

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

CNRS Centrale Marseille

Ecole Doctorale Sciences de l'Environnement (ED 251)

Laboratoire de Modélisation, Mécanique & Procédés Propres (UMR 7340)

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de L'Université d'Aix-Marseille

Spécialité : Génie des Procédés

Développement du Procédé de Pervaporation : Application à la Régénération de Solvants

Présentée et soutenue publiquement par

Thomas LA ROCCA

Le 28 Février 2019

Devant le Jury d'examen composé de (par ordre alphabétique) :

M. Patrick BOURSEAU (Rapporteur)

Professeur des Universités, GEPEA, Université de Bretagne Sud

Mme Émilie CARRETIER (Co-directrice de Thèse)

Maître de Conférences (HDR), M2P2, Aix-Marseille Université

Mme Catherine CHARCOSSET (Présidente)

Directrice de recherche, CNRS, Université de Lyon 1

M. Didier DHALER (Invité)

Responsable du département R&D chez Orelis Environnement, Salindres

M. Martial ETIENNE (Invité)

Responsable du pôle Génie des Procédés chez Sanofi Chimie, Sisteron

M. Éric FAVRE (Rapporteur)

Professeur des Universités, ENSIC, Université de Lorraine

M. Philippe MOULIN (Directeur de Thèse)

Professeur des Universités, M2P2, Aix-Marseille Université

REMERCIEMENTS

D'un point de vue objectif, la thèse est considérée comme un chemin rude et chronophage à la fois sur un plan professionnel mais également personnel. Je peux désormais affirmer, pour ma part, qu'elle agit en effet comme un ascenseur émotionnel et qu'elle peut émettre des périodes d'inquiétude. Sans le soutien indéfectible des personnes énumérées ci-dessous, je n'aurais probablement pas eu la sérénité et la prise de recul nécessaires pour surmonter les difficultés rencontrées et finaliser ma thèse.

De ce fait, je tiens en priorité à exprimer mes remerciements et mon amour envers ma famille. A mes parents particulièrement à qui j'en ai fait voir parfois de toutes les couleurs durant mes trois années de thèse. Merci pour votre sollicitude sans faille. A travers ce mémoire, est représentée allégoriquement ma réponse à votre amour. Je pense également très fort à mes grands-parents, tantes et oncles et à ma cousine Céline. Toutes ces personnes occupent une place énorme dans mon cœur et ont fortement contribué à ma réussite par leurs encouragements permanents.

Je souhaite dans un second temps remercier profondément tous mes amis proches. C'est vers vous que je me tournais sans hésitation pour me confier lors des moments de doute et vos mots rassurants ont été bénéfiques pour l'avancée de mon travail. Les rires et les souvenirs impérissables avec vous ont été une source de motivation. Merci donc à Pierre-Yves, Delphine, Jean-Philippe (Jfou), Alexandre, Laurent, ainsi qu'à Anthony B et D.

Une thèse, c'est aussi franchir un niveau supérieur de connaissance, de savoir-faire, d'autonomie et de relation humaine professionnelle. Une ambiance saine et respectueuse envers les encadrants et les collègues de travail sont des facteurs essentiels dans la réussite d'un doctorat. A travers ces critères, j'exprime ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, Emilie et Philippe qui m'ont apporté leur confiance et leurs précieux conseils tout au long de ce travail. De même, je souhaite remercier Thien, avec qui j'ai apprécié notre travail commun et dont les observations et remarques pertinentes dans le domaine m'ont beaucoup apporté dans mes recherches.

J'adresse en parallèle un grand remerciement aux membres actuels et anciens du laboratoire M2P2 que j'ai côtoyés. Vous m'avez montré une grande affection tout au long de ces trois dernières années. Le plaisir et les complicités éprouvés à votre contact quotidien ont d'une part, facilité mon intégration et d'autre part, aidé à progresser dans mon rôle de doctorant. J'aimerais tous vous citer mais la liste serait trop longue. Je remercie particulièrement les personnes avec qui j'ai partagé les mêmes bureaux ou échangé de manière récurrente des conseils : Morgane, Sébastien, Salah, Nakry, Jamal, Clémence et Christian. Il était impossible pour moi de ne pas terminer ces remerciements sans mentionner deux personnes à savoir le « shérif » Jean-Paul et « l'italien » Adil, grand supporter d'un club rival de foot dont citer le nom me serait insupportable. Merci à vous deux pour votre positivisme et tous les moments de rire partagés (au sujet d'une infrastructure circulaire urbaine notamment...) ainsi que pour m'avoir aidé plus d'une fois dans mes tâches quotidiennes.

Je tiens en dernier lieu, à présenter ma gratitude aux membres du jury de ma thèse. Je remercie précisément Catherine Charcosset de m'avoir fait l'honneur de présider ma soutenance, Patrick Bourseau et Eric Favre qui, en leur qualité de rapporteur, ont accepté l'évaluation de ce mémoire et on fait part de leurs remarques et commentaires avisés, et enfin, Didier Dhaler et Martial Etienne pour leur présence en tant que membres invités du jury.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	1
LISTE DES FIGURES	5
LISTE DES TABLEAUX	7
NOMENCLATURE.....	9
INTRODUCTION.....	13
Chapitre I. COV, SOLVANTS ET PERVAPORATION	17
I. Problématique liée à l'utilisation et aux traitements des COV comme solvants dans les applications industrielles.....	17
I.1. Généralités sur les Composés Organiques Volatils (COV).....	17
I.2. Émission des COV en tant que solvants dans le milieu industriel	18
I.3. Réglementations et législations à l'échelle nationale, européenne et internationale	20
I.4. Procédés adaptés pour le traitement des COV à partir de mélanges liquides et gazeux	21
I.4.1. Types de procédés : destructifs, récupératifs.....	21
I.4.1.1. Traitement en milieu gazeux.....	22
I.4.1.2. Traitement en milieu liquide.....	23
I.4.2. Cas des procédés membranaires	24
I.4.3. Critères de choix d'un procédé	25
II. Etat de l'art de la pervaporation	26
II.1. Généralités.....	26
II.1.1. Historique	26
II.1.2. Applications et mélanges traités	27
II.1.3. Avantages et inconvénients	29
II.1.4. Principe de séparation.....	30
II.2. Membranes de pervaporation	31
II.2.1. Modules membranaires	32
II.2.2. Nature et structure chimique des membranes	33
II.2.2.1. Morphologie des membranes.....	33
II.2.2.2. Membranes organiques ou polymères.....	34
II.2.2.3. Membranes inorganiques	36
II.2.2.4. Membranes à matrice mixte ou membranes hybrides.....	37
II.2.3. Grandeurs caractéristiques	39
II.2.3.1. Flux de perméat et modèle de transfert associé.....	39

II.2.3.2. Sélectivité et facteur de séparation.....	42
III. Performances de la pervaporation pour la purification de solvants organiques :	
Influence des conditions opératoires	44
III.1. Température d'alimentation.....	44
III.2. Pression côté perméat.....	46
III.3. Concentration initiale en composés organiques	47
III.4. Régime d'écoulement.....	48
IV. Intérêts et positionnement de la thèse	49
Chapitre II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES DE	
QUANTIFICATION	53
I. Produits chimiques et matériels membranaires	53
I.1. Produits chimiques	53
I.2. Membranes.....	54
II. Echelle laboratoire.....	56
II.1. Montage expérimental.....	56
II.2. Protocole opératoire	58
II.3. Méthodes de quantification pour les mélanges binaires.....	60
II.3.1. Analyse en ligne par spectroscopie proche-infrarouge.....	60
II.3.1.1. Principe et appareillage de la spectroscopie proche-infrarouge.....	60
II.3.1.2. Méthodologie de calibration de la sonde.....	62
II.3.2. Analyse par densimétrie	63
III. Pilote de pervaporation à l'échelle semi-industrielle	65
III.1. Descriptif global du pilote	65
III.1.1. Côté alimentation.....	67
III.1.2. Côté Perméat.....	69
III.1.3. Régulation des paramètres opératoires	70
III.2. Protocole opératoire	71
III.3. Méthodes de quantification.....	72
Chapitre III. RESULTATS ET DISCUSSIONS	73
I. Etudes des performances des membranes HybSi® pour la purification de solvants	
organiques	73
I.1. Tests de flux aux solvants purs	75
I.2. Déshydratation de mélanges binaires	78
I.2.1. Acétone-Eau.....	79
I.2.2. Ethanol-Eau.....	86

I.2.3. Butanol-Eau	88
I.3. Purification de l'acétone et de la MEC à partir de mélanges hydro-organiques complexes	90
I.3.1. Mélanges ternaire Acétone-Eau-Méthanol	90
I.3.2. Mélange ternaire Acétone-Eau-DCM.....	92
I.3.3. Mélange quaternaire Acétone-Eau-Méthanol-DCM	93
I.3.4. Mélange quaternaire MEC-Eau-Méthanol-DCM	94
I.3.5. Mélange multi-composés MEC-Eau-Méthanol-DCM-Acétone-Toluène	96
I.4. Conclusion intermédiaire	98
II. Etude du pilotage en ligne de la pervaporation par spectroscopie proche-infrarouge : Application pour la déshydratation de l'acétone	100
II.1. Objectifs et précisions sur les conditions opératoires	100
II.2. Résultats de calibration.....	101
II.3. Suivi en ligne par la spectroscopie PIR.....	102
II.4. Test de reproductibilité	106
II.5. Comparatif des mesures en ligne et par densimétrie	106
II.6. Conclusion intermédiaire	107
III. Tests du pilote semi-industriel sur site : Essais de déshydratation du butanol et du tétrahydrofurane	108
III.1. Chronologie des essais	108
III.2. Mise en eau du pilote.....	109
III.3. Essais de déshydratation du butanol et comparaison des performances entre le K01 et K07.....	111
III.3.1. Essai sur K07	111
III.3.2. Essai sur K01	114
III.3.3. Comparaison et analyse de la performance globale entre le K07 et le K01.....	116
III.3.4. Comparaison des flux d'eau pure à l'échelle laboratoire et semi-industrielle	118
III.4. Essai de déshydratation du THF	119
III.5. Conclusion intermédiaire	121
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	125
BIBLIOGRAPHIE	131
ANNEXES.....	139

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Répartition des émissions anthropiques de COVNM par secteur en France métropolitaine – Mise à jour en avril 2018 [5]	18
Figure I-2 : Domaine de faisabilité des procédés employés pour le traitement des COV issus d'un mélange gazeux [4, 11, 16]	22
Figure I-3 : Applications et mélanges traités par pervaporation [43, 54]	28
Figure I-4 : Etapes de transfert présentes durant la pervaporation	31
Figure I-5 : Illustrations de modules membranaires de pervaporation : (a) modules plans (Sulzer Chemtech) [13] ; (b) module tubulaire (multi-canaux)	32
Figure I-6 : Représentations schématiques des morphologies des membranes organiques appliquées en pervaporation. (a) : Structure symétrique [54] ; (b) : Structure asymétrique [54] ; (c) Structure composite [76] (coupe transversale vue au Microscope Electronique à Balayage (MEB))	34
Figure I-7 : Représentations schématiques des deux structures hybrides : (a) structure « béton » ; (b) structure « sandwich-like [87] (modifié)	38
Figure II-1 : Matériels membranaires utilisés lors des essais expérimentaux : (a) Membranes HybSi® ; (b) carter en inox (laboratoire)	55
Figure II-2 : Schéma expérimental du montage de pervaporation mis en place en laboratoire	56
Figure II-3 : Illustration du dispositif expérimental de la pervaporation appliqué à l'échelle laboratoire	57
Figure II-4 : Modes de vibration caractéristiques des molécules dans l'infrarouge	61
Figure II-5 : Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson [143] (modifié)	61
Figure II-6 : Dispositif PIR utilisé pour la quantification en ligne de la pervaporation	62
Figure II-7 : Domaine spectral PIR choisi pour la calibration de l'eau	63
Figure II-8 : Densimètre utilisé pour les mesures de masses volumiques à travers les mélanges binaires	64
Figure II-9 : Courbes d'étalonnage effectuées à 20 °C sur le densimètre haute précision pour les mélanges binaires solvant – eau	65
Figure II-10 : Représentation globale du bâti du pilote semi-industriel de pervaporation « PEPS »	66
Figure II-11 : Représentation 3D du pilote semi-industriel de pervaporation « PEPS »	66
Figure II-12 : Vue du pilote côté alimentation	67
Figure II-13 : Vue du pilote côté perméat	70
Figure II-14 : Interface de contrôle principale du pilote	71
Figure III-1 : Perméances moyennes estimées de la membrane HybSi® standard 1 vis-à-vis des composés purs	77
Figure III-2 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone à travers la membrane HybSi® standard 1. (a) : 30 °C ; (b) : 45 °C. 79	79
Figure III-3 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat à 30 et 45 °C à travers la membrane HybSi® standard 1	80
Figure III-4 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone à 30 °C et à travers J05	81
Figure III-5 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ à 30 °C en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat à travers les membranes HybSi® standard 1 et J05	82

Figure III-6 : Evolution des perméances à l'eau et à l'acétone des membranes HybSi® en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat : (a) Standard 1 à 30 °C ; (b) Standard 1 à 45 °C ; (c) J05 à 30 °C.....	84
Figure III-7 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'éthanol à travers l'HybSi® standard 1 (T = 30 °C).....	86
Figure III-8 : Evolution des perméances à l'eau et à l'éthanol de la membrane standard 1 en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat (T = 30 °C).....	87
Figure III-9 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers J05 (T = 30 °C).....	89
Figure III-10 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers J05 (T = 30 °C).....	90
Figure III-11 : Evolution des flux selon la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-MeOH et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C).....	91
Figure III-12 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-DCM et à travers l'HybSi® standard 1 .	92
Figure III-13 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-MeOH-DCM et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C).....	94
Figure III-14 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de la MEC à partir d'un mélange MEC-Eau-MeOH-DCM et à travers l'HybSi® standard 1	95
Figure III-15 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de la MEC à partir d'un mélange MEC-Eau-MeOH-DCM-Acétone-Toluène et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C)	97
Figure III-16 : Courbe de calibration obtenue sur OPUS pour la fraction massique en eau et utilisée pour les essais PIR dans le cas de la déshydratation de l'acétone	101
Figure III-17 : Erreurs absolues obtenues pour la courbe de calibration de la fraction massique en eau sur OPUS dans le cas de la déshydratation de l'acétone	102
Figure III-18 : Evolution du flux en fonction de la fraction massique moyenne en eau dans le rétentat estimée par PIR, selon la température et à travers J05. (a) : flux total ; (b) : flux d'eau.....	103
Figure III-19 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ en fonction de la fraction massique moyenne en eau dans le rétentat et selon la température à travers la membrane J05.....	104
Figure III-20 : Suivi en ligne par PIR de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone selon la température et à travers J05.....	104
Figure III-21 : Suivi en ligne par PIR de la fraction massique en eau dans le rétentat en fin de déshydratation de l'acétone à 40 °C et à travers J05	105
Figure III-22 : Test de reproductibilité à 30 °C du suivi en ligne PIR à travers l'évolution de la fraction massique en eau en fonction de sa masse normée.....	106
Figure III-23 : Comparaison des fractions massiques en eau analysées par le PIR en ligne et le densimètre selon la température	107
Figure III-24 : Représentation graphique de la loi d'Arrhenius pour l'eau pure à travers le K07	111
Figure III-25 : Evolution du flux total et d'eau en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat et de la température au cours de la déshydratation du butanol à travers le K07 (T = 55-80 °C)	112
Figure III-26 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau et dans le rétentat et de la température au cours de la déshydratation du butanol à travers le K07.....	113
Figure III-27 : Evolution du flux total et d'eau en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers le K01(T ~100 °C).....	115

Figure III-28 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers le K01 (T ~100 °C)..... 115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Récapitulatif des différentes applications des solvants organiques utilisés dans le secteur industriel [11]	19
Tableau I-2 : Comparaison des coûts entre un procédé de distillation azéotropique et un procédé hybride (distillation + pervaporation) pour la purification annuelle (907 tonnes) de carbonate de diméthyle [54]	30
Tableau II-1 : Données physico-chimiques de l'eau et des composés organiques utilisés dans les travaux expérimentaux selon l'INRS (température de référence à 20 °C)	53
Tableau III-1 : Conditions opératoires pour les essais de flux aux solvants purs.....	73
Tableau III-2 : Conditions opératoires pour les essais de déshydratation de l'acétone / éthanol / butanol.....	74
Tableau III-3 : Conditions opératoires pour les essais de purification à 50 °C de l'acétone et de la MEC à travers la membrane HybSi® standard 1 et à partir de mélanges hydro-organiques complexes	75
Tableau III-4 : Récapitulatif des flux moyens obtenus aux solvants purs à travers les membranes HybSi®	75
Tableau III-5 : Comparatif des perméances moyennes pures pour chaque membrane HybSi® (T = 30 °C)	78
Tableau III-6 : Performances de déshydratation de l'acétone obtenues selon la membrane HybSi® et la température de travail.....	85
Tableau III-7 : Perméances à l'eau relevées à travers des membranes hydrophiles dans la littérature (10 wt % en eau).....	88
Tableau III-8 : Résumé des principaux résultats obtenus lors de la déshydratation/purification de l'acétone et de la MEC (90 wt %) à travers l'HybSi® standard 1 en fonction des conditions opératoires	100
Tableau III-9 : Récapitulatif des conditions opératoires appliquées pour les essais de.....	101
Tableau III-10 : Résultats de déshydratation de l'acétone obtenus avec le dispositif PIR selon la température et à travers J05.....	106
Tableau III-11 : Récapitulatif des conditions opératoires pour les essais de flux à l'eau pure sur le K07	109
Tableau III-12 : Flux moyens obtenus à l'eau pure selon la température sur le K07.....	110
Tableau III-13 : Conditions opératoires pour la déshydratation du butanol sur K07	112
Tableau III-14 : Conditions opératoires pour la déshydratation du butanol sur le K01	114
Tableau III-15 : Récapitulatif des données de comparaison entre le K01 et le K07 à travers la loi d'Arrhenius.....	116
Tableau III-16 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus sur le K01 et le K07.....	117
Tableau III-17 : Données de flux d'eau pure à travers les membranes HybSi® BTESE utilisées à l'échelle laboratoire et semi-industrielle	118
Tableau III-18 : Conditions opératoires pour l'essai de déshydratation du THF sur le K01	119
Tableau III-19 : Teneurs en eau analysées lors de la déshydratation du THF à 50 °C sur le K01	120

NOMENCLATURE

SYMBOLES ALPHABETIQUES

A	Paramètre d'interaction (NRTL)	(-)
a	Activité chimique ; Paramètre d'interaction (NRTL)	(-) ; (-)
B	Paramètre d'interaction (NRTL)	K
b	Paramètre d'interaction (NRTL)	(-)
c	Concentration molaire ; Paramètre d'interaction (NRTL)	mol.m ⁻³ ; (-)
D	Coefficient de diffusion	m ² .s ⁻¹
d	Diamètre interne de la membrane	m
E _a	Energie d'activation	J.mol ⁻¹
I	Incertitude relative de mesure	(-)
F _c	Facteur de couplage	(-)
H	Coefficient loi de Henry	Pa
J	Flux transmembranaire (molaire ou massique)	mol.h ⁻¹ .m ⁻² ou kg.h ⁻¹ .m ⁻²
J ₀	Facteur pré-exponentiel (loi d'Arrhénius)	mol.h ⁻¹ .m ⁻² ou kg.h ⁻¹ .m ⁻²
Kow	Indice d'hydrophilicité/hydrophobicité	(-)
L	Longueur de la membrane	m
n	nombre de variables (écart type) / canaux de la membrane	(-) ; (-)
m	Masse (perméat)	kg
P	Perméabilité	mol.m ⁻² .s ⁻¹ .m.Pa ⁻¹ ou cm ³ .(STP).cm ⁻² .s ⁻¹ .cm.cmHg ⁻¹ ou Barrer
p	Pression partielle	Pa ou mbar
p ^{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa ou mbar
p'	Indice de polarité (selon Rohrschenider)	(-)
Q _p	Débit massique de perméat	kg.h ⁻¹
R	Constante universelle des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
S	Entropie molaire ; Coefficient de sorption ; Surface membranaire	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ ; (-) ou mol.m ⁻³ .Pa ⁻¹ ; m ²
T	Température	°C ou K
t	Durée de perméation	s ou h
U	Incertitude type (liée au flux)	(-)
w	Fraction massique	(-)
x	Fraction molaire	(-)

SYMBOLES GRECS

α	Sélectivité ; Paramètre d'interaction (NRTL)	(-) ; (-)
β	Facteur de séparation	(-)
γ	Coefficient d'activité	(-)
δ	Epaisseur de la membrane	m
Δ	Différence de marche optique	(-)
λ	Longueur d'onde	μm
μ	Potentiel chimique	J.mol^{-1}
ν	Nombre d'onde / Volume molaire	$\mu\text{m}^{-1} / \text{m}^3.\text{mol}^{-1}$
ρ	Masse volumique	g.cm^{-3} ou kg.m^{-3}
σ	Ecart type (lié au flux)	$\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

ABREVIATIONS COMPOSES CHIMIQUES

BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
BuOH	Butan-1-ol
DCM	Dichlorométhane
EtAc	Acétate d'éthyle
ETBE	Ethyl Tert-Butyl Ether
IPA	Isopropanol
MEC	Méthyl Ethyl Cétone
MeOH	Méthanol
MTBE	Méthyl Tert-Butyl Ether
NMP	N-Methyl-2-Pyrrolidone
PCE	Perchloroéthylène
TCE	Trichloroéthylène
THF	Tétrahydrofurane
Zr	Zirconium

ABREVIATIONS POLYMERES

BTESE	Bis(triethoxysilyl)ethane
BTESM	Bis(triethoxysilyl)methane
CS	Chitosane
EPDM	Ethylène-Propylène-Diène-Monomère
EPS	Exopolysaccharide
NBR	Nitrile Butadiene Rubber
PAN	Polyacrylonitrile
PB	Polybutène
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEBA	Polyether Block Amide
PEI	Polyétherimide
PI	Polyimide
POMS	Polyoctylesiloxane
PP	Polypropylène
PSS	Polystyrène Sulfonate
PSU	Polysulfone
PTMSP	Poly-1-tryméthylsilyl-1-propyne
PVA	Polyvinyl Alcohol
SBS	Styrene-Butadiene Rubber
VTES	Vinyltriethoxysilane

ORGANISMES

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AMU	Aix-Marseille Université
CITEPA	Centre Interprofessionnel Techniques d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
CTI	Céramiques Techniques Industrielles
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
MTR	Membrane Technology and Research

AUTRES ABREVIATIONS

ATEX	Appareils destinés à être utilisés en Atmosphères Explosives
CMR	Cancérogènes, Mutagènes ou toxiques pour la Reproduction
CPG	Chromatographie en Phase Gazeuse
CP	Conférence des Parties
COV	Composés Organiques Volatils
COVNM	Composés Organiques Non Volatils
DESP	Directive européenne « Equipements sous-Pression »
ICPE	Installation Classée pour la Protection de l'Environnement
IED	Industrial Emission Directive
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MOF	Metal Organic Framework
NEC	National Emission Ceiling
NRTL	Non-Random Two Liquids
OVH	Oxydation par Voie Humide
PEPS	Procédé d'Extraction et Purification de Solvants
PIR	Proche Infrarouge
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction Chemicals
SI	Système International
STP	Standard Temperature Pressure
TPI	Thermodynamique des Processus Irréversibles
VLE	Valeur Limite d'Exposition
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

INDICES & EXPOSANTS

alim	Alimentation
bin	Binaire
i	Espèce i
j	Espèce j
G	Phase Gaz
L	Phase Liquide
m	Membrane
mél	Mélange
p	Perméat
perm	Perméabilité
ter	Ternaire
tot	Total
0	Indice de référence

INTRODUCTION

Depuis l'essor des procédés chimiques, l'intensification des opérations industrielles (extraction, réactions chimiques, fabrication de produits de synthèse...) se traduit par l'utilisation d'un ou plusieurs solvants organiques qui présentent des propriétés physico-chimiques plus adaptées que celles de l'eau. Ces solvants, majoritairement constitués par des composés organiques volatils (COV), sont pour la plupart d'entre eux sources de pollution et de toxicité pour l'homme et l'environnement. Le traitement et l'élimination des COV sont réalisables par des procédés destructifs basés sur un processus d'oxydation de nature thermique, chimique ou biologique. Ils ont l'avantage de pouvoir être appliqués dans une large gamme de catégorie de polluants mais ces derniers ne peuvent pas être isolés et/ou revalorisés. Nonobstant une possible valorisation énergétique à travers le processus de combustion notamment, les procédés destructifs demeurent peu rentables économiquement et sont également peu soucieux de l'environnement car ils émettent des polluants secondaires nécessitant des étapes de post-traitement. Le coût énergétique de plus en plus élevé associé à la disparition progressive des énergies fossiles ont poussé à la conception de nouveaux procédés industriels à partir d'un fil conducteur, à savoir une consommation énergétique plus réduite et une utilisation limitée de solvants organiques. En lien avec ces deux aspects, un accroissement du développement de procédés dits récupératifs a été établi. Cette notion de récupération permet d'envisager une valorisation du solvant en tant que produit pur dans le même système ou dans d'autres procédés. La régénération est devenue, à l'échelle industrielle, une ressource supplémentaire couplée à une réduction de prélèvements de matières premières et de coûts, en accord avec l'un des concepts de la chimie verte. Elle présente une diminution financière indubitable pour les industriels, comme ceux du secteur pharmaceutique, et celle-ci est facilement calculable du fait de l'utilisation d'un très grand volume de solvants purs chaque année.

La séparation et la purification de composés organiques est actuellement réalisable par plusieurs procédés récupératifs dont la distillation ou l'absorption. Ces procédés montrent cependant une consommation énergétique et/ou un coût importants au niveau de l'usage de solvants ou de la nécessité de réaliser des post-traitements. Vis-à-vis de leurs performances, s'ils peuvent s'appliquer sur une large gamme de composés et de concentrations, ils ne sont pas les mieux adaptés pour la récupération de composés contenant de faibles teneurs en polluants.

Les opérations de régénération de solvants se sont ainsi portées sur les procédés membranaires. Ces derniers traitent les mélanges à travers une barrière sélective appelée membrane et sont communément caractérisés par une facilité d'utilisation, une faible consommation énergétique ainsi que par l'absence de solvants d'extraction et de production directe de rejets de polluants. Les procédés membranaires peuvent s'appliquer aux traitements de mélanges gazeux, aqueux ou hydro-organiques. Cette universalité leur permet de se retrouver dans de nombreux secteurs industriels regroupant principalement la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique, l'agro-alimentaire ou encore le traitement des eaux.

Parmi les procédés membranaires adaptés pour les mélanges liquides, la pervaporation a commencé à montrer son potentiel pour la purification de COV/solvants au milieu des années 80 à travers des applications de déshydratation. Dans ce procédé, la séparation est basée sur un changement d'état du composé transféré au sein même de la membrane. La pervaporation a prouvé son efficacité tout en étant capable de limiter la consommation énergétique car une faible quantité de matière traverse la membrane. Elle se distingue également par une maintenance peu complexe [1]. Le procédé est majoritairement appliqué à l'échelle industrielle pour des opérations de déshydratation et a montré des rendements de purification élevés dans le cas des alcools. Mais force est de constater que son émergence industrielle reste encore limitée après plus de 50 ans de développement du fait d'un faible retour d'expérience, exclusivement en déshydratation, d'un transfert limité entre les recherches en laboratoire et les besoins industriels, ainsi que du nombre restreint de membranes spécifiques. Par ses avantages, la pervaporation est toutefois souvent couplée à d'autres procédés de séparation en pré ou post-traitement afin d'optimiser l'efficacité de séparation sur de faibles concentrations.

Aussi, l'objectif de la thèse porte sur le développement de la pervaporation employée pour la déshydratation / purification de solvants utilisés dans la filière pharmaceutique. Cette approche est voulue globale depuis la membrane jusqu'à la conduite de la pervaporation afin d'essayer de fournir un maximum de solutions pour l'intégration du procédé au niveau industriel. Pour mener à bien ce développement, ce projet de recherche est réalisé avec deux industriels, un utilisateur final, consommateur de solvants organiques à la fois différents mais aussi en grande quantité : SANOFI, et un fabricant de membranes et de pilotes industriels : Céramiques Techniques Industrielles (CTI). Cette dernière collaboration se positionne dans le cadre du projet « Procédé d'Extraction et Purification de Solvants » (PEPS) financé par l'ADEME.

Le chapitre I fait classiquement un état des lieux sur les différents aspects du procédé de pervaporation permettant de faire ressortir le contexte de cette thèse. Il décrit ainsi dans un premier temps la problématique liée aux émissions des composés organiques volatils et sur leurs utilisations industrielles en tant que solvants. Il regroupe leurs sources anthropiques, leurs réglementations en matière de seuil d'émission ainsi que les principaux procédés destructifs et récupératifs existant pour leur traitement en phase liquide ou gazeuse. Ces paragraphes sont suivis par une description des procédés membranaires utilisés pour la séparation de solvants issus de milieux liquides. Le 2^{ème} axe du chapitre se focalise sur la pervaporation employée pour la purification et la régénération de solvants. Ses applications, son mécanisme de séparation et les différents types de membranes adaptés sont notamment mentionnés. L'influence des paramètres opératoires (température, pression perméat, concentration en composés organiques) sur les performances de séparation est également abordée. Les aspects novateurs et le positionnement de la thèse concluent ce chapitre.

Le chapitre II est dédié au descriptif du dispositif de pervaporation mis en place à l'échelle laboratoire ainsi que celui du pilote semi-industriel. En premier lieu, il met l'accent sur les matériels (produits chimiques, membranes), sur le montage expérimental utilisé en laboratoire pour réaliser les expériences de purification et sur les méthodes de quantification appliquées. Il est également développé la calibration et le fonctionnement de l'appareillage proche-infrarouge utilisé pour la détermination en ligne des teneurs des composés. Une description regroupant les caractéristiques techniques du pilote semi-industriel ainsi que le protocole appliqué sur celui-ci, complète ce chapitre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le chapitre III. Tout d'abord, des essais de déshydratation et/ou de purification de solvants, utilisés dans l'industrie pharmaceutique, à partir de mélanges hydro-organiques binaires puis complexes, sont réalisés en laboratoire. Plusieurs membranes industrielles, brevetées sous l'appellation HybSi® et élaborées selon une structure hybride, sont testées afin de comparer leurs performances respectives en fonction des conditions opératoires. Les résultats sont ainsi discutés afin de mieux comprendre le transfert de matière en termes de flux, de perméance et de sélectivité, et le choix d'une membrane adéquate pour les essais à plus grande échelle.

Le second axe du chapitre se focalise sur le développement et la mise en place d'une technique de spectroscopie proche infrarouge (PIR) pour le pilotage en ligne de la pervaporation dans le cas de la déshydratation. Il s'agira en outre de présenter les avantages de ce dispositif non destructif au niveau de la simplicité d'utilisation, de la précision des mesures vis-à-vis des

teneurs des composés, et de la sécurité par rapport à d'autres appareils de mesure conventionnels comme le couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse (GC-MS).

La dernière partie du cadre expérimental est consacrée à l'élaboration d'un pilote semi-industriel de pervaporation puis à la réalisation de tests d'étanchéité et des premiers essais de déshydratation de solvants, tels que le butanol et le tétrahydrofurane. Plusieurs configurations membranaires sont testées pour évaluer et comparer la performance du pilote en fonction de la surface membranaire. L'objectif est de vérifier le bon fonctionnement du pilote et de fournir un 1^{er} aperçu de son potentiel dans l'optique de son implantation sur un site industriel.

La présente étude se conclut par une synthèse globale reliant les principaux résultats obtenus à l'échelle laboratoire et semi-industrielle ainsi que les avantages du pilotage en ligne par le dispositif PIR. Les perspectives envisagées, consacrées notamment aux futurs tests opérés avec le pilote semi-industriel, terminent ce mémoire.

Chapitre I. COV, SOLVANTS ET PERVAPORATION

I. Problématique liée à l'utilisation et aux traitements des COV comme solvants dans les applications industrielles

I.1. Généralités sur les Composés Organiques Volatils (COV)

Selon la Directive européenne IED [2], adoptée en 2010, les COV sont définis comme des composés organiques ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus, à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation. Les COV sont des substances organiques contenant, à l'exception du méthane, au moins un atome de carbone lié à un atome d'hydrogène. Ce dernier peut être remplacé par d'autres atomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore, le silicium ou encore les halogènes. De cette liste sont exclus les oxydes de carbone et les carbonates [3]. Ils se caractérisent par une grande volatilité qui favorise leur émission à l'état de vapeur et ce, même à températures et pressions ambiantes. La notation COVNM (COV non méthanique) est employée pour distinguer le méthane (CH₄) des autres COV. En effet, le méthane n'est pas considéré comme un COV en raison de sa présence massive dans l'atmosphère engendrant dès lors un impact différent sur l'environnement tel que l'effet de serre tandis que les COVNM sont principalement des sources de pollution photochimique. A ce jour, plus de 318 COV, industriels ou non, ont été recensés et sont regroupés selon deux catégories à savoir d'une part les composés halogénés regroupant entre autres les composés chlorés et fluorés, et d'autre part, les composés non halogénés incluant la famille des alcools, aldéhydes, hydrocarbures aliphatiques (alcanes, alcènes) et aromatiques, esters, éthers, cétones ainsi que celle des dérivés aminés et nitrés [3, 4]. En raison de leur caractère volatil, les COV sont présents simultanément dans l'air intérieur et/ou atmosphérique. Leur plus grande quantité d'émission provient des sources anthropiques à travers les processus de combustion ou d'évaporation de solvants dans le secteur de l'industrie, des transports urbains et du secteur tertiaire par l'usage d'appareils de chauffage et de produits ménagers [5, 6]. La répartition des émissions anthropiques des COVNM par an et par secteur en France est illustrée sur la Figure I-1. Il peut être constaté que l'utilisation de ces solvants constitue la principale source de pollution atmosphérique.

Depuis plus de deux décennies, les COV font l'objet de réglementations strictes tant au niveau national que mondial. En effet, ces composés peuvent présenter un risque important,

aigu ou chronique, sur la santé humaine et certains sont classés comme cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction (CMR). Ils sont susceptibles de provoquer une modification génétique et peuvent être à l'origine de plusieurs types de cancers. Il a ainsi été démontré une relation entre les vapeurs inhalées de benzène et l'apparition de la leucémie [7]. Au niveau environnemental, l'impact des COV n'est pas anodin car ces derniers jouent un rôle indirect dans la formation de gaz à effet de serre où leur présence dans la troposphère modifie le cycle de Chapman favorisant la formation d'ozone et d'oxyde d'azote [3]. La formation de smog près des sols est également accentuée par l'émission atmosphérique de COV [6–8].

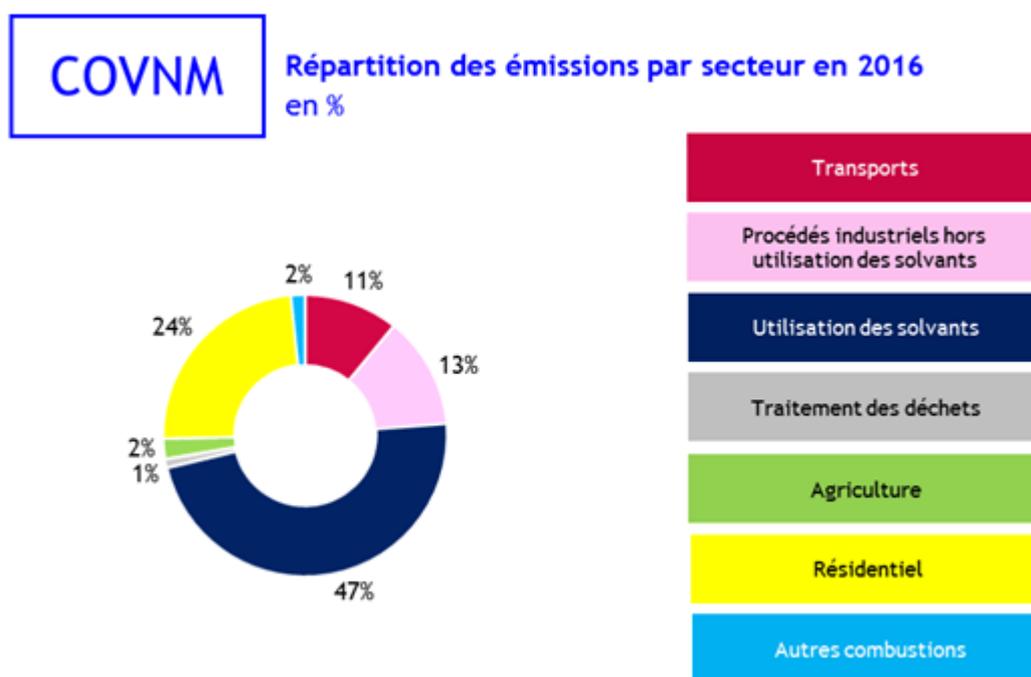


Figure I-1 : Répartition des émissions anthropiques de COVNM par secteur en France métropolitaine – Mise à jour en avril 2018 [5]

I.2. Émission des COV en tant que solvants dans le milieu industriel

Les solvants organiques dans les filières de l'industrie sont utilisés purs ou en mélange, sous forme liquide ou supercritique, comme agent d'extraction, de dégraissage/nettoyage, de dissolvant, de dispersion ou de modification chimique [9–11]. La plupart d'entre eux sont volatils et sont considérés à ce titre comme des COV. Leur vaporisation partielle peut entraîner une source d'émission industrielle importante si aucun post-traitement n'est mis en place et principalement si la quantité de solvants usagés est importante. L'usage des solvants organiques est majoritaire vis-à-vis de l'eau nonobstant leur toxicité. En effet, selon le produit ou la matière à traiter, ils présentent de meilleures propriétés, notamment au niveau de la solubilité. A titre d'exemple, ils sont employés dans des procédés de dégraissage en raison de leur nature plus

hydrophobe leur permettant d'être miscible dans les matières grasses au contraire de l'eau. Cette dernière est aussi moins utilisée en raison de ces propriétés physico-chimiques très sensibles vis-à-vis d'une variation d'un ou plusieurs facteurs opératoires (température, pression) dans le milieu réactionnel [12]. La manipulation des solvants organiques porte sur un domaine industriel très vaste regroupant l'industrie-agroalimentaire pour l'élimination des huiles et graisses, la métallurgie pour le dégraissage des pièces, l'industrie pharmaceutique pour la production de principes actifs ou encore dans les industries de la chimie pour la synthèse de produits (Tableau I-1). Le tétrahydrofurane (THF) par exemple, un des solvants étudiés dans ce travail, est particulièrement utilisé dans l'industrie pharmaceutique du fait de son grand pouvoir de solvation à la fois dans les composés polaires et apolaires [13].

Tableau I-1 : Récapitulatif des différentes applications des solvants organiques utilisés dans le secteur industriel [11]

Branche d'activité	Application	Catégorie de solvants
Traitement de surface	Dégraissage, Peinture	Solvants chlorés, Aliphatiques / Aromatiques, Alcools
Imprimerie (livres, travaux publicitaires...)	Impression	Toluène
Impression sur emballage	Impression	Esters, Cétones, Alcools
Chimie / Pharmacie / Pétrochimie***	Extraction, Séchage, Synthèse de produits	Solvants chlorés (DCM), Cétones, Alcools, THF
Fabrication de peintures, encres et colles	Extraction, Malaxage	Aromatiques, Esters
Industrie du caoutchouc et pneumatique	Extraction, Collage	Solvants chlorés (TCE), Aliphatiques
Industrie du textile	Nettoyage, Enduction	Solvants chlorés (PCE), Aliphatiques / Aromatiques, Cétones, Alcools
Industrie agro-alimentaire	Séchage, Malaxage, Extraction	Solvants chlorés (DCM), Alcools, Amines

DCM : Dichlorométhane ; PCE : Perchloroéthylène ; TCE : Trichloroéthylène *** Cible de cette étude

Leur consommation à l'échelle mondiale est en progression constante et devrait atteindre un volume de 22,9 mégatonnes vers 2020 contre 18,3 mégatonnes en 2013 [14]. Cette croissance est particulièrement visible dans les pays émergents. Les secteurs de la raffinerie et

de la chimie lourde/fine sont les plus « demandeurs » en solvants organiques avec une consommation sur l'année 2013 respectivement autour de 10^5 et de 10^7 tonnes en moyenne.

D'un point de vue économique, le développement d'étapes de post-traitement pour contenir les COV émis, cumulé à l'achat de solvants neufs, engendre une croissance des coûts. La valorisation des solvants par la régénération permet de limiter les dépenses globales et de réduire en parallèle les émissions extérieures. Le principe de la régénération apparaît comme une solution pertinente vis-à-vis de composés consommés en grande quantité, peu souillés et dont les coûts sont parfaitement connus aussi bien à l'achat que pour le traitement après usage.

I.3. Réglementations et législations à l'échelle nationale, européenne et internationale

L'usage des COV/solvants dans le secteur industriel contribue ainsi grandement aux émissions atmosphériques. Du fait de leur propriétés nocives voire cancérigènes, leurs rejets sont soumis depuis le début des années 90 à une législation de plus en plus stricte [8, 12]. De nombreux efforts conjoints de la part des laboratoires de recherche, des industriels et des pouvoirs publics ont été menés dans le but de réduire ces émissions atmosphériques. A l'échelle mondiale, plusieurs protocoles sont entrés en vigueur dans le but de réduire les impacts de la pollution atmosphérique sur l'organisme humain et sur l'environnement. Les plus notoires étant ceux de Kyoto (1997) et de Göteborg (1999). Plus récemment, lors de la Conférence des Parties (CP) organisée à Paris en 2015, un engagement massif des pays a été acté visant à réduire les émissions de composés volatils de près de 80 % d'ici 2050. Cet accord est entré en vigueur le 4 novembre 2016.

A l'échelle Européenne, la législation est soumise à une surveillance particulière et encadrée. L'Union Européenne a ainsi promulgué en 1999 la directive 1999/13/CE puis la directive 2001/81/CE, renommée la « National Emission Ceiling » (NEC), deux années plus tard. La NEC précise les plafonds d'émissions nationaux pour les composés organiques. La dernière version de cette directive, datée du 31 décembre 2016 (directive EU 2016/2284), impose une réduction des émissions de près de 52 % d'ici 2030. La consommation des solvants est en parallèle encadrée par la réglementation REACH, entrée en vigueur en 2007 et considérée aujourd'hui comme étant la directive la plus stricte obligeant le recensement, l'évaluation et le contrôle des espèces chimiques fabriquées, importées et mises sur le marché européen [12].

