modèle fixé dans la partie IV.2). Le débit de sortie du fermenteur est aussi indiqué.

Les résultats de la simulation du procédé hybride réalisée avec la membrane Pervatech sont détaillés dans l'Annexe E et ceux obtenus avec la membrane composite dans l'Annexe F. Leur analyse est rendue difficile en raison du nombre important de paramètres opératoires étudiés.

Il est toutefois possible de faire apparaître des tendances communes aux deux membranes étudiées. Les résultats de la simulation sont dépendants de la teneur en sucre du courant d'alimentation du fermenteur. Ainsi, l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation est quasiment nul pour une teneur en sucre de 35 g/L, quelle que soit la surface membranaire utilisée. Les résultats de la simulation sont différents pour des concentrations supérieures en sucre. En effet, des gains sur la productivité des bactéries de plus de 30 % sont atteignables (cas le plus favorable) pour une concentration en sucres de 100 g/L et une surface membranaire par module de 10 m<sup>2</sup>. Néanmoins, ce cas nécessite une surface membranaire totale très importante (plus de 35000 m<sup>2</sup> dans le cas d'une production de butanol de 5 tonnes par heure) qui représente des coûts d'investissement colossaux.

Le débit du courant envoyé vers la zone de séparation et sa teneur en butanol diminuent lorsque la surface membranaire par module augmente (pour une même teneur en sucre à l'alimentation du fermenteur). Il est toutefois difficile de connaître l'effet de ces changements sur la séparation des composés organiques. Le débit et la composition du courant de perméat est aussi influencé par la surface membranaire par module : plus la surface est importante, plus le débit du perméat le sera. La composition de ce courant permet d'atteindre, dans quasiment tous les cas étudiés, la zone de démixtion, ce qui facilitera le traitement et la purification dans ce courant.

Les deux membranes utilisées pour réaliser la simulation du procédé hybride ont des perméances très différentes (cf. *parties IV.4.3.2 et IV.4.3.3*). Cet écart important a une influence très limitée sur les résultats de l'étude. Ainsi, les gains obtenus avec la membrane composite sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec la membrane Pervatech (de l'ordre de 8 %), alors que les perméances sont près de deux fois supérieures pour la membrane composite.

## **IV.5. Conclusion intermédiaire**

L'objet de ce chapitre était d'estimer le potentiel d'utilisation de la pervaporation pour récupérer le butanol d'un milieu de fermentation. L'étude s'est focalisée sur le choix du procédé hybride mais aussi sur la comparaison avec un procédé conventionnel. L'objectif de la mise en œuvre du procédé hybride était double :

- Diminuer l'inhibition des composés organiques sur la fermentation,
- Faciliter la séparation et la purification aval des composés organiques.

Seules des données de la littérature ont été utilisées pour réaliser l'étude par simulation. La comparaison entre procédés conventionnel et hybride est proposée sur certains paramètres clés, notamment la productivité des bactéries et les débits qui devront être traités par la zone de séparation (cf. Figure IV-2).

Les résultats montrent que, selon les paramètres opératoires utilisés, l'utilisation de la pervaporation peut permettre des gains importants, notamment sur la productivité de la fermentation. Il est ainsi possible de déterminer par simulation les possibilités d'utilisation du procédé de pervaporation sans mettre en œuvre une étude expérimentale.

Cependant, l'étude réalisée ne permet pas de déterminer précisément l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation. Il est nécessaire de poursuivre l'étude en considérant la zone de séparation et le coût de la séparation et de la purification des composés organiques produits. La prise en compte des CAPEX semble dans cette étude capitale afin de comparer la surface membranaire avec le volume de fermenteur. Il faut souligner que l'utilisation du procédé de pervaporation équipé d'une membrane hydrophile dans la zone de séparation apparaît comme une solution pertinente pour éliminer l'eau du courant de perméat par exemple.

Atteindre la zone de démixtion n'est pas suffisant pour garantir une bonne séparation des constituants. Pour ce faire, il faudrait calculer la composition de chaque phase ainsi que le coefficient de partage. La modélisation thermodynamique des équilibres entre phases, notamment pour le mélange quaternaire, devra donc être améliorée car le manque de données expérimentales fiables entraîne de fortes incertitudes dans ce domaine. Une étude thermodynamique expérimentale sur les équilibres liquide/liquide du mélange quaternaire semble indispensable pour poursuivre cette étude.

L'étude expérimentale du couplage semble aussi une perspective pertinente. En effet, la présence de sels dissous dans le milieu de fermentation et de composés organiques non pris en compte lors de cette étude peut s'avérer problématique pour la membrane. De même l'effet de l'augmentation de la teneur en sucre à l'alimentation du fermenteur à la fois sur la cinétique de fermentation et sur la viscosité et l'activité du courant d'alimentation de la membrane devra être déterminé car les résultats de la simulation ont été obtenus en dehors des limites du modèle de cinétique. La détermination des performances des membranes à des températures plus élevées pourrait être envisagée. En effet, les surfaces membranaires très importantes obtenues par l'étude de simulation pourraient être réduites par l'augmentation de la force motrice de transfert découlant d'une élévation de la température. La loi de cinétique de fermentation utilisée pourrait être améliorée, notamment sur la détermination du composé organique qui participe le plus à l'inhibition.

Il serait de même très intéressant de comparer les performances du procédé hybride étudié avec d'autres types de procédés hybrides tels que la perstraction ou l'adsorption. De même l'amélioration des souches de bactéries permettant d'augmenter la teneur en organiques dans le milieu

de fermentation permettrait d'améliorer les performances du procédé de pervaporation et donc l'intérêt du couplage. Enfin, les performances des membranes étudiées, présentant une sélectivité assez faible vis-à-vis des composés organiques (la quantité d'eau qui traverse la membrane est trop importante) semblent être une limite importante. Des progrès dans les performances du matériau membranaire apparaissent comme une condition essentielle pour l'utilisation de la pervaporation dans ce domaine. Il serait ainsi intéressant de tester d'autres types de matériaux sur des gammes de concentration compatibles avec ce type d'application.



## **Chapitre V. Etude de cas : séparation eau/acide acétique**

*Les chapitres précédents ont présenté les outils développés dans le cadre de cette thèse et notamment les montages expérimentaux et les outils de modélisation. L'objet de ce chapitre est une étude de cas centrée sur la déshydratation de l'acide acétique. L'objectif général de ce cas d'application est la diminution de la consommation énergétique d'un procédé industriel existant. La première partie présentera le cahier des charges de la séparation étudiée. Ensuite, les aspects thermodynamiques et la simulation du procédé conventionnel seront abordés. Enfin, le choix du procédé hybride, basé sur un couplage pervaporation/distillation sera exposé. La fin du chapitre est consacrée à l'étude expérimentale et par simulation du problème. Les études de simulation n'ont pas pour objectif un dimensionnement fin des équipements mis en jeu dans les procédés dans la mesure où seuls les OPEX seront étudiés.*

## V.1. Introduction

### V.1.1. Enjeux de la déshydratation de l'acide acétique

L'acide acétique est un acide carboxylique utilisé dans l'industrie comme intermédiaire dans de nombreux procédés (notamment pour la production d'acétate de vinyle, d'acide téréphtalique, d'anhydride acétique et d'esters de cellulose). En 2005, la production mondiale annuelle était estimée à 6,5 millions de tonnes [178]. De façon conventionnelle, il est principalement produit par carbonylation du méthanol. Dans ce procédé de fabrication, l'un des principaux enjeux est de séparer l'eau de l'acide acétique. Il convient de souligner que la purification de bio-acide acétique, dont la production selon une filière renouvelable est envisagée par traitement hydrothermal de déchets végétaux [179] ou par fermentation anaérobique par *clostridium thermoaceticum* [180], posera a priori le même problème du coût énergétique de sa déshydratation.

Pour cette application, la séparation n'est pas rendue complexe par la présence d'un azéotrope [181], mais par la faible volatilité relative des espèces du mélange. En effet, cette dernière est proche de 1, ce qui nécessite un grand nombre de plateaux pour les séparer dans une colonne de distillation. De plus, à pression atmosphérique, la température d'ébullition de l'acide est de 117°C, ce qui implique une consommation énergétique importante. Ainsi, l'utilisation de la distillation pour séparer ce mélange induit des coûts importants à la fois d'un point de vue CAPEX et OPEX. Vu ce contexte, l'utilisation de la pervaporation dans le cadre d'une déshydratation de l'acide acétique est une méthode alternative intéressante qui a but de réduire la consommation énergétique du procédé. Dans la suite du chapitre, l'acide acétique sera noté AA.

### V.1.2. Objectif de l'étude

L'objectif de cette étude est de développer une méthodologie permettant d'étudier l'intérêt de l'utilisation de la pervaporation pour améliorer l'efficacité énergétique du procédé conventionnel de déshydratation de l'acide acétique. L'étude est limitée à la comparaison des coûts opératoires des procédés.

La méthodologie est réalisée en plusieurs étapes. Tout d'abord, il est nécessaire de choisir le procédé conventionnel qui sera la base de la comparaison avec le procédé hybride. Pour ce faire, il est indispensable de sélectionner le modèle représentant les équilibres thermodynamiques entre phases. Dans une seconde étape, le choix de la configuration du procédé hybride envisagé sera discuté. Cette étape nécessite de faire un état de l'art des membranes disponibles pour cette application. Dans une troisième partie, l'étude expérimentale sera présentée. Elle a pour but de tester les performances de différentes membranes commerciales (ou en développement) pour la séparation étudiée. La dernière étape traite de la description de la mise en œuvre d'une méthodologie innovante permettant de déterminer les performances minimales d'une membrane donnée.



### V.1.3. Cahier des charges

Le cahier des charges est un paramètre clé de l'étude. En effet, il est important de comparer les résultats des procédés hybride et conventionnel sur les mêmes spécifications. Cette comparaison n'a de sens que si la séparation est réalisée dans les mêmes conditions pour les deux types de procédé. Il est donc nécessaire de se fixer un cahier des charges commun aux deux études. Pour se rapprocher d'un cas pratique, il a été décidé d'utiliser les paramètres d'une séparation industrielle du mélange binaire eau/acide acétique. Les spécifications du cahier des charges sont présentées dans le Tableau V-1.

Tableau V-1. Spécifications du cahier des charges

Débit d'alimentation	10 tonnes/h
Fraction massique en eau à l'alimentation	0,3
Pureté massique en acide en sortie de procédé	de 0,99 à 0,998
Taux de perte acide	inférieur à 0,5 %

Le taux de perte est calculé en faisant le rapport entre le débit d'acide acétique sortant avec l'effluent aqueux sur le débit d'alimentation en acide acétique.

Il est intéressant de faire varier les spécifications du cahier des charges et notamment des paramètres de sortie du procédé afin de déterminer leur influence sur les potentialités d'utilisation du procédé de pervaporation. Ainsi, la pureté en acide et le taux de perte maximum souhaités seront les deux paramètres analysés.

## V.2. Etude thermodynamique

### V.2.1. Enjeu de l'étude thermodynamique

La simulation du procédé conventionnel (colonne de distillation) nécessite une bonne représentation des équilibres entre phases mais aussi une bonne estimation des propriétés physiques des constituants. Il est donc nécessaire de choisir un modèle thermodynamique adapté au système étudié. Ce choix est réalisé en comparant les valeurs expérimentales et modélisées de trois propriétés : les températures de bulle et de rosée à pression constante, la composition des phases en équilibre à pression constante et les coefficients d'activité à dilution infinie. Les données expérimentales sont extraites de la Dortmund Data Bank<sup>11</sup> (DDB). Cette banque de données est une compilation des données expérimentales de différentes sources bibliographiques.

L'eau et l'acide acétique sont deux molécules polaires ; le mélange binaire est donc polaire. La phase liquide du mélange présente une forte non-idéalité. Un modèle de prédiction des coefficients d'activité, type UNIQUAC [182], WILSON [183] ou NRTL [184] est préconisé pour modéliser l'équilibre liquide/vapeur du mélange binaire.

<sup>11</sup> <http://www.ddbst.com/ddb.html>

De plus, l'acide acétique étant un acide carboxylique, il a tendance à se dimériser en phase vapeur [185]. Il faut donc tenir compte de ce phénomène qui entraîne une forte non-idéalité en phase vapeur. Un modèle de prédiction de la dimérisation de l'acide doit être choisi. Comme le propose Chen et al. [186], la corrélation de Hayden O'Connell (HOC) [187] peut être utilisée car elle permet de prédire les seconds coefficients de Viriel et donc prendre en compte la non idéalité de la phase gazeuse.

### V.2.2. Choix du modèle thermodynamique

Le logiciel Aspen Properties est utilisé pour modéliser les équilibres thermodynamiques. Les modèles à prédiction des coefficients d'activité sont combinés avec le modèle d'Hayden O'Connell afin de tenir compte des écarts avec l'idéalité en phases vapeur et liquide. Les paramètres d'interaction binaire de chaque modèle sont issus de la base de données du logiciel.

Le choix du modèle est réalisé en deux étapes distinctes. Tout d'abord, les différents modèles sont comparés sur leur capacité à représenter les températures de bulle et de rosée du mélange binaire eau/acide acétique. Dans un deuxième temps, le modèle choisi est utilisé pour représenter les coefficients d'activité liquide à dilution infinie ainsi que l'équilibre liquide vapeur.

Dans les Figure V-1 et Figure V-2, sont représentées la modélisation thermodynamique des températures de bulle et de rosée (lignes continues) du mélange binaire eau/acide acétique à pression atmosphérique ainsi que les données expérimentales correspondantes. Compte tenu du nombre très important des données expérimentales utilisées et de la diversité des sources expérimentales, il est supposé que l'erreur expérimentale provenant d'une source est compensée par celle d'une autre.

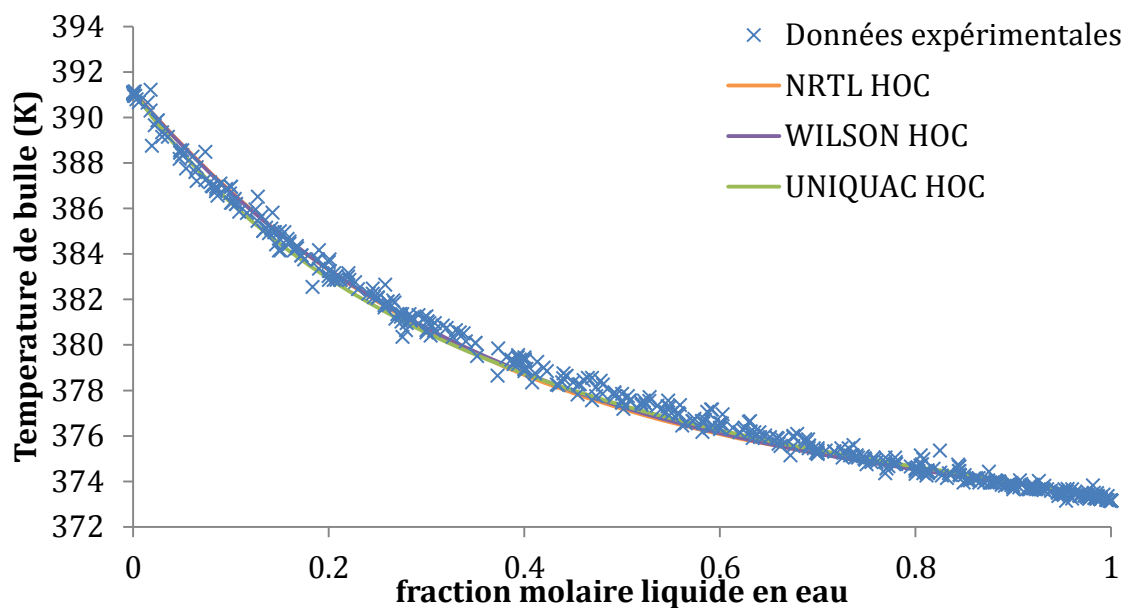


Figure V-1. Comparaison entre les modèles NRTL-HOC, UNIQUAC-HOC et WILSON-HOC sur la prédiction de la température de bulle du mélange eau/acide acétique à 1 atm

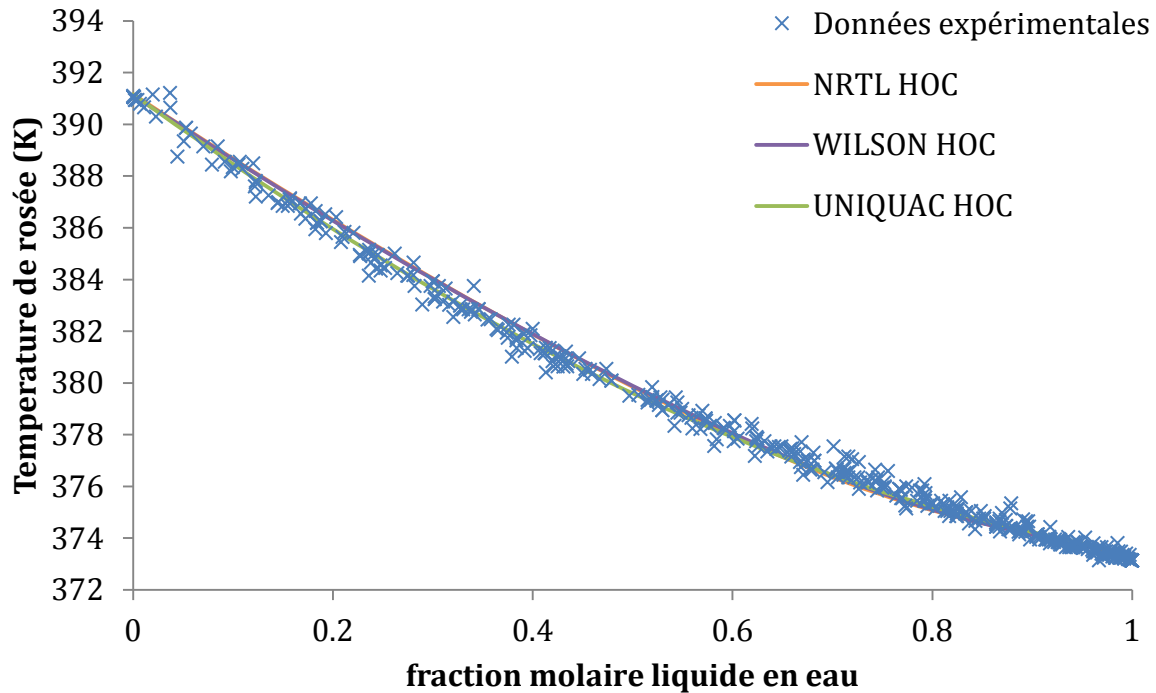


Figure V-2. Comparaison entre les modèles NRTL-HOC, UNIQUAC-HOC et WILSON-HOC sur la prédiction de la température de rosée du mélange eau/acide acétique à 1 atm

Les trois modèles sélectionnés sont très proches l'un de l'autre et représentent très bien les températures de bulle et de rosée du mélange. Le modèle NRTL-HOC est arbitrairement choisi pour le reste de l'étude. Le modèle NRTL ainsi que les valeurs des coefficients d'interaction binaires sont présentés dans l'Annexe G.

### V.2.3. Vérification du modèle choisi

#### V.2.3.1. Equilibre liquide/vapeur

Le modèle choisi est utilisé pour représenter l'équilibre liquide/vapeur du mélange binaire à pression atmosphérique. La comparaison entre les équilibres modélisés et expérimentaux est présentée sur la Figure V-3. Comme précédemment, l'erreur expérimentale est supposée être compensée par le grand nombre et la diversité des sources des données expérimentales.

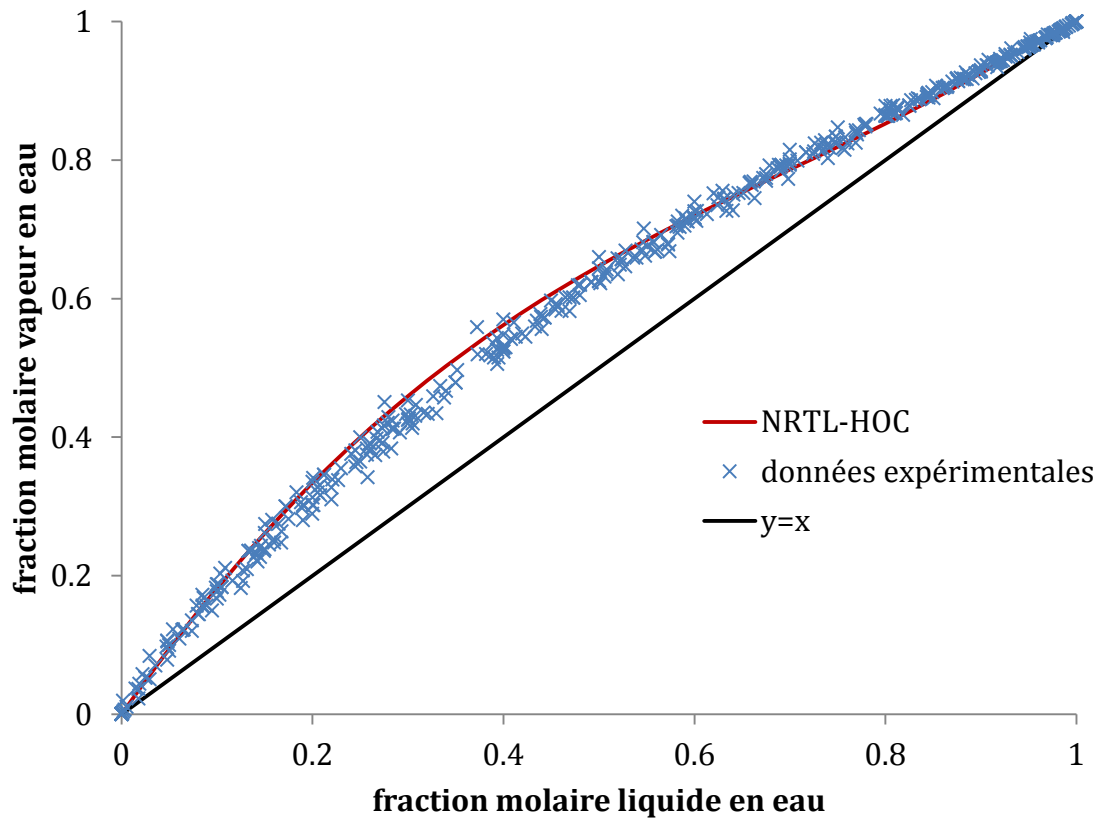


Figure V-3. Comparaison entre les équilibres liquide/vapeur modélisé (NRTL-HOC) et expérimental à pression atmosphérique

Le modèle choisi représente très bien l'équilibre liquide/vapeur du binaire.

#### V.2.3.2. Coefficient d'activité à dilution infinie

Le comportement d'un constituant en milieu dilué diffère de ses propriétés en solution idéale. Les coefficients d'activité à dilution infinie représentent l'écart à l'idéalité thermodynamique ; leur estimation est donc un paramètre important. De plus, ils sont directement utilisés dans l'équation de calcul transmembranaire (cf. *partie II.4.2.3*). Le modèle thermodynamique doit donc être capable de prendre en compte la non-idéalité du mélange, même à de fortes dilutions. Les coefficients d'activité à dilution infinie calculés par le modèle NRTL-HOC et ceux issus de la DDB sont comparés dans les Figure V-4 et Figure V-5.

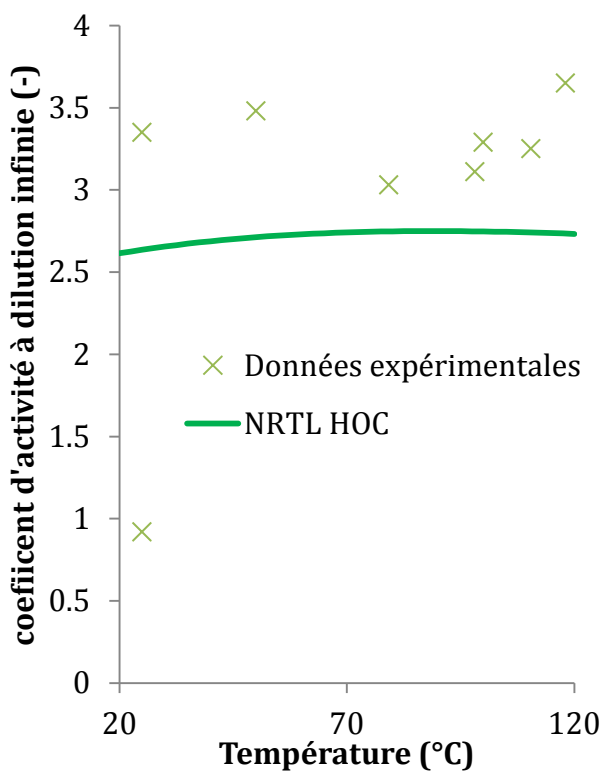


Figure V-4. Coefficients d'activité de l'acide acétique à dilution infinie dans l'eau modélisé (NRTL-HOC) et expérimental

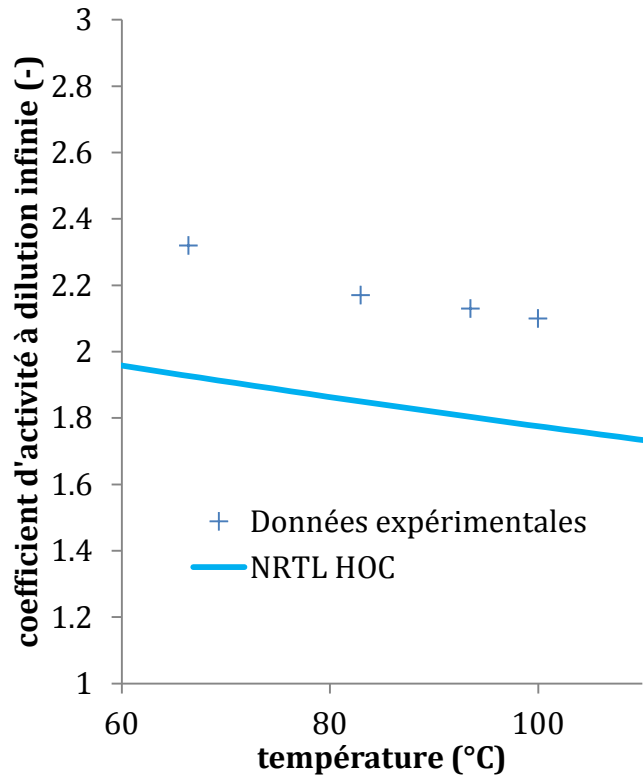


Figure V-5. Coefficients d'activité de l'eau à dilution infinie dans l'acide acétique modélisé (NRTL-HOC) et expérimental

Les coefficients d'activité à dilution infinie de l'eau dans l'acide acétique et de l'acide acétique dans l'eau semblent être légèrement sous-estimés par le modèle NRTL-HOC. Cependant, l'écart avec les données expérimentales, compris environ entre 15 et 25%, est acceptable. Le modèle NRTL-HOC est donc validé pour le reste de l'étude.

### V.3. Procédé conventionnel

#### V.3.1. Introduction

Comme le montre la Figure V-3, il n'existe pas d'azéotrope dans le binaire eau/acide acétique. Le procédé conventionnel choisi est donc une colonne à distiller. La détermination du design de la colonne (nombre de plateaux, placement de l'alimentation) ainsi que les caractéristiques physiques pour réaliser cette distillation (quantité de chaleur, taux de reflux) se fait à l'aide du logiciel Aspen Plus. Le dimensionnement de la colonne est limité à ces paramètres, car comme présenté dans la partie V.1.2, il a été décidé de se restreindre à une comparaison sur la consommation énergétique des procédés. Le schéma du procédé conventionnel est présenté sur la Figure V-6.

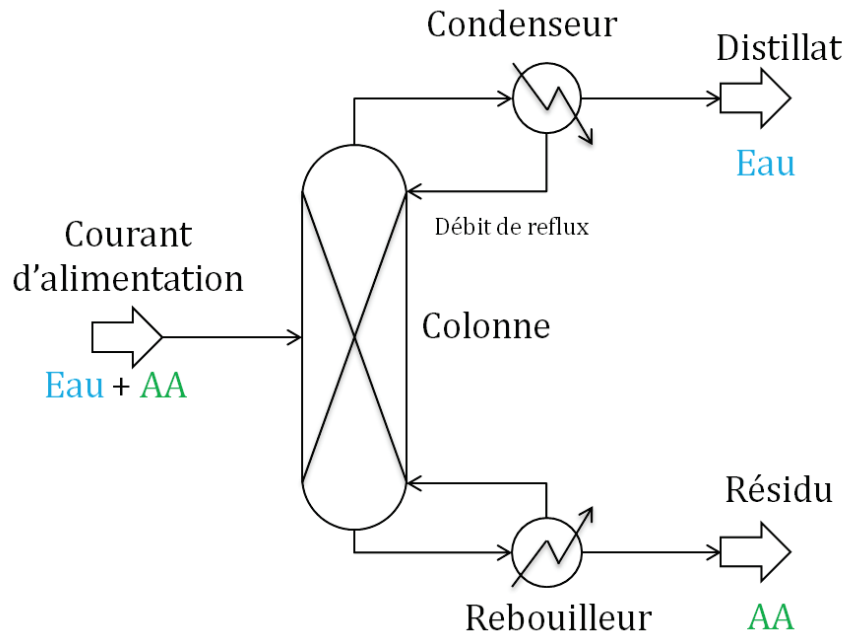


Figure V-6. Schéma du procédé conventionnel

### V.3.2. Méthode ShortCut

Dans un premier temps, la méthode de conception ShortCut est mise en œuvre à l'aide du bloc unitaire « DSTWU » dans le logiciel Aspen Plus. Cette opération utilise les méthodes de Winn, Underwood et Gilliland pour dimensionner la colonne. Elles permettent de calculer le nombre minimum d'étages théoriques (NET), le taux de reflux minimum (rapport entre le débit de reflux et le débit de distillat, cf. Figure V-6) et de connaître l'influence du nombre d'étages sur le taux de reflux minimum. Le taux de perte en acide acétique au distillat de la colonne est fixé à 0,4 %. Le taux de récupération en acide au résidu est fixé pour atteindre la valeur maximale des spécifications du cahier des charges (cf. Tableau V-1) : pureté massique d'acide acétique en sortie de 0,998. Le condenseur est supposé total.

Les résultats obtenus par la simulation ShortCut de la séparation eau/acide acétique sont présentés sur le Tableau V-2.

Tableau V-2. Résultats de la méthode ShortCut pour la séparation eau/acide acétique

Taux de reflux minimum	2,1
NET	22,4

L'évolution du taux de reflux minimum en fonction du nombre d'étages théoriques est présentée sur la Figure V-7.

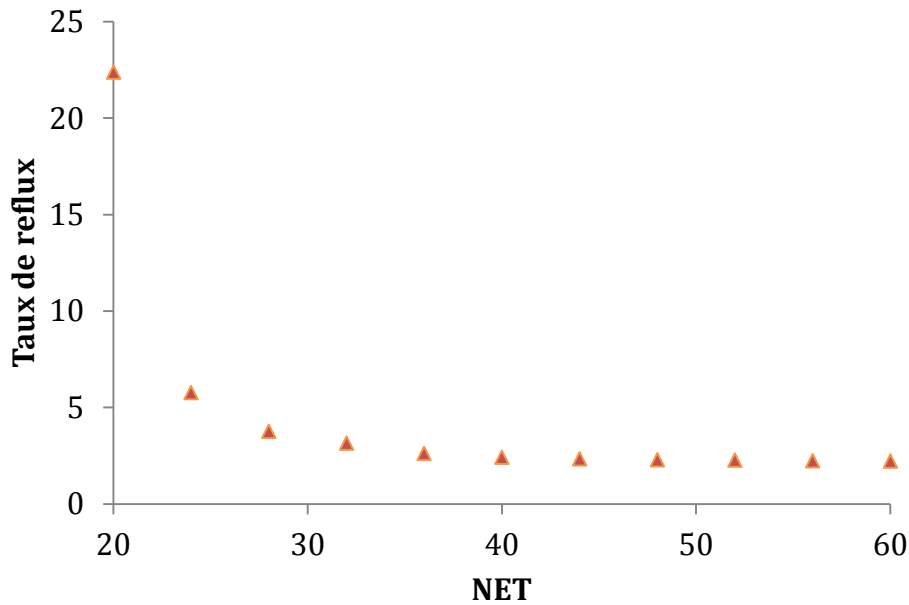


Figure V-7. Evolution du taux de reflux en fonction du NET pour la méthode ShortCut

Le graphique précédent montre bien le compromis qu'il faut faire entre les coûts opératoires (taux de reflux, lié à la puissance qu'il faut fournir au rebouilleur) et les coûts d'investissement (NET, proportionnel à la taille de l'équipement). Le taux de reflux évolue faiblement pour un NET supérieur à 35. Les configurations sélectionnées pour être simulées avec une méthode plus rigoureuse sont présentées dans le Tableau V-3.

Tableau V-3. Configurations sélectionnées par la méthode ShortCut

NET	35	40
Taux de reflux minimum	2,75	2,42
Etage d'alimentation	21	19

### V.3.3. Dimensionnement de la colonne

Le dimensionnement rigoureux de la colonne est réalisé à l'aide du bloc unitaire « RadFrac » dans le logiciel Aspen Plus afin de prendre en compte la non-idéalité thermodynamique. Cette action permet de déterminer les paramètres de la colonne permettant d'atteindre les spécifications du cahier des charges.

Initialement, les configurations présentées dans le Tableau V-3 sont utilisées. Les résultats obtenus avec ces dernières ne permettent pas d'atteindre les objectifs de séparation fixés. Cette différence peut s'expliquer par les hypothèses trop fortes prises par la méthode ShortCut.

Il est donc nécessaire de faire varier le NET pour atteindre les objectifs de séparation. Pour chaque simulation, il faut vérifier dans un premier temps que le courant d'alimentation est bien placé, c'est-à-dire que les compositions de l'étage d'alimentation ne sont pas trop impactées par le courant

d'alimentation. Pour cela, les compositions de chaque étage sont étudiées ; celle étant la plus similaire à celle de l'alimentation permet de choisir l'étage d'alimentation.

Pour atteindre les objectifs de séparation fixés dans le cahier des charges, des spécifications de design sont mises en place sur la colonne. Cet outil permet de faire varier un paramètre de fonctionnement de la colonne entre deux valeurs limites jusqu'à atteindre la valeur souhaitée. Deux spécifications de design sont utilisées pour atteindre les objectifs : une sur le taux de récupération en acide et une sur la pureté en acide au résidu de la colonne. Les deux paramètres de fonctionnement sont le taux de reflux et le débit de distillat de la colonne.

Pour réaliser les simulations, deux hypothèses sont prises. Premièrement, il est supposé qu'il n'y a pas de perte de charge dans la colonne. Cette hypothèse amène à sous-estimer la consommation énergétique de la colonne. Deuxièmement, il est supposé que la température du courant d'alimentation est de 90 °C. Cette hypothèse implique que le procédé est intégré thermiquement (le courant d'alimentation de la colonne est préchauffé par un autre courant du procédé). Ainsi, la comparaison des procédés se fait sur la base d'une consommation optimisée des procédés.

L'évolution du taux de reflux ( $R$ ) et de la puissance à fournir au rebouilleur ( $Q_b$ ) en fonction du nombre d'étages théoriques est présentée sur la Figure V-8.

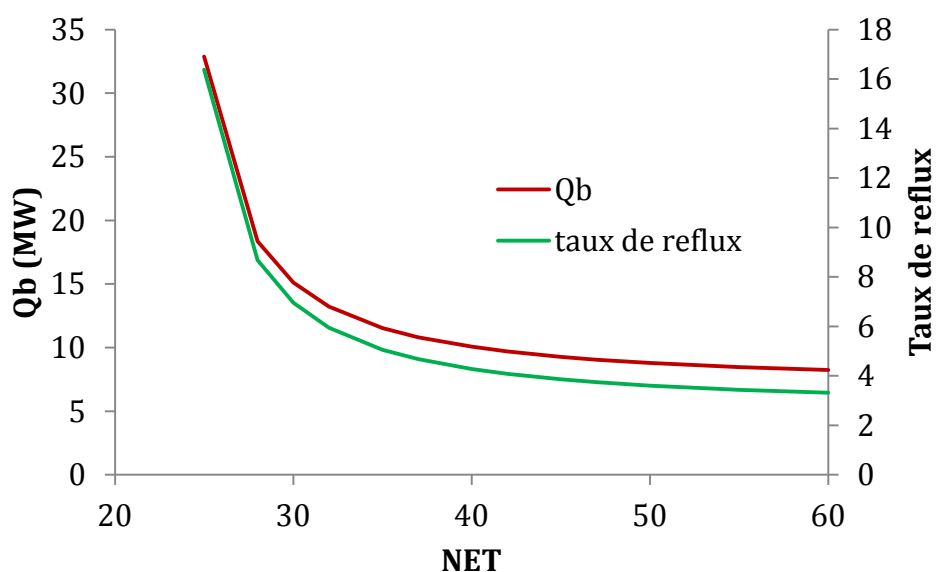


Figure V-8. Evolution du taux de reflux et de la puissance à fournir au rebouilleur en fonction du NET pour une teneur en acide en sortie de 99,8 % massique

La Figure V-8 montre clairement qu'un NET supérieur à 45 n'apporte aucun bénéfice car la quantité de chaleur apportée au bouilleur est quasiment constante à partir de cette valeur. Le nombre d'étages théoriques est donc fixé à 40. Les paramètres de fonctionnement de la colonne sont présentés dans le Tableau V-4. Ces derniers correspondent au procédé conventionnel et seront la base de comparaison pour l'étude des procédés hybrides distillation/pervaporation.



Tableau V-4. Paramètres de la colonne utilisée comme procédé conventionnel pour un taux de perte en acide de 0,4 %

$W_{AA}^{objectif}$	0,99	0,992	0,994	0,996	0,998
NET	40	40	40	40	40
Etage de l'alimentation	33	33	32	32	31
T alimentation (°C)	90	90	90	90	90
Taux de reflux	4,01	4,05	4,09	4,16	4,28
Qb (MW)	9,38	9,49	9,62	9,79	10,07
Qc (MW)	-9,28	-9,38	-9,51	-9,68	-9,95

## V.4. Choix du procédé hybride

### V.4.1. Introduction

Le choix du procédé hybride impliquant une étape de pervaporation est réalisé en deux étapes. Tout d'abord il est nécessaire de faire un état de l'art du matériau membranaire disponible pour le système étudié afin de connaître les performances disponibles ainsi que les applications (déshydratation ou récupération du composé organique) qui ont déjà été étudiées dans la littérature. Dans un deuxième temps, la méthodologie du choix de la configuration du procédé hybride sera présentée.

### V.4.2. Etat de l'art du matériau membranaire

#### V.4.2.1. Introduction

Un nombre important de travaux portant sur l'utilisation de la pervaporation pour séparer l'eau et l'acide acétique ont été publiés dans la littérature. La majorité d'entre eux se focalisent sur le développement de nouveaux matériaux mais n'ont pas abouti à une commercialisation des membranes étudiées. La plupart de ces travaux portent sur l'utilisation de membranes hydrophiles mais un certain nombre proposent l'utilisation de membranes hydrophobes. Dans leur revue concernant les membranes utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique, Aminabhavi et al. [188] citent en 2008 près d'une cinquantaine de publications différentes. Il est donc intéressant de faire un état de l'art des différents matériaux utilisables dans le cadre d'une déshydratation de l'acide acétique. L'utilisation de membranes hydrophobes sera également brièvement présentée.

#### V.4.2.2. Choix des paramètres de comparaison

Dans leur publication, Chapman et al. [30] utilisent le facteur de séparation ainsi que le flux transmembranaire pour comparer les différentes membranes. Or, comme l'ont rappelé Baker et al. [82], la comparaison des membranes ne peut pas se faire sur les flux transmembranaires. En effet, ces derniers ne dépendent pas uniquement du matériau de la membrane mais aussi des conditions

opératoires dans lesquelles ont été réalisés les essais de pervaporation. Pour se libérer de la dépendance aux conditions opératoires, il faut utiliser des paramètres moins dépendants de ces dernières. Les différents matériaux seront donc comparés sur la valeur de la perméance en eau et la sélectivité de la membrane. En fonction des données fournies dans la publication (température, facteur de séparation, pression du perméat et composition de l'alimentation), les perméances à l'eau et à l'acide acétique de chaque membrane sont calculées en utilisant l'équation (I-5). Il est nécessaire de faire quelques remarques sur le choix des paramètres de comparaison.

Bien que moins sensible que les flux transmembranaires et les facteurs de séparation, il faut cependant noter que la perméance est dépendante de la température et de la composition de l'alimentation. Il est donc nécessaire de comparer les résultats sur des gammes de composition et de température réduites. Les perméances sont ainsi supposées constantes sur l'ensemble des conditions opératoires étudiées. Les données de la littérature sont souvent incomplètes ou mal renseignées, ce qui rend le calcul des perméances assez imprécis. Cette remarque implique qu'un seul point expérimental a été utilisé pour déterminer les performances de la membrane car les données publiées ne permettent pas toujours d'avoir accès aux évolutions des flux transmembranaires sur une large gamme de composition. Il est difficile de connaître l'erreur faite sur le calcul des paramètres servant à la comparaison. Elle est estimée entre 20 à 30 %.

Enfin, l'état de l'art proposé n'est pas exhaustif car seules les publications présentant une forte teneur en acide acétique à l'alimentation ont été sélectionnées pour être au plus près des spécifications du cahier des charges. Les travaux présentant des études à partir d'une composition équimassique n'ont pas été retenus.

### **V.4.2.3. Membranes hydrophiles**

#### *V.4.2.3.a. Membranes organiques*

Le matériau le plus étudié pour réaliser la déshydratation de l'acide acétique est le PVA. De nombreux auteurs ont essayé de modifier les performances de ce matériau afin notamment de limiter l'effet du gonflement de la membrane (cf. *partie I.3.2.6.b*) ou d'améliorer la sélectivité du matériau. On peut citer l'ajout de groupements hydrophiles en surface de la membrane, la copolymérisation ou l'ajout de particules inorganiques. L'ensemble des performances des membranes à base de PVA utilisées pour la déshydratation d'acide acétique à une température inférieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique est présenté dans l'Annexe H.

Nguyen et al. [189] proposent de rajouter des groupements hydrophiles et de copolymériser le PVA avec un polymère de nature très hydrophile :

- PVP (Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)),
- PEI (polyethyleneimine),
- PAA (polyacrylic acid),

- PHC (polyhydroxycarboxylic acid)

Les membranes testées ne montrent pas une sélectivité très importante pour le binaire étudié. Durmaz-Hilmioğlu et al. [190] ont modifié le PVA avec du formaldéhyde et du glutaraldéhyde. Les auteurs concluent que la réticulation avec le glutaraldéhyde améliore le facteur de séparation de la membrane. Le même procédé est utilisé par Yeom et al. [191] qui obtiennent des résultats plus intéressants, notamment au niveau de la sélectivité de la membrane.

Des membranes réalisées avec une copolymérisation au PAAM (Polyacrylamide) et une réticulation au glutaraldéhyde sont étudiées par Aminabhavi et al. [192]. L'augmentation de la quantité de PAAM entraîne une augmentation du flux transmembranaire et une diminution de la sélectivité de la membrane. Isiklan et al. [193] utilisent de l'acide malique pour réticuler le PVA. Leurs résultats montrent une sélectivité très intéressante de la membrane, alors que l'utilisation d'acide maléique comme réticulant par Huang et al. [194] n'aboutit pas à une sélectivité très importante, ce qui ne permet pas de conclure sur ce réticulant.

La copolymérisation du PVA à l'aide de PAA est aussi proposée par Rhim et al. [195], par Huang et al. [196] et par Aman et al. [197]. Les sélectivités de ces membranes sont intéressantes.

Des membranes de type Mixed Matrix Membranes (MMM) ont aussi été développées à base de PVA en rajoutant des particules de TEOS par Kariduraganavar et al. [198] et par Kulkarni et al. [199]. L'utilisation de ces particules permet en principe une augmentation de la sélectivité de la membrane.

Un deuxième matériau a été très étudié dans le cadre de la déshydratation de l'acide acétique : il s'agit de l'alginate, polysaccharide obtenu à partir d'algues. Les différentes études portant sur la modification de ce matériau, en le réticulant (avec du HDM (1,6-hexanediamine), PVA, PAA ou glutaraldéhyde) ou en y incorporant des particules zéolites, ont été réalisées par Aminabhavi et son équipe : [200]–[202], par Wang [203], par Kittur et al. [204] et Rao et al. [205]. Les performances obtenues par ce type de membrane montrent une sélectivité comprise entre 2 et 6 et une perméance à l'eau entre 0,9 et 8 kg.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.bar<sup>-2</sup> ; elles sont présentées dans l'Annexe H.

D'autres types de matériaux ont été utilisés pour la déshydratation de l'acide acétique, comme présentés dans la liste suivante :

- le Nafion par Ray et al. [206] et Kusumocahyo et al. [207]
- le PPSU (Polyphenylsulfone) par Jullok et al. [208]
- le PI (polyimide) par Ray et al. [206]
- le TPX (Polyméthylpentène) par Lee et al. [209] et par Lee et al. [210]
- l'AN (acrylonitrile) par Lee et al. [211], Ray et al. [206] et Ray et al. [212]
- ainsi que d'autres types de polymères

Les performances obtenues avec ces membranes montrent des résultats très divers ; elles sont présentées dans l'Annexe H.

La comparaison des performances des membranes étudiées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température inférieure à 50 °C est présentée sur la Figure V-9.