Les principales réglementations appliquées en France sont celles issues de l'arrêté du 2 février 1998, modifié le 29 mai 2000, relatif aux émissions des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). Cette directive impose des valeurs limites d'exposition

pour toutes substances chimiques dangereuses rejetées [12]. De ce fait, les émissions de COV au niveau industriel sur le territoire français ont diminué de 41 % en passant de 497 à 292 kt entre 1995 et 2010 [2]. La quantification du risque de contamination se base sur la valeur limite d'exposition (VLE) et la valeur moyenne d'exposition (VME) qui imposent un seuil quotidien maximal à ne pas dépasser respectivement pendant une durée de 15 min et de 8 h [15]. Les valeurs d'exposition pour les solvants les plus employés à l'échelle industrielle sont indiquées dans l'annexe A. Par ailleurs, les inventaires des émissions de COV sont répertoriés par le centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (CITEPA) à la demande du ministère de l'écologie [4].

I.4. Procédés adaptés pour le traitement des COV à partir de mélanges liquides et gazeux

I.4.1. Types de procédés : destructifs, récupératifs

Le traitement des COV vise à réduire leur concentration initiale, à travers des opérations de séparation physico-chimiques ou via des réactions chimiques. Plusieurs facteurs interviennent lors de la conception du procédé notamment la charge et le débit de l'effluent entrant car ces paramètres fournissent un aperçu général du système à utiliser. A partir de ces aspects, deux types de procédés coexistent et se différencient par leur mode de traitement à savoir destructif ou récupératif et ce, à partir d'un milieu liquide ou gazeux.

Les procédés destructifs visent à éliminer le composé ciblé selon un processus d'oxydation principalement de nature thermique (incinération) et biologique (biofiltration), sans possibilité de récupération. Ils sont appliqués pour une grande majorité de COV et leur usage est mieux adapté si l'extraction du polluant s'opère à partir de mélanges multi-composés ou si elle est onéreuse. De plus, l'énergie produite au sein de ces procédés peut être récupérée en vue d'une valorisation. Les procédés d'oxydation montrent des rendements d'élimination conséquents mais révèlent à l'opposé, une faible efficacité si la teneur initiale en COV est très faible (entre 0,1 et 10^{-2} g.m⁻³) [7]. L'émission de polluants secondaires (dioxines et furanes dans le cas des combustions), lors de la réaction est également un aspect négatif.

D'autre part, le traitement des COV par les procédés récupératifs se réalise selon une séparation suivie d'un captage/piégeage. Ce dispositif présente ainsi l'opportunité de stocker puis de valoriser le composé organique en tant que produit pur, allant dans le sens de la chimie verte. Le COV est récupéré au moyen d'un solvant d'extraction (absorption, extraction liquide-liquide), d'un matériau poreux solide (adsorption) ou par changement d'état de phase (distillation, condensation). Ces procédés physico-chimiques sont en général moins énergivores que les procédés destructifs mais ils demeurent moins universels et sont généralement plus

adaptés pour traiter des masses et des débits d'alimentation moins importants (généralement inférieurs à $10\,000\text{ Nm}^3\cdot\text{h}^{-1}$). Une étape de régénération de l'agent d'extraction (solvant ou adsorbant poreux) s'avère, de plus, nécessaire pour préserver leur durée de vie et de surcroît, leur efficacité sur le long terme.

I.4.1.1. Traitement en milieu gazeux

Plusieurs procédés, à la fois destructifs et récupératifs, sont employés pour le traitement des COV à partir d'un milieu gazeux, dans une gamme de débit d'alimentation et de concentration donnée (Figure I-2).

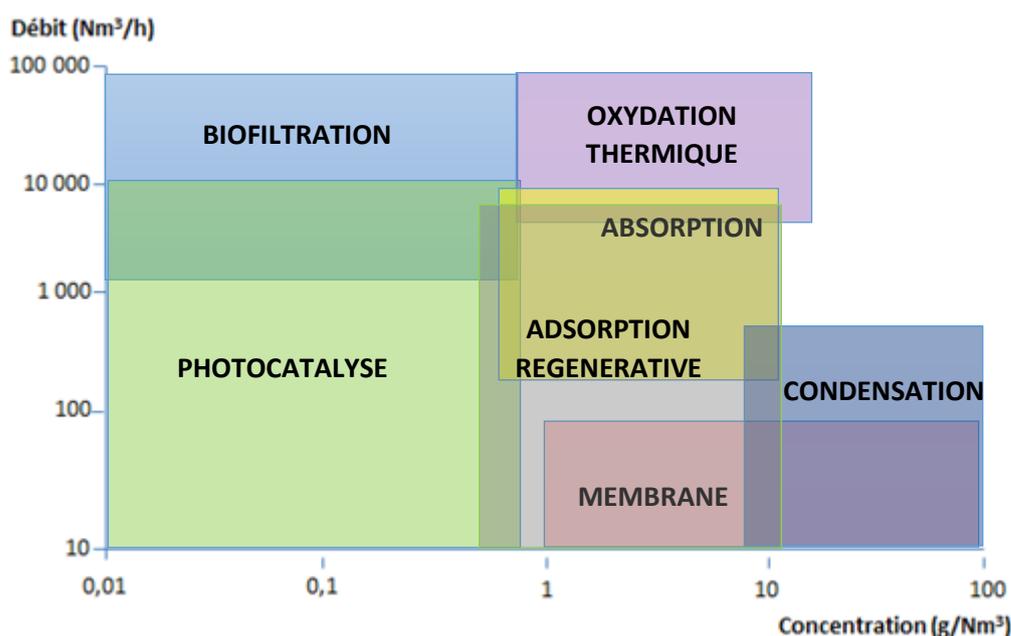


Figure I-2 : Domaine de faisabilité des procédés employés pour le traitement des COV issus d'un mélange gazeux [4, 11, 16]

Parmi eux, les procédés destructifs basés sur une oxydation sont les plus répandus. L'oxydation thermique non catalytique peut se réaliser à fortes températures (750 °C) et permet de traiter des effluents gazeux très chargés en COV et à forts débits. Elle demeure de plus, une source de valorisation énergétique en récupérant la chaleur issue de la combustion. En revanche, ce procédé peut engendrer également la formation de dioxines et furanes, de dioxyde de soufre (SO_2) ou de monoxyde de carbone (CO) [11]. L'autre voie principale d'oxydation est de nature biologique en l'occurrence via la biofiltration où les polluants gazeux sont « consommés » dans un milieu en aérobie ou en anaérobie par des bactéries en présence d'eau et de nutriments [3, 11]. La biofiltration est plus adaptée pour des composés suffisamment biodégradables comme les alcools, les cétones ou les esters [3]. Plus récemment, une autre technique d'oxydation moins

polluante a émergé à savoir la photocatalyse où la réaction se déclenche à partir d'une interaction lumière-matière à travers un semi-conducteur [17]. Ce procédé, adapté également pour le traitement d'un milieu aqueux, demeure moins polluant que les autres techniques d'oxydation mais son application industrielle reste limitée du fait du choix très restreint pour le support catalytique qui est le plus souvent du dioxyde de titane, et dont le vieillissement et l'efficacité sur le long terme ne sont pas encore bien connus.

En parallèle, les COV gazeux sont de plus en plus traités par des procédés régénératifs comme l'adsorption, l'absorption et la condensation. L'adsorption est économiquement viable seulement pour des concentrations en COV inférieures à 100 ppm [18, 19]. La condensation peut s'opérer suivant un processus mécanique (jusqu'à -40 °C) ou cryogénique (-180 °C). Le mécanisme cryogénique est plus adapté aux COV les plus volatils nécessitant une température très basse pour déclencher leur condensation [3, 11]. L'efficacité de l'absorption (ou lavage de gaz) est tributaire d'une part des propriétés hydrodynamiques des deux phases, et d'autre part, de l'affinité du solvant avec le polluant/soluté, au niveau des solubilités et des réactions chimiques. Ce procédé a montré son potentiel pour le traitement d'effluents gazeux contaminés par des composés oxygénés (acétone) ainsi que pour le traitement des fumées industrielles chargées en oxydes d'azote (NOx) [20].

I.4.1.2. Traitement en milieu liquide

En phase liquide, les principaux procédés appliqués sont régénératifs (extraction liquide-liquide, distillation) bien que l'usage de procédés destructifs énergivores reste une option comme c'est le cas de l'oxydation par voie humide (OVH) au cours de laquelle la réaction est activée par une mise sous-pression [21]. L'efficacité de l'extraction liquide-liquide est tributaire des affinités liant le COV et le solvant d'extraction. Ce procédé demeure efficace pour la séparation de composés présentant des points d'ébullition similaires tels que les hydrocarbures aromatiques et aliphatiques [22, 23]. La distillation est le procédé récupératif le plus répandu à l'échelle industrielle [24] et est employée pour la séparation de mélanges organiques non azéotropes. Dans le cas contraire, la séparation n'est possible que par l'ajout d'un tiers corps qui est souvent un autre COV potentiellement toxique [25]. Ce type de distillation, dite azéotropique ou extractive, est alors adapté pour les mélanges comme eau-éthanol ou eau-THF. Par ailleurs, dans le cas d'une séparation de composés aromatiques (benzène, phénol), l'efficacité de la distillation devient limitée lorsque la teneur massique en aromatique excède les 20 % [7].

I.4.2. Cas des procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des procédés récupératifs et sont appliqués pour la séparation de mélanges liquides ou gazeux moyennement concentrés et à faibles débits en raison des faibles surfaces utilisées à l'échelle industrielle qui limitent les coûts. Ils sont basés sur un principe de sélectivité entre les composés et la membrane, tiers corps solide. Le rôle de cette dernière est de favoriser le transfert d'une espèce au détriment des autres composés. Pour les COV, la séparation est dictée par une force motrice qui suivant l'application, peut être un gradient de pression (ΔP), de concentration (ΔC) et/ou de température (ΔT).

Le terme « membrane » est associé à plusieurs types de matériaux (polymères ou inorganiques), de structures des couches (nombre, épaisseur et taille de pores) et/ou de géométries. Les systèmes membranaires constituent des unités fiables et efficaces du fait de leur souplesse d'utilisation, de leur faible consommation énergétique et de leur haute compacité. Ils se caractérisent également par la non nécessité d'utiliser un solvant additionnel et par l'absence de production directe de CO₂ ou de produits secondaires toxiques [26]. Ces caractéristiques rendent ces procédés plus économes et écologiques par rapport aux autres procédés de séparation classiques (distillation, absorption) ce qui favorise ainsi leur incorporation en pré ou post-traitement dans des opérations de séparation d'effluents. Néanmoins, le choix de la membrane n'est pas trivial dans le cas des mélanges multi-composés ce qui engendre généralement son couplage avec d'autres procédés. Leur utilisation, le plus souvent en continu, peut engendrer une diminution de leur durée de vie particulièrement en cas de contact avec des impuretés agressives et de colmatage.

Depuis le début des années 80, de nouveaux procédés membranaires, basés sur un changement d'état du soluté comme la pervaporation, ou sur une différence de vitesse de perméation telle que la perméation de vapeur, sont apparus à l'échelle industrielle. L'émergence de ces procédés visait principalement à réduire la consommation énergétique tout en garantissant des performances stables et reproductibles sur le long terme. La purification par perméation de vapeur, exclusivement à partir d'un mélange gazeux à faibles débits, s'opère à travers une membrane dense où le principe de séparation repose sur des différences de solubilité et de diffusivité des composés. Ce procédé est très efficace pour la purification de tous types de COV (méthanol, acétone, toluène et trichloréthylène) avec un taux de récupération atteignant très souvent les 95 % couplé à une faible consommation énergétique (entre 0,2 et 0,3 kWh par m³ d'effluents traités) [27–30]. Plus récemment, d'autres procédés ont émergé comme les contacteurs à membranes [31], la nanofiltration organique [32] et le couplage liquide ionique-membrane [7, 33–35]. Leur développement est intimement lié à l'élaboration de nouvelles

membranes plus performantes et plus résistantes. Les contacteurs reposent sur l'aptitude de la membrane à pouvoir créer sans phénomène de dispersion une interface entre deux phases produisant un échange de matière et d'énergie, et non sur sa capacité de sélectivité entre deux composés [36]. Ils sont employés pour la récupération de composés aromatiques (benzène) et pour la séparation des oléfines et paraffines et ont de plus montré leur efficacité dans l'absorption de COV présentant une grande affinité avec le solvant éluant tels que l'acétone, ou le méthanol [37, 38]. Dans le couplage liquide ionique-membrane, le liquide ionique assure le transfert du composé en remplacement du solvant organique classique et entre deux phases liquides [39]. Le caractère non volatil des liquides ioniques permet la séparation de tous types de mélanges organiques [33] et leur forte viscosité (jusqu'à 500 cp) ralentit le déplacement des deux phases [34]. Le procédé est principalement appliqué pour la séparation de mélanges aromatique-aliphatique, comme la séparation benzène / cyclohexane, toluène / n-heptane ou la séparation des BTEX [7, 34, 35]. Des récents travaux ont notamment porté sur le développement d'un nouveau dispositif avec une immobilisation de liquides ioniques dans des membranes céramiques [40]. La nanofiltration organique est quant à elle employée pour la récupération de composés organiques tels que le n-hexane ou le tétrachlorure de carbone [41, 42].

Parmi les procédés membranaires cités ci-dessus, la pervaporation est l'un des procédés ayant fait le plus d'objet d'études au cours de ces dernières années en raison de ses performances énergétiques avantageuses par rapport aux procédés récupératifs classiques tels que la distillation. Elle est adaptée pour la purification de mélanges liquides aqueux, hydro-organiques ou entièrement organiques [43]. L'émergence récente de matériaux membranaires novateurs, a permis de mieux évaluer son potentiel dans la séparation de composés organiques mais cela reste toutefois encore insuffisant de nos jours pour une implantation massive et confirmée à l'échelle industrielle.

I.4.3. Critères de choix d'un procédé

Les critères de choix ont plus ou moins été énoncés dans la description des procédés destructifs/récupératifs. En premier lieu, le procédé est conçu de sorte à ce qu'il respecte les exigences environnementales en termes de rejets qui sont en perpétuelles évolutions. A partir de ces normes, le choix préférentiel est désormais orienté vers les procédés récupératifs. Par la suite, le couple débit – concentration à traiter est un des premiers critères de choix. Le développement et l'intégration du design des procédés pour le traitement des COV sont basés sur la minimisation des pertes énergétiques et sur la possibilité de mettre en place un système

réversible [44]. D'autres facteurs entrent en jeu lors du choix de procédé (i) une identification de la nature et des propriétés physico-chimiques des composés ciblés (température d'ébullition, viscosité...) est établie, (ii) d'un point de vue économique, l'un des principaux critères est l'optimisation du ratio productivité/surface couplé à une limitation de la consommation énergétique et des pertes thermiques, (iii) la facilité de mise en œuvre/maintenance, de nettoyage ou de remplacement des équipements est également étudiée.

Le cadre de la thèse repose sur le traitement des COV/solvants par des procédés récupératifs et à partir de milieux liquides. Plus particulièrement, il sera fait mention de l'usage de la pervaporation, du fait notamment de ses avantages énergétiques énoncés dans les paragraphes ci-dessous. Le fil conducteur sera consacré à sa performance pour la purification et la régénération de solvants organiques et à son développement en général.

II. Etat de l'art de la pervaporation

II.1. Généralités

II.1.1. Historique

La pervaporation fait partie de la famille des procédés membranaires pour la séparation, l'extraction et la purification de mélanges liquides via un transfert sélectif à travers une membrane dense (ou nanoporeuse si la membrane est inorganique), qualifiée de tiers corps non réactionnel [45]. Sa particularité est qu'il se produit au cours de la séparation, un changement d'état des composés qui se retrouvent à l'état de vapeur en aval de la membrane. Elle regroupe les caractéristiques de la perméation membranaire et de l'évaporation à l'échelle moléculaire, d'où le terme de pervaporation [46]. Par ses avantages économiques et environnementaux, elle pourrait représenter une solution en lien avec les normes d'émissions de plus en plus strictes et la disponibilité de plus en plus réduite des matières premières. La pervaporation fut baptisée par Kober [47] en 1917 lorsque celui-ci observa une évaporation de liquide à travers un collodion lors d'une expérience de dialyse. De sa première application à l'échelle laboratoire expérimentée par Farber [48] en 1935, jusqu'à sa première implantation industrielle en 1982 au Brésil pour la déshydratation de l'éthanol, les recherches et les progrès réalisés sur la pervaporation, n'ont ainsi cessé de s'accroître. Les travaux de Binning et al. [49, 50] réalisés entre 1958 et 1962, ont permis d'évaluer le potentiel du procédé pour l'extraction de l'eau à partir d'un mélange organique et pour la séparation d'hydrocarbures via des membranes organiques innovantes [13]. Les recherches initiées par le Professeur Néel et son équipe à la fin

des années 60, ont quant à elles démontré les avantages économiques de la pervaporation dans le cas de l'extraction de composés organiques. Cependant, ses avancées à l'échelle laboratoire n'ont pas été suffisantes pour favoriser son essor spontané à l'échelle industrielle car celui-ci était intimement lié à l'élaboration de nouveaux matériels membranaires organiques puis minéraux. Ce n'est qu'au début des années 80 [51] que les chercheurs, suivis des industriels, portent une réelle attention sur la pervaporation grâce à l'apparition de membranes plus efficaces et de plus grande durée de vie. De fait, 63 unités industrielles ont été implantées entre 1984 et 1996 [52]. De nos jours, près de 200 unités ont été conçues et sont, en raison de leurs bonnes performances, majoritairement appliquées pour la déshydratation des alcools. En parallèle, a été élaboré en 1985 en Europe, le premier couplage distillation-pervaporation suivi du couplage bioréacteur-pervaporation [43] et absorption-pervaporation [53]. A l'échelle laboratoire, ce procédé reste très étudié avec environ 120 publications rédigées par an depuis 1995 d'après l'ADEME.

II.1.2. Applications et mélanges traités

Par sa flexibilité, rendue possible avec l'élaboration progressive de nouvelles membranes, la pervaporation est capable de traiter des mélanges avec des propriétés physico-chimiques différentes. Le procédé traite trois mélanges différents : aqueux, hydro-organiques et entièrement organiques [45]. La Figure I-3 regroupe les différentes applications et mélanges pouvant être traités par pervaporation.

La déshydratation est actuellement l'application de la pervaporation ayant montré le plus d'efficacité à l'échelle industrielle, et plus particulièrement celle des alcools (éthanol, IPA...) [55]. Elle se réalise au moyen d'une membrane hydrophile transférant préférentiellement l'eau au détriment du (des) autre(s) composé(s) organique(s) de nature plus hydrophobe. La déshydratation par pervaporation reste rentable et efficace si la fraction en eau ne dépasse pas les 10 % en entrée [13]. Dans le cas contraire, de grands flux sont nécessaires engendrant dès lors un coût global plus onéreux illustré par l'usage d'une surface membranaire et d'un apport énergétique plus importants [1].

Depuis trois décennies, la pervaporation est également concernée pour des applications d'extraction de composés organiques minoritaires à partir d'un mélange aqueux ou hydro-organiques. Les membranes utilisées sont généralement hydrophobes pour favoriser le transfert des composés organiques. L'extraction est seulement efficace si la teneur totale en composés organiques dans l'alimentation reste très minoritaire par rapport à la teneur en eau [51, 56]. La pervaporation permet l'extraction de la plupart des COV tels que les alcools légers (méthanol,

éthanol), les cétones (acétone), les hydrocarbures aromatiques (toluène, benzène) et les composés chlorés (DCM, TCE) [13, 51]. Le procédé a également été appliqué par plusieurs auteurs [57–60] à l'échelle laboratoire pour l'extraction d'arômes à partir de jus de fruit afin de les concentrer dans les produits alimentaires. L'extraction est en parallèle appliquée pour la récupération de bioalcool dans les procédés de fermentation à l'échelle industrielle [43]. Les résultats d'extraction organique par pervaporation sont prometteurs mais la grande majorité des travaux à l'échelle pilote portent sur l'étude de mélanges binaires alors que les effluents réels issus du milieu industriel sont des mélanges multi-composés [1].

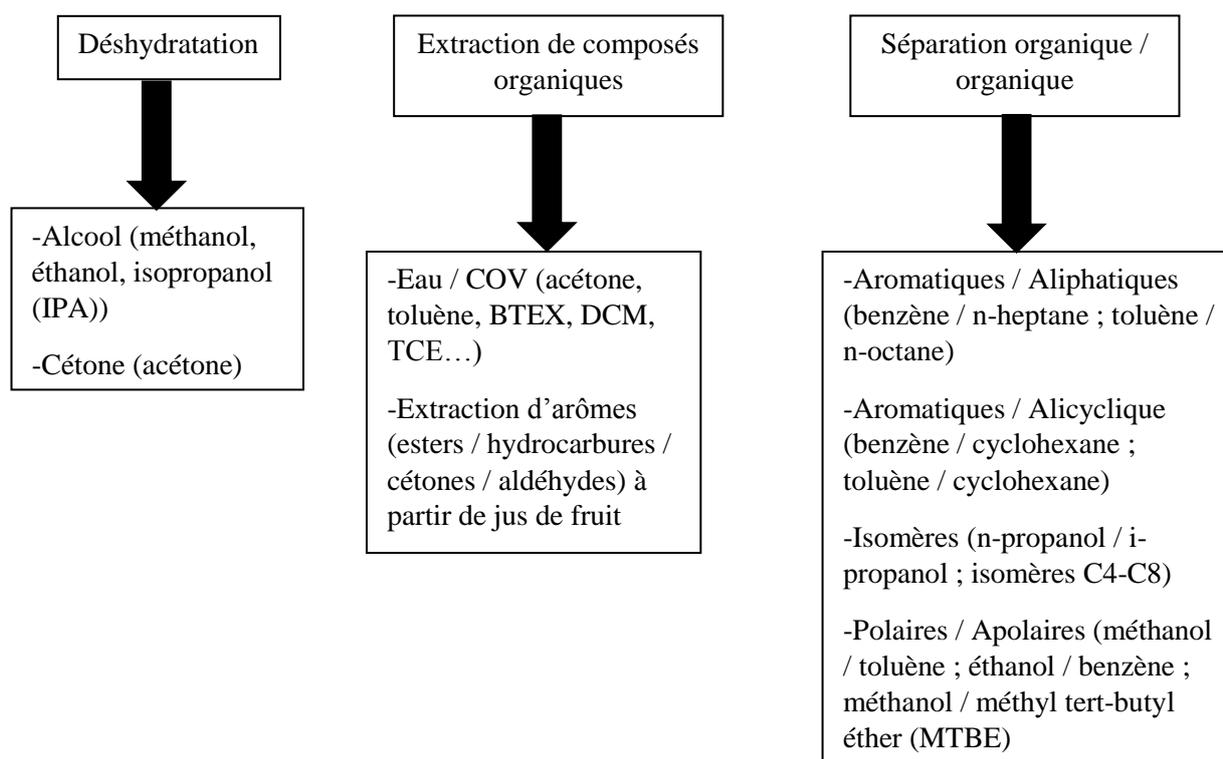


Figure I-3 : Applications et mélanges traités par pervaporation [43, 54]

La séparation organique/organique est la dernière application émergente de la pervaporation mais aussi la plus complexe en raison des écarts plus faibles au niveau de la polarité et de la taille moléculaire entre les composés [1]. Les membranes utilisées sont organophiles et présentent une affinité préférentielle avec un composé organique spécifique du mélange. Les exemples d'application sont la séparation de composés organiques polaires/apolaires, aromatiques/aliphatiques, aromatiques/alicycliques, de mélanges isomères (C4 – C8) et de mélanges azéotropes (IPA/toluène, éthanol-ETBE) [54, 61]. Le potentiel de la pervaporation pour cette application n'a pas encore été entièrement exploré car la disponibilité des membranes organophiles reste limitée.

II.1.3. Avantages et inconvénients

Le principal intérêt de la pervaporation est d'ordre énergétique. Ce procédé impose en effet une demande énergétique pouvant être 60 % plus faible que celle de la distillation azéotrope [62] car seule la fraction transférée consomme de l'énergie lors de sa vaporisation et que les pertes de chaleur sont faibles. De plus, elle ne nécessite pas l'utilisation d'un composé additionnel ni d'une étape de régénération ce qui permet d'éviter les effets de contamination et des coûts plus importants. Au niveau environnemental, la pervaporation est considérée comme un procédé vert car elle n'engendre pas de rejets de polluants. Elle est adaptable sur une grande gamme de température [63] et demeure quasiment universelle à tous types de mélanges liquides, dont les mélanges azéotropiques. Cela est rendu possible car la séparation des composés n'est pas basée sur un équilibre liquide-vapeur au contraire de la distillation classique, mais elle est issue des différences de solubilité et de diffusivité des composés à travers la membrane. La séparation par pervaporation montre des coûts économiques plus compétitifs par rapport à la distillation extractive (azéotrope). Le procédé a également montré sa capacité à purifier des composés thermosensibles difficiles à séparer par distillation [24]. Ces avantages tendent à favoriser le couplage de ces deux procédés où la présence de la pervaporation en post-traitement permet d'éliminer les dernières traces d'impuretés présentes dans le distillat couplée à une consommation énergétique réduite. Le Tableau I-2 établit une comparaison des coûts pour la purification de 907 tonnes annuelles de carbonate de diméthyle par distillation azéotrope et par couplage distillation-pervaporation. Il peut être observé que malgré un coût conséquent au niveau des modules, l'utilisation du procédé hybride permet de réduire de près de 40 % le coût global, en raison principalement de la plus faible énergie requise.

Néanmoins, le procédé présente certains inconvénients. En termes de performances, la pervaporation montre une limitation si la composition massique du(des) composé(s) d'intérêt(s) à extraire est supérieure à 10 % [56]. La productivité en pervaporation demeure également faible du fait d'un compromis à réaliser entre le flux et la sélectivité. En effet, du fait des faibles surfaces membranaires utilisées, un grand flux est généralement synonyme d'une faible sélectivité et vice versa. Les flux transmembranaires obtenus avec des membranes commerciales dépassent ainsi très rarement les $2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ [45]. La durée de vie peu étudiée des membranes et le prix élevé des pilotes constituent encore un frein actuel dans son essor à l'échelle industrielle voire même à l'échelle semi-industrielle dans un souci de démonstration. Cette problématique a été abordée dans cette thèse via le développement et la réalisation de tests de performance sur un pilote semi-industriel de pervaporation.

Tableau I-2 : Comparaison des coûts entre un procédé de distillation azéotropique et un procédé hybride (distillation + pervaporation) pour la purification annuelle (907 tonnes) de carbonate de diméthyle [54]

	Distillation azéotropique	Distillation / Pervaporation (procédé hybride)
CAPEX (en US\$)	1 500 000	600 000
OPEX (en US\$)	171 000	45 000
Coût de remplacement des modules (en US\$)	-	21 000

II.1.4. Principe de séparation

Le fractionnement de l'alimentation liquide par pervaporation s'effectue selon un transfert sélectif de matière couplé à une vaporisation partielle en aval de la membrane dense permettant la formation d'un perméat à l'état de vapeur. L'espèce transférée préférentiellement dans la matrice membranaire doit être l'espèce minoritaire du mélange initial afin de réduire la consommation énergétique et de limiter la surface membranaire requise. Le transfert et le changement d'état des composés sont rendus possibles par l'existence d'une force motrice, assimilée à un gradient de potentiel chimique entre l'amont et l'aval de la membrane. Ce gradient est engendré en maintenant une différence de pression partielle. Plus précisément, une faible pression partielle côté perméat est conservée soit par la présence d'un système sous-vide ou soit par un balayage de gaz inerte. Dans la plupart des cas, la récupération du perméat se réalise selon une condensation mais des systèmes d'adsorption ont également été mis à l'essai [42]. L'utilisation du balayage de gaz inerte montre une plus faible consommation énergétique brute comparée à un système sous-vide. Cependant, à moins de maintenir un très grand débit de gaz, le maintien d'une pression partielle inférieure à 20 mbar s'avère délicat [46]. L'aspect économique lié au gaz est aussi à prendre en compte. [64]. Un système sous-vide est en conséquence préférentiellement appliqué pour initier la force motrice dans les systèmes de pervaporation. Le mécanisme de séparation repose sur des interactions entre les composés et la matrice membranaire aux interfaces alimentation liquide-membrane et membrane-perméat gazeux. Au niveau de ces dernières, se succèdent plusieurs étapes de transfert à savoir : diffusion des composés issus de l'alimentation liquide vers l'interface amont de la membrane, sorption dans la matrice membranaire, diffusion au sein de la membrane sous l'effet de la force motrice, désorption en aval de la membrane et transfert convectif du perméat gazeux vers les condenseurs [53]. La Figure I-4 représente schématiquement le déroulement de ces étapes.

Suivant le modèle de transfert appliqué, l'étape de sorption et/ou de diffusion est l'étape limitante. La sorption favorise généralement le transfert des molécules les plus condensables et les plus grosses là où la diffusion permet davantage le transfert de plus petites molécules [24, 65, 66].

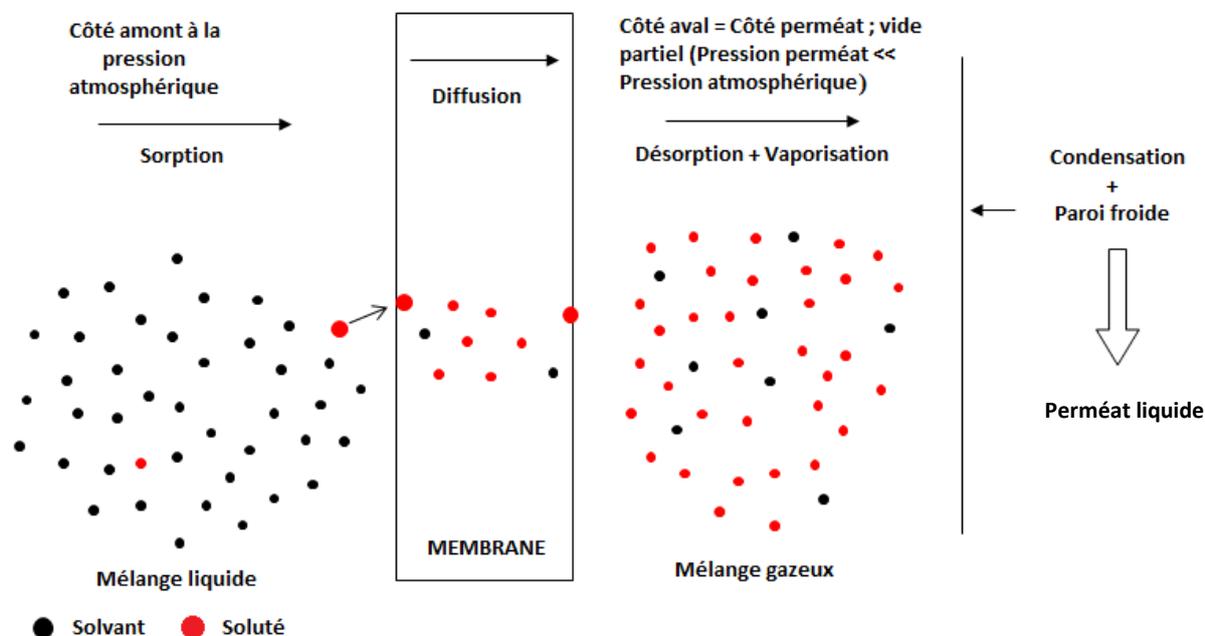


Figure I-4 : Etapes de transfert présentes durant la pervaporation

Ces deux étapes sont respectivement gouvernées par les différences de comportement au niveau de la solubilité illustrée par l'inégale dissolution des espèces dans la membrane, et au niveau de la vitesse de perméation. Ces facteurs d'ordre thermodynamique et cinétique sont tributaires d'une part des affinités que présentent les composés avec la membrane notamment au niveau de leur hydrophilicité/hydrophobicité et d'autre part par les propriétés intrinsèques de la membrane (épaisseur, porosité...). Le choix de la membrane conditionne de ce fait les performances de séparation qui peuvent être optimisées en facilitant la sorption du soluté ciblé ou en diminuant la barrière de diffusion via une faible épaisseur de la membrane [1, 45]. La dernière étape, la désorption, est rapide et négligeable sur le transfert de matière global. Il s'ajoute à ces facteurs les conditions opératoires du système comme la température d'alimentation, la pression côté perméat, la concentration organique initiale et le régime d'écoulement [1, 67–70].

II.2. Membranes de pervaporation

Les membranes utilisées en pervaporation sont diverses car elles se présentent selon plusieurs structures et matériaux d'élaboration ainsi que selon plusieurs modules dans

lesquelles elles sont incorporées. Les critères sur lesquels est basé le choix de la membrane sont son aptitude à permettre un taux de perméation élevé associé à de fortes sélectivités, mais aussi son rapport coût-efficacité et sa durée de vie. C'est pourquoi, leur élaboration se réalise selon des méthodes variées comme le moulage, l'inversion de phase, la modification chimique par réticulation ou la polymérisation interfaciale [54, 71, 72].

II.2.1. Modules membranaires

Les modules membranaires sont conçus en fonction de la géométrie de la membrane et se caractérisent par leur compacité, leur volume mort, leur coût, leur perte de charge ou encore leur facilité de nettoyage [73]. Pour la pervaporation, les modules plans et tubulaires sont les plus utilisés à la fois en laboratoire et en industrie. Les modules plans (Figure I-5 (a)) peuvent, par exemple, être facilement remplacés et présentent des compacités comprises entre 100 et 400 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ [73, 74].

Les modules tubulaires (Figure I-5 (b)) sont assimilés à des tubes cylindriques mono ou multicanaux habituellement mis sous pression dans des carters métalliques. Pour assurer la séparation en pervaporation, les tubes sont soumis à une pression sous-vide en aval. La sélectivité s'effectue à l'intérieur de ces tubes et la couche active de la membrane est localisée sur la surface interne des canaux. Ces modules ont une compacité assez faible de l'ordre de 300 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ mais montrent cependant une forte résistance au phénomène d'encrassement [54, 73] ce qui favorise le maintien d'un écoulement turbulent.



Figure I-5 : Illustrations de modules membranaires de pervaporation : (a) modules plans (Sulzer Chemtech) [13] ; (b) module tubulaire (multi-canaux)

Des géométries spiralées ou à fibres creuses sont également employées pour la pervaporation. Ces modules présentent un faible volume mort et une grande compacité (autour des 1 000 et 10 000 $\text{m}^2.\text{m}^{-3}$ respectivement pour la configuration spiralée et fibres creuses). Les modules spiralés ne sont toutefois pas adaptables pour les membranes inorganiques demeurant très rigides. Les fibres creuses engendrent de leur côté une grande perte longitudinale de la

température en amont de la membrane [54], et l'ajout d'échangeurs externes ne suffit pas pour compenser cette chute. Les études de pervaporation réalisées avec des géométries à fibres creuses portent sur la récupération de MTBE et de l'acétate d'éthyle (EtAc) à partir d'un mélange aqueux [75]. L'illustration de ces modules est disponible dans l'annexe B.

II.2.2. Nature et structure chimique des membranes

II.2.2.1. Morphologie des membranes

Les membranes de pervaporation peuvent se présenter selon trois différentes structures : symétrique (homogène), asymétrique (anisotrope) et composite. Dans les deux premières structures citées (Figure I-6 (a) et (b)), la membrane est constituée par un seul et même matériau mais ces structures diffèrent par leur nombre de couches et leur porosité. Dans les membranes symétriques, une seule couche dense du matériau compose la membrane. En outre, la sélectivité est assurée par la membrane elle-même dans toute son épaisseur. Cette élaboration garantit une grande stabilité mécanique mais au détriment d'une productivité plus réduite puisqu'elle engendre une plus forte résistance au transfert de matière. Ce problème est fortement réduit dans les membranes asymétriques, préparées par inversion de phase ou par immersion dans un non solvant, et qui sont constituées d'une fine couche dense suivie d'une sous-couche à forte porosité située entre 60 et 80 % assurant la stabilité mécanique. Dans ce cas, c'est uniquement la couche dense qui régit la séparation et sa faible épaisseur n'altère pas le flux [54]. Pour ces raisons, les membranes asymétriques sont davantage utilisées à l'échelle industrielle que les membranes symétriques.

Les membranes à structure composite (Figure I-6 (c)), sont les plus appliquées en pervaporation et sont élaborées suivant une succession de couches de plusieurs types de matériaux de porosité et de composition chimique différentes [1, 54]. Elles se décomposent en trois couches :

(a) Une couche sélective dense (dite couche active), dont l'épaisseur est comprise entre 0,5 et 5 μm , déposée sur la couche intermédiaire. La sélectivité dépend de la nature et de l'épaisseur de la couche active. (b) Une sous-couche poreuse de type ultrafiltration montrant une épaisseur généralement comprise entre 50 et 100 μm . Dans le but d'assurer un dépôt efficace de la couche sélective et donc pour ne pas altérer la sélectivité de la membrane, le matériau de la sous-couche poreuse doit avoir des propriétés similaires que celui de la couche active. L'autre condition majeure pour la sous-couche est qu'elle doit avoir une porosité suffisante, afin de minimiser la résistance au transfert de matière et d'éviter la condensation capillaire. (c) Enfin, une couche

support formée par un matériau inerte non tissé afin de garantir une bonne stabilité mécanique de la membrane et dont l'épaisseur est supérieure à 100 μm .

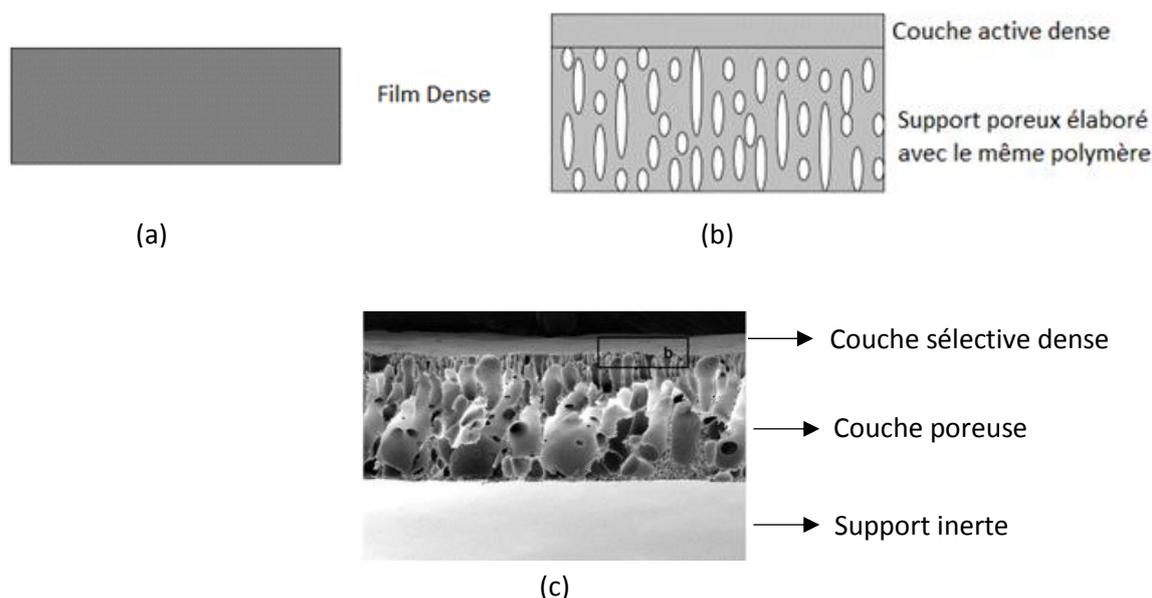


Figure I-6 : Représentations schématiques des morphologies des membranes organiques appliquées en pervaporation. (a) : Structure symétrique [54] ; (b) : Structure asymétrique [54] ; (c) Structure composite [76] (coupe transversale vue au Microscope Electronique à Balayage (MEB))

Les porosités successives allant de la couche active au support inerte sont croissantes ce qui permet d'assurer une bonne tenue mécanique de la couche active [73]. La morphologie composite présente un avantage indéniable par rapport aux autres structures membranaires car elle rend possible une élaboration de membranes de plus fines épaisseurs favorisant donc la perméabilité tout en gardant en parallèle une résistance mécanique suffisante pour supporter les contraintes.

II.2.2.2. Membranes organiques ou polymères

Les membranes organiques ont été le premier type de membrane élaboré en pervaporation et sont les plus utilisées dans l'industrie en raison notamment de leur plus faible coût de production par rapport aux membranes inorganiques [71]. Leur couche active dense est conçue à partir d'un polymère de type plastomère ou élastomère. La diffusion de composés organiques au sein d'un polymère est généralement décrite par la théorie du volume libre, développée par Vrentas et Duda [77, 78]. Les plastomères sont mieux adaptés pour des applications de déshydratation en raison de leur structure rigide ne laissant passer que les petites molécules comme l'eau. A l'inverse, la structure des élastomères est plus flexible et montre un plus grand volume libre favorisant le transfert des composés organiques [30]. Plus précisément,

les différences au sein des deux structures sont représentées par l'architecture du polymère (linéaire, ramifiée ou réticulée) et le degré de cristallinité. A titre d'exemple, la perméation de grosses molécules est moins importante si le degré de réticulation ou de cristallinité croît [71]. Le choix du polymère repose sur les affinités qu'il présente avec le composé ciblé. Ces affinités peuvent être déterminées par la théorie des paramètres de Hansen qui illustre la dissolution du solvant dans le polymère [24, 71, 73, 74].

Les membranes organiques offrent plusieurs avantages. Leur mise en œuvre dans les modules est relativement simple et la grande variété de forme et de morphologie des polymères permet de traiter de nombreux mélanges aqueux ou organiques. Leur structure flexible les rend moins cassantes que les membranes inorganiques [13, 63]. Toutefois, les membranes polymères se caractérisent par de plus faibles résistances thermiques ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) et chimiques. Leurs propriétés de stabilité peuvent néanmoins être améliorées via des méthodes chimiques et physiques, incluant la réticulation, le greffage, le malaxage et la copolymérisation [45, 54]. Elles sont également soumises à plusieurs phénomènes altérant la qualité de la séparation dont principalement l'effet de gonflement. Celui-ci provoque un accroissement du volume libre au sein de la membrane du fait de la forte solubilisation des molécules dans le polymère quand celui-ci est au contact de l'alimentation liquide. Le degré de gonflement est tributaire de facteurs intrinsèques du polymère tels que son degré de réticulation et ses affinités avec les composés, et également des forces intramoléculaires [71]. Selon ces critères, le gonflement est plus prononcé dans les régions flexibles et amorphes et est d'autant plus important lorsque le nombre (et donc la concentration) de composés organiques dans le mélange initial augmente [79–81].

Les premières membranes organiques étaient constituées par des polymères naturels tels que le caoutchouc et la cellophane. A partir de 1960, l'apparition de polymères synthétiques comme le polyéthylène (PE), le polyimide (PI), le polyamide ou le polydiméthylsiloxane (PDMS) ont permis l'émergence des membranes organiques [72]. Les polymères de nature hydrophile (PVA, PVA/PAN, PSU, PI, PEI et chitosane) sont utilisés majoritairement dans la déshydratation des alcools et pour la séparation de mélanges binaires présentant un azéotrope [1]. Ces polymères peuvent également être employés pour d'autres applications hors déshydratation dans le cas où la membrane est hybride (paragraphe I.II.2.2.4.). Les principaux polymères hydrophobes (PDMS, POMS, PP, EPDM, PTMSP, SBS et PB) sont quant à eux adaptés pour la séparation et l'extraction de composés organiques à partir d'eau, pour la séparation des alcools et d'arômes dans l'industrie agro-alimentaire [1]. D'autres polymères,

référéncés dans l'annexe C, peuvent également être utilisés pour l'extraction organique. Du fait de sa bonne stabilité chimique, le PDMS est le polymère hydrophobe le plus utilisé pour des applications d'extraction et de purification de COV comme le toluène [82]. Le dernier groupe de polymères (NBR, PEBA, PE), caractérisé par des propriétés organophiles, donc plutôt hydrophobes, permettent d'effectuer des séparations entièrement organiques telles que le mélange méthanol / MTBE [1] mais également des extractions de composés organiques à partir d'un mélange hydro-organique.

Les principaux fabricants de membranes organiques sont Sulzer (Suisse, Leader mondiale) et Membrane Technology and Research (MTR, Etats-Unis).

II.2.2.3. Membranes inorganiques

L'utilisation des membranes inorganiques (ou minérales) pour la pervaporation à l'échelle industrielle a commencé à partir de 1995. Ces membranes sont plus performantes et plus résistantes que les membranes organiques mais ont un coût de production jusqu'à 100 fois supérieur [63]. Les membranes minérales peuvent être élaborées avec plusieurs types de matériaux tels que la céramique ou la zéolithe (à base de silicate et d'alumine). Leur structure est généralement composite et est constituée par un support macroporeux à base d'alumine (Al_2O_3), de carbone ou de silice (SiO_2), d'une ou plusieurs couches intermédiaires successives de tailles de pores décroissantes, et d'une couche sélective nanoporeuse élaborée en zircone (ZrO_2), dioxyde de titane (TiO_2) ou en alumine dont l'épaisseur varie de 1 à 30 μm [13, 63, 83]. Du fait de leur structure entièrement poreuse, le mécanisme de séparation est davantage basé selon le principe de l'adsorption préférentielle via la sélectivité de taille et de forme dépendante de l'aire spécifique, des interactions électrostatiques ainsi que du diamètre cinétique (c'est-à-dire le diamètre équivalent d'une molécule associée à une sphère) des composés [24, 83]. De nature hydrophile, les membranes minérales sont majoritairement utilisées pour la déshydratation de solvants organiques et montrent une très grande efficacité pour cette application. Elles peuvent également être employées pour l'extraction de petites molécules d'alcool (méthanol, éthanol) à partir de mélanges hydro-organiques [24].

L'avantage des membranes minérales se résume à de plus fortes résistances thermiques et chimiques comparées aux membranes à base de polymère. Les membranes céramiques et en zéolithes sont capables de résister respectivement jusqu'à 300 °C et 500 °C. Dans le cas des membranes céramiques, leur méthode de fabrication s'opère par calcination [84, 85]. Les membranes inorganiques sont aussi très résistantes aux pH acides et basiques. Les membranes en silice ont par exemple montré une grande stabilité pour des pH compris entre 3 et 11 [83]. Au niveau de la résistance mécanique, la grande rigidité des membranes minérales leur permet

d'une part de supporter aisément des pressions supérieures à 10 bar voire 30 bar si la membrane est tubulaire, et d'autre part, de ne pas subir le phénomène de gonflement [83].

Malgré tous ces avantages, l'essor de ces membranes à l'échelle industrielle demeure encore limité du fait de leur structure poreuse, les rendant sensibles au phénomène d'adsorption compétitive et au phénomène de condensation capillaire provoquant un mouillage des pores couplé à une réduction de l'efficacité [65]. Cependant, ce phénomène n'altère pas la perméation de petites molécules organiques comme les alcools légers (méthanol, éthanol). Par ailleurs, en plus d'être coûteuse, leur fabrication s'avère délicate en raison de leur propriété cassante, et la présence potentielle de défauts dans la structure engendre une baisse notable de la sélectivité [63, 83].

Parmi les fabricants de membranes minérales (notamment celles en silice), le Centre de Recherche Energétique (ECN, Pays-Bas) domine le marché Européen.

II.2.2.4. Membranes à matrice mixte ou membranes hybrides

La faible adaptabilité des membranes minérales associée à la stabilité moyenne des membranes organiques, ont poussé au développement de membranes présentant une structure hybride afin de renforcer à la fois les performances de séparation et la stabilité. Ces membranes à matrice mixte (MMM, dénommées également organominérales) ont été brevetées par Chung et al. [86] en 1988. Les membranes hybrides sont élaborées selon deux structures différentes [87] schématisées dans la Figure I-7. Une structure type « béton » constituée par une matrice organique sur laquelle ont été incorporées de manière homogène des nanoparticules inorganiques. Ces dernières sont à base de zéolithe, de silice, de charbon actif (issu de matières organiques végétales), de tamis moléculaire ou de noir de carbone. La deuxième structure « sandwich-like » est élaborée en combinant successivement une ou plusieurs couches inorganiques et organiques. Les structures hybrides permettent en outre d'optimiser les interactions solutés/membrane et le contrôle de la sorption en amont de la membrane et de limiter le phénomène de gonflement [88]. Pour une structure « béton », la performance globale de séparation est d'autant plus importante lorsque les nanoparticules incorporées dans la matrice organique sont de petites tailles car cela engendre un agrandissement de l'aire interfaciale polymère/nanoparticules [71, 86]. En termes de stabilité mécanique, l'ajout des nanoparticules réduit la déformation de la matrice organique en renforçant son effort de traction [89]. D'autres propriétés sont également renforcées comme la résistance thermique, la conductivité électrique, ainsi que la protection contre le rayonnement [90]. Néanmoins, la méthode de remplissage de la matrice organique par les nanoparticules est laborieuse et délicate. Une quantité excessive de

nanoparticules risque en effet de provoquer une altération sérieuse de la rigidité de la membrane et de modifier sa performance de séparation [89].

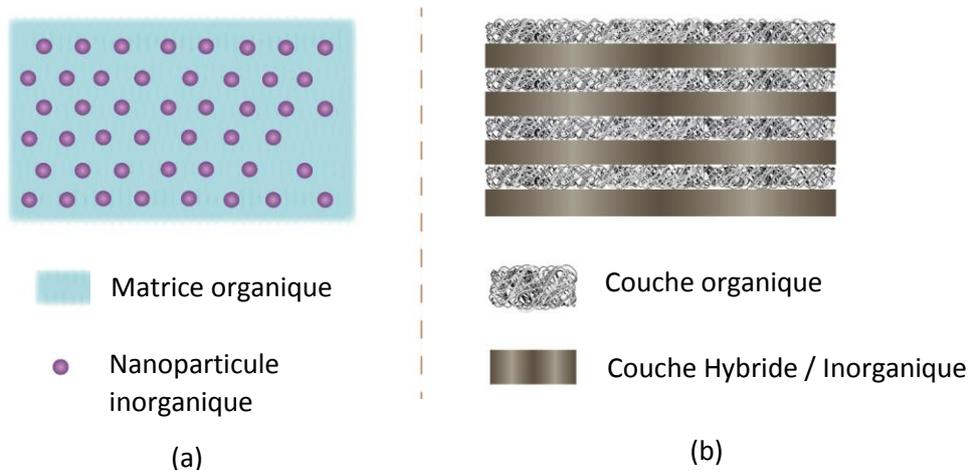


Figure I-7 : Représentations schématiques des deux structures hybrides : (a) structure « béton » ; (b) structure « sandwich-like [87] (modifié)

Le principal usage des membranes à matrice mixte concerne la déshydratation. Elles peuvent également être utilisées pour l'extraction de COV notamment les membranes à structure « béton » contenant des nanoparticules de zéolithe car ces dernières réduisent le gonflement sans pour autant initier une perte du flux [91]. Mais malgré leur aptitude à améliorer les performances de séparation, le potentiel de ces membranes mixtes n'est pas encore parfaitement contrôlé en raison du manque d'information lié au transfert des molécules au niveau de l'interface nanoparticules/matrice polymère [71].

L'étude des membranes hybrides a donné naissance à des membranes dites de « nouvelle génération » dont les membranes à base d'oxyde de graphène ou de « Metal Organic Framework » (MOF) [92]. L'intérêt des chercheurs sur la conception de membranes à base de graphène est notamment dû à leurs propriétés mécaniques et thermiques avantageuses et à leur grande aire spécifique. L'incorporation de l'oxyde de graphène dans la structure membranaire permet en outre la création de nanocomposites multifonctionnels quand ces derniers sont intégrés à d'autres matériaux fonctionnels à l'échelle moléculaire ou du nanomètre [92]. Elle ont été testées en pervaporation pour la séparation d'un mélange n-octane/thiophène [93]. La couche active des membranes à base de MOF présente une nanostructure dans laquelle des oxydes métalliques ont été liés avec des particules organiques à travers de fortes liaisons chimiques [92]. Ce couplage engendre à la membrane une grande surface d'échange et porosité ainsi qu'une importante flexibilité. Les MOF, comme le « zeolitic imidazolate framework »

(ZIF), sont principalement utilisés pour des applications d'extraction organique, comme la récupération de bio-butanol [94] du fait de leur nature très hydrophobe. Plus récemment, des recherches se sont focalisées sur l'emploi de MOF pour la séparation organique/organique comme le mélange méthanol/(MTBE) [95].

Les membranes hybrides montrent donc une adaptabilité plus importante pour les applications conventionnelles de la pervaporation comme la déshydratation grâce à une plus grande stabilité couplée à de meilleures performances. Dans les années à venir, une connaissance plus poussée de leur potentiel facilitera leur usage dans des applications demeurant actuellement complexes telles que la séparation organique-organique. Parmi elles, les membranes dites HybSi[®] montrent une grande efficacité de déshydratation et pourraient montrer des capacités pour l'extraction organique. Plusieurs membranes HybSi[®], élaborées selon la structure « sandwich like », ont ainsi été choisies pour le cadre expérimental de cette thèse. Un premier aperçu de leur potentiel a donc été mis en avant à travers les études de purification selon les conditions opératoires dont notamment la température. La description de ces membranes est abordée dans le chapitre II.I.2.

II.2.3. Grandeurs caractéristiques

II.2.3.1. Flux de perméat et modèle de transfert associé

La force motrice en pervaporation est un gradient de potentiel chimique et l'expression du flux de perméat est associée à plusieurs modèles de transfert de matière. Pour une structure organique ou hybride dont la couche active est en polymère, le plus employé est celui de solution-diffusion revisité pour la pervaporation par Wijmans et Baker [96]. Ce modèle considère l'étape de diffusion comme étant l'étape limitante du transfert global. Il admet de plus plusieurs hypothèses [46] : (i) équilibre du potentiel chimique à l'interface alimentation liquide-membrane et membrane-perméat, (ii) système isotherme, (iii) régime stationnaire, (iv) flux exclusivement diffusif et non convectif. Cette dernière hypothèse autorise de fait l'utilisation de la 1^{ère} loi de Fick qui montre la proportionnalité entre le flux molaire transféré et le gradient de potentiel chimique local [46, 65]. Pour une solution idéale et sans champ électrique, le gradient de potentiel chimique est calculé selon l'équation suivante :

$$d\mu_i = RTd\ln(a_i) + v_i dp - S_i dT \quad (I-1)$$

avec $d\mu_i$, le gradient de potentiel chimique du composé i ($J.mol^{-1}$) ; R , la constante universelle des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) ; T , la température (K) ; a_i , l'activité chimique du composé i (-) ;

v_i , le volume molaire du composé i ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) ; p , la pression (Pa) ; S_i , l'entropie molaire du composé i ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Le modèle de solution-diffusion émet l'hypothèse que la pression et la température au sein de la membrane restent constantes. L'équation I-1 est dès lors simplifiée comme suit :

$$d\mu_i = RT \ln(a_i) = RT \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{I-2})$$

où γ_i est le coefficient d'activité du composé i (-) et x_i la fraction molaire moyenne du composé i (-).

Le gradient de potentiel chimique peut être remplacé par un gradient de concentration [96] et le flux transmembranaire est donné par :

$$J_i = \frac{D_i S_i^L}{\delta} (c_{i,\text{alim}} - c_{i,\text{p}}) \quad (\text{I-3})$$

avec D_i , le coefficient de diffusion du composé i dans la membrane ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) ; S_i^L , le coefficient de sorption liquide du composé i dans la membrane (-) ; δ , l'épaisseur de la membrane (m) ; $c_{i,\text{alim}}$ et $c_{i,\text{p}}$, les concentrations molaires du composé i respectivement dans l'alimentation (alim) et le perméat (p) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$). L'exposant L fait référence à la phase liquide.

Le coefficient de diffusion est un paramètre cinétique dépendant de la nature de la membrane et de la taille et forme du composé transféré [46]. Le coefficient de sorption est quant à lui calculé en considérant l'équilibre du potentiel chimique à l'interface alimentation-membrane tel que [46, 96] :

$$S_i^L = \frac{c_{i,m}}{c_{i,\text{alim}}} \quad (\text{I-4})$$

où l'indice m fait référence à la membrane.

En pervaporation, la force motrice est exercée en maintenant une très faible pression côté perméat et le gradient de concentration est ainsi remplacé par un gradient de pression partielle. De nombreux auteurs [1, 18, 65, 96] ont supposé l'existence d'un équilibre liquide-vapeur à l'interface alimentation liquide-membrane pour l'interconversion des coefficients de sorption liquides et gazeux. L'équation I-3 peut être donc réécrite de la manière suivante :

$$J_i = \frac{D_i S_{i,m}^G}{\delta} (p_{i,\text{alim}} - p_{i,\text{p}}) \quad (\text{I-5})$$

D'où :

$$J_i = \frac{P_i^G}{\delta} (p_{i,\text{alim}} - p_{i,p}) \quad (\text{I-6})$$

avec $S_{i,m}^G$, le coefficient de sorption gazeux du composé i dans la membrane ($\text{mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$) ; $p_{i,\text{alim}}$ et $p_{i,p}$, les pressions partielles du composé i respectivement à l'interface alimentation liquide-membrane et membrane-perméat ; P_i^G , la perméabilité de la membrane en phase gaz ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{m.Pa}^{-1}$).

Afin d'éviter le calcul de la pression de vapeur côté alimentation, l'expression du flux devient :

$$J_i = \frac{P_i^G}{\delta} (\gamma_{i,\text{alim}}^L x_{i,\text{alim}}^L p_{i,\text{alim}}^{\text{sat}} - p_{i,p}) \quad (\text{I-7})$$

où $p_{i,\text{alim}}^{\text{sat}}$ est la pression de vapeur saturante du composé i pur (Pa).

Soit :

$$J_i = \frac{P_i^G}{\delta} (H_{i,\text{alim}} x_{i,\text{alim}}^L - p_{i,p}) \quad (\text{I-8})$$

avec $H_{i,\text{alim}}$, le coefficient de la loi de Henry (Pa) tel que :

$$H_{i,\text{alim}} = \gamma_{i,\text{alim}}^L p_{i,\text{alim}}^{\text{sat}} \quad (\text{I-9})$$

Baker et al. [97] ont en parallèle défini le terme de perméance ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$), représentant le ratio $\frac{P_i^G}{\delta}$, si l'épaisseur de la membrane n'est pas connue.

Ainsi :

$$\frac{P_i^G}{\delta} = \frac{J_i}{(\gamma_{i,\text{alim}}^L x_{i,\text{alim}}^L p_{i,\text{alim}}^{\text{sat}} - p_{i,p})} \quad (\text{I-10})$$

La perméabilité s'exprime très souvent en unités normalisées (unités STP « Standard Temperature Pressure ») soit en cm^3 (STP). $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cm.cmHg}^{-1}$. De plus, dans un souci de simplicité, le Barrer est également une unité usuelle de la perméabilité où 1 Barrer = 1×10^{-10} cm^3 (STP) $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cm.cmHg}^{-1}$. De la même manière, la perméance peut être formulée en cm^3 (STP). $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$ ou en gpu (1 gpu = 1×10^{-6} cm^3 (STP) $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1}$) [97]. Le passage vers l'unité STP s'effectue en divisant l'unité SI ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) par un facteur de $3,347.10^{-4}$ [98]. Dans ce travail, le terme de perméance a été exploité et exprimé en gpu.

Le coefficient d'activité (γ) d'un composé i et à partir d'un mélange binaire est généralement déterminé par la méthode « Non-Random Two Liquid » (NRTL) [99] car il prend en compte la nature non aléatoire de la répartition des molécules dans la solution à travers des corrélations liées à des paramètres d'interaction entre les deux composés. Le développement du modèle NRTL est fourni dans l'annexe D. Ce modèle a été appliqué pour le calcul des coefficients d'activité à 30 °C pour deux mélanges binaires étudiés dans ce travail à savoir acétone-eau et éthanol-eau dont les paramètres d'interaction sont également regroupés dans l'annexe D (Tableaux D-1 et D-2).

Pour un composé donné, la perméabilité est fortement liée aux affinités que présente la membrane avec ce dernier au niveau du degré de polarité et d'hydrophilicité/hydrophobicité. Les propriétés intrinsèques du composé (masse molaire, coefficient d'activité, tension de vapeur...) rentrent également dans les paramètres pouvant affecter la perméabilité [46, 65]. De même, le diamètre cinétique, bien que moins influent dans les structures organiques, est à considérer, puisque la diffusion de la molécule est d'autant plus importante lorsque sa taille est petite [88].

L'hypothèse supposant l'équilibre liquide-vapeur permet d'estimer le coefficient de solubilité à partir de la loi de Henry [24]. La sorption des COV dans une matrice polymère peut être en parallèle décrite selon la théorie de Flory-Huggins adaptée pour les mélanges binaires. La théorie permet en outre de quantifier la concentration en soluté à l'interface liquide-membrane en supposant l'égalité des potentiels chimiques [46, 100, 101]. L'équation de Wilke-Chang est de son côté appliquée pour calculer le coefficient de diffusion des COV dans une phase liquide [102]. L'approche fickienne autorise la quantification du flux de perméat mais en émettant plusieurs hypothèses afin de simplifier les calculs. En réalité, la solution n'est pas idéale et le gradient d'activité doit être considéré. De plus, cette approche ne tient pas compte des effets de couplage [103] décrits dans le paragraphe III.3. Dans le cas des mélanges multi-composés, l'équation de Maxwell-Stefan est mieux adaptée pour estimer les flux partiels car elle tient compte de ce phénomène ainsi que des effets de frottement [103, 104]. Le transfert de matière peut également être interprété par le modèle « pore-flow », développé par Okada et Matsuura [105], qui suppose l'existence de pores au sein de la couche active [106], par le modèle des résistances en série [107] ou encore, selon l'approche de la thermodynamique des processus irréversibles (TPI) [108].

II.2.3.2. Sélectivité et facteur de séparation

La sélectivité définit l'aptitude de la membrane à pouvoir séparer deux composés différents

(notés i et j). Cette grandeur, toujours référencée au composé préférentiel transféré, est considérée comme le ratio des coefficients de perméabilité des constituants i et j à travers la membrane comme le montre l'équation I-11 :

$$\alpha_{ij} = \frac{P_i^G}{P_j^G} = \frac{S_i^G}{S_j^G} \times \frac{D_i}{D_j} \quad (\text{I-11})$$

La sélectivité globale est principalement gouvernée par la sélectivité de sorption plutôt que la sélectivité de diffusion [109]. D'un point de vue économique, une grande sélectivité est avantageuse car elle entraîne une consommation énergétique moindre. De manière récurrente, un grand nombre d'auteurs emploient également le terme de facteur de séparation qui s'exprime par [110] :

$$\beta_{i,j} = \frac{w_i^p / w_j^p}{w_i^{\text{alim}} / w_j^{\text{alim}}} \quad (\text{I-12})$$

où w_p et w_f sont les fractions massiques (ou molaires x) du composé i et j respectivement dans le perméat et dans l'alimentation (c'est-à-dire le rétentat recirculé). Lorsque le facteur de séparation tend vers l'infini, la membrane est considérée comme parfaitement semi-perméable. Si $\beta_{i,j} = 1$, le transfert n'est pas sélectif vis-à-vis des composés i et j.

La sélectivité et le facteur de séparation sont souvent confondus et évoluent de la même façon selon la variation des conditions opératoires. La principale différence entre ces deux grandeurs est que le facteur de séparation, commun à tous les procédés de séparation, caractérise la séparation globale dépendante des conditions opératoires tandis que la sélectivité est représentative de la séparation régie uniquement par la membrane elle-même vis-à-vis d'un composé [97, 103]. Une relation entre ces deux grandeurs peut être définie en considérant que la pression côté perméat tend vers 0, telle que [103] :

$$\alpha_{i,j} = \beta_{i,j} \frac{\gamma_i^L P_{i,\text{alim}}^{\text{sat}} v_i^G}{\gamma_j^L P_{j,\text{alim}}^{\text{sat}} v_j^G} \quad (\text{I-13})$$

Pour ces travaux de thèse, le facteur de séparation a été choisi pour décrire quantitativement la qualité de la séparation.

III. Performances de la pervaporation pour la purification de solvants organiques : Influence des conditions opératoires

Sous réserve d'être connues, la morphologie (porosité, épaisseur) et la composition chimique de la structure membranaire sont des éléments à considérer pour évaluer la performance de purification. Une membrane adéquate pour une séparation spécifique n'est toutefois pas suffisante pour assurer une bonne efficacité. Un contrôle de plusieurs facteurs opératoires est en effet nécessaire afin de ne pas limiter, voire abaisser la performance de la membrane. En pervaporation, ces facteurs sont principalement la température d'alimentation, la pression côté perméat, la concentration initiale en composés organiques et le régime d'écoulement.

III.1. Température d'alimentation

La température, généralement comprise entre 20 et 70 °C [51], constitue l'un des paramètres les plus influents dans le procédé de pervaporation. Son augmentation affecte positivement la perméation globale. En effet, une diminution de la viscosité de l'alimentation liquide se produit lorsque la température croît à cause des plus faibles forces de cohésion entre les molécules dans le liquide [111]. Dans l'étape de sorption, son influence se reflète via la modification de la constante de Henry [51]. L'élévation de la température garantit une plus grande productivité de la membrane et limite ainsi l'utilisation d'une surface membranaire importante. La température modifie davantage la structure des membranes organiques du fait de leur nature plus flexible. Pour ces dernières, les propriétés thermiques du polymère comme sa température de transition vitreuse doit être prise en compte afin de ne pas détériorer la structure [45, 112]. L'évolution du flux (massique ou molaire), selon la température, obéit à la loi empirique d'Arrhenius [58, 113] telle que :

$$J_i = J_{0,i} \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (\text{I-14})$$

avec : $J_{0,i}$, le facteur pré-exponentiel pour le flux (soit la valeur du flux pour une température tendant vers l'infini) ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ou $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) ; $E_{a,i}$, l'énergie d'activation de perméation du composé i ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; T , la température (K).

Pour un composé donné, l'énergie d'activation représente l'énergie minimale à fournir pour assurer la perméation. Dès lors, cette grandeur contribue à l'influence de la température sur la perméation des composés à travers les valeurs d'enthalpie de sorption et de diffusion. Si

sa valeur est positive, l'élévation de la température engendre un gain du flux du composé. Plus précisément, la perméation est améliorée si la valeur d'enthalpie de diffusion est supérieure à celle de l'enthalpie de sorption [114]. Les effets de la température sont d'autant plus présents si la valeur absolue de l'énergie d'activation est grande [113, 114]. Les énergies d'activation varient selon la nature de la membrane et leurs valeurs permettent en outre de déterminer si la membrane est fortement ou non influencée par la température. A titre d'illustration, l'eau présente une énergie d'activation comprise entre 34 et 64 kJ.mol⁻¹ à travers des membranes en silicalite et pour une température comprise entre 30 et 60 °C [110].

Le phénomène de gonflement de la membrane est également intrinsèquement lié à la température à travers la théorie du volume libre pour les membranes organiques. Plusieurs auteurs [115–117] se sont ainsi basés sur cette approche pour étudier les effets de la température sur le flux et la sélectivité. La théorie montre que la température agit sur la diffusion des composés via la fréquence de mouvement des chaînes du polymère dans la région amorphe de la membrane. Elle suggère que son augmentation provoque un agrandissement de l'espace disponible pour la perméation des composés, qu'ils soient préférentiels ou non, rendant la membrane plus perméable mais moins sélective au composé ciblé. Liu et al. [118] ont ainsi mentionné la modification du volume libre pour illustrer la décroissance de la sélectivité quand la température augmentait lors de la purification de thiophène. La théorie est également applicable dans les membranes hybrides présentant une matrice en polymère (structure « béton »). Il a été montré, par exemple, dans le cas d'une membrane en PDMS dans lequel ont été incorporés des nanoparticules de VTES-g-silicalite-1 [113], que la croissance de la température a agrandi l'espace disponible dans la matrice améliorant ainsi la perméation globale au détriment de la sélectivité.

Néanmoins, la hausse de la température ne reflète pas toujours une dégradation de la sélectivité. L'évolution de cette dernière est liée à la variation du flux organique total sur celui du flux d'eau dans le cas d'un mélange aqueux. Des auteurs [119, 120] ont observé, au cours de leurs travaux orientés sur l'extraction de composés organiques, une augmentation simultanée de la sélectivité et de la température. Ils ont mentionné la formation de groupes de molécules d'eau rendant ces dernières plus grandes et donc moins diffusives par rapport aux molécules organiques plus petites. Raisi et al. [121] ont de leur côté pris en compte l'influence relative de la sorption et de la diffusion sur la sélectivité. Les auteurs ont précisé que si la sélectivité est dominée par l'étape de sorption, l'élévation de la température pourrait causer sa diminution. A l'inverse, si elle est gouvernée par l'étape de diffusion, son évolution en fonction de la

température dépendrait des énergies d'activation de chaque composé. En reconsidérant la loi d'Arrhenius, les valeurs des énergies d'activation de chaque composé influent donc également sur la sélectivité quand la température croît. Dans le cas d'une déshydratation notamment, la sélectivité augmente si l'énergie d'activation du solvant est inférieure à celle de l'eau, et diminue dans le cas inverse, comme suggéré par Chen et al. [110].

Les effets de la température se manifestent également par un phénomène de polarisation qui engendre la création d'un gradient de température en amont et/ou aval de la membrane. L'alimentation subit en effet un refroidissement local lorsqu'elle fournit l'énergie nécessaire pour la vaporisation partielle côté perméat provoquant ainsi une décroissance de la température à l'interface liquide-membrane. Karlsson et Trägårdh [122] ont précisé que le phénomène de polarisation engendrait une chute de la température au sein de la couche limite (couche située à l'interface alimentation liquide-membrane) et donc une réduction du flux de matière.

III.2. Pression côté perméat

La force motrice régissant le transfert de matière en pervaporation est assimilée à un gradient de pression partielle. La pression côté perméat, qui représente la pression partielle en aval de la membrane, est donc une variable opératoire non négligeable du système. En pratique, cette pression est située entre 10 et 80 mbar [46]. Dans l'industrie, les pressions côté perméat sont maintenues à un niveau modéré, bien supérieur à 10 mbar, en raison du coût opératoire important pour atteindre de très faibles pressions [107, 112]. La pression côté perméat doit être maintenue à une valeur bien en-dessous de la pression de vapeur partielle du composé le moins volatil (le plus souvent l'eau) afin d'enclencher sa vaporisation et de garantir une perméation suffisamment grande [45]. Sa croissance entraîne de ce fait une plus faible force motrice associée à une diminution de la perméation globale. Son influence est d'autant plus prononcée pour les espèces à faibles concentrations et ayant une faible pression de vapeur comme l'eau. A l'inverse, les COV qui sont caractérisés par une constante de Henry plus élevée et donc par une pression de vapeur plus importante, demeurent moins affectés par l'élévation de la pression au perméat, même si leur concentration initiale est faible [123]. Pour les COV, maintenir un vide aux alentours des 10 mbar s'avère suffisant pour les extraire sans altérer significativement leur flux et sans l'usage d'une grande surface membranaire [123]. Ghoreysi et al. [107] ont ainsi constaté, lors de l'extraction de toluène et de trichloroéthane à partir d'eau, que l'élévation de la pression au perméat de 0,16 à 13 mbar n'a pas eu d'effets prononcés sur les flux organiques. Toutefois, si la pression au perméat tend davantage vers la pression de saturation

du COV présentant la plus forte affinité avec la membrane, la décroissance du flux est plus marquée.

A l'instar de la température, l'influence de la pression en aval de la membrane vis-à-vis de la sélectivité peut être bénéfique ou non. Les effets se situent principalement dans l'étape de sorption où la variation de la sélectivité dépend des critères de volatilité relative, de taille moléculaire et d'hydrophobicité [124]. Si l'espèce préférentiellement transférée est aussi la plus condensable, la sélectivité décroît si la pression côté perméat n'est pas suffisamment maintenue à une faible valeur [45]. Au cours de leurs travaux portant sur la séparation d'un mélange éthanol-cyclohexane (30/70 wt %), Falbo et al. [125] ont à l'inverse relevé une réduction de tous les flux partiels associée à un gain de sélectivité éthanol/cyclohexane quand la pression au perméat devenait plus importante. Les auteurs ont mentionné la plus faible affinité avec la membrane du cyclohexane ainsi que sa plus grande pression partielle pour démontrer l'effet bénéfique sur la sélectivité.

Pour tenter d'expliquer de manière plus détaillée l'influence de la pression côté perméat sur la sélectivité dans le cas d'une extraction organique à partir d'un mélange aqueux, Ji et al. [18] ont mis en avant le terme α^{perm} représentant le rapport de la perméabilité organique globale sur celle de l'eau :

$$\alpha = \frac{1}{\alpha^0} + \left(\frac{\alpha^{\text{perm}} - 1}{\alpha^0} \right) \frac{p_{\text{eau}}}{p_{\text{eau}}^{\text{sat}}} \quad (\text{I-15})$$

avec α^0 , la sélectivité globale pour une pression au perméat égale à 0. p_{eau} et $p_{\text{eau}}^{\text{sat}}$ sont respectivement la pression au perméat et la pression de vapeur saturante de l'eau (mbar). Ainsi, la sélectivité globale augmente avec la pression au perméat si $\alpha^{\text{perm}} < 1$.

III.3. Concentration initiale en composés organiques

La teneur ainsi que le nombre de composés organiques dans le mélange initial tiennent un rôle très influent sur les performances de séparation puisque le gradient de potentiel chimique est directement lié à la teneur en composés organiques dans l'alimentation. L'augmentation de la concentration initiale du composé organique ciblé cause en outre une élévation de sa force motrice. Il a en effet été montré qu'à partir d'un mélange complexe hydro-organique, que le transfert de chaque composé organique était seulement tributaire de sa force motrice [18]. Toutefois, cette interprétation a été validée pour des variations de très faibles fractions molaires organiques comprises entre 10 et 50 ppm. Au-delà, la présence supposée de plusieurs phénomènes (effet de couplage, gonflement) influe sur la force motrice. Pour les

membranes organiques, si le phénomène de gonflement est négligeable, le flux partiel est alors considéré comme une fonction linéaire de la concentration [51]. Dans le cas contraire, la présence du gonflement issu de la forte solubilisation des composés dans la membrane, entraîne une modification des flux partiels suivie par une altération remarquable de la sélectivité. Mandal et al. [126] ont ainsi constaté, au cours de la récupération du méthanol mélangé avec du benzène, une élévation du flux de l'alcool couplée à une baisse de la sélectivité quand sa teneur initiale augmentait. La modification du flux et/ou de la sélectivité ne se montre pas seulement via le gonflement de la membrane mais également par l'effet de couplage mentionné précédemment et qui provoque un effet d'entraînement mutuel entre les composés de par leurs interactions selon l'équation de Maxwell-Stefan. Une des grandeurs permettant d'estimer ce phénomène tout en éliminant l'influence de la force motrice est le facteur de couplage, noté F_c , et dépendant de la fraction massique w . Il est calculé selon le ratio des perméabilités (ou de perméance) d'une même espèce i issue d'un mélange ternaire (ter) et binaire (bin), tel que :

$$F_c(w_i) = \frac{P_i^{\text{ter}}(w_i)}{P_i^{\text{bin}}(w_i)} \quad (\text{I-16})$$

Le phénomène de couplage est alors d'autant plus négligeable lorsque F_c tend vers 0. Lipnizki et al. [81] affirment que l'effet de couplage demeure négligeable pour des teneurs massiques organiques inférieures à 1 % dans l'alimentation mais qu'il présente une influence maximale au point équimolaire.

III.4. Régime d'écoulement

Le régime d'écoulement, via la vitesse de circulation, est un facteur clé pour optimiser le transfert de matière à l'interface liquide-membrane. La considération du régime d'écoulement est directement liée à la présence d'un phénomène limitant rencontré dans les systèmes de pervaporation, en l'occurrence celui de polarisation de concentration. Les conséquences de la polarisation se résument à une réduction de la force motrice et donc, d'une chute du flux du composé préférentiel, pouvant même amener à la diminution de la sélectivité [100, 124]. De manière classique, les performances du système diminuent de 10 à 20 % [127, 128]. La mise en place d'un régime turbulent permet de s'affranchir de cette perte d'efficacité en favorisant le transfert de matière à travers l'élévation du coefficient de transfert [51]. Cependant, une augmentation du débit de circulation ne garantit pas systématiquement une élimination totale de la polarisation de concentration et de surcroît, une performance toujours satisfaisante. En effet, l'influence de ce phénomène sur le transfert en amont de la membrane

sera, bien que beaucoup moins prononcée, toujours présente même pour des régimes très turbulents, comme le mentionne Yi et al. [113]. Ces derniers ont en effet constaté une augmentation suivie d'une stabilisation du flux et de la sélectivité en élevant progressivement le nombre de Reynolds de 167 à 2 502, lors de leurs travaux portant sur l'extraction de méthanol à partir d'une solution aqueuse. A l'échelle industrielle, la vitesse de circulation est choisie suivant un compromis entre le flux obtenu et l'énergie à fournir [46]. Il apparaît dès lors que dans ce cas, la géométrie du module peut avoir son importance. L'utilisation d'un module tubulaire facilite en effet l'augmentation du nombre de Reynolds.

La performance du procédé de pervaporation est ainsi liée à plusieurs paramètres opératoires. L'efficacité de purification peut être grandement altérée si le suivi et le contrôle des facteurs énoncés dans ce chapitre ne sont pas réalisés. Au cours des essais expérimentaux opérés dans le cadre de la thèse, une attention particulière sera portée sur l'influence de la température de travail ainsi que du nombre de composés organiques vis-à-vis de la performance globale. Dans le cas de la température notamment, le dispositif de mesure en ligne employé dans ce travail permettra de mieux contrôler et visualiser les effets de cette grandeur. Pour les travaux à l'échelle laboratoire, les autres grandeurs que sont la pression au perméat et le régime d'écoulement n'ont pas été exploitées du fait de la membrane utilisée, à base minérale et sous forme tubulaire qui limite fortement leur influence. En effet, le support minéral favorise un maintien quasiment constant de la pression au perméat (variation seulement de 1 mbar) et la configuration tubulaire autorise de travailler en régime turbulent (débit d'alimentation de 400 L.h⁻¹) tout au long de l'expérience.

IV. Intérêts et positionnement de la thèse

L'état de l'art a montré que la pervaporation était tout à fait adaptée pour la purification et la régénération de solvants organiques via des opérations de déshydratation ou d'extraction de composés minoritaires. Toutefois, ces applications restent encore de nos jours majoritairement limitées à l'échelle laboratoire. En effet, un manque de retour d'expérience engendre des doutes sur l'intégration du système dans des opérations industrielles pour la régénération. Ainsi se pose la problématique liée à l'utilisation et à la performance du procédé dans ce contexte. L'un des principaux objectifs de la thèse est d'approfondir cette problématique à travers des études de purification de mélanges hydro-organiques à la fois à l'échelle laboratoire et semi-industrielle à travers plusieurs membranes. Pour ce faire, un pilote « démonstrateur » semi-industriel et mobile de pervaporation, équipé de membranes céramiques tubulaires présentant une structure hybride (HybSi[®]) et constituant une 1^{ère} à

l'échelle européenne, a été conçu afin d'appréhender le réel potentiel du procédé. Les résultats avec ce pilote doivent permettre une meilleure connaissance des performances et de l'efficacité énergétique de la pervaporation, dans le cas où elle est associée ou non, avec des colonnes industrielles de distillation pour la régénération de solvants organiques. Plus particulièrement, il facilitera le positionnement de la pervaporation chez des industriels ne connaissant pas suffisamment ce procédé à travers la réalisation d'essais directement avec leurs produits.

En parallèle, ce travail porte également sur l'analyse des performances des membranes HybSi[®] appliquées pour la purification. Plusieurs travaux impliquant ces membranes sont recensés dans la littérature. Or, ils sont essentiellement focalisés sur la déshydratation des alcools. De plus, aucune trace écrite ne montre l'utilisation des membranes HybSi[®] dans l'industrie et leurs performances demeurent ainsi très peu connues à cette échelle. Le deuxième intérêt de la thèse vise donc à approfondir les performances des membranes HybSi[®] et leurs avantages vis-à-vis des membranes hydrophiles couramment rencontrées ainsi que la compréhension du transfert de matière pour la purification de solvants aux deux échelles. Le choix de ces membranes s'explique par plusieurs spécificités présentées dans ce chapitre I que ce soit au niveau de leur structure hybride ou de leur géométrie tubulaire plus adaptée pour les membranes céramiques. Plusieurs matériaux seront testés afin de mieux comprendre les performances associées et d'apporter un retour de performance vis-à-vis d'une modification de matériaux. L'effet de la température, de la force motrice, de la nature et du nombre de composés organiques dans l'alimentation, ainsi que des conditions de mise en œuvre (comparaison à l'échelle laboratoire et semi-industrielle) sur le flux mais surtout sur les performances de sélectivité sera étudié.

Le dernier aspect novateur de cette thèse se concentre sur le développement d'une méthode analytique en ligne pour le contrôle de la pervaporation. Le solvant à régénérer doit en effet présenter une grande pureté finale ce qui exige un suivi rapide et précis de l'avancée de la purification. Du fait de sa fiabilité et de sa robustesse, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) est l'appareil d'analyse le plus employé pour déterminer les teneurs des composés au niveau de l'alimentation/rétentat et du perméat dans les procédés de pervaporation conventionnels. Toutefois, elle ne dispose pas d'outils en ligne pour estimer en temps réel l'avancée de la séparation et nécessite des prélèvements réguliers d'échantillons sur une période généralement de quelques minutes. Il s'agit, de plus, d'une technique destructive. Une alternative peut être l'utilisation de la spectrométrie de masse (MS) [129–131] mais il s'agit d'une technique qui nécessite un surcoût (appareillage, protocole de prélèvement très sensible, etc..) et qui détruit les échantillons analysés [132]. Le dernier axe de la thèse met ainsi en avant

l'essai d'une autre méthode analytique en ligne au moyen de l'utilisation de la spectroscopie proche-infrarouge (PIR). Contrairement à la CPG et la MS, les techniques spectroscopiques présentent l'avantage de ne pas détruire l'échantillon et autorisent une analyse directe sans mettre en place un conditionnement spécifique pour les mesures. La présence d'un tel dispositif, facilite le pilotage du procédé puisque les fractions massiques des composés sont estimées précisément et continuellement sans nécessité de prélèvements, et ce même aux très faibles teneurs. Ces travaux ont donc été focalisés sur les avantages que peut fournir la quantification PIR sur la pervaporation.

Cette thèse en Génie des Procédés a pour objectif le développement d'un procédé : la pervaporation. Ce développement se fera simultanément sur trois verrous scientifiques et techniques : le matériau membranaire et ses performances, le développement d'une unité semi-industrielle et le pilotage du procédé par une analyse en ligne fiable et non destructive. Ces aspects scientifiques et technologiques sont cruciaux pour montrer l'intérêt de la pervaporation et même s'ils ont été abordés avec l'utilisation de la même membrane, l'approche simultanée choisie et réalisée dans cette thèse n'a pas permis sur une durée de 3 ans, de tester le pilotage avec le PIR sur le pilote semi-industriel. Cet essai est programmé en 2019.

Aussi, les résultats seront présentés en trois principaux axes. Le 1^{er} cadre, consacré aux essais à l'échelle laboratoire, se concentre sur l'évaluation du procédé sur sa capacité de purification de solvants utilisés notamment dans l'industrie pharmaceutique en fonction du matériel membranaire utilisé et des conditions opératoires appliquées telles que la température d'alimentation et la concentration initiale organique. Les premiers travaux ont porté sur des mesures de flux aux solvants purs (eau, éthanol, acétone et MEC) à 30 et 45 ° C à travers plusieurs membranes HybSi[®] suivies par des calculs de perméance afin de constater l'influence de la nature chimique de la couche active des membranes, de la température et de la pression partielle sur la perméation. La suite des essais s'est orientée sur la déshydratation de l'acétone et de deux alcools (éthanol et butanol) à 30 et 45 ° C suivis par des essais de purification de l'acétone et de la MEC à travers une même membrane HybSi[®] à 50 ° C et à partir de mélanges multi-composés. Ces expériences visaient à mieux appréhender la compréhension du transfert de matière en pervaporation vis-à-vis de l'influence du nombre et de la nature des composés présents initialement dans l'alimentation.

La 2^{ème} partie expérimentale de la thèse se focalise sur le développement et l'essai du pilotage en ligne de la pervaporation via la spectroscopie PIR à l'échelle laboratoire. Ce montage a été appliqué pour la déshydratation de l'acétone à 90 wt % initialement et à plusieurs températures (20, 30 et 40 ° C) à travers une membrane HybSi[®]. La différence de performance

selon la température a été étudiée à travers le suivi en ligne de la fraction massique en eau. En parallèle, un test de reproductibilité du dispositif PIR a été mené à 30 °C. En dernier lieu, sa précision et sa fiabilité ont été comparées aux valeurs mesurées par un densimètre haute précision. Cette partie du projet est réalisée en collaboration avec Sanofi.