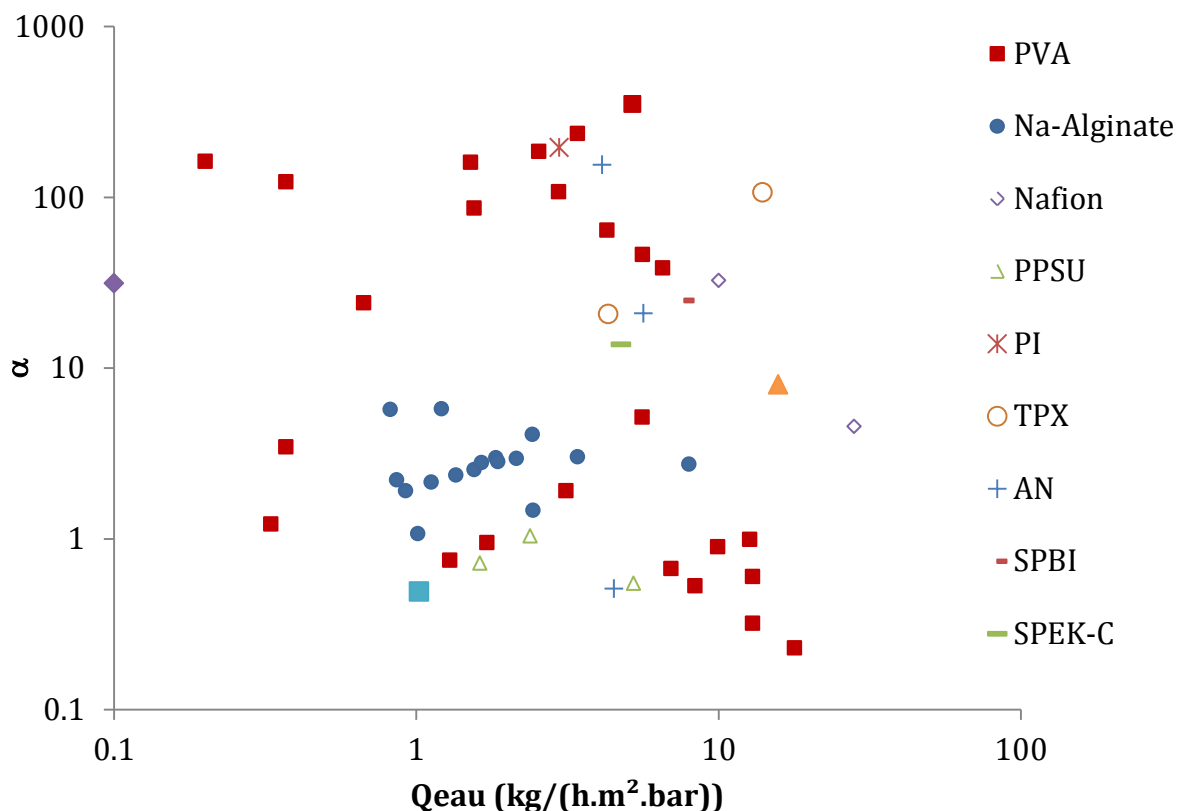


Figure V-9. Comparaison des performances des membranes pour la déshydratation de l'acide acétique pour  $T < 50$  °C

Les performances sont très dispersées, notamment pour un même type de matériau. Ce constat peut être expliqué par la grande diversité des natures des polymères. Par exemple, les membranes en PVA peuvent présenter des taux de cristallinité très divers. Les épaisseurs, bien que normalement prises en compte par l'utilisation de la perméance jouent aussi un rôle non négligeable dans les performances des membranes. Même les meilleurs résultats ne permettent pas de présager de l'application industrielle du procédé de pervaporation pour l'application étudiée.

Quatre membranes commerciales ont été testées par Gorri en 2008 à des températures supérieures à 50 °C [110]. Deux ont été développées par l'entreprise Celfa, une par Sulzer et une par GKSS. Les performances de ces membranes sont présentées dans l'Annexe H. La comparaison des performances de ces membranes est présentée sur la Figure V-10.

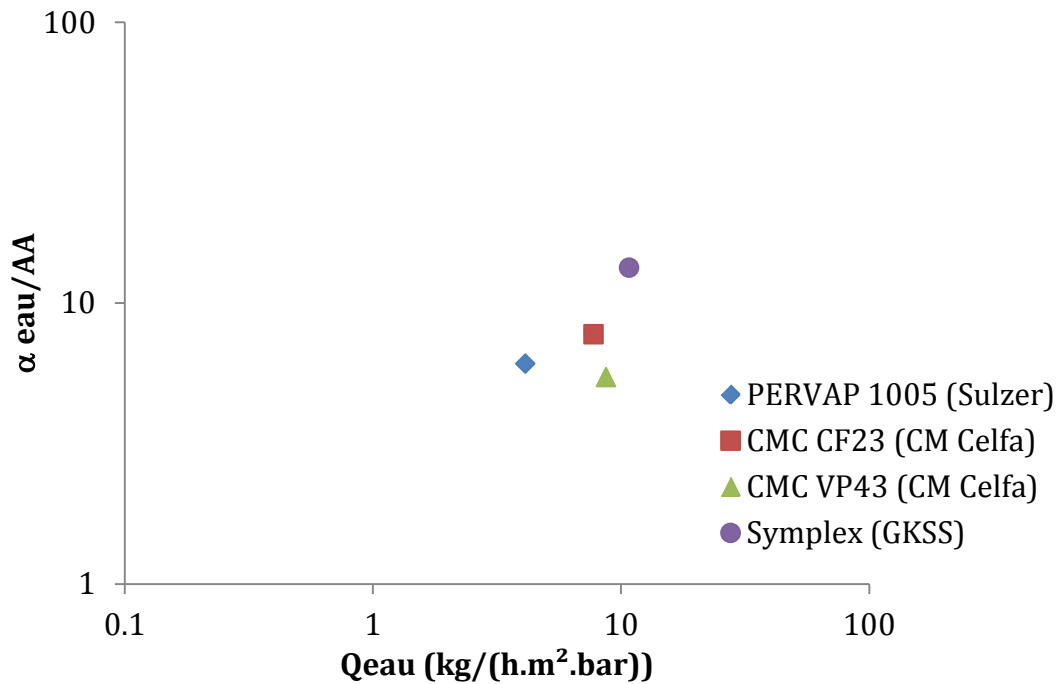


Figure V-10. Comparaison des performances de membranes commerciales à base de PVA pour la déshydratation de l'acide acétique à  $T = 80\text{ °C}$

#### V.4.2.3.b. Membranes inorganiques

Des membranes inorganiques et hybrides (silice/organique) ont été testées pour la déshydratation de l'acide acétique par pervaporation. La plupart des études sont réalisées à des températures supérieures à  $50\text{ °C}$ . Il est donc nécessaire de faire une comparaison indépendamment des membranes organiques.

Des membranes à base de zéolites tels le Merlinoite [213] ou Mordenite [214] ont été utilisées pour déshydrater l'acide acétique. Ces membranes montrent une sélectivité très importante. Cependant, elles présentent des problèmes de stabilité des performances dans le temps.

Des membranes microporeuses, à base de carbone ont été développées par Tanaka et al. [215] ; elles montrent une sélectivité intéressante.

Enfin, de nombreux travaux portent sur l'utilisation de membranes à base de silice amorphe, telle que celle produite par ECN [65] ainsi que des membranes hybrides à base de silice [216] et [217]. Les résultats de ces expériences montrent des performances très intéressantes et une stabilité plus grande que pour les autres technologies de membranes inorganiques.

La comparaison des performances des membranes inorganiques obtenues lors d'expériences avec une température supérieure à  $50\text{ °C}$  est présentée sur la Figure V-11.

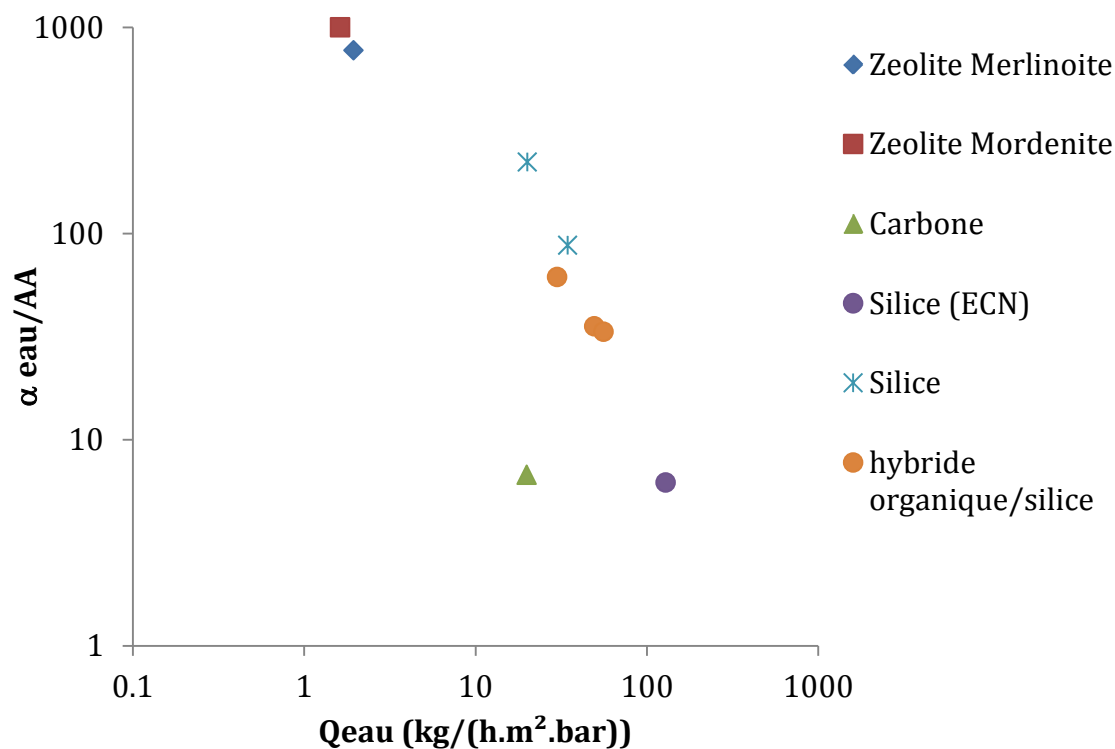


Figure V-11. Comparaison des performances de membranes inorganiques pour la déshydratation de l'acide acétique à  $T > 50\text{ °C}$

#### V.4.2.4. Membranes hydrophobes

Différentes publications proposent l'utilisation de membranes hydrophobes pour la récupération d'acide acétique dans un courant aqueux. Le matériau le plus étudié est le PDMS. Certains auteurs proposent par exemple de le réticuler avec de l'AMEO (3-aminopropyltriméthoxy) [218] et de le vulcaniser à différentes températures [219], en faisant une enduction sur du Polyetherimide [220] ou du Polyamide [221]. D'autres études portent sur l'incorporation de particules inorganiques hydrophobes de silicalites [222] ou sur l'utilisation de membranes inorganiques en silicalite [223]. Il faut noter aussi l'utilisation de membranes en polybutadiène [224] ainsi que l'utilisation du solvant extractif TOA (Trioctylamine) imprégné dans une membrane microporeuse en PTFE [225] constituant ainsi une membrane liquide. Les performances de ces membranes sont présentées dans l'Annexe H.

La comparaison des performances des différents matériaux utilisés pour récupérer de l'acide acétique de courants aqueux est proposée dans la Figure V-12. Les matériaux présentent une sélectivité comprise entre 2,4 et 6. Les perméances à l'acide sont encourageantes (car obtenues à températures basses). Cependant, les facteurs de séparation correspondant à ces performances sont très faibles (compris entre 1,2 et 2,6), ce qui rendra l'usage de la pervaporation pour récupérer de l'acide acétique peu compétitif vis-à-vis d'autres procédés (notamment la distillation).

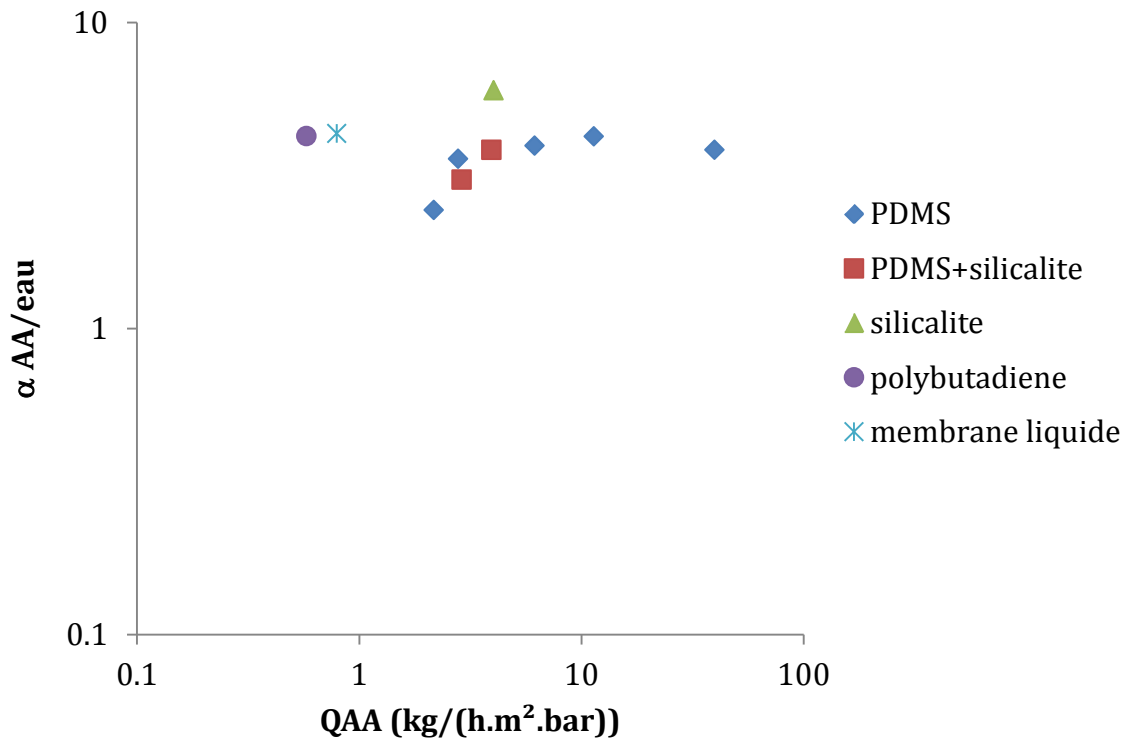


Figure V-12. Comparaison des performances de membranes acidoselectives pour la récupération d'acide acétique à  $T < 50\text{ °C}$

#### V.4.2.5. Conclusion intermédiaire sur les matériaux membranaires

L'analyse des différents matériaux utilisés dans la littérature pour la séparation eau/acide acétique (en déshydratation ou en récupération du composé organique) a montré que la plupart des membranes ayant été étudiées sont hydrophiles. De plus, les quelques résultats connus avec des membranes hydrophobes correspondent à des sélectivités très petites (inférieures à 6). L'objectif de cette étude n'étant pas le développement de nouveaux matériaux, il est clair qu'en l'état actuel du développement des matériaux, seules les membranes hydrophiles peuvent être utilisées pour cette application.

### V.4.3. Configuration du procédé hybride

#### V.4.3.1. Méthode de sélection de la configuration du procédé hybride

Comme présenté dans la partie I.4, le procédé de pervaporation est rarement utilisé seul pour réaliser une séparation. Pour la séparation eau/acide acétique, il est donc nécessaire de le coupler à un autre procédé de séparation. Il sera couplé à une colonne à distiller car c'est la configuration existante dans le procédé industriel. Le procédé hybride proposé est donc un couplage entre le procédé de pervaporation et celui de distillation, la membrane permettant de soulager la colonne sur une gamme de séparation où la distillation est peu effective.

Plusieurs configurations de couplage pervaporation/distillation ont été étudiées dans la littérature et ont été présentées dans la partie I.4.2. Le choix du procédé hybride se fait en fonction de la composition qui doit être traitée et du type de membrane (hydrophile ou hydrophobe) disponible pour l'application: une membrane hydrophile sera placée au niveau d'une composition faible en eau et inversement pour une membrane hydrophobe.

#### V.4.3.2. Choix de la configuration du procédé hybride

L'étude de la courbe d'équilibre du binaire eau/acide acétique permet de voir l'intérêt de l'usage de la pervaporation et est proposée sur la Figure V-13. Les zones d'utilisation des membranes hydrophiles (en bleu) et hydrophobes (en vert) sont représentées sur la Figure V-13 qui montre l'efficacité relativement faible de la distillation. L'étude du procédé conventionnel a ainsi montré la consommation énergétique importante nécessaire pour réaliser cette séparation.

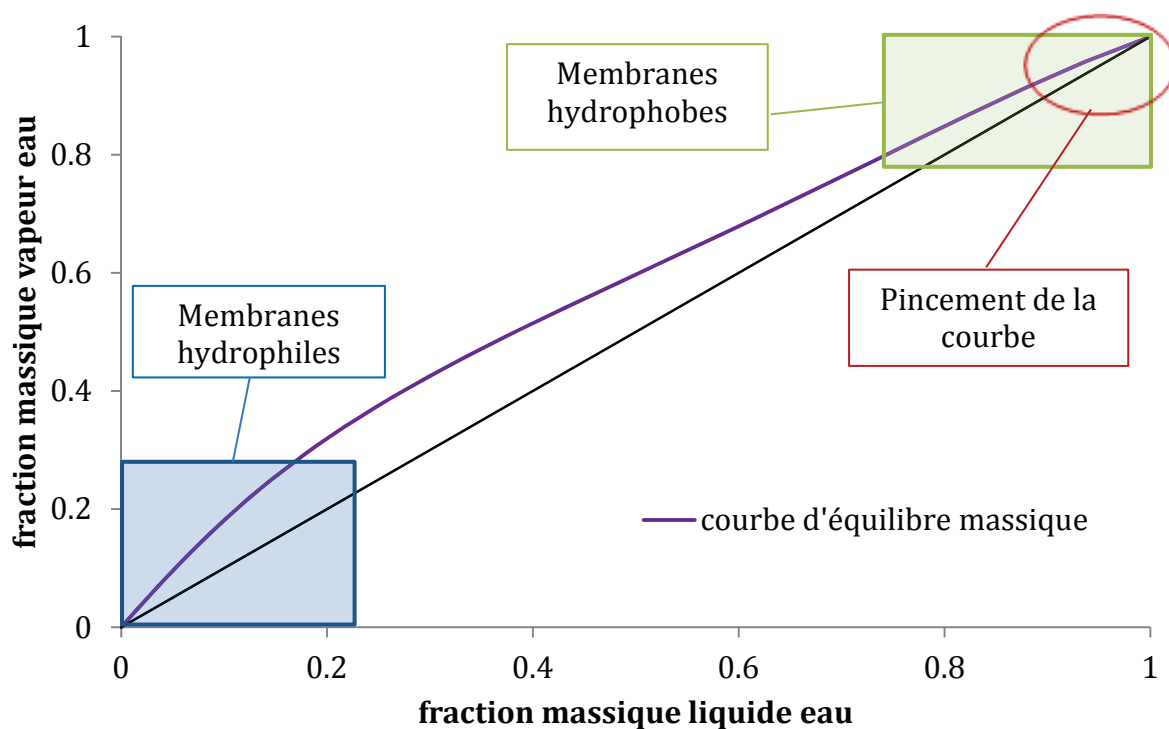


Figure V-13. Equilibre liquide/vapeur du mélange eau/acide acétique à  $P = 1 \text{ atm}$

La courbe d'équilibre du binaire eau/acide acétique montre un pincement au niveau d'une haute composition en eau représenté sur la Figure V-13 par un cercle rouge. Le placement d'un module de perméation de vapeur au distillat de colonne de distillation (le courant de distillat étant déjà en phase vapeur, l'utilisation de la perméation de vapeur est alors évidente), équipé d'une membrane hydrophobe apparaît donc théoriquement le mieux adapté. Cette configuration (type S1, présentée dans le Tableau I-2 première ligne deuxième colonne) permettrait en principe de soulager la colonne et donc d'améliorer l'efficacité énergétique de la séparation. Néanmoins, comme présenté dans la partie V.4.2.5, seules les membranes hydrophiles sont disponibles pour cette application ; le placement d'un module de pervaporation ne peut donc se faire au niveau du distillat de la colonne.



La zone d'utilisation des membranes hydrophiles est placée sur la Figure V-13 en bleu. Cette gamme de composition ne présente pas de difficultés majeures pour une séparation par distillation. Néanmoins, la puissance qu'il faut fournir au bouilleur dans le cas du procédé conventionnel est importante du fait de la haute température d'ébullition du mélange présent au résidu de la colonne (supérieure à 115 °C en raison de la forte teneur en acide). Ainsi, une diminution de la pureté d'acide à ce niveau de la colonne entraînerait une diminution de la température d'ébullition et donc de la puissance à fournir au rebouilleur. En contrepartie, un module de pervaporation est placé en sortie du résidu pour retirer au perméat la quantité d'eau nécessaire à obtenir la pureté souhaitée. Selon la teneur d'acide du perméat, celui-ci est soit recyclé vers la colonne (cas d'une haute composition en acide) ou directement mélangé à l'effluent aqueux. C'est le procédé hybride retenu et étudié. Le schéma de cette installation est présenté sur la Figure V-14.

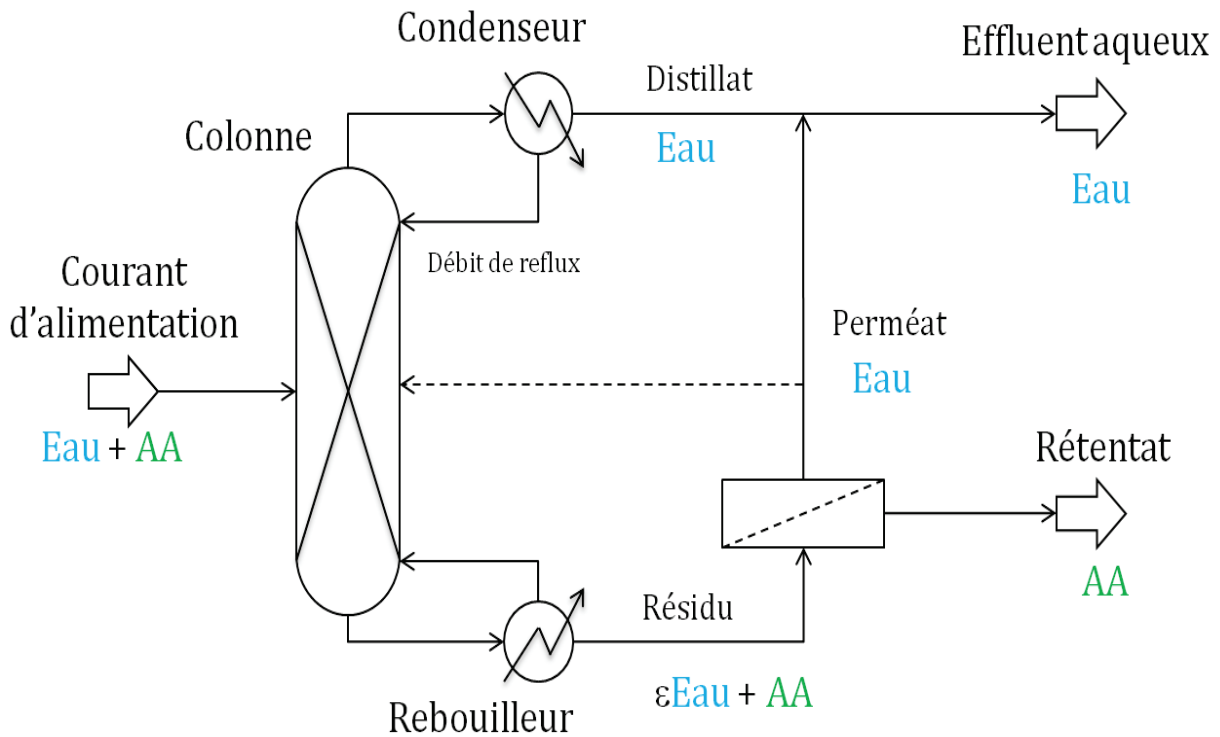


Figure V-14. Configuration du procédé hybride retenu

Il faut noter que cette configuration a déjà été proposée par Verhoef et al. [133] pour la même application. Dans la Figure V-14, le module de pervaporation représente une série de modules couplés à des échangeurs de chaleurs.

#### V.4.3.3. Paramètres opératoires du procédé hybride

L'étude par simulation d'un procédé hybride met en jeu un nombre important de paramètres opératoires qui peuvent prendre des valeurs différentes. Ils sont listés ci-après :

- La composition du courant de pied de la colonne qui est l'une des spécifications de design de la colonne ; la composition de ce courant fixe la séparation que devra réaliser la pervaporation
- Le recyclage éventuel des courants de perméat vers la colonne qui le cas échéant augmente le débit traité par celle-ci
- Les étages des courants d'alimentation de la colonne qui ont un impact sur l'équilibre et la composition à l'intérieur de celle-ci et donc sur sa consommation énergétique
- La composition du courant du distillat, et notamment le taux de perte en acide toléré dans ce courant
- Les paramètres opératoires du procédé de pervaporation à savoir la température, qui peut varier sur une gamme étendue en fonction du type de membrane, la pression du perméat et la différence maximale de température admissible par module

L'étude de différentes valeurs de ces paramètres opératoires implique un nombre important de configurations diverses. L'étude de l'ensemble de ces configurations dans le but de sélectionner les paramètres optimaux nécessite la mise en œuvre d'une optimisation mélangeant à la fois des variables continues (composition en pied de colonne, composition objectif en acide) mais aussi des variables discrètes (nombre de modules de pervaporation, étage des courants d'alimentation de la colonne). Ce type de problème est difficile à résoudre et nécessite des outils numériques spécifiques. Cependant, le logiciel Aspen Plus n'est pas conçu pour réaliser ce type d'étude. Il est donc nécessaire de fixer un certain nombre de paramètres opératoires.

La composition du courant de pied de la colonne est ainsi fixée (teneur en eau 10% massique). Cette valeur permet une diminution de plus de 30% de la consommation énergétique de la colonne. Le nombre d'étages théoriques de la colonne est conservé. Cette option implique qu'aucun gain sur l'investissement n'est envisagé sur la colonne mais permet de s'inscrire dans la comparaison avec un procédé existant. Le recyclage des perméats est proposé si la teneur en eau dans le perméat est inférieure à 90 %, ce qui permet de limiter la perte globale en acide acétique. Ce choix est arbitraire. Dans le cas contraire, les perméats sont évacués avec l'effluent aqueux. Le taux de perte en acide est calculé en faisant le rapport du débit d'acide dans l'effluent aqueux sur le débit d'acide à l'alimentation. Cette information est utilisée comme spécification de design d'une colonne de distillation seule. La comparaison des procédés se fait alors exactement pour les mêmes contraintes de séparation.

## V.5. Etude expérimentale

### V.5.1. Introduction

Une étude expérimentale est réalisée afin de caractériser les performances de quatre membranes commerciales présentées dans la partie III.2.1.2. Les résultats de cette étude permettent de régresser les paramètres des modèles de calcul du flux transmembranaire (présentés dans la partie II.4.2.2).

Les paramètres opératoires étudiés sont la température et la composition de l'alimentation de la membrane. Il a été décidé de travailler en mode batch, en prélevant continuellement le perméat. Il faut noter que ce mode entraîne une constante évolution de la composition de la membrane ce qui a pour conséquence une modification de l'équilibre alimentation/membrane. Cependant, le rapport surface membranaire sur volume du réservoir est supposé assez important pour ne pas trop influencer cet équilibre.

Un dernier paramètre est le conditionnement des membranes à savoir le pré-conditionnement éventuel (les membranes sont plongées dans une solution d'acide acétique à forte concentration) et le nombre d'heures d'utilisation de la membrane.

Les membranes seront comparées sur les flux transmembranaires et les perméances à l'eau et à l'acide acétique ainsi qu'en termes de sélectivité. Pour chaque membrane, différents échantillons (membrane de même nature mais provenant de lots différents) ont été testés.

Les résultats seront présentés en fonction de la teneur en eau à l'alimentation. Les données expérimentales sont enregistrées lorsque l'équilibre alimentation/membrane est atteint, c'est-à-dire lorsque les critères d'atteinte du régime permanent sont respectés (à savoir : température constante durant plus de 30 min dans le réservoir).

### V.5.2. Résultats avec la membrane CMC-VP-31

#### V.5.2.1. Expériences réalisées

Comme présenté dans la partie III.2.1.3.a, la membrane CMC-VP-31 est une membrane plane, un dispositif développé pour ce type de membrane (cf. *partie III.2.2.3*) est donc utilisé. Les expériences réalisées avec cette membrane sont les premières du montage expérimental ; elles sont utilisées pour vérifier la conformité de ce dernier. La membrane CMC-VP-31 étant une membrane en développement, aucune information préalable n'était disponible. Cependant, le fabricant (Celfa) a assuré qu'elle était utilisable à forte teneur en acide. Il a donc été décidé de l'utiliser avec des teneurs en acide très importantes (supérieures à 80 % massique). Différents échantillons de membrane ont été utilisés. Des essais ont été réalisés avec des membranes neuves et sèches, des membranes

conditionnées dans de l'acide et avec des membranes déjà utilisées et séchées. Deux températures ont été étudiées : 40 et 50 °C. Un récapitulatif des expériences réalisées est proposé sur le Tableau V-5.

Tableau V-5. Résumé des expériences réalisées avec la membrane CMC-VP-31

T (°C)	w <sub>acide</sub>	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
40	0,9	3,4	neuve et sèche	0	◆
40	0,9	2,5	conditionnement acide (200h à 90% d'acide)	0	▲
40	0,9	2,3	conditionnement eau (500h dans eau pure)	0	●
40	0,9	2,5	conditionnement acide + séchage	10	△
40	0,9	2,3	conditionnement eau + séchage	10	○
40	0,9	3,4	utilisée + séchage	10	◇
40	0,9	3,4	utilisée + séchage	20	◇
50	0,9	3,4	utilisée + séchage	30	□
50	0,9	3,5	neuve et sèche	0	■
50	0,9	2,6	neuve et sèche	0	■
50	0,9	2,6	utilisée + séchage	10	□
50	0,6	3,6	neuve et sèche	0	■
50	0,5	3,6	utilisée + séchage	10	□

Les symboles pleins correspondent à des expériences réalisées avec des membranes neuves et les symboles vides correspondent à des expériences réalisées avec des membranes déjà utilisées.

Les résultats présentés concernent uniquement les membranes neuves et sèches ; les autres expériences sont présentées dans l'Annexe I. Les résultats seront présentés en termes de flux transmembranaires d'eau et d'acide acétique.

### V.5.2.2. Présentation des résultats expérimentaux

#### V.5.2.2.a. Flux d'eau et d'acide acétique

Les flux d'eau et d'acide acétique obtenus lors des expériences réalisées à 40 et 50 °C pour une teneur initiale en eau de 10 % sont présentés respectivement sur la Figure V-15 et la Figure V-16.

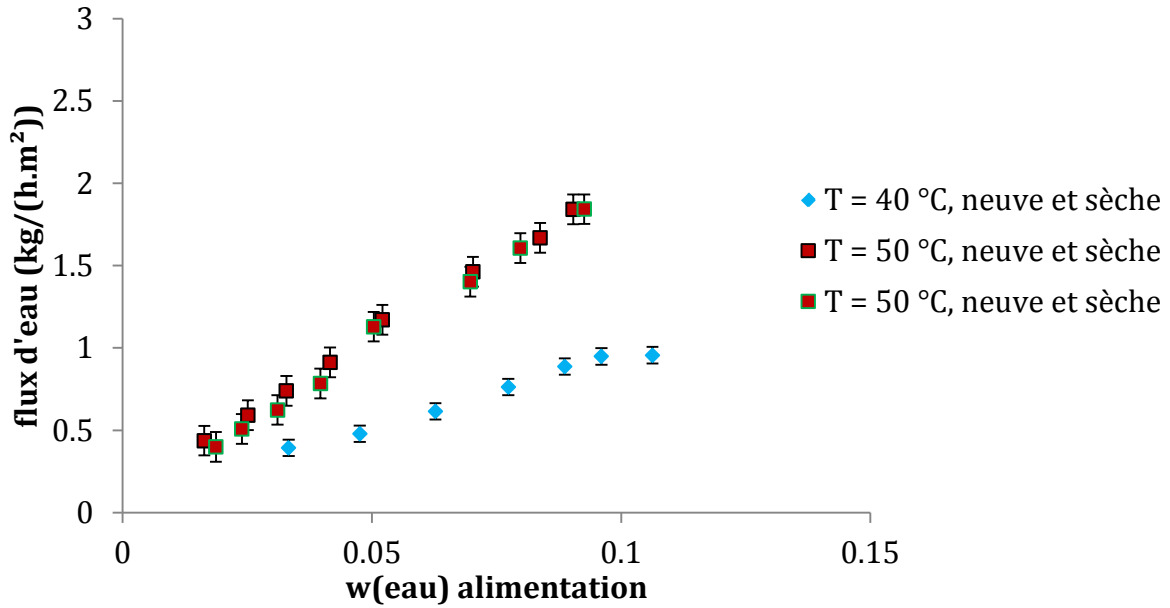


Figure V-15. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes CMC-VP-31 neuves et sèches

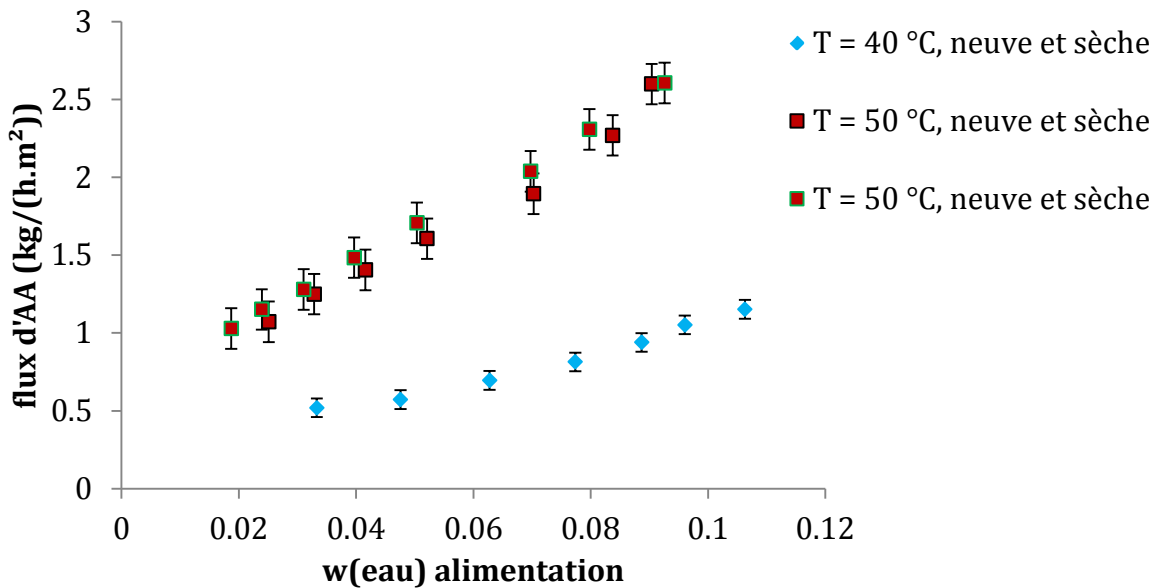


Figure V-16. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes CMC-VP-31 neuves et sèches

Les flux d'eau et d'acide acétique obtenus lors des deux expériences réalisées à 50 °C montrent une très bonne reproductivité des résultats. Cette observation permet de valider le montage expérimental réalisé pour tester les membranes planes car deux échantillons différents de membrane, testés dans les mêmes conditions opératoires, présentent les mêmes résultats.

Comme souvent pour les membranes organiques, l'élévation de la température de l'alimentation s'accompagne d'une augmentation du flux transmembranaire. La Figure V-16 montre que le flux d'acide acétique est proportionnel à la teneur en eau dans l'alimentation et non à la teneur

en acide acétique. Cette observation semble impliquer que cette membrane est sujette à un couplage de flux : le flux d'acide acétique pourrait être influencé par le flux d'eau.

V.5.2.2.b. Perméances de l'eau et de l'acide acétique

La Figure V-17 et la Figure V-18 présentent les évolutions des perméances respectivement de l'eau et de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation.

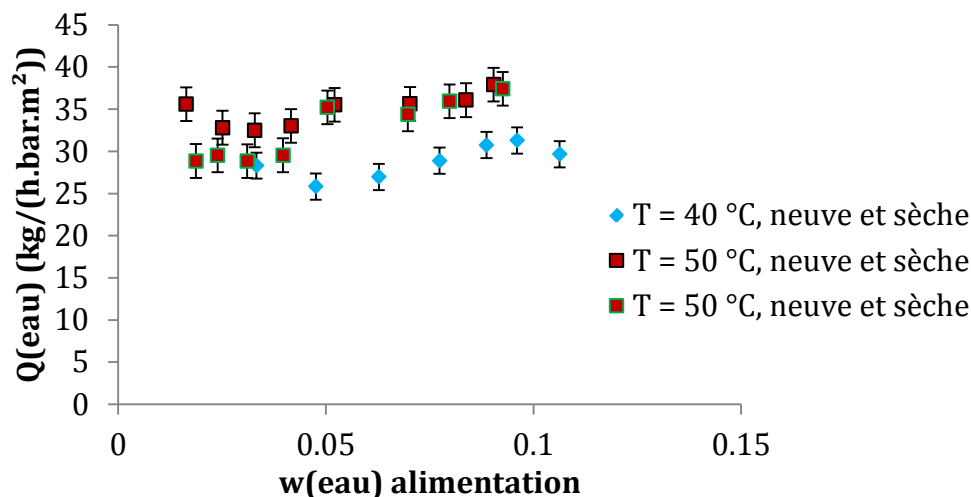


Figure V-17. Evolution de la perméance de l'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane CMC-VP-31

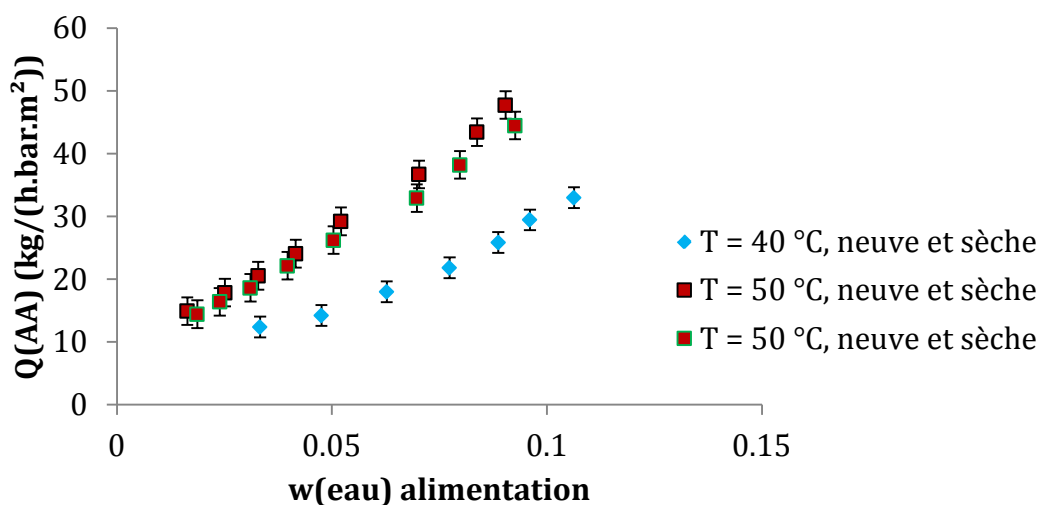


Figure V-18. Evolution de la perméance de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane CMC-VP-31

La Figure V-17 montre que la perméance à l'eau peut être considérée comme constante sur la gamme de concentration étudiée pour les deux températures testées. La Figure V-18 montre cependant une augmentation de la perméance de l'acide acétique en fonction d'une augmentation de la teneur en eau au perméat. Cette observation confirme ainsi que cette membrane est sujette au phénomène de couplage. Les perméances très importantes obtenues pour cette membrane représentent une caractéristique unique de cette dernière. En effet, en comparant les performances de cette membrane

avec celles présentées dans la Figure V-9, la perméance de l'eau de cette membrane est la plus grande observée.

#### V.5.2.2.c. Composition du perméat

La qualité de la séparation réalisée par la membrane CMC-VP-31 est assez faible. En effet, pour la plupart des concentrations étudiées, le flux d'acide acétique est supérieur à celui de l'eau. Cette observation a pour conséquence que le courant de perméat devra être retraité pour limiter la perte en acide acétique. Il est intéressant de comparer les compositions du perméat avec celles qui auraient été obtenues par le procédé de distillation. Pour cela, la teneur en eau au perméat est comparée avec l'équilibre liquide/vapeur (ELV) du mélange binaire à pression atmosphérique sur la Figure V-19.

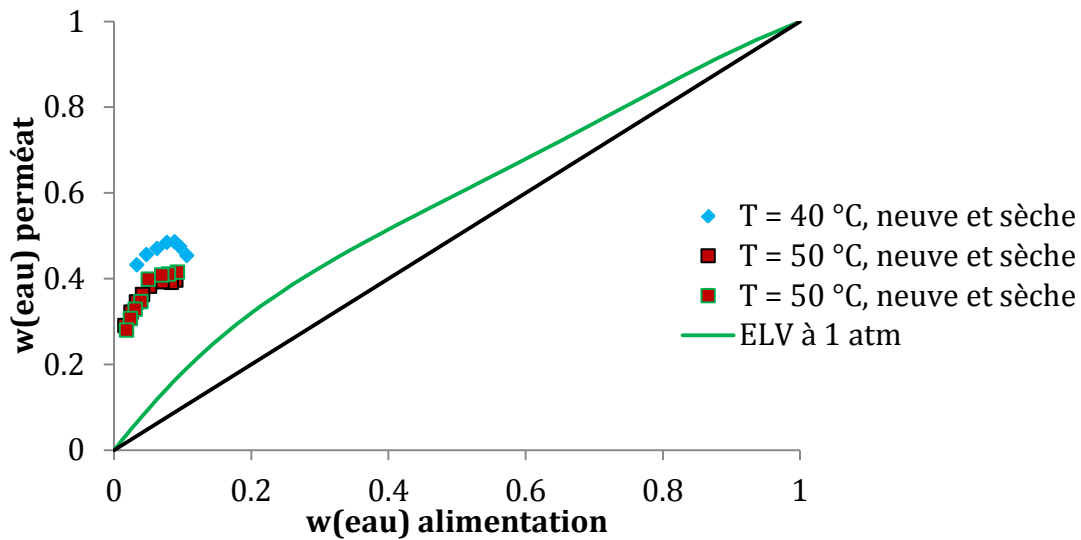


Figure V-19. Comparaison de la teneur en eau au perméat avec l'ELV du binaire eau/acide acétique à 1 atm pour la membrane CMC-VP-31

La Figure V-19 montre que la teneur en eau au perméat des expériences réalisées avec la membrane CMC-VP-31 est supérieure à celle que l'on aurait obtenue avec un étage de distillation. Cependant, la teneur en eau au perméat, inférieure à 50% massique, implique qu'une autre étape de séparation sera nécessaire pour retraiter ce courant, afin d'atteindre les spécifications du cahier des charges.

#### V.5.2.3. Conclusion intermédiaire sur la membrane CMC-VP-31

De nombreuses expériences ont été réalisées pour essayer de connaître l'influence du conditionnement, de la température et de la composition de l'alimentation sur le flux transmembranaire. Malheureusement, les performances très faibles de la membrane ne permettent pas d'utiliser ces données pour ajuster les paramètres des modèles de calcul du flux transmembranaire.

Pour conclure sur l'étude de la membrane hydrophile CMC-VP-31, la faible séparation observée (notamment avec des solutions equimassiques) ne représente pas un avantage pour le procédé de pervaporation car la séparation réalisée par ce dernier est moins efficace que la distillation.

### V.5.3. Résultats avec la membrane Pervap 1201

#### V.5.3.1. Expériences réalisées

La membrane Pervap 1201 est une membrane commerciale, fabriquée par Sulzer et spécialement conçue pour résister à la présence d'acide dans l'alimentation (jusqu'à 50% massique). Cette caractéristique limite son utilisation dans le cadre de cette étude mais il a été décidé de la tester car ce fabricant est une référence mondiale dans le domaine. Des essais avec des teneurs en acide plus importantes ont été réalisés. Deux températures ont été testées : 45 et 60 °C. Un récapitulatif des expériences réalisées est proposées sur le Tableau V-6.

Tableau V-6. Résumé des expériences réalisées avec la membrane Pervap 1201

T (°C)	$w_{\text{acide}}$	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
60	0,5	1.2	neuve et sèche	0	■
60	0,5	1.2	utilisée + séchage	55	●
60	0,7	1.4	neuve et sèche	0	■
45	0,5	1.4	utilisée + séchage	17	○
45	0,2	1.5	neuve et sèche	0	△
60	0,2	1.5	utilisée + séchage	9	□
45	0,2	1.5	utilisée + séchage	18	×
60	0,2	1.5	utilisée + séchage	27	◆
45	0,2	1.6	neuve et sèche	0	×
45	0,2	1.6	utilisée + séchage	9	◇
45	0,5	2.1	neuve et sèche	0	●
60	0,5	1.5	utilisée + séchage	36	□
60	0,5	1.3	Membrane placée 2 mois dans de l'acide à 80%	0	▲

Les symboles pleins correspondent à des expériences réalisées avec des membranes neuves et les symboles vides correspondent à des expériences réalisées avec des membranes déjà utilisées. De nombreuses expériences ont été réalisées pour des teneurs très importantes en eau qui montrent que le temps pour atteindre l'équilibre peut être très long (1 jour pour chaque expérience). On peut supposer que la grande concentration d'eau modifie la structure de la membrane avec un gonflement important malgré le fort taux de réticulation du PVA. Les résultats de ces expériences ne seront pas présentés dans cette partie.

Par la suite, seuls les résultats des expériences réalisées avec des membranes neuves seront présentés dans cette partie; les autres expériences sont présentées en Annexe J. Les résultats seront présentés en termes de flux transmembranaire.



### V.5.3.2. Présentation des résultats expérimentaux

#### V.5.3.2.a. Flux transmembranaires d'eau et d'acide acétique

Les flux d'eau et d'acide acétique obtenus lors des expériences réalisées avec des membranes neuves et sèches sont présentés respectivement sur la Figure V-20 et la Figure V-21.

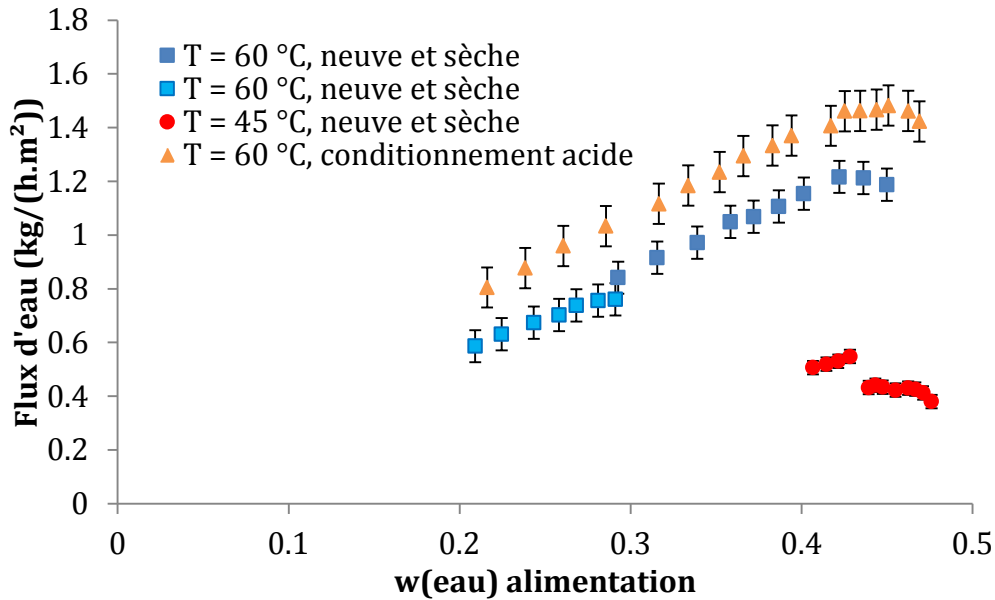


Figure V-20. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes Pervap 1201 neuves

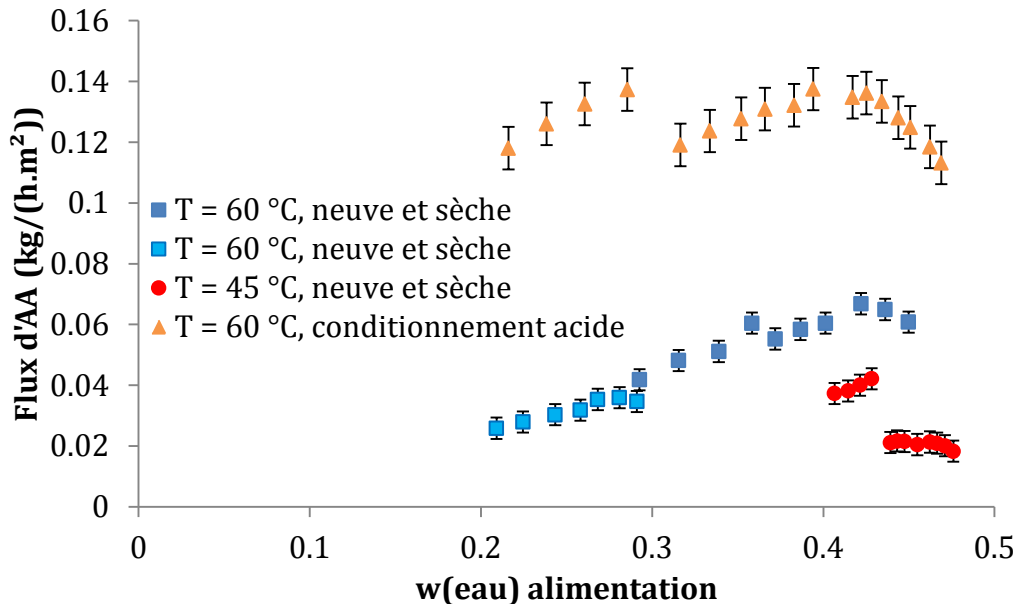


Figure V-21. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes Pervap 1201 neuves

Les évolutions des flux partiels d'eau et d'acide acétique montrent que les flux sont proportionnels à la teneur en eau dans l'alimentation. Cette remarque implique que cette membrane présente un couplage des flux assez important.