Le dernier axe repose sur la conception et l'essai sur site du pilote semi-industriel mobile de pervaporation pouvant contenir jusqu'à sept membranes en série. Ce projet industriel, désigné sous l'appellation « PEPS » et financé par l'ADEME, est né de la collaboration entre AMU et Céramique Techniques Industrielles (CTI). Le développement du pilote a été validé grâce aux expériences prometteuses de déshydratation et d'extraction organiques en laboratoire entreprises dans le 1^{er} axe. Les 1^{ers} essais avec ce pilote, réalisés chez CTI à Salindres, portaient dans un premier temps sur l'analyse de sa capacité de perméation à l'eau pure puis par la suite, de son efficacité de déshydratation du butanol, opération antérieurement testée à l'échelle laboratoire, ainsi que celle du THF. Ce dernier présentait notamment une faible teneur en eau initiale afin de vérifier la limite de performance du pilote.

Chapitre II. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES DE QUANTIFICATION

I. Produits chimiques et matériels membranaires

I.1. Produits chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'eau et des composés organiques utilisés dans le cadre expérimental de la thèse sont regroupées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 : Données physico-chimiques de l'eau et des composés organiques utilisés dans les travaux expérimentaux selon l'INRS (température de référence à 20 °C)

Nom Usuel ou abréviation	Température d'ébullition à 1 atm (°C)	Pression de vapeur (mbar) ⁽¹⁾	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Masse molaire (g.L ⁻¹)	Diamètre cinétique (Å) ⁽²⁾	Indice de polarité p' selon Rohrschneider ⁽³⁾	Log Kow ⁽⁴⁾	Viscosité dynamique à 1 bar (mPa.s) ⁽⁴⁾
Acétone	56,05	375	Toutes proportions	58,08	4,69	5,1	-0,24	0,32
Butan-1-ol	117	13	77	74,12	5,05	3,9	0,88	2,54 ⁽⁵⁾
DCM	39,75	705	13,2 - 20	84,93	4,6	3,1	1,25	0,44
Eau	100	42	-	18,02	2,96	10,2	-	1
Ethanol	78,5	104	Toutes proportions	46,07	4,3	4,3	-0,31	1,07
MEC	79,6	150	290	72,11	5,04	4,7	0,29	0,4 ⁽⁵⁾
Méthanol	64,5	219	Miscible	32,04	3,8	5,1	-0,77	0,59
THF	66	268	70 ⁽⁵⁾	72,11	4,86	4	0,46	0,53
Toluène	110,6	49	0,515	92,14	5,68	2,4	2,73	0,56 ⁽⁵⁾

⁽¹⁾ calculée selon l'équation d'Antoine à 30 °C ⁽²⁾ [13] ⁽³⁾ [133] ⁽⁴⁾ [134] ⁽⁵⁾ à 25 °C

Les produits chimiques (acétone, méthyl éthyle cétone, toluène, et dichlorométhane) employés pour les premiers tests de performance des membranes HybSi[®] à l'échelle laboratoire ont été fournis par Thermofisher et montraient une pureté initiale de 99,5 %. L'acétone utilisée pour la quantification en ligne par PIR, a été achetée chez VWR Chemicals et présentait une

pureté initiale de 99,8 %. Pour chaque essai, l'eau du mélange était au préalable déminéralisée au moyen d'un distillateur afin d'éliminer d'éventuelles impuretés.

A l'échelle semi-industrielle pour les essais de déshydratation, le butan-1-ol (désigné simplement butanol) a été commandé chez ROTH (France) et avait une pureté initiale de 99,5 wt %. Le THF, de pureté initiale égale à 99,5 wt %, est celui utilisé chez Sanofi. Pour chaque essai, de l'eau distillée était également utilisée.

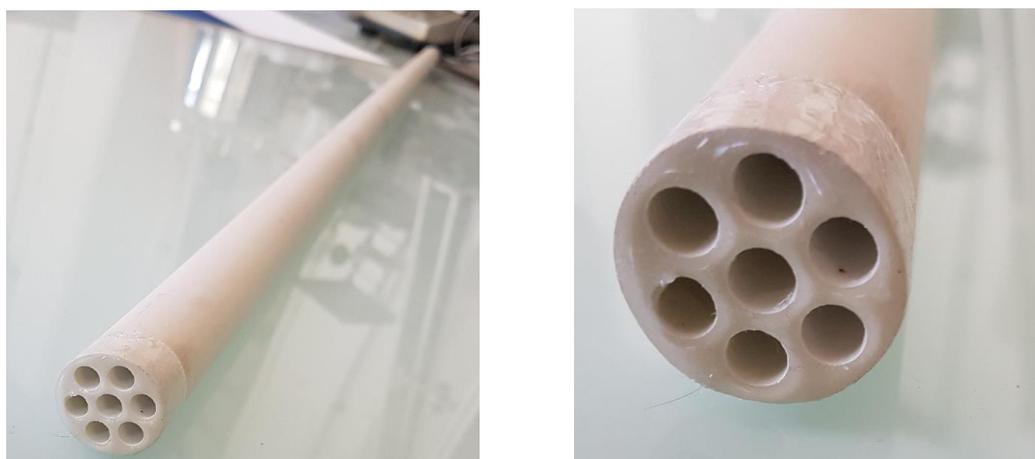
I.2. Membranes

Les membranes testées à la fois en laboratoire et à l'échelle semi-industrielle, sont des membranes céramiques hydrophiles de type HybSi[®]. Développées et brevetées au Centre de Recherche Énergétique (ECN) aux Pays-Bas, les membranes HybSi[®] présentent une structure hybride mais présente en majorité des caractéristiques propres aux membranes inorganiques. La structure des membranes HybSi[®] classiques est celle calquée sur le type « sandwich-like » (chapitre I.II.2.2.4.) à savoir qu'elle est constituée par un support à base de silice amorphe sur lequel sont déposées successivement une couche intermédiaire en alumine (Al₂O₃) et une couche hybride (couche sélective) faite en HybSi[®] où des précurseurs silanes tels que le bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) ou le bis(triethoxysilyl)methane (BTESM) ont été incorporés. La présence de ces fragments organiques hydrophiles engendre la formation de liaisons Si-(CH₂)_n-Si qui donnent une grande stabilité globale à la membrane. Ses stabilités hydrothermiques et mécaniques sont précisément maintenues respectivement par les fragments organiques et le support minéral [135–138].

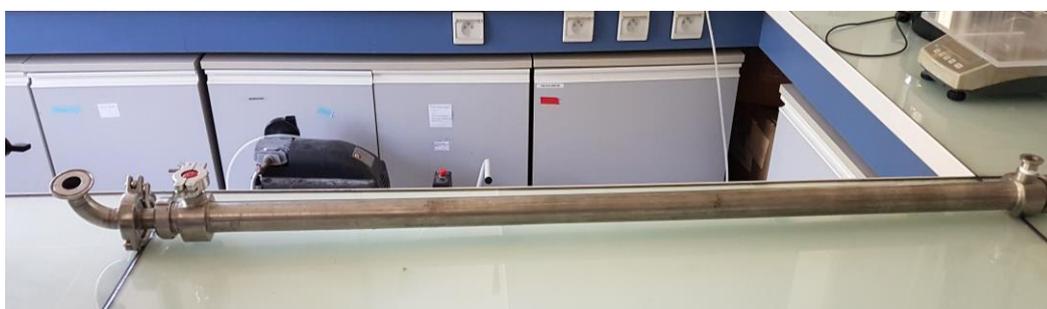
Les membranes HybSi[®] ont montré une grande stabilité face à des températures s'élevant jusqu'à 150 °C sur le long terme et jusqu'à 190 °C sur une courte période. Elles sont adaptées pour traiter des solutions dont le pH est compris entre 2 et 8 ce qui leur permet de résister à des produits agressifs comme le n-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) et les acides [135, 136, 139]. Les expériences de pervaporation incluant des membranes HybSi[®] ont été majoritairement appliquées pour la déshydratation des alcools [137, 138, 140]. Pour des extractions de composés organiques, une incorporation d'agents hydrophobes dans la matrice, comme les chaînes alkyles de type R-triethoxysilanes, devient nécessaire pour donner une nature hydrophobe à la membrane et favoriser son efficacité [138].

Pour ce cadre expérimental, les trois membranes HybSi[®] ont été fournies par CTI. Elles se différencient par leur structure et donc par leur composition chimique au niveau de la couche sélective. Elles montrent les caractéristiques suivantes :

- Trois membranes HybSi[®], dites standards 1, 2 et 3 issues de différents lots, avec un support en silice amorphe, une couche intermédiaire en alumine type γ et une couche active hybride en HybSi[®] avec du BTESE comme précurseur silane.
- Une membrane HybSi[®] dénommée J05 de même support et couche intermédiaire mais dont la couche active en HybSi[®] contient des précurseurs de BTESM. Du zirconium (Zr) a également été inséré dans le réseau de BTESM pour assurer une plus grande stabilité hydrothermique.



(a)



(b)

Figure II-1 : Matériels membranaires utilisés lors des essais expérimentaux : (a) Membranes HybSi[®] ; (b) carter en inox (laboratoire)

Les membranes HybSi[®] standards 1 et 2 ainsi que J05 ont été utilisées à l'échelle laboratoire tandis que les essais sur le pilote semi-industriel se sont effectués à travers l'HybSi[®] standard 3 (terme nominatif pour l'ensemble des membranes). Toutes les membranes possèdent les mêmes dimensions géométriques. Il s'agit de membranes multicanaux (7 canaux de diamètre respectif de $6,0 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$) mesurant $1\,178 \text{ mm} (\pm 1 \text{ mm})$ pour une surface active de $0,15 \text{ m}^2$ (Figure II-1 (a)). Afin de les protéger de toutes contraintes mécaniques, elles étaient

incorporées dans un carter en inox (Figure II-1 (b)) et des joints en Viton® étaient insérés sur leurs extrémités afin d'assurer l'étanchéité du module. Le choix du Viton® a été validé vis-à-vis de sa résistance chimique face à l'un des principaux solvants utilisés qui est l'acétone.

II. Echelle laboratoire

Ce paragraphe met en avant les différents équipements ainsi que les méthodes de quantification utilisés en laboratoire.

II.1. Montage expérimental

Les travaux expérimentaux se sont réalisés à travers un montage incluant un système d'acquisition infrarouge qui a été inséré dans le dispositif « classique » de la pervaporation pour suivre en ligne le procédé. Le schéma de principe et la photo du dispositif sont représentés respectivement dans les Figures II-2 et II-3.

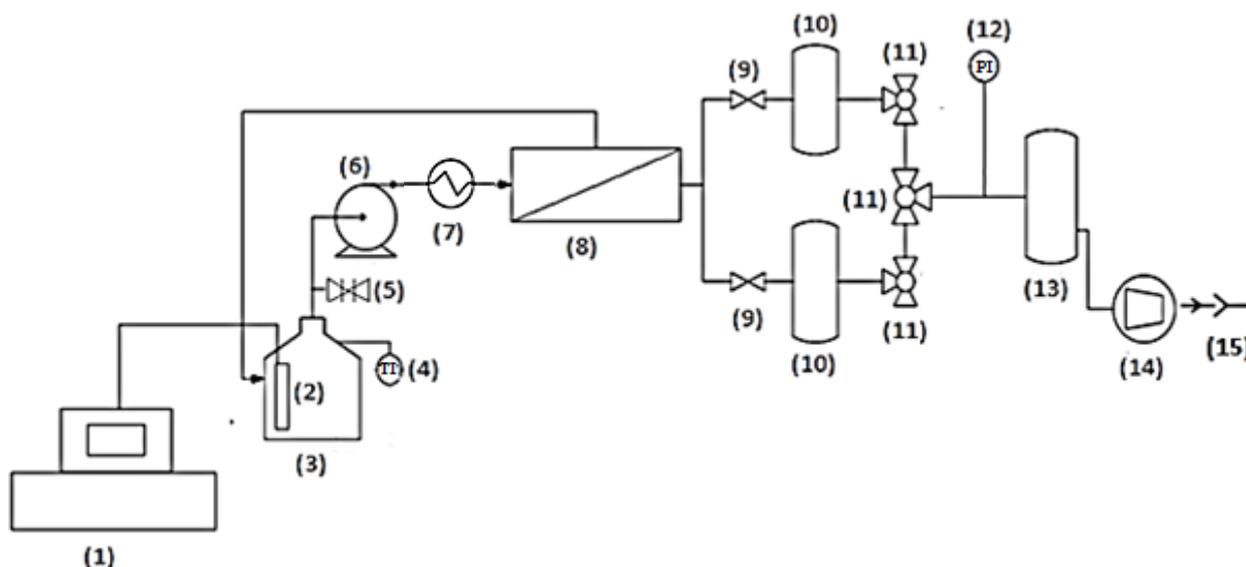


Figure II-2 : Schéma expérimental du montage de pervaporation mis en place en laboratoire

(1) Spectromètre proche-infrarouge + logiciel d'acquisition ; (2) Sonde proche-infrarouge (PIR) ; (3) Réservoir d'alimentation (5 L) ; (4) Capteur de température ($\pm 0,2$ °C de -30 à 120 °C) ; (5) Vanne de soutirage ; (6) Pompe volumétrique (400 L.h⁻¹) ; (7) Échangeur de chaleur ; (8) Membrane ; (9) Vannes simples ; (10) Pièges à azote liquide (1 L) ; (11) Vannes 3 voies ; (12) Manovacuumètre ($<\pm 10\%$ de 20 à 10⁻² mbar) ; (13) Piège à azote liquide de sécurité ; (14) Pompe à vide ; (15) Évacuation air

Par souci de sécurité, le dispositif était installé sous hotte pour aspirer les vapeurs toxiques dégagées (DCM, méthanol, toluène). L'utilisation de la hotte garantissait par ailleurs une faible variation des conditions opératoires en particulier la température. Le mélange d'alimentation est préparé directement dans le réservoir de 5 L. Le dispositif PIR, fourni par Sanofi, comporte un spectromètre à transformée de Fourier relié à une fibre optique (sonde) directement immergée dans le mélange d'alimentation et préalablement étalonnée.

L'acquisition des spectres se réalisait sur un logiciel adapté à la spectroscopie. Le détail de l'appareillage infrarouge est donné dans le paragraphe II.3.1.1. Afin de suivre l'évolution de la température d'alimentation, le réservoir inclut un capteur de température (Hanna Instruments, France). La circulation du mélange se déclenchait en amorçant une pompe volumétrique d'une capacité de 400 L.h⁻¹. L'alimentation est au préalable chauffée par un échangeur de chaleur (Serflam, France) utilisant de l'éthylène glycol comme fluide caloporteur (non visible sur la Figure II-3). Une vanne de soutirage permet le prélèvement d'échantillons du rétentat où ce dernier est recirculé dans l'alimentation garantissant en parallèle l'agitation du mélange.



Figure II-3 : Illustration du dispositif expérimental de la pervaporation appliqué à l'échelle laboratoire

Pour les études sur la purification de mélanges complexes, le dispositif proche-infrarouge et le réservoir de 5 L n'étaient pas encore installés. Ainsi, la cuve en inox de 3 L utilisée, était posée sur une balance (Bel Engineering, Italie) avec une précision de $\pm 0,1$ g pour une portée comprise entre 0 et 8 kg, afin de suivre l'évolution de la masse de l'alimentation. Des prélèvements réguliers d'échantillons au niveau de l'alimentation et du perméat sont opérés pour effectuer leur analyse au moyen d'un densimètre haute précision dans le cas des mélanges binaires et par CPG pour les mélanges multi-composés (hors laboratoire). Une pression inférieure à 5 mbar est appliquée en aval de la membrane (côté perméat) au moyen d'une pompe à vide (ATB, Autriche) pour assurer la force motrice requise pour la perméation des composés.

Cette pression est considérée comme constante tout au long de l'expérience puisqu'une très faible variation (< 1 mbar) est observée et est rendue possible par l'usage des membranes HybSi[®] minérales. Un manovacuumètre (Thyracont VD84, Allemagne) permet de visualiser la pression appliquée côté perméat. Le perméat est condensé dans des pièges à azote liquide à -196 °C (volume de 1 L) et est collecté régulièrement. Deux pièges sont montés en parallèle avec l'un en fonctionnement et l'autre en attente. Le basculement d'un piège à l'autre s'effectue grâce à un jeu de vannes. Un piège de sécurité, monté en série, fonctionne en continu et a pour fonction de protéger la pompe à vide ainsi que d'évaluer, en cas de présence, la masse de perméat qui n'a pas été condensée dans le 1^{er} piège.

II.2. Protocole opératoire

Avant chaque nouvel essai, un rinçage du système est effectué afin de le sécher et d'éliminer les traces antérieures éventuelles de composés. De manière plus précise, de l'air est injecté par un compresseur dans le circuit, une fois celui-ci vidangé, puis est rincé plusieurs fois avec le futur solvant à tester. La masse du mélange liquide à étudier est préalablement pesée avant son insertion dans le réservoir, ainsi que les pièges d'azote liquide vides. Les expériences ont été menées pour un débit d'alimentation constant de 400 L.h^{-1} assurant un régime turbulent. Pour de l'eau pure et à 20 °C un nombre de Reynolds égal $3\,465$ a ainsi été calculé. L'échangeur de chaleur permet d'atteindre la température opératoire fixée. Pour les mélanges binaires, un prélèvement de 10 mL d'échantillon de l'alimentation suivi d'une analyse par densimétrie est effectué. Le densimètre (paragraphe II.3.2.) mesure les masses volumiques avec une très haute précision ($\pm 10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$) ce qui permet de déterminer le ratio massique réel et de comparer les teneurs avec celles affichées par la sonde PIR, lorsque cette dernière était utilisée. En parallèle, de l'azote liquide est versé dans les pièges. La pompe à vide et le chronomètre sont enclenchés une fois ces conditions réunies.

Le suivi des paramètres opératoires (température, pression perméat) s'opère toutes les 2 minutes pendant les 10 premières minutes, temps moyen nécessaire pour atteindre la stabilité de la température de travail. En effet, après activation de la pompe à vide, une baisse d'environ 2 °C de l'alimentation, initialement chauffée à la température opératoire fixée, se manifeste en début de l'expérience du fait de l'énergie requise pour vaporiser le perméat, comme indiqué dans le chapitre I.III.1. Par la suite, le relevé se réalise toutes les 5 minutes. A chaque changement de piège, un prélèvement d'échantillon du rétentat est opéré dans le cas des mélanges binaires suivi d'une analyse au densimètre. Pour les mélanges multi-composés (ternaires et plus), la prise d'échantillon au niveau de l'alimentation est effective en début et fin

de manipulation. Deux échantillons issus du rétentat final ont été prélevés pour garantir la fiabilité des résultats d'analyse. Les échantillons ont été par la suite directement analysés par CPG (précision de 10^{-2} wt %) chez Sanofi.

Trois à cinq pièges d'azote liquide sont utilisés lors des expériences avec un changement de piège toutes les 30 à 60 min selon la quantité de perméat extraite. Le piège récupéré est laissé à température ambiante pour évacuer les traces d'azote liquide puis pesé pour en déduire la masse de perméat. Des brides en inox permettent d'isoler le piège et d'éviter l'évaporation du perméat. Un échantillon (si mélange binaire) est de plus prélevé pour déterminer sa composition massique par le densimètre. La pesée du perméat récolté par le piège, une fois celui-ci privé d'azote liquide, permet de déterminer le flux total de perméat, comme suit :

$$J_{\text{tot}} = \frac{m_p}{t \times S} \quad (\text{II-1})$$

avec J_{tot} : flux total massique de perméat ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ; m_p , la masse de perméat récoltée par le piège et déterminée selon la différence de masse entre le piège d'azote rempli et vide (kg) ; t est la durée de perméation entre deux changements de piège (h) ; S est la surface active de la membrane (m^2). La connaissance des fractions massiques dans le perméat via le densimètre/sonde PIR, permet de déterminer les flux partiels, tels que :

$$J_i = J_{\text{tot}} \times w_i^p \quad (\text{II-2})$$

avec : J_i , le flux partiel du composé i ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Celui-ci est l'équivalent du flux moyen entre deux temps de mesure. w_i^p est la fraction massique du composé i dans le perméat (-).

En parallèle, un calcul du facteur de séparation, avec une incertitude estimée à 1 % en partant de la précision de l'appareil de CPG (10^{-2} wt %), était établi selon l'équation I-12 formulée dans le chapitre I.II.2.3.2.

Pour chaque mesure de flux (et de perméance), l'incertitude type, $U(J_i)$ a été calculée pour une masse de perméat et un temps de perméation donnés. Graphiquement, l'incertitude est représentée par des barres d'erreur. De même, dans le cas où le flux est considéré comme constant, l'écart type (σ) a été calculé afin de préciser la dispersion relative entre les valeurs mesurées. Les méthodes de calcul sont détaillées dans l'annexe E.

II.3. Méthodes de quantification pour les mélanges binaires

II.3.1. Analyse en ligne par spectroscopie proche-infrarouge

II.3.1.1. Principe et appareillage de la spectroscopie proche-infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) ou vibrationnelle vise à caractériser la matière organique lorsque cette dernière absorbe un rayonnement IR incident aboutissant à sa signature spectrale. C'est une méthode optique à la fois qualitative et quantitative basée sur les propriétés vibrationnelles des molécules et leurs interactions avec la lumière à une longueur d'onde donnée. Un spectre IR représente ainsi l'absorbance (sans unités) en fonction de la longueur d'onde. Le domaine spectral de l'infrarouge est compris entre 0,78 et 1 000 μm et celui du proche infrarouge (PIR) est associé aux longueurs d'onde cadrées entre 0,78 et 2,5 μm [141]. Le spectre caractéristique peut être alors aussi tracé selon le nombre d'onde $\bar{\nu}$ tel que :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (\text{II-3})$$

avec $\bar{\nu}$, le nombre d'onde (μm^{-1}) ; λ , la longueur d'onde (μm).

En considérant cette grandeur, le domaine spectral du PIR est dès lors approximativement compris entre 4 000 et 13 000 cm^{-1} . Lorsque la matière est soumise à un rayonnement IR, les énergies vibrationnelles et rotationnelles de la molécule sont modifiées. Des vibrations, classées en plusieurs catégories, sont observables et leurs fréquences sont dépendantes de la masse des atomes et des forces de liaison. Ces vibrations, illustrées dans la Figure II-4, sont distinguées selon trois modes à savoir les vibrations d'élongation symétriques et asymétriques, et les vibrations de déformation regroupant le cisaillement, le balancement, la rotation pure et la torsion [142].

Certaines molécules peuvent posséder plusieurs fréquences de vibration caractéristiques. Ainsi, lors de l'analyse d'un spectre IR, la présence de fréquences caractéristiques à un nombre d'onde donné permet de connaître le groupe chimique correspondant tel que les liaisons R-C ou RH-C. La caractérisation individuelle est rendue possible puisque la force de liaison spécifique du groupe chimique demeure identique d'une molécule à une autre [142].

L'un des dispositifs autorisant la visualisation dans ce domaine spectral, est celui de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dont le système optique est basé sur l'interféromètre de Michelson (Figure II-5). La mesure de la longueur d'onde repose sur la production d'interférences selon plusieurs divisions présentant des amplitudes successives. L'appareillage comprend un spectromètre composé successivement par une source laser

polychromatique, de deux miroirs réfléchissant l'un fixe et l'autre mobile, d'une lame séparatrice et d'un détecteur IR. La lame séparatrice divise le faisceau incident en deux rayons de même amplitude dont un transmis sur le miroir mobile et le second réfléchi sur le miroir fixe. Ces rayons sont de nouveau transmis et réfléchis par la séparatrice vers le détecteur qui récupère les informations sous forme d'interférogramme. La distance réglable entre le miroir mobile et la séparatrice est appelée différence de marche (notée Δ), dont la valeur influe sur l'intensité du faisceau mesuré par le détecteur. Dans un dernier temps, le transfert des informations sous forme spectrale se réalise selon une transformée de Fourier [142].

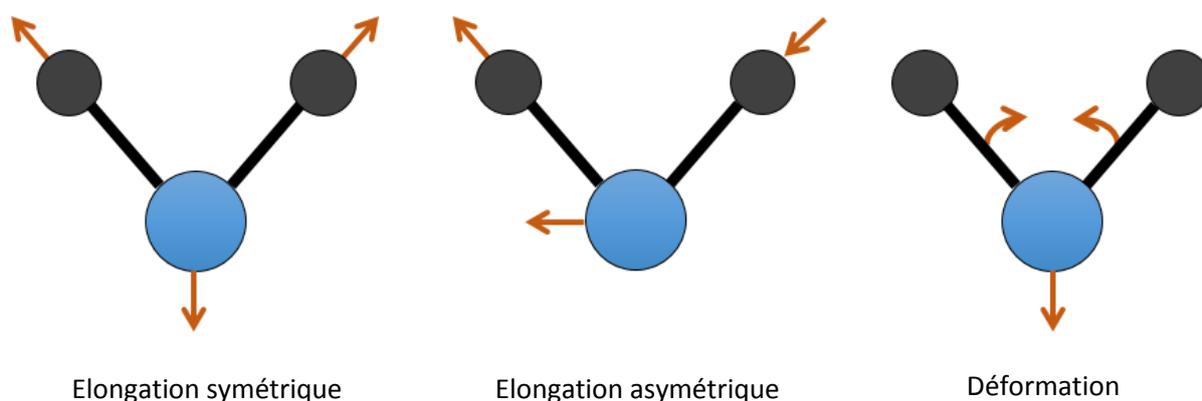


Figure II-4 : Modes de vibration caractéristiques des molécules dans l'infrarouge

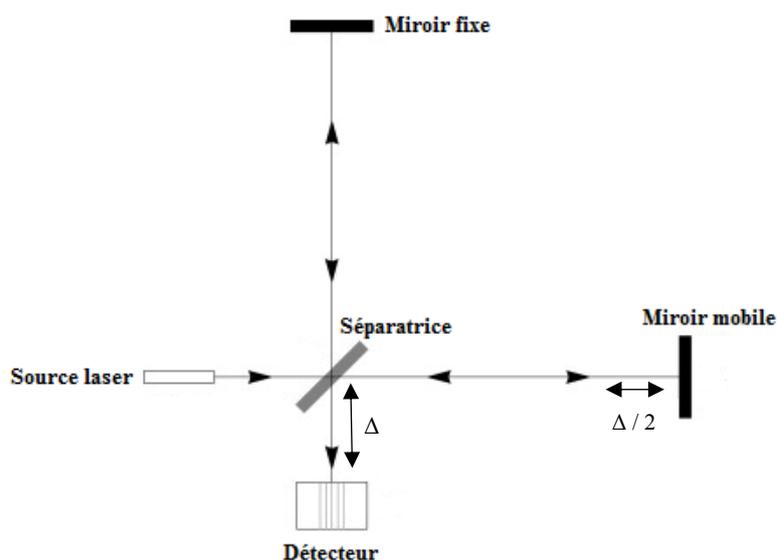


Figure II-5 : Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson [143] (modifié)

Pour les essais en laboratoire, l'équipement infrarouge comprend trois éléments couplés, à savoir un spectromètre à transformée de Fourier, un logiciel d'acquisition (logiciel OPUS) et une sonde caractérisée par un chemin optique de 300 μm . Le logiciel effectue un balayage des

teneurs massiques toutes les minutes (64 scan.min^{-1}) avec une précision de 10^{-4} wt %. La sonde, immergée dans l'alimentation, a été préalablement étalonnée dans la gamme de fraction massique en eau étudiée. L'ensemble de l'appareillage a été acheté chez Bruker France. La Figure II-6 représente le dispositif PIR utilisé dans le cas de la déshydratation de l'acétone.



Figure II-6 : Dispositif PIR utilisé pour la quantification en ligne de la pervaporation

II.3.1.2. Méthodologie de calibration de la sonde

La calibration peut se réaliser simultanément sur chaque composé. Pour l'étude présente et pour une question de temps, la sonde a été calibrée par rapport aux valeurs de fractions massiques du composé minoritaire, l'eau. Le suivi en ligne des teneurs massiques en eau a nécessité la création d'un modèle de prédiction, à partir d'échantillons réels, et ajusté dans une gamme de température de travail. Plus précisément, la calibration a été conduite pour une teneur en eau comprise entre 0 et 10 wt %, plage cohérente vis-à-vis d'une étape de déshydratation par pervaporation, et pour une gamme de température comprise entre 20 et 40 °C afin d'analyser notamment l'influence de la température sur la performance du procédé.

L'élaboration repose sur l'association entre les spectres et les solutions préparées par pesée dont la concentration en eau est connue. La calibration s'effectue à partir d'une solution de départ sur laquelle des dilutions successives ont été opérées. L'acquisition des spectres débute après homogénéisation du mélange ainsi qu'après la stabilisation de la température. Le protocole opératoire pour un essai donné est le suivant :

- Stabilisation de la température après immersion de la sonde dans le milieu

- Acquisition de trois spectres
- Changement de température, stabilisation puis acquisition de trois spectres
- Dilution du milieu, homogénéisation, stabilisation de la température et acquisition de trois spectres, etc ...

Ces opérations ont été renouvelées dans la gamme de teneur en eau étudiée. La modélisation est par la suite générée par le logiciel via des méthodes de calcul. La calibration nécessite le choix d'une zone d'absorption précise et minimisée afin d'éviter la présence de perturbations qui, mêmes mineures, peuvent engendrer des erreurs significatives. Par exemple, l'eau montre des bandes d'absorption entre 5 000 et 5 700 cm^{-1} et 7 200 et 7 500 cm^{-1} . Dès lors, par souci d'absence d'interférences, la zone spectrale sélectionnée était située entre 6 695,9 et 7 241,6 cm^{-1} comme illustré dans la Figure II-7.

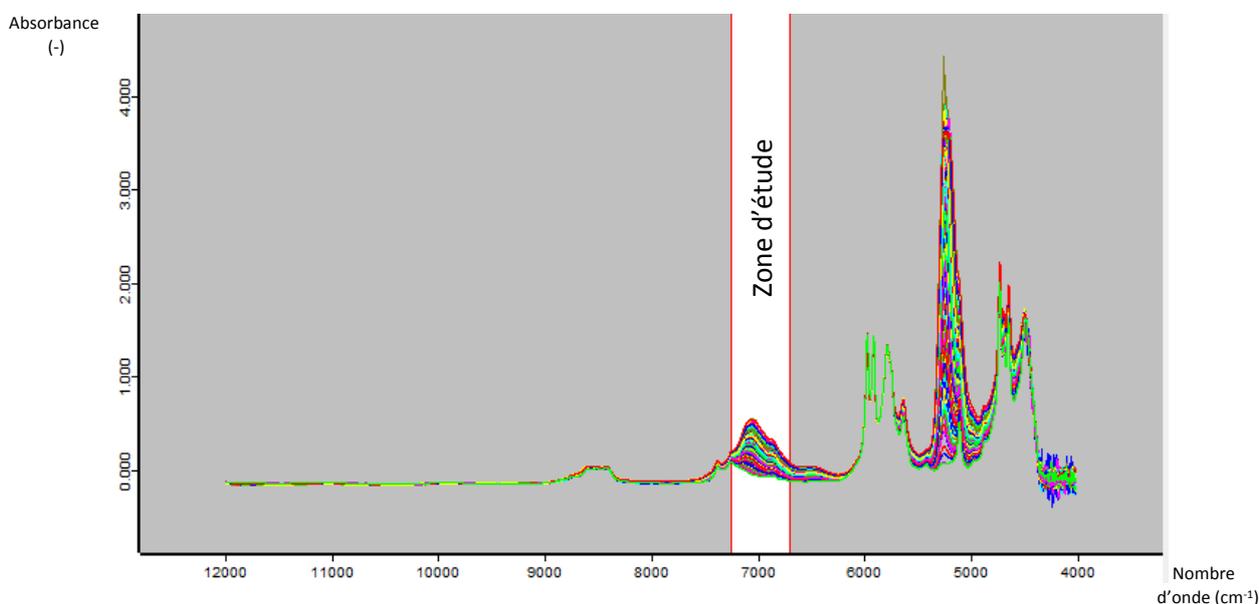


Figure II-7 : Domaine spectral PIR choisi pour la calibration de l'eau

Les prétraitements réalisés à partir de la zone spectrale indiquée ont permis d'appliquer le modèle mathématique adéquat, c'est-à-dire celui permettant d'observer le plus grand coefficient de régression. Dans le cas présent, le modèle appliqué pour la calibration est celui de la « dérivée première + soustraction à droite ».

II.3.2. Analyse par densimétrie

La quantification des échantillons récoltés dans chaque compartiment (alimentation, rétentat et perméat) a été réalisée par densimétrie haute précision (Figure II-8). Cet appareil de mesure (série DMA 5000 M Anton Paar, Autriche) a également été utilisé pour établir une

comparaison avec les valeurs de teneurs massiques mesurées par le dispositif PIR. Il mesure la masse volumique de l'échantillon placé avec une précision de $10^{-6} \text{ g.cm}^{-3}$.



Figure II-8 : Densimètre utilisé pour les mesures de masses volumiques à travers les mélanges binaires

Plusieurs courbes d'étalonnage sur les mélanges binaires comme Ethanol-Eau, Acétone-Eau et Butanol-Eau (Figure II-9) ont été tracées à 20 °C pour estimer la densité de l'échantillon étudié. De plus, en supposant le mélange parfait (sans variation de volume), la précision des courbes a été vérifiée en calculant la fraction massique (w) théorique du mélange via l'équation II-4 :

$$\frac{1}{\rho_{\text{mel}}} = \frac{w_i}{\rho_i} + \frac{w_j}{\rho_j} \quad (\text{II-4})$$

avec ρ_{mel} , la masse volumique du mélange binaire (kg.m^{-3}) ; ρ_i et ρ_j les masses volumiques pures aux températures de travail respectives du composé i et j (kg.m^{-3}), déterminées également par densimétrie.

En considérant que :

$$w_j = 1 - w_i \quad (\text{II-5})$$

L'équation II-4 devient :

$$w_i = \frac{\rho_i(\rho_j - \rho_{\text{mél}})}{\rho_{\text{mél}}(\rho_j - \rho_i)} \quad (\text{II-6})$$

Plusieurs mesures du même échantillon étaient opérées afin de valider la répétabilité de l'appareil.

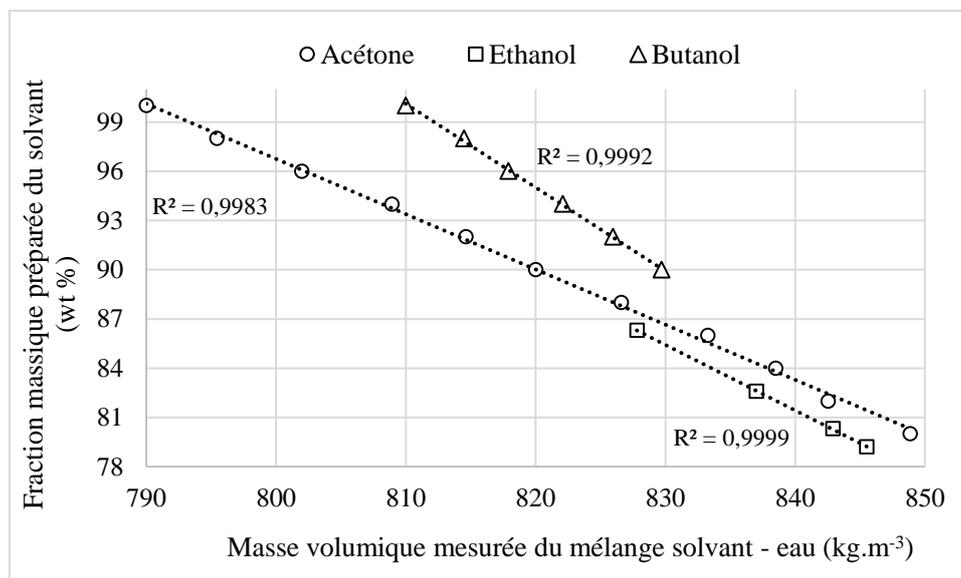


Figure II-9 : Courbes d'étalonnage effectuées à 20 °C sur le densimètre haute précision pour les mélanges binaires solvant – eau

III. Pilote de pervaporation à l'échelle semi-industrielle

III.1. Descriptif global du pilote

Le pilote de pervaporation de taille semi-industrielle et né est destiné à être utilisé sur un site industriel, en couplage ou non avec des colonnes de distillation pour la régénération de solvants organiques ou pour faciliter le changement des solvants dans un réacteur chimique. L'élaboration d'un tel pilote, effectué par CTI dans le cadre du projet « PEPS » et intégrant des membranes HybSi[®], constitue une première à l'échelle Européenne. Le pilote présente la particularité d'être mobile et de ce fait transférable sur plusieurs sites et a été conçu selon un critère majeur en l'occurrence qu'il soit adapté à la fois pour la perméation de vapeur et pour la pervaporation dans le respect des contraintes ATEX. Il doit de plus assurer une productivité (débit de perméat) minimale fixée à 2 kg.h⁻¹. Pour atteindre cet objectif, le module membranaire peut contenir jusqu'à sept membranes en série d'où le nom de K07. Ce module peut être substitué par un autre module avec une seule membrane (K01). Cette configuration a été choisie

pour effectuer des déshydratations de faibles volumes dans un système compact présentant une grande surface membranaire (cas du K07) couplée à une forte vitesse de circulation.



Figure II-10 : Représentation globale du bâti du pilote semi-industriel de pervaporation « PEPS »

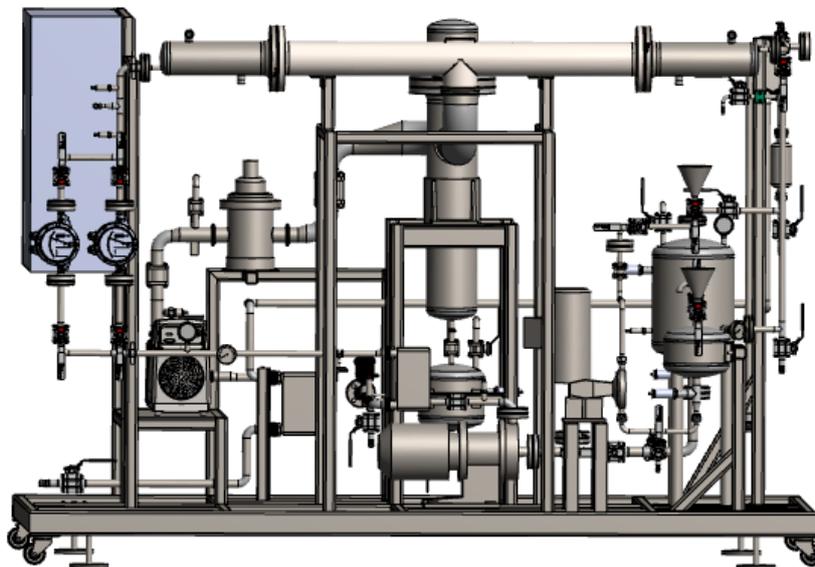


Figure II-11 : Représentation 3D du pilote semi-industriel de pervaporation « PEPS »

Les Figures II-10 et II-11 représentent respectivement la photo (avant équipement du module) et le schéma 3D du pilote semi-industriel de pervaporation testé dans ce cadre expérimental. Un schéma de principe simplifié est également fourni dans l'annexe F.

Le pilote peut être utilisé selon deux modes de travail, manuel ou automatique. Dans ces deux cas, l'alimentation peut être liquide (configuration classique de la pervaporation) ou vapeur (configuration perméation de vapeur). En mode manuel, les équipements peuvent être actionnés librement, sans tenir compte des contraintes de sécurité. Au niveau des dimensions, le pilote possède une longueur et une largeur respectivement de 2,7 et 1,4 m pour une hauteur de 1,82 m. Les caractéristiques de chaque compartiment du système sont données ci-dessous.

III.1.1. Côté alimentation

Le compartiment alimentation est illustré dans la Figure II-12.



Figure II-12 : Vue du pilote côté alimentation

- (1) Bac d'appoint (4 L) ; (2) Groupe chaud (thermostat + échangeur de chaleur) ; (3) Réservoir d'alimentation (20 L) ; (4) Pompe de circulation (1440 L.h⁻¹) ; (5) Module membranaire K07/K01

Le réservoir d'alimentation a une capacité de 20 L. Le fluide est chauffé au moyen d'un échangeur de chaleur à plaque en inox de 0,3 m² et d'un thermostat (groupe chaud), situés en amont du module membranaire. Le groupe chaud de type CC-315B (Huber, Allemagne) a une puissance de chauffe de 4 kW autorisant une température jusqu'à 120 °C. La pression maximale admissible dans le réservoir d'alimentation est de 5 bar et la pompe de circulation peut monter en pression jusqu'à 3 bar. Ces conditions sont fixées afin de respecter la catégorie II de la Directive Européenne « Equipements sous-Pression » (DESP) qui impose un produit « Pression (bar) × Volume (L) » inférieur à 200 bar.L⁻¹. Le réservoir d'alimentation contient un capteur

de température et de pression ainsi que deux détecteurs de niveau de liquide bas/haut automatisés. Un bac d'appoint (25°C ; 1 bar) de 4 L est relié à l'alimentation afin de maintenir un niveau de liquide constant dans le réservoir principal au moyen d'une pompe doseuse à membranes (OBL, Italie) d'une capacité maximale de 37 L.h⁻¹. Cette valeur est plus forte que le débit de perméat (objectif de production fixé à 2 kg.h⁻¹) pour ne pas « vider » le réservoir d'alimentation. Un détecteur bas niveau est également présent dans le bac d'appoint.

Le fluide est amené vers le module membranaire par une pompe de circulation centrifuge à entraînement magnétique (Iwaki, Japon) d'une capacité maximale de 1 440 L.h⁻¹. La vitesse d'alimentation de circulation admissible est de 2,1 m.s⁻¹. Le choix de cette valeur repose sur des recherches expérimentales antérieures réalisées par CTI / Orelis Environnement et qui ont mis en évidence une stabilité de la sélectivité et des flux à partir de 2 m.s⁻¹. Ce dispositif autorise de travailler avec un régime d'écoulement turbulent (Nombre de Reynolds supérieur à 10 000). Pour contrôler les grandeurs opératoires du système, des capteurs de températures (sonde Pt100 ; -50 à 120 °C) et de pression (0-10 bar) reliés à l'interface principale sont localisés en amont et en aval du module. Deux manomètres sont également insérés en cas de dysfonctionnement électrique. Un débitmètre type Coriolis (Endress + Hauser, Allemagne) est présent pour mesurer la quantité de fluide entrant dans le module et mesure simultanément un débit massique et volumique, grâce à une régulation automatique de la fréquence de résonance du tube de mesure lorsque la masse volumique du fluide varie. Sa plage de mesure massique est comprise entre 0 et 1 500 kg.h⁻¹ (en mode liquide) avec un écart de mesure de ± 0,1 %.

Les membranes tubulaires insérées en série dans le module sont les mêmes que celles utilisées à l'échelle laboratoire à savoir des membranes HybSi[®] BTESE multicanaux (7 canaux) décrites dans le chapitre II-I.2. Deux modules ont été testés dans ce travail, l'un intégrant sept membranes en série (K07) et l'autre une seule membrane (K01), avec une surface membranaire respective de 1 m² et de 0,15 m². La très grande surface du K07 favorise ainsi une grande perméation. La configuration en série est plus adaptée que la configuration parallèle car cette dernière impliquerait l'utilisation d'une pompe plus puissante et volumique pour maintenir un débit sept fois supérieur couplée à la présence de by-pass et de tuyaux de plus grands diamètres. A titre d'exemple à l'eau pure, le débit serait de 9,8 et de 1,4 m³.h⁻¹ pour des membranes respectivement configurées en parallèle et en série. Un tel débit engendrerait de fait des turbulences dans le petit réservoir de 20 L ce qui pourrait altérer la sélectivité et par conséquent l'obtention d'une très grande pureté finale du solvant. Pour le K07 et dans un souci de limiter la perte de température le long du module, due à la vaporisation partielle pour former le perméat,

des échangeurs à deux têtes (3 au total) de type tube&shell sont positionnés sur les extrémités de chacune des membranes. Les tests préliminaires ont montré une différence de température de 0,5 °C et de 3 °C respectivement avec et sans chauffage des échangeurs entre l'entrée d'alimentation dans la membrane et la sortie du rétentat. De manière générale, le dispositif est inclus dans une boucle compacte afin de minimiser le volume mort et les pertes calorifiques. Des joints en Kalrez adaptés aux solvants organiques employés (notamment vis-à-vis du THF) assurent le maintien du module sans dégradation et sans fuite sur le court terme. Le rétentat est recyclé dans l'alimentation où une vanne de soutirage autorise son prélèvement. Dans le cas où le rétentat sort à l'état de vapeur (configuration perméation de vapeur), celui-ci est préalablement amené vers un condenseur alimenté avec l'eau du réseau afin de le recycler vers l'alimentation à l'état liquide. Le prélèvement d'échantillons ou la vidange du pilote se réalise par l'intermédiaire de vannes de purge localisées au niveau du bac d'alimentation et du bac d'appoint (si utilisé), de l'échangeur de chaleur et du circuit de retour du rétentat.

III.1.2. Côté Perméat

Le système côté perméat (Figure II-13) inclut un capteur de vide (IFM, France ; pression relative de -1 à 0 bar) et de température (de -50 à 120 °C). La force motrice est assurée par une pompe à vide à spirales (Edwards, Royaume-Uni) d'une capacité de 35 m³.h⁻¹ pour les conditions de travail fixées et maintient une pression en aval du module entre 15 et 40 mbar. La configuration avec les spirales présente l'avantage de protéger la pompe contre les vapeurs condensées contrairement aux pompes à palettes. Cela est rendu possible car les paliers et les roulements sont isolés de la chambre à vide, caractéristiques des pompes dites « sèches ». Les pompes à membranes présentent également cet avantage mais montrent une capacité maximale moindre de 10 m³.h⁻¹. Le refroidissement du perméat s'effectue par la présence d'un groupe froid de type Unistat 520W (Huber, Allemagne) relié à un condenseur. Le groupe froid présente une puissance frigorifique de 4,2 kW (à -20 °C). Sa présence permet une condensation du perméat jusqu'à -50 °C avec l'utilisation d'huile silicone, préalablement refroidie à l'eau, comme fluide réfrigérant. Le perméat liquide est récupéré dans un réservoir situé en-dessous du condenseur. Ce réservoir comporte un détecteur haut niveau pour éviter une surcharge de rétention. Afin d'assurer une condensation totale, un piège d'azote liquide d'une capacité de 1,6 L est placé en série sur le circuit du perméat. Ce dernier intègre, en dernier lieu, un échangeur / condenseur à l'eau situé en aval de la pompe à vide pour limiter les fuites de solvants liquides ou vapeurs.



Figure II-13 : Vue du pilote côté perméat

(1) Condenseur ; (2) Groupe froid ; (3) Bac de récupération du perméat (4 L) ; (4) Pompe à vide ; (5) Piège à azote liquide (1,6 L)

III.1.3. Régulation des paramètres opératoires

L'actionnement et l'arrêt des différents équipements du pilote (pompes, groupe chaud/froid) et le suivi ou l'ajustement des paramètres opératoires s'effectuent au moyen d'une interface principale (Schneider Electric, France) illustrée sur la Figure II-14. La mise en route du système se réalise en actionnant tactilement et successivement la pompe de circulation, le groupe chaud, le groupe froid et dans un dernier temps, la pompe à vide. Tous les capteurs de pression (compartiment sous-vide compris), de température, de débit et de niveau d'eau sont reliés à l'interface ce qui permet de visualiser au cours de l'expérience l'évolution de ces paramètres et d'enregistrer les données. Le débit d'alimentation est réglé sur l'interface principale via le choix de la fréquence de rotation de la pompe de circulation. Seule la régulation de la chauffe et du refroidissement ne s'opère pas sur l'écran principal mais sur les interfaces nominatives du groupe chaud et froid. La coupure générale provoque l'arrêt automatique des équipements du pilote dans l'ordre suivant : groupe chaud, pompe de circulation, groupe froid et pompe à vide. L'arrêt dans un dernier temps de la pompe à vide sert à récupérer les dernières vapeurs de perméat. Au niveau de la sécurité, le fonctionnement du pilote est stoppé automatiquement si l'un des seuils limites suivants est franchi (a) un niveau trop bas du bain d'alimentation, (b) une température trop élevée du bain d'alimentation ($> 120\text{ °C}$), (c) une

pression trop haute du bain d'alimentation (> 8 bar) et, (d) une pression côté perméat trop excessive (> 100 mbar).



Figure II-14 : Interface de contrôle principale du pilote

III.2. Protocole opératoire

Les méthodes de suivi et de calcul des grandeurs caractéristiques (flux et facteur de séparation) demeurent les mêmes que celles employées à l'échelle laboratoire. Le mode opératoire, notamment pour des questions de sécurité liée à la taille du pilote, présente quelques spécificités selon la nature du solvant à traiter. Dans tous les cas, le début de l'expérience est effectif entre 45 et 90 min après l'activation de tous les équipements de chaque compartiment (pompes, groupe chaud et froid). Il s'agit en effet du temps nécessaire pour chauffer le bac d'alimentation à la température de travail souhaitée. Ce long temps de chauffe provient d'une part, du volume important de l'alimentation (20 L), et d'autre part, de la forte perméation à travers les modules impliquant une forte demande énergétique. Tout en respectant les plages horaires imposées par CTI, la durée des manipulations était comprise entre 1 et 2 h, temps nécessaire pour atteindre une purification du solvant à minima égale à 99 wt % selon les conditions opératoires étudiées.

Au niveau du perméat, la présence du bac de récupération facilite la détermination des masses de perméat, et donc celle des mesures régulières de flux toutes les 5 à 20 min suivant l'essai. Comme à l'échelle laboratoire, les masses de perméat sont pesées sur une balance possédant une précision de $\pm 0,1$ g. Par ailleurs, des expériences préliminaires ont montré que l'utilisation du piège d'azote liquide n'était pas nécessaire si le solvant présentait une volatilité modérée comme le butanol, car la puissance du groupe froid était suffisante pour opérer une condensation totale et sans pertes du perméat. Cette puissance s'est avérée en revanche insuffisante pour récupérer entièrement le THF. Des prélèvements d'échantillons du

rétenant/alimentation sont opérés parallèlement lors de la récupération du perméat afin de quantifier les données dans un même temps de référence. Un dernier prélèvement du perméat (piège et condenseur) est effectué une heure après l'arrêt complet du système afin de récupérer tout le condensat restant.

Entre les essais au butanol et celui au THF, plusieurs rinçages à l'eau de robinet suivis d'un séchage à l'air avec un débit de 8 kg.h^{-1} sont opérés. Ce séchage, actif pendant près d'une heure, est réservé pour le compartiment alimentation afin d'éliminer les dernières traces antérieures du solvant (butanol). Le compartiment perméat est quant à lui directement séché en laissant la pompe à vide seule en fonction.

III.3. Méthodes de quantification

La quantification de l'alimentation/perméat dans le cas de la déshydratation du butanol a également été menée par densimétrie haute précision à travers la courbe d'étalonnage représentée dans la Figure II-9. Pour l'essai avec le THF, les analyses ont été réalisées par coulométrie et par CPG chez Sanofi.

Chapitre III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Etudes des performances des membranes HybSi[®] pour la purification de solvants organiques

En premier lieu, la performance des trois membranes HybSi[®] soumises à des solvants purs (eau, éthanol, acétone, MEC et DCM) et à des températures de travail différentes va être évaluée (Tableau III-1). Des mesures de flux et de perméance (pour les solvants communs aux trois membranes) seront ainsi réalisées et comparées selon les conditions opératoires.

Tableau III-1 : Conditions opératoires pour les essais de flux aux solvants purs

Solvant	Membrane	Température (°C)
Eau	HybSi [®] standard 1 et 2 / J05	30 / 45
Ethanol	HybSi [®] standard 1 et 2 / J05	30
Acétone	HybSi [®] standard 1 et 2 / J05	30
MEC	HybSi [®] standard 1	30
DCM	J05	30

Par la suite, des essais de purification seront opérés à travers la membrane HybSi[®] standard 1 et J05 sur des mélanges hydro-organiques binaires puis complexes à 30 ou 50 °C, plage de température très étudiée dans la littérature (chapitre III.III.1). Des expériences de déshydratation avec un suivi régulier de la perméation seront tout d'abord testées sur des mélanges hydro-organiques contenant de l'acétone (90 wt %), de l'éthanol (80 wt %) ou du butanol (90 wt %) (Tableau III-2). L'influence de la pression partielle à travers les mesures de perméance sera en parallèle étudiée pour les mélanges purs (eau, éthanol et acétone) et binaires (acétone-eau et éthanol-eau). Pour les mélanges complexes (Tableau III-3), l'acétone et la MEC seront choisis comme solvants avec une teneur initiale égale à 90 wt % et les essais de

purification s'opéreront exclusivement à travers la membrane HybSi® standard 1. En plus de la déshydratation, les autres composés organiques minoritaires (à 2 wt % chacun) à extraire seront le méthanol (MeOH), le DCM et le toluène. Le passage vers des mélanges de plus en plus complexes autorisera une comparaison des performances au niveau du flux et du facteur de séparation selon la composition / concentration organique de l'alimentation initiale. Le choix de ces mélanges est justifié par leur utilisation récurrente dans l'industrie pharmaceutique pour la fabrication d'excipients et celui des membranes est lié à leur différente disponibilité au moment des expériences. La membrane J05 était, à titre d'exemple, non disponible lors de la réalisation des essais de purification à partir de mélanges multi-composés. De plus, il a été choisi de limiter le remplacement des membranes afin de limiter la dégradation des joints. La durée des manipulations, variables entre 2 et 4 h, a été fixée de manière arbitraire selon les compositions des échantillons du rétentat/perméat mesurées régulièrement au cours de l'expérience. L'analyse des solutions issues de la pervaporation des mélanges multi-composés a été réalisée par Sanofi au moyen de la CPG.

Tableau III-2 : Conditions opératoires pour les essais de déshydratation de l'acétone / éthanol / butanol

Solvant	Membrane	Température (°C)	Fraction massique initiale en eau (wt %)
Acétone	HybSi® standard 1	30	10,1
Acétone	HybSi® standard 1	45	11,1
Acétone	J05	30	11,5
Ethanol	HybSi® standard 1	30	20,8
Butanol	J05	30	10,9

La majorité des expériences ont été menées avec un écoulement non laminaire pour un débit d'alimentation constant (400 L.h⁻¹). Le butanol possédant la plus grande viscosité dynamique parmi les composés étudiés (Tableau II-1) ainsi qu'une masse volumique plutôt faible (égale à 810 kg.m⁻³ à 20 °C), le nombre de Reynolds est moins important pour celui-ci. Les essais ont de plus été réalisés avec une membrane monolithe multicanaux industrielle

permettant de minimiser les effets d'entrée / sortie que l'on peut avoir sur de petites surfaces membranaires.

Tableau III-3 : Conditions opératoires pour les essais de purification à 50 °C de l'acétone et de la MEC à travers la membrane HybSi® standard 1 et à partir de mélanges hydro-organiques complexes

Solvant	Composés minoritaires	Fraction massique initiale en eau (wt %)	Fraction massique totale initiale en organique(s) minoritaire(s) (wt %)
Acétone	Eau, MeOH	8,6	2,0
Acétone	Eau, DCM	7,2	2,0
Acétone	Eau, MeOH, DCM	6,6	3,8
MEC	Eau, MeOH, DCM	5,6	3,8
MEC	Eau, MeOH, DCM, Acétone, Toluène	1,8	7,7

I.1. Tests de flux aux solvants purs

La purification de solvants nécessite au préalable la connaissance du flux et de la perméance des membranes vis-à-vis de ces solvants purs afin de choisir celle la plus adéquate. Trois à quatre mesures expérimentales de flux (déterminées via l'équation II-1) étaient opérées pour un même essai afin de vérifier la stabilité du flux au cours du temps et d'obtenir la valeur moyenne la plus représentative. Le Tableau III-4 récapitule les flux moyens obtenus aux solvants purs pour les trois membranes à 30 °C ainsi que leur polarité et leur indice d'hydrophilicité à travers l'estimation du Log Kow.

Tableau III-4 : Récapitulatif des flux moyens obtenus aux solvants purs à travers les membranes HybSi® (T = 30 °C)

Solvant	Polarité p ⁽¹⁾	Log Kow ⁽²⁾	Flux moyens (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)		
			HybSi® standard 1	HybSi® standard 2	J05
Eau	10,2	-	1,01	1,52	1,39
Ethanol	4,3	-0,31	0,71	0,57	0,47
Acétone	5,1	-0,24	0,76	1,43	0,49
MEC	4,7	0,29	0,26	-	-
DCM	3,1	1,25	-(3)	-(3)	1,60

⁽¹⁾[133] ⁽²⁾[134] ⁽³⁾composé non étanche aux joints : mesures faussées

Pour les solvants eau, éthanol et acétone, les résultats valident la nature hydrophile des

deux membranes HybSi[®] standard 1 et 2 car le flux d'eau est le plus important. Ils sont de plus, en accord avec l'indice de polarité des composés. En revanche, le fait que ces deux membranes montrent un flux d'acétone supérieur à celui de l'éthanol est contradictoire avec leur coefficient de partage octanol/eau (Log Kow) dont la comparaison montre la nature plus hydrophile de l'éthanol. Ce constat révèle que la polarité influe bien sur la perméation des composés hydrophiles à travers les interactions entre les liaisons hydrogènes et la membrane [144]. La faible flux de la MEC à travers l'HybSi[®] standard 1 provient logiquement du caractère hydrophobe (Log Kow > 0) et peu polaire du composé, mais pourrait également être due à d'autres propriétés physico-chimiques. En effet, la MEC possède le plus grand diamètre cinétique parmi tous les autres composés testés dans l'étude (Tableau II-1), ce qui ne favorise pas sa pénétration dans la membrane.

Il peut être notifié en parallèle la présence de plusieurs variations de flux entre les deux membranes HybSi[®] standards pour chaque essai opéré malgré la même composition de leur couche active. La comparaison des flux pour un même solvant montre en effet une différence notable. Le flux d'acétone a, par exemple, pratiquement doublé d'une membrane à l'autre. De telles divergences sont généralement assimilées dans la littérature à la présence de défauts au sein de la structure membranaire comme le suggère Ong et al. [71]. Dans ce cas, ces défauts peuvent être issus de la méthode de fabrication exclusive aux membranes inorganiques multicouches, en l'occurrence par calcination où la température et la durée d'exposition sont des paramètres prépondérants. Il a été affirmé en effet que l'apparition de défauts est plus fréquente lorsque le temps d'exposition de la membrane face au phénomène de calcination s'allonge [84]. Sans parler de défauts, la modification de la membrane HybSi[®] standard 1 à 2 passant de 2 à 1 carbone entre les deux groupements silice (Si) rend la structure plus hydrophile et permet d'expliquer l'augmentation du flux d'eau.

A l'opposé, le plus grand flux de la membrane J05 est observé pour le DCM, composé hydrophobe et apolaire. Son ordre de flux pour les autres solvants, demeure cependant identique par rapport à la hiérarchie observée à travers les deux autres membranes où l'eau montre le plus grand flux devant l'éthanol et l'acétone, ces derniers présentant un flux similaire. Le flux plus important du DCM est non attendu puisque le précurseur inséré sur la couche active de J05, le BTESM, est un polymère plus hydrophile que le BTESE en raison de sa chaîne organique plus courte. Mais sa structure est également plus dense ce qui peut amener à une réduction du flux. La présence supplémentaire du zirconium, engendrant la formation de liaisons Si-O-Zr et Zr-O-Zr, accentuerait dès lors la modification simultanée de la structure et des propriétés hydrophiles de la membrane J05. Il a été démontré [145] que l'insertion de zirconium dans des

chaînes polymères (BTESE) donnait à la membrane une structure plus rigide causant une diminution de la perméation des composés purs. De ce fait, la modification chimique de la couche active de la membrane influe grandement sur la perméation. Cette observation est une nouvelle fois particulièrement remarquable pour l'acétone montrant une différence de flux avec un facteur 3 entre l'HybSi[®] standard 2 et J05. Le flux d'éthanol est quant à lui moins élevé à travers J05. Néanmoins, malgré ces flux organiques plus faibles, la membrane J05 montre un flux d'eau pure du même ordre de grandeur que les autres membranes et peut donc être également testée pour des applications de déshydratation. De manière générale, les résultats prouvent que le choix de la membrane en vue de la purification est tributaire des propriétés physico-chimiques des composés à extraire ainsi que de la composition de la couche active. Les grands flux d'eau pure pour chacune des membranes laissent en outre entrevoir une bonne efficacité de déshydratation.

L'influence de la température sur la perméation de l'eau pure a été en parallèle étudiée sur l'HybSi[®] standard 1. Deux essais ont été effectués à 30 et à 45 °C. En adéquation avec la littérature (loi d'Arrhenius), l'augmentation de la température de 15 °C a une influence positive sur le flux qui a montré une croissance de 1,0 à 2,6 kg.h⁻¹.m⁻².

Le calcul des perméances pour chaque composé à travers la membrane Standard 1 via l'équation I-10 permet de mettre en évidence l'influence de la pression partielle sur la perméation (Figure III-1).

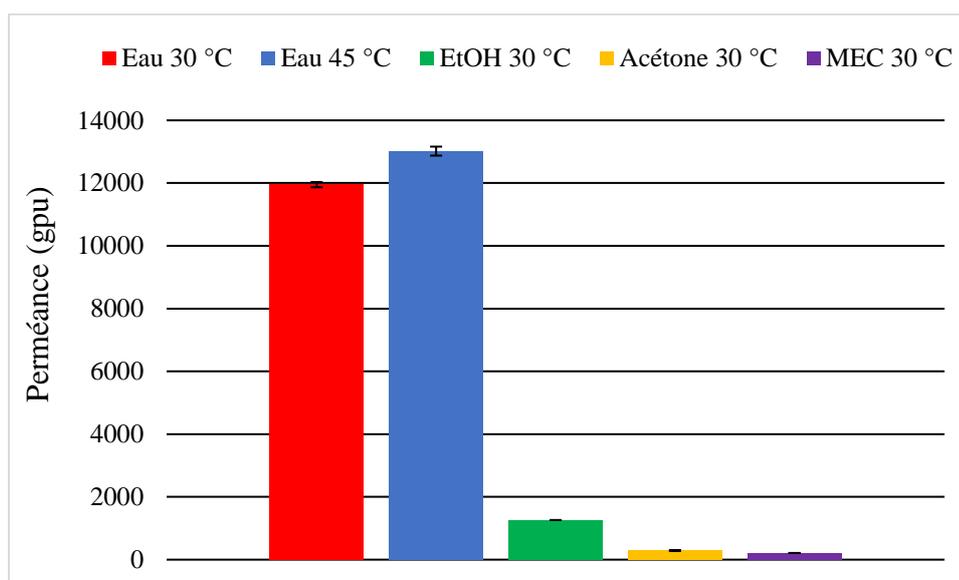


Figure III-1 : Perméances moyennes estimées de la membrane HybSi[®] standard 1 vis-à-vis des composés purs

L'eau demeure l'espèce la plus perméable et cette perméabilité augmente avec la température. A l'inverse, une très faible perméance à la MEC est observée. De plus, pour la même température (30 °C), le passage d'un composé hydrophile vers un composé plus hydrophobe (eau-éthanol puis éthanol-acétone) provoque une diminution d'un facteur 10. L'ordre des perméances est ainsi en accord avec le classement hydrophile des composés (Tableau III-4). La divergence visible entre l'éthanol et l'acétone au niveau de leur ordre de flux et de perméance est due à la pression partielle (pression de vapeur) plus importante de l'acétone à cause de sa nature plus volatile que l'éthanol (Tableau II-1). Il en résulte une force motrice (différence de pression) de l'acétone plus importante mais au détriment de la perméabilité de la membrane selon l'équation I-10.

Par ailleurs, le Tableau III-5 montre que les perméances moyennes pures, déterminées sur chacune des membranes HybSi[®] sont du même ordre de grandeur pour un même composé et l'eau est l'espèce la plus perméable. Comme observé précédemment, une diminution de la perméance d'un facteur 10 environ est relevée selon l'ordre de transition eau-éthanol-acétone pour chaque membrane. La perméance à l'eau de la membrane standard 1 a également été évaluée à 45 °C. Une valeur de 13 019 gpu a été estimée signifiant une amélioration de la perméance quand la température croît comme pour le flux.

Jin et al. [146] ont également testé la perméance à l'eau pure à travers une membrane hybride récente à base de MOF. A 40 °C, les auteurs ont relevé une perméance de 5 229 gpu. La structure hybride (BTESE ou en BTESM + Zr) des membranes HybSi[®] améliore de fait grandement la productivité et pourrait favoriser de surcroît leur essor commercial.

Tableau III-5 : Comparatif des perméances moyennes pures pour chaque membrane HybSi[®] (T = 30 °C)

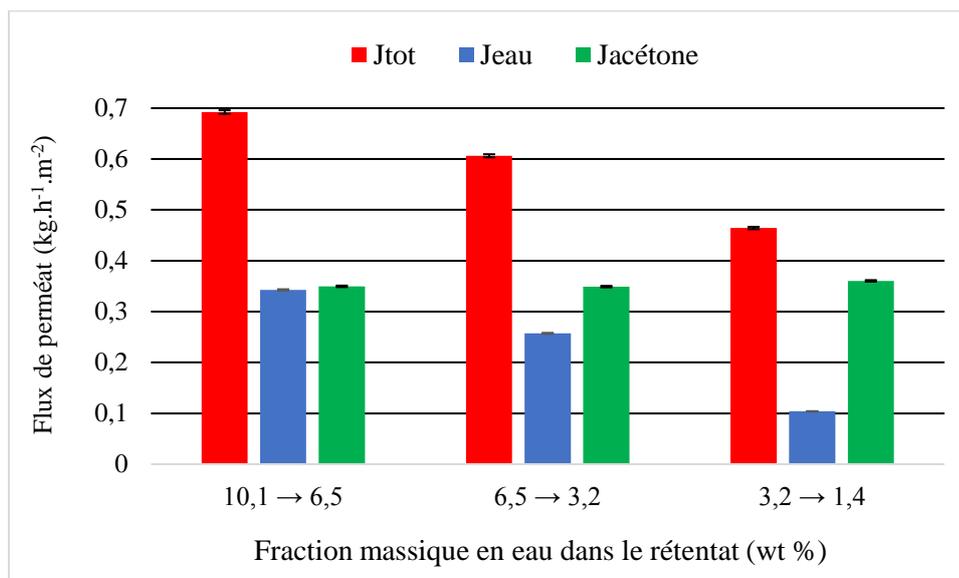
Solvant	Perméance (gpu)		
	Standard 1	Standard 2	J05
Eau	11 950	18 016	16 866
Ethanol	1 262	1 013	836
Acétone	291	548	188
MEC	212	-	-

I.2. Déshydratation de mélanges binaires

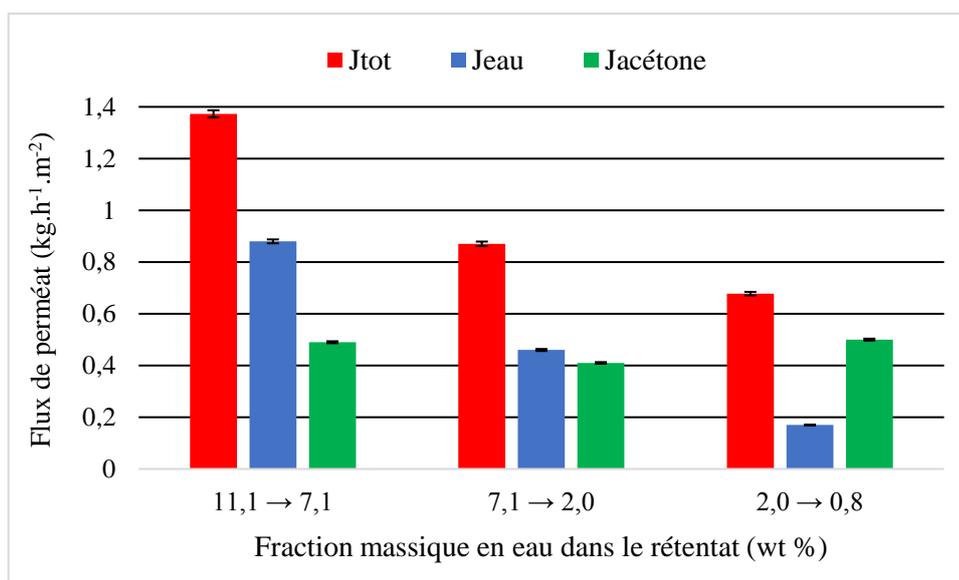
La performance de la déshydratation a été évaluée à travers le suivi des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat ($[wt \%]_{\text{initiale}} \approx 10 \%$) au cours de la perméation.

I.2.1. Acétone-Eau

La déshydratation de l'acétone a été expérimentée sur les membranes HybSi[®] standard 1 et J05 permettant de comparer leurs efficacités respectives. La performance de l'HybSi[®] standard 1 a de plus été évaluée à deux températures pour confirmer l'influence bénéfique de l'augmentation de cette grandeur. La Figure III-2 illustre l'évolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat à travers la membrane HybSi[®] standard 1, à 30 (a) et 45 °C (b).



(a)



(b)

Figure III-2 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone à travers la membrane HybSi[®] standard 1. (a) : 30 °C ; (b) : 45 °C

Pour les deux températures, le flux total et le flux d'eau chutent quand la teneur massique en eau dans le rétentat diminue. Ces deux flux suivent la même tendance d'évolution du fait de l'interaction préférentielle de la membrane avec l'eau. A 30 °C, la 1^{ère} valeur du flux d'eau, mesurée à 0,88 kg.h⁻¹.m⁻², est inférieure au flux d'eau pure (1,01 kg.h⁻¹.m⁻²). L'extraction progressive de l'eau engendre une chute de sa teneur dans le rétentat et une évolution du flux total vers le flux d'acétone qui demeure relativement constant autour des 0,35 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,006 kg.h⁻¹.m⁻²) à 30 °C et 0,47 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,05 kg.h⁻¹.m⁻²) à 45 °C. Pour la même température testée (30 °C) le flux moyen d'acétone (0,35 kg.h⁻¹.m⁻²) demeure largement inférieur à sa valeur pure égale à 0,76 kg.h⁻¹.m⁻² (Tableau III-4) ce qui pourrait être à l'origine d'une chute de la pression partielle de l'acétone dans la solution aqueuse. Il apparaît clairement que l'élévation de la température de 30 à 45 °C favorise la perméation avec notamment une croissance du flux total initial de 0,69 à 1,37 kg.h⁻¹.m⁻². Pareillement, la décroissance du flux d'eau, est plus prononcée aux fortes températures et une récupération plus efficace de l'eau dans les perméats est visible. Ces observations valident une influence positive de la température sur l'efficacité de déshydratation.

La Figure III-3 met en avant en parallèle l'effet de la température sur la performance de déshydratation à travers l'évolution du facteur de séparation β à 30 et 45 °C, calculé à partir de l'équation I-12 et en considérant la fraction massique en eau mesurée à l'instant t.

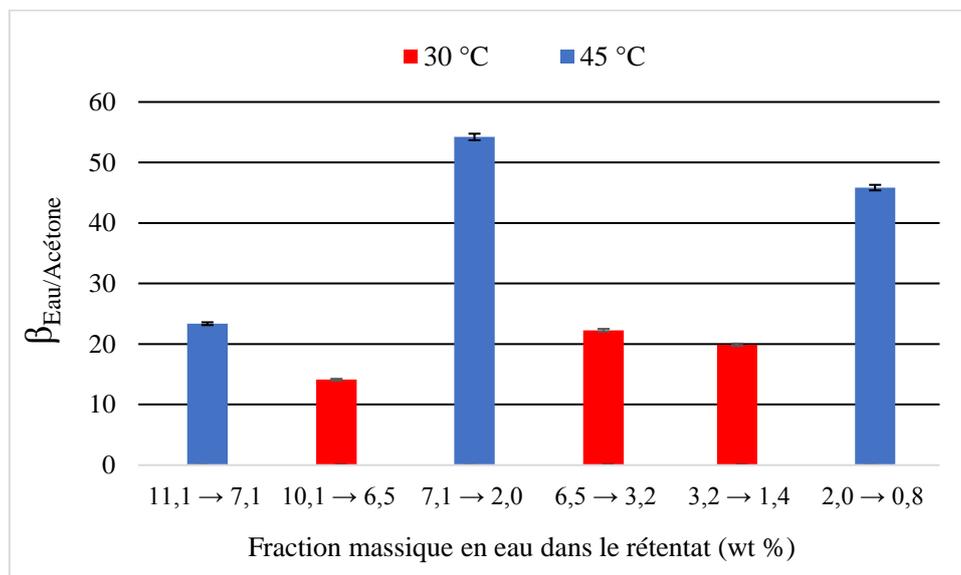


Figure III-3 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat à 30 et 45 °C à travers la membrane HybSi® standard 1

Dans les premiers temps de la déshydratation, quand la teneur en eau décroît jusqu'à à 3 wt % environ, le facteur de séparation augmente pour les deux températures. Ce gain est plus prononcé à 45 °C. Ainsi, la membrane HybSi[®] standard 1 est plus sélective aux fortes températures et il en résulte un plus grand degré de purification de l'acétone. L'augmentation du facteur de séparation avec la température est rendue possible par la structure rigide de la membrane inorganique, qui limite voire empêche la croissance du volume libre et donc la présence du phénomène de gonflement. Ce dernier n'est pas assez influent pour favoriser la perméation de tous les composés au détriment de la sélectivité. Mais l'amélioration de la sélectivité tient également son origine dans le fait que l'énergie d'activation de l'eau, (comprise entre 34 et 64 kJ.mol⁻¹ pour des membranes silicalites), demeure supérieure à celle de l'acétone (22 kJ.mol⁻¹). L'élévation de la température facilite en conséquence le transport des molécules d'eau plus petites tout en améliorant le facteur de séparation mais est également synonyme d'une plus grande perte en acétone dans l'alimentation / rétentat du fait potentiellement de son évaporation partielle. Néanmoins, ces pertes restent acceptables avec environ une croissance de 2 % passant ainsi de 4,7 à 6,3 %. Une chute du facteur de séparation est toutefois visible pour les deux températures lorsque la teneur en eau tend vers 0 wt %. Cette observation révèle que la performance de séparation devient progressivement limitée aux très faibles fractions en eau, dans les conditions opérées.

Les flux observés à travers la membrane J05 sont quant à eux représentés par la Figure III-4.

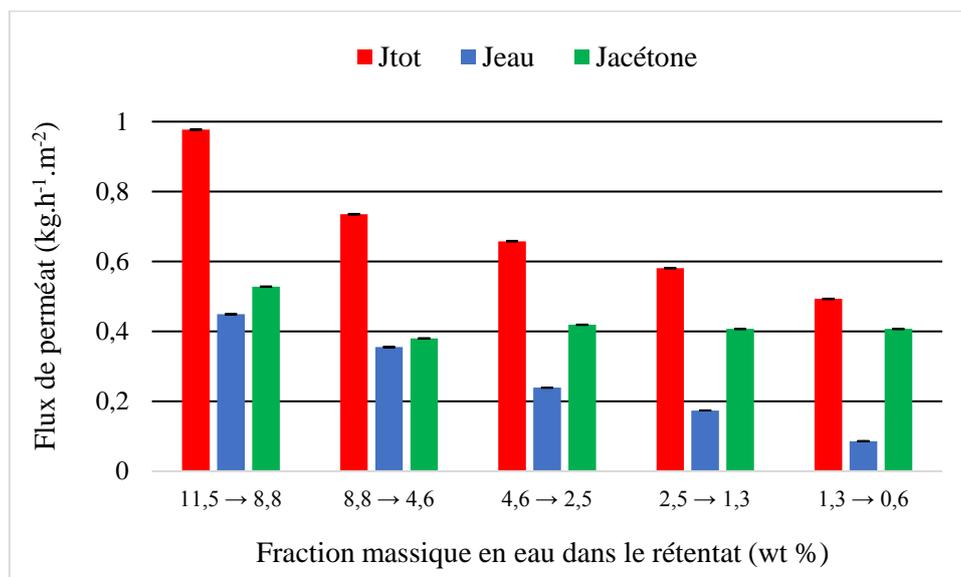


Figure III-4 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone à 30 °C et à travers J05

En comparant avec l'évolution des flux à travers l'HybSi[®] standard 1 à la même température (Figure III-2(a)), il est constaté que la perméation globale est plus importante sur J05. L'évolution des flux reste toutefois identique avec une diminution du flux total et d'eau lorsque la teneur en eau dans le rétentat tend vers 0 wt %. Les valeurs du flux d'acétone sont quasiment constantes durant la déshydratation vers $0,41 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (écart type = $0,026 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), valeur similaire à celle observée durant l'expérience à travers l'HybSi[®] standard 1 ($0,35 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). La performance de J05 est davantage représentée à travers la Figure III-5 qui illustre l'évolution du facteur de séparation à 30 °C à travers les deux membranes

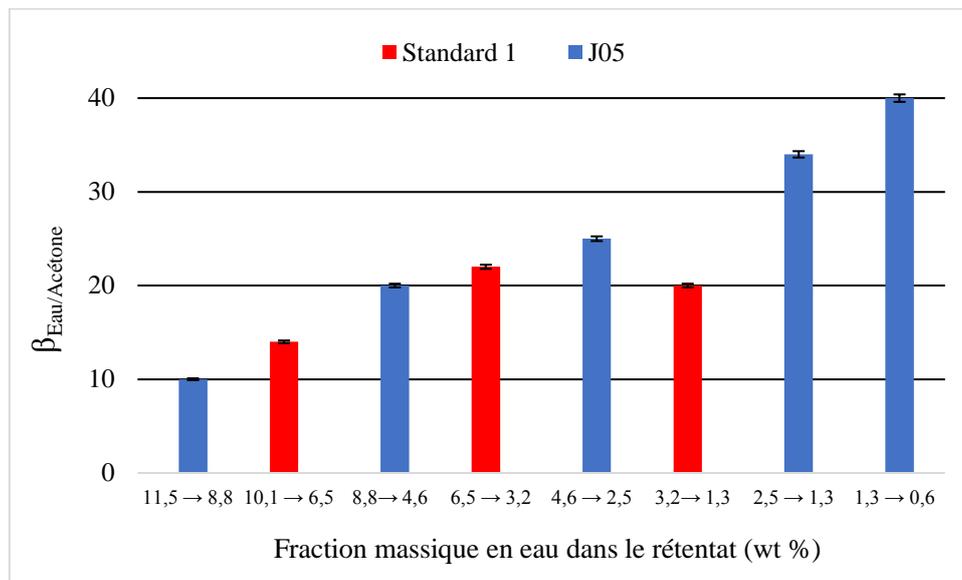


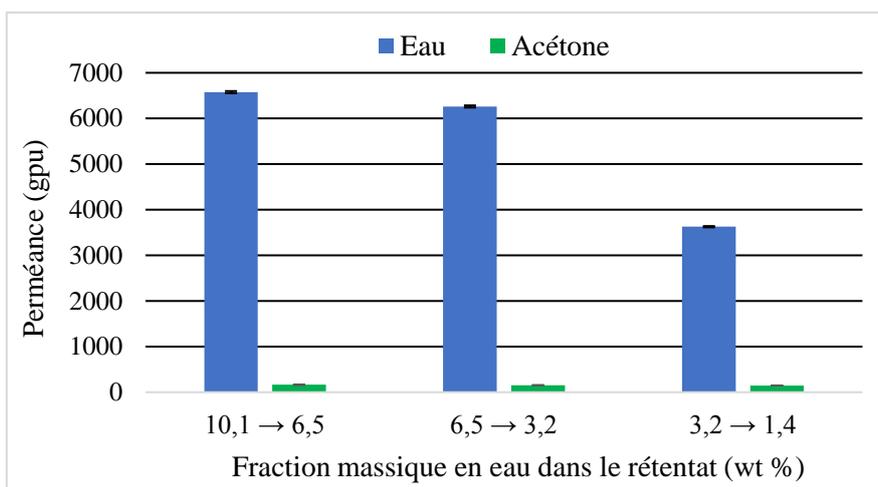
Figure III-5 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ à 30 °C en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat à travers les membranes HybSi[®] standard 1 et J05

Dans un premier temps, le facteur de séparation des deux membranes est croissant avec des valeurs similaires, mais une évolution différente est constatée par la suite où $\beta_{\text{eau/acétone}}$ diminue dans le cas de l'HybSi[®] standard 1 tandis qu'il continue à augmenter à travers J05. Cette élévation est bien plus prononcée lorsque la teneur en eau décroît. La membrane J05 semble donc plus sélective et plus performante que l'HybSi[®] standard 1, particulièrement aux faibles teneurs en eau. La plus grande efficacité de J05 pourrait tenir son origine dans l'ajout du zirconium qui engendre une structure plus rigide favorisant la diffusion des petites molécules d'eau et aboutissant ainsi à une plus grande sélectivité. Song et al. [145] ont en effet observé une amélioration de la sélectivité lors de l'insertion de zirconium dans une membrane organosilice incluant du BTESE comme précurseur polymère.

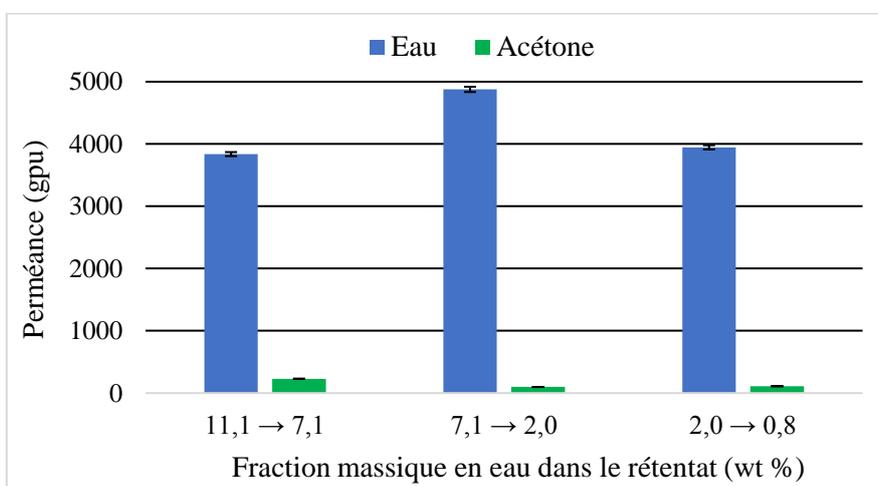
Les valeurs de flux obtenues à travers les deux membranes sont sensiblement plus élevées que celles retrouvées dans la littérature à travers d'autres membranes hydrophiles. En

revanche, les facteurs de séparation sont inférieurs. Zhang et al. [147] ont à titre d'exemple, obtenu un flux global et un facteur de séparation respectifs de $0,084 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et de 1 276 au cours de la déshydratation de l'acétone (90 wt %) à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et à travers une membrane chitosane. Pour la même teneur initiale en acétone, un flux d'eau de $0,108 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et un facteur de séparation de 110 ont été notés à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ par Tago et al. [148] à travers une membrane minérale à base de silicalite-1. Ray et al. [149] ont relevé des facteurs de séparation du même ordre de grandeur autour de 17 mais avec un flux d'eau seulement de $0,029 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$), en utilisant une membrane élaborée à base de copolymère styrène, et pour une teneur initiale en acétone de 97,5 wt %. Ces résultats, issus de plusieurs petites surfaces membranaires et températures, mettent ainsi en avant la présence d'un compromis à faire entre la productivité (flux) et la sélectivité.

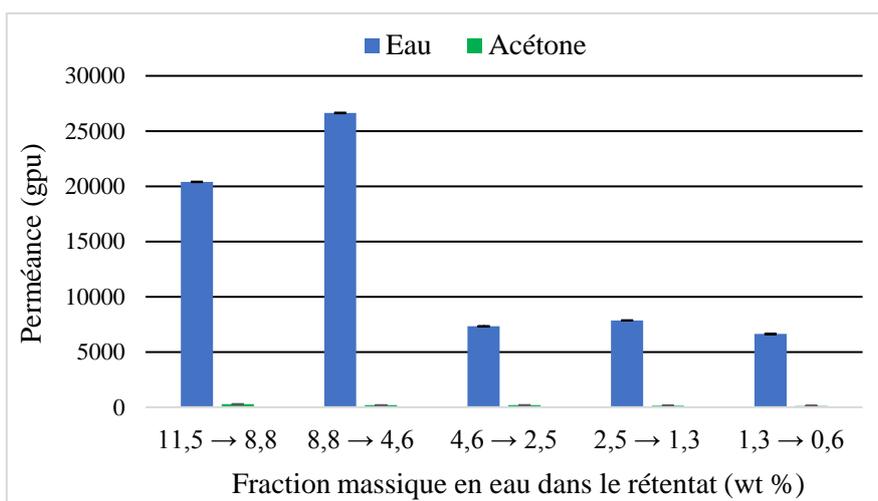
Comme pour les flux, l'évolution des perméances (calculées à partir de l'équation I-10 et des paramètres donnés dans l'annexe D) à 30 et/ou $45 \text{ }^\circ\text{C}$ des membranes HybSi[®] standard 1 et J05 a été analysée en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat (Figure 6(a), (b) et (c)). A travers les deux membranes et à $30 \text{ }^\circ\text{C}$, une diminution significative de la perméance à l'eau est relevée quand la teneur de cette dernière tend vers 0 wt % avec une évolution de 6 575 à 3 627 gpu (moyenne de 5 488 gpu) et de 26 640 à 6 625 gpu (moyenne de 13 770 gpu) respectivement pour standard 1 et J05. Cette même perméance à $45 \text{ }^\circ\text{C}$ est par ailleurs moins importante qu'à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ à travers standard 1 avec une valeur moyenne 4 220 gpu nonobstant la structure rigide de la membrane. A l'opposé, dans tous les cas, la perméance à l'acétone est constante autour des 150-175 gpu pour l'ensemble des essais et demeure largement inférieure à celle mesurée à l'eau ce qui est en accord avec les résultats de perméance pure. J05 reste par ailleurs la membrane la plus perméable à l'eau. Pour chaque membrane, les perméances à l'eau et à un degré moindre à l'acétone sont inférieures aux valeurs pures (Tableau III-5) et notamment à travers standard 1 avec une diminution de la perméance à l'eau de 11 950 à 5 488 gpu à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ et de 13 019 à 4 220 gpu à $45 \text{ }^\circ\text{C}$. De tels écarts entre les deux températures et entre les mélanges purs et binaires mettent en relief une chute de la pression partielle de l'eau et de l'acétone. Ce constat valide en parallèle la chute des flux en passant des mélanges purs au mélange acétone-eau. Il est important de rappeler de plus que le calcul des perméances s'est opéré sur une plage de variation de teneur en eau différente entre chaque essai et s'est basé sur un modèle théorique mettant en jeu plusieurs corrélations donc pas entièrement représentatif des valeurs réelles.