Les deux expériences réalisées à 60 °C montrent une très bonne reproductibilité des résultats. Cependant, les essais réalisés à 45 °C et à 60 °C avec un conditionnement acide présentent une diminution des flux transmembranaires vers une haute teneur en eau dans l'alimentation. Cette observation correspond aux premiers points expérimentaux réalisés sur l'expérience. Il est supposé que ce changement de pente correspond à un temps plus important pour atteindre le régime permanent et les points expérimentaux ont donc été obtenus lors d'un régime transitoire. De plus, une rupture dans les pentes des courbes de flux est remarquée pour ces deux expériences particulières. Cette rupture de pente correspond au temps durant lequel le montage expérimental est laissé au repos (durant la nuit, cf. *partie* III.2.2.2.d). Deux explications peuvent être émises :

- un événement peut se produire durant cette période influençant fortement le comportement de la membrane ;
- le temps d'atteinte du régime permanent est plus long pour une température inférieure et lors d'un conditionnement de la membrane à l'acide.

Cette dernière hypothèse est supposée refléter le mieux les résultats obtenus. De plus, les résultats de l'expérience réalisée à 45 °C avec une membrane déjà utilisée (cf. Annexe J) se rapprochent fortement de ceux après la rupture de pente, ce qui laisse présager que le temps pour atteindre le régime permanent est plus important.

Enfin, les flux obtenus lors d'un conditionnement de la membrane dans de l'acide à forte composition sont plus importants que ceux obtenus avec une membrane neuve et sèche. Cette observation semble supposer que la diffusion de l'eau et de l'acide acétique dans la membrane améliore la sorption et/ou la diffusion de ces composés dans la membrane.

#### *V.5.3.2.b. Perméances de l'eau et de l'acide acétique*

La Figure V-22 et la Figure V-23 présentent les évolutions des perméances respectivement de l'eau et de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201.

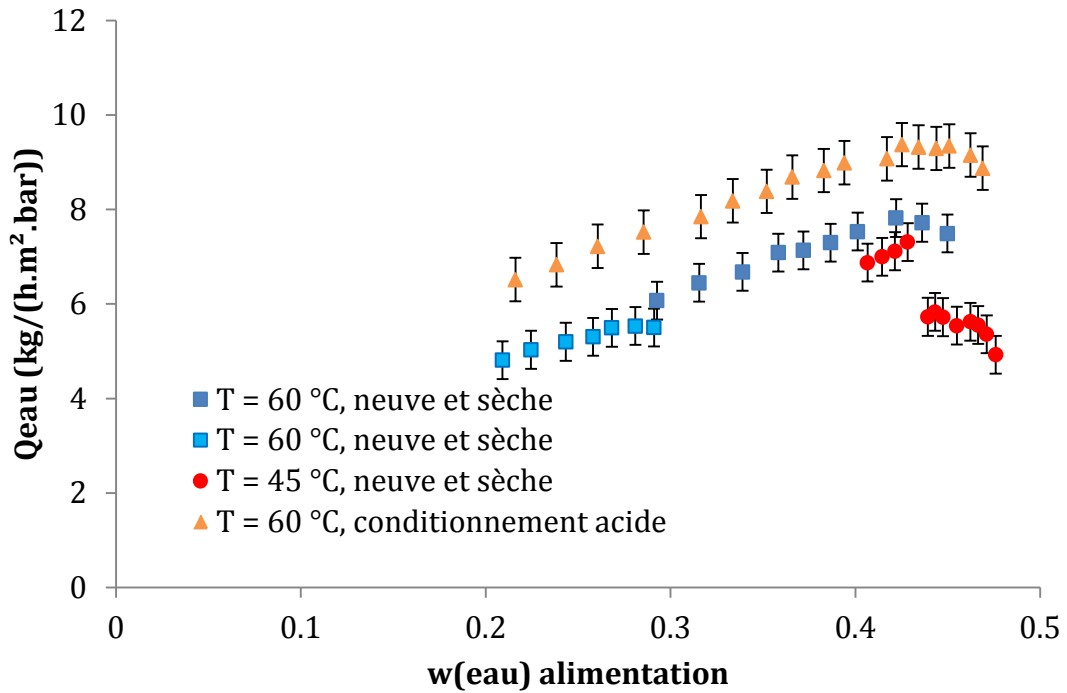


Figure V-22. Evolution de la perméance de l'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201

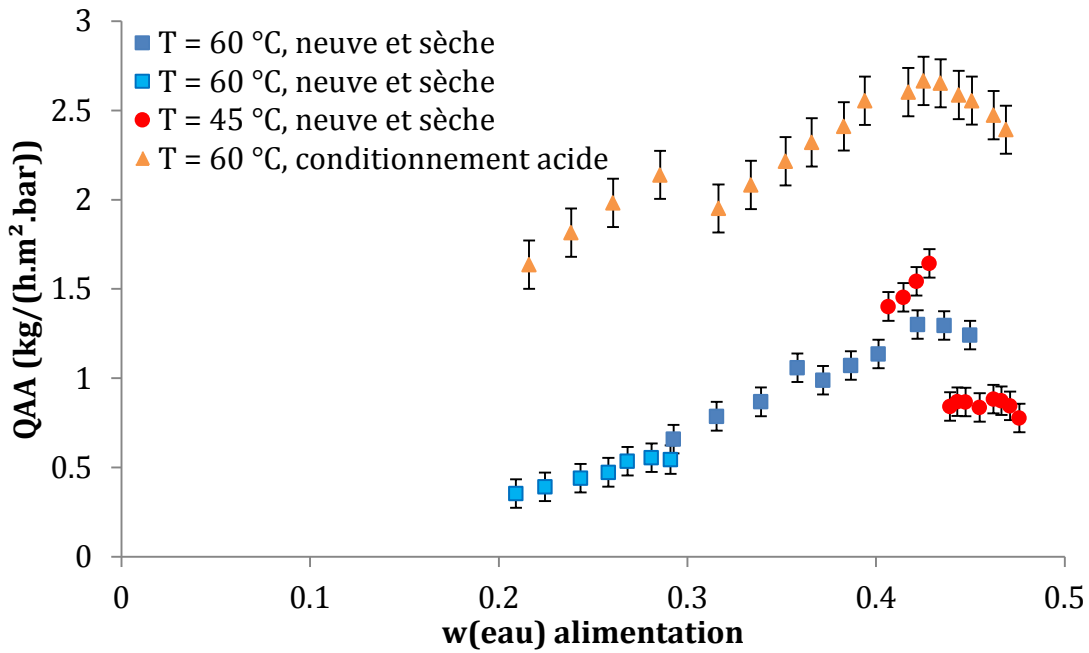


Figure V-23. Evolution de la perméance de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201

Les perméances de l'eau et de l'acide acétique sont proportionnelles à la teneur en eau dans l'alimentation. Cela implique que le phénomène de couplage est très important pour cette membrane. Les figures précédentes montrent que les perméances obtenues à 45 et 60 °C sont très proches l'une de l'autre à la fois pour l'eau et pour l'acide acétique. Cet aspect est assez inattendu car une loi

d'Arrhenius est classiquement mise en œuvre pour représenter l'effet de la température sur la perméance.

Enfin, l'effet du conditionnement à l'acide semble avoir un plus fort impact sur la perméance de l'acide acétique que sur celle de l'eau.

#### V.5.3.2.c. Composition du perméat

La qualité de séparation de la membrane Pervap 1201 semble plus intéressante que la CMC-VP-31. Afin de comparer les compositions du perméat avec celles qui auraient été obtenues par le procédé de distillation, la teneur en eau au perméat et les données de l'équilibre liquide/vapeur (ELV) du mélange binaire à pression atmosphérique sont représentées sur la Figure V-24.

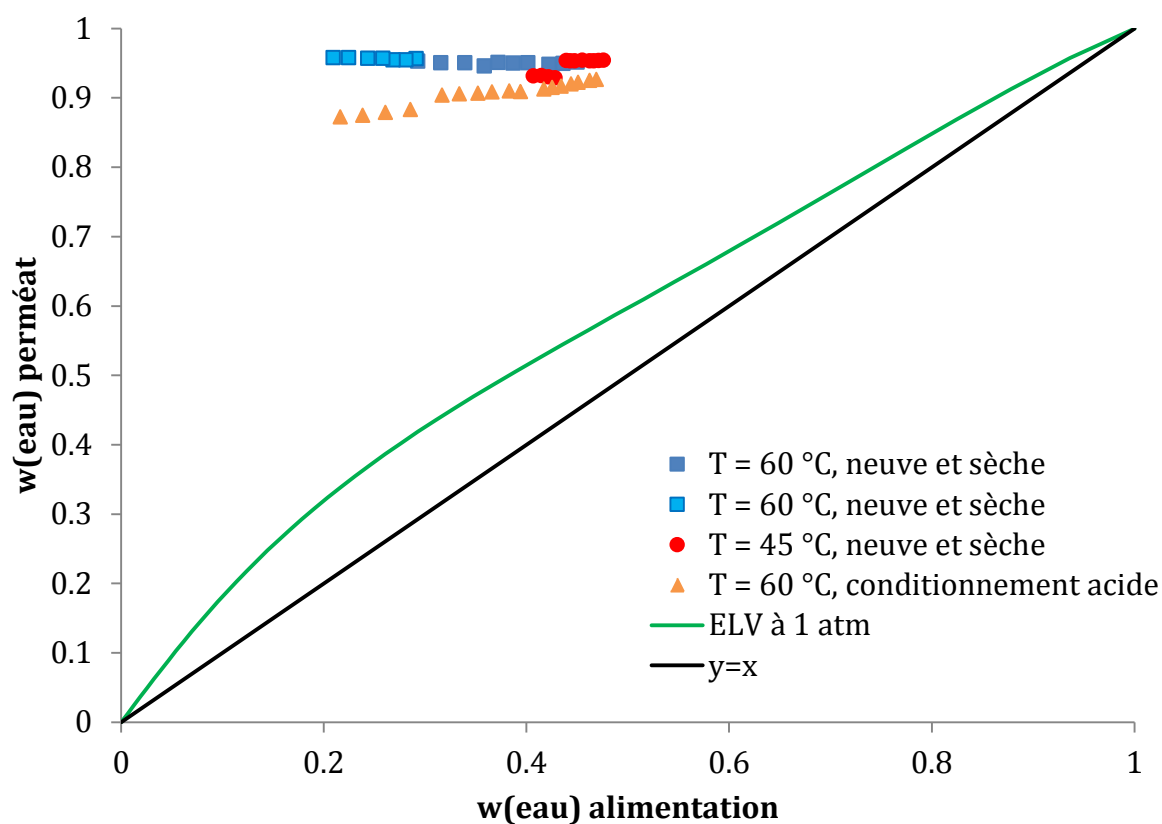


Figure V-24. Comparaison de la teneur en eau au perméat avec l'ELV du binaire eau/acide acétique à 1 atm pour la membrane pervap 1201

La Figure V-24 montre que le perméat obtenu avec la membrane Pervap 1201 est composé à plus de 90 % d'eau (dans le cas de membranes neuves et sèches). Cette composition est très supérieure à celle que l'on aurait obtenue par distillation, ce qui implique que cette membrane est mieux adaptée et plus performante que la membrane CMC-VP-31.

Cependant, la teneur en acide du perméat est importante (entre 5 et 10% massique) et entraînera des pertes d'organique non négligeables. Ce courant devra donc être retraité ou recyclé vers la colonne, ce qui limite l'intérêt d'utilisation de la pervaporation.

### V.5.3.3. Conclusion intermédiaire sur la membrane Pervap 1201

Les résultats obtenus avec la membrane Pervap 1201 semblent prometteurs, notamment du fait de la très bonne sélectivité de la membrane. Cependant, il n'a pas été possible d'utiliser cette membrane pour des teneurs en acide plus importantes. En effet, les échantillons prélevés au niveau de l'alimentation de la membrane présentaient une coloration de plus en plus forte au fur et à mesure que la teneur en acide augmentait et des dépôts sur la surface de la membrane semblent prouver une certaine évolution de la structure du matériau.

Les tests de reproductibilité ont montré une évolution des performances de la membrane avec le temps (cf Annexe J).












### V.5.4. Résultats avec la membrane MTA 153

#### V.5.4.1. Expériences réalisées

La membrane MTA 153 est une membrane en développement, fabriquée par le Helmholtz-Zentrum Geestacht au sein de l'équipe de Torsten Brinkmann. Comme présenté dans la partie III.2.1.3.c, la membrane MTA 153 est une membrane plane, c'est donc le dispositif développé pour ce type de membrane (comme pour la membrane précédente) qui est utilisé.

Cette membrane étant en développement, aucune information préalable n'était disponible. Il a donc été décidé de l'utiliser tout d'abord pour des solutions équimassiques et dans un deuxième temps pour de la déshydratation poussée (teneur en acide supérieur à 90 % massique). Différents échantillons de membrane ont été utilisés. Des essais ont été réalisés avec des membranes neuves et sèches, des membranes conditionnées dans de l'acide et avec des membranes déjà utilisées et séchées. Quatre températures ont été étudiées : 45, 60, 68 et 75 °C. Un récapitulatif des expériences réalisées est proposées sur le Tableau V-7.

Tableau V-7. Résumé des expériences réalisées avec la membrane MTA 153

T (°C)	$w_{\text{acide}}$	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
45	0,5	1.1	neuve et sèche	0	
45	0,5	1.4	neuve et sèche	0	
45	0,7	1.2	12 jours dans [ac] à 80 %	0	
45	0,5	1.5	neuve et sèche	0	
45	0,2	1.5	utilisée + séchage	36	
45	0,2	1.7	neuve et sèche	0	
60	0,2	1.6	neuve et sèche	0	
60	0,2	1.8	neuve et sèche	0	
75	0,2	1.8	utilisée + séchage	50	
60	0,2	1.8	utilisée + séchage	66	
60	0,5	1.10	neuve et sèche	0	

60	0,5	1.11	utilisée + séchage	0	■
75	0,6	2.3	neuve et sèche %	0	◆
75	0,6	2.3	utilisée + séchage	18	◇
68	0,6	2.2	neuve et sèche	0	▲
68	0,6	2.2	utilisée + séchage	24	△

Les symboles pleins correspondent à des expériences réalisées avec des membranes neuves et sèches. Les résultats obtenus avec des membranes neuves et sèches seront présentés dans cette partie. Le reste des expériences est présenté en Annexe K.

#### V.5.4.2. Présentation des résultats expérimentaux

##### V.5.4.2.a. Flux d'eau et d'acide acétique

Les flux d'eau et d'acide acétique obtenus lors des expériences réalisées avec des membranes MTA 153 neuves et sèches sont présentés respectivement sur la Figure V-25 et la Figure V-26.

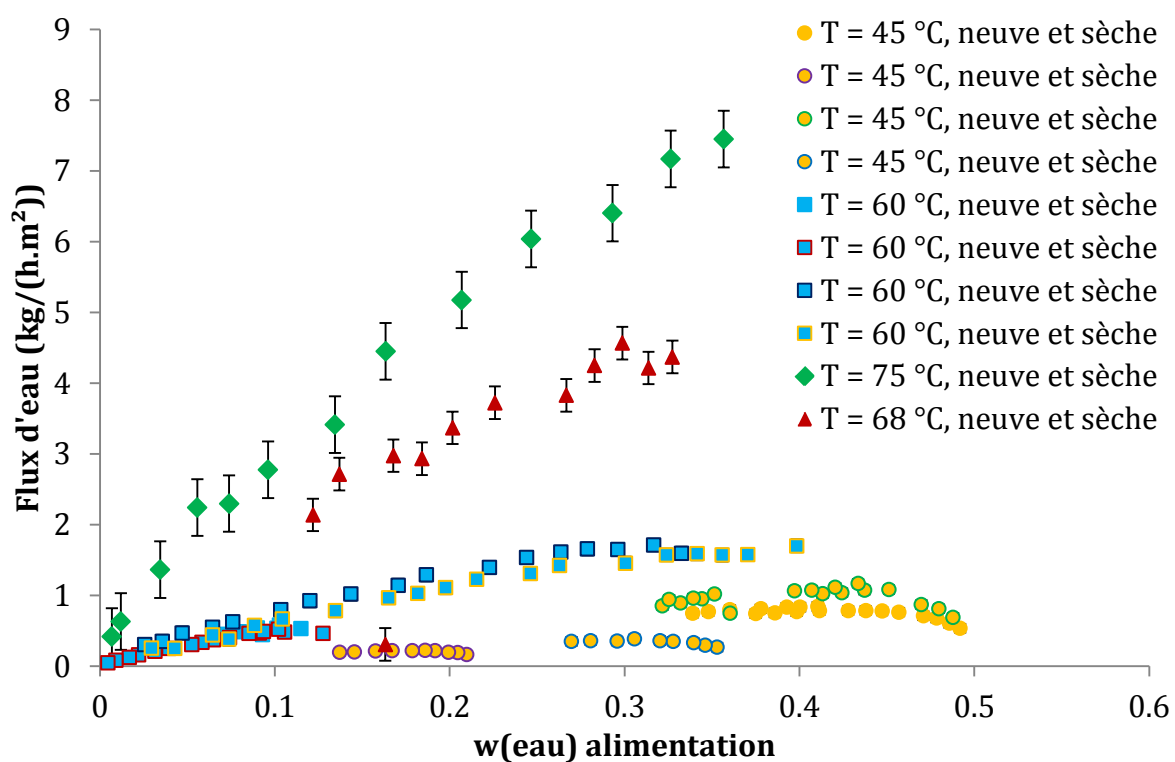


Figure V-25. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes MTA 153 neuves et sèches

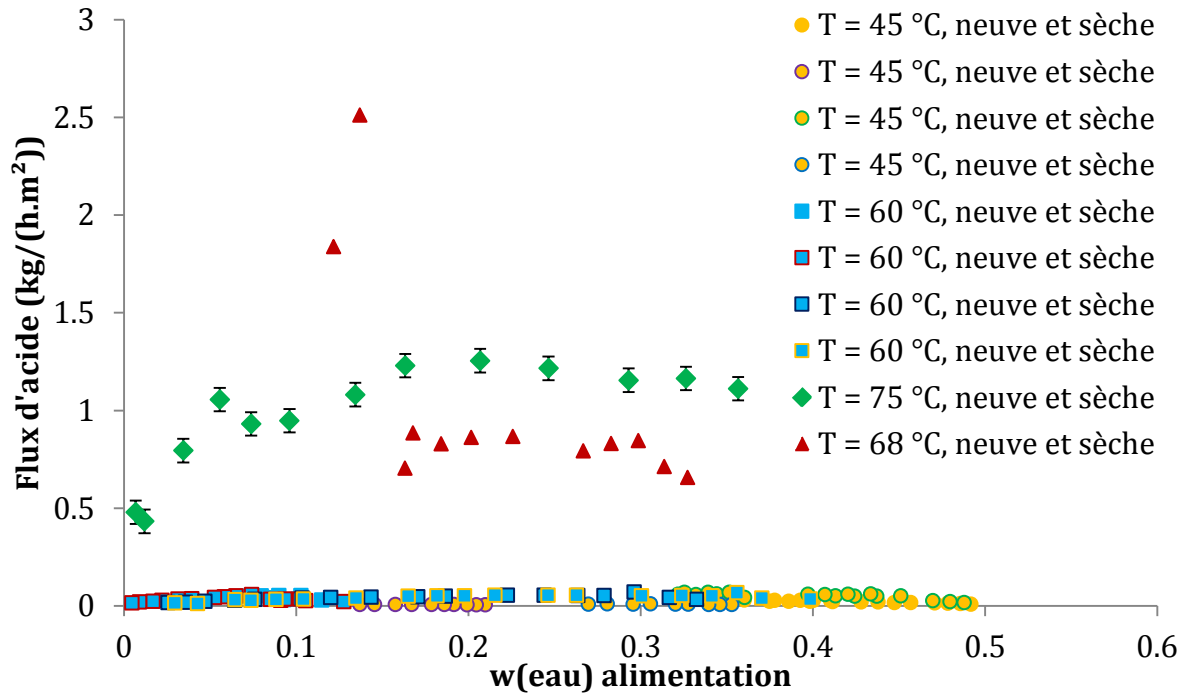


Figure V-26. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes MTA 153 neuves et sèches

Les évolutions des flux partiels d'eau et d'acide acétique montrent que ces derniers sont proportionnels à la teneur en eau à l'alimentation. De plus les flux sont dépendants de la température du système, comme il est généralement observé en pervaporation. Les nombreuses expériences réalisées à 60 °C avec différents échantillons de membranes présentent une très bonne reproductibilité des résultats. Deux points semblent aberrants pour une température de 68 °C et ne seront pas considérés dans le calcul des perméances.

Les expériences montrent, comme pour la membrane Pervap 1201 (cf. *partie V.5.3*), une diminution des flux pour une teneur importante en eau. Cette observation est supposée, comme précédemment, être due au temps pour atteindre l'équilibre entre l'alimentation et la membrane. Les flux ont été obtenus durant un régime transitoire.

Les flux d'acide acétique obtenus à 45 et 60 °C sont très proches. Un fort décalage est observé pour des températures supérieures à 60 °C, ce qui n'est pas commun en pervaporation. Ce fort écart est supposé venir de la différence des sources d'échantillons différents de membranes utilisées. La membrane MTA 153 étant en développement, des différences importantes sur les échantillons sont tout à fait plausibles.

#### V.5.4.2.b. Perméances de l'eau et de l'acide acétique

La Figure V-27 et la Figure V-28 présentent les évolutions des perméances respectivement de l'eau et de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201.

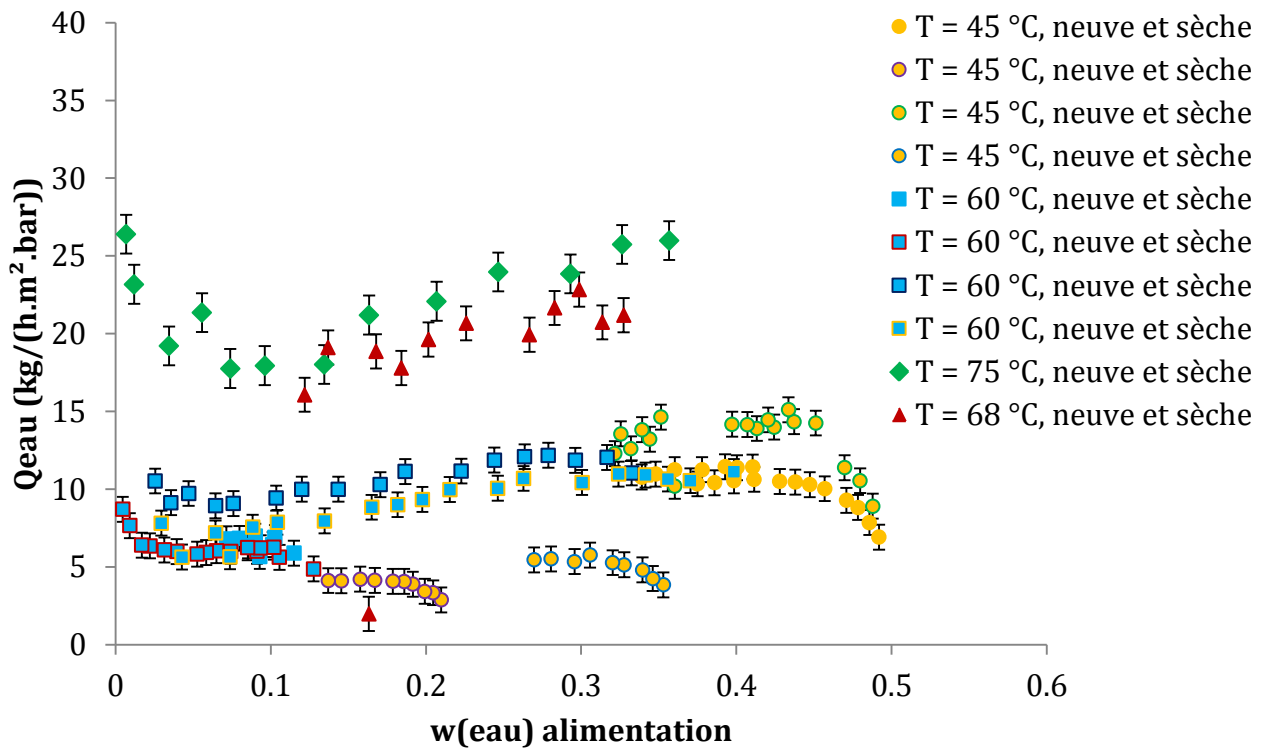


Figure V-27. Evolution de la perméance de l'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane MTA 153

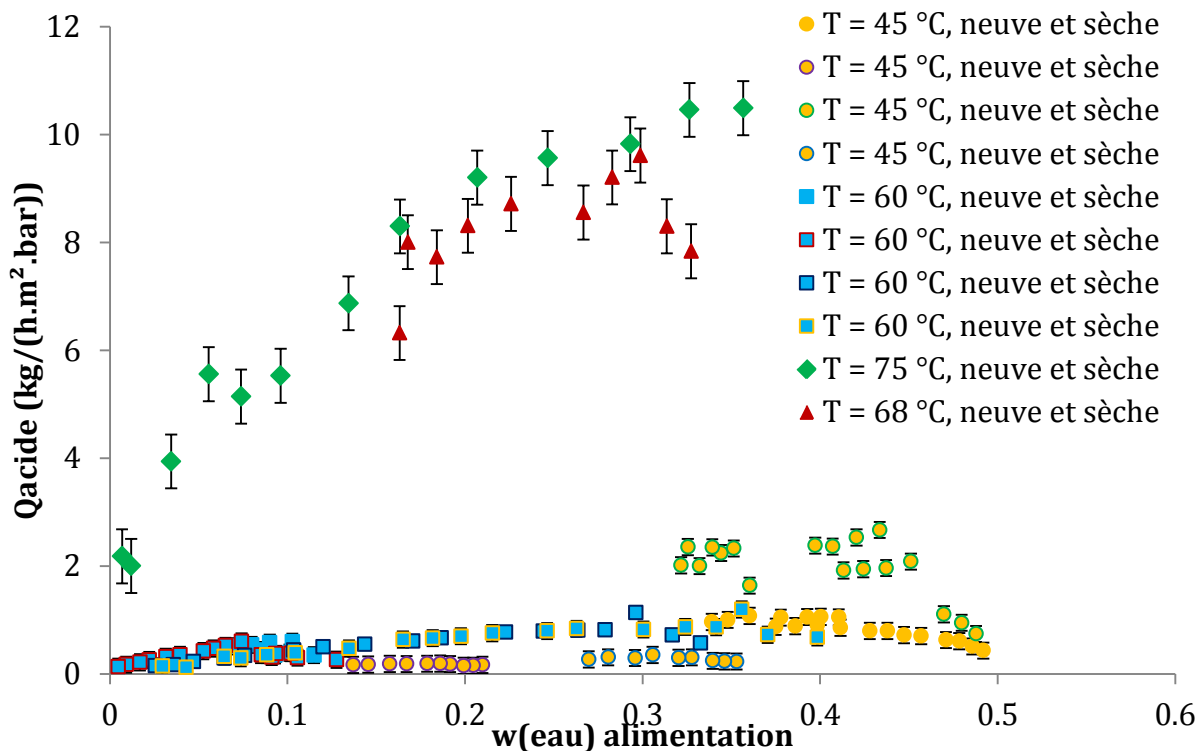


Figure V-28. Evolution de la perméance de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane MTA 153

Les perméances de l'eau de la membrane MTA 153 semblent, comme le montre la Figure V-27, quasiment constantes en fonction de la composition de l'alimentation. Les perméances de



l'acide acétique sont proportionnelles à la teneur en eau à l'alimentation ce qui confirme le couplage des flux avec cette membrane.

#### V.5.4.2.c. Composition du perméat

Les flux d'acide acétique sont très inférieurs à ceux de l'eau, sauf pour des températures supérieures à 60°C où cet écart est moins important. Il est donc intéressant de tracer l'évolution de la fraction en eau au perméat en fonction de la teneur en eau à l'alimentation et de la comparer avec l'ELV du mélange, comme présenté sur la Figure V-29.

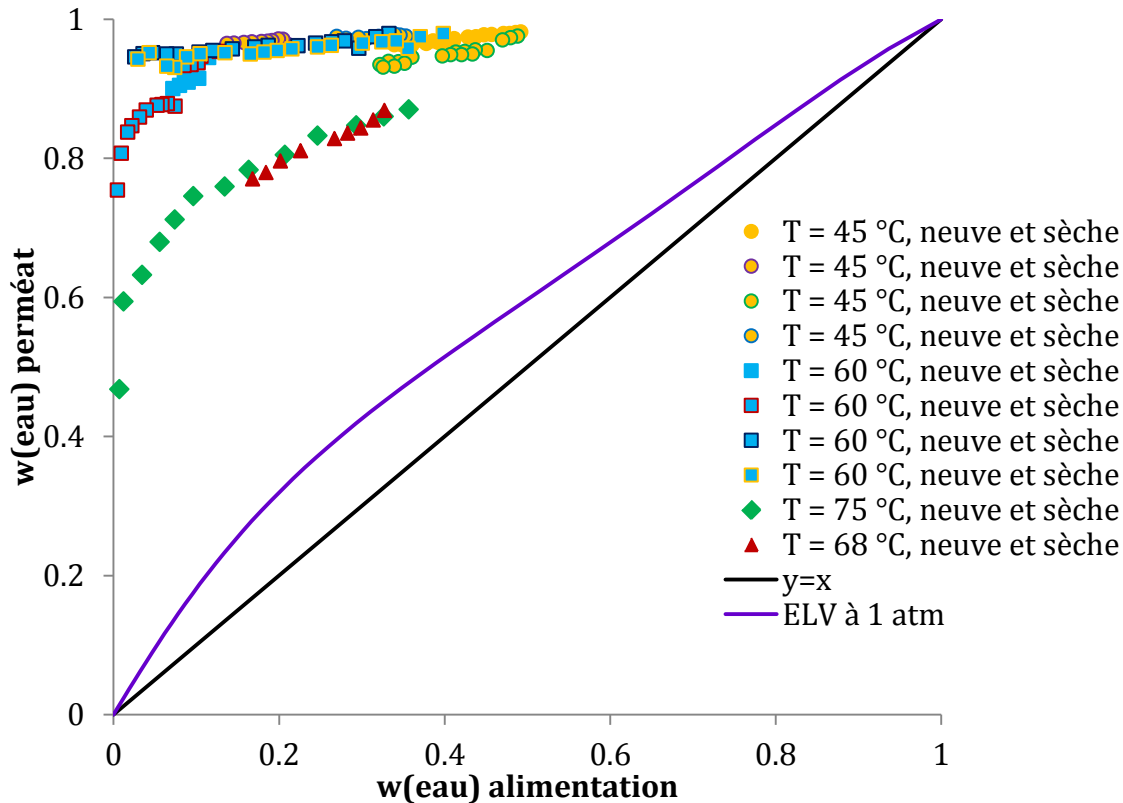


Figure V-29. Comparaison de la teneur en eau au perméat avec l'ELV du binaire eau/acide acétique à 1 atm pour la membrane MTA 153

Les teneurs en eau au perméat obtenues avec la membrane MTA 153 sont supérieures à 90 % pour une température inférieure à 60 °C et plus faibles pour des températures supérieures à 60 °C. Cette observation est en adéquation avec celle faite sur les flux, c'est-à-dire que l'échantillon de la membrane pourrait être à l'origine de cet écart. Les performances de séparation de cette membrane sont supérieures à une distillation classique sur la gamme de composition étudiée.

#### V.5.4.3. Détermination des paramètres de loi de calcul de flux

##### V.5.4.3.a. Introduction

Les résultats obtenus avec la membrane MTA 153 sont les plus complets (en termes de gamme de concentration étudiée et de température) et montrent les performances les plus intéressantes. Cette membrane a donc été sélectionnée afin d'ajuster les paramètres des combinaisons

de la loi de calcul de flux présentée dans la partie II.4.2.2. La méthode de détermination des paramètres a été présentée dans la partie III.3.2.

Les résultats ont montré un couplage des flux qu'il faudra donc prendre en compte afin de représenter au mieux les résultats expérimentaux. L'effet de la température doit aussi être pris en compte ; une loi d'Arrhenius sur la perméance doit ainsi être envisagée.

La combinaison du modèle de calcul de flux est sélectionnée en comparant leur capacité à représenter les flux d'acide acétique et d'eau. La qualité de la modélisation est estimée par la fonction objectif minimisée (cf. *partie III.3.2*). Le nombre de paramètres nécessaires à l'utilisation de chaque combinaison est aussi pris en compte. Seuls les résultats obtenus avec des membranes neuves et sèches sont utilisés pour la régression paramétrique.

#### V.5.4.3.b. Résultats

Le Tableau V-8 présente, pour chaque combinaison du modèle de calcul de flux proposé dans la partie II.4.2.2, la valeur de la fonction objectif ainsi que le nombre de paramètres ajustables qu'elle nécessite.

Tableau V-8. Valeur de la fonction objectif pour chaque combinaison du modèle de calcul de flux transmembranaire

numéro combinaison	1	2	3	4	5	6	7	8
nombre de paramètres	2	2	4	4	5	5	6	6
Valeur Fonction Objectif	91,7	90,5	84,8	61,6	51,9	54,1	47,5	50,8

Les valeurs de la fonction objectif minimisée montrent que le nombre de paramètres ajustables du modèle de calcul de flux a une influence déterminante. Le choix de la combinaison est fait en fonction de la valeur de la fonction objectif. Cependant, le nombre de paramètres utilisés rentre aussi en considération car un nombre important de paramètres diminue la réalité physique de ces derniers.

Les combinaisons paires 2 et 4, correspondant à une force motrice de l'eau présentent les valeurs de la fonction objectif les plus faibles. Les valeurs des fonctions objectifs des combinaisons 6 et 8 sont plus grandes que les valeurs des combinaisons 5 et 7. Cette observation est due à la présence d'un paramètre dédié à l'effet de la plastification de l'eau sur les flux. Le choix se portera donc sur l'une de ces combinaisons (2, 4, 5 ou 7). Un compromis entre le nombre de paramètres et la valeur de la fonction objectif amène à choisir la combinaison 4 comme loi de calcul des flux. Les valeurs des paramètres ajustés de la combinaison 4 de la loi de calcul des flux sont présentées sur le Tableau V-9.

Tableau V-9. Valeur des paramètres ajustés de la combinaison 4 de la loi de calcul de flux

	eau	acide acétique
Q (kg/(h.m <sup>2</sup> .bar))	8,43 ± 0,05	0,47 ± 0,03
Ea (J/mol)	29800	67200
Température de référence	60 °C	

Les comparaisons entre les flux d'eau et d'acide acétique expérimentaux et modélisés sont présentées respectivement sur la Figure V-30 et la Figure V-31 pour chaque température étudiée. Chaque point représente le flux expérimental (sur l'axe des abscisses) et son équivalent calculés par le modèle choisi dans les mêmes conditions (axe des ordonnées). L'écart des points à la première bissectrice marque ainsi l'écart du modèle par rapport aux données expérimentales. Une comparaison plus explicite est proposée en Annexe L.

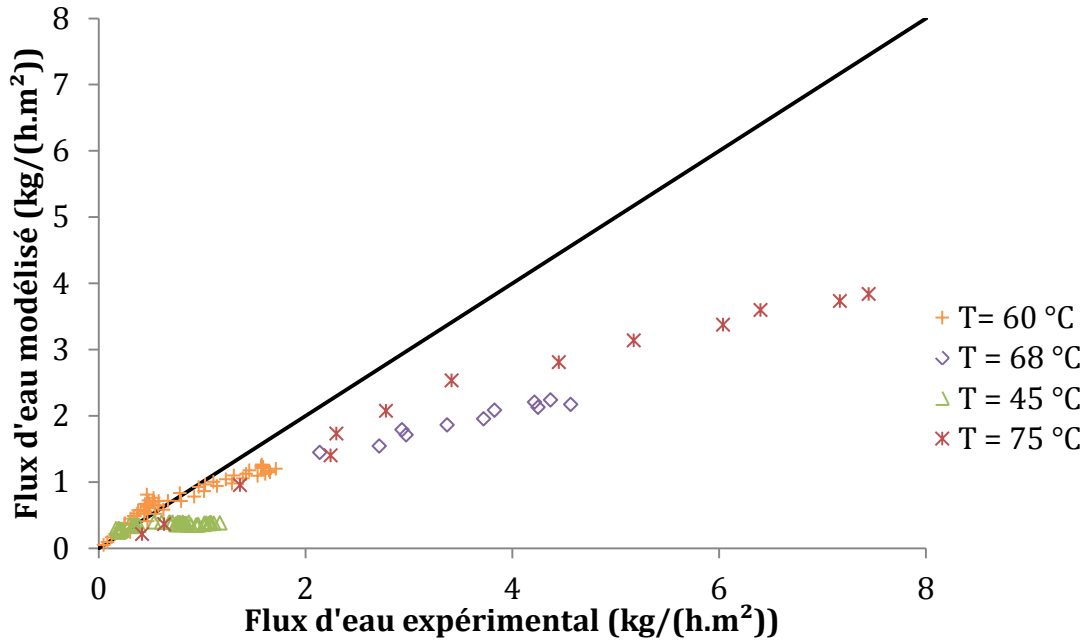


Figure V-30. Comparaison entre flux d'eau expérimental et modélisé par la combinaison 4 de la loi de calcul du flux

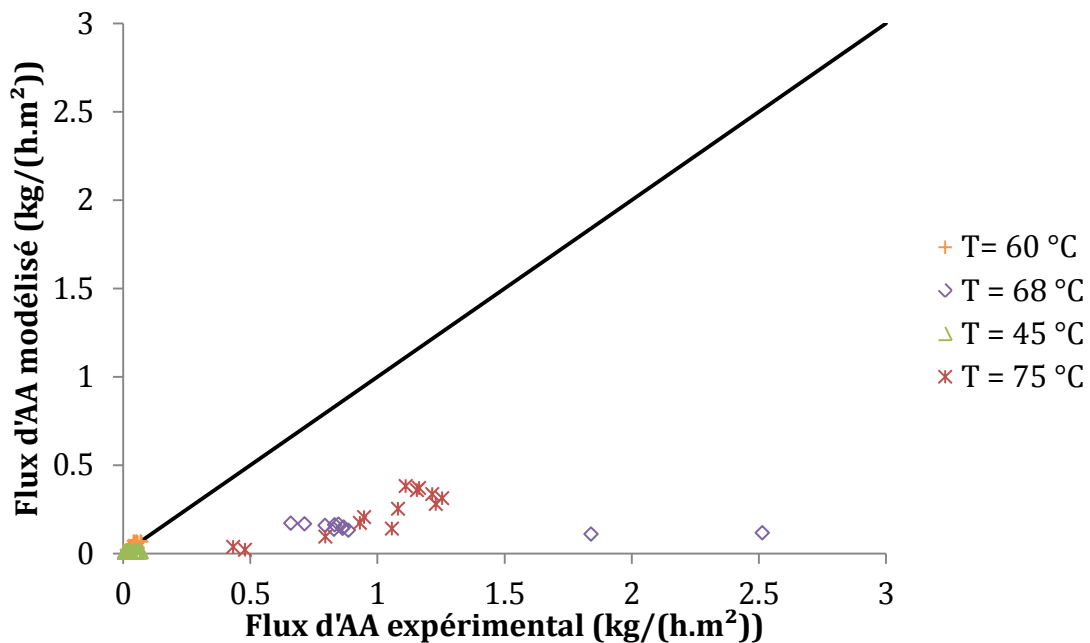


Figure V-31. Comparaison entre flux d'acide acétique expérimental et modélisé par la combinaison 4 de la loi de calcul du flux

Les flux expérimentaux obtenus à 60 °C sont les mieux représentés par le modèle choisi. Les flux d'acides obtenus à plus de 60 °C sont sous-estimés par le modèle. La représentation est assez médiocre.

Les comparaisons des flux d'eau et d'acide acétique montrent que les flux modélisés sont inférieurs aux flux expérimentaux. Ce constat peut être expliqué par le fait que le nombre de points expérimentaux obtenus à 45 °C est important, ce qui augmente ainsi le poids des expériences à 45 °C lors de la régression des paramètres du modèle. De plus, l'erreur expérimentale faite à cette température est plus importante que celle obtenue à des températures supérieures car le temps d'échantillonnage est plus grand pour cette membrane.

#### V.5.4.3.c. Interprétation des résultats

Les résultats ont montré que les expériences réalisées à 45 °C sont une source importante d'erreurs sur l'estimation des flux expérimentaux ; ce constat a été confirmé en Annexe L. De plus, l'utilisation de la pervaporation dans le cadre de la déshydratation d'acide acétique se fera à une température assez importante, supérieure à 45 °C. Il a donc été décidé de régresser les paramètres des différentes combinaisons de la loi de calcul de flux sans les expériences à 45 °C. Le Tableau V-10 présente pour chaque combinaison du modèle de calcul de flux, la valeur de la fonction objectif ainsi que le nombre de paramètres ajustables sans utiliser les expériences à 45 °C.

Tableau V-10. Valeur de la fonction objectif pour chaque combinaison du modèle de calcul de flux transmembranaire sans les expériences à 45 °C

numéro combinaison	1	2	3	4	5	6	7	8
nombre de paramètres	2	2	4	4	5	5	6	6
Valeur Fonction Objectif	51,5	40,0	33,8	18,2	17,8	18,1	13,4	14,7

Les valeurs de la fonction objectif minimisée sont très inférieures à celles obtenues avec les expériences à 45 °C (cf. Tableau V-8). Pour ce cas aussi, la combinaison numéro 4 semble le meilleur compromis entre le nombre de paramètres ajustables et la minimisation de la fonction objectif. Les valeurs des paramètres ajustés de la combinaison 4 de la loi de calcul des flux sont présentées sur le Tableau V-11.

Tableau V-11. Valeur des paramètres ajustés de la combinaison 4 de la loi de calcul de flux

	eau	acide acétique
Q (kg/(h.m <sup>2</sup> .bar))	7,44 ± 0,05	0,43 ± 0,03
Ea (J/mol)	73000	168000
T référence	60 °C	

Les valeurs d'énergie d'activation obtenues sont très importantes, notamment pour l'acide acétique. Elles dépassent les valeurs couramment observées dans la littérature [110] et reflètent la très forte augmentation du flux d'acide acétique entre 60 et 75 °C.

Les comparaisons entre les flux d'eau et d'acide acétique expérimentaux et modélisés sont présentées respectivement sur la Figure V-32 et la Figure V-33 en fonction de la température de l'expérience.

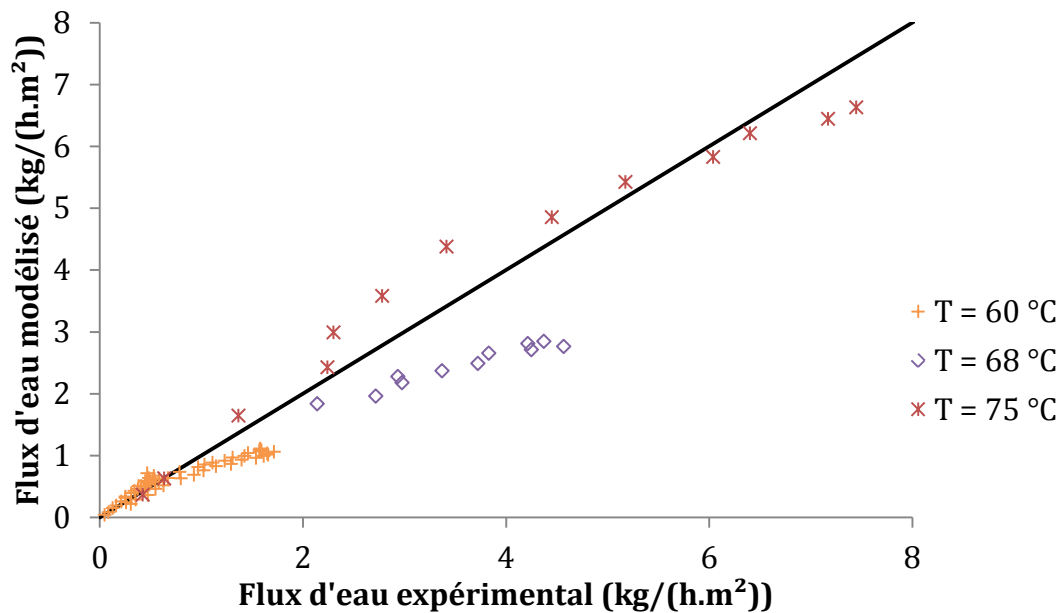


Figure V-32. Comparaison entre flux d'eau expérimental et modélisé par la combinaison 4 de la loi de calcul du flux sans les expériences à 45 °C

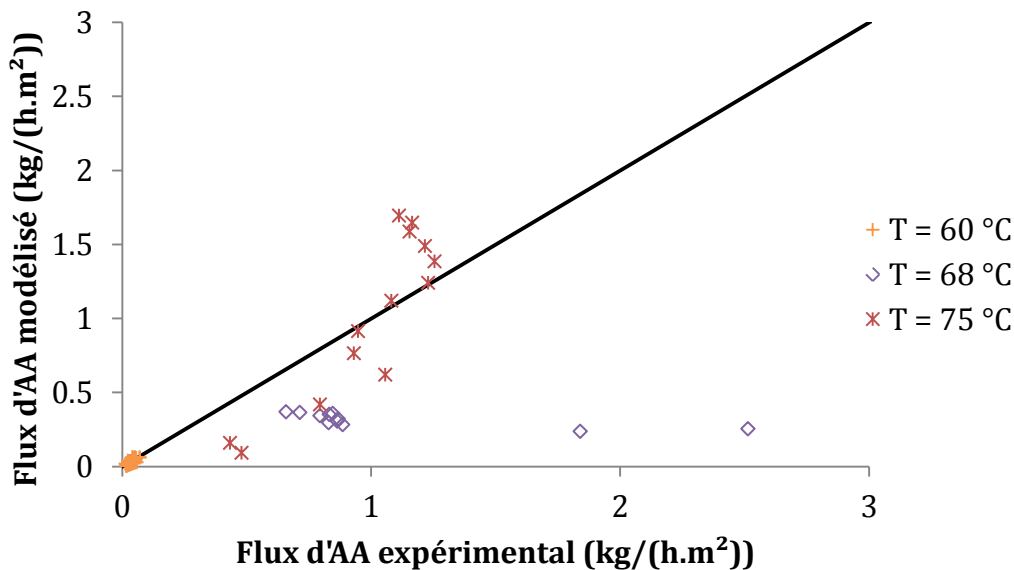


Figure V-33. Comparaison entre flux d'acide acétique expérimental et modélisé par la combinaison 4 de la loi de calcul du flux sans les expériences à 45 °C

Les comparaisons des flux expérimentaux et modélisés montrent de meilleurs résultats lorsque la régression des paramètres n'inclut pas les expériences à 45 °C. Seuls les résultats expérimentaux à 68 °C montrent une sous-estimation importante des flux, notamment de l'acide acétique. Cependant, les paramètres estimés sont considérés comme acceptables et seront utilisés par la suite.