(a)



(b)



(c)

Figure III-6 : Evolution des perméances à l'eau et à l'acétone des membranes HybSi® en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat : (a) Standard 1 à 30 °C ; (b) Standard 1 à 45 °C ; (c) J05 à 30 °C

De plus faibles perméances à l'eau ont été obtenues à travers d'autres membranes hydrophiles organiques ou hybrides. Lors de la déshydratation de l'acétone avec 5 wt % en eau et à 30 °C, Yeang et al. [150] ont relevé une perméance à l'eau égale à 1 759 et 1 910 gpu respectivement à travers une membrane en PVA/chitosane (CS) et en PVA/CS incluant des nanotubes de carbone. Les auteurs ont en parallèle constaté une chute de la perméance dans le cas où les membranes étaient réticulées et lorsque la température augmentait. Cette diminution a été attribuée au fait que la réticulation conduisait à des chaînes de polymères plus rigides réduisant en conséquence le volume libre. Koch et al. [74] ont quant à eux observé une augmentation de la perméance à l'eau de 3 319 à 4 150 gpu lorsque la température s'élevait de 50 à 60 °C, à travers une membrane organique en PVA/PAN (Pervap™ 1210) et pour 0,3 kg.kg⁻¹ d'eau. Les perméances globalement plus élevées à travers standard 1 et J05 confirment dès lors le grand potentiel des membranes HybSi® pour la déshydratation.

Le comparatif des performances de déshydratation de l'acétone en fonction de la membrane et/ou de la température est synthétisé dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Performances de déshydratation de l'acétone obtenues selon la membrane HybSi® et la température de travail

	Membrane HybSi®		
		Standard 1	J05
Température (°C)	30	45	30
Masse initiale en eau (kg)	0,18	0,11	0,24
Teneur massique initiale en eau (wt %)	10,1	11,1	11,5
Teneur massique finale en eau (wt %)	1,4	0,8	0,6
Flux total moyen (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	0,59	0,97	0,69
Perméance moyenne à l'eau (gpu)	5 488	4 220	13 770
$\beta_{\text{eau/acétone}}$ [initiale - maximale - finale]	[14 - 22 - 20]	[23 - 54 - 46]	[10 - 40*]

*valeur maximale et finale

La comparaison globale illustre ainsi une purification plus efficace à 45 °C et/ou à travers la membrane J05, principalement aux faibles fractions en eau. La différence majeure

entre les deux membranes provient donc de leur perméance à l'eau et de leur sélectivité respectives où J05 montre des valeurs plus élevées.

I.2.2. Ethanol-Eau

La déshydratation a été opérée avec une teneur initiale eau de 20 wt % car l'expérience à 10 wt % n'a pas pu être réalisée, faute de temps. L'évolution des flux en fonction de la teneur en eau dans le rétentat est représentée dans la Figure III-7. Il est observé que la déshydratation s'avère peu efficace. En effet, la teneur en éthanol dans le rétentat en fin d'expérience est seulement de 86,3 wt %, soit une réduction de la fraction en eau de 7 wt % en 4 h. Du fait d'une plus grande teneur initiale en eau, la diminution du flux d'eau n'est pas effective en début de perméation mais bien après le début de l'expérience. Les flux d'éthanol demeurent relativement constants autour des $0,32 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (écart type = $0,03 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Les valeurs du facteur de séparation, peu élevées et comprises entre 3 et 7, reflètent une faible performance de séparation. Tout comme l'eau, l'éthanol est un composé hydrophile (Tableau III-4) et de faible diamètre cinétique (Tableau II-1). Les propriétés physico-chimiques similaires entre les deux composés pourraient favoriser leur interaction directe aboutissant ainsi à une réduction partielle de la perméation des molécules d'eau.

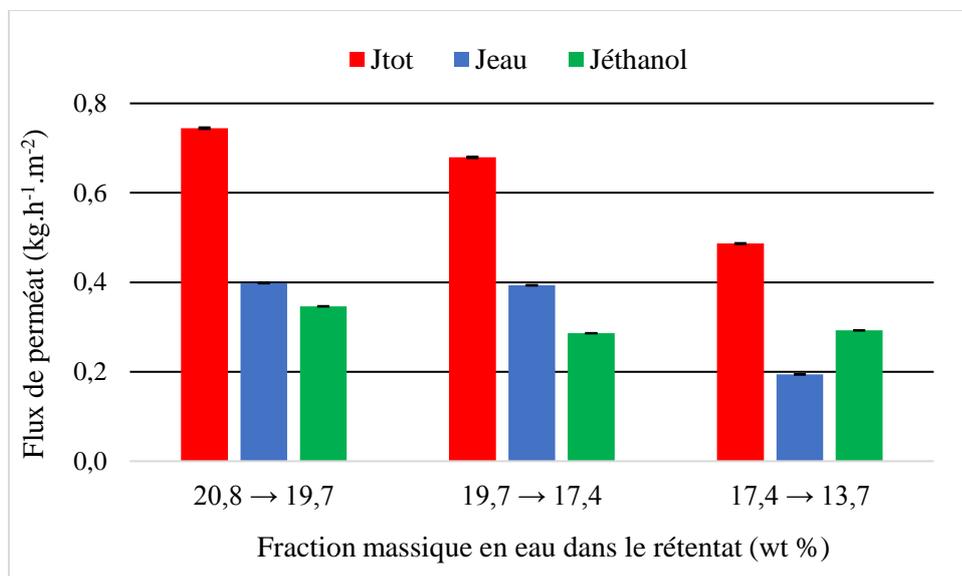


Figure III-7 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'éthanol à travers l'HybSi[®] standard 1 (T = 30 °C)

Le fait de débiter la déshydratation à 20 wt % d'eau, au lieu des 10 wt % habituels, nécessite un temps de production trop conséquent pour être rentable économiquement à l'échelle industrielle. Une plus grande surface membranaire, couplée à une forte augmentation de la

température de travail permettrait de diminuer considérablement le temps de déshydratation mais le coût serait en parallèle plus important. Cela confirme si cela était nécessaire que la pervaporation est mieux adaptée pour opérer des déshydratations avec des teneurs en eau initiales autour des 10 wt %. Klinov et al. [135] ont également étudié la déshydratation de l'éthanol à 95 wt % à travers une membrane HybSi® présentant une surface de 0,04 m². A 80 °C, le flux total et le facteur de séparation étaient respectivement égaux à 1,5 kg.h⁻¹.m⁻² et à 120. Ces meilleures performances valident le fait qu'il est nécessaire de travailler à une forte température et/ou à une plus faible teneur en eau initiale pour optimiser la déshydratation en pervaporation.

L'évolution des perméances est quant à elle représentée dans la Figure III-8. Une forte diminution de la perméance à l'eau de 8 119 à 4 102 gpu (valeur moyenne de 6 775 gpu) est visible quand la teneur en eau décroît de 20,8 à 13,7 wt % tandis que la perméance à l'éthanol montre une plus faible variation comprise 824 et 659 gpu (valeur moyenne de 742 gpu). L'écart de perméance entre les deux composés reste malgré tout du même ordre de grandeur soit d'un facteur 10. Comme constaté avec le mélange acétone-eau, les perméances obtenues sont moins élevées que celles estimées à partir des mélanges purs (Tableau III-5). Une chute de la pression partielle simultanée des deux composés est à l'origine des plus faibles flux et perméances observés lors de la déshydratation.

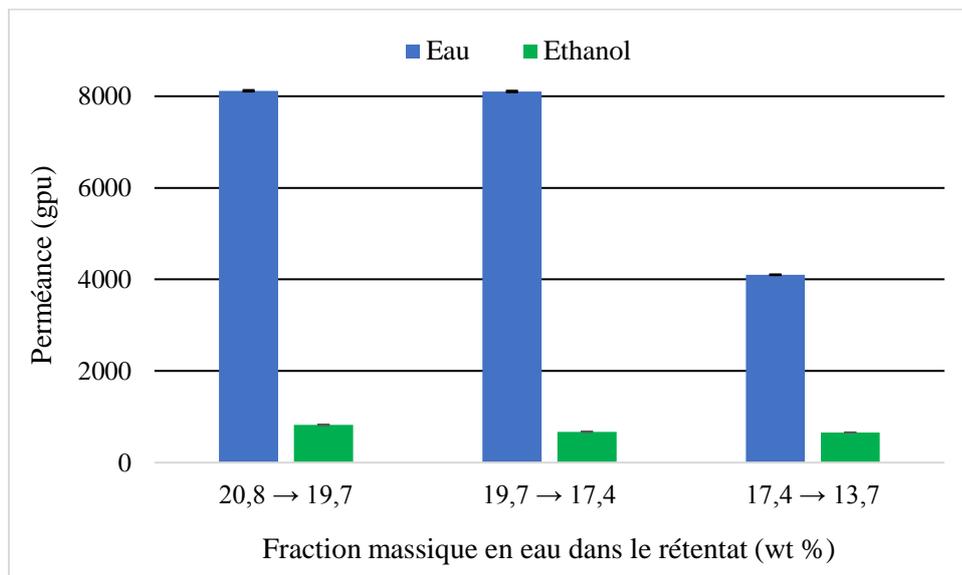


Figure III-8 : Evolution des perméances à l'eau et à l'éthanol de la membrane standard 1 en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat (T = 30 °C)

Par comparaison, la perméance à l'eau relevée à travers standard est sensiblement

plus élevée que celles observées à travers d'autres membranes hybrides à matrice organique classique (chitosane, alginate de sodium) de géométrie plane et issues de la littérature comme le montre le Tableau III-7.

Tableau III-7 : Perméances à l'eau relevées à travers des membranes hydrophiles dans la littérature (10 wt % en eau)

Membrane	Température (°C)	Perméance eau (gpu)	Référence
Cellulose	75	~ 7 500	Baker et al. [97]
Chitosane (CS) + Tétrachlorure de Titane (TiCl ₄)	30	2 149	Zhao et al. [151]
CS + Polystyrène Sulfonate (PSS) / céramique*	70	900	Zhang et al. [152]
CS + MOF-801	40	12 781	Li et al. [153]
Oxyde de graphène	30	12 734	Zhao et al. [154]
Alginate de Sodium + Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane	37	4 800	Wang et al. [155]

*configuration fibres creuses

En revanche, de plus grandes perméances ont été observées à travers des membranes hybrides de « nouvelle génération », donc plus récentes, telles que celles en oxyde de graphène ou constituées par des MOF. De fait, la membrane HybSi[®] standard 1 montre des performances tout à fait satisfaisantes du fait de sa structure mais aussi par sa configuration tubulaire plus favorable à l'écoulement en pervaporation. Il faut toutefois prendre en considération que la comparaison s'est opérée avec un écart au niveau de la teneur en eau entre l'étude présente (20 wt %) et celle de la bibliographie (10 wt %) et avec une nouvelle fois l'utilisation d'un modèle théorique impliquant plusieurs paramètres.

I.2.3. Butanol-Eau

L'évolution des flux en fonction de la teneur en butanol dans le rétentat est donnée dans la Figure III-9. Les très faibles valeurs du flux de butanol, constantes vers $0,017 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (écart type = $0,009 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$), révèlent que la membrane présente peu d'affinité avec ce composé ce qui favorise à l'inverse la perméation de l'eau. La faible perméation du butanol engendre un plus faible flux total initial ($0,47 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) comparé au mélange binaire éthanol-eau ($0,74 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). L'évolution et les valeurs du flux total et d'eau sont en conséquence très semblables. Les

flux peu importants du butanol couplés de fait à une forte sélectivité pour l'eau, sont dûs aux propriétés physico-chimiques de l'alcool. Sans tenir compte du type de la membrane et de la teneur initiale en eau, le plus grand diamètre cinétique (taille moléculaire), la nature moins volatile et hydrophile ainsi que le plus faible indice de polarité du butanol vis-à-vis de l'eau (Tableau III-4), favorisent considérablement la sorption et la diffusion préférentielles de cette dernière. Il est d'ailleurs bien connu dans la littérature que la performance est d'autant meilleure lorsque la différence de taille moléculaire et/ou de polarité entre l'alcool et l'eau est importante [13, 156, 157].

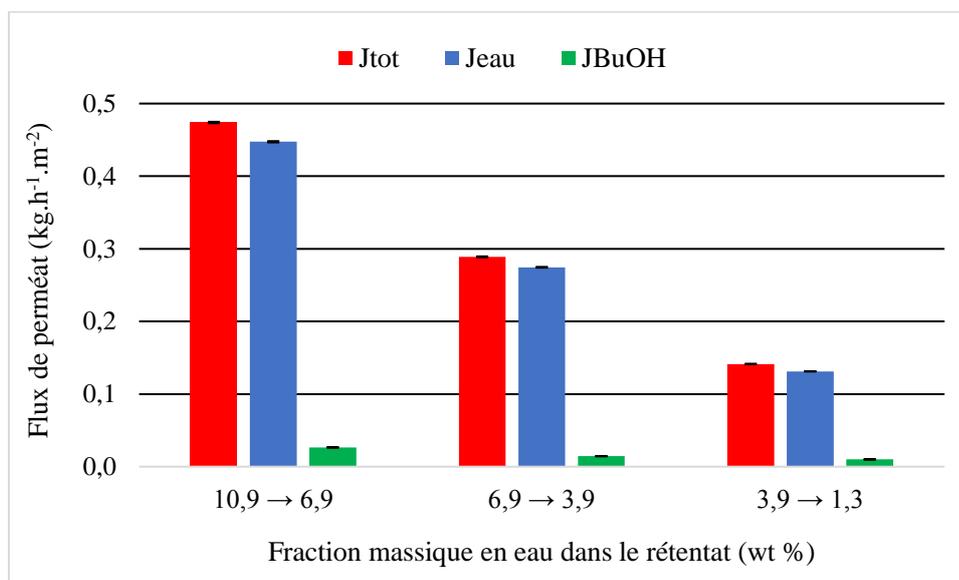


Figure III-9 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers J05 (T = 30 °C)

La Figure III-10 montre en parallèle une croissance très nette du facteur de séparation avec une évolution de 225 à 990 lorsque la fraction en eau tend vers 1 wt %. Ces résultats sont synonymes d'une forte efficacité de déshydratation.

Les valeurs du facteur de séparation obtenues sont cohérentes avec celles observées par Paradis et al. [138] (~1 800), lors de la déshydratation à 95 °C du butanol (95 wt %), et à travers une membrane HybSi[®] BTESE. Les auteurs ont également mené leurs essais à d'autres températures opératoires telles qu'à 30 °C. A cette température et à 5 wt % en eau, le flux de butanol mesuré était de 0,2 kg.h⁻¹.m⁻² contre 0,017 kg.h⁻¹.m⁻² dans ce cadre expérimental. Cette différence provient de la composition différente de la couche sélective des deux membranes HybSi[®]. La membrane J05 présente moins d'affinités vis-à-vis du butanol mais elle est

susceptible d'être plus sélective en initiant la déshydratation à la même température (95 °C) que Paradis et al. [138].

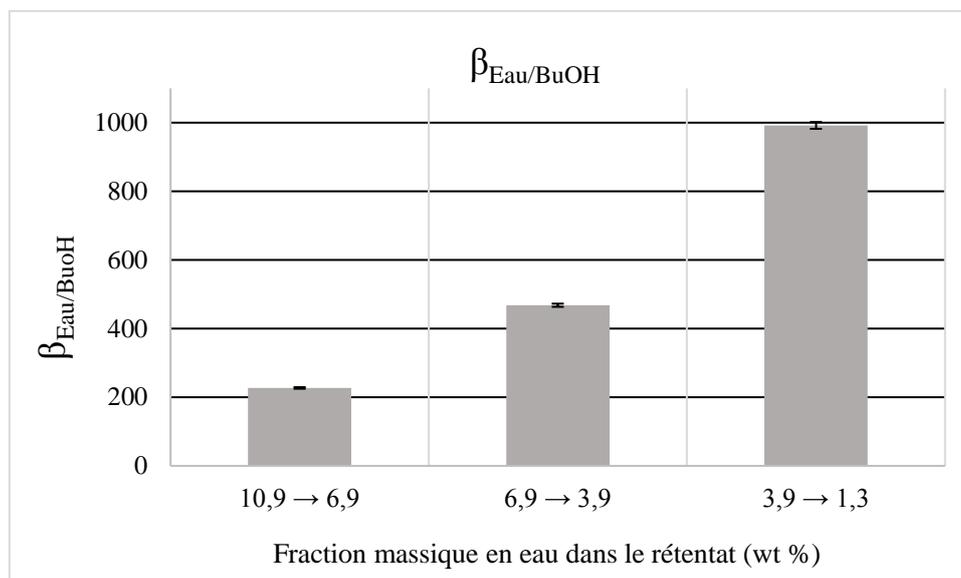


Figure III-10 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers J05 (T = 30 °C)

I.3. Purification de l'acétone et de la MEC à partir de mélanges hydro-organiques complexes

L'analyse de l'efficacité de purification, via l'évolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat, a été réalisée pour des mélanges ternaires et quaternaires ainsi que pour un mélange présentant six composés (solvant + cinq composés minoritaires). Tous les essais se sont déroulés à 50 °C et les teneurs des composés minoritaires, autre que l'eau, n'excédaient pas les 2 wt %.

I.3.1. Mélanges ternaire Acétone-Eau-Méthanol

La Figure III-11 permet d'observer l'évolution des flux lors de la purification de l'acétone en présence d'eau (8,6 wt %) et de méthanol (2,0 wt %).

En comparant le flux total relevé ici (1,21 kg.h⁻¹.m⁻²) avec celui mesuré à partir du mélange binaire (1,37 kg.h⁻¹.m⁻², Figure III-2(b)), une valeur similaire de la perméation globale est observée. De même, le flux initial de l'eau (0,66 kg.h⁻¹.m⁻²) est légèrement inférieur à sa valeur trouvée sur le mélange binaire (0,88 kg.h⁻¹.m⁻² ; Figure III-2(b)) et il diminue au cours de la purification, soulignant de fait la forte affinité de la membrane avec l'eau. A l'instar du flux d'eau, la chute progressive du flux de méthanol révèle son affinité avec la membrane où près de 93 wt % de sa masse initiale se retrouve dans les perméats cumulés. La petite taille moléculaire du méthanol (Tableau II-1) et sa nature hydrophile (Log Kow < 0) favorise sa

perméation tout comme l'eau. L'impact de la taille moléculaire et du Log Kow sont ainsi les grandeurs à considérer pour justifier l'affinité du méthanol avec la membrane. Toutefois, malgré des propriétés physico-chimiques propices à son transfert dans la membrane, la présence du méthanol ne semble en outre pas altérer la perméation de l'eau. En effet, la fraction initiale (2,0 wt %) de méthanol demeure minoritaire à celle de l'eau (8,6 wt %) entraînant dès lors de plus faibles flux de l'alcool.

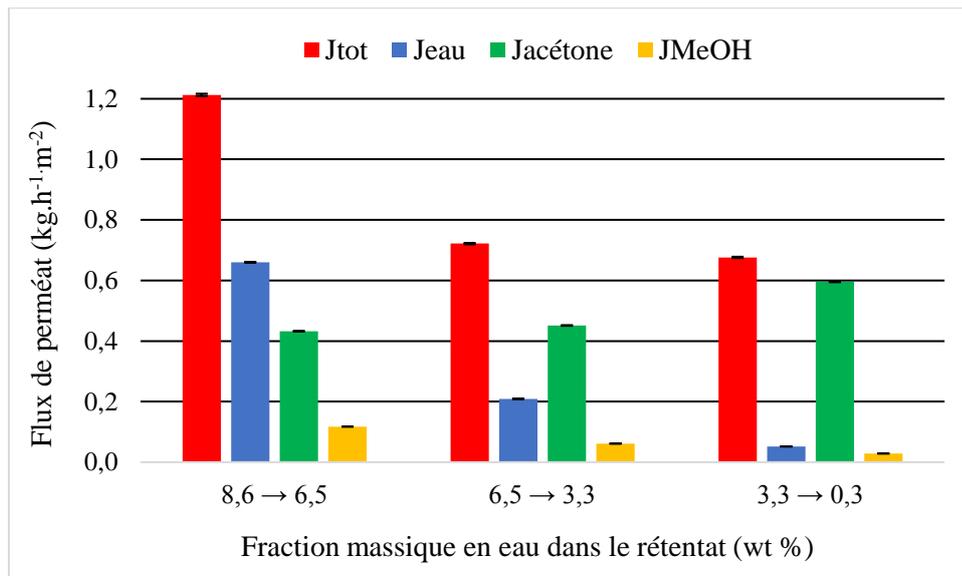


Figure III-11 : Evolution des flux selon la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-MeOH et à travers l'HybSi[®] standard 1 (T = 50 °C)

Le flux d'acétone augmente plus nettement en fin de déshydratation jusqu'à 0,60 kg.h⁻¹.m⁻². Cette valeur finale, cohérente avec celle obtenue lors de la pervaporation du mélange binaire (0,50 kg.h⁻¹.m⁻²) et inférieure à celle du flux d'acétone pure (0,76 kg.h⁻¹.m⁻²), s'explique par la plus faible fraction en eau obtenue dans le rétentat en fin de déshydratation couplée à l'écart de température (5 °C) entre les deux expériences de déshydratation. Il est de ce fait important de rappeler que les flux représentés dans les figures sont des valeurs moyennes mesurées sur une plage de teneur massique. L'évolution du flux d'acétone confirme donc que le méthanol n'a pas d'effets néfastes sur la perméation globale et n'entraîne pas ou de manière négligeable, un effet de couplage. Cette hypothèse est validée en calculant le facteur de couplage (Fc), exprimé dans l'équation I-16 et représentant le ratio de la perméance de l'eau issue d'un mélange ternaire et binaire. Un facteur de couplage de 0,75 a été trouvé entre l'acétone et le méthanol et cette valeur, proche de 0, reflète une influence relativement négligeable du phénomène, en raison principalement de la faible teneur initiale de méthanol, comme mentionné précédemment. De plus, le facteur est surestimé puisque, comme énoncé ci-

dessus, l'essai de déshydratation de l'acétone a été effectué à 45 °C (Figure III-2(b)) contre 50 °C pour le mélange ternaire favorisant de fait la perméation de l'eau dans ce dernier.

La membrane est à la fois sélective à l'eau et au méthanol ce qui favorise la purification de l'acétone. Plus précisément, un plus grand facteur de séparation vis-à-vis de l'eau ($\beta_{\text{eau/Acétone}} = 34$) devant le méthanol ($\beta_{\text{MeOH/Acétone}} = 8$) a été obtenu ce qui confirme que la présence du méthanol n'altère pas l'efficacité de séparation. Il en résulte au final une fraction en acétone dans le rétentat de 99,1 wt % avec une teneur en eau et en méthanol respectivement de 0,3 et de 0,6 wt %.

I.3.2. Mélange ternaire Acétone-Eau-DCM

Les mêmes évaluations sur la purification de l'acétone ont été effectuées en substituant le méthanol par du DCM (1,9 wt %). L'évolution des flux en fonction de la teneur en eau dans le rétentat, initialement à 7,2 wt %, est présentée dans la Figure III-12.

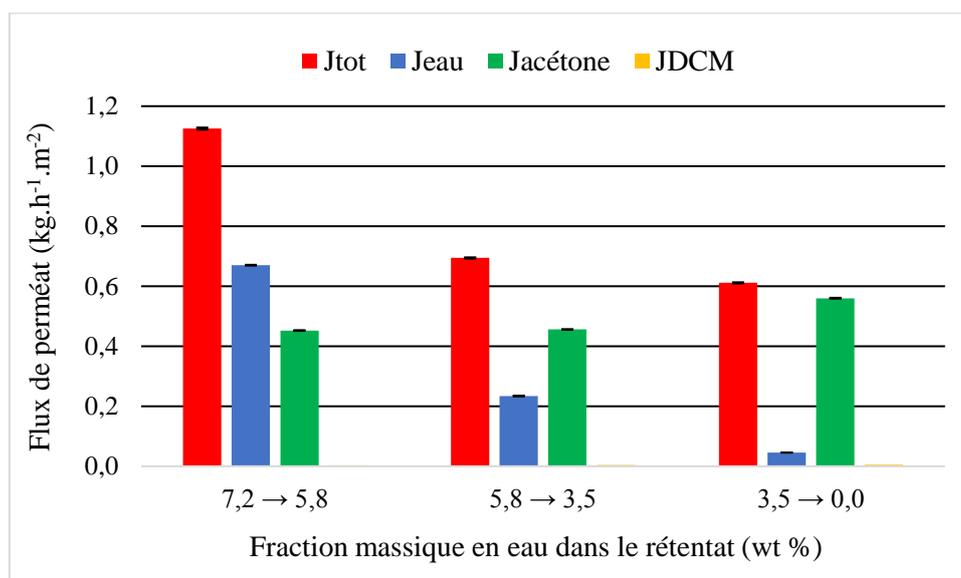


Figure III-12 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-DCM et à travers l'HybSi[®] standard 1 (T = 50 °C)

Le flux total montre quasiment la même valeur initiale entre le mélange ternaire (1,12 kg.h⁻¹.m⁻²) et binaire (1,21 kg.h⁻¹.m⁻²). Il en est de même pour le flux initial d'eau. Ce statu quo entre les flux s'explique par les flux de DCM très faibles (< 0,006 kg.h⁻¹.m⁻²) qui illustrent une faible perméation de ce composé n'altérant donc pas celle de l'eau. Le flux d'acétone augmente quant à lui progressivement jusqu'à 0,56 kg.h⁻¹.m⁻² quand la fraction en eau décroît. Cette valeur est similaire au flux d'acétone mesuré en présence de méthanol (0,60 kg.h⁻¹.m⁻²) validant

l'influence très minoritaire du DCM, et reste inférieure à celle du mélange binaire pour les mêmes raisons évoquées pour le mélange ternaire Acétone-Eau-Méthanol.

En termes de qualité de séparation, la membrane HybSi® standard 1 montre une forte rétention vis-à-vis du DCM ($\beta_{\text{DCM}/\text{Acétone}} = 0,4$). Ce résultat est logique vis-à-vis de la nature hydrophobe de ce composé organique ($\text{Log Kow} = 1,25$). A l'inverse, la sélectivité pour l'eau est grandement améliorée avec un facteur de séparation égal à 7 985 ce qui entraîne une teneur finale en eau dans le rétentat proche de 0 wt %. La présence du DCM n'altère donc pas le transfert de l'eau. Ceci est d'autant plus vrai que le facteur de couplage de l'eau, calculé entre le mélange actuel et le mélange binaire acétone-eau, a été estimé à 0,76, soit la même valeur que celle calculée lors de l'étude du précédent mélange ternaire. Toutefois, malgré une récupération totale de l'eau dans le perméat, la rétention de la membrane au DCM engendre logiquement une augmentation de la teneur de celui-ci dans le rétentat jusqu'à 2,2 wt %. Une performance de purification de l'acétone légèrement réduite a ainsi été remarquée selon la présence ou non du DCM du fait de sa rétention, avec des valeurs de 99,1 et de 97,2 wt % respectivement pour le mélange Acétone-Eau-Méthanol et Acétone-Eau-DCM.

1.3.3. Mélange quaternaire Acétone-Eau-Méthanol-DCM

Il a été montré que la présence du méthanol ou du DCM engendrait des performances de purification différentes, notamment au niveau de la sélectivité. Dès lors, l'influence de la présence simultanée de ces deux composés organiques minoritaires a été étudiée. La teneur initiale en méthanol était de 2,0 wt % et celle en DCM de 1,8 wt %, amenant à une diminution de la teneur initiale en eau à 6,6 wt %. La Figure III-13 montre l'évolution des flux selon la teneur en eau dans le rétentat. Comme pour le mélange ternaire, la perméation du DCM reste très minoritaire ($< 0,005 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). Les flux total et d'eau sont cependant légèrement moins importants à cause principalement de la plus faible teneur initiale en eau. Pareillement, les flux d'acétone augmentent de manière moins prononcée jusqu'à $0,48 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, valeur inférieure au flux d'acétone pure ($0,76 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, Tableau III-4) mais supérieure au flux déterminé dans le mélange binaire ($0,35 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$). La comparaison entre les flux de méthanol, mesurés à travers le mélange ternaire et quaternaire pour une même teneur initiale, révèle quant à elle des valeurs similaires. Ainsi, la présence des deux composés minoritaires organiques couplée à la faible diminution de la teneur en eau initiale entraîne une légère chute de la perméation globale.

La membrane reste sélective vis-à-vis de l'eau ($\beta_{\text{Eau}/\text{Acétone}} = 39$) et du méthanol ($\beta_{\text{MeOH}/\text{Acétone}} = 21$). La performance de purification de l'acétone (97,2 wt %) demeure quasiment identique à celle obtenue avec le mélange Acétone-Eau-DCM, en raison de la

présence du DCM, composé pour lequel la membrane montre de nouveau une forte rétention ($\beta_{\text{DCM}/\text{Acétone}} = 0,5$). Cependant, la récupération de l'eau et du méthanol n'est pas totale avec une fraction finale dans le rétentat de 0,4 wt % chacun alors que celle en DCM a augmenté de 1,8 à 2,0 wt %. Une plus longue durée de perméation aurait potentiellement permis d'abaisser davantage la fraction en eau et de méthanol vers 0 wt %. Le passage à quatre composés n'a donc pas modifié l'ordre de sélectivité à savoir Eau > Méthanol > Acétone > DCM, et donc de manière conséquente, l'efficacité globale de purification et ce malgré, une légère chute de la perméation.

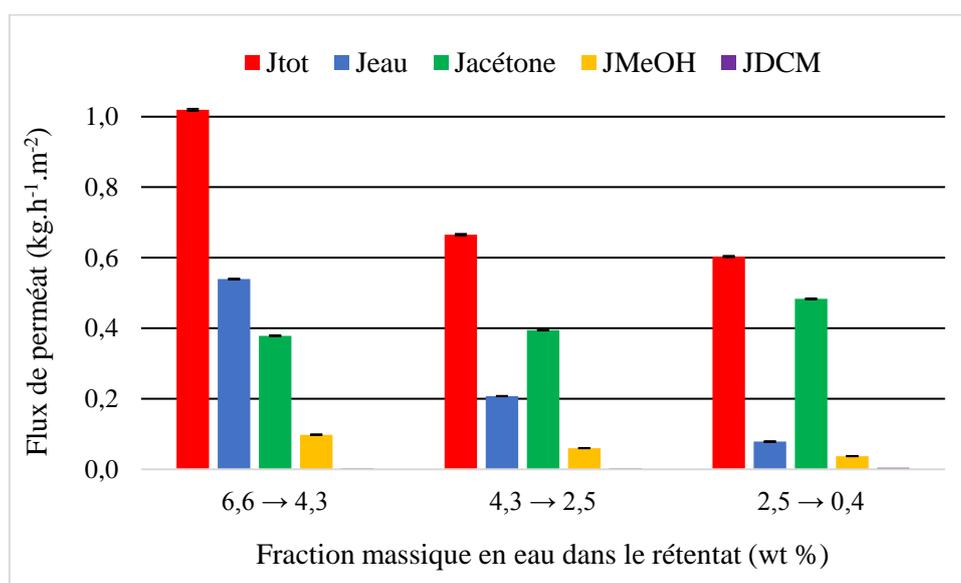


Figure III-13 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de l'acétone à partir d'un mélange Acétone-Eau-MeOH-DCM et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C)

I.3.4. Mélange quaternaire MEC-Eau-Méthanol-DCM

Il a été constaté que la performance de purification de l'acétone était principalement affectée par la présence ou non du DCM. Ici, l'acétone a été remplacée par la MEC en tant que solvant afin d'observer la variation des flux (Figure III-14) et l'efficacité de séparation. Le choix de la MEC se justifie par son flux pur beaucoup plus faible que celui de l'acétone (Tableau III-4). La teneur initiale en eau était de 5,6 wt % tandis que le DCM et le méthanol présentaient une fraction égale à 1,9 wt %.

La substitution de l'acétone par la MEC engendre, comme attendu, une chute du flux total. La diminution de la perméation globale provient des flux peu élevés de la MEC, augmentant de 0,08 à 0,19 kg.h⁻¹.m⁻², et reflétant une faible affinité de ce composé avec la membrane en raison de sa nature hydrophobe et apolaire (Tableau III-4) à l'instar du DCM. Ce

dernier demeure à nouveau le composé minoritaire dans les perméats avec un flux moyen inférieur à $0,004 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Le faible flux de MEC favorise donc à l'inverse le passage de l'eau où son flux initial a augmenté de près de 40 % comparé au flux mesuré dans le mélange quaternaire avec l'acétone. Le flux total, initialement à $0,95 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, diminue de son côté jusqu'à $0,21 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ se rapprochant ainsi du flux de la MEC au fur et à mesure de l'avancée de la déshydratation. Comme observé dans les essais de déshydratation des alcools, les propriétés physico-chimiques de la MEC sont plus propices que celle de l'acétone pour sa purification à partir des mélanges quaternaires étudiés. Les Tableaux II-1 et III-4 montrent en effet que ce composé présente un diamètre cinétique et un coefficient de partage octanol/eau plus importants que l'acétone couplés également à un indice de polarité moins élevé. Ces comparaisons favorisent de fait la diffusion des composés plus polaires/hydrophiles et de faible taille moléculaire, tels que l'eau et le méthanol.

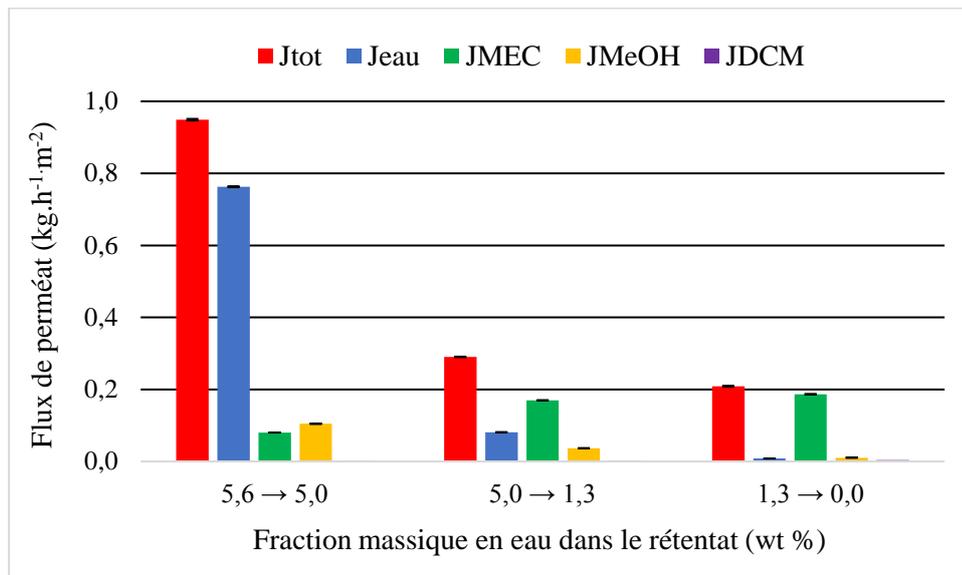


Figure III-14 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de la MEC à partir d'un mélange MEC-Eau-MeOH-DCM et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C)

Vis-à-vis de la performance globale, la teneur en MEC purifiée dans le rétentat atteint les 98,3 wt % avec une teneur en eau proche de 0,0 wt % et une teneur en méthanol égale à 0,1 wt %. La récupération très efficace de l'eau et du méthanol provient de la forte sélectivité de la membrane pour ces deux composés ($\beta_{\text{Eau/MEC}} = 4\,381$ et $\beta_{\text{MeOH/MEC}} = 69$). La faible perméation de la MEC engendre même une sélectivité très faible mais existante de la membrane vis-à-vis du DCM ($\beta_{\text{DCM/MEC}} = 1,2$) ce qui conduit finalement à une réduction de la teneur de ce dernier de 1,9 à 1,6 wt % dans le rétentat au lieu d'une augmentation lorsque l'acétone était le solvant.

Cette légère diminution permet d'obtenir une purification plus efficace avec un ordre de sélectivité suivant : Eau > Méthanol > DCM > MEC. La comparaison des données physico-chimiques entre la MEC et le DCM (Tableau II-1) montre que ce dernier demeure plus hydrophobe et apolaire. Il présente également une masse molaire plus élevée ce qui devrait dès lors engendrer sa rétention ($\beta_{\text{DCM}/\text{MEC}} < 1$). Dans le cas présent, la faible sélectivité observée pour le DCM pourrait tenir son origine dans le diamètre cinétique (4,60 Å) de ce dernier, plus petit que celui de la MEC (5,04 Å) facilitant légèrement son transfert.

Des travaux « réciproques » visant à extraire la MEC ou l'acétone (5 wt %) à partir d'eau et à travers une membrane à base de silicalite, ont été étudiés par Chen et al. [110]. Les auteurs ont constaté un flux moins important d'eau couplé à une meilleure sélectivité dans le cas de la MEC. En se référant au modèle d'adsorption préférentiel, dans lequel les propriétés de taille des molécules sont des facteurs très influents, ils ont précisé que le diamètre cinétique de la MEC, plus grand que celui de l'acétone, bloquait plus facilement la perméation de l'eau provoquant une plus grande sélectivité. Dans ce travail, la plus grande taille moléculaire de la MEC facilite au contraire la perméation de l'eau, espèce minoritaire, puisqu'il s'agit d'une application de déshydratation avec une forte affinité de la membrane avec l'eau et donc à l'inverse une rétention vis-à-vis de la MEC.

1.3.5. Mélange multi-composés MEC-Eau-Méthanol-DCM-Acétone-Toluène

Le dernier cas étudié repose sur la purification de la MEC à partir d'un mélange hydro-organique complexe MEC-Eau-Méthanol-DCM-Acétone-Toluène où tous les composés minoritaires, eau comprise, ont une teneur initiale autour des 2 wt %. Ceci afin d'analyser l'influence de plusieurs composés minoritaires, hydrophiles et hydrophobes, sur la performance. La Figure III-15 représente l'évolution des flux selon la teneur en eau dans le rétentat.

Avec le même solvant, la présence de cinq composés minoritaires cause une décroissance significative des valeurs du flux total, qui se stabilise à $0,21 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ au fil de l'expérience, se rapprochant du flux de MEC demeurant constant à $0,17 \text{ kg h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ (écart type = $0,014 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Il s'agit des mêmes valeurs et observations énoncées pour le mélange quaternaire précédent. Les flux de DCM et de toluène sont très minoritaires avec des valeurs respectives $0,003$ et de $0,001 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, et participent à la chute de la perméation globale. Plus précisément, c'est l'ajout du toluène, composé très apolaire et hydrophobe ($p^* = 2,4$; $\text{Log Kow} = 2,73$), couplé à la réduction de la teneur initiale en eau à 2 wt % (au lieu de 6 wt % dans les mélanges quaternaires), qui ont initié cette baisse significative. Ainsi, selon ces deux faits, le flux de MEC demeure le plus élevé nonobstant la forte affinité de la membrane avec l'eau. Les

autres composés minoritaires, à savoir le méthanol et l'acétone, montrent également de faibles valeurs de flux.

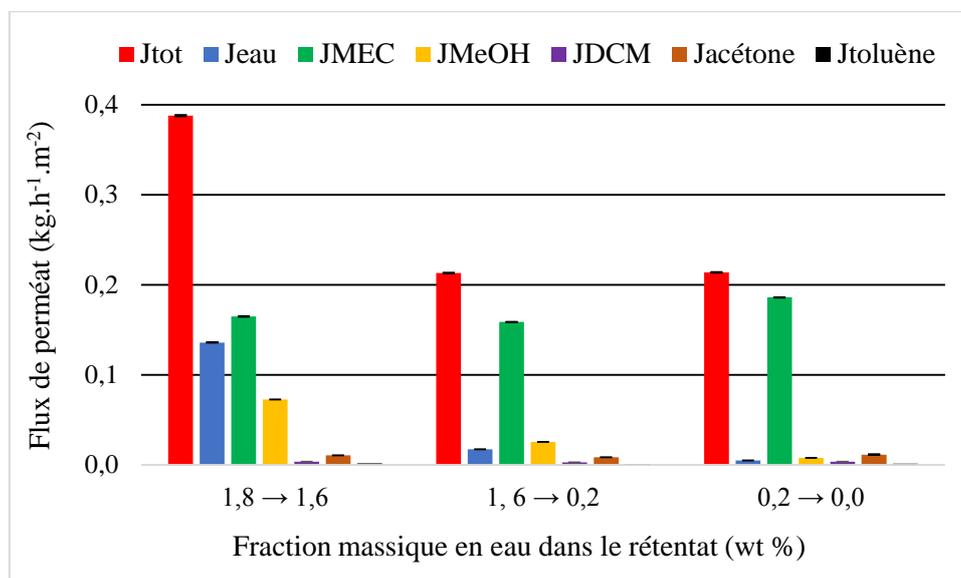


Figure III-15 : Evolution des flux en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat lors de la purification de la MEC à partir d'un mélange MEC-Eau-MeOH-DCM-Acétone-Toluène et à travers l'HybSi® standard 1 (T = 50 °C)

La chute significative du flux d'eau et de la perméation globale pourrait par ailleurs mettre en avant une altération du transfert de matière par l'effet de couplage comme le souligne Lipnizki et al. [81] qui affirment que l'influence du phénomène croît lorsque le nombre de composés minoritaires dans l'alimentation initiale augmente. Dans le cas présent, le transfert des composés hydrophiles (eau, méthanol et acétone) serait influencé par leurs interactions mutuelles ainsi que par la présence des composés hydrophobes. Les molécules de DCM et de toluène, du fait de leurs propriétés physico-chimiques (hydrophobicité, apolarité) semblables, pourraient en outre interagir entre elles enclenchant un ralentissement dans la perméation des composés hydrophiles. Toutefois, malgré la faible perméation de l'eau, cette dernière est entièrement récupérée dans le perméat car la membrane montre un facteur de séparation important et égal à 2 385. La membrane conserve également une grande sélectivité vis-à-vis du méthanol ($\beta_{\text{Eau/MEC}} = 56$) avec une décroissance de sa teneur finale dans le rétentat jusqu'à 0,1 wt %. Ces fortes sélectivités ne sont toutefois pas synonymes d'une forte efficacité de purification de la MEC dont la teneur finale dans le rétentat n'est que de 94,8 wt %.