#### V.5.4.4. Conclusion intermédiaire sur la membrane MTA 153

Les résultats obtenus avec la membrane MTA 153 sont les plus prometteurs ; ils montrent des qualités de séparation, notamment en termes de sélectivité, convenables sur une large gamme de compositions du courant d'alimentation. Le nombre important d'expériences réalisées a permis de régresser les paramètres des modèles de calcul de flux transmembranaire. Cependant, un écart entre les flux expérimentaux et modélisés est constaté. Ce dernier peut être dû à la nature différente des échantillons de membrane testés pour des températures inférieures et supérieures à 60 °C. Or dans la réalité, il peut exister des différences dans la fabrication des diverses membranes utilisées. La régression des paramètres représente donc un compromis et un ajustement des valeurs des flux que l'on obtient industriellement avec des modules différents.

### V.5.5. Résultats avec la membrane HybSi

#### V.5.5.1. Expériences réalisées

Comme présenté dans les paragraphes précédents, les expériences réalisées avec les membranes organiques ont montré des résultats contrastés, notamment du fait des forts phénomènes de couplage ou encore de la diminution des performances des membranes dans le temps (cf. Annexes H, I et J).

Il apparaît alors intéressant de tester une autre technologie de matériaux : les membranes hybrides inorganique/organique. La membrane HybSi, fabriquée par CTI, fait partie de cette catégorie. Elle est de forme tubulaire, c'est donc le montage expérimental développé pour cette technologie (cf. *partie III.2.2.4*) qui est utilisé. Le débit de circulation dans la membrane est fixé à 100 L.h<sup>-1</sup> et la pression est fixée à 2 bar.

Cette membrane a déjà été testée en présence d'acide en faible concentration [226]. Des expériences avec une teneur modérée en acide acétique ont donc été réalisées. Deux échantillons différents ont été testés. Des expériences de déshydratation d'éthanol sont réalisées avant et après les essais avec l'acide acétique pour vérifier l'intégrité de la membrane. Deux températures : 50 et 60 °C ont été testées. Un récapitulatif des expériences réalisées est proposé sur le Tableau V-12.

Tableau V-12. Résumé des expériences réalisées avec la membrane HybSi

T (°C)	w <sub>eau</sub>	Echantillon	Conditionnement	Organique	Symbole graphique
50	0,12	1	neuve et sèche	Ethanol	■
50	0,25	1	Utilisée (éthanol) + séchage	AA	◇
50	0,2	1	Utilisée (éthanol et AA) + séchage	Ethanol	□
50	0,15	1	Utilisée (éthanol et AA) + séchage	Ethanol	□
50	0,25	2	neuve et sèche	AA	◆
50	0,25	2	Utilisée (AA) + séchage	AA	◇
60	0,25	2	Utilisée (AA) + séchage	AA	◇

Les symboles pleins correspondent à des essais réalisés avec des membranes neuves et sèches. Un changement du protocole opératoire a été effectué à partir de la deuxième expérience (deuxième ligne sur le Tableau V-12) suite à des contacts passés avec le fabricant. Dans le deuxième protocole, le vide sur la face aval de la membrane et la recirculation du courant d'alimentation sont maintenus durant la nuit.

### V.5.5.2. Présentation des résultats avec l'acide acétique

#### V.5.5.2.a. Flux d'eau et d'acide acétique

Les flux d'eau et d'acide acétique obtenus lors des expériences de déshydratation d'acide acétique à 50 et 60 °C pour la membrane HybSi sont présentés respectivement sur la Figure V-34 et la Figure V-35.

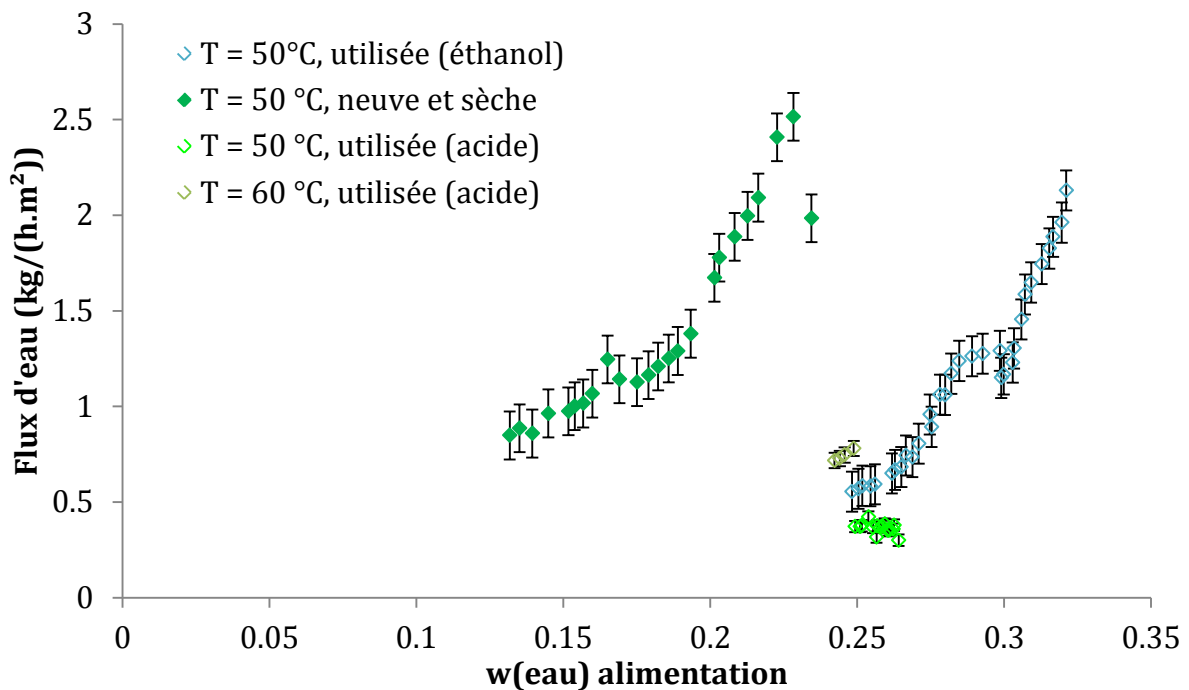


Figure V-34. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes HybSi

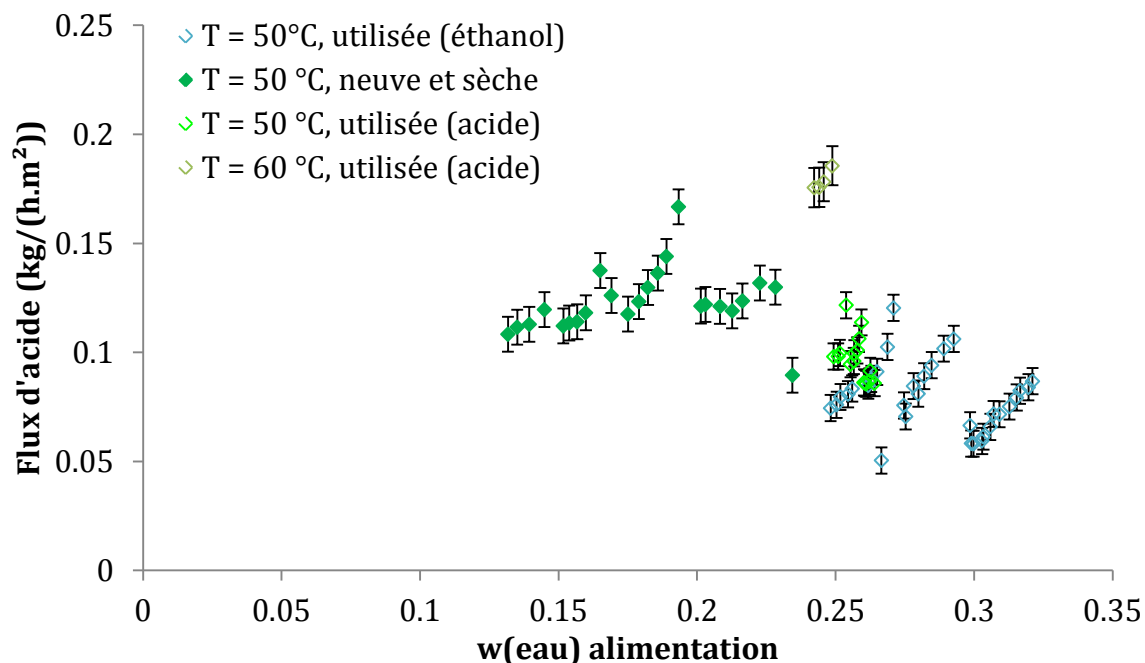


Figure V-35. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour des membranes HybSi

L'évolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation montre une chute assez importante lors du début de l'expérience (teneur en eau élevée). Cette diminution est ensuite atténuée pour atteindre une forme de courbe habituelle pour des teneurs en eau dans l'alimentation plus faibles. L'écart entre les essais réalisés avec une membrane neuve et sèche et ceux réalisés avec des membranes déjà utilisées (éthanol ou acide) est évident, notamment sur les flux d'eau.

L'évolution du flux d'acide est plus désordonnée et assez singulière. Les ruptures de pentes correspondent à la reprise de l'expérience chaque matin (cf. protocole décrit dans la partie III.2.2). Il est possible toutefois de considérer que le flux d'acide est quasiment constant pour chaque expérience sur la gamme de composition de l'alimentation étudiée. Il n'y a donc pas de phénomène de couplage pour cette membrane.

#### V.5.5.2.b. Perméances de l'eau et de l'acide acétique

La Figure V-36 et la Figure V-37 présentent les évolutions des perméances respectivement de l'eau et de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane HybSi.



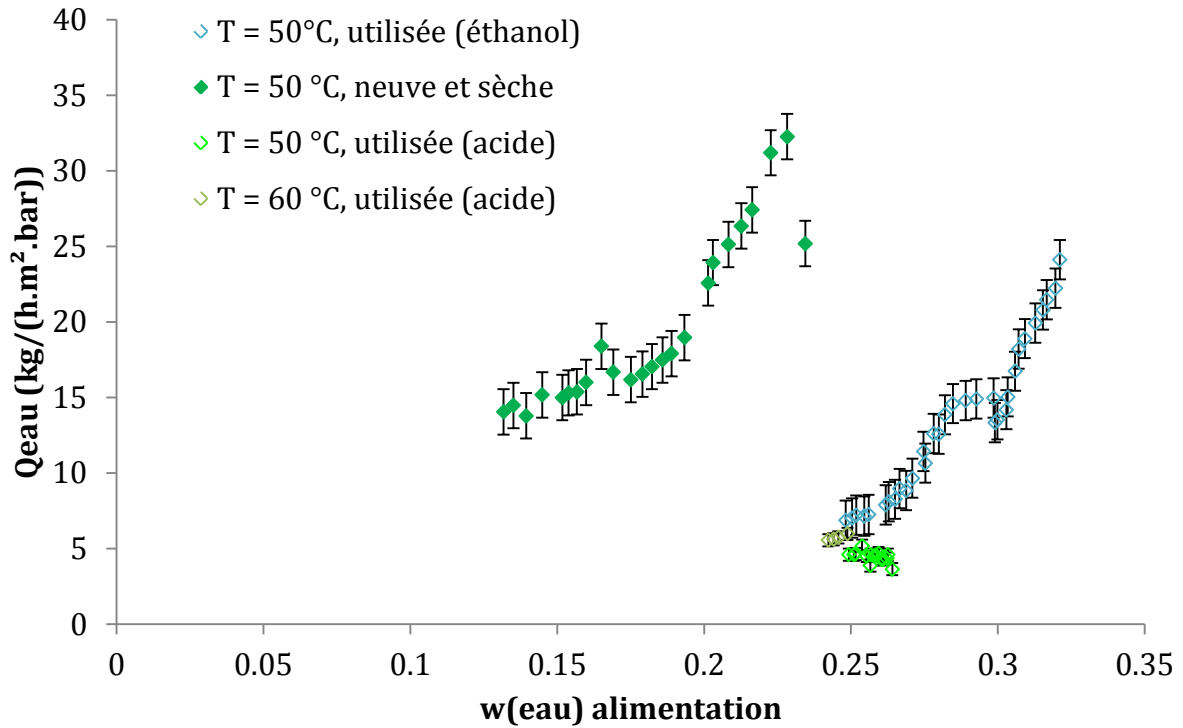


Figure V-36. Evolution de la perméance de l'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane HybSi

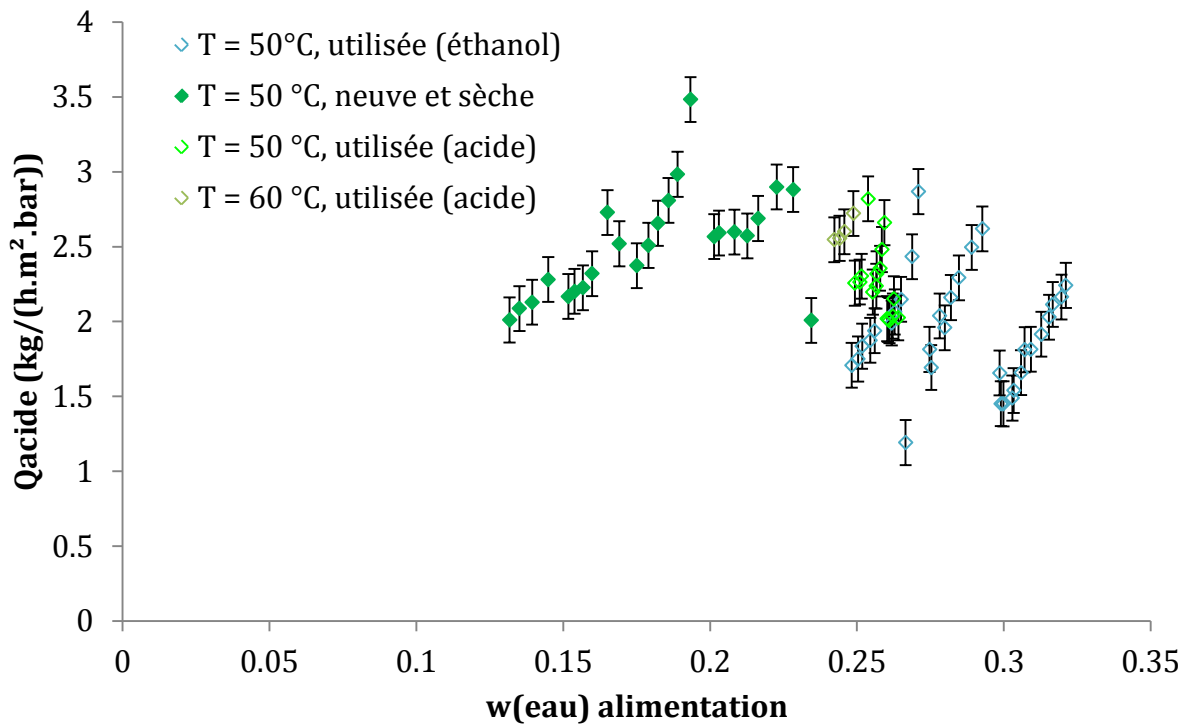


Figure V-37. Evolution de la perméance de l'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane HybSi

Les évolutions des perméances de l'eau et de l'acide acétique sont très proches des courbes des flux transmembranaires. Les perméances de l'eau sont assez importantes mais celles de l'acide acétique aussi, ce qui implique que la sélectivité de la membrane n'est pas très importante. Les

ruptures de pentes observées pour les courbes de la perméance de l'acide acétique sont très marquées car le calcul des perméances amplifie ce phénomène.

#### V.5.5.2.c. Composition du perméat

Les flux d'acide acétique sont inférieurs à ceux de l'eau. Il est donc intéressant de tracer l'évolution de la fraction en eau au perméat en fonction de la teneur en eau à l'alimentation et de la comparer avec l'ELV du mélange, comme présenté sur la Figure V-38.

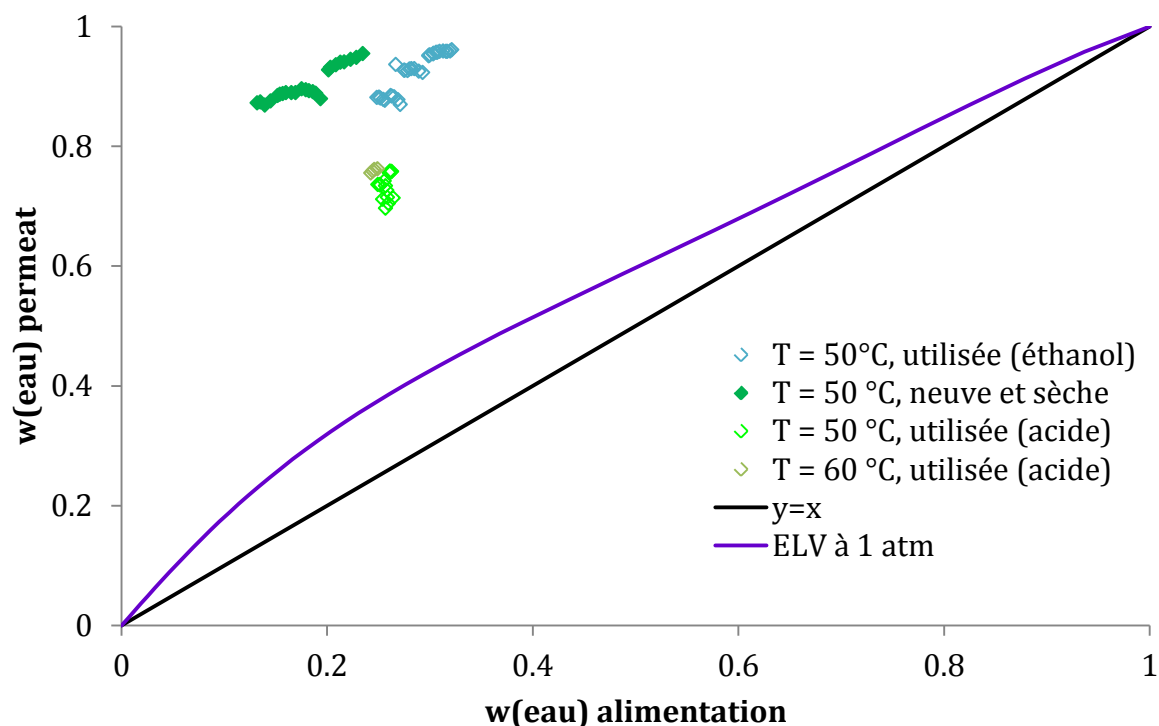


Figure V-38. Comparaison de la teneur en eau au perméat avec l'ELV du binaire eau/acide acétique à 1 atm pour la membrane HybSi

La Figure V-38 montre que la composition du perméat est supérieure à l'ELV du binaire et est de l'ordre de 90% pour les expériences réalisées à 50 °C. Les expériences réalisées avec des membranes déjà utilisées avec de l'acide montrent des performances de séparation beaucoup moins intéressantes.

#### V.5.5.3. Présentation des résultats avec l'éthanol

Les expériences réalisées avec la membrane HybSi sur la déshydratation de l'acide acétique ont montré des anomalies lorsque les membranes étaient déjà utilisées. Il est intéressant de connaître les performances de ces membranes sur la déshydratation de l'éthanol avant et après avoir réalisé des expériences de déshydratation d'acide acétique.

Sur la Figure V-39 et la Figure V-40, l'évolution du flux partiel respectivement d'eau et d'éthanol en fonction de la teneur en eau à l'alimentation est présentée pour des expériences réalisées respectivement avant et après des essais de déshydratation d'acide acétique :

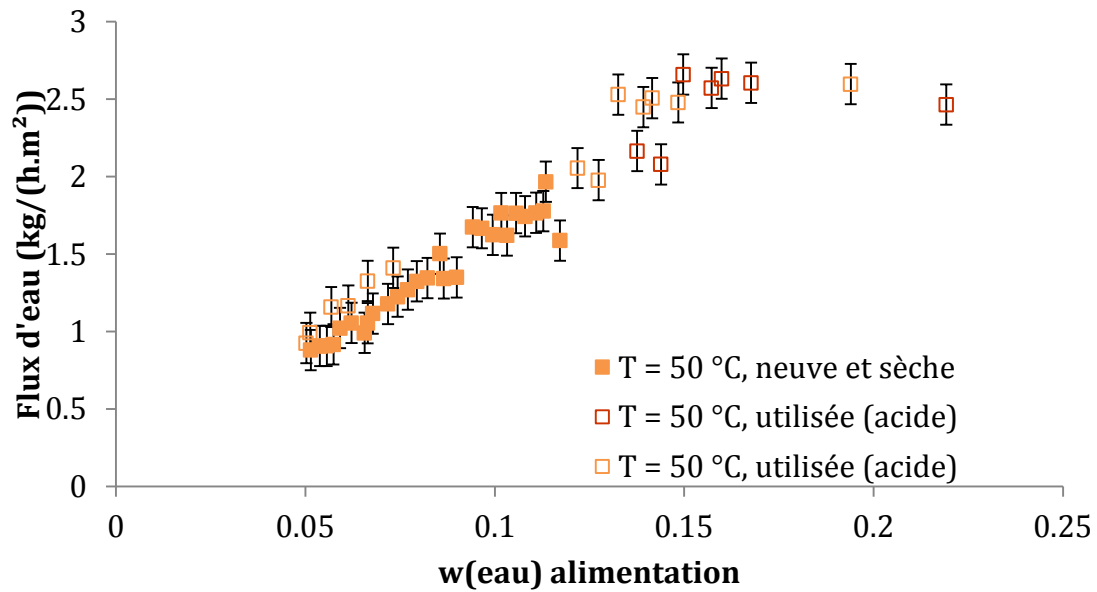


Figure V-39. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation en déshydratation d'éthanol pour la membrane HybSi

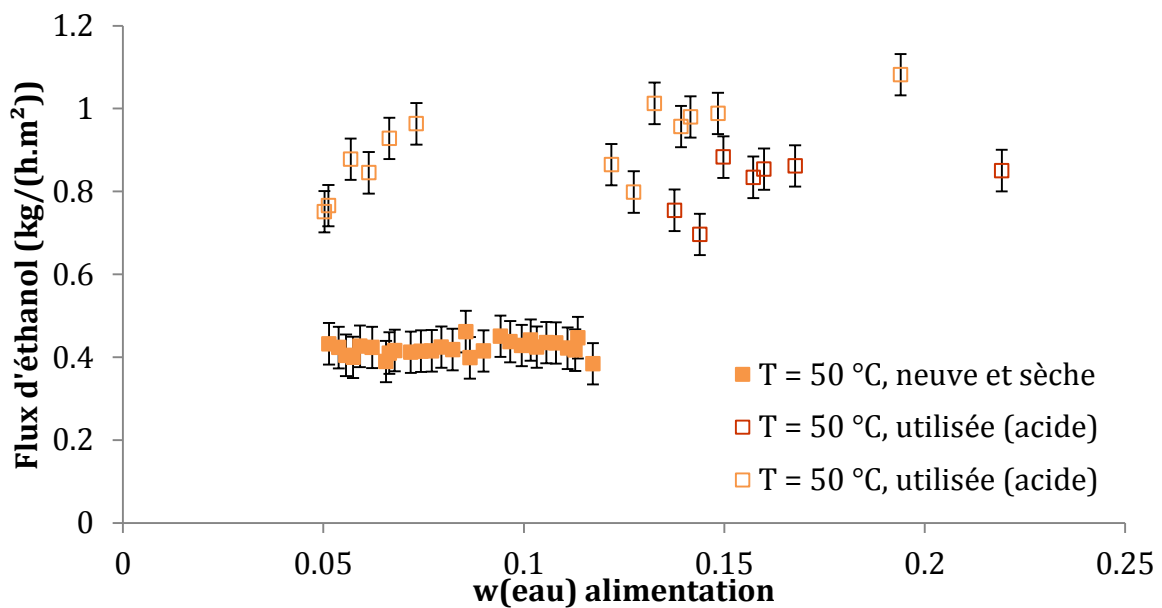


Figure V-40. Evolution du flux d'éthanol en fonction de la teneur en eau à l'alimentation en déshydratation d'éthanol pour la membrane HybSi

L'évolution du flux d'éthanol avant les essais avec l'acide est indépendante de la teneur en eau à l'alimentation. Il n'y a donc pas d'effet de couplage pour cette membrane dans cette application.

On constate qu'il y a peu de différences au niveau de l'évolution du flux d'eau mais que le flux d'éthanol après les essais à l'acide est beaucoup plus grand que pour les essais réalisés avant les expériences à l'acide. Il y a donc une évolution des performances de la membrane dans le temps : la membrane devient moins sélective.

#### V.5.5.4. Conclusion intermédiaire sur la membrane HybSi

Les expériences réalisées avec la membrane HybSi ont montré que cette membrane semble potentiellement adaptée et pourrait être utilisée pour déshydrater l'acide acétique. Les performances de la membrane sont assez faibles notamment en termes de sélectivité.

De plus, l'augmentation du flux d'éthanol avant et après les essais à l'acide semble indiquer une évolution importante des performances de la membrane. D'après les informations fournies par le fabricant, ce problème pourrait être dû au protocole expérimental. Une fois la membrane placée dans le module, le vide doit être maintenu en permanence, ce qui est impossible actuellement avec le dispositif expérimental utilisé.

Les performances de la membrane HybSi sont toutefois inférieures à celles de la membrane MTA 153. Ce sont donc les performances de cette dernière qui seront utilisées pour réaliser l'étude par simulation.

### V.6. Etude du procédé hybride par simulation

#### V.6.1. Utilisation des performances de la membrane MTA 153

##### V.6.1.1. Présentation de l'étude

Le procédé hybride sélectionné dans la Figure V-14 est utilisé pour réaliser l'étude de la déshydratation de l'acide acétique par simulation. Les performances de la membrane MTA 153, déterminées dans la partie V.5.4.3 sont utilisées. Le logiciel Aspen Plus est utilisé pour réaliser la simulation ; le module de pervaporation présenté dans le chapitre III dans ses versions non-isotherme et isotherme est employé pour le procédé membranaire et le bloc RadFrac pour la colonne à distiller. Les paramètres opératoires utilisés pour l'étude de simulation sont décrits dans le Tableau V-13 et seront justifiés dans la partie V.6.3.1.

Tableau V-13. Paramètres opératoires de la simulation du procédé hybride

Colonne à distiller		Pervaporation	
w(eau) pied de colonne	0,1	Température	60 °C, 75 °C et 90 °C
recyclage du perméat	oui	P (perméat)	0,03 bar
étages des courants d'alimentation	optimisés	modèle	combinaison 4
taux de perte en acide au distillat	fixé à 0,4 %	performances	membrane MTA 153
		$\Delta T$	10 °C et 20 °C
		w(acide) objectif	99 - 99,8 %

L'influence de différents paramètres opératoires sera étudiée pour atteindre la séparation fixée dans le cahier des charges en fonction des critères suivants :

- Surface totale (somme des surfaces de chaque module)

- Consommation énergétique du procédé de pervaporation (pompe à vide + réchauffeurs intermédiaires)
- Consommation énergétique de la colonne à distiller du procédé hybride

Deux modes de fonctionnement du module de pervaporation (cf. *partie III.3.1.4*) sont utilisés :

- Le mode surface fixe
- Le mode différence de température fixe

Le cas isotherme, où l'on considère un chauffage direct du module pour pallier la diminution de la température due à la vaporisation du perméat et le cas non-isotherme, où l'on met en place des échangeurs de chaleur externe sont employés. Le cas isotherme permet de maximiser le flux et donc d'obtenir la surface membranaire minimale.

Le choix de la température de fonctionnement s'est fait en fonction des données expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres ajustables du modèle de calcul de flux. Il faut noter que la température de 90 °C n'a pas été testée expérimentalement ; les flux sont donc estimés avec une erreur supposée supérieure.

Pour que la comparaison entre procédés hybride et conventionnel soit réalisée pour les mêmes objectifs de séparation, le taux de perte en acide au niveau de la sortie des effluents aqueux est calculé. La valeur de ce paramètre est utilisée pour simuler une colonne à distiller simple sur la même base de séparation. Cette colonne représente le procédé conventionnel et permet de connaître les performances atteignables sans l'utilisation de la pervaporation.

#### **V.6.1.2. Résultats de l'étude isotherme**

Le cas isotherme est un cas idéal car il n'utilise qu'un seul module de pervaporation. En effet, comme la chaleur dissipée par l'évaporation est apportée directement sur le module, il n'y a pas de chute de température ; la force motrice de transfert reste ainsi maximale tout au long du module. La température a un effet important sur la pression de vapeur saturante, comme il est présenté sur le Tableau V-14.

*Tableau V-14. Pression de vapeur saturante en bar de l'eau et de l'acide acétique à l'état liquide pur en fonction de la température*

	eau	acide acétique
T = 60 °C	0,20	0,12
T = 75 °C	0,39	0,22
T = 90 °C	0,70	0,40

Sur le tableau précédent, on observe qu'à 60 °C, une pression de 30 mBar au perméat n'est pas suffisante pour atteindre les spécifications de séparation du cahier des charges. Cette observation peut être mise en évidence en traçant l'évolution de la force motrice, supposée être celle de l'eau pour les

deux constituants (cf. partie V.5.4.3) le long du module pour une surface totale de 2000 m<sup>2</sup>, comme présenté sur la Figure V-41.

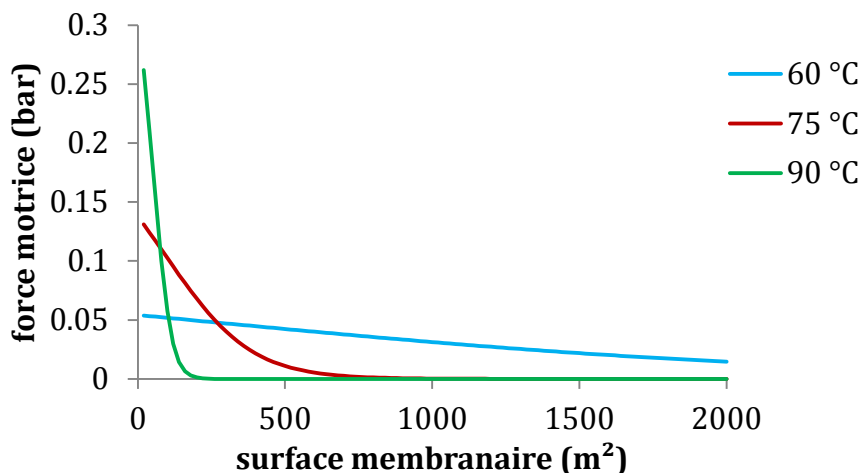


Figure V-41. Evolutions de la force motrice en fonction de la surface membranaire dans le cas d'un module isotherme à 60, 75 et 90 °C

La Figure V-41 montre que la force motrice est très impactée par la température. La chute observée à 90 °C et dans une moindre mesure à 75 °C est due à la diminution importante de la teneur en eau à ces températures. Ainsi, des surfaces membranaires par module supérieures à 250 m<sup>2</sup> pour une température de 90 °C et supérieures à 750 m<sup>2</sup> pour une température de 75 °C impliquent une inefficacité de séparation d'une partie du module de pervaporation.

Les compositions et débits des courants de perméat et de rétentat, obtenues pour des températures de 60, 75 et 90 °C et pour un module de 2000 m<sup>2</sup> sont présentées sur le Tableau V-15.

Tableau V-15. Compositions et débits des courants de perméat et rétentat pour un fonctionnement isotherme pour un module de 2000 m<sup>2</sup>

	Rétentat			Perméat		
	débit (kg/h)	fraction massique		débit (kg/h)	fraction massique	
		eau	AA		eau	AA
60	7271,6	0,041	0,959	505,7	0,945	0,055
75	7057,6	0,012	0,988	888,1	0,798	0,202
90	7011,2	0,006	0,994	1639,4	0,504	0,496

Le Tableau V-15 montre que la température a un effet important sur le flux transmembranaire. En effet, le débit du perméat obtenu à 90 °C est plus de trois fois supérieur à celui obtenu à 60 °C. L'effet de la température est surtout marqué sur le flux d'acide car la composition du perméat est très dépendante de ce paramètre opératoire. Cette remarque confirme l'observation faite durant l'étude expérimentale (cf. partie V.5.4.2.a) et est un résultat direct de la régression des paramètres de loi de calcul de flux (cf. partie V.5.4.3).

Les simulations ont montré que les spécifications du cahier des charges ne sont atteintes que pour les températures de 70 °C ( $w_{AA} = 99\%$ ) et pour 90 °C ( $w_{AA} = 99-99,4\%$ ). Les résultats de la simulation du procédé hybride isotherme permettant d'atteindre les spécifications de séparation du cahier des charges sont décrits dans le Tableau V-16 pour une température de 75 °C et dans le Tableau V-17 pour une température de 90°C. Le calcul du gain énergétique sera détaillé dans la partie V.6.3.1.e.

Tableau V-16. Résultats de la simulation du procédé hybride en mode isotherme à 75 °C

w(AA) objectif	99%	99,2 % et au-delà
surface (m <sup>2</sup> )	17924	-
Q <sub>échangeur</sub> (kW)	492	-
Q <sub>vide</sub> (kW)	220	-
condenseur perméat (kW)	-556	-
Q <sub>b</sub> colonne hybride (kW)	8195	-
économie d'énergie (%)	2.7%	-
Débit perméat (kg/h)	909	-
w(eau) perméat	0.798	-

La surface nécessaire pour atteindre une composition de 99 % massique d'acide acétique en sortie est très importante. Le gain énergétique est très faible ; ceci peut être expliqué par le débit du perméat assez important qui, recyclé vers la colonne, entraîne une puissance importante qu'il faut fournir au rebouilleur de la colonne à distiller.

Tableau V-17. Résultats de la simulation du procédé hybride en mode isotherme à 90 °C

w(AA) objectif	99%	99,2%	99,4%	99,6%	99,8%
surface (m <sup>2</sup> )	105	122	168	689	-
Q <sub>échangeur</sub> (kW)	641	654	667	807	-
Q <sub>vide</sub> (kW)	276	282	288	297	-
condenseur perméat (kW)	-748	-763	-778	-954	-
Q <sub>b</sub> colonne hybride (kW)	8900	8946	8993	9155	-
économie d'énergie (%)	-7,5%	-7,1%	-6,4%	-7,8%	-
Débit perméat (kg/h)	1569	1601	1633	1710	-
w(eau) perméat	0,504	0,504	0,504	0,493	-

Les résultats présentés dans le Tableau V-17 révèlent que la température de 90 °C permet d'obtenir des teneurs en acide en sortie de procédé atteignant quasiment toutes les spécifications du cahier des charges. Les surfaces nécessaires sont acceptables. Cependant, le gain énergétique envisagé est négatif, ce qui implique que le coût du procédé hybride est supérieur à celui du procédé conventionnel. Ce constat est dû aux forts débits de perméat obtenus à cette température, ce qui

augmente le débit que doit traiter la colonne du procédé hybride. La puissance à fournir au rebouilleur est alors trop importante.

### V.6.1.3. Résultats de l'étude non-isotherme

Les résultats obtenus avec un fonctionnement isotherme du module de pervaporation ne sont pas très encourageants. En effet, selon la température étudiée, les objectifs de séparation n'ont pas été atteints (pour  $T = 60$  et  $75$  °C) ou n'ont pas permis de diminuer la consommation énergétique nécessaire pour réaliser la séparation.

Cependant, il est intéressant d'étudier le fonctionnement non-isotherme du procédé de pervaporation. En effet, les résultats de la simulation isotherme (cf. partie V.6.1.2) et de l'étude expérimentale (cf. partie V.5.4.2) montrent que la température a un effet sur la surface membranaire et sur la composition du courant de perméat : plus la température est importante, plus la surface nécessaire est faible et plus la teneur en acide au perméat est forte. Se placer dans une configuration non-isotherme permettrait ainsi de niveler l'effet de la température sur un module de pervaporation. L'étude ne sera réalisée qu'à  $90$  °C car l'étude isotherme a montré les limites d'utilisation des températures  $60$  et  $75$  °C.

L'effet du mode de fonctionnement du module de pervaporation sur la surface membranaire, le nombre de modules et le gain énergétique est étudié. La méthode de comparaison des procédés sera développée dans la partie V.6.4.1.b. Le Tableau V-18 représente les résultats de la simulation du procédé hybride en mode non-isotherme pour une composition en acide en sortie de procédé de  $99$  % massique :

Tableau V-18. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur objectif en acide de  $99\%$  massique et une température d'alimentation du module de  $90$  °C, mode non isotherme

	Surface fixe		$\Delta T$ fixe	
	$100 \text{ m}^2$	$250 \text{ m}^2$	$10$ °C	$20$ °C
surface totale ( $\text{m}^2$ )	700	1250	526	2044
nombre de modules	7	5	13	5
débit total perméat	1100	1036	1257	1154
Qb colonne procédé hybride (kW)	8760,2	8528,0	9168,4	9168,4
Q réchauffeurs (kW)	424,7	376,4	431,3	431,3
Q pompe à vide (kW el.)	254	239	278	259
Qb procédé conventionnel	9453,0	9459,8	9437,6	9437,6
gain énergétique	-2,5%	0,8%	-7,6%	-7,21%

Le Tableau V-18 met en évidence l'effet important du mode de fonctionnement du module sur les résultats du procédé hybride. Ainsi, pour atteindre les spécifications de séparation, la surface nécessaire varie de  $520$  à plus de  $1500 \text{ m}^2$  et le nombre de modules de  $5$  à  $13$ . Les profils de température et de composition du rétentat en fonction de la surface membranaire sont proposés pour



illustrer l'effet du mode de fonctionnement du module. Les cas d'une surface fixe de 100 m<sup>2</sup> et d'une différence de température de 10 °C sont présentés respectivement sur la Figure V-42 et Figure V-43.

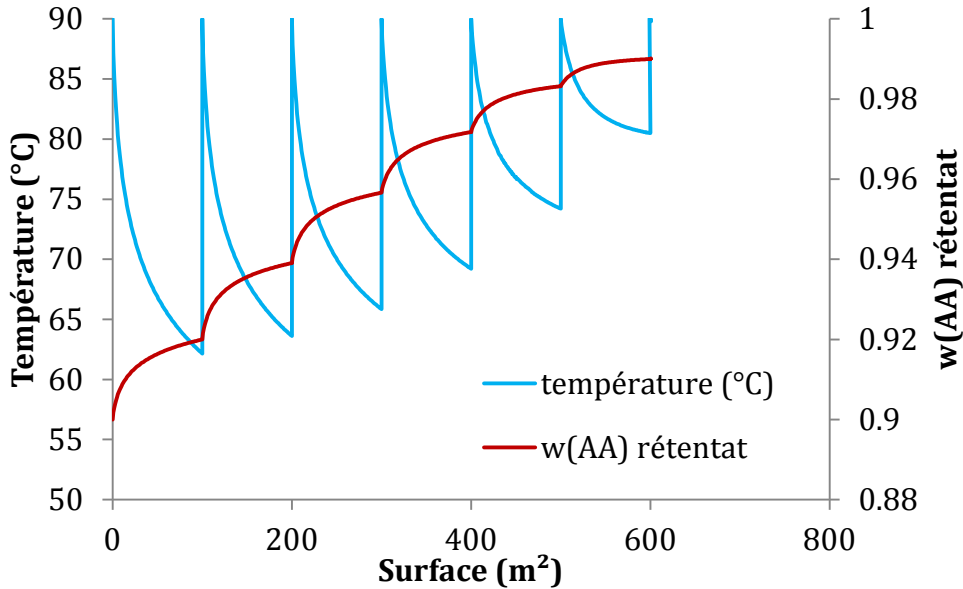


Figure V-42. Profils de température et de teneur en acide au rétentat en fonction de surface membranaire dans le cas d'un mode de fonctionnement surface fixe (100 m<sup>2</sup>)

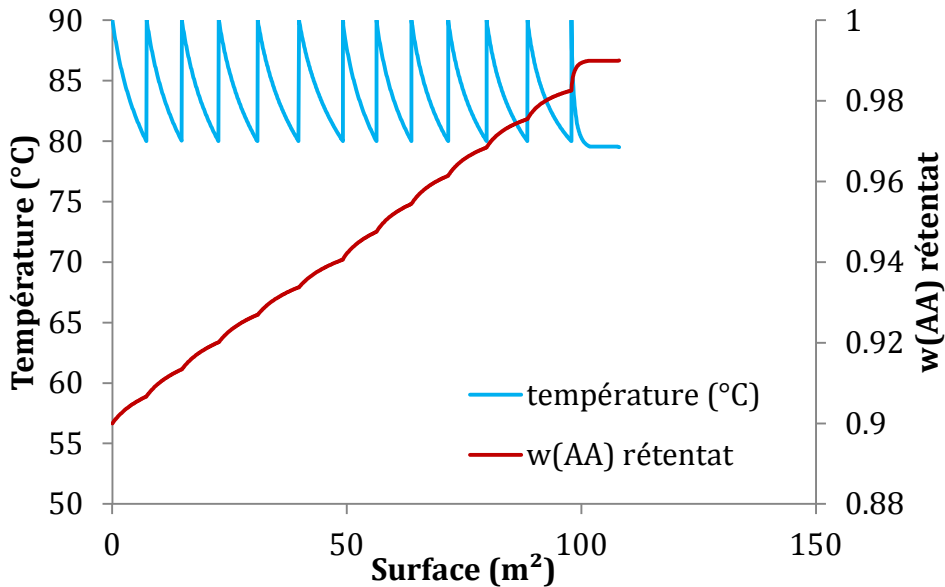


Figure V-43. Profils de température et de teneur en acide au rétentat en fonction de surface membranaire dans le cas d'un mode de fonctionnement différence de température fixe (10 °C)

Les figures précédentes montrent une diminution significative de la température dès les premiers mètres carrés de surface (environ 1°C par m<sup>2</sup> pour le cas surface fixe), ce qui a pour conséquence une baisse du flux transmembranaire. La relative importance de cette diminution peut s'expliquer par les très fortes énergies d'activation obtenues avec la membrane MTA 153.

Lorsque le nombre de modules augmente (cas de la Figure V-43), la température moyenne est plus importante, ce qui permet de maintenir la force motrice. La diminution de la différence de température aura ainsi pour conséquence une augmentation du nombre de module, ce qui permet de se rapprocher du fonctionnement isotherme. La comparaison des résultats du cas isotherme avec ceux du mode de fonctionnement surface fixe, la surface nécessaire pour atteindre les spécifications de séparation sont plus de 5 fois supérieures dans le deuxième cas. La prise en compte de la diminution de la température est donc paramètre clé pour le cas étudié.

Enfin, pour les différents cas simulés, le gain énergétique est très faible ou quasiment nul. L'utilisation de la pervaporation équipée avec la membrane MTA 153 n'apporte donc aucun gain sur la consommation énergétique des procédés.

#### ***V.6.1.4. Conclusion intermédiaire***

L'étude expérimentale a montré que seule une membrane (MTA 153) présente des performances satisfaisantes permettant d'évaluer son potentiel d'utilisation sur la séparation étudiée. Cependant, les résultats de l'étude de simulation du procédé hybride basé sur les performances de cette membrane ont montré les limites de l'utilisation des membranes commerciales actuelles pour la séparation étudiée. En effet, la comparaison des procédés a montré un intérêt très faible voire des désavantages selon les paramètres opératoires utilisés.

### **V.6.2. Mise en œuvre d'une méthodologie innovante de comparaison des procédés**

#### ***V.6.2.1. Contexte, enjeu et objectif***

Le constat réalisé précédemment est sans appel sur le potentiel d'utilisation de la pervaporation pour la séparation considérée. En contrepartie, l'étude de l'art (cf. *partie V.4.2*) a montré qu'un grand nombre de matériaux ont été utilisés pour la déshydratation de l'acide acétique ; bien que ces membranes ne soient pas forcément commercialisées actuellement, il peut être intéressant d'en étudier leur potentiel d'utilisation par simulation.

D'un point de vue industriel, la question à laquelle doivent répondre les ingénieurs est la suivante : quel est le potentiel d'utilisation de la pervaporation dans un procédé spécifique et quel est le gain énergétique qui pourrait en découler ? Cette question ne tient pas forcément compte des performances actuelles des membranes. Il serait ainsi intéressant de pouvoir déterminer quelles sont les performances de membrane qui, pour le cahier des charges fixé, permettraient d'atteindre un gain énergétique intéressant. Pour ce faire, il faut mettre en œuvre une nouvelle méthodologie de comparaison des procédés. Cela nécessite de réaliser l'état de l'art des travaux publiés dans la littérature consacrés à la comparaison des procédés hybrides utilisant le procédé de pervaporation. À

notre connaissance, il n'existe aucune étude qui considère à la fois la comparaison économique et les aspects de développement de la membrane.

### ***V.6.2.2. Etat de l'art***

Comme présenté dans le Chapitre I, l'utilisation de la pervaporation en couplage avec le procédé de distillation a déjà fait l'objet d'un nombre important de travaux. La détermination de l'intérêt de l'utilisation des procédés hybrides est généralement réalisée par comparaison économique des procédés, comme présenté par Van Hoof et al. [227] ou par Fontalvo et al. [23] ou sur le calcul de la rentabilité des procédés [228]. Ji et al. [229] ont étudié trois membranes différentes sur l'élimination de composés organiques volatils dans l'eau. Toutefois, la comparaison économique des procédés est très dépendante de l'application et notamment du lieu de l'implantation du procédé (coût des utilités très différent selon le site de production).

Pour le cas spécifique de la déshydratation de l'acide acétique, Huang et al. [230] ont proposé un procédé hybride utilisant une membrane perfluorée pour éliminer l'eau du courant de tête d'une colonne de distillation. Leur étude, basée sur des performances connues de membrane, se base sur un cahier des charges très différent de celui fixé dans le cadre de ce travail.

Parallèlement à ces travaux, des méthodologies de conception générale ont été proposées pour déterminer les configurations les mieux adaptées pour une séparation. Bausa et al. [142] ont ainsi développé une méthode ShortCut permettant de déterminer rapidement la configuration d'un procédé hybride. Ayotte-Sauvé et al. [231] proposent une méthode basée sur une approche thermodynamique, développant le concept de puissance de séparation, pour déterminer la configuration du procédé hybride.

Cependant ces études sont basées sur des modélisations assez simples du procédé de pervaporation et ne prennent pas en compte l'ensemble des coûts du procédé de pervaporation (notamment la puissance qu'il faut fournir à la pompe à vide).

Toutefois, Verhoef et al. [133] proposent l'utilisation d'un facteur tenant compte d'une sélectivité non idéale de la membrane pour l'étude de la séparation eau/acide acétique. Cette méthodologie se rapproche de l'objectif de la méthodologie développée. Cependant, dans leur étude, seuls trois facteurs différents sont étudiés, ce qui correspond à trois membranes artificielles.

### ***V.6.2.3. Présentation de la méthodologie***

L'objectif de la méthodologie est de déterminer les performances minimales des membranes permettant d'atteindre un gain énergétique significatif et concurrençant le procédé actuel. Cette étude compare le coût énergétique des procédés mais aussi prend en compte les CAPEX en calculant la surface nécessaire pour atteindre les spécifications du cahier des charges.

Le concept de « cas favorable » est introduit. Il représente le cas où le coût énergétique du procédé hybride permet d'atteindre un gain jugé intéressant par rapport à la consommation énergétique du procédé conventionnel. Les données collectées dans l'état de l'art sont ensuite utilisées afin de comparer les membranes déjà développées (cas actuel) avec le « cas favorable ». La Figure V-44 présente la démarche de façon schématisée. Dans cette figure, les croix représentent les performances des membranes connues (commerciales ou publiées dans la littérature) et le carré vert les performances correspondant au « cas favorable ».

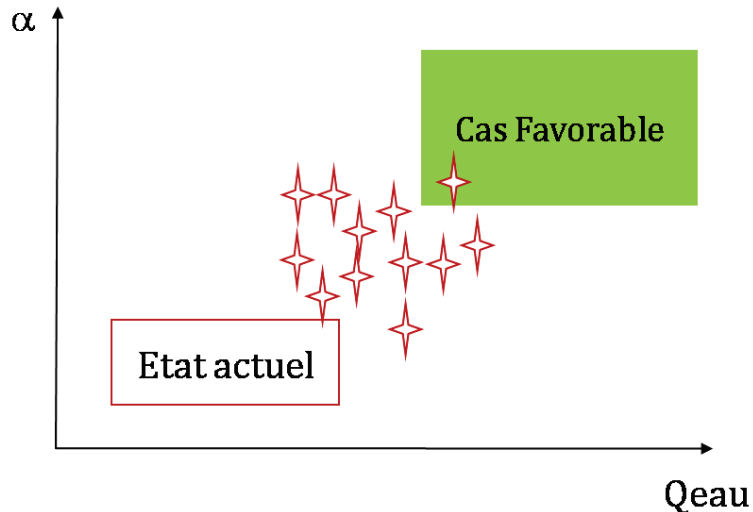


Figure V-44. Représentation schématisée de la méthodologie de comparaison des procédés

La notion de « cas favorable » ne peut pas être limitée à l'étude du gain énergétique. Il faut tenir compte de la surface de membrane nécessaire à réaliser la déshydratation. C'est un paramètre clé dans le choix du type de procédé car le coût d'investissement de la membrane n'est pas négligeable. De plus, la comparaison des procédés doit aussi se faire sur la quantité d'acide perdu au perméat, qui régit le recyclage éventuel du perméat vers la colonne entraînant donc un coût supplémentaire. Or, la surface de la membrane dépend des paramètres opératoires du procédé (débit d'eau à traiter, composition, température, pression au perméat, ...). Il est donc nécessaire de faire une simulation rigoureuse du procédé de pervaporation. Déterminer une performance minimum de membrane sans simuler le procédé hybride apparaît très risqué en raison de la forte dépendance du système aux paramètres opératoires du procédé, notamment au débit d'alimentation.

Il faut donc simuler le procédé hybride pour connaître le gain énergétique, le taux de perte d'acide au perméat et la surface nécessaire pour réaliser la séparation. Ces trois paramètres seront les critères de la simulation. Une campagne de simulations, faisant varier les performances de la membrane est mise en place pour reproduire le comportement de membranes hypothétiques. Deux paramètres opératoires sont étudiés : les conditions d'alimentation de la membrane et l'objectif de composition à atteindre en sortie de procédé. Pour chaque perméance et sélectivité, l'aire totale, le

nombre de modules, l'aire par module, la puissance nécessaire à réchauffer et à appliquer le vide ainsi que le taux de perte en acide sont calculés.

### V.6.3. Description de la méthodologie

#### V.6.3.1. Hypothèses

##### V.6.3.1.a. Choix du niveau du modèle de calcul de flux

Le choix du niveau du modèle de calcul de flux est un aspect important de la simulation du procédé hybride. En effet, les paramètres opératoires du procédé de pervaporation ont un effet important sur la qualité de séparation. De plus, les membranes n'ont pas forcément le même comportement notamment du point de vue des phénomènes de couplage de flux. La méthode utilisée doit pouvoir permettre de représenter à la fois les membranes organiques et inorganiques. La combinaison numéro 3 est retenue, constituant un bon compromis entre nombre de paramètres et représentation correcte des phénomènes. Le calcul du flux transmembranaire est réalisé à l'aide de l'équation (II-59) :

$$Jm_i = \frac{Q_i^{mass}}{M_i} \times \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \times (x_i^{Alim} \gamma_i P_i^{sat}(T) - y_i^{Perm} P^{Perm}) \quad (V-1)$$

##### V.6.3.1.b. Choix des énergies d'activation

L'effet de la température est pris en compte par une loi d'Arrhenius. Les énergies d'activation sont donc des paramètres influant sur les performances de la pervaporation. Les valeurs de ces paramètres obtenus avec la membrane MTA 153 ont été jugées trop inhabituelles pour être utilisées, notamment au niveau de l'acide. Les valeurs obtenues par Gorri et al. [110] pour une membrane organique commerciale dans des gammes de concentration (inférieure à 20% massique en eau) et de température (80°C) cohérentes avec l'étude mise en œuvre sont utilisées. L'utilisation d'énergies d'activation issues d'une seule membrane est une hypothèse forte dans la mesure où des membranes avec des performances différentes en termes de perméances et sélectivités auront probablement un comportement différent vis-à-vis de la température. Les valeurs des énergies d'activation utilisées sont données dans le Tableau V-19.

Tableau V-19. Valeur des énergies d'activation utilisées dans l'étude

Energie d'activation (kJ/mol)	
Eau	Acide acétique
47	58

#### *V.6.3.1.c. Choix de la température de fonctionnement de la pervaporation*

La température est un paramètre important dans le modèle de calcul de flux dont dépendent les performances du procédé de pervaporation. L'hypothèse d'un procédé isotherme sous-estimerait la surface de la membrane nécessaire. Deux températures ont été étudiées : 90 et 100 °C. Ces deux valeurs sont supposées représenter les températures limites de résistance thermique des membranes respectivement organiques et inorganiques.

La diminution de la température à l'intérieur des modules est compensée par l'utilisation d'échangeurs de chaleur entre les modules. Le coût énergétique de ces réchauffeurs doit être pris en compte dans la comparaison du coût énergétique. La différence de température entre l'alimentation et le rétentat est fixée et devient un paramètre de la simulation. Il a été choisi de le fixer à 10 et 20°C. D'un point de vue simulation, cela implique que pour une séparation donnée, le nombre de modules de pervaporation nécessaire pour atteindre la séparation est inconnu.

#### *V.6.3.1.d. Simulation du procédé hybride*

La simulation du procédé hybride est réalisée à l'aide du logiciel Aspen Plus en utilisant le module codé dans ACM pour le procédé de pervaporation et le bloc RadFrac pour la colonne de distillation. La configuration du procédé hybride fixée dans la Figure V-14 n'est pas modifiée, au même titre que les spécifications de fonctionnement de la colonne : la teneur en eau dans le courant de pied de colonne (valeur : 10% massique) et le taux de perte en acide en tête (valeur : 0,4%). Les courants de perméat sont recyclés vers la colonne si la teneur en eau est inférieure à 90 % afin de limiter le taux de perte en acide. La pression au perméat est fixée pour toutes les simulations à 30 mBar (cf. partie V.6.3.1.f).

La mise en œuvre de la campagne de simulation est gérée par un programme externe codé dans l'environnement VBA (Virtual Basic for Applications) d'Excel. Ce dernier permet de gérer automatiquement la création de modules de pervaporation et de réchauffeurs en fonction des performances de la membrane et de la composition à atteindre au rétentat final. De même, le programme optimise les étages d'alimentation de la colonne.

Le taux de perte en acide au niveau de la sortie des effluents aqueux est calculé. La valeur de ce paramètre est utilisée pour simuler une colonne à distiller simple sur la même base de séparation. Cette colonne représente le procédé conventionnel et permet de connaître les performances atteignables sans l'utilisation de la pervaporation. Les procédés hybride et conventionnel sont ainsi comparés sur le même cahier des charges.

#### *V.6.3.1.e. Coût énergétique du procédé*

Il est intéressant de connaître l'impact des performances de la membrane sur le coût énergétique du procédé de pervaporation. Ce coût regroupe la puissance nécessaire à réchauffer les courants entre les modules et à appliquer le vide au niveau du perméat. La puissance qu'il faut fournir

à la pompe à vide est de type électrique alors qu'elle est thermique pour les échangeurs de chaleurs et le rebouilleur de la colonne. Pour pouvoir comparer ces deux types de puissances, une équivalence électrique/thermique est utilisée. La relation retenue est présentée dans l'équation (V-2) :

$$1 \text{ kW}(\text{électrique}) = 2 \text{ kW}(\text{thermique}) \quad (\text{V-2})$$

La valeur de l'équivalence peut-être sujette à discussion, notamment en fonction de la source de production de la puissance électrique. Il peut varier sur une échelle assez large en fonction du lieu de production. La valeur retenue est supposée être une valeur moyenne.

Le gain énergétique est calculé en comparant les dépenses du procédé hybride et du procédé conventionnel. La formule du calcul du gain énergétique est explicitée dans l'équation (V-3) :

$$\text{Gain} = \frac{Q_{\text{proc.conv.}} - Q_{\text{proc.hyb.}}}{Q_{\text{proc.conv.}}} \quad (\text{V-3})$$

$$\text{Gain} = \frac{Q_{b_{\text{col.conv}}} - Q_{b_{\text{col.hyb.}}} - Q_{\text{échangeurs}} - Q_{\text{vide}}}{Q_{b_{\text{col.conv}}}}$$

Les puissances utilisées dans l'équation (V-3) sont en équivalents thermiques pour la puissance nécessaire à appliquer le vide.

Les condenseurs ne sont pas pris en compte dans la comparaison énergétique des procédés. Il est supposé que les utilités froides sont comparables pour les procédés hybride et conventionnel.

#### V.6.3.1.f. Choix de la pression du perméat

La pression du perméat est également un paramètre influent, impactant la force motrice des constituants. Cette pression doit être la plus faible possible afin de maximiser la force motrice. Cependant, deux aspects influencent le choix de ce paramètre :

- Il est nécessaire de condenser les vapeurs du perméat ; la température de condensation étant dépendante de la pression à laquelle est réalisée cette opération. Généralement, il est facile de condenser jusqu'à une température de 20°C en utilisant de l'eau refroidie par des aéroréfrigérant.
- Industriellement, il est difficile d'obtenir un vide inférieur au vide primaire (jusqu'à 1 mBar).

Bien que la configuration choisie dans la partie I.2.1 place la pompe à vide avant le condenseur, il faut néanmoins envisager la configuration inverse d'un point de vue pratique. Ainsi, une limite thermodynamique du procédé est la température de condensation. Une étude de l'influence de la pression sur la température de bulle et de rosée est réalisée à l'aide du logiciel Aspen Properties. Cette dernière a permis de sélectionner la pression de 30 mBar comme étant une pression opératoire pertinente. La Figure V-45 présente l'évolution de la température de bulle et de rosée pour le binaire eau/acide acétique à 30 mBar :

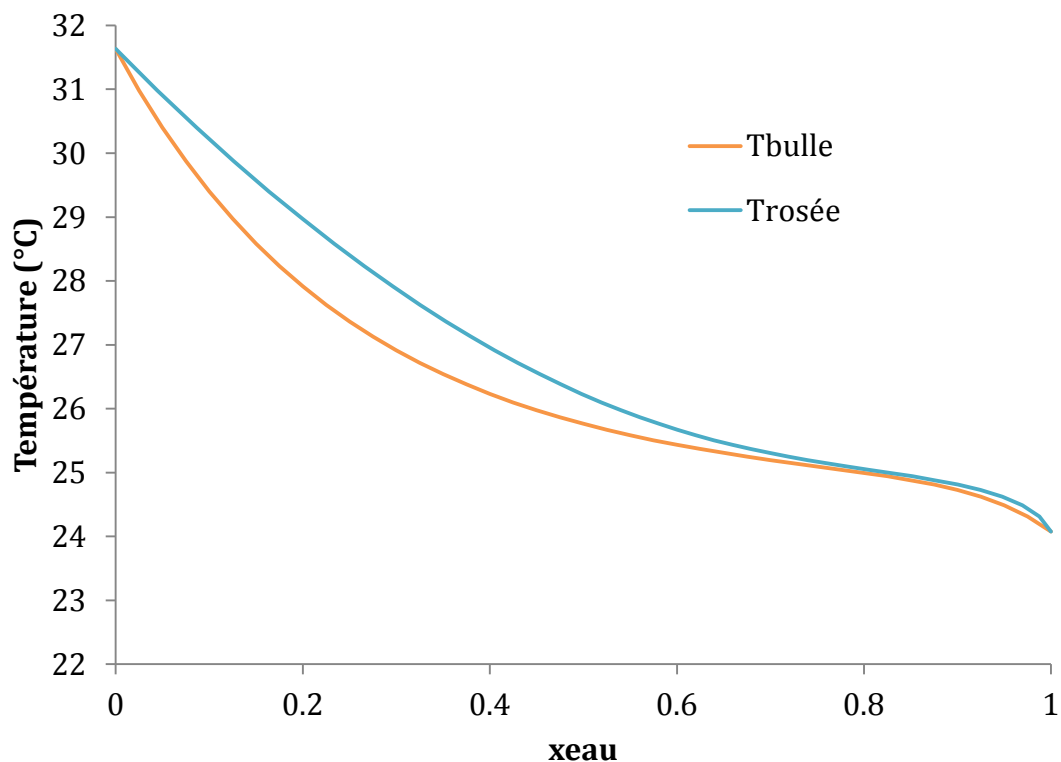


Figure V-45. Température de bulle et de rosée du mélange eau acide acétique à 30 mbar

A cette pression, la température minimale de condensation étant de 24°C, il est possible d'utiliser de l'eau froide pour condenser les vapeurs. Ce type d'utilité est souvent présent sur les lieux de production. De plus, ce vide est de type primaire, donc accessible à échelle industrielle. Cette pression sera utilisée pour la simulation du procédé hybride.

#### V.6.3.2. Mise en place de la campagne de simulations

L'étude bibliographique réalisée dans la partie V.4.2 a permis de connaître les performances actuelles des membranes et donc de déterminer les gammes d'étude des perméances à l'eau et de sélectivité. Elles sont présentées sur le Tableau V-20.

Tableau V-20. Gammes d'étude des performances de membrane

Sélectivité		Qeau (kg/(h.m <sup>2</sup> .bar))	
Min	Max	Min	Max
2	1000	0.5	15

Les paramètres opératoires des procédés hybride et conventionnel sont décrits dans le Tableau V-21.



Tableau V-21. Paramètres opératoires des procédés hybride et conventionnel

Procédé hybride			
Colonne à distiller		Pervaporation	
w(eau) pied de colonne	0,1	Température	90 et 100 °C
recyclage du perméat	oui	P (perméat)	0,03 bar
étages des courants d'alimentation	optimisés	Modèle	combinaison 3
taux de perte en acide en tête	fixé à 0,4 %	performances	membrane MTA 153
NET	40	$\Delta T$	10 °C et 20 °C
		w(acide) sortie	99 - 99,8 %

Procédé conventionnel	
w(eau) pied de colonne	0,1
recyclage du perméat	oui
étages des courants d'alimentation	optimisés
taux de perte en acide en tête	dépend du procédé hybride
w(acide) sortie	99 - 99,8 %

## V.6.4. Résultats et interprétation

### V.6.4.1. Résultats généraux

Le nombre important de performances de membranes et de paramètres opératoires étudiés conduisent à de très nombreux résultats qu'il est difficile de représenter dans sa globalité. Différentes valeurs de performances de membranes du procédé hybride seront présentées comme exemples. Seuls les résultats obtenus à 90 °C seront abordés.

#### V.6.4.1.a. Exemple de configuration du procédé hybride

La Figure V-46 présente un exemple de procédé simulé par la méthodologie mise en œuvre. Dans cet exemple, le nombre nécessaire de modules pour atteindre la séparation est de six ; les trois premiers perméats sont évacués vers l'effluent aqueux et les trois suivants sont recyclés vers la colonne.

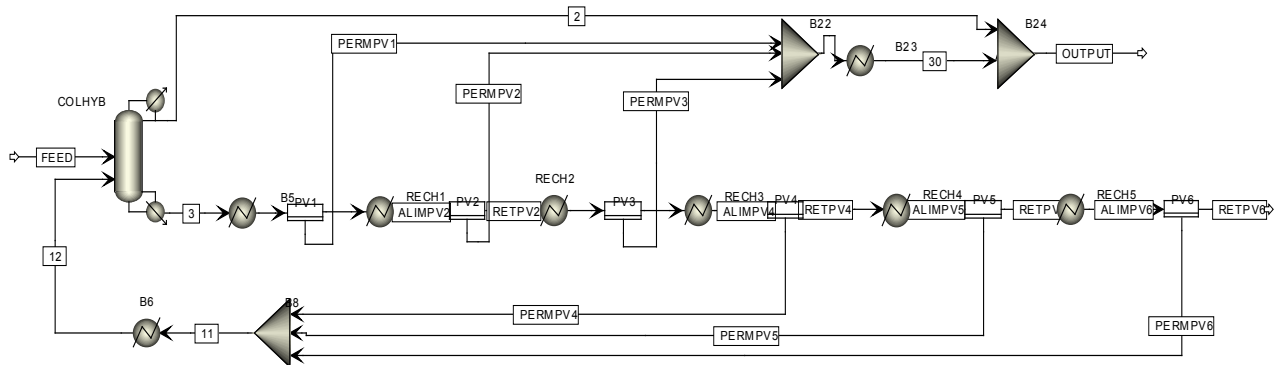


Figure V-46. Exemple de procédé hybride simulé

V.6.4.1.b. Comparaison énergétique des procédés

Le Tableau V-22 et le Tableau V-23 présentent la comparaison entre le procédé hybride et le procédé conventionnel en fonction des performances des membranes et de la séparation réalisée par les procédés.

Tableau V-22. Etude de l'effet des performances des membranes sur le coût du procédé hybride ; teneur massique en acide en sortie des procédés hybride et conventionnel : 99 %

	Qeau = 4 ; $\alpha = 60$			Qeau = 4 ; $\alpha = 460$		
	Procédé conventionnel	Procédé hybride		Procédé conventionnel	Procédé hybride	
	Colonne	Colonne	PV*	Colonne	Colonne	PV*
Dépenses thermiques (kW)	9183	7048	324	9447	6750	322
Dépenses électriques (kW)	0	-	216	0	-	210
Nombre de modules	-	-	6	-	-	6
Surface (m <sup>2</sup> )	-	-	3507	-	-	4820
Taux de perte acide (%)	0,577 %	0,577 %		0,424 %	0,424 %	
Economie d'énergie	-	15%		-	21%	

Tableau V-23. Etude de l'effet des performances des membranes sur le coût du procédé hybride ; teneur massique en acide en sortie des procédés hybride et conventionnel : 99,6 %

	Qeau = 4 ; $\alpha = 10$			Qeau = 4 ; $\alpha = 110$		
	Procédé conventionnel	Procédé hybride		Procédé conventionnel	Procédé hybride	
	Colonne	Colonne	PV*	Colonne	Colonne	PV*
Dépenses thermiques (kW)	8578	7514	495	9585	7513	491
Dépenses électriques (kW)	0	-	241	0	-	241
Nombre de modules	-	-	7	-	-	7
Surface (m <sup>2</sup> )	-	-	88111	-	-	21171
Taux de perte acide (%)	1,404 %	1,404 %		0,508 %	0,508 %	
Economie d'énergie	-	2%		-	12%	

\* : Pervaporation

Les résultats de la campagne de simulation montrent que le coût opératoire du procédé de pervaporation n'est pas négligeable ( $\approx 10\%$  du procédé hybride) et limite l'économie d'énergie du procédé. En effet, si l'on ne prend pas en compte le coût énergétique de la pervaporation, le gain énergétique obtenu (prenant en compte uniquement la colonne) serait plus important. Néanmoins, dans certains cas l'utilisation du procédé hybride permet d'envisager une économie d'énergie de 25 % par rapport au cas de la colonne à distiller seule.

Dans certains cas, la consommation énergétique du procédé hybride est supérieure à celle du procédé conventionnel. Ce constat s'explique par la comparaison des procédés sur la même séparation. Or, lorsque la sélectivité de la membrane est faible, le nombre de courants de perméat recyclés vers la colonne est plus important, ce qui augmente la puissance qu'il faut fournir à la colonne. La somme de la dépense énergétique de la colonne et du procédé membranaire dépasse dans ce cas celle de la colonne conventionnelle.

De même, le taux de perte en acide a une influence importante car il fixe la séparation que doit réaliser le procédé conventionnel. Quand le taux de perte augmente, la séparation que doit accomplir la colonne à distiller du procédé conventionnel est réduite, ce qui diminue sa consommation énergétique.

La composition objectif en sortie du procédé influence aussi les potentiels d'utilisation de la pervaporation. En effet, le procédé de pervaporation n'est pas approprié pour réaliser une purification. Pour illustrer cette affirmation, les évolutions de la surface membranaire et de la teneur au rétentat sont représentées sur la Figure V-47 pour chaque module.

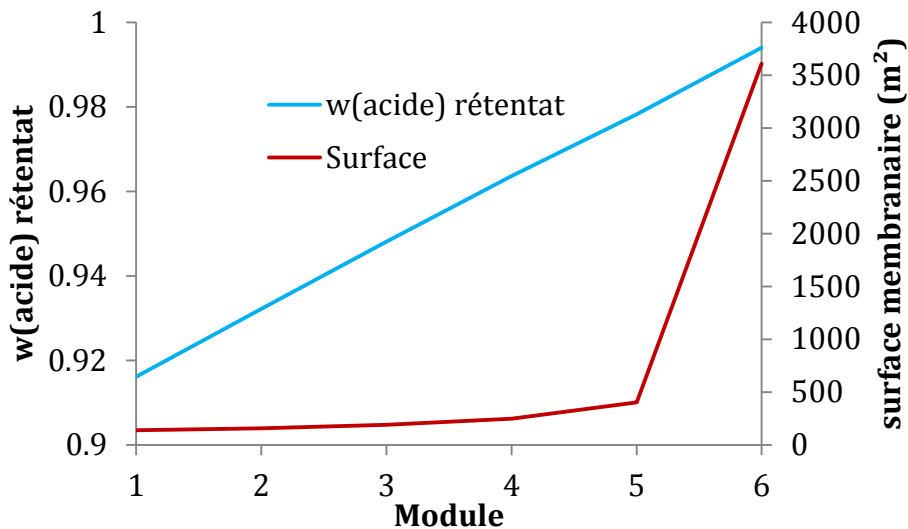


Figure V-47. Evolutions de la surface et de la teneur en acide au rétentat en fonction du module,  $Q_{eau} = 7 \text{ kg}/(\text{h.m}^2.\text{bar})$  ;  $\alpha = 12$  ; teneur massique en acide objectif = 99,4 %

La Figure V-47 montre que la surface du dernier module est largement supérieure à celle des autres modules. Elle représente environ 76 % de la surface totale des six modules nécessaires pour

atteindre la séparation alors qu'elle ne réalise que 16 % de la séparation totale accomplie par la pervaporation.

#### **V.6.4.2. Représentation de l'ensemble des résultats**

##### *V.6.4.2.a. Mise en place de limites sur les critères*

Les résultats présentés dans cette partie ont fait l'objet d'une publication dans « *Industrial & Engineering Chemistry Research* » [232].

Les exemples présentés dans le Tableau V-22 et le Tableau V-23 montrent la disparité des résultats ainsi que la dépendance aux spécifications du cahier des charges et aux performances des membranes étudiées. Les trois critères de la simulation, à savoir le gain énergétique, le taux de perte d'acide au perméat et la surface nécessaire pour réaliser la séparation sont ainsi très impactés par les paramètres de l'étude.

Il apparaît alors intéressant de définir des limites sur ces critères correspondant à une utilisation industrielle du procédé de pervaporation. Ces limites permettent de regrouper les performances de membrane en fonction de leur potentiel d'utilisation sur le cahier des charges fixé. L'ensemble de performances de membranes répondant à ces limites constitue le « cas favorable » défini dans la partie V.6.2.3.

A chaque critère est attribuée une limite. Pour la surface membranaire, la surface totale admissible est fixée à 5000 m<sup>2</sup>, valeur supérieure à la plus grosse installation construite (Béthéniville, 2200 m<sup>2</sup>) mais qui est supposée réalisable. La limite sur le taux de perte en acide est fixée à 0,5 %, ce qui permet de répondre au mieux au cahier des charges imposé. Enfin, deux limites sur l'économie d'énergie sont étudiées : 10 et 20% afin de connaître l'effet de ce paramètre sur les performances minimum de membrane présentant un intérêt.

##### *V.6.4.2.b. Gain énergétique d'au moins 20 %*

Sur la Figure V-48, le « cas favorable » permettant une économie de 20%, présentant une surface de membrane inférieure à 5000 m<sup>2</sup> et un taux de perte en acide inférieur à 0,5% est présenté pour chaque valeur de teneur en acide en sortie du procédé hybride (la surface bleue pour une teneur en acide en sortie de 99,2% et la zone orange pour une teneur de 99%). Les performances des quatre membranes testées dans la partie expérimentale sont représentées à titre informatif, en rappelant que ces dernières sont calculées sur un seul point expérimental, à la température maximum (pour chaque membrane) pour une teneur en eau à l'alimentation de 10% massique.

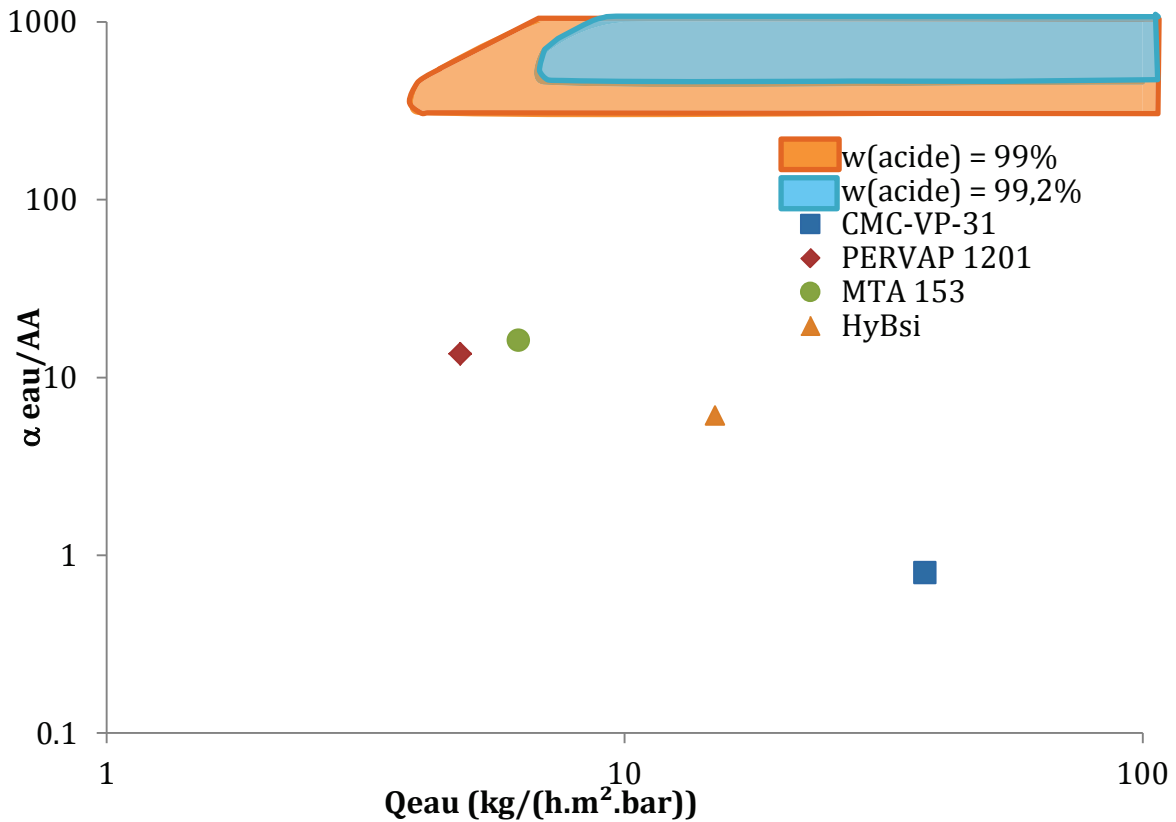


Figure V-48. Cas favorable regroupant les performances de membranes en fonction du cahier des charges / surface de membrane inférieure à 5000 m<sup>2</sup>, taux de perte inférieur à 0,5%, économie d'énergie supérieure à 20 % / T = 90 °C

La Figure V-48 montre l'importance de la composition objectif sur les cas favorables répondant aux limites fixées sur les critères. En effet, pour le cas présenté, les compositions en acide acétique supérieures à 99,2 %, à savoir 99,4 99,6 et 99,8 %, ne sont pas atteignables avec la configuration étudiée. De plus, les surfaces du cas favorable sont assez différentes pour les deux compositions réalisables. La comparaison avec les performances des membranes étudiées montre que la sélectivité des membranes testées semble être le paramètre limitant le plus leur utilisation. En effet, les perméances à l'eau sont comparables aux zones d'intérêt mais les sélectivités des membranes étudiées sont trop faibles.

#### V.6.4.2.c. Gain énergétique d'au moins 10 %

Les limites utilisées précédemment ont montré que potentiellement, le procédé de pervaporation pouvait amener une économie d'énergie d'au moins 20 % mais pas pour les spécifications imposées dans le cahier des charges. Il est intéressant de connaître l'impact des limites fixées sur les critères. Ainsi, le critère sur le gain énergétique est relâché et diminué à 10%. Sur la Figure V-49, le « cas favorable » permettant une économie d'au moins 10% et présentant une surface de membrane inférieure à 5000 m<sup>2</sup> et un taux de perte en acide inférieur à 0.5% est présenté pour chaque valeur de teneur en acide en sortie du procédé hybride (la zone orange pour une teneur de 99%,

la zone bleue pour une teneur en acide en sortie de 99,2%, la zone violette pour une teneur de 99,4% et la zone verte pour une teneur de 99,6%). Les performances des quatre membranes testées dans la partie expérimentale sont représentées à titre informatif, en rappelant que ces dernières sont calculées sur un seul point expérimental, à la température maximum (pour chaque membrane) pour une teneur en eau à l'alimentation de 10% massique.

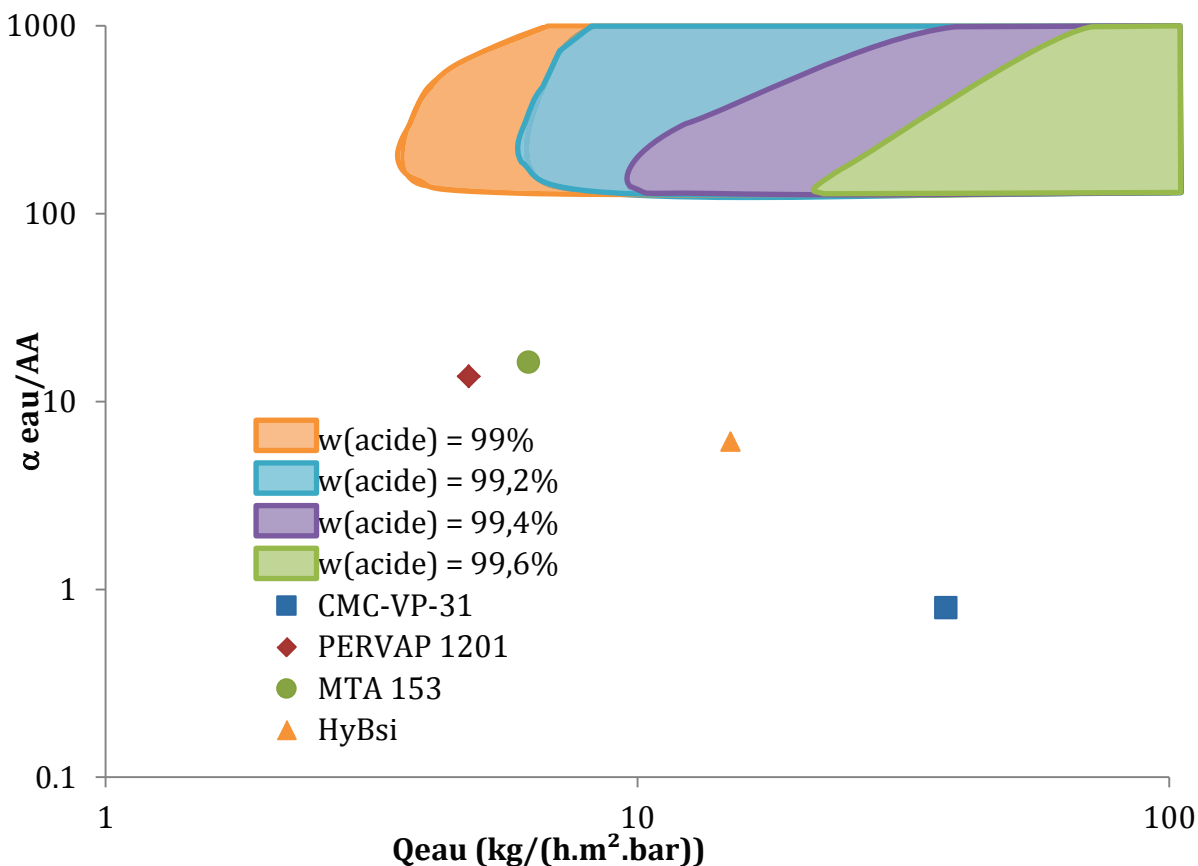


Figure V-49. Cas favorable regroupant les performances de membranes en fonction du cahier des charges / surface de membrane inférieure à 5000 m<sup>2</sup>, taux de perte inférieur à 0,5%, économie d'énergie supérieure à 10 % / T = 90 °C

La Figure V-49 montre une évolution importante des zones d'intérêt d'utilisation de la pervaporation. En effet, les surfaces sont beaucoup plus étendues que pour un gain de 20% (cf. Figure V-48). De plus, des teneurs en acide plus importantes sont atteignables. Cependant, les performances des membranes testées ne permettent pas d'être employées pour effectuer la séparation souhaitée.

## V.7. Conclusion intermédiaire

L'objet de ce chapitre était d'estimer le potentiel d'utilisation de la pervaporation pour la séparation du mélange binaire eau/acide acétique. L'étude s'est focalisée sur le choix du procédé hybride mais aussi sur la comparaison avec un procédé conventionnel. La détermination expérimentale des performances de membranes commerciales a ensuite été développée. Les résultats montrent que

les sélectivités des membranes actuellement disponibles sont assez faibles, alors que les tailles de ces deux molécules sont différentes. Van Baelen et al. [233] ont déjà fait cette remarque en notant que la déshydratation de l'acide acétique avec des membranes en PVA est comparable au comportement des mélanges eau/méthanol, concluant que la polarité de l'acide acétique ou ses groupements fonctionnels ont un effet prépondérant sur sa taille. Concernant la membrane MTA 153, les incohérences constatées sur l'effet de la température sur le flux transmembranaire d'acide acétique nécessitent d'être clarifiées, notamment sur l'influence des échantillons utilisés. Des expériences à des températures plus grandes et avec des échantillons de membrane différents pourraient être réalisées. Concernant la membrane HybSi, la diminution rapide des performances de membrane constatée semble inhabituelle. Des expériences avec d'autres composés organiques devront être réalisées afin de vérifier si le problème vient du mélange à traiter ou de l'installation (protocole ou montage expérimental). L'étude expérimentale montre que la déshydratation de l'acide acétique est encore un challenge pour les fabricants de membrane.

Dans un deuxième temps, la simulation du procédé hybride est développée. Les résultats mitigés obtenus avec les performances des membranes testées expérimentalement ont amené à proposer une méthodologie innovante de comparaison des procédés. Cette dernière permet de définir des performances minimum de membrane permettant de réaliser une séparation, tout en répondant à des limites industrielles clairement définies. Cette méthodologie est appliquée pour une configuration particulière du procédé hybride, en fixant le mode de fonctionnement du procédé de pervaporation. Néanmoins, les résultats permettent de cibler les zones où l'utilisation de la pervaporation apporte un intérêt, et de voir que les membranes actuelles présentent une perméance à l'eau tout à fait satisfaisante, mais une sélectivité trop faible pour pouvoir être utilisées à grande échelle.





## Conclusion générale et perspectives

### CONTRIBUTION DE CE TRAVAIL DE THESE

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier les possibilités et les limites d'utilisation de la pervaporation dans les procédés hybrides comprenant une étape de séparation et/ou de réaction. L'étude bibliographique, réalisée dans le premier chapitre, a mis en avant les principaux domaines d'intérêt de la pervaporation, à savoir l'amélioration de l'efficacité énergétique des procédés et le franchissement de limites thermodynamiques comme les azéotropes et les équilibres réactionnels. L'état de l'art des membranes utilisées en pervaporation a montré la diversité des matériaux disponibles : les membranes organiques, à base de polymères denses, inorganiques, à base de zéolites ou silice amorphe et hybrides, basés sur des liaisons silice/composés organiques. Cet état de l'art a aussi montré les limites actuelles des performances des membranes de pervaporation : une sélectivité réelle dégradée pour les membranes polymères par un phénomène de couplage, l'absence de membranes hydrophobes, et une résistance chimique limitée de membranes en milieu acide acétique concentré. Trois domaines d'application sont particulièrement étudiés : la déshydratation de composés organiques, la récupération de constituants organiques dans un courant aqueux et, dans une moindre mesure, la séparation de mélanges de composés organiques.

La détermination de l'intérêt de la mise en place d'un procédé hybride s'avère difficile en raison du nombre important de paramètres à prendre en compte : cahier des charges industriel, configuration du procédé couplé, paramètres de fonctionnement ou encore performances et durée de vie des membranes.

Dans le but d'apporter une réponse à ce problème complexe, une méthodologie a été mise en place au cours de ce travail de thèse. La détermination de l'intérêt économique est réalisée en comparant les performances du procédé hybride avec ceux d'un procédé conventionnel pour une séparation identique. Cet aspect est essentiel pour que le procédé hybride soit confronté à un procédé de référence pour le cas étudié. La première étape de la méthodologie comprend la définition du cahier des charges de la séparation que devront atteindre les deux procédés ainsi que l'objectif attendu de l'utilisation de la pervaporation, amélioration de l'efficacité énergétique ou franchissement de limite thermodynamique. La deuxième étape est constituée du choix du procédé conventionnel et de son

étude par simulation. La troisième étape correspond au choix de la configuration du procédé hybride et à sa simulation. Enfin, dans la dernière étape, la comparaison des deux procédés est réalisée pour répondre aux questions suivantes :

- L'utilisation de la pervaporation permet-elle d'atteindre les objectifs fixés en fonction du cahier des charges?
- Existe-t-il actuellement des membranes disponibles dont les performances permettent un gain suffisant pour concurrencer le procédé conventionnel de référence ?

Cette méthodologie a été mise en œuvre pour deux exemples d'application industrielle couvrant deux domaines distincts et ayant des objectifs différents :

- La récupération de butanol lors de sa production par fermentation avec comme objectif de dépasser les limites thermodynamiques de la réaction de fermentation
- La séparation eau/acide acétique avec comme objectif la diminution de la consommation énergétique du procédé

La méthodologie proposée nécessite la simulation du procédé de pervaporation. Des modèles, publiés dans la littérature, utilisant des approches différentes de modélisation, notamment celles de Fick et de Maxwell-Stefan, ont été présentés dans le deuxième chapitre. Ils se distinguent par le nombre de paramètres ajustables qu'ils nécessitent mais aussi par les systèmes pour lesquels ils ont été développés : nature du matériau membranaire et des constituants ainsi que domaine d'application. Il n'existe pas de modèle universel utilisable pour des systèmes divers. Pour remédier à ce problème, le modèle développé au cours de ce travail permet de choisir la loi de calcul de flux transmembranaire entre différents niveaux de complexité variable. L'avantage de ce type de modèle est son adaptabilité à une grande variété de systèmes mais aussi aux données expérimentales disponibles ou accessibles.

L'implémentation du modèle dans le logiciel Aspen Custom Modeler et son exportation vers Aspen Plus ont été décrites dans le troisième chapitre. Cette démarche est utile pour simuler les procédés hybrides comprenant une étape de pervaporation et ainsi en déterminer l'intérêt car elle permet de prendre en compte les nombreux paramètres opératoires des composés couplés : configuration, température d'alimentation, pression du perméat, mode de fonctionnement. La détermination du coût d'utilisation de la pervaporation est alors possible. Ce coût comprend à la fois des OPEX : coût de la pompe à vide et du réchauffage mais aussi des CAPEX : surface membranaire, nombre de modules.

Le chapitre IV a présenté l'étude du procédé hybride fermentation/pervaporation équipée d'une membrane hydrophobe afin de connaître l'influence de ce couplage sur la fermentation acétonobutylique. Le procédé conventionnel sélectionné est un fermenteur fonctionnant en semi-batch. Des données de la littérature sont utilisées pour calculer les performances de membranes disponibles. Cette action permet de s'affranchir d'une étude expérimentale tout en garantissant les résultats de la

modélisation du procédé de pervaporation. Les performances de deux membranes ont ainsi été déterminées à partir des données publiées. Une loi cinétique, issue de la littérature a été utilisée pour simuler l'étape de fermentation des procédés hybride et conventionnel. Les résultats de cette étude montrent un gain sur la productivité des bactéries. Cependant, ce gain doit être relativisé et comparé au coût engendré par l'utilisation de la pervaporation, notamment au niveau de sa surface membranaire.

Le chapitre V a présenté l'étude du couplage distillation/pervaporation équipée d'une membrane hydrophile afin d'améliorer l'efficacité énergétique d'un procédé de déshydratation d'acide acétique. Les performances de quatre membranes (trois organiques et une hybride) ont été caractérisées au laboratoire et ont montré des résultats très divers. Si les performances des membranes organiques produites par Celfa, Sulzer et hybride produite par CTI ne semblent pas intéressantes pour cette application, celles de la membrane produite par le HZG ont été sélectionnées pour réaliser l'étude du procédé hybride par simulation. La comparaison de ce dernier avec le procédé conventionnel, constitué d'une colonne à distiller, n'a montré aucun gain sur sa consommation énergétique pour le cahier des charges fixé. La méthodologie innovante mise en place a permis de déterminer, pour une configuration spécifique de procédé hybride, les performances minimales de membranes permettant d'atteindre un gain énergétique significatif tout en respectant les spécifications de séparation du cahier des charges. Les résultats de cette étude montrent que les sélectivités des membranes testées dans ce travail ne sont pas suffisantes pour atteindre le gain énergétique souhaité.

#### PERSPECTIVES

La modélisation du procédé proposée dans ce manuscrit s'appuie sur un outil de calcul du flux transmembranaire applicable à des systèmes divers. Cependant, cette adaptabilité implique d'une part l'utilisation du même formalisme de loi pour des natures diverses de matériaux membranaires aux mécanismes de séparation différents, et d'autre part, l'utilisation de données expérimentales afin de régresser les paramètres du modèle. Ce dernier point ne permet pas de prédire les flux transmembranaires pour un système en l'absence de données expérimentales. Une meilleure prise en compte des effets de sorption et de diffusion, notamment pour les systèmes multi constituants, pourrait être développée afin d'adapter le modèle développé à la prédiction des flux transmembranaires.

Concernant la production de butanol, il sera nécessaire de prendre en compte l'ensemble du procédé, en particulier l'étape de récupération et de purification des composés organiques, afin de compléter la comparaison des procédés, en intégrant notamment les CAPEX. Si l'utilisation de la pervaporation est avantageuse par rapport à une fermentation classique, une étude expérimentale devra être réalisée pour vérifier les performances des membranes actuelles ainsi que la loi cinétique de fermentation fixée. Une meilleure compréhension de l'inhibition de l'activité bactérienne permettrait de sélectionner les souches bactériennes, influençant la proportion des composés organiques produits, les mieux adaptées à un couplage avec le procédé de pervaporation. Il serait aussi intéressant d'étudier

des procédés hybrides basés sur un couplage fermentation/extraction ou fermentation/stripping et de comparer leur résultats à ceux obtenus avec le procédé de pervaporation. Enfin, l'application de la méthodologie innovante présentée dans le chapitre V peut être envisagée afin de déterminer les performances minimales des membranes entraînant un gain significatif par rapport au procédé de fermentation conventionnel.

Concernant la séparation eau/acide acétique, la méthodologie innovante de comparaison a permis de « cartographier » les performances des membranes apportant un gain énergétique. Ces résultats dépendent fortement des hypothèses prises lors de cette étude qui fixent notamment la configuration du procédé hybride. Il serait intéressant d'améliorer cette méthodologie en modifiant la procédure de détermination de la configuration du procédé hybride. En effet, dans l'étude réalisée, il est supposé que tous les modules fonctionnent avec le même mode de fonctionnement et les mêmes membranes. Cette hypothèse n'est pas idéale car le mode de fonctionnement et les performances des membranes ont un impact important sur le procédé de pervaporation. L'optimisation de ces deux paramètres semble ainsi un moyen d'amélioration des performances de séparation du procédé hybride. La mise en œuvre d'une telle optimisation implique la simulation d'un nombre très important de configurations différentes, ce qui nécessite l'utilisation d'outils informatiques adaptés. Il serait ainsi intéressant de développer ou d'adapter les modèles développés durant cette thèse à des logiciels dédiés à l'optimisation des procédés. Dans ce cas, les aspects de CAPEX devront être mieux pris en compte afin d'affiner l'étude par une analyse technico-économique.

Les procédés hybrides étudiés dans le cadre de ce travail proposent le couplage de la pervaporation uniquement à une étape de réaction ou de séparation. Il serait intéressant de considérer des architectures de procédés plus complexes permettant le recyclage des courants de perméat et/ou de rétentat vers des zones de procédé adaptées à leur retraitement.