La chute du rendement de purification est logiquement liée à la présence des deux composés apolaires et ayant une faible affinité avec la membrane. En particulier, le toluène auquel la membrane présente une forte rétention ($\beta_{\text{Toluène/MEC}} = 0,3$) et dont la teneur dans le

rétentat augmente de 1,9 à 2,4 wt %. La membrane reste de plus très peu sélective au DCM ($\beta_{\text{DCM}/\text{MEC}} = 1,1$) ce qui reste suffisant pour abaisser sa fraction de 1,9 à 1,4 wt %, comme relevé dans le mélange quaternaire avec la MEC. Pareillement, la membrane révèle une sélectivité plutôt faible vis-à-vis de l'acétone ($\beta_{\text{Acétone}/\text{MEC}} = 4$) où sa teneur dans le rétentat n'a diminué que de 1,9 à 1,3 wt %. Le faible flux de ce composé pourrait provenir d'une part de son diamètre cinétique plus important que celui de l'eau et du méthanol (Tableau II-1) et qui bloquerait partiellement sa diffusion au sein de la membrane, et d'autre part, par la présence potentielle de l'effet de couplage, mentionné ci-dessus. L'ordre de sélectivité est donc le suivant : Eau > Méthanol > Acétone > DCM > MEC > Toluène.

I.4. Conclusion intermédiaire

Ces travaux préliminaires portant sur la purification de solvants organiques comme l'acétone et la MEC à plusieurs températures, ont permis d'analyser les avantages de membranes hydrophiles hybrides de taille semi-industrielle, nommées HybSi[®] (standard 1 / 2 et J05), tout en mettant en avant plusieurs facteurs influents sur la performance globale de la pervaporation.

Les essais aux solvants purs (eau, éthanol, acétone, MEC et DCM) ont révélé d'une part l'influence sur la perméation des propriétés d'hydrophilicité/hydrophobicité, de polarité, de taille moléculaire (diamètre cinétique) et de la force motrice (pression partielle), et d'autre part celle de la structure membranaire où les flux d'un même solvant pouvaient en outre diverger selon la nature de la couche active.

Les résultats obtenus lors des essais de déshydratation/purification, synthétisés dans le Tableau III-8 (uniquement pour la membrane HybSi[®] standard 1), sont globalement en accord avec les tests de flux et de perméance aux solvants purs où l'eau demeure le composé ayant la plus forte interaction avec la membrane. Cependant, une diminution trop importante de la teneur initiale de cette dernière, cumulée à l'ajout supplémentaire de composés organiques hydrophobes, participe à la modification de l'ordre de flux comme observé dans le mélange complexe à six composés.

En accord avec la littérature, les essais de déshydratation de l'acétone ont mis l'accent sur l'influence positive de la température dont l'augmentation améliore significativement la performance globale au niveau de la productivité (flux) et de la sélectivité. Ces élévations couplées sont rendues possibles par la structure rigide de la membrane empêchant son gonflement. Ce fait constitue le principal avantage des membranes HybSi[®], là où d'autres membranes hydrophiles organiques (par exemple en PEBA) et même hybrides à base de

polymère (PDMS), demeurent bien plus affectées par le gonflement [113, 117]. De même, de plus grandes perméances à l'eau ont été relevées avec les membranes standard 1 et J05 par rapport à d'autres membranes classiques organiques (PVA/PAN) ou hybrides à matrice organique (chitosane, alginate de sodium) soulignant dès lors leur grand potentiel pour la déshydratation. Il a été noté en parallèle une performance de déshydratation légèrement plus importante à travers la membrane J05 par rapport à l'HybSi[®] standard 1, principalement en termes de sélectivité. Cette comparaison a ainsi justifié le choix et l'usage de la membrane J05 pour les mêmes essais de déshydratation mais avec la présence du dispositif PIR. Enfin, les tests de déshydratation des alcools étudiés (éthanol et butanol) ont confirmé l'influence des propriétés physico-chimiques des composés sur la perméation. La diffusion de l'eau demeurait davantage favorisée lorsque l'écart de polarité et de taille moléculaire entre cette dernière et l'alcool était grand. Ainsi, une meilleure performance de déshydratation a été relevée dans le cas du butanol. Par ailleurs, l'essai de déshydratation de l'éthanol à 20 wt % en eau initialement, a validé le fait, d'un point de vue économique, que la pervaporation était mieux adaptée pour effectuer cette application à partir de 10 wt %.

Une meilleure analyse du transfert de matière a pu être faite à travers les essais de purification de l'acétone et de la MEC à partir de mélanges hydro-organiques complexes sur la membrane HybSi[®] standard 1. Les résultats ont montré en effet que l'efficacité de purification du solvant était tributaire de la présence ou non de composés minoritaires hydrophobes et apolaires tels que le DCM et surtout le toluène. Pour un même solvant, la perméation et donc la performance globale diminuaient lorsque le nombre de constituants dans l'alimentation initiale et donc la concentration organique globale, augmentaient. En outre, le transfert de matière est altéré lorsque les composés minoritaires à extraire sont de nature hydrophobe présentant dès lors une faible affinité avec la membrane. A titre d'exemple, dans le cas de l'acétone, le passage du mélange ternaire (eau + méthanol) à quaternaire a engendré une chute de purification de près de 1,5 wt % à cause de l'ajout du DCM qui est retenu par la membrane. Toutefois, une très faible sélectivité au DCM a été visible en présence de la MEC comme solvant. Ce constat a été attribué à la différence au niveau du diamètre cinétique entre ces deux composés hydrophobes où les molécules de DCM, plus petites que celles de la MEC, favorisent légèrement leur perméation à travers la membrane. L'étude en dernier lieu du mélange à six composés, a révélé la possible influence du phénomène de couplage qui pourrait être en partie responsable de la chute du rendement de purification de la MEC.

Tableau III-8 : Résumé des principaux résultats obtenus lors de la déshydratation/purification de l'acétone et de la MEC (90 wt %) à travers l'HybSi® standard 1 en fonction des conditions opératoires

Solvant (masse en kg)	Composés minoritaires	Température (°C)	Teneur finale en solvant (wt %)	$\beta_{\text{Eau / Solvant}}$
Acétone (1,64)	Eau	30	98,6	19
Acétone (0,91)	Eau	45	99,3	41
Acétone (0,96)	Eau-MeOH	50	99,1	35
Acétone (1,05)	Eau-DCM	50	97,8	7 985
Acétone (1,12)	Eau-MeOH-DCM	50	97,2	39
MEC (1,1)	Eau-MeOH-DCM	50	98,3	4 381
MEC (1,2)	Eau-MeOH-DCM- Acétone-Toluène	50	94,8	2 385

II. Etude du pilotage en ligne de la pervaporation par spectroscopie proche-infrarouge : Application pour la déshydratation de l'acétone

II.1. Objectifs et précisions sur les conditions opératoires

Ce cadre expérimental consiste à effectuer une quantification en ligne de la pervaporation avec le système proche-infrarouge (PIR). Le but est principalement focalisé sur l'analyse des avantages apportés par ce dispositif par rapport aux autres techniques d'analyse classiquement utilisées (CPG et MS). L'évaluation est effectuée à travers l'estimation précise et rapide de la fraction massique en eau dans l'alimentation/rétentat lors de la déshydratation de l'acétone (90 wt %) à travers la membrane J05. Comme mentionné dans la précédente conclusion (paragraphe I.4.), le choix de J05 se justifie par rapport à sa plus grande sélectivité.

Les essais avec le PIR se dérouleront à plusieurs températures (20, 30 et 40 °C, Tableau II-9) afin d'analyser et de comparer la vitesse de déshydratation et la précision des mesures selon la variation de la teneur en eau dans le rétentat.

Tableau III-9 : Récapitulatif des conditions opératoires appliquées pour les essais de déshydratation de l'acétone avec le suivi en ligne PIR

Mélange	Fraction massique en eau (wt %)	Masse d'eau* (g)	Température (°C)
M1	9,8	187,7	20
M2	9,3	168,2	30
M3	9,4	143	30
M4	8,8	150,7	40

* calculée à partir de la fraction massique en eau mesurée par le dispositif PIR

Deux essais de déshydratation à 30 °C seront comparés pour vérifier la reproductibilité des mesures en ligne. Durant chaque expérience, des prélèvements réguliers (toutes les 30 ou 45 min) d'échantillons au niveau de l'alimentation/rétentat seront opérés pour être analysés par densimétrie haute précision (chapitre II.3.2.). Cette « double » analyse a pour but de comparer les teneurs massiques en eau mesurées par les deux appareils et de confirmer ainsi la fiabilité du système PIR et ce, même pour de très faibles concentrations en eau.

II.2. Résultats de calibration

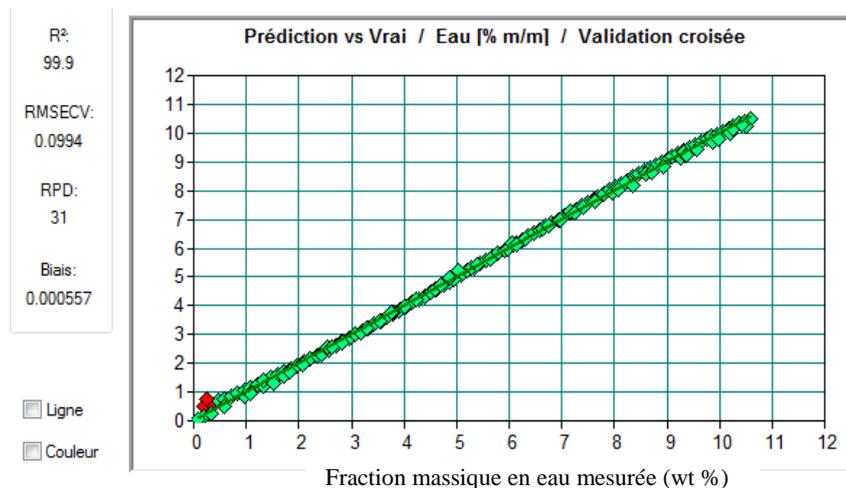


Figure III-16 : Courbe de calibration obtenue sur OPUS pour la fraction massique en eau et utilisée pour les essais PIR dans le cas de la déshydratation de l'acétone

La courbe (tirée directement du logiciel OPUS) présentée dans la Figure III-16 a été

obtenue selon la méthodologie de calibration décrite dans le chapitre II.3.1.2. Elle a été adaptée pour la quantification de la teneur en eau et appliquée pour la déshydratation de l'acétone dans une gamme de concentration et de température respectivement comprise entre 0 et 10 wt % et entre 20 et 40 °C. Une très bonne corrélation avec un coefficient de régression de 99,9 a été relevée. L'erreur absolue moyenne est de plus inférieure à 0,1 % (Figure III-17). Ce faible écart autorise ainsi une quantification précise des fractions massiques en eau en amont de la membrane.

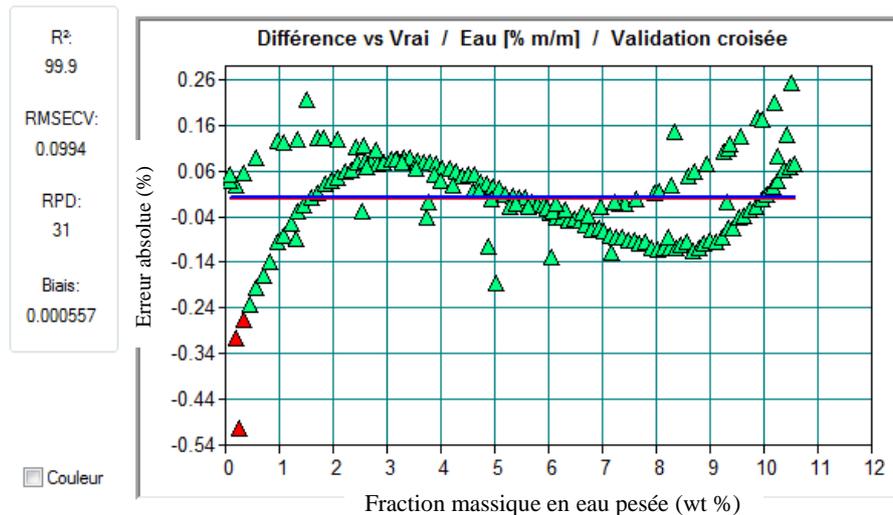


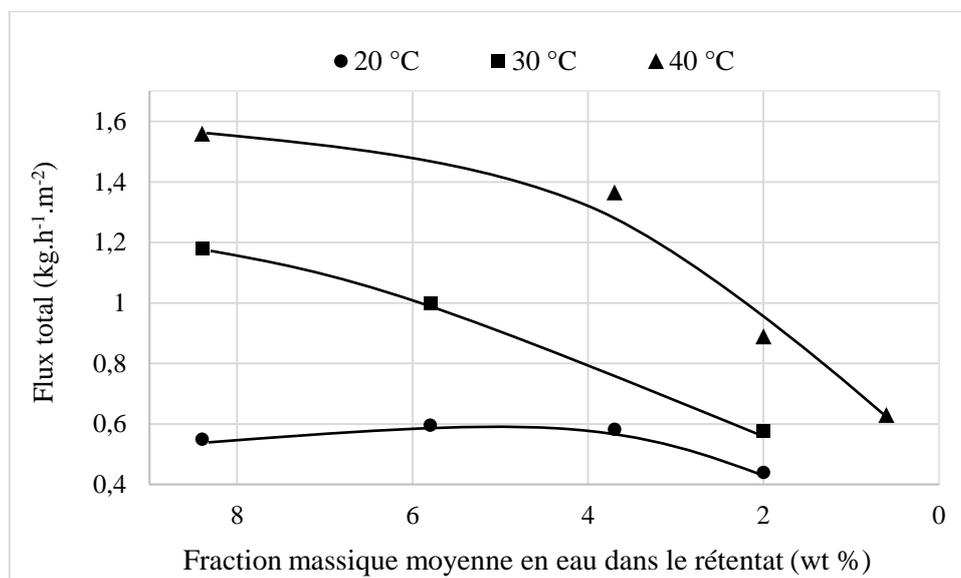
Figure III-17 : Erreurs absolues obtenues pour la courbe de calibration de la fraction massique en eau sur OPUS dans le cas de la déshydratation de l'acétone

II.3. Suivi en ligne par la spectroscopie PIR

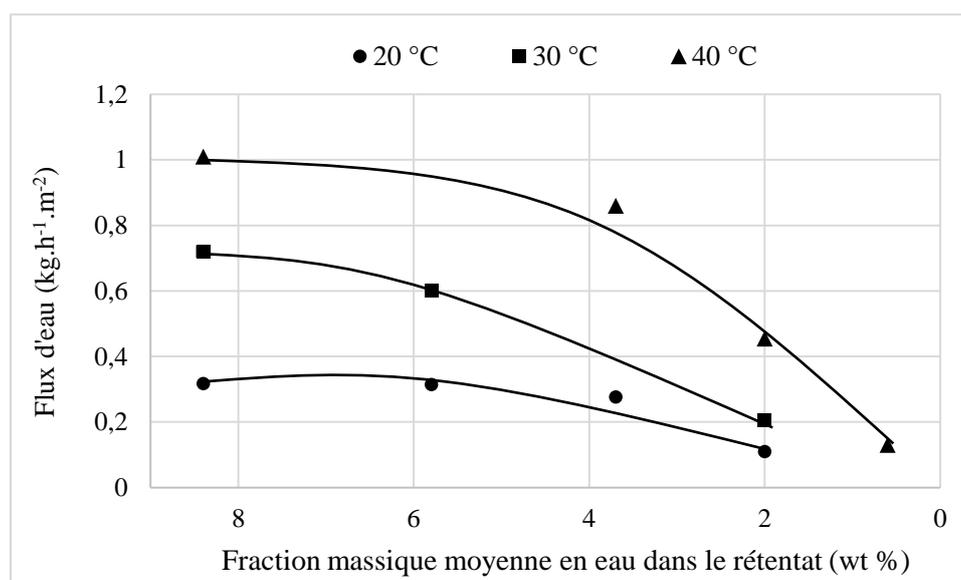
L'effet de la température a été étudié à la fois sur les valeurs du flux total et d'eau. Ces grandeurs ont été tracées en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat mesurée par le système PIR. Cet axe visait principalement à étudier l'adaptabilité du PIR pour le suivi en ligne de la pervaporation. De fait, l'exploitation a été focalisée exclusivement sur les flux expérimentaux et sur le facteur de séparation via le suivi régulier de la fraction massique en eau. Les évolutions du flux total et d'eau en fonction de la teneur moyenne en eau dans le rétentat sont respectivement représentées dans la Figure III-18(a) et (b).

Les mêmes interprétations que celles énoncées dans le chapitre III.I.2.1. peuvent être décrites dans le cas présent à savoir que les flux total et d'eau diminuent quand la fraction massique en eau décroît alors que le flux d'acétone demeure constant aux alentours des 0,30 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,07 kg.h⁻¹.m⁻²), 0,43 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,04 kg.h⁻¹.m⁻²) et 0,50 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,05 kg.h⁻¹.m⁻²) à 20, 30 et 40 °C. L'augmentation de la température de

20 à 40 °C engendre une plus grande perméation globale et une diminution plus rapide du flux d'eau illustrant une meilleure performance de déshydratation.



(a)



(b)

Figure III-18 : Evolution du flux en fonction de la fraction massique moyenne en eau dans le rétentat estimée par PIR, selon la température et à travers J05. (a) : flux total ; (b) : flux d'eau

L'effet bénéfique de l'augmentation de la température sur la performance de déshydratation est vérifié en comparant les valeurs de facteur de séparation (équation I-12) représentées dans la Figure III-19 et déterminées en tenant compte de la fraction massique moyenne en eau dans le rétentat. Celui-ci se stabilise entre 19 et 30 à 20 °C et croît lentement

jusqu'à 75 à 30 °C. Une forte élévation jusqu'à 225 de la grandeur a été relevée à 40 °C validant de fait une meilleure performance quand la température augmente.

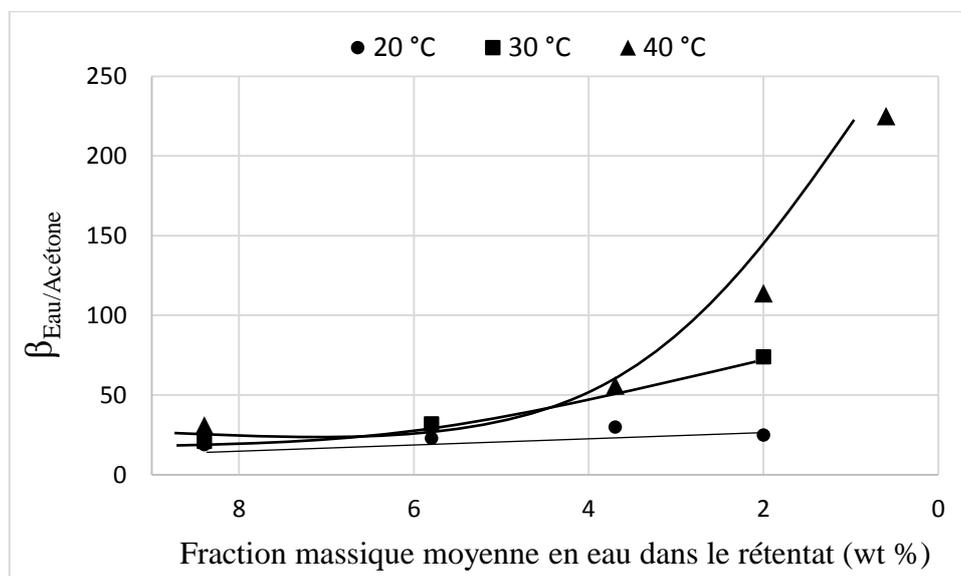


Figure III-19 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/Acétone}}$ en fonction de la fraction massique moyenne en eau dans le rétentat et selon la température à travers la membrane J05

La présence du dispositif PIR permet d'analyser plus précisément l'influence positive de la température sur la performance de séparation et plus particulièrement en fin de déshydratation quand la fraction en eau est très faible (Figure III-20).

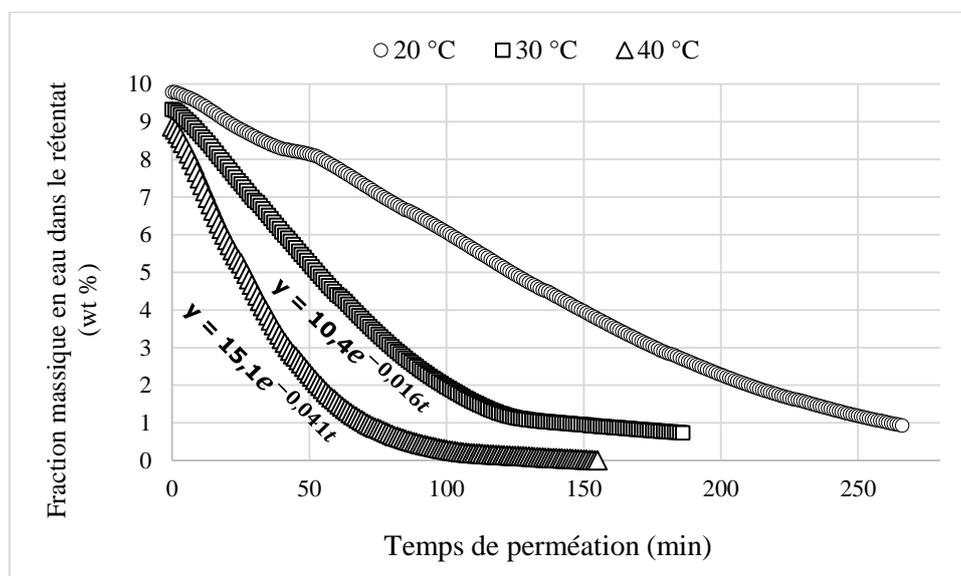


Figure III-20 : Suivi en ligne par PIR de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation de l'acétone selon la température et à travers J05

Le suivi minute par minute illustre bien la vitesse plus rapide de déshydratation aux

fortes températures. A 40 °C, l'acétone a été entièrement déshydratée avec une évolution de la teneur en eau dans le rétentat de 8,8 à 0,0 wt % en 155 min. De plus, la diminution de la fraction en eau au cours du temps est sous forme exponentielle d'ordre 1, notamment visible à 30 et 40 °C. Dans tous les cas, cette diminution est moins prononcée en-dessous des 2 wt %. Ce constat est plus visible en se focalisant davantage sur la fin de la déshydratation à 40 °C (Figure III-21), où il peut être constaté une chute de la teneur entre 2,2 et 0 wt % dans les 100 dernières minutes de perméation.

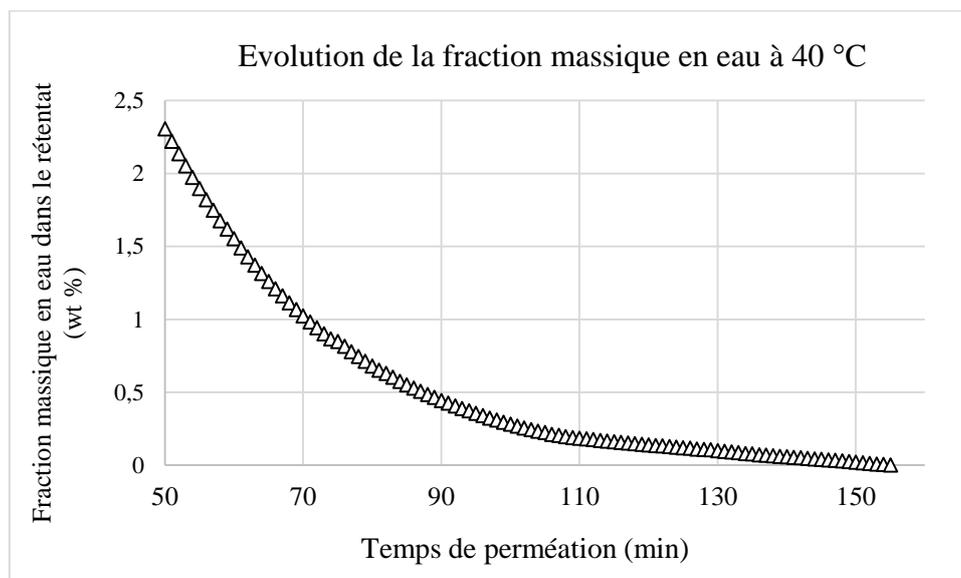


Figure III-21 : Suivi en ligne par PIR de la fraction massique en eau dans le rétentat en fin de déshydratation de l'acétone à 40 °C et à travers J05

L'usage du PIR permet de montrer que deux tiers de la durée totale de déshydratation sont consacrés à la réduction complète de la fraction en eau soit de 2 à 0 wt %. A l'inverse, la teneur en eau ne parvient pas à atteindre 0 wt % et semble se stabiliser à 20 et 30 °C ce qui pourrait mettre en relief une limitation de performance aux faibles teneurs à ces deux températures. Une plus longue durée de perméation, bien plus conséquente qu'à 40 °C, serait nécessaire pour aboutir à une teneur en eau proche de 0 wt %.

Une meilleure comparaison des résultats est réalisée avec le PIR qui s'avère dès lors parfaitement adapté pour piloter le procédé de pervaporation. Ce dernier a ainsi montré une grande précision et ce, même aux faibles teneurs en eau, couplée à l'absence d'un bruit de fond comme le confirme la Figure III-21. Les principaux résultats sont récapitulés dans le Tableau III-10.

Tableau III-10 : Résultats de déshydratation de l'acétone obtenus avec le dispositif PIR selon la température et à travers J05

Température (°C)	Fraction finale massique en eau (wt %)	$\beta_{\text{eau/acétone}}$ [initiale -maximale -finale]
20	0,9	[19- 30- 23]
30	0,7	[21 – 75*]
40	~ 0,0	[31 – 225*]

*valeur maximale et finale

II.4. Test de reproductibilité

La reproductibilité des mesures PIR a été testée à 30 °C en traçant l'évolution de la fraction massique en eau en fonction de la masse normée calculée selon le ratio masse d'eau dans le rétentat sur la masse d'eau initiale (Figure III-22) pour les expériences M2 et M3. Une grande reproductibilité des mesures est validée à 30 °C et ce, quelle que soit la teneur en eau. L'adaptation de l'appareillage PIR est ainsi confirmée à travers ce test.

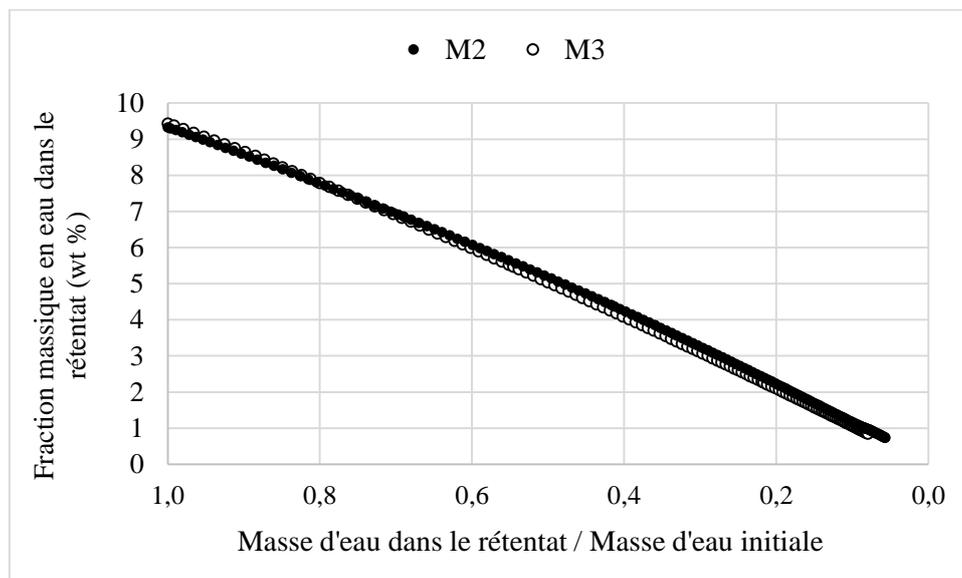


Figure III-22 : Test de reproductibilité à 30 °C du suivi en ligne PIR à travers l'évolution de la fraction massique en eau en fonction de sa masse normée

II.5. Comparatif des mesures en ligne et par densimétrie

La fiabilité de la mesure PIR en ligne a été vérifiée en parallèle en comparant ses valeurs de fractions massiques en eau avec celles analysées par le densimètre haute précision pour les trois températures étudiées. Cette comparaison est représentée dans la Figure III-23.

Une très bonne correspondance a été obtenue entre les deux appareils d'analyse pour chaque température. L'écart type moyen est égal à $\pm 0,058$ wt % à 20 °C, et à $\pm 0,17$ wt % à 30 °C. A 40 °C, un écart plus important entre les fractions massiques de 0,49 wt % a été relevé et pourrait tenir son origine dans l'évaporation partielle de l'acétone dans le réservoir d'alimentation qui se manifeste davantage quand la température croît. Il peut être remarqué, de plus, que ces écarts diminuent aux faibles teneurs en eau. En dessous de 5 wt %, les écarts moyens sont en effet égaux à $\pm 0,052$ wt % (20 °C), à $\pm 0,072$ wt % (30 °C) et à $\pm 0,26$ wt % (40 °C). Ces valeurs confirment ainsi la fiabilité du PIR en ligne et son intérêt pour le suivi de la pervaporation.

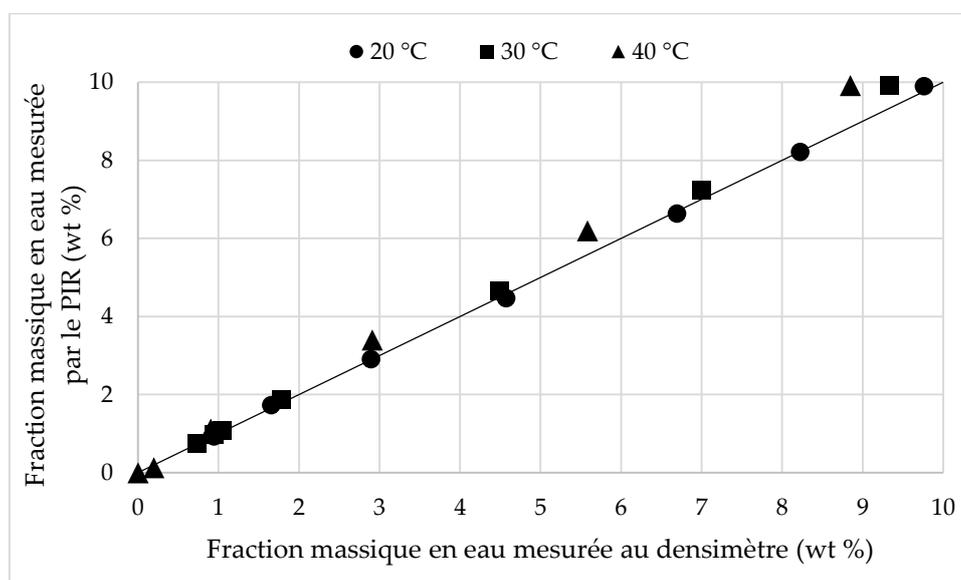


Figure III-23 : Comparaison des fractions massiques en eau analysées par le PIR en ligne et le densimètre selon la température

II.6. Conclusion intermédiaire

La présence du dispositif PIR présente un intérêt certain d'un point de vue économique pour le pilotage en ligne de la pervaporation. Les résultats ont montré qu'il était tout à fait adapté dans ce système avec des variations rapides et/ou lentes de la fraction massique en eau. Une précision uniforme des mesures pour chaque température étudiée a été relevée, et ce également, pour de très faibles teneurs en eau et sans bruit de fond. L'avantage de ne pas réaliser des prélèvements au niveau du rétentat assure un gain de temps non négligeable, diminue les pertes de matières et améliore en parallèle l'aspect sécurité en réduisant le contact avec les solvants organiques.

Le suivi en ligne a mis en évidence une cinétique de déshydratation plus rapide quand la température augmentait. Plus précisément, une déshydratation totale a été observée à 40 °C.

A l'opposé, une décroissance ralentie de la fraction en eau en dessous des 2 wt % s'est produite à 20 et 30 °C. Par ailleurs, les tests de reproductibilité, réalisés à 30 °C, ont été satisfaisants. De même, la fiabilité de l'appareil a été confirmée en comparant les fractions massiques mesurées par celui-ci et par le densimètre pour chaque température où les écarts types moyens étaient compris entre 0,058 et 0,49 wt %.

Par ailleurs, réaliser une calibration sur deux espèces au lieu d'une seule comme dans le cas présenté ici, permettrait de vérifier l'adaptabilité de l'appareillage PIR pour le suivi de la purification de mélanges multi-composés. Par sa facilité d'analyse, sa nature non destructive ainsi que sa fiabilité validée, la spectroscopie PIR en ligne, présente de ce fait des atouts considérables vis-à-vis d'autres appareils d'analyse comme la GC-MS.

III. Tests du pilote semi-industriel sur site : Essais de déshydratation du butanol et du tétrahydrofurane

III.1. Chronologie des essais

Les études avec le pilote semi-industriel font suite aux essais expérimentaux conduits en laboratoire et impliquent un solvant commun, le butanol. Dans tous les cas, les expériences se sont menées à travers des membranes HybSi[®] BTESE (dénommées HybSi[®] standard 3 tout au long de ce chapitre). Par ailleurs, les valeurs de flux ont été préférentiellement interprétées au lieu de la perméance car elles permettent de fournir un aperçu de la productivité de la membrane, terme très apprécié et comparé à l'échelle industrielle. L'utilisation d'un tel pilote nécessite au préalable l'évaluation du bon fonctionnement du système en termes d'étanchéité, de stabilité au niveau des conditions opératoires (températures, pressions, débit d'alimentation...) et des performances sur des solvants purs ou sur des mélanges de référence. Dans le cadre du projet « PEPS », ces tests de vérification se sont déroulés chez CTI / Orelis environnement à Salindres. Les études se sont portées dans un premier temps à travers le module K07, décrit dans le chapitre II. paragraphe III.1. Des premières expériences à l'eau distillée pure à plusieurs températures ont été menées pour déterminer le débit maximal de perméat produit du module et comparer celui-ci avec l'objectif initial. La seconde partie des tests sur ce module se focalise sur la performance de déshydratation du butanol. Ce dernier a été choisi comme alcool à déshydrater du fait des performances satisfaisantes obtenues en laboratoire. Des études « préliminaires » de déshydratation à 90 / 10 wt % ont été effectuées

entre 60 et 80 °C pour vérifier la reproductibilité du flux selon la température. Faisant suite à ces résultats, une déshydratation continue, c'est à dire sans recirculation de perméat, a été opérée pour observer le flux en fonction de la teneur en eau massique dans le rétentat.

La suite des travaux s'est orientée sur la comparaison des performances entre le module K07 et K01 et sur la même membrane HybSi[®]. Les expériences sur le K01 s'apparentent ainsi à une configuration plus classique de la pervaporation pouvant être testée à l'échelle laboratoire, c'est-à-dire avec une plus forte température couplée à une surface membranaire réduite. Il a ainsi été possible de vérifier si les performances obtenues étaient proportionnelles avec celles obtenues à l'échelle laboratoire. La déshydratation s'est ainsi opérée à 100 °C pour constater en parallèle la tenue thermique de la membrane.

En dernier lieu, la performance du pilote à travers le module K01, a été expérimentée pour la déshydratation d'un des solvants utilisés par Sanofi, en l'occurrence le THF, contenant une faible teneur en eau de l'ordre de 10 000 ppm (1 wt %). Ces travaux ont ainsi permis d'évaluer l'aptitude du pilote à atteindre un très haut degré de purification avant son implantation sur un site industriel.

III.2. Mise en eau du pilote

La perméation de l'eau a été relevée sur trois températures (30, 40 et 45 °C) et à travers le module K07. En parallèle, des mesures de conductivité dans l'alimentation et le perméat étaient enregistrées afin de voir la présence ou non d'ions et d'analyser l'efficacité du K07 pour leur rétention en cas de présence. Pour chaque expérience, le perméat était récupéré toutes les 15 minutes. Le Tableau III-11 regroupe les conditions opératoires initiales de chaque essai.

Tableau III-11 : Récapitulatif des conditions opératoires pour les essais de flux à l'eau pure sur le K07

	Température de travail (°C)		
	30	40	45
Masse d'eau (kg)	17,9	17,75	17,85
Pression d'alimentation (bar)	1,4	1,4	1,4
Débit d'alimentation (kg.h ⁻¹) / Reynolds	1 170 / 10 255	1 187 / 10 405	1 194 / 10 466
Pression perméat (mbar)	20-22	24-25	22-25
Température condenseur (°C)	-5	-10	-10
Conductivité alimentation (μS.cm ⁻¹)	25	23,4	23,9

Les paramètres initiaux demeurent sensiblement les mêmes quelle que soit la température afin d'évaluer l'effet de celle-ci. De plus, les essais préliminaires ont mis en évidence l'influence de la température au niveau du condenseur sur la perméation. En effet, il

a été relevé, un gel partiel du perméat, réduisant considérablement la productivité, lorsque la température du condenseur était fixée -10 °C. Ce phénomène a été visible seulement dans le cas où l'alimentation était chauffée à 30 °C. A cette température, la perméation est moins importante que celles relevées aux plus fortes températures (40 et 45 °C) et les plus faibles flux demeurent insuffisants pour éviter la formation du gel. Il apparait ainsi nécessaire d'augmenter la température du condenseur à -5 voire 0 °C pour des températures d'alimentation inférieures à 40 °C, afin de contourner ce problème de gel. Les flux altérés par le gel n'ont logiquement pas été pris en compte pour le calcul du flux moyen. Le Tableau III-12 récapitule les résultats obtenus.

Comme attendu, l'élévation de la température favorise considérablement la perméation de l'eau. Le module K07 montre un flux maximal de 4,15 kg.h⁻¹.m⁻² à 45 °C. Cela représente un débit de perméat (ou capacité de production) de 4,52 kg.h⁻¹ montrant ainsi que l'objectif initial fixé à 2 kg.h⁻¹ lors de la réalisation du pilote pour le K07 est aisément atteint.

Tableau III-12 : Flux moyens obtenus à l'eau pure selon la température sur le K07

Température (°C)	Flux moyen (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Conductivité perméat (µS.cm ⁻¹)
30	1,77	2,0 – 4,0
40	3,17	1,0 - 1,9
45	4,15	0,9 - 1,2

Une température de 50 °C avait été initialement fixée mais la puissance modérée du groupe chaud (4 kW) couplée à la forte perméation de l'eau nécessitant une énergie de vaporisation conséquente (et déclenchant donc une perte thermique au niveau de l'alimentation), ont limité la température de chauffe à 45 °C. A partir de la loi d'Arrhenius (Equation I-13), une relation peut être établie entre le flux d'eau et la température (Figure III-24).

L'analyse au conductimètre dans les perméats a montré une très faible présence d'ions avec une conductivité moyenne de 2,5 µS.cm⁻¹. La membrane HybSi® standard 3 a ainsi permis de réduire la conductivité déjà faible (25 µS.cm⁻¹) dans l'alimentation d'un facteur 10. Au niveau de la concentration massique en sel, ceci représente une diminution de 13 à 0,13 mg.L⁻¹ environ. Par ailleurs, un bilan de matière a été réalisé à 40 et 45 °C afin d'évaluer les pertes. Il s'avère que ces dernières sont très faibles de l'ordre de 2,9 et 0,18 % de la masse initiale

introduite, respectivement à 40 et 45 °C. Par rapport à la taille du pilote, ces pertes demeurent tout à fait raisonnables.

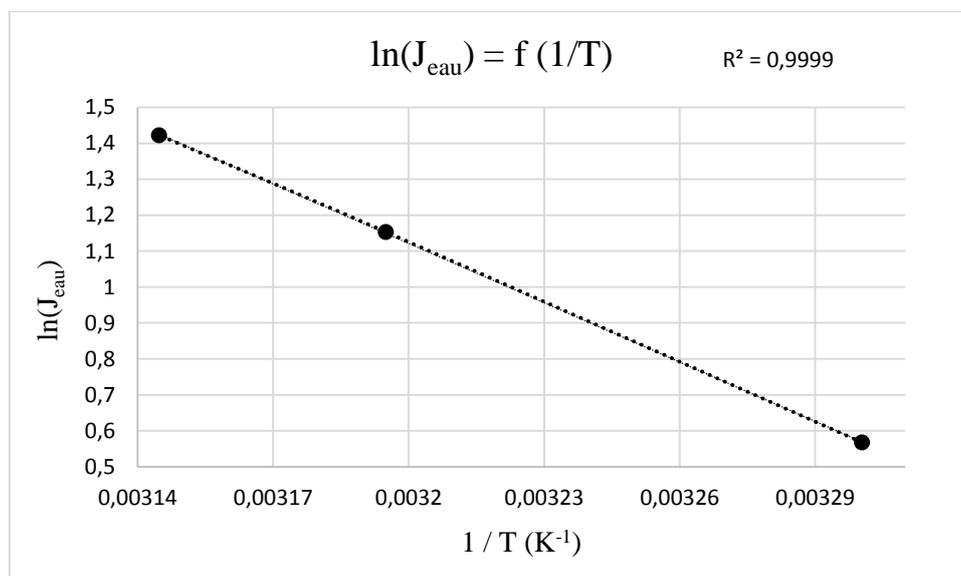


Figure III-24 : Représentation graphique de la loi d'Arrhenius pour l'eau pure à travers le K07

III.3. Essais de déshydratation du butanol et comparaison des performances entre le K01 et K07

Les essais de déshydratation du butanol se sont déroulés successivement sans vidanger ce dernier du fait de son faible flux et du volume conséquent à introduire dans l'alimentation (autour des 17 L). La masse initiale de butanol était donc parfaitement connue seulement pour le 1^{er} essai. Pour les tests suivants, la masse de butanol était supposée constante et seule une masse d'eau connue était ajoutée pour chaque expérience afin d'avoir un ratio massique butanol/eau initial autour des 90 / 10 wt %. Le perméat était récupéré et pesé sur une balance toutes les 5 et 20 min respectivement lors des essais sur le K07 et le K01. L'analyse de la performance de déshydratation a été effectuée via le tracé des flux et du facteur de séparation selon la fraction massique en eau dans le rétentat. Par ailleurs, la faible solubilité du butanol dans l'eau (77 g.L^{-1} , Tableau II-1) engendrait une solution trouble au niveau des perméats, lorsque la fraction massique en butanol était supérieure à 7 wt %, soit dans les dernières minutes de déshydratation quand la grande majorité de l'eau a été récupéré. De ce fait, des dilutions de ces perméats ont été réalisées afin de s'affranchir de la turbidité pour déterminer la fraction en eau.