## Bibliographie

- [1] T. Graham, "On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa," *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 156, pp. 399–439, 1866.
- [2] L. Kahlenberg, "On the nature of the process of osmosis and osmotic pressure with observations concerning dialysis," *J. Phys. Chem.*, 1906.
- [3] P. A. Kober, "Pervaporation, perstillation and percrystallization," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 39, no. 5, pp. 944–948, 1917.
- [4] L. Farber, "Applications of pervaporation," *Science*, vol. 82, no. 2120, 1935.
- [5] R. Binning, "Separation of Mixtures," 2.981.680, 1957.
- [6] R. C. Binning, "Separation of Azeotropic Mixtures," 2.953.502, 1960.
- [7] R. Binning, J. Jennings, and E. Martin, "Process for removing water from organic chemicals," 3.035.060, 1962.
- [8] R. J. Lee, "Separation of hydrocarbons by permeation membrane," 2.947.687, 1960.
- [9] R. J. Lee, "Permeation Process Using Irradiated Polyethylene Membrane," 2.984.623, 1961.
- [10] P. Aptel, N. Challard, J. Cuny, and J. Neel, "Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures," *J. Membr. Sci.*, vol. 1, pp. 271–287, 1976.
- [11] J. Néel, P. Aptel, and R. Clément, "Basic aspects of pervaporation," *Desalination*, vol. 53, pp. 297–326, 1985.
- [12] J. Néel, Q. T. Nguyen, R. Clement, and L. Le Blanc, "Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 43–62, 1983.
- [13] G. F. Tusel and H. E. A. Brüsckke, "Use of pervaporation systems in the chemical industry," *Desalination*, vol. 53, no. 1, pp. 327–338, 1985.
- [14] R. Clément, A. Jonquières, and P. Lochon, "Etat de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur," Rapport ADEME 99-74-101, 1999.
- [15] C. S. Slater and P. J. Hickey, "Pervaporation R&D: A Chronological and Geographic Perspective," in *The Proceedings of the Fourth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Lauderdale, 1990.
- [16] S. Kitao and M. Asaeda, "Separation of Organic Acid/Water Mixtures by Thin Porous Silica Membrane," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 23, no. 3, pp. 367–370, 1990.
- [17] H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K.-I. Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 14, no. 3, pp. 206–208, 1995.
- [18] G. Miquel, "Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé," Rapport du Sénat 261, 2004.
- [19] J. L. Rapin, "The Béthéniville pervaporation unit: the first large-scale productive plant for the dehydration of ethanol," in *The Proceedings of the Third International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry*, Nancy, France, 1988, pp. 364–377.
- [20] I. Prevost, E. Maucci, C. Chau, J. P. Ballaguet, and A. Forestière, "Mise en oeuvre des nouvelles membranes de pervaporation pour la production d'éthers-carburant," Lyon, 2000, vol. 14, pp. 155–161.
- [21] L. M. Vane, "A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, no. 6, pp. 603–629, 2005.

- [22] M. T. Del Pozo Gomez, J.-U. Repke, D. Kim, D. R. Yang, and G. Wozny, "Reduction of Energy Consumption in the Process Industry Using a Heat-Integrated Hybrid Distillation Pervaporation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 9, pp. 4484–4494, 2009.
- [23] J. Fontalvo, P. Cuellar, J. M. K. Timmer, M. A. G. Vorstman, J. G. Wijers, and J. T. F. Keurentjes, "Comparing Pervaporation and Vapor Permeation Hybrid Distillation Processes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 14, pp. 5259–5266, 2005.
- [24] J. Néel, *Pervaporation*, Tec & Doc Lavoisier. 1997.
- [25] R. Clément and A. Jonquière, "Pervaporation," *Tech. Ing.*, 2001.
- [26] J. Vidal, *Thermodynamique - Application au Génie Chimique et à l'Industrie Pétrolière*, Editions Technip. 1997.
- [27] B. Bolto, M. Hoang, and Z. Xie, "A review of water recovery by vapour permeation through membranes," *Water Res.*, vol. 46, no. 2, pp. 259–266, 2012.
- [28] B. Bolto, M. Hoang, and Z. Xie, "A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 50, no. 3, pp. 227–235, 2011.
- [29] S. I. Semenova, H. Ohya, and K. Soontarapa, "Hydrophilic membranes for pervaporation: an analytical review," *Desalination*, vol. 110, no. 3, pp. 251–286, 1997.
- [30] P. D. Chapman, T. Oliveira, A. G. Livingston, and K. Li, "Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 318, no. 1–2, pp. 5–37, 2008.
- [31] X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 1048–1066, 1997.
- [32] S. Khoonsap and S. Amnuaypanich, "Mixed matrix membranes prepared from poly (vinyl alcohol)(PVA) incorporated with zeolite 4A-graft-poly (2-hydroxyethyl methacrylate)(zeolite-g-PHEMA) for the pervaporation dehydration of water-acetone mixtures," *J. Membr. Sci.*, vol. 364, no. 1–2, pp. 182–189, 2010.
- [33] A. M. Urtiaga, C. Casado, C. Aragoza, and I. Ortiz, "Dehydration of industrial ketonic effluents by pervaporation. Comparative behavior of ceramic and polymeric membranes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 14, pp. 3473–3491, 2003.
- [34] I. Ortiz, A. Urtiaga, R. Ibáñez, P. Gómez, and D. Gorri, "Laboratory- and pilot plant-scale study on the dehydration of cyclohexane by pervaporation," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 81, no. 1, pp. 48–57, 2006.
- [35] S. C. Huang, I. J. Ball, and R. B. Kaner, "Polyaniline membranes for pervaporation of carboxylic acids and water," *Macromolecules*, vol. 31, no. 16, pp. 5456–5464, 1998.
- [36] H. O. E. Karlsson and G. Trägårdh, "Pervaporation of dilute organic-waters mixtures. A literature review on modelling studies and applications to aroma compound recovery," *J. Membr. Sci.*, vol. 76, no. 2–3, pp. 121–146, 1993.
- [37] L. M. Vane, "Separation technologies for the recovery and dehydration of alcohols from fermentation broths," *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 2, no. 6, pp. 553–588, 2008.
- [38] P. Wei, L.-H. Cheng, L. Zhang, X.-H. Xu, H. Chen, and C. Gao, "A review of membrane technology for bioethanol production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 30, pp. 388–400, 2014.
- [39] F. Lipnizki, J. Olsson, and G. Trägårdh, "Scale-up of pervaporation for the recovery of natural aroma compounds in the food industry. Part 1: simulation and performance," *J. Food Eng.*, vol. 54, no. 3, pp. 183–195, 2002.
- [40] C. Brazinha, D. S. Barbosa, and J. G. Crespo, "Sustainable recovery of pure natural vanillin from fermentation media in a single pervaporation step," *Green Chem.*, vol. 13, no. 8, p. 2197, 2011.
- [41] R. Clément, Z. Bendjama, Q. T. Nguyen, and J. Néel, "Extraction of organics from aqueous solutions by pervaporation. A novel method for membrane characterization and process design in ethyl acetate separation," *J. Membr. Sci.*, vol. 66, no. 2, pp. 193–203, 1992.
- [42] K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, First edition. Elsevier Advanced Technology, 1997.
- [43] S. Touchal, D. Roizard, and L. Perrin, "Pervaporation properties of polypyrrolidinone-based membranes for EtOH/ETBE mixtures separation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 99, no. 6, pp. 3622–3630, 2006.

- [44] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation--a review," *J. Membr. Sci.*, vol. 241, no. 1, pp. 1–21, 2004.
- [45] J. P. Garcia Villaluenga and A. Tabe-Mohammadi, "A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by pervaporation processes," *J. Membr. Sci.*, vol. 169, no. 2, pp. 159–174, 2000.
- [46] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, and B. Chrétien, "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries," *J. Membr. Sci.*, vol. 206, no. 1–2, pp. 87–117, 2002.
- [47] Y. M. Lee, D. Bourgeois, and G. Belfort, "Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 44, no. 2–3, pp. 161–181, 1989.
- [48] G. Tusel and A. Ballweg, "Method and apparatus for dehydrating mixtures of organic liquids and water," 4,405,409, 1983.
- [49] Y. Huang, R. W. Baker, and J. G. Wijmans, "Perfluoro-coated Hydrophilic Membranes with Improved Selectivity," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, no. 3, pp. 1141–1149, 2013.
- [50] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, Second edition. Wiley, 2004.
- [51] J. Schwinge, P. R. Neal, D. E. Wiley, D. F. Fletcher, and A. G. Fane, "Spiral wound modules and spacers," *J. Membr. Sci.*, vol. 242, no. 1–2, pp. 129–153, 2004.
- [52] J. Liu, Z. Xu, X. Li, Y. Zhang, Y. Zhou, Z. Wang, and X. Wang, "An improved process to prepare high separation performance PA/PVDF hollow fiber composite nanofiltration membranes," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 58, no. 1, pp. 53–60, 2007.
- [53] C. Makhloufi, "Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO<sub>2</sub> en postcombustion par l'ammoniac à l'aide de contacteurs membranaires: du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption," Université de Lorraine, 2013.
- [54] D. R. Paul, "The solution-diffusion model for membrane swollen," *Sep. Purif. Methods*, vol. 5, no. 1, pp. 33–50, 1976.
- [55] R. W. Baker, J. G. Wijmans, A. L. Athayde, R. Daniels, J. H. Ly, and M. Le, "The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 137, no. 1–2, pp. 159–172, 1997.
- [56] E. Drioli, S. Zhang, and A. Basile, "On the coupling effect in pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 81, no. 1–2, pp. 43–55, 1993.
- [57] C. J. Orme and F. F. Stewart, "Pervaporation of water from aqueous sulfuric acid at elevated temperatures using Nafion® membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 326, no. 2, pp. 507–513, 2009.
- [58] H. T. Truong, "Intégration de la pervaporation dans un procédé d'estérification en vue de la réduction des coûts énergétiques," Université de Lorraine, France, 2013.
- [59] H. L. Castricum, A. Sah, R. Kreiter, D. H. A. Blank, J. F. Vente, and J. E. ten Elshof, "Hybrid ceramic nanosieves: stabilizing nanopores with organic links," *Chem. Commun.*, no. 9, p. 1103, 2008.
- [60] Y. Cui, H. Kita, and K.-I. Okamoto, "Zeolite T membrane: preparation, characterization, pervaporation of water/organic liquid mixtures and acid stability," *J. Membr. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 17–27, 2004.
- [61] R. Zhou, Q. Zhang, J. Shao, Z. Wang, X. Chen, and H. Kita, "Optimization of NaY zeolite membrane preparation for the separation of methanol/methyl methacrylate mixtures," *Desalination*, vol. 291, pp. 41–47, 2012.
- [62] X. Lin, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Preparation of mordenite membranes on  $\alpha$ -alumina tubular supports for pervaporation of water-isopropyl alcohol mixtures," *Chem. Commun.*, no. 11, pp. 957–958, 2000.
- [63] Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 117, no. 1, pp. 163–174, 1996.
- [64] T. C. Bowen, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 1–33, 2004.
- [65] S. Sommer and T. Melin, "Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 10, pp. 1138–1156, 2005.
- [66] D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, and D. Bhattacharyya, "Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA

- membranes: mechanisms and experimental results,” *J. Membr. Sci.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 185–205, 2000.
- [67] S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Separation of 1,3-propanediol from aqueous solutions using pervaporation through an X-type zeolite membrane,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1952–1959, 2001.
- [68] H. M. van Veen, Y. C. van Delft, C. W. R. Engelen, and P. P. A. C. Pex, “Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 22–23, pp. 361–366, 2001.
- [69] R. W. van Gemert and F. Petrus Cuperus, “Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation,” *J. Membr. Sci.*, vol. 105, no. 3, pp. 287–291, 1995.
- [70] M. Pera-Titus, J. Llorens, J. Tejero, and F. Cunill, “Description of the pervaporation dehydration performance of A-type zeolite membranes: A modeling approach based on the Maxwell-Stefan theory,” *Catal. Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 73–84, 2006.
- [71] H. Tan, Y. Wu, and T. Li, “Pervaporation of n-butanol aqueous solution through ZSM-5-PEBA composite membranes,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, no. 1, pp. 105–112, 2012.
- [72] G. G. Paradis, D. P. Shanahan, R. Kreiter, H. M. van Veen, H. L. Castricum, A. Nijmeijer, and J. F. Vente, “From hydrophilic to hydrophobic HybSi® membranes: A change of affinity and applicability,” *J. Membr. Sci.*, vol. 428, pp. 157–162, 2013.
- [73] M. Matsumura, H. Kataoka, M. Sueki, and K. Araki, “Energy saving effect of pervaporation using oleyl alcohol liquid membrane in butanol purification,” *Bioprocess Eng.*, vol. 3, no. 2, pp. 93–100, 1988.
- [74] Y. Qin, J. P. Sheth, and K. K. Sirkar, “Pervaporation membranes that are highly selective for acetic acid over water,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 42, no. 3, pp. 582–595, 2003.
- [75] H. R. Cascon and S. K. Choudhari, “1-Butanol pervaporation performance and intrinsic stability of phosphonium and ammonium ionic liquid-based supported liquid membranes,” *J. Membr. Sci.*, vol. 429, pp. 214–224, 2013.
- [76] F. Xiangli, Y. Chen, W. Jin, and N. Xu, “Polydimethylsiloxane (PDMS)/Ceramic Composite Membrane with High Flux for Pervaporation of Ethanol–Water Mixtures,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, no. 7, pp. 2224–2230, 2007.
- [77] Y. Chen, F. Xiangli, W. Jin, and N. Xu, “Organic–inorganic composite pervaporation membranes prepared by self-assembly of polyelectrolyte multilayers on macroporous ceramic supports,” *J. Membr. Sci.*, vol. 302, no. 1–2, pp. 78–86, 2007.
- [78] D. Roizard and E. Favre, “Trends in design and preparation of polymeric membranes for pervaporation,” in *Advanced materials for membrane preparation*, Bentham Science Publishers, 2012, pp. 154–182.
- [79] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, and M. Popall, “Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, p. 3559, 2005.
- [80] R. Psaume, P. Aptel, Y. Aurelle, J. C. Mora, and J. L. Bersillon, “Pervaporation: importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water,” *J. Membr. Sci.*, vol. 36, pp. 373–384, 1988.
- [81] E. Favre, “Temperature polarization in pervaporation,” *Desalination*, vol. 154, no. 2, pp. 129–138, 2003.
- [82] R. W. Baker, J. G. Wijmans, and Y. Huang, “Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data,” *J. Membr. Sci.*, vol. 348, no. 1–2, pp. 346–352, 2010.
- [83] F. Lipnizki and R. W. Field, “Pervaporation-based hybrid processes in treating phenolic wastewater: Technical aspects and cost engineering,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 36, no. 15, pp. 3311–3335, 2001.
- [84] S. Sommer and T. Melin, “Design and Optimization of Hybrid Separation Processes for the Dehydration of 2-Propanol and Other Organics,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 43, no. 17, pp. 5248–5259, 2004.
- [85] J. Gmehling, etc, J. Menke, K. Fischer, and J. Krafczyk, *Azeotropic Data*. Weinheim; New York: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1994.



- [86] U. Sander and P. Soukup, "Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration," *J. Membr. Sci.*, vol. 36, pp. 463–475, 1988.
- [87] H. Brüschke, "Industrial application of membrane separation processes," *Pure Appl. Chem.*, vol. 67, no. 6, pp. 993–1002, 1995.
- [88] A. P. Rathod, K. L. Wasewar, and S. S. Sonawane, "Intensification of Esterification Reaction of Lactic Acid with Iso-propanol using Pervaporation Reactor," *Procedia Eng.*, vol. 51, pp. 456–460, 2013.
- [89] M. S. Chen, R. M. Eng, J. L. Glazer, and C. G. Wensley, "Pervaporation process for separating alcohols from ethers," 4,774,365, 1988.
- [90] X. Joulia, *Simulateurs de procédés*. Ed. Techniques Ingénieur, 2008.
- [91] X.-M. Truong-Meyer, *Modelisation en Genie des Procedes*. Ed. Techniques Ingénieur, 2009.
- [92] F. Lipnizki and G. Trägårdh, "Modelling of pervaporation: Models to analyze and predict the mass transport in pervaporation," *Sep. Purif. Methods*, vol. 30, no. 1, pp. 49–125, 2001.
- [93] J. G. Wijmans and R. W. Baker, "The solution-diffusion model: A review," *J. Membr. Sci.*, vol. 107, no. 1–2, pp. 1–21, 1995.
- [94] G. Mauviel, "Transport multi-composants dans les polymères: Séparation hydrocarbures/hydrogène par membrane à sélectivité inverse," Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2003.
- [95] C. H. Lee, "Theory of Reverse Osmosis and Some Other Membrane Permeation Operations," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 19, pp. 83–95, 1975.
- [96] F. Lipnizki, S. Hausmanns, P.-K. Ten, R. W. Field, and G. Laufenberg, "Organophilic pervaporation: prospects and performance," *Chem. Eng. J.*, vol. 73, no. 2, pp. 113–129, Mai 1999.
- [97] T. M. Aminabhavi, B. Vijaya Kumar Naidu, and S. Sridhar, "Computer simulation and comparative study on the pervaporation separation characteristics of sodium alginate and its blend membranes with poly(vinyl alcohol) to separate aqueous mixtures of 1,4-dioxane or tetrahydrofuran," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 4, pp. 1827–1840, 2004.
- [98] X. Feng and R. Y. Huang, "Estimation of activation energy for permeation in pervaporation processes," *J. Membr. Sci.*, vol. 118, no. 1, pp. 127–131, 1996.
- [99] W. F. Guo, T.-S. Chung, and T. Matsuura, "Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solutions: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity," *J. Membr. Sci.*, vol. 245, no. 1–2, pp. 199–210, 2004.
- [100] R. A. Davis, "Simple gas permeation and pervaporation membrane unit operation models for process simulators," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 25, no. 7, pp. 717–722, 2002.
- [101] P. Schiffmann and J.-U. Repke, "Design of pervaporation modules based on computational process modelling," in *Computer Aided Chemical Engineering*, vol. Volume 29, M. C. G. and A. C. K. E.N. Pistikopoulos, Ed. Elsevier, 2011, pp. 397–401.
- [102] M. T. Sanz and J. Gmehling, "Study of the Dehydration of Isopropanol by a Pervaporation-Based Hybrid Process," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 29, no. 4, pp. 473–480, 2006.
- [103] W. R. Berendsen, P. Radmer, and M. Reuss, "Pervaporative separation of ethanol from an alcohol-ester quaternary mixture," *J. Membr. Sci.*, vol. 280, no. 1–2, pp. 684–692, 2006.
- [104] B. González González and I. Ortiz Uribe, "Mathematical Modeling of the Pervaporative Separation of Methanol–Methylterbutyl Ether Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 7, pp. 1720–1731, 2001.
- [105] R. B. Long, "Liquid permeation through plastic films," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 4, no. 4, pp. 445–451, 1965.
- [106] I. Ortiz, D. Gorri, C. Casado, and A. Urtiaga, "Modelling of the pervaporative flux through hydrophilic membranes," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 80, no. 4, pp. 397–405, 2005.
- [107] P. Schaetzel, C. Vauclair, G. Luo, and Q. T. Nguyen, "The solution–diffusion model: order of magnitude calculation of coupling between the fluxes in pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 191, no. 1, pp. 103–108, 2001.
- [108] F. W. Greenlaw, R. A. Shelden, and E. V. Thompson, "Dependence of diffusive permeation rates on upstream and downstream pressures : II. Two component permeant," *J. Membr. Sci.*, vol. 2, pp. 333–348, 1977.

- [109] M. H. V. Mulder and C. A. Smolders, "On the mechanism of separation of ethanol/water mixtures by pervaporation I. Calculations of concentration profiles," *J. Membr. Sci.*, vol. 17, no. 3, pp. 289–307, 1984.
- [110] D. Gorri, A. Urriaga, and I. Ortiz, "Pervaporative recovery of acetic acid from an acetylation industrial effluent using commercial membranes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, no. 4, pp. 977–985, 2005.
- [111] M. T. Sanz and J. Gmehling, "Esterification of acetic acid with isopropanol coupled with pervaporation:: Part I: Kinetics and pervaporation studies," *Chem. Eng. J.*, vol. 123, no. 1–2, pp. 1–8, 2006.
- [112] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallieres, D. Roizard, and E. Favre, "Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model," *J. Membr. Sci.*, vol. 266, no. 1–2, pp. 62–67, 2005.
- [113] G. Mauviel, C. Vallieres, and E. Favre, "Design of dense membrane separation units: Computational inconsistencies for variable permeability conditions," *Chem. Eng. Process.*, vol. 45, no. 4, pp. 323–328, 2006.
- [114] J. G. A. Bitter, *Transport Mechanisms in Membrane Separation Processes*. Plenum Press, 1991.
- [115] R. Krishna and J. A. Wesselingh, "The Maxwell-Stefan approach to mass transfer," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 52, no. 6, pp. 861–911, 1997.
- [116] X. Ni, X. Sun, D. Ceng, and F. Hua, "Coupled diffusion of water and ethanol in a polyimide membrane," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 41, no. 8, pp. 1440–1447, 2001.
- [117] A. Heintz and W. Stephan, "A generalized solution--diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer," *J. Membr. Sci.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 153–169, 1994.
- [118] A. Heintz and W. Stephan, "A generalized solution--diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model," *J. Membr. Sci.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 143–151, 1994.
- [119] O. Kedem, "The role of coupling in pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 47, no. 3, pp. 277–284, 1989.
- [120] C. Molina, A. Steinchen, G. Charbit, and F. Charbit, "Model for pervaporation: application to ethanolic solutions of aroma," *J. Membr. Sci.*, vol. 132, no. 1, pp. 119–129, 1997.
- [121] A. M. Simon, P. Doran, and R. Paterson, "Assessment of diffusion coupling effects in membrane separation. Part I. Network thermodynamics modelling," *J. Membr. Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 231–246, 1996.
- [122] H. H. Nijhuis, "Removal of trace organics from water by pervaporation: a technical and economic analysis," University of Twente, Netherlands, 1990.
- [123] M. G. Liu, J. M. Dickson, and P. Cote, "Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment Part I: Extended resistance-in-series model," *J. Membr. Sci.*, vol. 111, no. 2, pp. 227–241, 1996.
- [124] R. Jiraratananon, A. Chanachai, and R. Y. M. Huang, "Pervaporation dehydration of ethanol–water mixtures with chitosan/hydroxyethylcellulose (CS/HEC) composite membranes: II. Analysis of mass transport," *J. Membr. Sci.*, vol. 199, no. 1–2, pp. 211–222, 2002.
- [125] D. Hofmann, L. Fritz, and D. Paul, "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 144, no. 1–2, pp. 145–159, 1998.
- [126] K.-S. Chang, Y.-C. Chung, T.-H. Yang, S. J. Lue, K.-L. Tung, and Y.-F. Lin, "Free volume and alcohol transport properties of PDMS membranes: Insights of nano-structure and interfacial affinity from molecular modeling," *J. Membr. Sci.*, vol. 417–418, pp. 119–130, 2012.
- [127] Y.-H. Huang, Q.-F. An, T. Liu, W.-S. Hung, C.-L. Li, S.-H. Huang, C.-C. Hu, K.-R. Lee, and J.-Y. Lai, "Molecular dynamics simulation and positron annihilation lifetime spectroscopy: Pervaporation dehydration process using polyelectrolyte complex membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 451, pp. 67–73, 2014.
- [128] Z. Sztikai, Z. Lelkes, E. Rev, and Z. Fonyo, "Optimization of hybrid ethanol dehydration systems," *Chem. Eng. Process.*, vol. 41, no. 7, pp. 631–646, 2002.

- [129] J.-H. Chang, J.-K. Yoo, S.-H. Ahn, K.-H. Lee, and S.-M. Ko, "Simulation of pervaporation process for ethanol dehydration by using pilot test results," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 15, no. 1, pp. 28–36, 1998.
- [130] U. Hömmerich and R. Rautenbach, "Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE," *J. Membr. Sci.*, vol. 146, no. 1, pp. 53–64, 1998.
- [131] Q. Liu, Z. Zhang, and H. Chen, "Study on the coupling of esterification with pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 182, no. 1–2, pp. 173–181, 2001.
- [132] B. Bettens, J. Degreève, B. Van der Bruggen, and C. Vandecasteele, "Transport of Binary Mixtures in Pervaporation through a Microporous Silica Membrane: Shortcomings of Fickian Models," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 1, pp. 1–23, 2007.
- [133] A. Verhoef, J. Degreève, B. Huybrechs, H. van Veen, P. Pex, and B. Van der Bruggen, "Simulation of a hybrid pervaporation-distillation process," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 6, pp. 1143–1154, 2008.
- [134] J. E. ten Elshof, C. R. Abadal, J. Sekulić, S. R. Chowdhury, and D. H. A. Blank, "Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 65, no. 2–3, pp. 197–208, 2003.
- [135] K. Sato, K. Sugimoto, T. Kyotani, N. Shimotsuma, and T. Kurata, "Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis: Preparation, membrane microstructure and pervaporation performance," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 160, no. 0, pp. 85–96, 2012.
- [136] S. Sommer and T. Melin, "Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapor permeation with inorganic membranes. Part 2: Purely organic systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 16, pp. 4525–4533, 2005.
- [137] A. W. Verkerk, P. van Male, M. A. G. Vorstman, and J. T. F. Keurentjes, "Description of dehydration performance of amorphous silica pervaporation membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 193, no. 2, pp. 227–238, 2001.
- [138] M. Pera-Titus, J. Llorens, J. Tejero, and F. Cunill, "Description of the pervaporation dehydration performance of A-type zeolite membranes: A modeling approach based on the Maxwell-Stefan theory," *Catal. Today*, vol. 118, no. 1–2, pp. 73–84, 2006.
- [139] P. Kreis and A. Gorak, "Process Analysis of Hybrid Separation Processes Combination of Distillation and Pervaporation," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. 7, pp. 595–600, 2006.
- [140] R. E. Kirk, D. F. Othmer, J. I. Kroschwitz, and M. Howe-Grant, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition., vol. 1. Wiley-Interscience, 1991.
- [141] I. Agirre, M. B. Güemez, A. Motelica, H. M. van Veen, J. F. Vente, and P. L. Arias, "The conceptual design of a continuous pervaporation membrane reactor for the production of 1,1-diethoxy butane," *AIChE J.*, vol. 58, no. 6, pp. 1862–1868, 2012.
- [142] J. Bausa and W. Marquardt, "Shortcut Design Methods for Hybrid Membrane/Distillation Processes for the Separation of Nonideal Multicomponent Mixtures," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 6, pp. 1658–1672, 2000.
- [143] B. Belaïssaoui, D. Willson, and E. Favre, "Membrane gas separations and post-combustion carbon dioxide capture: Parametric sensitivity and process integration strategies," *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 122–132, 2012.
- [144] F. T. de Bruijn, L. Sun, Ž. Olujić, P. J. Jansens, and F. Kapteijn, "Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 223, no. 1–2, pp. 141–156, 2003.
- [145] "Perspective d'avenir pour la biotechnologie industrielle," OECD, 2011.
- [146] D. Ballerini and N. Alazard-Toux, *Les biocarburants: état des lieux, perspectives et enjeux du développement*. Paris: Éditions Technip, 2006.
- [147] P. Dürre, "Fermentative production of butanol — the academic perspective," *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 22, no. 3, pp. 331–336, 2011.
- [148] A. Ranjan and V. S. Moholkar, "Biobutanol: science, engineering, and economics," *Int. J. Energy Res.*, vol. 36, no. 3, pp. 277–323, 2012.
- [149] B. G. Harvey and H. A. Meylemans, "The role of butanol in the development of sustainable fuel technologies," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, no. 1, pp. 2–9, 2011.

- [150] H. De Cherisey and H. Bewa, "Panorama et Potentiel de Développement des Bioraffineries," ADEME, 1001C0005, 2010.
- [151] C. Xue, X.-Q. Zhao, C.-G. Liu, L.-J. Chen, and F.-W. Bai, "Prospective and development of butanol as an advanced biofuel," *Biotechnol. Adv.*, vol. 31, no. 8, pp. 1575–1584, 2013.
- [152] V. García, J. Pääkkilä, H. Ojamo, E. Muurinen, and R. L. Keiski, "Challenges in biobutanol production: How to improve the efficiency?," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 2, pp. 964–980, 2011.
- [153] T. C. Ezeji, N. Qureshi, and H. P. Blaschek, "Butanol fermentation research: upstream and downstream manipulations," *Chem. Rec.*, vol. 4, no. 5, pp. 305–314, 2004.
- [154] Y. Ni and Z. Sun, "Recent progress on industrial fermentative production of acetone–butanol–ethanol by *Clostridium acetobutylicum* in China," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 83, no. 3, pp. 415–423, 2009.
- [155] A. Oudshoorn, L. A. M. van der Wielen, and A. J. J. Straathof, "Assessment of Options for Selective 1-Butanol Recovery from Aqueous Solution," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 48, no. 15, pp. 7325–7336, 2009.
- [156] N. Qureshi, M. . Meagher, and R. . Hutkins, "Recovery of butanol from model solutions and fermentation broth using a silicalite/silicone membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 158, no. 1–2, pp. 115–125, 1999.
- [157] A. Friedl, N. Qureshi, and I. S. Maddox, "Continuous acetone-butanol-ethanol (ABE) fermentation using immobilized cells of *Clostridium acetobutylicum* in a packed bed reactor and integration with product removal by pervaporation," *Biotechnol. Bioeng.*, vol. 38, no. 5, pp. 518–527, 1991.
- [158] F. Liu, L. Liu, and X. Feng, "Separation of acetone–butanol–ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 42, no. 3, pp. 273–282, 2005.
- [159] R. Mayank, A. Ranjan, and V. S. Moholkar, "Mathematical models of ABE fermentation: review and analysis," *Crit. Rev. Biotechnol.*, vol. 33, no. 4, pp. 419–447, 2013.
- [160] A. Mulchandani and B. Volesky, "Modelling of the acetone-butanol fermentation with cell retention," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 64, no. 4, pp. 625–631, 1986.
- [161] J. Monod, "The Growth Of Bacterial Cultures," *Sel. Pap. Mol. Biol. Jacques Monod*, p. 68, 1949.
- [162] R. Luedeking and E. L. Piret, "A kinetic study of the lactic acid fermentation. Batch process at controlled pH," *J. Biochem. Microbiol. Technol. Eng.*, vol. 1, no. 4, pp. 393–412, 1959.
- [163] S.-Y. Li, R. Srivastava, and R. S. Parnas, "Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 363, no. 1–2, pp. 287–294, 2010.
- [164] J. Huang and M. M. Meagher, "Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-filled silicone composite membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 192, no. 1–2, pp. 231–242, 2001.
- [165] E. A. Fouad and X. Feng, "Use of pervaporation to separate butanol from dilute aqueous solutions: Effects of operating conditions and concentration polarization," *J. Membr. Sci.*, vol. 323, no. 2, pp. 428–435, 2008.
- [166] E. A. Fouad and X. Feng, "Pervaporative separation of n-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly (dimethyl siloxane) membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 339, no. 1, pp. 120–125, 2009.
- [167] J. Niemistö, W. Kujawski, and R. L. Keiski, "Pervaporation performance of composite poly(dimethyl siloxane) membrane for butanol recovery from model solutions," *J. Membr. Sci.*, vol. 434, pp. 55–64, 2013.
- [168] A. Jonquière and A. Fane, "Filled and unfilled composite GFT PDMS membranes for the recovery of butanols from dilute aqueous solutions: influence of alcohol polarity," *J. Membr. Sci.*, vol. 125, no. 2, pp. 245–255, 1997.
- [169] A. G. Fadeev, Y. A. Selinskaya, S. S. Kelley, M. M. Meagher, E. G. Litvinova, V. S. Khotimsky, and V. V. Volkov, "Extraction of butanol from aqueous solutions by pervaporation through poly (1-trimethylsilyl-1-propyne)," *J. Membr. Sci.*, vol. 186, no. 2, pp. 205–217, 2001.

- [170] D. L. Vrana, M. M. Meagher, R. W. Hutkins, and B. Duffield, "Pervaporation of Model Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Product Solutions Using Polytetrafluoroethylene Membranes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 13–14, pp. 2167–2178, 1993.
- [171] K. W. Bøddeker, G. Bengtson, and E. Bode, "Pervaporation of low volatility aromatics from water," *J. Membr. Sci.*, vol. 53, no. 1–2, pp. 143–158, 1990.
- [172] W. Van Hecke, P. Vandezande, S. Claes, S. Vangeel, H. Beckers, L. Diels, and H. De Wever, "Integrated bioprocess for long-term continuous cultivation of *Clostridium acetobutylicum* coupled to pervaporation with PDMS composite membranes," *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 368–377, 2012.
- [173] W. Van Hecke, T. Hofmann, and H. De Wever, "Pervaporative recovery of ABE during continuous cultivation: Enhancement of performance," *Bioresour. Technol.*, vol. 129, no. 0, pp. 421–429, 2013.
- [174] F. Xiangli, W. Wei, Y. Chen, W. Jin, and N. Xu, "Optimization of preparation conditions for polydimethylsiloxane (PDMS)/ceramic composite pervaporation membranes using response surface methodology," *J. Membr. Sci.*, vol. 311, no. 1–2, pp. 23–33, 2008.
- [175] G. Liu, D. Hou, W. Wei, F. Xiangli, and W. Jin, "Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 40–44, 2011.
- [176] G. Liu, W. Wei, H. Wu, X. Dong, M. Jiang, and W. Jin, "Pervaporation performance of PDMS/ceramic composite membrane in acetone butanol ethanol (ABE) fermentation–PV coupled process," *J. Membr. Sci.*, vol. 373, no. 1–2, pp. 121–129, 2011.
- [177] Z. Dong, G. Liu, S. Liu, Z. Liu, and W. Jin, "High performance ceramic hollow fiber supported PDMS composite pervaporation membrane for bio-butanol recovery," *J. Membr. Sci.*, vol. 450, pp. 38–47, 2014.
- [178] H. Cheung, R. S. Tanke, and G. P. Torrence, *Acetic acid*, Wiley-VCH, 2005.
- [179] F. Jin, Z. Zhou, A. Kishita, and H. Enomoto, "Hydrothermal conversion of biomass into acetic acid," *J. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 5, pp. 1495–1500, 2006.
- [180] R. D. Schwartz and J. Keller, "United States Patent: 4371619 - Acetic acid by fermentation," 4371619, 1983.
- [181] J. Gmehling and U. Onken, *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Dechema, 1998.
- [182] D. S. Abrams and J. M. Prausnitz, "Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems," *AIChE J.*, vol. 21, no. 1, pp. 116–128, 1975.
- [183] G. M. Wilson, "Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 86, no. 2, pp. 127–130, 1964.
- [184] H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures," *AIChE J.*, vol. 14, no. 1, pp. 135–144, 1968.
- [185] E. Bich, A.-K. Neumann, and E. Vogel, "Dimerization in acetic acid vapor and evaluation of  $p\rho T$  measurements with an equation of state for a reactive fluid," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 125, no. 1–2, pp. 67–78, 1996.
- [186] W.-L. Chen, C.-C. Hsu, and S.-T. Lin, "Prediction of phase behaviors of acetic acid containing fluids," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 353, pp. 61–68, 2013.
- [187] J. George Hayden and J. P. O'Connell, "A generalized method for predicting second virial coefficients," *Ind Eng Chem Process Dev*, vol. 14, no. 3, pp. 209–216, 1975.
- [188] T. M. Aminabhavi and U. S. Toti, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures using polymeric membranes," *Des. Monomers Polym.*, vol. 6, no. 3, pp. 211–236, 2003.
- [189] T. Q. Nguyen, A. Essamri, R. Clément, and J. Néel, "Synthesis of membranes for the dehydration of water-acetic acid mixtures by pervaporation, 1. Polymer material selection," *Makromol. Chem.*, vol. 188, no. 8, pp. 1973–1984, 1987.
- [190] N. Durmaz-Hilmioglu, A. E. Yildirim, A. S. Sakaoglu, and S. Tulbentci, "Acetic acid dehydration by pervaporation," *Chem. Eng. Process.*, vol. 40, no. 3, pp. 263–267, 2001.
- [191] C. K. Yeom and K. H. Lee, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly (vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde," *J. Membr. Sci.*, vol. 109, no. 2, pp. 257–265, 1996.

- [192] T. M. Aminabhavi and H. G. Naik, "Synthesis of graft copolymeric membranes of poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide for the pervaporation separation of water/acetic acid mixtures," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 2, pp. 244–258, 2002.
- [193] N. Işiklan and O. Şanlı, "Separation characteristics of acetic acid-water mixtures by pervaporation using poly(vinyl alcohol) membranes modified with malic acid," *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 44, no. 9, pp. 1019–1027, 2005.
- [194] R. Y. M. Huang and J. W. Rhim, "Modification of poly(vinyl alcohol) using maleic acid and its application to the separation of acetic acid-water mixtures by the pervaporation technique," *Polym. Int.*, vol. 30, no. 1, pp. 129–135, 1993.
- [195] J. Rhim, S. Yoon, S. Kim, and K. Lee, "Pervaporation separation and swelling measurement of acetic acid-water mixtures using crosslinked PVA membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 63, no. 4, pp. 521–527, 1997.
- [196] R. Y. M. Huang and C. K. Yeom, "Pervaporation separation of aqueous mixtures using crosslinked polyvinyl alcohol membranes. III. Permeation of acetic acid-water mixtures," *J. Membr. Sci.*, vol. 58, no. 1, pp. 33–47, 1991.
- [197] G. Asman and O. Şanlı, "Characteristics of permeation and separation for acetic acid-water mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes modified with poly(acrylic acid)," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 38, no. 9, pp. 1963–1980, 2003.
- [198] M. Y. Kariduraganavar, S. S. Kulkarni, and A. A. Kittur, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol)-silicone based hybrid membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 246, no. 1, pp. 83–93, 2005.
- [199] S. S. Kulkarni, S. M. Tambe, A. A. Kittur, and M. Y. Kariduraganavar, "Preparation of novel composite membranes for the pervaporation separation of water-acetic acid mixtures," *J. Membr. Sci.*, vol. 285, no. 1–2, pp. 420–431, 2006.
- [200] U. S. Toti and T. M. Aminabhavi, "Different viscosity grade sodium alginate and modified sodium alginate membranes in pervaporation separation of water + acetic acid and water + isopropanol mixtures," *J. Membr. Sci.*, vol. 228, no. 2, pp. 199–208, 2004.
- [201] U. S. Toti, M. Kariduraganavar, K. S. Soppimath, and T. M. Aminabhavi, "Sorption, diffusion, and pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through the blend membranes of sodium alginate and guar gum-grafted-polyacrylamide," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 83, no. 2, pp. 259–272, 2002.
- [202] S. B. Teli, G. S. Gokavi, M. Sairam, and T. M. Aminabhavi, "Highly water selective silicotungstic acid (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) incorporated novel sodium alginate hybrid composite membranes for pervaporation dehydration of acetic acid," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 54, no. 2, pp. 178–186, 2007.
- [203] X.-P. Wang, "Modified alginate composite membranes for the dehydration of acetic acid," *J. Membr. Sci.*, vol. 170, no. 1, pp. 71–79, 2000.
- [204] A. A. Kittur, S. M. Tambe, S. S. Kulkarni, and M. Y. Kariduraganavar, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite-incorporated sodium alginate membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 94, no. 5, pp. 2101–2109, 2004.
- [205] P. Rao, A. Krishnaiah, B. Smitha, and S. Sridhar, "Separation of Acetic Acid/Water Mixtures by Pervaporation through Poly(Vinyl Alcohol)-Sodium Alginate Blend Membranes," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 5, pp. 979–999, 2006.
- [206] S. K. Ray, S. B. Sawant, J. B. Joshi, and V. G. Pangarkar, "Dehydration of acetic acid by pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 138, no. 1, pp. 1–17, 1998.
- [207] S. P. Kusumocahyo and M. Sudoh, "Dehydration of acetic acid by pervaporation with charged membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 161, no. 1–2, pp. 77–83, 1999.
- [208] N. Jullok, S. Darvishmanesh, P. Luis, and B. Van der Bruggen, "The potential of pervaporation for separation of acetic acid and water mixtures using polyphenylsulfone membranes," *Chem. Eng. J.*, vol. 175, pp. 306–315, 2011.
- [209] K.-R. Lee and J.-Y. Lai, "Dehydration of acetic acid/water mixtures by pervaporation with a modified poly(4-methyl-1-pentene) membrane," *J. Polym. Res.*, vol. 1, pp. 247–254, 1994.
- [210] J.-F. Lee and Y. I.-C. Wang, "Dehydration of Acetic Acid/Water Mixture by Pervaporation through a Chemically Modified Poly(4-methyl-1-pentene) Membrane," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 187–200, 1998.

- [211] Y. M. Lee and B. K. Oh, "Pervaporation of water-acetic acid mixture through poly (4-vinylpyridine-co-acrylonitrile) membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 85, no. 1, pp. 13–20, 1993.
- [212] S. Ray and S. K. Ray, "Dehydration of acetic acid, alcohols, and acetone by pervaporation using acrylonitrile-maleic anhydride copolymer membrane," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 40, no. 8, pp. 1583–1596, 2005.
- [213] T. Nagase, Y. Kiyozumi, Y. Hasegawa, T. Inoue, T. Ikeda, and F. Mizukami, "Dehydration of Concentrated Acetic Acid Solutions by Pervaporation Using Novel MER Zeolite Membranes," *Chem. Lett.*, vol. 36, no. 5, pp. 594–595, 2007.
- [214] Z. Chen, D. Yin, Y. Li, J. Yang, J. Lu, Y. Zhang, and J. Wang, "Functional defect-patching of a zeolite membrane for the dehydration of acetic acid by pervaporation," *J. Membr. Sci.*, vol. 369, no. 1–2, pp. 506–513, 2011.
- [215] S. Tanaka, T. Yasuda, Y. Katayama, and Y. Miyake, "Pervaporation dehydration performance of microporous carbon membranes prepared from resorcinol/formaldehyde polymer," *J. Membr. Sci.*, vol. 379, no. 1–2, pp. 52–59, 2011.
- [216] M. Asaeda, M. Ishida, and T. Waki, "Pervaporation of aqueous organic acid solutions by porous ceramic membranes," *J. Chem. Eng. Jpn.*, vol. 38, no. 5, pp. 336–343, 2005.
- [217] T. Tsuru, T. Shibata, J. Wang, H. Ryeon Lee, M. Kanezashi, and T. Yoshioka, "Pervaporation of acetic acid aqueous solutions by organosilica membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 421–422, pp. 25–31, 2012.
- [218] H. Hong, L. Chen, Q. Zhang, and F. He, "The structure and pervaporation properties for acetic acid/water of polydimethylsiloxane composite membranes," *Mater. Des.*, vol. 34, pp. 732–738, 2012.
- [219] H. Hong, L. Chen, Q. Zhang, and Z. Zhang, "Acetic acid/water separation by pervaporation with silica filled PDMS membrane," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 51, no. 5, pp. 819–825, 2011.
- [220] J. Bai, A. E. Founda, T. Matsuura, and J. D. Hazlett, "A study on the preparation and performance of polydimethylsiloxane-coated polyetherimide membranes in pervaporation," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 999–1008, 1993.
- [221] S. Deng, S. Sourirajan, and T. Matsuura, "A Study of Polydimethylsiloxane/Aromatic Polyamide Laminated Membranes for Separation of Acetic Acid/Water Mixtures by Pervaporation Process," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 29, pp. 1209–1216, 1994.
- [222] S.-Y. Lu, C.-P. Chiu, and H.-Y. Huang, "Pervaporation of acetic acid/water mixtures through silicalite filled polydimethylsiloxane membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 176, no. 2, pp. 159–167, 2000.
- [223] T. Sano, S. Ejiri, K. Yamada, Y. Kawakami, and H. Yanagishita, "Separation of acetic acid-water mixtures by pervaporation through silicalite membrane," *J. Membr. Sci.*, vol. 123, no. 2, pp. 225–233, 1997.
- [224] M. Yoshikawa, S. Kuno, T. Wano, and T. Kitao, "Pervaporation separation of acetic acid/water mixtures through modified polybutadiene membranes," *Polym. Bull.*, vol. 31, pp. 607–613, 1993.
- [225] A. Thongsukmak and K. K. Sirkar, "Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths," *J. Membr. Sci.*, vol. 302, no. 1, pp. 45–58, 2007.
- [226] H. M. van Veen, M. D. A. Rietkerk, D. P. Shanahan, M. M. A. van Tuel, R. Kreiter, H. L. Castricum, J. E. ten Elshof, and J. F. Vente, "Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes," *J. Membr. Sci.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 124–131, 2011.
- [227] V. Van Hoof, L. Van den Abeele, A. Buekenhoudt, C. Dotremont, and R. Leysen, "Economic comparison between azeotropic distillation and different hybrid systems combining distillation with pervaporation for the dehydration of isopropanol," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 37, no. 1, pp. 33–49, 2004.
- [228] T. G. Pressly and K. M. Ng, "A break-even analysis of distillation–membrane hybrids," *AIChE J.*, vol. 44, no. 1, pp. 93–105, 1998.
- [229] W. Ji, A. Hilaly, S. K. Sikdar, and S.-T. Hwang, "Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water," *J. Membr. Sci.*, vol. 97, pp. 109–125, 1994.
- [230] Y. Huang, R. W. Baker, and L. M. Vane, "Low-Energy Distillation-Membrane Separation Process," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 8, pp. 3760–3768, 2010.

- [231] E. Ayotte-Sauvé, M. Sorin, and F. Rheault, “Energy Requirement of a Distillation/Membrane Parallel Hybrid: A Thermodynamic Approach,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 5, pp. 2295–2305, 2010.
- [232] C. Serval, D. Roizard, E. Favre, and D. Horbez, “Improved Energy Efficiency of a Hybrid Pervaporation/Distillation Process for Acetic Acid Production: Identification of Target Membrane Performances by Simulation,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 18, pp. 7768–7779, 2014.
- [233] D. Van Baelen, B. Van der Bruggen, K. Van den Dungen, J. Degreve, and C. Vandecasteele, “Pervaporation of water-alcohol mixtures and acetic acid-water mixtures,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 60, no. 6, pp. 1583–1590, 2005.



---

## Annexes

Annexe A.	Calcul de l'incertitude sur les erreurs de mesure	228
Annexe B.	Détermination du nombre de sous-modules	230
Annexe C.	Paramètres d'interaction binaires des modèles UNIQUAC et NRTL	233
Annexe D.	Valeurs des constantes cinétiques du modèle utilisé	234
Annexe E.	Résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation avec la membrane Pervatech	235
Annexe F.	Résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation avec la membrane Composite	240
Annexe G.	Présentation du modèle NRTL utilisé dans le chapitre V	245
Annexe H.	Performances des membranes utilisées pour la séparation eau/acide acétique	247
Annexe I.	Présentation des résultats de la membrane CMC-VP-31	252
Annexe J.	Présentation des résultats de la membrane Pervap 1201	254
Annexe K.	Présentation des résultats de la membrane MTA 153	256
Annexe L.	Influence de la combinaison de la loi de calcul de flux	258

## Annexe A. Calcul de l'incertitude sur les erreurs de mesure

### A.1. Méthodes de calcul de l'incertitude

Le calcul d'incertitude est un aspect important de l'étude expérimentale. Il permet de connaître l'erreur faite lors d'une mesure expérimentale. Deux aspects différents participent à cette erreur :

- L'erreur provenant des appareils de mesure,
- L'erreur provenant du manipulateur

L'erreur globale est la somme de ces deux sources d'erreurs. Leur évaluation est réalisée à partir de l'expression mathématique de la grandeur mesurée. L'estimation de l'erreur du manipulateur doit être effectuée par la mise en place d'une expérience spécifique, présentée dans cette partie. La source d'erreur prépondérante est déduite de la comparaison de ces deux sources. La grandeur concernée par ce calcul d'incertitude est le flux transmembranaire.

### A.2. Incertitude de mesure des appareils utilisés

Les différents appareils utilisés pour les montages expérimentaux présentent des incertitudes sur la mesure de chaque grandeur. Chaque appareil sera abordé dans ce paragraphe

#### Incertainitude sur la masse :

La balance utilisée est une balance de précision de type Mettler Toledo, de modèle XS603S. L'incertitude sur la pesée est de 1 mg. Chaque piège est pesé vide et plein et la masse de perméat récoltée est calculée en soustrayant les deux masses. L'erreur sur la pesée est donc égale à deux fois l'incertitude de la balance, soit 2 mg.

#### Incertainitude sur le temps :

Pour chaque échantillon prélevé, la vanne V4 est utilisée pour isoler la face aval de la membrane et le temps est pris à partir de ce moment. L'incertitude sur le temps est ainsi considérée comme négligeable.

#### Incertainitude sur la surface :

Pour les membranes planes, la surface utilisée est calculée à partir du diamètre interne du réservoir. L'incertitude sur la surface dépend de l'incertitude de fabrication du module. Le diamètre de la cellule est de  $44,00 \pm 0,01$  mm.

Pour les membranes tubulaires, la même incertitude est considérée, bien que les incertitudes des dimensions de la membrane ne soient pas connues.

#### Incertainitude sur la température :

Les incertitudes de mesure des thermocouples sont de 0,6 °C pour le montage plan et 1,1 °C pour le montage tubulaire.

Incertainude sur la concentration :

L'erreur sur la mesure de la concentration est supposée négligeable.

### A.3. Estimation de l'erreur expérimentale liée aux matériels de mesure

L'erreur expérimentale liée aux matériels de mesure est estimée à partir de l'expression d'une grandeur en fonction des incertitudes de chaque appareil. Un exemple est développé pour la mesure de la surface de la membrane pour le montage plan. La méthode peut être généralisée pour toutes les autres grandeurs utilisées dans ce manuscrit. L'expression de la surface est présentée dans l'équation (A-1) :

$$A = \Pi \times \frac{\delta^2}{4} \quad (\text{A-1})$$

Où  $\delta$  est le diamètre interne du réservoir. On prend le logarithme népérien de l'expression précédente :

$$\ln(A) = \ln(\Pi) + 2 \times \ln(\delta) - \ln(4) \quad (\text{A-2})$$

En dérivant l'équation (A-2), l'équation (A-3) est obtenue :

$$\frac{dA}{A} = 2 \frac{d\delta}{\delta} \quad (\text{A-3})$$

Ce qui permet d'exprimer l'incertitude relative de l'aire, comme présenté dans l'équation (A-4) :

$$\frac{\Delta A}{A} = \sqrt{\left(2 \frac{\Delta \delta}{\delta}\right)^2} = 2 \frac{\Delta \delta}{\delta} = 2 \times \frac{0,01}{44} = 0,045\% \quad (\text{A-4})$$

La même démarche est appliquée sur le flux transmembranaire à partir de l'expression (III 1). L'équation (A-5) est alors obtenue :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\Delta J_i}{J_i}\right)_{\text{matériel}} \\ &= \sqrt{\left(\frac{\Delta w_i^{\text{Perm}}}{w_i^{\text{Perm}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{total}}}{m_{\text{total}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta t}{t}\right)^2} \end{aligned} \quad (\text{A-5})$$

En supposant que les incertitudes sur la concentration au perméat et sur le temps sont négligeables, l'expression de l'incertitude relative du flux transmembranaire devient :

$$\frac{\Delta J_i}{J_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{\text{total}}}{m_{\text{total}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2} \quad (\text{A-6})$$

L'équation (A-6) peut-être utilisée pour calculer l'incertitude relative provenant des erreurs des appareils. Par exemple, pour une expérience où l'on obtient 1 gramme au perméat (cas le plus défavorable), l'incertitude relative serait de 0,2 %.

Cependant, il n'est pas possible d'utiliser cette expression pour déterminer les erreurs expérimentales. Par exemple, l'erreur faite par l'expérimentateur sur la mesure de la masse de perméat ne peut pas être estimée par cette méthode ; une deuxième méthode est alors proposée.

#### A.4. Estimation de l'erreur liée au manipulateur

Une méthode, dite « physique », est proposée pour estimer les erreurs dues au manipulateur. Il est nécessaire de déterminer la source principale d'erreur. Celle-ci est supposée être la mesure de la masse de perméat piégée. En effet, il est possible qu'une partie des vapeurs ne soient pas piégées par le protocole expérimental. C'est notamment le cas lorsque le piège est réchauffé puis recondensé à l'aide d'azote liquide.

Une expérience est proposée permettant d'estimer cette erreur. Le montage permettant de récupérer les vapeurs du perméat, présenté sur la Figure III 4, est utilisé ainsi que le protocole de démarrage de l'installation décrit dans la *partie III.2.2.2.b*. A la place des montages expérimentaux plan et tubulaire, un récipient contenant une masse d'eau initialement déterminée par pesée est utilisé. Ce récipient est un tube bouché à une extrémité et connecté à un tuyau en caoutchouc souple. Le récipient est ensuite connecté avec le montage de récupération des vapeurs. La faible pression permet la vaporisation de l'eau ; ce changement d'état permet de simuler celui se produisant durant le procédé de pervaporation. Le temps de l'expérience est d'environ 60 minutes pour se rapprocher du temps d'échantillonnage utilisé durant les expériences de pervaporation. Le récipient est placé dans un bac à glace pour ralentir le changement d'état et se rapprocher des conditions d'expérimentation. Le schéma du montage de détermination de l'erreur est proposé sur la Figure A-1.

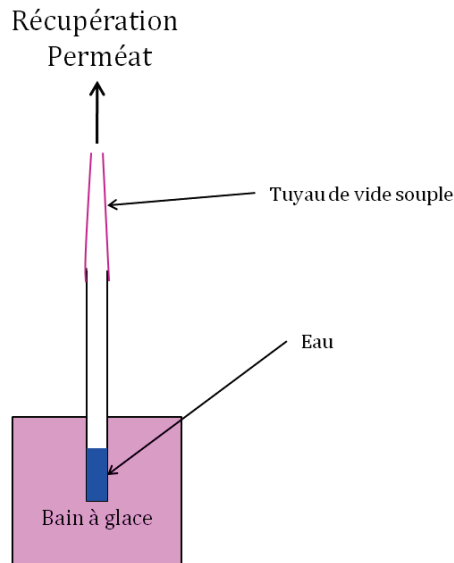


Figure A-1. Schéma du montage permettant de calculer l'incertitude expérimentale

Une fois le temps d'échantillonnage atteint, le protocole d'échantillonnage du perméat (décrit dans la *partie III.2.2.2.c*) est réalisé. La masse obtenue dans le piège est ensuite calculée. Cette masse est comparée à la masse initiale introduite dans le récipient. La différence permet de calculer l'erreur relative par la méthode physique, comme présenté dans l'équation (A-7) :

$$\left(\frac{\Delta J_i}{J_i}\right)_{\text{manipulateur}} = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}}{m_{\text{initiale}}} = \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{A-7})$$

Cinq expériences ont été réalisées, avec une gamme de masse de 1,5 à 4 grammes. Les résultats sont présentés dans le A-1 Tableau A-2.

Tableau A-1. Résultats des expériences de calcul d'erreur expérimentale

	Exp 1	Exp 2	Exp 3	Exp 4	Exp 5
$m_{\text{initiale}}$ (g)	3,103 ± 0,002	2,803 ± 0,002	2,833 ± 0,002	3,989 ± 0,002	1,54 ± 0,002
$\Delta m$	-0,022 ± 0,002	-0,011 ± 0,002	0,095 ± 0,002	-0,085 ± 0,002	-0,018 ± 0,002
$\Delta m/m$	0,7 %	0,4 %	3,2 %	2,2 %	1,2 %

Lors des expériences réalisées, deux observations peuvent être faites. Tout d'abord, la plupart des mesures réalisées montrent que la masse finale est plus importante que la masse initiale. Cette observation n'était pas vraiment prévisible car la principale difficulté réside dans la condensation des vapeurs. L'explication qui peut être avancée est qu'il y a des micro-fuites dans le montage et que la masse supplémentaire obtenue est due à la condensation de la vapeur d'eau présente dans l'air.

Enfin, lors de l'expérience 3, la masse obtenue en fin d'expérience est inférieure à celle introduite initialement. Cette observation montre que l'erreur due à l'expérimentateur peut-être importante car une masse supérieure à l'initiale aurait dû être obtenue.

La plus grande erreur relative obtenue est de 3,2 %. Il a donc été décidé de prendre une erreur due au manipulateur de 5 %, pour avoir une marge de sécurité.

### A.5. Calcul de l'erreur expérimentale globale

L'erreur expérimentale globale regroupe les deux sources d'erreurs présentées ci-dessus. Elle est résumée dans l'équation (A-8).

$$\frac{\Delta J_i}{J_i} = \left(\frac{\Delta J_i}{J_i}\right)_{\text{manipulateur}} + \left(\frac{\Delta J_i}{J_i}\right)_{\text{matériel}} \quad (\text{A-8})$$
$$\approx 5\% + 0,2\%$$

Les erreurs relatives sur le flux transmembranaire calculées pour les deux sources présentées dans les parties A.1.b et A.1.c ont une influence très différente. La source d'erreur due au matériel représente seulement 4 % de l'erreur globale. Cette source d'erreur est considérée comme étant négligeable comparé à celle due au manipulateur. Il a donc été décidé de la négliger et de privilégier la seconde. L'erreur relative sur l'expression du flux transmembranaire est donc de 5 %.

L'utilisation d'une incertitude relative calculée à partir de la valeur du flux transmembranaire implique que plus le flux est faible, plus l'incertitude est faible. Cependant, il est important de noter que l'erreur due à l'expérimentateur est plus liée au temps entre deux mesures, qu'à la masse obtenue durant ce temps. En effet, la présence de fuites dans l'installation, mise en avant dans le A-1 Tableau A-2, implique que plus le temps d'échantillonnage est important, plus l'eau présente dans l'air se condense dans les pièges, augmentant ainsi l'erreur de la mesure. Or, les temps d'échantillonnage les plus longs correspondent aux flux les plus faibles, car un échantillon est réalisé quand la masse dans le piège à vide est supérieure à 1 g. Pour harmoniser le calcul de l'erreur expérimentale, il est décidé de calculer l'erreur expérimentale maximale (correspondant à 5% de la valeur du flux maximum) et de l'utiliser comme erreur absolue sur l'ensemble des points expérimentaux.

## Annexe B. Détermination du nombre de sous-modules

Une étude de sensibilité sur le nombre de sous-modules est proposée dans cette annexe. Elle est réalisée en simulant une séparation arbitrairement fixée. Ce choix implique que la séparation étudiée n'est pas forcément réaliste.

Le courant d'alimentation est constitué d'un mélange binaire eau/acide acétique. Les caractéristiques du courant d'alimentation sont présentées dans le Tableau B-1 :

*Tableau B-1. Caractéristiques du courant d'alimentation*

débit molaire (kmol/h)	10
pression (bar)	1
Température (°C)	100
$x_{AA}$	0,95
$x_{eau}$	0,05

Les paramètres opératoires du module de pervaporation sont ensuite fixés. Seul le nombre de sous-modules est varié. Les valeurs de ces paramètres sont représentées dans le Tableau B-2 :

*Tableau B-2. Valeurs des paramètres fixés*

Surface (m <sup>2</sup> )	50
$P_{perm}$ (bar)	0,03
$Q_{eau}$ (kg/(h.bar.m <sup>2</sup> ))	5
$Q_{AA}$ (kg/(h.bar.m <sup>2</sup> ))	2
mode de fonctionnement	surface fixe
combinaison de la loi de calcul de flux	numéro 1

Les profils de la température du rétentat et de la fraction molaire en eau au rétentat le long du module sont calculés pour chaque un nombre de sous-modules varié entre 1 et 200. Ils sont présentés respectivement dans la Figure B-1 et la Figure B-2.

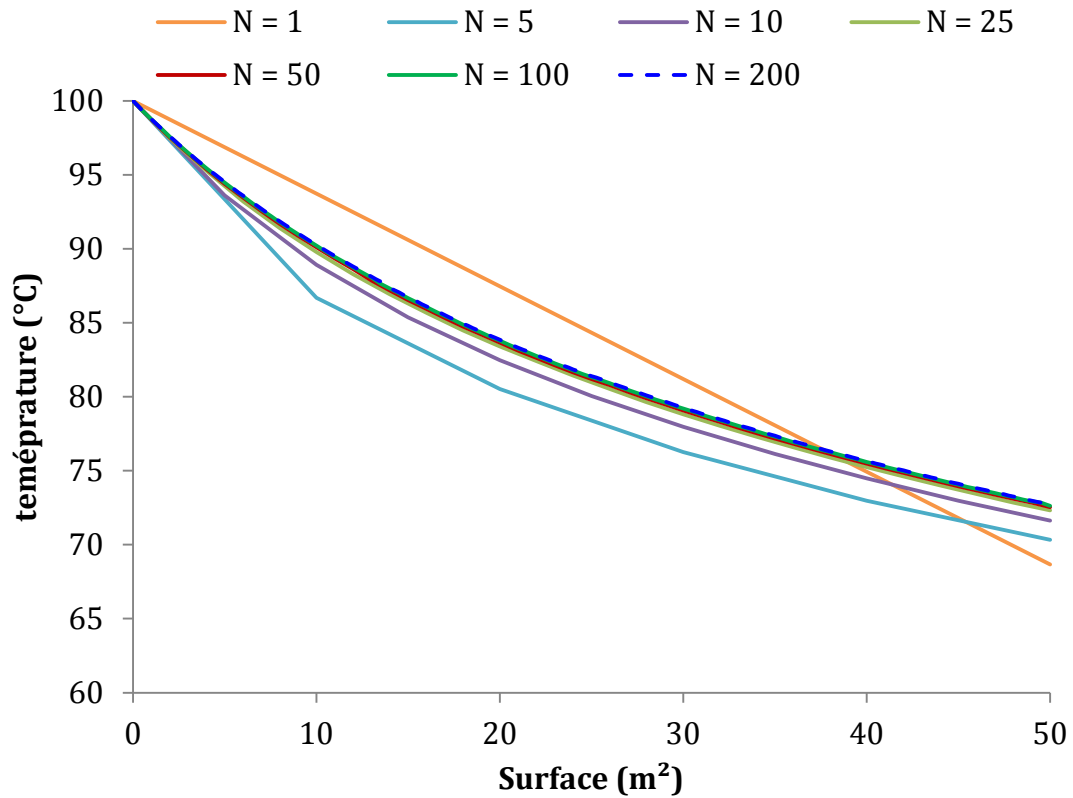


Figure B-1. Profil de température dans un module de 50 m<sup>2</sup> en fonction du nombre de sous-module

L'influence du nombre de sous-modules se distingue sur la Figure B-1. Ainsi, plus N est grand, plus la température en sortie du module est grande. La température ayant un effet important sur le flux transmembranaire, le nombre de sous-module influe donc sur les performances de séparation du module de pervaporation. Les résultats semblent identiques à partir de N = 50.



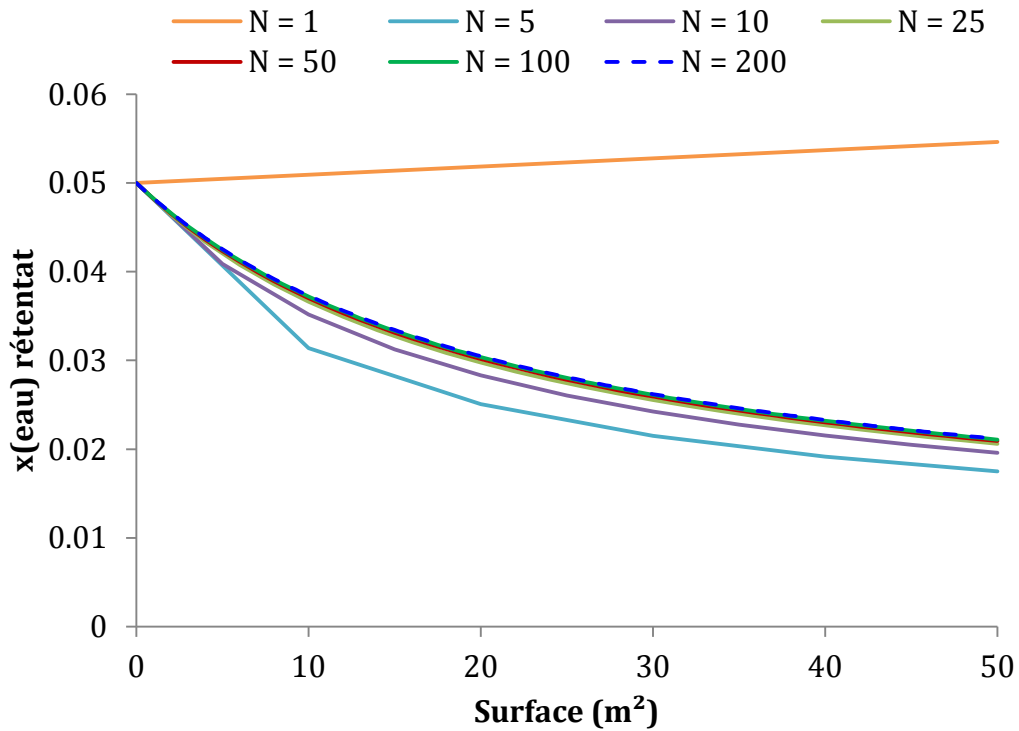


Figure B-2. Profil de la fraction molaire en eau dans un module de 50  $\text{m}^2$  en fonction du nombre de sous-modules

L'influence du nombre de sous-modules est encore plus marquée sur la Figure B-2. Les résultats pour  $N=1$  sont même aberrants avec une augmentation de la teneur en eau (alors que la perméance à l'eau est supérieure à celle de l'acide). Plus le nombre de sous-modules augmente plus la teneur en eau au rétentat augmente. Ainsi, utiliser un nombre de sous-modules insuffisant se ressent sur les résultats de la simulation du procédé de pervaporation. Les résultats semblent identiques à partir de  $N = 50$ .

L'analyse de sensibilité paramétrique effectuée sur le nombre de sous-modules a montré que ce paramètre influence la simulation du procédé, notamment quand il est faible. Il a donc été décidé de le fixer à 100 pour l'ensemble du manuscrit.

## Annexe C. Paramètres d'interaction binaires des modèles UNIQUAC et NRTL

Les paramètres d'interaction binaire des modèles UNIQUAC et NRTL pour le mélange quaternaire eau/butanol/acétone/éthanol sont issus de la base de données du logiciel Aspen dédiée aux équilibres Liquide/Liquide et sont présentés sur le Tableau C-1 pour le modèle NRTL et sur le Tableau C-2 pour le modèle UNIQUAC. Le système de paramètres d'interaction binaire utilise le degré Celsius comme base de calcul.

*Tableau C-1. Valeurs des paramètres d'interaction binaire du modèle NRTL*

constituant i	Eau	Eau	Eau	Butanol	Butanol	Ethanol
constituant j	Butanol	Ethanol	Acétone	Ethanol	Acétone	Acétone
aij	90,5263	3,4578	0,0544	0	10,2979	-1,0787
aji	204,2348	-0,8009	6,3981	0	-8,8875	-0,3471
bij	-4983,1548	-586,0809	419,9716	128,5015	-3326,5381	479,05
bji	-9291,7021	246,18	-1808,991	-85,2188	3077,281	206,5973
cij	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
dij	0	0	0	0	0	0
eij	-12,0592	0	0	0	0	0
eji	-30,5804	0	0	0	0	0
fij	0	0	0	0	0	0
fji	0	0	0	0	0	0
T min (°C)	35	24,99	20	70	58,1	25
T max (°C)	123,3	100	95,1	110,95	115	78,3

*Tableau C-2. Valeurs des paramètres d'interaction binaire du modèle UNIQUAC*

constituant i	Eau	Eau	Eau	Butanol	Butanol	Ethanol
constituant j	Butanol	Ethanol	Acétone	Ethanol	Acétone	Acétone
aij	6,632	-2,4936	-4,8338	0	-8,7579	0,6983
aji	-70,9673	2,0046	8,6051	0	5,1952	-0,1179
bij	-16,4914	756,9477	1612,1963	-132,5787	2734,8481	-234,6708
bji	3132,8296	-728,9705	-3122,5818	87,2629	-1665,5692	-61,8807
cij	-1,3234	0	0	0	0	0
cji	10,6317	0	0	0	0	0
dij	0	0	0	0	0	0
dji	0	0	0	0	0	0
T min (°C)	35	24,99	20	70	58,1	25
T max (°C)	123,3	100	95,1	110,95	115	78,3
eij	0	0	0	0	0	0
eji	0	0	0	0	0	0

## Annexe D. Valeurs des constantes cinétiques du modèle utilisé

Les valeurs des constantes cinétiques utilisées pour réaliser les simulations du procédé de fermentation sont présentées dans le Tableau D-1.

Tableau D-1. Valeurs et unités des constantes cinétiques

Constante cinétique	Valeur	Unité
$\bar{\mu}_m$	0,35	$\text{h}^{-1}$
$k_1$	0,35	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_2$	0,59	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_3$	89,0	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_4$	0,45	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_5$	0,11	-
$k_6$	0,5	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_7$	0,39	-
$k_8$	0,19	-
$k_9$	0,9	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_{10}$	0,22	-
$k_{11}$	0,059	-
$k_{14}$	2,0	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$k_{15}$	2,2	$\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$
$K_S$	21,14	$\text{mmol.L}^{-1}$
$K_{AA}$	10,10	$\text{mmol.L}^{-1}$
$K_{AB}$	15,9	$\text{mmol.L}^{-1}$

## Annexe E. Résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation avec la membrane Pervatech

Les résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation équipé de la membrane Pervatech sont présentés dans cette annexe. L'effet de la concentration en sucre dans l'alimentation du bioréacteur ainsi que l'influence de la surface membranaire par module sont analysés.

### E.1. Concentration en sucre dans l'alimentation : 35 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 35 g/L sont présentés dans le Tableau E-1.

*Tableau E-1. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 35g/L, membrane Pervatech*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,512	0,541	0,541	0,542	0,542	0,542
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,154	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	9757	9236	9234	9231	9226	9229
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	924	4617	9231	46131	92289
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	840997	799241	797687	795843	782713	767870
w <sub>B</sub>	0,0059	0,0062	0,0061	0,0059	0,0049	0,0040

Le Tableau E-1 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est assez faible : le gain sur la productivité est d'environ 5 %. La surface membranaire du module n'a pas un effet très important sur la productivité qui reste quasiment constante sur la gamme étudiée. L'effet sur le courant qui doit être traité par la zone de séparation est plus important : l'augmentation de la surface du module diminue le débit mais aussi la teneur en butanol de ce courant. La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau E-2 :

*Tableau E-2. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 35g/L, membrane Pervatech*

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	339	1683	3342	16047	31128
w <sub>eau</sub>	0,831	0,835	0,840	0,871	0,895
w <sub>B</sub>	0,087	0,086	0,084	0,072	0,061
w <sub>E</sub>	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
w <sub>A</sub>	0,077	0,075	0,071	0,053	0,040
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	non	non

Le procédé hybride étudié nécessite le traitement du courant de perméat. Plus la surface est importante, plus le débit à traiter est important, et plus la teneur en eau dans ce courant augmente, ce qui réduit la capacité à atteindre la zone de démixtion (non atteinte pour les surface de 5 et 10 m<sup>2</sup> par module).

## E.2. Concentration en sucre dans l'alimentation : 55 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 55 g/L sont présentés dans le Tableau E-3.

*Tableau E-3. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 55g/L, membrane Pervatech*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,661	0,685	0,691	0,698	0,744	0,786
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,133	0,138	0,139	0,140	0,150	0,158
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	7565	7299	7239	7168	6721	6362
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	730	3620	7168	33605	63615
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	642424	630621	624320	616826	568679	527414
w <sub>B</sub>	0,0078	0,0079	0,0078	0,0077	0,0068	0,0059

Le Tableau E-3 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 35 g/L en sucre (cf. Tableau E-1). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 15% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 19 %). La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau E-4:

*Tableau E-4 Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 55g/L, membrane Pervatech*

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	281	1386	2728	12301	22547
w <sub>eau</sub>	0,795	0,799	0,803	0,832	0,856
w <sub>B</sub>	0,104	0,103	0,102	0,093	0,083
w <sub>E</sub>	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
w <sub>A</sub>	0,096	0,093	0,090	0,070	0,056
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau E-4 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important et que ce dernier contient plus de 10 % de butanol et d'acétone pour les surfaces de 0,1 0,5 et 1 m<sup>2</sup>. Cette composition permet d'atteindre la zone de démixtion et permettra une séparation plus aisée par le train de séparation. La teneur en composés organiques est plus importante que pour une concentration en sucre de 35 g/L.

### E.3. Concentration en sucre dans l'alimentation : 70 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 70 g/L sont présentés dans le Tableau E-5.

*Tableau E-5. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 70g/L, membrane Pervatech*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,727	0,753	0,760	0,769	0,829	0,884
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,117	0,122	0,123	0,124	0,134	0,143
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	6882	6642	6579	6504	6034	4527
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	664	3289	6504	30171	45268
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	576981	573076	566613	558927	509721	374603
w <sub>B</sub>	0,0087	0,0087	0,0086	0,0084	0,0076	0,0067

Le Tableau E-5 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 55 g/L en sucre (cf. Tableau E-3). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 17% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 50 %). La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau E-6:

*Tableau E-6. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 70g/L, membrane Pervatech*

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	262	1290	2534	11275	16285
w <sub>eau</sub>	0,778	0,782	0,787	0,815	0,840
w <sub>B</sub>	0,112	0,111	0,110	0,101	0,092
w <sub>E</sub>	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
w <sub>A</sub>	0,105	0,102	0,099	0,078	0,063
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau E-6 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important et que ce dernier contient plus de 10 % de butanol et d'acétone pour toutes les surfaces (sauf 10 m<sup>2</sup>). Cette composition permet d'atteindre la zone de démixtion et permettra une séparation plus aisée par le train de séparation. La teneur en composés organiques est plus importante que pour une concentration en sucre de 55 g/L.

### Concentration en sucre dans l'alimentation : 100 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 100 g/L sont présentés dans le Tableau E-7.

*Tableau E-7. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 100g/L, membrane Pervatech*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,815	0,845	0,855	0,866	0,947	1,024
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,094	0,098	0,099	0,100	0,110	0,119
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	6136	5916	5850	5772	5282	3908
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	592	2925	5772	26410	39076
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	500648	509140	502553	494717	444735	322096
w <sub>B</sub>	0,0100	0,0098	0,0097	0,0095	0,0087	0,0078

Le Tableau E-7 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 70 g/L en sucre (cf. Tableau E-5). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 20% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 55 %).

La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau E-8 :

Tableau E-8. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 100g/L, membrane Pervatech

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	242	1188	2328	10182	14507
w <sub>eau</sub>	0,754	0,758	0,763	0,792	0,818
w <sub>B</sub>	0,121	0,120	0,119	0,112	0,103
w <sub>E</sub>	0,005	0,005	0,005	0,005	0,006
w <sub>A</sub>	0,120	0,117	0,113	0,090	0,073
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau E-8 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important et que ce dernier contient plus de 10 % de butanol et d'acétone pour toutes les surfaces étudiées. Cette composition permet d'atteindre la zone de démixtion et permettra une séparation plus aisée par le train de séparation. La teneur en composés organiques est plus importante que pour une concentration en sucre de 70 g/L.

#### E.4. Résumé des résultats

L'étude par simulation du procédé hybride a mis en évidence l'importance de certains paramètres opératoires. Ainsi, la teneur en sucre du courant d'alimentation est un paramètre influant fortement les résultats de la simulation. En effet, l'intérêt du couplage se révèle fortement dépendant de ce paramètre : pour une teneur en sucre de 35 g/L, l'intérêt du couplage avec le procédé de pervaporation est très faible, quelle que soit la surface membranaire mise en œuvre, alors que pour une teneur en sucre de 100 g/L, l'utilisation de la pervaporation permet d'améliorer sensiblement la productivité de la fermentation et donc permet de diminuer la taille du fermenteur.

Un deuxième paramètre important est la surface membranaire utilisée. Ainsi, pour une même composition du courant d'alimentation, la productivité et le rendement de sucre de la fermentation sont dépendants de la surface membranaire utilisée. Cet effet est manifeste pour une teneur en sucre à l'alimentation de 100 g/L (cf. Tableau E-7). La composition du perméat permet d'atteindre, dans quasiment tous les cas étudiés, la zone de démixtion, ce qui facilitera le traitement et la purification dans ce courant.



## Annexe F. Résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation avec la membrane Composite

Les résultats de la simulation du procédé hybride fermentation/pervaporation équipé de la membrane composite développée par W. Jin sont présentés dans cette annexe. L'effet de la concentration en sucre dans l'alimentation du bioréacteur ainsi que l'influence de la surface membranaire par module sont analysés.

### F.1. Concentration en sucre dans l'alimentation : 35 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 35 g/L sont présentés dans le Tableau F-1.

*Tableau F-1. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 35g/L, membrane composite*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,512	0,541	0,542	0,542	0,542	0,541
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,154	0,162	0,162	0,162	0,162	0,162
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	9757	9236	9232	9229	9228	9235
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	924	4616	9229	46142	92347
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	840997	798991	796543	793705	774373	752304
w <sub>B</sub>	0,0059	0,0062	0,0060	0,0057	0,0042	0,0032

Le Tableau F-1 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est assez faible : le gain sur la productivité est d'environ 5 %. La surface membranaire du module n'a pas un effet très important sur la productivité qui reste quasiment constante sur la gamme étudiée. L'effet sur le courant qui doit être traité par la zone de séparation est plus important : l'augmentation de la surface du module diminue le débit mais aussi la teneur en butanol de ce courant. La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau F-2 :

Tableau F-2. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 35g/L, membrane composite

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	541	2668	5262	24577	47220
w <sub>eau</sub>	0,804	0,813	0,823	0,874	0,907
w <sub>B</sub>	0,097	0,095	0,092	0,071	0,055
w <sub>E</sub>	0,004	0,004	0,004	0,004	0,003
w <sub>A</sub>	0,094	0,088	0,081	0,050	0,035
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	non	non

Le Tableau F-2 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important. Les teneurs en composés organiques de ce courant sont plus importantes que dans les mêmes conditions avec la membrane Pervatech, ce qui suppose que la quantité d'acétone traversant la membrane est plus importante. Cependant, la zone de démixtion est atteinte dans 3 des 5 surfaces étudiées.

## F.2. Concentration en sucre dans l'alimentation : 55 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 55 g/L sont présentés dans le Tableau F-3.

Tableau F-3. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 55g/L, membrane composite

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,661	0,686	0,696	0,708	0,779	0,810
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,133	0,138	0,140	0,143	0,157	0,163
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	7565	7287	7181	7061	6418	6171
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	729	3591	7061	32089	61714
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	642424	629376	618491	606053	536694	500432
w <sub>B</sub>	0,0078	0,0079	0,0077	0,0075	0,0061	0,0048

Le Tableau F-3 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 35 g/L en sucre (cf. Tableau F-1). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 15% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 19 %). La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau F-4:

*Tableau F-4. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 55g/L, membrane composite*

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	452	2201	4270	18112	33130
w <sub>eau</sub>	0,763	0,771	0,781	0,830	0,868
w <sub>B</sub>	0,116	0,114	0,112	0,096	0,078
w <sub>E</sub>	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005
w <sub>A</sub>	0,116	0,109	0,102	0,069	0,049
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau F-4 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important. Les teneurs en composés organiques de ce courant sont plus importantes que dans les mêmes conditions avec la membrane Pervatech et que pour une teneur en sucre inférieure pour la membrane composite. La zone de démixtion est atteinte dans 3 des 5 surfaces étudiées.

### F.3. Concentration en sucre dans l'alimentation : 70 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 70 g/L sont présentés dans le Tableau E-5.

*Tableau F-5. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 70g/L, membrane composite*

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,727	0,754	0,767	0,782	0,875	0,947
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,117	0,122	0,124	0,126	0,141	0,153
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	6882	6628	6517	6391	5712	4226
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	663	3259	6391	28561	42259
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	576981	571788	560588	547786	476718	341705
w <sub>B</sub>	0,0087	0,0087	0,0085	0,0083	0,0068	0,0056

Le Tableau F-5 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 55 g/L en sucre (cf. Tableau F-3). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 17% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 50 %). La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le Tableau F-6 :

Tableau F-6. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 70g/L, membrane composite

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	423	2054	3972	16508	23244
w <sub>eau</sub>	0,744	0,752	0,762	0,812	0,849
w <sub>B</sub>	0,123	0,122	0,120	0,105	0,089
w <sub>E</sub>	0,005	0,005	0,006	0,006	0,005
w <sub>A</sub>	0,127	0,120	0,112	0,077	0,057
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau F-6 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important. Les teneurs en composés organiques de ce courant sont plus importantes que dans les mêmes conditions avec la membrane Pervatech et que pour des teneurs en sucre inférieures pour la membrane composite. La zone de démixtion est atteinte dans 3 des 5 surfaces étudiées.

#### F.4. Concentration en sucre dans l'alimentation : 100 g/L

Les résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 100 g/L sont présentés dans le Tableau F-7.

Tableau F-7. Résultats de la simulation du procédé hybride pour une teneur en sucre de 100g/L, membrane composite

	Procédé conventionnel	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
		0,1	0,5	1	5	10
Productivité (kg <sub>B</sub> .m <sup>-3</sup> .h <sup>-1</sup> )	0,815	0,847	0,864	0,884	1,012	1,114
Rendement (kg <sub>B</sub> .kg <sub>S</sub> <sup>-1</sup> )	0,094	0,098	0,100	0,102	0,117	0,129
Volume nécessaire (m <sup>3</sup> )	6136	5902	5786	5654	4943	3591
Surface nécessaire (m <sup>2</sup> )	0	590	2893	5654	24714	35914
débit à traiter (kg.h <sup>-1</sup> )	500648	507817	496352	483268	410980	289060
w <sub>B</sub>	0,0100	0,0097	0,0096	0,0094	0,0079	0,0067

Le Tableau F-7 montre que le couplage du fermenteur avec la pervaporation permet d'augmenter la productivité des bactéries. L'intérêt du couplage est plus important que pour une concentration de 70 g/L en sucre (cf. Tableau F-5). L'augmentation de la surface membranaire permet d'améliorer la productivité (jusqu'à plus de 30% par rapport au procédé conventionnel) et le rendement de la fermentation et de diminuer le débit du courant à traiter par la zone de séparation ainsi que le volume du fermenteur (jusqu'à 55 %). La composition et le débit du courant du perméat sont présentés sur le :

*Tableau F-8. Composition et débit du courant de perméat pour une teneur en sucre de 100g/L, membrane composite*

	Surface par module (m <sup>2</sup> )				
	0,1	0,5	1	5	10
débit perméat (kg/h)	393	1899	3656	14785	20365
w <sub>eau</sub>	0,717	0,726	0,735	0,787	0,826
w <sub>B</sub>	0,133	0,132	0,131	0,117	0,102
w <sub>E</sub>	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
w <sub>A</sub>	0,144	0,136	0,128	0,089	0,067
atteinte de la démixtion	oui	oui	oui	oui	oui

Le Tableau F-8 montre que plus la surface est importante, plus le débit du perméat est important. Les teneurs en composés organiques de ce courant sont plus importantes que dans les mêmes conditions avec la membrane Pervatech et que pour des teneurs en sucre inférieures pour la membrane composite. La zone de démixtion est atteinte dans 3 des 5 surfaces étudiées.

### F.5. Résumé des résultats

L'étude par simulation du procédé hybride a mis en évidence l'importance de certains paramètres opératoires. Ainsi, la teneur en sucre du courant d'alimentation est un paramètre influant fortement les résultats de la simulation. En effet, l'intérêt du couplage se révèle dépendant de ce paramètre : pour une teneur en sucre de 55 g/L, le couplage avec le procédé de pervaporation est très faible, quel que soit la surface membranaire mise en œuvre, alors que pour une teneur en sucre de 100 g/L, l'utilisation de la pervaporation permet d'améliorer sensiblement la productivité de la fermentation et donc permet de diminuer la taille du fermenteur.

Un deuxième paramètre important est la surface membranaire utilisée. Ainsi, pour une même composition du courant d'alimentation, la productivité et le rendement de la fermentation sont dépendantes de la surface membranaire utilisée. Cet effet est manifeste pour une teneur en sucre à l'alimentation de 100 g/L (cf. Tableau F-7).

## Annexe G. Présentation du modèle NRTL utilisé dans le chapitre V

Le modèle thermodynamique choisi pour représenter les équilibres entre phases du mélange binaire eau/acide acétique est présenté dans cette annexe.

Le modèle NRTL calcule les coefficients d'activité, notés  $\gamma$  à l'aide de l'équation (G-1):

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} G_{ji}}{\sum_k x_k G_{ki}} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k x_k G_{kj}} \left( \tau_{ji} - \frac{\sum_m x_m \tau_{mj} G_{mj}}{\sum_k x_k G_{kj}} \right) \quad (\text{G-1})$$

Où les paramètres  $\tau_{ij}$ ,  $\overline{\alpha_{ij}}$  et  $G_{ij}$  sont des paramètres calculés dans les équations (G-2), (G-3) et (G-4).

$$G_{ji} = \exp(-\overline{\alpha_{ij}} \tau_{ij}) \quad (\text{G-2})$$

$$\tau_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln T + f_{ij} T \quad (\text{G-3})$$

$$\overline{\alpha_{ij}} = c_{ij} + d_{ij}(T - 273.15) \quad (\text{G-4})$$

Où  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$ ,  $c_{ij}$ ,  $d_{ij}$ ,  $e_{ij}$ ,  $f_{ij}$  sont des paramètres d'interactions binaires. Les valeurs de ces paramètres, issues de la base de données « APV72 VLE-HOC » du logiciel Aspen sont utilisées et présentées dans le Tableau G-1.

Tableau G-1. Valeurs des paramètres d'interactions binaires utilisés dans l'étude

Unité de température	°C
$a_{ij}$	3,329
$a_{ji}$	-1,976
$b_{ij}$	-723,888
$b_{ji}$	609,889
$c_{ij} = c_{ji}$	0,3
$d_{ij} = d_{ji}$	0
$e_{ij}$	0
$e_{ji}$	0
$f_{ij}$	0
$f_{ji}$	0

Les plages de validité (température, pression, fraction molaire) des paramètres d'interactions binaire ainsi que le nombre d'expériences qui ont servi à calculer les paramètres du modèle sont présentés sur le Tableau G-2.

*Tableau G-2. Limites de validité des paramètres d'interactions binaires*

	Limite basse	Limite haute	Nombre d'expériences
Température (°C)	20	229,75	436
Pression (mmHg)	11	20840	125
Fraction molaire eau	0,006	0,99998	502

Les paramètres de corrélation du modèle HOC sont présentés sur Tableau G-3 :

*Tableau G-3. Valeurs des paramètres de corrélation du modèle HOC*

	Eau	Acide acétique
Eau	1,70	2,50
Acide acétique	2,50	4,50

## Annexe H. Performances des membranes utilisées pour la séparation eau/acide acétique

Cette annexe présente les performances des membranes utilisées pour la séparation eau/acide acétique dont les résultats ont été publiés dans la littérature. Les membranes sont regroupées en fonction de leur nature (hydrophile ou hydrophobe) ainsi qu'en fonction des paramètres opératoires dans lesquels ont été obtenues les performances, afin de pouvoir comparer les membranes.

*Tableau H-1. Performances des membranes à base de PVA utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température inférieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique.*

Matériau de la couche active		T <sup>alim</sup> (°C)	w <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	fsep <sup>12</sup>	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α eau/AA	Référence
Nature	Modification								
PVA	groupement hydroxyle : 100 %	25	0,1	0,05	7	1,71	1,8	0,9	[189]
PVA	groupement hydroxyle : 96 %	25	0,1	0,5	4,5	12,95	21,43	0,6	[189]
PVA	groupement hydroxyle : 88 %	25	0,1	0,35	4	8,35	15,6	0,5	[189]
PVA	copolymère : PVP	25	0,1	0,8	2,4	12,93	41	0,3	[189]
PVA	copolymère : PEI	25	0,1	1,4	1,8	17,81	76,09	0,2	[189]
PVA	copolymère : PAA	25	0,1	0,3	6,6	9,92	11,06	0,9	[189]
PVA	copolymère : PHC	25	0,1	0,25	5	6,95	10,31	0,7	[189]
PVA	Réticulant : formaldéhyde	30	0,1	0,000145	5,3	<0,01	<0,01	0,7	[190]
PVA	Réticulant : glutaraldéhyde	35	0,1	0,1	263	5,6	0,12	46,3	[191]
PVA	copolymère : PAAM	25	0,1	0,006	23,1	0,37	0,11	3,5	[192]
PVA	copolymère : PAAM + Réticulant : glutaraldéhyde	25	0,1	0,0082	8,53	0,33	0,27	1,2	[192]
PVA	copolymère : PAAM + Réticulant : glutaraldéhyde	25	0,1	0,042	5,36	1,29	1,72	0,8	[192]
PVA	Réticulant : acide malique	40	0,1	0,048	670	1,55	0,02	86,4	[193]

<sup>12</sup> Facteur de séparation, défini dans l'équation (I-2)



PVA	Réticulant : acide maléique	25	0,13	0,35	6,22	12,65	12,74	1,0	[194]
PVA	copolymère: PAA	30	0,1	0,0056	795	0,37	<0,01	123,1	[195]
PVA	copolymère: PAA	30	0,1	0,012	176	0,67	0,03	24,1	[196]
PVA	copolymère : PAA	40	0,1	0,2	291	6,52	0,17	38,5	[197]
PVA	Teneur en AN : 52%	30	0,1	0,09	14,6	3,12	1,64	1,9	[198]
PVA	ajout de TEOS	30	0,1	0,113	36	5,58	1,08	5,2	[198]
PVA	ajout de TEOS	30	0,1	0,07	441	4,27	0,07	64,0	[198]
PVA	ajout de TEOS	30	0,1	0,048	741	2,95	0,03	107,7	[198]
PVA	ajout de TEOS	30	0,1	0,0033	1116	0,2	<0,01	162,2	[198]
PVA	ajout de TEOS : 0% <sub>m</sub>	30	0,1	0,0245	1102	1,51	0,01	160,2	[199]
PVA	ajout de TEOS : 5% <sub>m</sub>	30	0,1	0,0411	1277	2,54	0,01	185,6	[199]
PVA	ajout de TEOS : 10%	30	0,1	0,0551	1627	3,41	0,01	236,5	[199]
PVA	ajout de TEOS : 15%	30	0,1	0,0835	2423	5,18	0,01	352,3	[199]

Tableau H-2. Performances des membranes à base d'alginate utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température inférieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique.

Matériau de la couche active		T <sup>alim</sup> (°C)	w <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	f <sub>sep</sub>	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α <sub>eau/AA</sub>	Référence
Nature	Modification								
Na-Alginate	Réticulant : HDM	50	0,15	0,182	28	2,42	0,59	4,1	[203]
Na-Alginate	Réticulant : PVA	50	0,15	0,059	39	0,82	0,14	5,7	[203]
Na-Alginate	Ajout de PVA : 5% <sub>m</sub>	30	0,1	0,0239	40,3	1,21	0,21	5,8	[200]
Na-Alginate	Ajout de PVA : 10% <sub>m</sub>	30	0,1	0,0425	21	1,83	0,61	2,9	[200]
Na-Alginate	Ajout de PVA : 15% <sub>m</sub>	30	0,1	0,0739	10,6	2,43	1,65	1,5	[200]
Na-Alginate	Pur	30	0,1	0,022	15,7	0,86	0,39	2,2	[200]
Na-Alginate	Pur	30	0,1	0,025	13,6	0,92	0,48	1,9	[201]
Na-Alginate	Réticulant : PAA (25%)	30	0,1	0,029	15,3	1,12	0,52	2,2	[201]

Na-Alginate	Réticulant : PAA (50%)	30	0,1	0,036	7,82	1,01	0,94	1,1	[201]
Na-Alginate	Pur	30	0,1	0,034	16,7	1,35	0,57	2,4	[204]
Na-Alginate	Teneur en zéolite NaY 5% <sub>m</sub>	30	0,1	0,038	18	1,55	0,61	2,5	[204]
Na-Alginate	Teneur en zéolite NaY 15% <sub>m</sub>	30	0,1	0,044	20	1,86	0,66	2,8	[204]
Na-Alginate	Teneur en zéolite NaY 30% <sub>m</sub>	30	0,1	0,05	20,8	2,14	0,73	2,9	[204]
Na-Alginate	Réticulant : glutaraldehyde	33	0,1	0,049	21,5	1,64	0,59	2,8	[205]
Na-Alginate	Réticulant : glutaraldehyde	33	0,1	0,24	21	7,97	2,92	2,7	[205]
Na-Alginate	Pur	30	0,1	0,081	22	3,41	1,13	3,0	[202]

Tableau H-3. Performances des membranes organiques autres que PVA et alginate utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température inférieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique.

Matériau de la couche active		T <sup>alim</sup> (°C)	w <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	f <sub>sep</sub>	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α <sub>eau/AA</sub>	Référence
Nature	Modification								
Nafion	Pur	30	0,1	0,6	33	28,02	6,15	4,6	[206]
Nafion 117	Pur	30	0,1	0,18	243	9,98	0,31	32,6	[207]
PPSU	25 % massique	50	0,1	0,8	4,4	5,22	9,47	0,6	[208]
PPSU	27,5 % massique	50	0,1	0,25	8,2	2,38	2,29	1,0	[208]
PPSU	30 % massique	50	0,1	0,21	5,7	1,62	2,26	0,7	[208]
PI	Pur	30	0,1	0,05	1400	2,97	0,02	195,4	[206]
TPX	acétate de vinyle	25	0,16	0,215	606	13,97	0,13	106,9	[209]
TPX	g-PGMA	25	0,16	0,073	125	4,31	0,21	20,7	[210]
AN	copolymère : VP	21	0,15	0,027	496	4,11	0,03	154,4	[211]
AN	Copolymère : PAA	30	0,1	0,1	150	5,63	0,27	20,9	[206]
AN	Copolymère : anhydride maléique	30	0,1	0,26	3,9	4,5	8,81	0,5	[212]
PB	Non réticulé	25	0,1	0,004	1	0,03	0,28	0,1	[224]
PB	Réticulé	25	0,1	0,041	3,5	1,02	2,08	0,5	[224]

Commerciale	PERVAP 2205 (Sulzer)	30	0,1	0,32	61	15,73	1,96	8,0	[205]
-------------	----------------------	----	-----	------	----	-------	------	-----	-------

Tableau H-4. Performances des membranes organiques commerciales utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température supérieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique.

Matériau de la couche active		T <sup>alim</sup> (°C)	w <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	fsep	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α eau/AA	Référence
Nature	Modification								
Commerciale	PERVAP 1005 (Sulzer)	80	0,1	0,88	48	4,11	0,68	6,1	[110]
Commerciale	CMC CF23 (CM Celfa)	80	0,1	1,6	61	7,74	1	7,8	[110]
Commerciale	CMC VP43 (CM Celfa)	80	0,1	1,9	43	8,71	1,6	5,5	[110]
Commerciale	Symplex (HZG)	80	0,1	2,1	105	10,76	0,8	13,4	[110]

Tableau H-5. Performances des membranes inorganiques utilisées pour la déshydratation de l'acide acétique pour une température supérieure à 50 °C et une teneur en eau inférieure à 20 % massique

Matériau de la couche active	T <sup>alim</sup> (°C)	w <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	fsep	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α eau/AA	référence
Zeolite Merlinoite	40	0,1	0,1	8000	1,94	<0,01	772,2	[213]
Zeolite Mordenite	80	0,17	0,33	10000	1,62	<0,01	1000	[214]
Carbone	30	0,1	0,12	70	19,90	2,94	6,8	[215]
Silice (ECN*)	80	0,1	1,9	60	128,65	20,73	6,2	[265]
Silice	100	0,1	5,9	530	34,53	0,54	64,0	[216]
Silice	100	0,1	3,1	800	20,07	0,23	87,6	[216]
Silice/titane	100	0,1	2,2	2100	9,66	0,04	221,8	[216]
Hybride organique/silice	75	0,1	2	340	49,35	1,39	35,5	[217]
Hybride organique/silice	75	0,1	3,6	300	55,75	1,67	33,3	[217]
Hybride organique/silice	75	0,1	2,8	570	29,92	0,49	61,4	[217]

\* ECN : membrane commerciale fabriquée par l'institut : Energy research Center of the Netherlands

Tableau H-6. Performances des membranes hydrophobes utilisées pour la récupération d'acide acétique pour une température inférieure à 50 °C et une teneur en eau supérieure à 75 % massique

Matériau de la couche active		T <sup>alim</sup> (°C)	W <sub>eau</sub> <sup>alim</sup>	Flux total (kg.h.m <sup>-2</sup> )	f <sub>sep</sub>	Q <sub>eau</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	Q <sub>AA</sub> (kg.h <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> .bar <sup>-1</sup> )	α AA/eau	Référence
Nature	Modification								
PDMS	réticulation avec AMEO*	25	0,95	0,09	2,1	2,68	11,37	4,2	[218]
PDMS	vulcanization à 120 °C	30	0,95	0,07	2,0	1,55	6,15	4,0	[219]
PDMS	enduction sur Polyetherimide	25	0,85	0,03	1,6	0,78	2,79	3,6	[220]
PDMS	laminé avec une couche de polyamide	23	0,78	0,26	1,6	10,35	39,71	3,8	[221]
PDMS	pur	45	0,95	0,088	1,2	0,89	2,16	2,4	[222]
PDMS	avec silicalite (17 %)	45	0,95	0,095	1,5	0,94	2,89	3,1	[222]
PDMS	avec silicalite (50 %)	45	0,95	0,105	1,9	1,02	3,93	3,8	[222]
Silicalite	inorganique	30	0,84	0,038	2,6	0,67	4,02	6,0	[223]
Polybutadiène	réticulé	25	0,9	0,0045	2,0	0,14	0,58	4,3	[224]
Membrane liquide	TOA** dans membrane microporeuse en PTFE	25	0,96	0,0054	2,1	0,18	0,79	4,3	[225]

\* AMEO : 3-aminopropyltriméthoxy ; \*\* TOA : Trioctylamine | note : le facteur de séparation et la sélectivité sont calculés en fonction de l'AA

## Annexe I. Présentation des résultats de la membrane CMC-VP-31

Les flux transmembranaires d'eau et d'acide acétique obtenus avec la membrane CMC-VP-31 sont présentés dans cette annexe. Un rappel des expériences réalisées avec cette membrane est proposé dans le Tableau I-1.

*Tableau I-1. Résumé des expériences réalisées avec la membrane CMC-VP-31*

T (°C)	$w_{\text{acide}}$	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
40	0,9	3,4	neuve et sèche	0	◆
40	0,9	2,5	conditionnement acide (200h à 90% d'acide)	0	▲
40	0,9	2,3	conditionnement eau (500h dans eau pure)	0	●
40	0,9	2,5	conditionnement acide + séchage	10	△
40	0,9	2,3	conditionnement eau + séchage	10	○
40	0,9	3,4	utilisée + séchage	10	◇
40	0,9	3,4	utilisée + séchage	20	◇
50	0,9	3,4	utilisée + séchage	30	□
50	0,9	3,5	neuve et sèche	0	■
50	0,9	2,6	neuve et sèche	0	■
50	0,9	2,6	utilisée + séchage	10	□
50	0,6	3,6	neuve et sèche	0	■
50	0,5	3,6	utilisée + séchage	10	□

Le flux transmembranaire d'eau est tracé en fonction de la teneur en eau à l'alimentation dans la Figure I-1 et celui en acide acétique dans la Figure I-2.

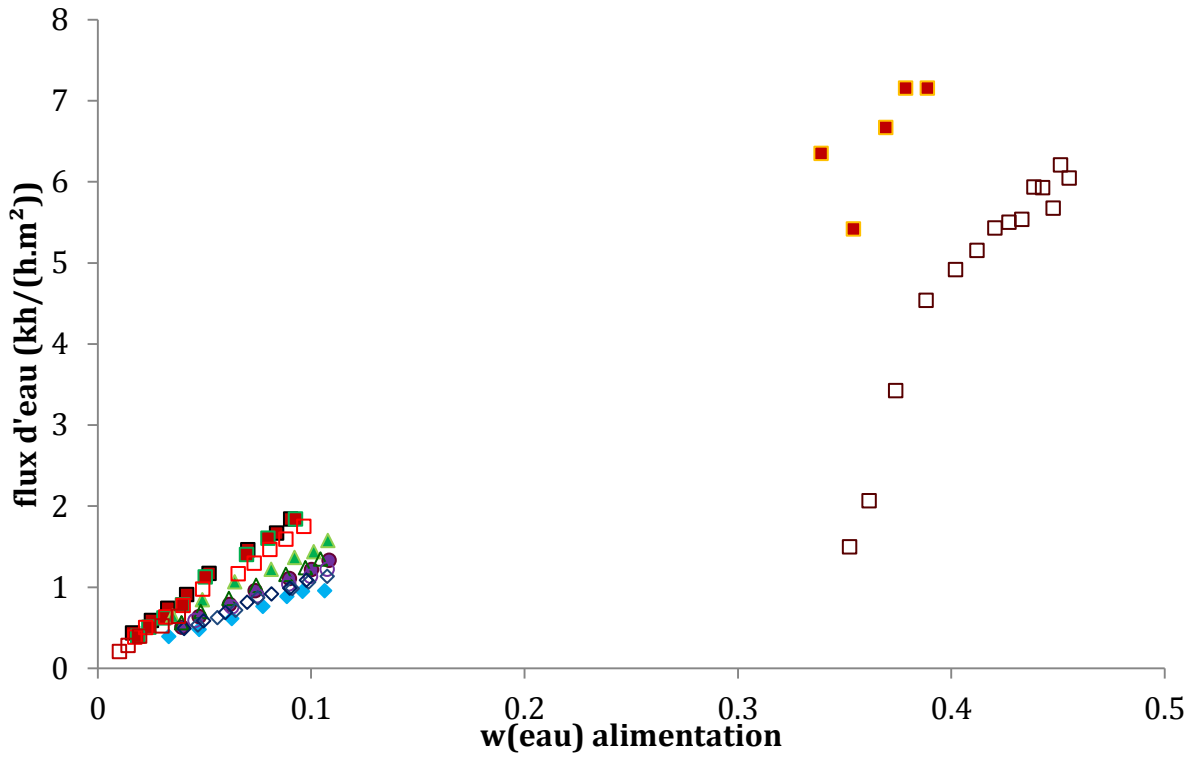


Figure I-1. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane CMC-VP-31

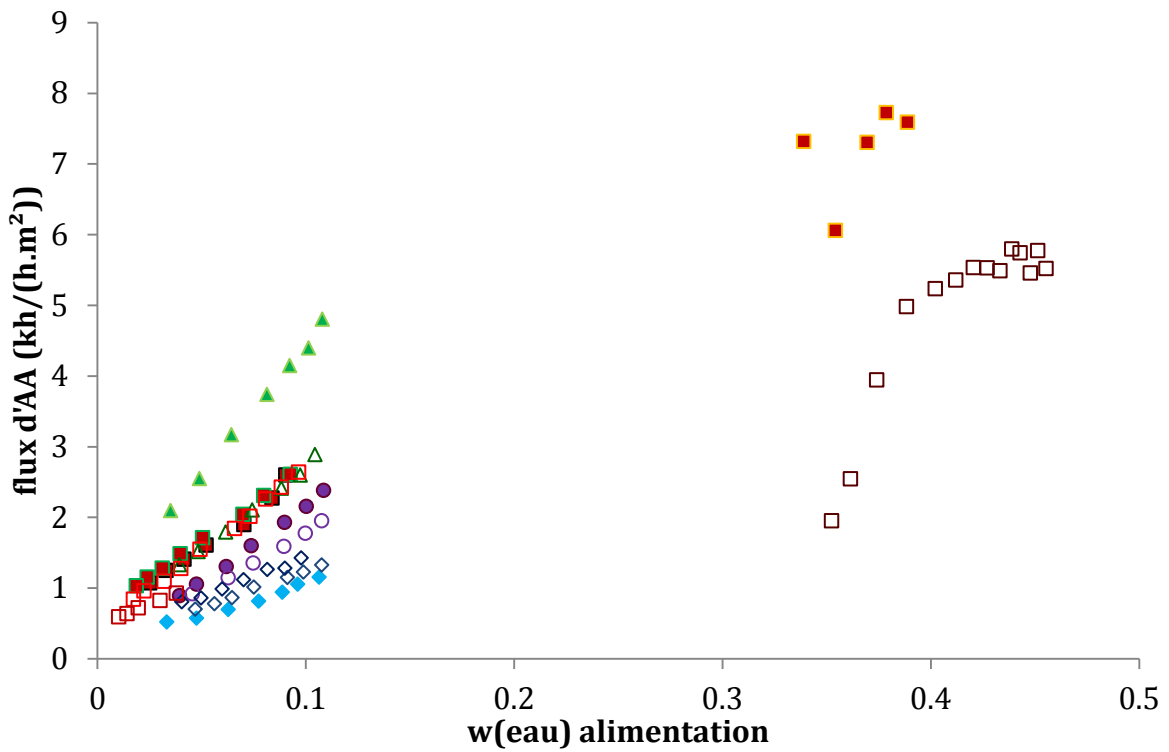


Figure I-2. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane CMC-VP-31

## Annexe J. Présentation des résultats de la membrane Pervap 1201

Les flux transmembranaires d'eau et d'acide acétique obtenus avec la membrane Pervap 1201 sont présentés dans cette annexe. Un rappel des expériences réalisées avec cette membrane est proposé dans le Tableau J-1.

*Tableau J-1. Résumé des expériences réalisées avec la membrane Pervap 1201*

T (°C)	$w_{\text{acide}}$	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
60	0,5	1.2	neuve et sèche	0	■
60	0,5	1.2	utilisée + séchage	55	●
60	0,7	1.4	neuve et sèche	0	■
45	0,5	1.4	utilisée + séchage	17	○
45	0,2	1.5	neuve et sèche	0	△
60	0,2	1.5	utilisée + séchage	9	□
45	0,2	1.5	utilisée + séchage	18	×
60	0,2	1.5	utilisée + séchage	27	◆
45	0,2	1.6	neuve et sèche	0	×
45	0,2	1.6	utilisée + séchage	9	◇
45	0,5	2.1	neuve et sèche	0	●
60	0,5	1.5	utilisée + séchage	36	□
60	0,5	1.3	Membrane placée 2 mois dans de l'acide à 80%	0	▲

Le flux transmembranaire d'eau est tracé en fonction de la teneur en eau à l'alimentation dans la Figure J-1 et celui en acide acétique dans la Figure J-2.

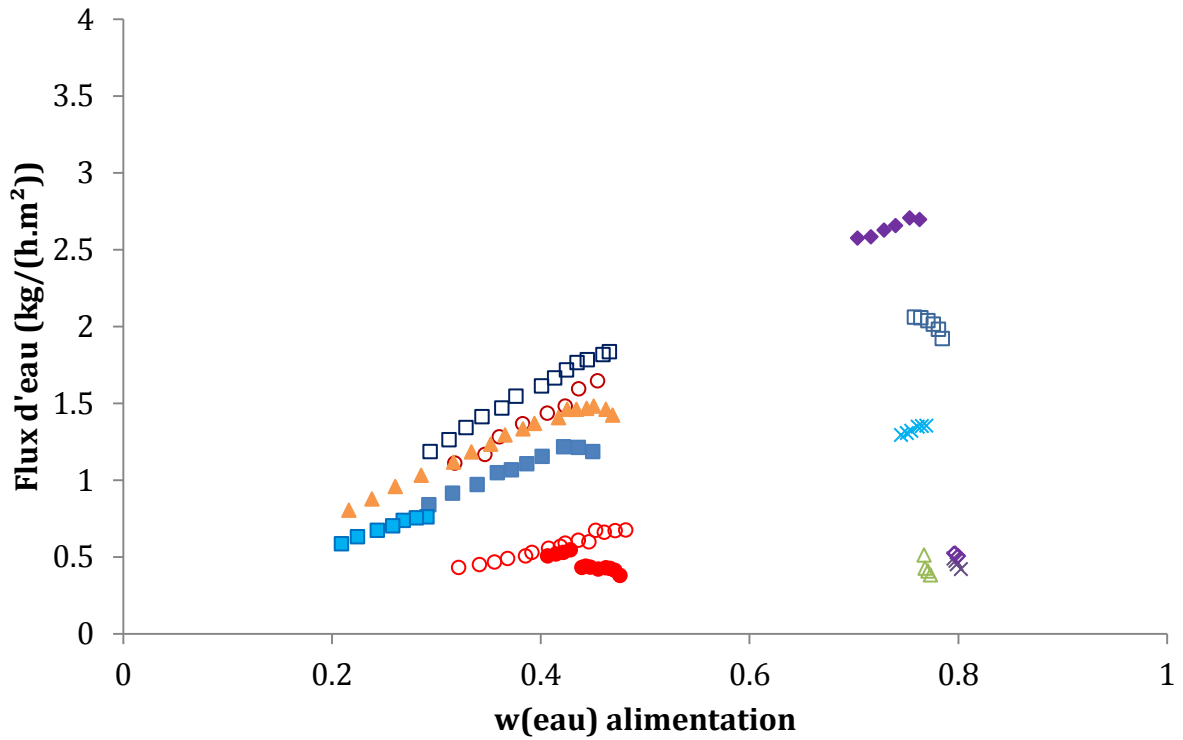


Figure J-1. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201

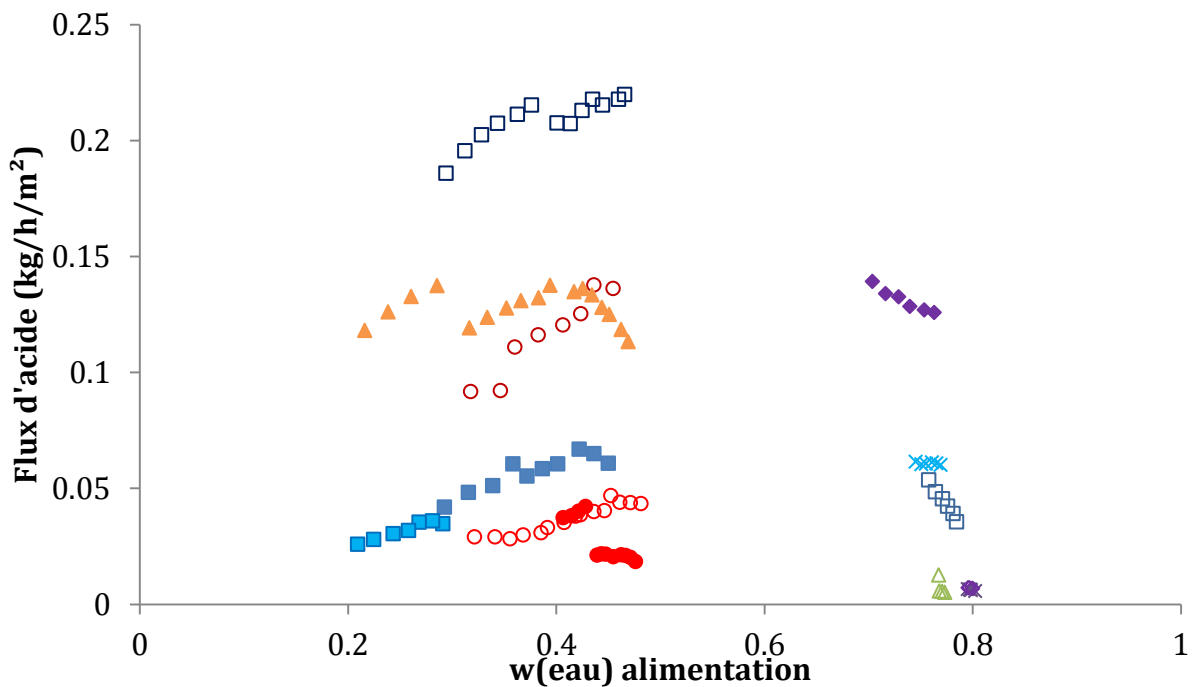


Figure J-2. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane Pervap 1201



## Annexe K. Présentation des résultats de la membrane MTA 153

Les flux transmembranaires d'eau et d'acide acétique obtenus avec la membrane MTA 153 sont présentés dans cette annexe. Un rappel des expériences réalisées avec cette membrane est proposé dans le Tableau K-1.

*Tableau K-1. Résumé des expériences réalisées avec la membrane MTA 153*

T (°C)	$w_{\text{acide}}$	Echantillon	Conditionnement	Nombre d'heures d'utilisation	Symbole graphique
45	0,5	1.1	neuve et sèche	0	●
45	0,5	1.4	neuve et sèche	0	●
45	0,7	1.2	12 jours dans [ac] à 80 %	0	○
45	0,5	1.5	neuve et sèche	0	●
45	0,2	1.5	utilisée + séchage	36	○
45	0,2	1.7	neuve et sèche	0	●
60	0,2	1.6	neuve et sèche	0	■
60	0,2	1.8	neuve et sèche	0	■
75	0,2	1.8	utilisée + séchage	50	◇
60	0,2	1.8	utilisée + séchage	66	□
60	0,5	1.10	neuve et sèche	0	■
60	0,5	1.11	utilisée + séchage	0	■
75	0,6	2.3	neuve et sèche %	0	◆
75	0,6	2.3	utilisée + séchage	18	◇
68	0,6	2.2	neuve et sèche	0	▲
68	0,6	2.2	utilisée + séchage	24	△

Le flux transmembranaire d'eau est tracé en fonction de la teneur en eau à l'alimentation dans la Figure K-1 et celui en acide acétique dans la Figure K-2.

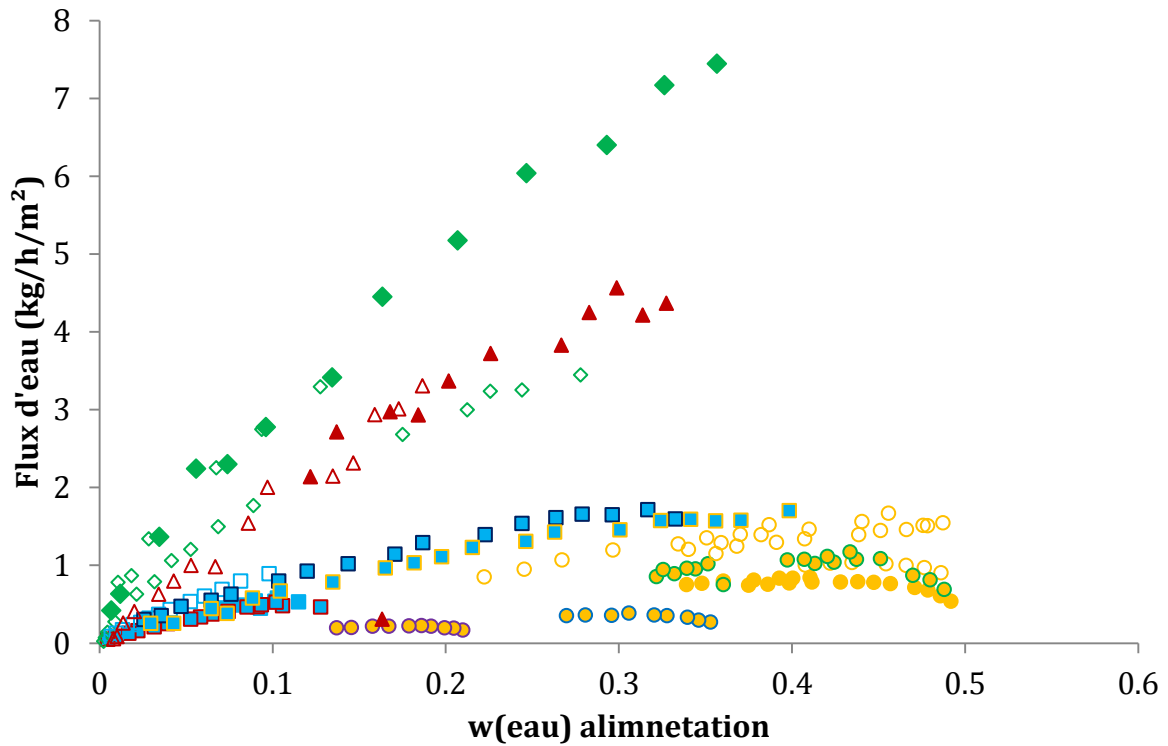


Figure K-1. Evolution du flux d'eau en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane MTA 153

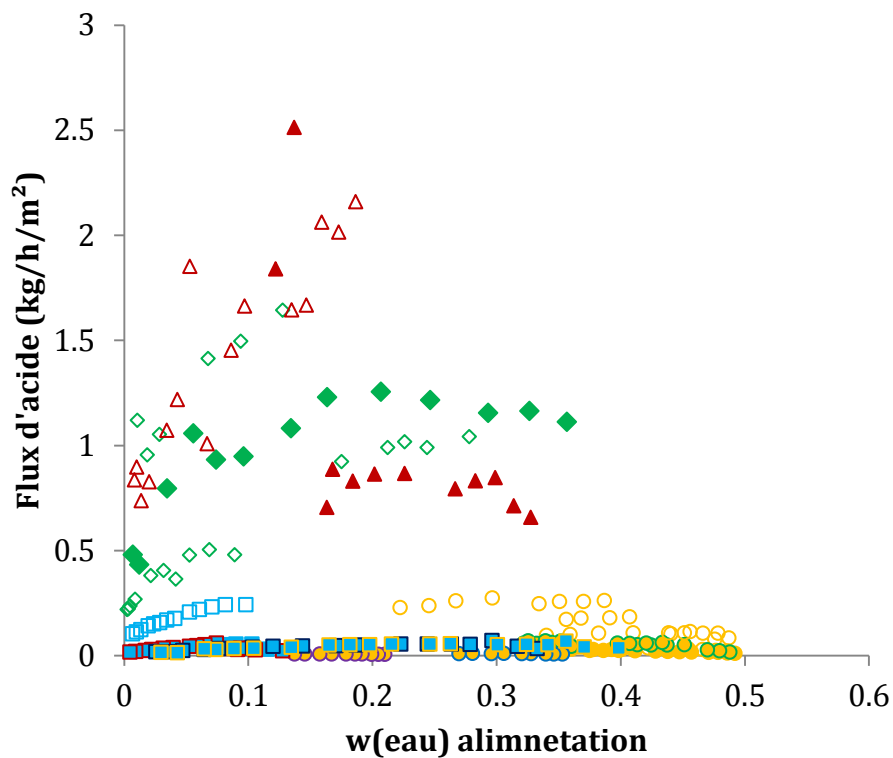


Figure K-2. Evolution du flux d'acide acétique en fonction de la teneur en eau à l'alimentation pour la membrane MTA 153

## Annexe L. Influence de la combinaison de la loi de calcul de flux

L'influence de la combinaison de la loi de calcul de flux est étudiée dans cette annexe. Les comparaisons entre les flux d'eau modélisés par les différentes combinaisons de la loi de calcul de flux transmembranaire et les données expérimentales à 45, 60 et 75 °C sont présentées respectivement sur les Figure L-1, Figure L-2, Figure L-3.

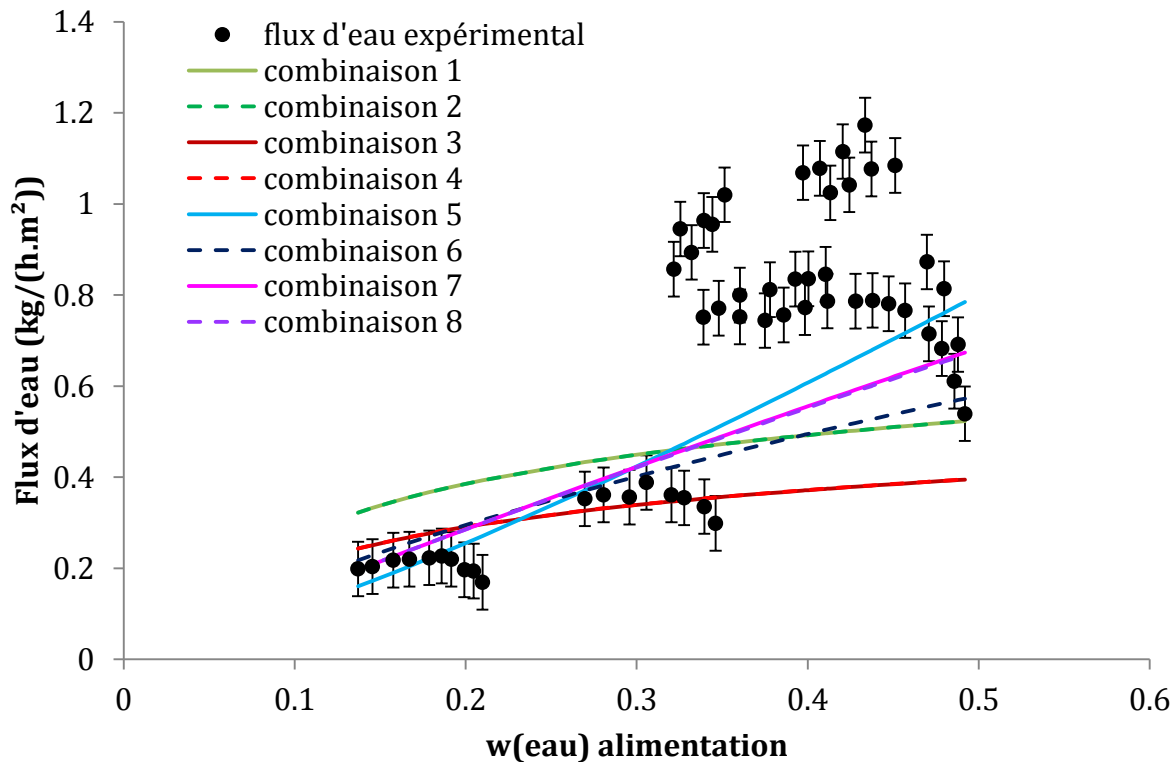


Figure L-1. Comparaison entre flux d'eau expérimental et modélisé à 45 °C, membrane MTA 153

La Figure L-1 montre que les données expérimentales obtenues à 45 sont difficilement exploitables. En effet, un nombre importants de points ont été obtenus dans un régime transitoire. Les prendre en compte comme il a été fait implique que ces données vont influencer fortement la régression des paramètres car le nombre de points expérimentaux est important que l'évolution du flux présente une aberration (diminution du flux avec augmentation de la teneur en eau à l'alimentation). La combinaison n'a pas une influence très importante sur la qualité de la représentation. On constate cependant que, comme on pouvait s'y attendre, les combinaisons 1 et 2 ; 3 et 4 ; 7 et 8 sont similaires car les équations de calcul de flux d'eau sont les mêmes pour chaque couple cité.

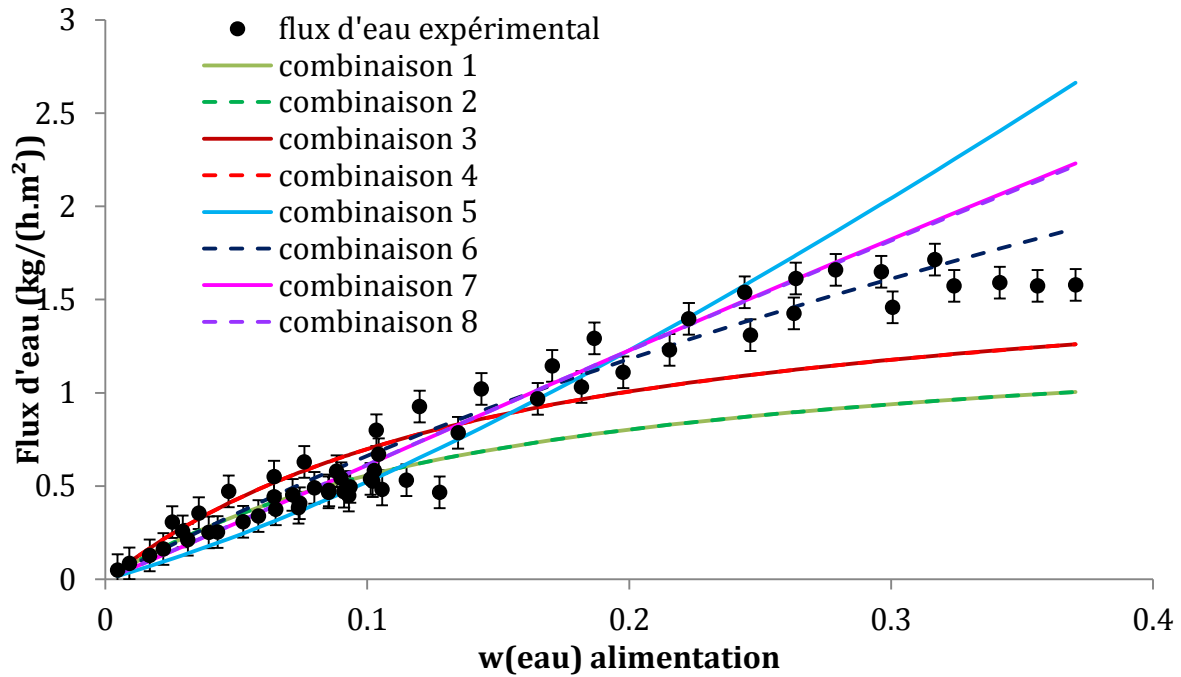


Figure L-2. Comparaison entre flux d'eau expérimental et modélisé à 60 °C, membrane MTA 153

Les différentes combinaisons représentent très bien les flux d'eau à 60 °C. Cette température a été choisie comme la température référence dans la loi d'Arrhenius, ce qui peut expliquer la bonne représentation. Cependant, les combinaisons 1 et 2 et, dans une moindre mesure, 3 et 4 présentent une dérive pour des teneurs en eau à l'alimentation supérieure à 10 et 15 %.

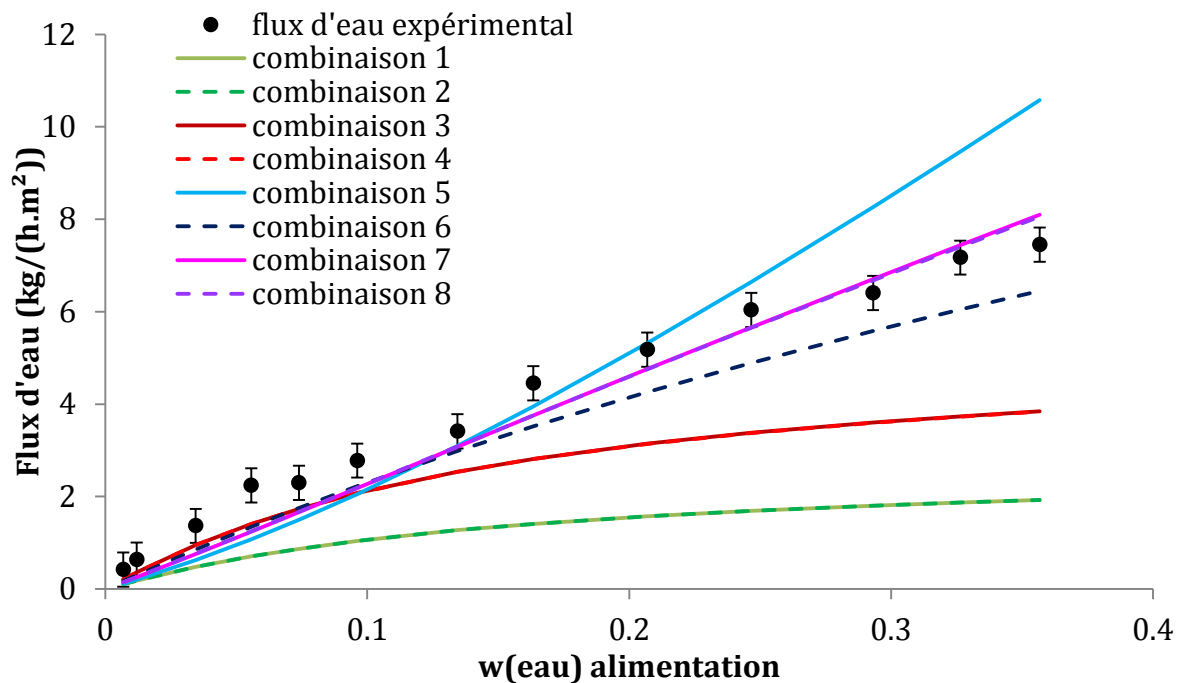


Figure L-3. Comparaison entre flux d'eau expérimental et modélisé à 75 °C, membrane MTA 153

La dérive constatée pour la température de 60 °C est accentuée à 75 °C.

Les comparaisons entre les flux d'acide acétique modélisés par les différentes combinaisons de la loi de calcul de flux transmembranaire et les données expérimentales à 45, 60 et 75 °C sont présentées respectivement sur les Figure L-4, Figure L-5 et Figure L-6.

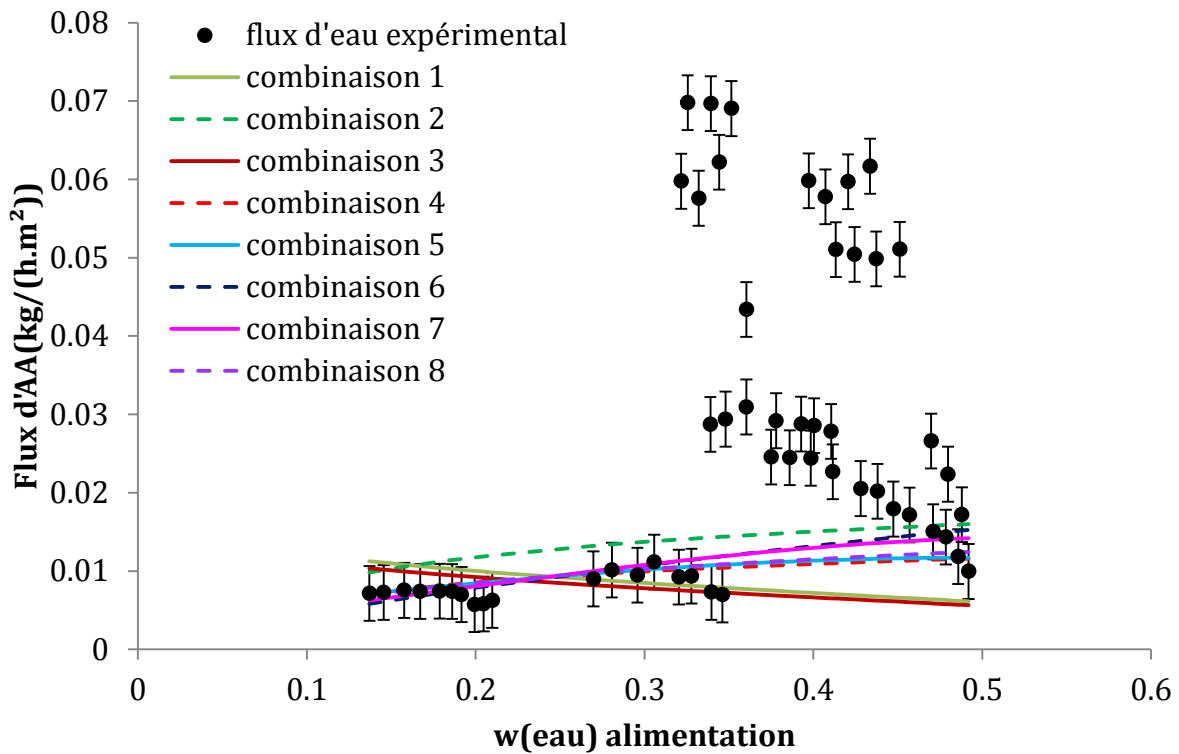


Figure L-4. Comparaison entre flux d'AA expérimental et modélisé à 45 °C, membrane MTA 153

La Figure L-4 montre que les flux expérimentaux d'acide acétique à 45 °C sont très étendus et l'ensemble des combinaisons de calcul de flux sous-estiment le flux d'acide. Les combinaisons 1 et 3, pour lesquelles la force motrice en acide est calculée en fonction de sa propre force motrice (cf. *partie II.4.2.2*) montrent une évolution du flux en contradiction avec les autres combinaisons. Ainsi le flux d'acide pour ces deux combinaisons est inversement proportionnel à la teneur en eau à l'alimentation.

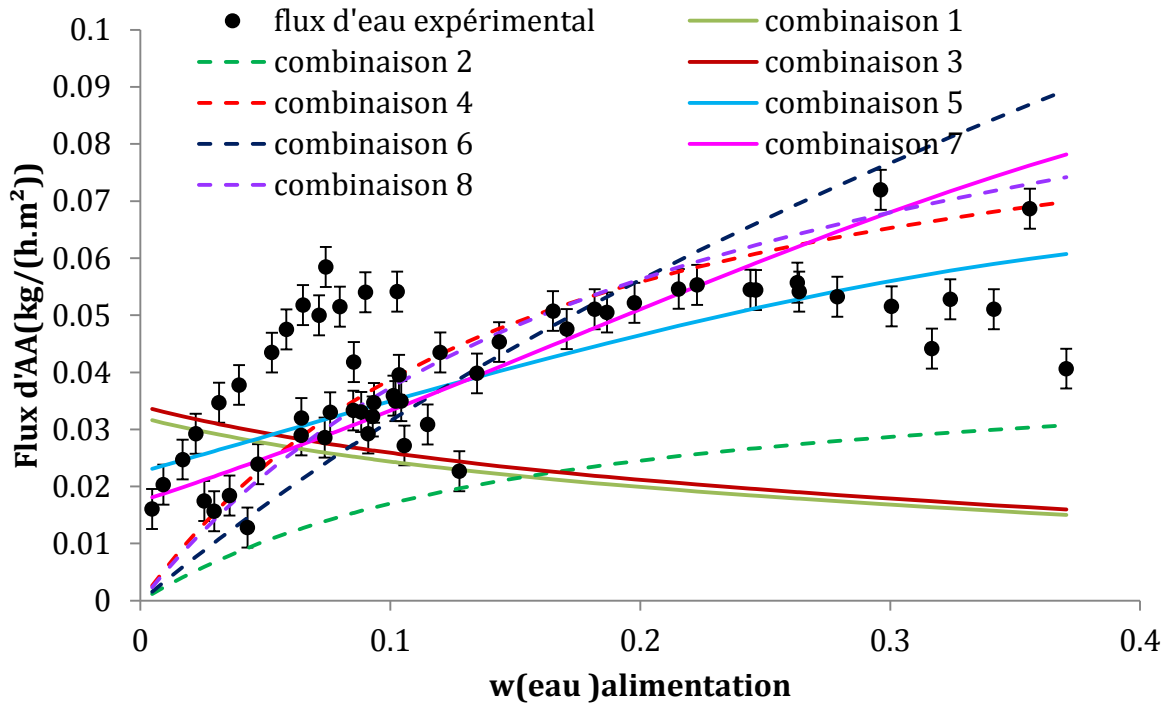


Figure L-5. Comparaison entre flux d'AA expérimental et modélisé à 60 °C, membrane MTA 153

Le constat fait à 45 °C sur les combinaisons 1 et 3 est confirmé à 60 °C. La Figure L-5 montre que le flux d'acide est proportionnel à la teneur en eau à l'alimentation, ce qui n'est pas bien représenté par les combinaisons 1 et 3. Les autres montrent des résultats corrects de prédiction.

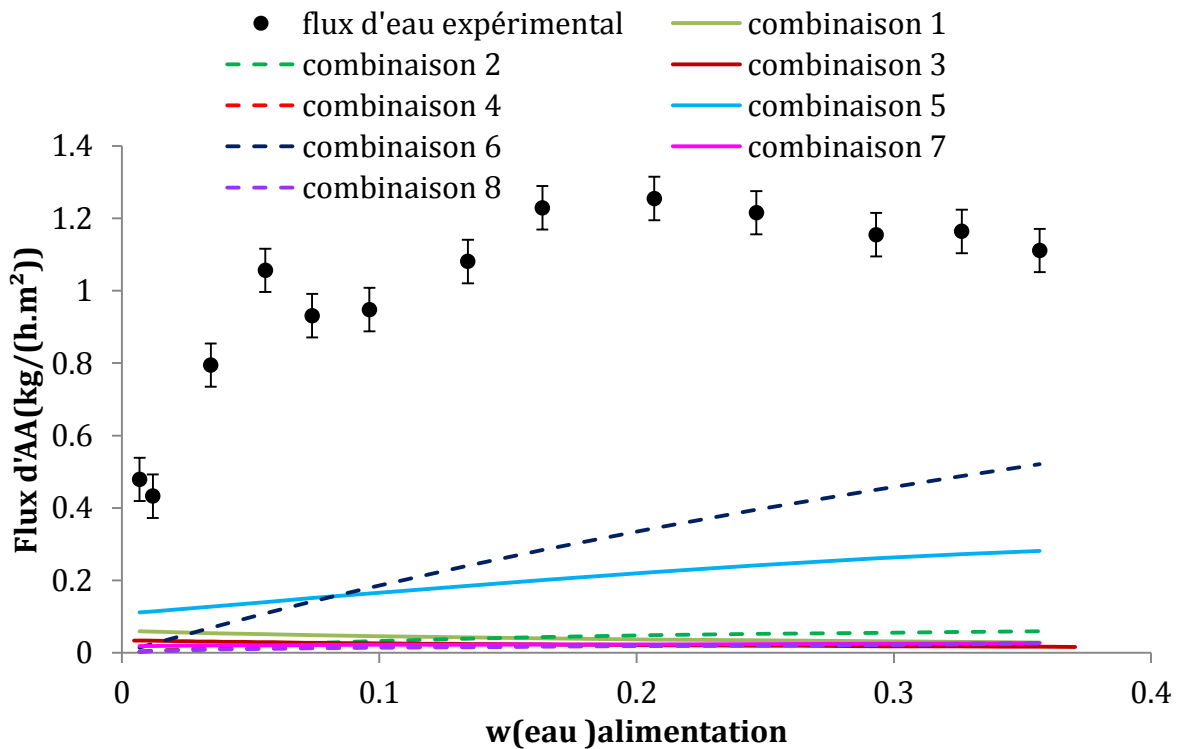


Figure L-6. Comparaison entre flux d'AA expérimental et modélisé à 75 °C, membrane MTA 153

Les combinaisons sous-estiment très fortement le flux transmembranaires d'acide à 75 °C.

## Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation

### Résumé

Ces travaux sont centrés sur l'étude des potentialités d'utilisation de la pervaporation, procédé de séparation par membrane, en couplage avec des procédés de séparation ou de réaction. L'objectif principal est d'évaluer la faisabilité technico-économique, le gain potentiel mais aussi les limites de son application compatible avec une exploitation industrielle. La détermination de ce gain passe par la simulation des procédés qui nécessite une modélisation correcte des processus élémentaires. Une modélisation à plusieurs niveaux est proposée. Elle permet de prendre en compte les différents systèmes d'études : matériaux membranaires et cas d'application et de donner le choix du nombre de paramètres ajustables en fonction des données expérimentales disponibles.

Cette démarche a été appliquée à deux applications différentes. Le premier cas correspond à la récupération de butanol à partir de milieu de fermentation. Cette étude a montré des gains sur la productivité de la fermentation par couplage direct du fermenteur avec la pervaporation équipée de membrane hydrophobe.

Le second cas correspond à la séparation eau/acide acétique, avec pour objectif la minimisation de la consommation énergétique pour un cahier des charges fixé. Le couplage retenu met en œuvre une étape de distillation suivie d'une étape de pervaporation équipée d'une membrane hydrophile. Les performances de quatre membranes ont été déterminées expérimentalement pour cette application. Enfin, une méthodologie est proposée permettant de déterminer les performances minimales de membrane permettant d'atteindre, en fonction des spécifications du cahier des charges, un gain énergétique par rapport au procédé conventionnel.

**Mots clés :** pervaporation, procédé hybride, modélisation, simulation, efficacité énergétique

### Pervaporation potentialities in hybrid separation processes

#### Abstract

The potential economical interest of using pervaporation, a membrane separation process, in hybrid processes (with separation or reaction unit) has been investigated. The main objective is to determine benefits and limitations of its use for an industrial application. The determination of the interest is predicted by simulation which requires a good understanding and a good representation of the elementary phenomenon of mass transfer and thermodynamic. A multilevel pervaporation modelling is developed, which takes into account the system variability (membranes and compounds) and allows choosing the number of fitted parameters according to the available experimental data.

Two different industrial applications are studied. First, the recuperation of butanol from a fermentation medium is exposed. This case study has shown the gain on fermentation productivity when pervaporation, equipped with hydrophobic membrane, is used in direct coupling with fermenter.

Next, the dehydration of acetic acid is studied with the aim of reduction the energy consumption of the conventional process. The configuration which has been selected involves a distillation column followed by a pervaporation module, equipped with a hydrophilic membrane. Performances of four membranes have been experimentally determined by for this application. Finally, a simulation methodology is developed, which can be applied to determine the membrane performances that need to be achieved to replace conventional processes with a hybrid process while respecting industrial specifications.

**Keywords:** pervaporation, hybrid processes, modelling, simulation, energy efficiency