III.3.1. Essai sur K07

Les conditions opératoires initiales de la déshydratation du butanol à travers le K07 sont réunies dans le Tableau III-13. Le régime d'écoulement, bien que moins important qu'en

présence d'eau seule, demeure turbulent. Comme observé lors de la perméation de l'eau pure à 45 °C et pour les mêmes raisons évoquées (grande productivité), la déshydratation a commencé avec une température de travail (57 °C) inférieure à la valeur de consigne fixée à 80 °C. Ce n'est qu'en fin d'expérience que la température s'est élevée jusqu'à 80 °C avec la récupération progressive de l'eau, aboutissant à une réduction de la perméation ainsi que de l'énergie à fournir. Ce fait est constaté dans la Figure III-25 qui représente l'évolution du flux total et d'eau sur le K07 en fonction de la teneur en eau dans le rétentat et de la température.

Tableau III-13 : Conditions opératoires pour la déshydratation du butanol sur K07

K07	
Fraction massique en eau (wt %)	12,6
Masse eau (kg)	1,9
Masse de butanol (kg)	12,9
Température d'alimentation (°C)	57
Pression d'alimentation (bar)	1,1
Débit d'alimentation (kg.h ⁻¹) / Reynolds	935 / 2 778
Pression perméat (mbar)	44
Température condenseur (°C)	-10

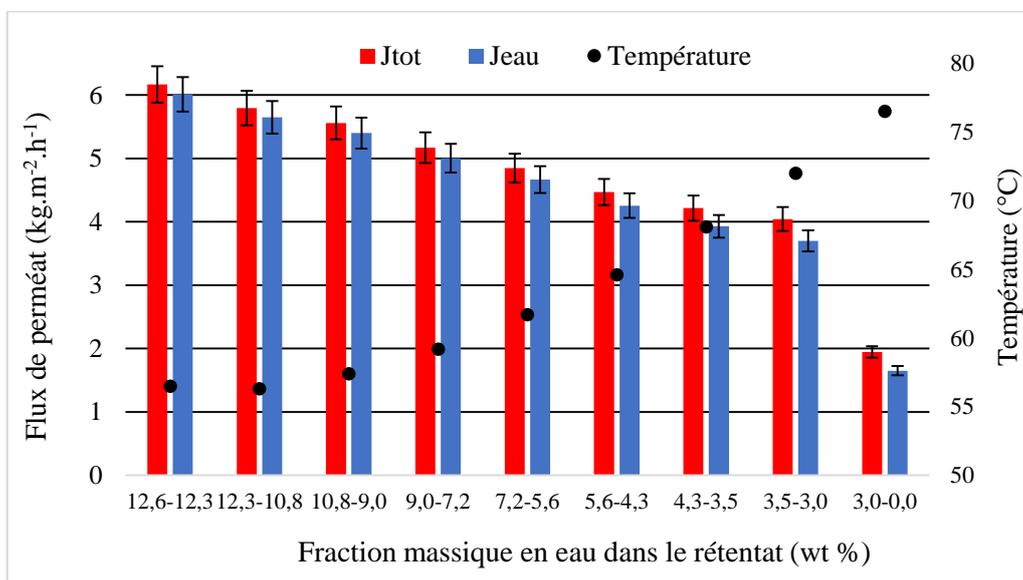


Figure III-25 : Evolution du flux total et d'eau en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat et de la température au cours de la déshydratation du butanol à travers le K07 (T = 55-80 °C)

Avec environ 1,9 kg d'eau initialement, les 13 kg de butanol (dont 205,4 g récupérés dans les perméats) sont entièrement déshydratés. La quantité de perméat récupérée par heure est estimée à 4,8 kg.h⁻¹ et demeure ainsi largement supérieure à l'objectif souhaité (2 kg.h⁻¹).

L'évolution du flux total est intimement liée à celle du flux d'eau. Il diminue lors de l'avancée de la perméation en raison de la chute de la teneur en eau. Cette décroissance est notamment significative en-dessous des 2 wt % en eau. Les flux de butanol sont alors très minoritaires et augmentent très légèrement entre 0,15 et 0,35 kg.h⁻¹.m⁻². Par comparaison avec le flux d'eau pur mesuré à 45 °C (4,15 kg.h⁻¹.m⁻²), les valeurs mesurées dans le cas présent demeurent supérieures en raison d'une part par la plus forte température opératoire et par la très faible perméation du butanol d'autre part. Comme constaté en laboratoire, le faible flux du butanol, du fait de sa taille moléculaire plus importante couplée à sa plus faible volatilité, favorise donc celui de l'eau ce qui engendre une déshydratation complète.

La grande performance de déshydratation est validée en analysant les valeurs du facteur de séparation au fil de la perméation et en fonction de la température (Figure III-26). Il peut être observé une évolution de 270 à 440 lorsque la teneur en eau baisse de 12 à 4 wt % environ et quand la température croît de 55 à 65 °C. A l'opposé, une nette décroissance jusqu'à 350 est visible quand la teneur tend vers 0 wt % et ce, malgré l'augmentation continue de la température. Ces fortes valeurs confirment que la membrane HybSi[®] standard 3 est très sélective à l'eau. L'évolution du facteur de séparation est principalement couplée à celle de la température de 55 à 75 °C. L'augmentation rapide de cette dernière améliore la sélectivité de la membrane qui, grâce à sa structure rigide limite le phénomène de gonflement. Il en résulte une chute importante de la fraction en eau lors de l'avancée de la déshydratation.

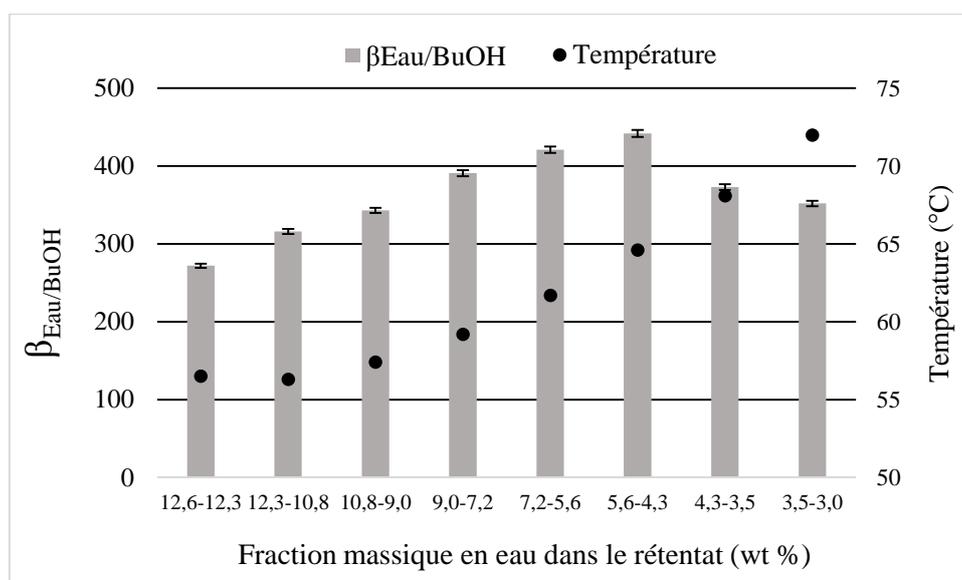


Figure III-26 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau et dans le rétentat et de la température au cours de la déshydratation du butanol à travers le K07

III.3.2. Essai sur K01

Le module K01 a été également expérimenté afin de comparer sa performance avec celle du K07 et de souligner les avantages et les inconvénients de ce dernier. Au préalable, un essai de perméation à l'eau pure a également été expérimenté à travers ce module à 40 °C, dans le but de vérifier la robustesse du pilote. Pour un débit d'alimentation fixé à 1 560 kg.h⁻¹ (Nombre de Reynolds = 13 674), un flux moyen de 3,29 kg.h⁻¹.m⁻² a été mesuré ce qui est concordant avec la valeur observée sur le K07 (3,17 kg.h⁻¹.m⁻² soit une erreur de 3,6 %). Pour la déshydratation complète, environ 2 kg de butanol ont été ajoutés en plus de la quantité restante calculée (vers 12,7 kg) issue de la déshydratation sur le K07. Les conditions opératoires sont données dans le Tableau III-14. Le régime d'écoulement est de nouveau turbulent et la température d'alimentation s'est rapidement stabilisée autour des 100 °C. La surface membranaire du K01 étant très inférieure à celle du K07 (0,15 m² contre 1 m²), la température atteint plus rapidement les 100 °C et le maintien de cette température s'avère plus facile. Travailler à forte température a permis en parallèle de valider la tenue de la membrane face à des conditions thermiques très élevées où aucune détérioration n'a été visible.

Tableau III-14 : Conditions opératoires pour la déshydratation du butanol sur le K01

K01	
Fraction massique en eau (wt %)	9,3
Masse d'eau (kg)	1,5
Masse de butanol (kg)	14,7
Température d'alimentation (°C)	93-100
Pression d'alimentation (bar)	0,92
Débit d'alimentation (kg.h ⁻¹) / Reynolds	1 184 / 3 542
Pression perméat (mbar)	32-35
Température condenseur (°C)	-10

La Figure III-27 illustre la variation des flux en fonction de la fraction en eau dans le rétentat. Des flux très importants ont été mesurés en travaillant à 100 °C soulignant l'effet bénéfique de la température. La quantité de perméat produite a été mesurée à 0,7 kg.h⁻¹. Comme pour le K07, la forte perméation de l'eau engendre une chute simultanée des deux flux (total et eau). Les flux de butanol restent de nouveau très minoritaires et demeurent constants autour des 0,16 kg.h⁻¹.m⁻² (écart type = 0,025 kg.h⁻¹.m⁻²). Cette observation révèle la tendance d'une sélectivité plus importante sur le K01 et sur la même membrane à forte température qui s'est confirmée en traçant l'évolution du facteur de séparation $\beta_{\text{eau/BuOH}}$ en fonction de la teneur en eau dans le rétentat (Figure III-28). Le facteur de séparation reste relativement constant entre

700 et 800 lorsque la teneur en eau décroît de 8,3 à 1,5 wt %, suivie d'une forte augmentation jusqu'à 1 290 quand cette même teneur tend vers 0 wt %. Cependant, malgré cette croissance significative et une perte d'énergie limitée par rapport au K07, la fraction en eau se stabilise vers 0,6 wt % et reflète ainsi une performance de purification limitée aux très faibles teneurs en eau. Ceci est sans doute dû au rapport masse d'eau à récupérer / surface qui est cinq fois plus grand dans le cas du K01.

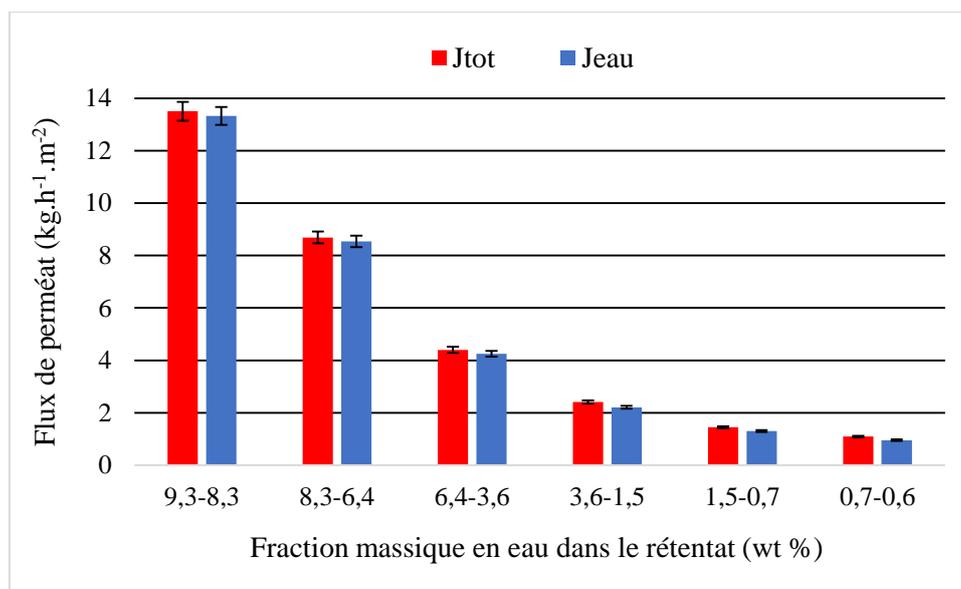


Figure III-27 : Evolution du flux total et d'eau en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers le K01 (T ~100 °C)

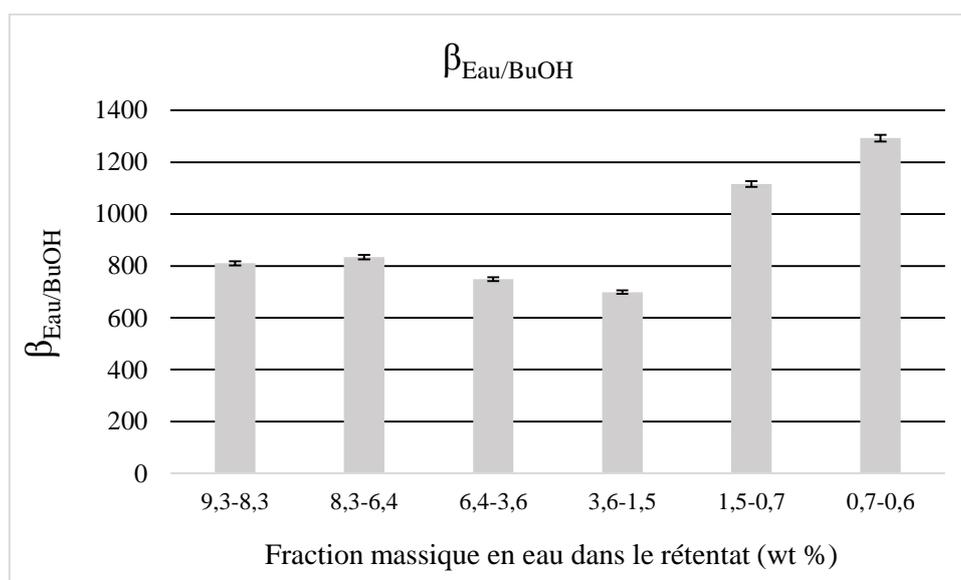


Figure III-28 : Evolution du facteur de séparation $\beta_{\text{Eau/BuOH}}$ en fonction de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation du butanol à travers le K01 (T ~100 °C)

III.3.3. Comparaison et analyse de la performance globale entre le K07 et le K01

Il a déjà été constaté que les flux moyens d'eau pure à travers le K07 et le K01 étaient similaires (respectivement égaux à 3,29 et 3,17 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$) pour une même température (40 °C). Dans ce paragraphe, il est question de vérifier si les performances de déshydratation du butanol entre les deux modules sont proportionnelles et cohérentes vis-à-vis du ratio surfacique.

Pour ce faire, la loi d'Arrhenius (équation I-14) a été appliquée. En effet, celle-ci peut être utilisée pour des mélanges binaires [74, 150] autorisant dès lors la comparaison de l'efficacité entre les deux modules à plusieurs températures mais pour une même teneur en eau.

Des flux expérimentaux ont été mesurés à travers le K01 lors d'une déshydratation antérieure avec recirculation du perméat. Ces essais se sont déroulés entre 80 et 100 °C ainsi que pour une teneur en eau moyenne de 7 wt %. Les valeurs des flux d'eau, respectivement de 6,6 et 10,5 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, ont été prises en compte dans la relation d'Arrhenius sur le K01. A partir de cette loi empirique le flux est calculé à 63 °C puis comparé avec le flux expérimental estimé à travers le K07 (Tableau III-15). Le choix de cette température se justifie car c'est la valeur pour laquelle la teneur en eau mesurée lors de la déshydratation sur le K07 est proche de 7 wt % (6,4 wt % précisément). La valeur ainsi obtenue est de 4,27 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (soit un débit de perméat de 0,66 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$) à travers le K01 tandis que le flux expérimental sur le K07 est de 4,66 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (5,08 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$). L'erreur entre les deux valeurs est inférieure à 10 % et peut s'expliquer par une teneur en eau pas forcément rigoureusement identique entre les expériences réalisées. L'équivalence des flux/débites obtenue pour une température stabilisée entre le K01 et le K07 et développée pour des binaires avec des teneurs en eau identiques, est cohérente avec le rapport des surfaces (= 7).

Tableau III-15 : Récapitulatif des données de comparaison entre le K01 et le K07 à travers la loi d'Arrhenius

	K01	K07
Flux d'eau corrélé selon Arrhénius à 63 °C et à 7 wt % en eau ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	4,27	-
Flux d'eau expérimental à 63 °C et à 6,4 wt % en eau ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	-	4,66
Production de perméat Q_p ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	0,66	5,08
Ratio Flux d'eau K07 / K01		1,1
Ratio Q_p K07 / K01		7,7

La surface membranaire du K07 autorise donc une production de perméat sept fois supérieure par rapport au K01 ce qui engendre une durée de purification plus rapide. Toutefois, comme constaté lors de l'essai sur le K07, cette forte production entraîne des pertes d'énergie plus grande et un plus long régime de chauffe qui se stabilise à la valeur de consigne (dans ce cas précis à 80 °C) qu'aux faibles teneurs en eau lorsque l'énergie de vaporisation devient moins importante. Ce problème avait été envisagé dès la conception du pilote mais les très grandes performances, supérieures aux attentes, ont rendu complexes la stabilisation d'une forte température initiale pour la déshydratation avec le K07. La forte demande énergétique n'a toutefois pas empêché de réaliser une déshydratation quasiment totale du butanol, dans un court délai, et en partant avec une température initiale modérément élevée (55 °C). A l'inverse, la plus faible production de perméat du K01, permet d'opérer et d'enclencher la déshydratation à de très fortes températures (100 °C) sans un temps de chauffe conséquent.

De plus, le fait de travailler à de plus fortes températures et de manière stable, engendre une meilleure sélectivité du K01, comme l'indique les plus grandes valeurs de facteur de séparation (Tableau III-16). Les grands flux produits sur le K07 ne sont également pas favorables à une très grande sélectivité vis-à-vis du compromis existant entre ces deux grandeurs, énoncé dans le chapitre I.II.1.3. Une diminution de la productivité facilite dès lors une élévation de la température couplée à celle de la sélectivité ce qui permet d'aboutir à une performance de déshydratation tout à fait satisfaisante mais cela nécessite en contrepartie une plus longue durée d'expérience (50 minutes avec le K07 contre 105 minutes avec le K01).

Tableau III-16 : Récapitulatif des principaux résultats obtenus sur le K01 et le K07

	Température (°C)	Fraction initiale en eau (wt %)	Fraction finale en eau (wt %)	$\beta_{\text{Eau/BuOH}}$ [Initiale – Maximale – Finale]
K07 S = 1 m ²	55-80	12,6	< 0,0	[272-442-352]
K01 S = 0,15 m ²	97-100	9,3	0,6	[810- 1 293*]

* valeur maximale et finale

Les performances ont été comparées dans le cas où la puissance du groupe chaud est sous-dimensionnée ce qui n'a pas permis de débiter les expériences à travers les deux modules à la même température. Une plus grande puissance du thermostat permettrait de s'affranchir de ce problème.

III.3.4. Comparaison des flux d'eau pure à l'échelle laboratoire et semi-industrielle

Une comparaison peut être établie entre les deux échelles sur les résultats de perméation à l'eau pure à travers les membranes HybSi[®] standards en BTESE. L'objectif est d'analyser les écarts de flux vis-à-vis de la taille des deux dispositifs et de surcroît de la variation importante des conditions opératoires en particulier la température. Les membranes utilisées en laboratoire, à savoir l'HybSi[®] standard 1 et 2, ont montré respectivement un flux d'eau de 1,01 et de 1,52 kg.h⁻¹.m⁻² à 30 °C tandis qu'un flux de 1,77 kg.h⁻¹.m⁻² a été mesuré à travers la membrane HybSi[®] standard 3 à cette même température sur le K07. Les valeurs de flux montrent alors des écarts relatifs jusqu'à 75 %. Toutefois, l'écart entre les flux ne s'agrandit pas avec l'augmentation de la température. En effet, à 45 °C, un flux égal à 2,63 kg.h⁻¹.m⁻² avait été relevé sur l'HybSi[®] standard 1 là où le K07 présentait une valeur de 4,15 kg.h⁻¹.m⁻² soit une différence relative de 63 %. De ce fait, plus la température croît plus l'écart entre le comportement des membranes sur deux pilotes différents augmente. Ce fait est davantage représenté dans le Tableau III-17 où les flux d'eau issus du même pilote (K07 et K01) sont très similaires avec un faible écart de 3 % pour une même température (40 °C).

Tableau III-17 : Données de flux d'eau pure à travers les membranes HybSi[®] BTESE utilisées à l'échelle laboratoire et semi-industrielle

Membrane HybSi [®] BTESE	Flux d'eau à 30 °C (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flux d'eau à 40 °C (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flux d'eau à 45 °C (kg.h ⁻¹ .m ⁻²)
Standard 1 (laboratoire)	1,01	-	2,63
Standard 2 (laboratoire)	1,52	-	-
Standard 3 (semi-industrielle ; K01)	-	3,29	-
Standard 3 (semi-industrielle ; K07)	1,77	3,17	4,15

De plus grands flux d'eau sont observés sur les deux modules semi-industriels pour une température similaire malgré le maintien d'une plus faible pression au perméat en laboratoire (< 5 mbar contre 20 mbar à l'échelle semi-industrielle). La valeur de celle-ci influe notamment sur la perméation de l'eau qui présente une pression de vapeur moins élevée que les composés organiques (Tableau II-1). En parallèle, la présence des échangeurs à deux têtes (cas du K07),

assurant une minimisation de la perte de température dans le module membranaire (de 0,5 °C), est favorable au maintien d'une grande perméation sans altération, là où le montage en laboratoire est soumis à une chute plus élevée de la température. De même, le plus grand débit d'alimentation imposé à l'entrée du K07 / K01 et l'utilisation d'une membrane légèrement différente (nombres de carbone dans le groupement silice, différents lots) tendent à augmenter davantage la divergence observée entre les flux aux deux échelles.

III.4. Essai de déshydratation du THF

L'objectif principal était d'évaluer le pilote sur sa capacité à pouvoir ou non abaisser une faible teneur en eau dans l'alimentation de 1 000 à 100 ppm, opération complexe et peu expérimentée en pervaporation sans d'autres procédés complémentaires. L'essai s'est opéré à travers le module K01 à 50 °C. Le choix de travailler sur ce module plutôt que sur le K07 s'expliquait par la potentielle dégradation des joints et/ou des membranes par le THF ce qui nécessiterait un remplacement des sept membranes. Une vidange du compartiment alimentation à l'air comprimé avec un débit de 8 kg.h⁻¹ a été opérée pendant 1 h afin d'éliminer les traces de butanol et d'eau. Le compartiment perméat était de son côté directement séché en activant la pompe à vide seule. Des tests de perméation à l'eau pure, opérés en amont et en aval de l'essai de déshydratation, ont permis de vérifier la stabilité de la membrane lors de son contact avec le THF sur la courte période d'essai. Il a été montré que la membrane HybSi[®] standard 3 n'avait subi aucune altération. En effet, les flux d'eau moyens mesurés étaient de 3,29 et de 3,35 kg.h⁻¹.m⁻² respectivement avant et après la déshydratation du THF. Le Tableau III-18 regroupe les conditions opératoires de l'essai.

Tableau III-18 : Conditions opératoires pour l'essai de déshydratation du THF sur le K01

K01	
Masse d'eau (kg) / Fraction massique (wt %)	0,0104 / 0,98
Masse THF (kg) / Fraction massique (wt %)	10,4675 / 99,02
Température d'alimentation (°C)	50
Débit d'alimentation (kg.h ⁻¹) / Reynolds	1 092 / 20 990
Pression perméat (mbar)	13-15
Température condenseur (°C)	-30

Pour des raisons de sécurité, il était nécessaire d'isoler l'alimentation lors de son remplissage et le condenseur lors de la récupération du perméat (nécessitant de casser le vide), par du diazote pur. En effet, la très basse température éclair du THF, établie à -15 °C rend dangereux son interaction avec l'air ambiant avec un risque d'inflammation. L'usage du diazote pur visait de ce fait à isoler le circuit et à limiter fortement le contact de l'air ambiant avec le

THF. Comme énoncé dans le chapitre II.III.2, un piège d'azote liquide a été installé en aval du condenseur pour récupérer totalement le perméat. Les prélèvements de l'alimentation / rétentat se sont déroulés en début et fin d'expérience. De même, le prélèvement et la pesée du perméat ont été opérés après l'arrêt du système. La plus faible viscosité dynamique du THF comparée à celle de l'eau et du butanol (Tableau II-1) engendre une nette augmentation du nombre de Reynolds ce qui pourrait réduire fortement, de surcroît, la présence de la polarisation de concentration.

Après 90 minutes de perméation, la masse de perméat récupérée dans le bac de récupération (condenseur) était de 70 g et celle dans le piège était de 77 g, soit un flux global de $0,63 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Mais les résultats d'analyse ont révélé une grande différence au niveau de la teneur en eau initiale. Théoriquement préparée à 1 000 ppm (0,1 wt %), la teneur en eau a été quantifiée à 9 788 ppm (0,98 wt %, Tableau III-19) soit 102,6 g dans l'alimentation initiale ce qui a ainsi empêché d'évaluer la performance du module pour réduire la teneur en eau à 100 ppm. Cette différence souligne davantage, l'utilité que pourrait apporter la présence de la sonde PIR, via l'estimation en temps réel des écarts entre les teneurs préparées et mesurées. C'est pourquoi, son positionnement au sein du pilote a été prévu. Le bilan de matière fait donc apparaître un surplus d'eau de 82 g à l'origine de la forte teneur initiale analysée. Cette quantité provient sans doute de la présence d'eau résiduaire dans le pilote ainsi qu'à la nature fortement hygroscopique du THF, principalement active pendant le remplissage et lors de la récupération des perméats. Néanmoins, la quantité générée par cette voie est supposée négligeable en raison de la courte durée de l'expérience. Cette hypothèse a été vérifiée à l'échelle laboratoire où une différence négligeable de la masse volumique a été observée en laissant le THF à l'air ambiant sous hotte pendant près d'une heure.

Tableau III-19 : Teneurs en eau analysées lors de la déshydratation du THF à 50 °C sur le K01

Temps (min)	Alimentation (ppm)	Condenseur (wt %)	Piège azote (wt %)
0	9 788	-	-
90	4 938	90,4	91,2

Un rinçage plus adapté, mettant en jeu des solvants hydrophiles comme l'éthanol, améliorerait l'élimination des traces d'eau antérieures et autoriserait en conséquence de débiter la déshydratation à 1 000 ppm d'eau. La teneur en eau dans le condenseur était de 90,4 wt % (63 g) et de 91,2 wt % dans le piège d'azote liquide (70,2 g). L'alimentation finale contient 4 938 ppm d'eau soit 51,5 g. Le module K01 a donc extrait 4 850 ppm d'eau en 90 min, avec une

très forte sélectivité ($\beta_{\text{eau/THF}} > 19\,000$). Une très faible perte en THF a également été estimée à savoir 0,78 % de la charge initiale malgré une forte perméation de l'eau. Ces résultats prometteurs pourraient ainsi être davantage optimisés par la réalisation d'un rinçage mieux adapté. Du fait de la « production » d'eau, il s'avère toutefois difficile d'estimer pour cet essai les valeurs réelles du flux d'eau et du facteur de séparation

Plusieurs auteurs ont travaillé sur la déshydratation du THF en laboratoire mais avec des teneurs initiales en eau bien supérieures aux teneurs préparées dans l'étude présente. Sommer et Melin [83] ont comparé la performance de déshydratation à 60 °C de quatre membranes minérales dont deux à base de zéolithe (type A et T) et deux à base de silice fabriquées par ECN et Pervatech. A 10 wt % en eau dans l'alimentation, les flux et les facteurs de séparation mesurés à travers les membranes en zéolithe oscillaient entre 1,3 et 1,8 kg.h⁻¹.m⁻² et entre 1 400 et 12 000 respectivement. De plus grands flux, compris entre 3,3 et 3,5 kg.h⁻¹.m⁻², ont été observés avec les membranes en silice et avec des facteurs de séparation variant de 210 à 8 400. Les membranes hybrides sont également prometteuses. Des membranes en chitosane avec un remplissage à 40 wt % de zéolithe ont été testées par Varghese et al. [158]. Pour une fraction initiale en eau de 5 wt % et à 30 °C, un flux global de 0,17 kg.h⁻¹.m⁻² a été mesuré couplé à un facteur de séparation de l'ordre de 2 140. De même, Vijaya Kumar Naidu et al. [159] ont relevé à 30 °C, un flux et un facteur de séparation respectifs de 0,183 kg.h⁻¹.m⁻² et de 1 516 à travers des membranes à base d'alginate de sodium remplies avec 10 wt % d'hydroxyéthylcellulose et pour une teneur initiale en eau de 10 wt %.

Les résultats obtenus avec le pilote semi-industriel sont plus concordants avec ceux observés à travers les membranes minérales à base de silice citées ci-dessus. En effet, en débutant la déshydratation à 10 wt % en eau avec le pilote, les flux seraient plus importants et plus en adéquation avec les flux mesurés sur les membranes en silice. De même, les facteurs de séparation mesurés à travers la membrane en silice fabriquée par Pervatech, sont plus représentatifs vis-à-vis des valeurs relevées sur le K01 ($\beta_{\text{eau/THF}} > 19\,000$). La comparaison globale est cohérente puisque le support de la membrane HybSi[®] standard 3 insérée dans le module du pilote, est également à base de silice.

III.5. Conclusion intermédiaire

Cette partie consistait à effectuer les premiers essais sur le pilote semi-industriel de pervaporation, conçu pour extraire 2 kg.h⁻¹ de perméat. Ceci afin de vérifier d'une part si le système fonctionnait normalement, c'est-à-dire sans problème d'étanchéité, et d'autre part, d'évaluer sa performance de déshydratation selon le type de module utilisé. Ainsi, deux

modules ont été testés, nommés K01 (0,15 m²) et K07 (1 m²), intégrant respectivement une membrane et sept membranes HybSi[®] standard 3 en série.

Des premiers essais de perméation à l'eau pure à plusieurs températures ont été initiés à travers le K07 dans le but de déterminer la capacité maximale de production du perméat et de confirmer de fait si l'objectif était atteint. Ce dernier a largement été franchi puisqu'un flux moyen d'eau de 4,15 kg.h⁻¹.m⁻² (soit un débit de perméat de 4,5 kg.h⁻¹), a été estimé à 45 °C. En parallèle, ces expériences n'ont révélé aucune fuite sur chaque compartiment du pilote.

Par la suite, des tests de déshydratation du butanol avec 10 wt % en eau initiale, ont été opérés à la fois sur le K07 et le K01. Ils ont mis en avant la grande efficacité des deux modules couplée à une faible perte en butanol. A travers le K07, une purification du butanol supérieure à 99,99 wt % a été constatée à une température moyenne de 65 °C, contre une purification jusqu'à 99,4 wt % avec le K01 à 100 °C. La plus grande surface du K07 a ainsi engendré une purification quasi-totale du butanol malgré une plus faible sélectivité et a nécessité en retour un fort apport d'énergie en raison de la grande production de perméat. Dans le cas présent, ceci a provoqué une chauffe de l'alimentation initiale limitée vers 55 °C avant la stabilisation à 80 °C. A contrario, la plus faible production de perméat observée sur le K01 a autorisé d'opérer la déshydratation à de plus fortes températures ce qui a favorisé la sélectivité. Ce constat lié aux grandes productions du pilote suppose que l'utilisation d'un groupe chaud plus puissant permettrait de s'affranchir de la limitation de chauffe afin d'optimiser la performance du K07. Il souligne également le fait que lors de la conception et du dimensionnement d'un pilote de pervaporation, le choix du débit d'alimentation et de la surface membranaire repose principalement sur l'optimisation du compromis entre la productivité et la sélectivité.

La comparaison des performances entre les deux modules a montré que la perméation à l'eau pure était similaire pour une température donnée où, à titre d'exemple, un flux d'eau égal à 3,29 et à 3,17 kg.h⁻¹.m⁻² a été mesuré respectivement sur le K07 et le K01 à 40 °C. De la même manière, l'efficacité des deux modules a été comparée pour la déshydratation du butanol à travers la loi d'Arrhenius pour des teneurs en eau identiques. Les résultats se sont révélés être proportionnels avec le ratio surfacique K07 / K01.

Les performances de perméation à l'eau pure ont également été comparées à l'échelle laboratoire (à travers les membranes HybSi[®] standards 1 et 2) et semi-industrielle. Les résultats ont montré que les flux à travers le K01 / K07 étaient de 75 et 63 % plus élevés à 30 et 45 °C par rapport aux flux mesurés en laboratoire. Ce constat met en avant la perte énergétique plus importante dans le dispositif mis en place à l'échelle laboratoire aboutissant à une plus faible

perméation. A l'opposé, la présence des échangeurs à deux têtes au sein du K07 a fortement limité cette perte n'altérant pas ou peu la perméation, ainsi que la différence entre les deux modules semi-industriels.

En dernier lieu, la déshydratation du THF à 50 °C sur le K01 a montré une chute de la teneur en eau de 9 788 à 4 939 ppm en 90 minutes, avec une perte en THF très faible malgré des flux d'eau importants. Toutefois, la présence d'eau résiduaire antérieure liée à un rinçage peu adapté n'a pas permis de commencer la déshydratation avec la teneur initiale en eau souhaitée (1 000 ppm) et de viser ainsi une réduction jusqu'à 100 ppm. De fait, il apparaît nécessaire de réévaluer le protocole de rinçage du pilote, en utilisant à titre d'exemple, un solvant hydrophile adéquat.

Dans tous les cas étudiés, l'intégration du dispositif PIR en ligne dans le montage semi-industriel lors des futurs essais permettra de mesurer précisément l'évolution de la teneur en eau, même dans de très faibles proportions et, de faciliter davantage les manipulations sur le pilote.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les émissions des composés organiques volatils sont des sources de pollution environnementale, principalement au niveau atmosphérique, et peuvent être à l'origine de l'apparition de maladies chroniques voire de cancers chez l'être humain. Une grande majorité d'entre eux sont utilisés en tant que solvants dans les secteurs industriels de la raffinerie lourde, pharmaceutiques ou encore de l'agro-alimentaire. Dès lors et en accord avec les normes environnementales, l'utilisation de procédés régénératifs, comme la pervaporation, permet en outre de limiter leurs rejets ou leur stockage et de les revaloriser dans un autre procédé.

Le cadre de recherche de la thèse était axé sur un triptyque lié au développement et à la performance du procédé de pervaporation pour la purification et la régénération de solvants organiques pharmaceutiques à partir d'un milieu liquide, et ce, à la fois à l'échelle laboratoire et semi-industrielle. Ces travaux ont été portés en collaboration industrielle avec Sanofi et Céramiques Techniques Industrielles. La principale problématique abordée dans l'état de l'art est le potentiel de la pervaporation exploité partiellement à ce jour, particulièrement à l'échelle industrielle, du fait de l'émergence tardive et progressive de nouvelles membranes au niveau de leur structure / nature, du fossé existant entre les très bons résultats à l'échelle laboratoire et les réalisations industrielles.

Le premier travail expérimental, conduit en laboratoire, portait sur l'étude de membranes hybrides industrielles et sur la compréhension du transfert de matière. Plusieurs membranes hydrophiles brevetées sous le terme « HybSi[®] », à base de silice amorphe et présentant une couche active en BTESE (HybSi[®] Standard 1et 2) ou en BTESM avec une insertion de zirconium (J05), ont été ainsi choisies pour ces études portant sur la purification. Des essais de flux aux composés purs (eau, éthanol, acétone, DCM et MEC) à plusieurs températures (30 et 45 °C) ont été menés dans un premier temps, suivis par la suite, par des expériences de déshydratation / purification à 50 °C de l'acétone et de la MEC (90 wt %), à partir de mélanges hydro-organiques binaires puis multi-composés contenant comme composés minoritaires organiques (2 wt %) du méthanol, et/ou du DCM et/ou du toluène. Les résultats de flux et de perméance aux solvants purs ont montré que l'eau était le composé montrant le plus d'affinités pour les trois membranes testées. Il a été révélé en parallèle que la pression partielle

tout comme les propriétés physico-chimiques intrinsèques des composés telles que le coefficient de partage octanol / eau (Log Kow), l'indice de polarité et le diamètre cinétique, jouaient un rôle prépondérant dans la perméation. De la même manière, une modification de la couche active (BTESE ou BTESM + Zr) au sein de la structure membranaire engendrait des flux différents pour un même solvant. Les essais de déshydratation à partir de mélanges binaires, ont mis en avant plusieurs résultats. Dans un premier temps et comme attendu, il a été constaté que l'augmentation de la température provoquait un effet bénéfique à la fois sur le flux et la sélectivité. La croissance de la sélectivité avec la température a été rendue possible grâce au non gonflement des membranes HybSi[®] en raison de leur structure rigide ce qui constitue le principal avantage de ces membranes vis-à-vis d'autres membranes hydrophiles classiques (chitosane, PVA) qui sont quant à elles, fortement altérées par le phénomène. Le calcul des perméances dans le cas de la déshydratation de l'acétone et de l'éthanol a montré une chute de la pression partielle de l'eau et du solvant aboutissant à des flux moins élevés que ceux observés pour les mélanges purs. Les membranes HybSi[®] ont cependant montré de plus grandes perméances à l'eau par rapport aux membranes organiques (PVA/PAN) ou hybrides (à base de chitosane ou d'alginate de sodium) planes couramment commercialisées pour la déshydratation. Cette grande efficacité a été justifiée par la structure hybride et par la configuration tubulaire. Il a été confirmé d'autre part que l'efficacité de déshydratation des alcools (éthanol, butanol) était tributaire de la différence de taille moléculaire et/ou de polarité entre l'eau et le solvant. Plus précisément, la perméation de l'eau est favorisée lorsque l'alcool est moins polaire et/ou de plus grande taille moléculaire, comme ceci fut observé pour la déshydratation du butanol. Les expériences de purification ont permis d'observer que la qualité de la séparation était altérée en présence de composés minoritaires très hydrophobes à cause de leur faible affinité avec la membrane d'une part, et par la possible influence de l'effet de couplage, d'autre part, qui pourrait modifier l'ordre des flux. Ainsi, le rendement de purification de l'acétone (> 99 %) était élevé en présence de composés minoritaires hydrophiles comme le méthanol mais diminuait jusqu'à 97 % en présence de DCM, composé apolaire et hydrophobe. Pareillement, la MEC a seulement été purifiée jusqu'à 94,8 wt % à cause de l'ajout dans le mélange de toluène en plus de celui de DCM.

Ces résultats se sont donc révélés précieux pour une meilleure analyse du transfert de matière en pervaporation et pour un retour d'expérience en lien avec les matériaux membranaires et la performance de ces derniers vis-à-vis de la température et/ou du type et de la composition/concentration organique initiale.

Le second aspect de la thèse était centré sur le développement et l'essai d'une technique d'analyse non destructive pour le pilotage en ligne de la pervaporation. En l'occurrence, un dispositif de spectroscopie proche-infrarouge (PIR), constitué par un spectromètre à transformée de Fourier, d'un logiciel d'acquisition et d'une sonde optique calibrée pour la gamme de teneur en eau étudiée et insérée directement dans l'alimentation, a été testé à l'échelle laboratoire pour la déshydratation de l'acétone à plusieurs températures. L'intérêt principal était d'observer les avantages que pouvaient apporter l'appareillage PIR sur la conduite de la pervaporation par rapport à d'autres techniques en ligne testées antérieurement dans la littérature comme le couplage chromatographie gazeuse - spectrométrie de masse (GC-MS). Sur ces critères, la présence du système PIR a simplifié la quantification grâce à un suivi minute par minute de la fraction massique en eau dans le rétentat au cours de la déshydratation et sans nécessité de prélèvements. Ceci a permis d'aboutir de fait à un gain de temps important mais également à des manipulations plus sécurisées. La précision du dispositif PIR s'est révélée performante pour chaque température testée, et restait identique même pour de très faibles teneurs en eau ($< 0,5$ wt %), le tout, sans la présence de bruit de fond. De plus, une reproductibilité tout à fait correcte a été relevée à 30 °C. La fiabilité de l'appareillage a été en dernier lieu confirmée en comparant ses données sur les fractions en eau avec celles mesurées par densimétrie haute précision où des écarts égaux à $\pm 0,052$ wt % et à $\pm 0,072$ wt % ont été calculés respectivement à 20 et 30 °C. Ces études ont validé la grande précision et l'adaptation du PIR pour piloter en ligne le procédé de pervaporation qui pourrait ainsi profiter de ce couplage pour émerger davantage dans l'industrie. Le développement de cette technique devrait en effet permettre l'obtention de relations phénoménologiques fiables à travers le suivi de la vitesse de déshydratation et pouvant être intégrées dans des travaux de modélisation.

Le 3^{ème} et dernier axe d'étude de la thèse était focalisé sur la conception d'un pilote semi-industriel de pervaporation, suivie par les premiers tests de déshydratation de solvants que sont le butanol et le THF. L'élaboration de ce pilote mobile, assurée par CTI et discutée régulièrement lors d'échanges internes, visait à respecter plusieurs critères, en l'occurrence : (i) limitation des pertes énergétiques, (ii) possibilité de travailler en mode liquide (configuration de la pervaporation) ou en mode vapeur (configuration de la perméation de vapeur), (iii) capacité de production du perméat fixée à $2 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Afin de garantir ces conditions, un module pouvant contenir jusqu'à sept membranes HybSi[®] tubulaires en série (K07 ; HybSi[®] standard 3) a été mis en place, et dans lequel, des échangeurs à deux têtes étaient intégrés. Un tel équipement jamais élaboré auparavant à l'échelle Européenne, permet d'une part d'avoir une

grande surface membranaire (1 m^2) assurant de fait une perméation bien plus forte qu'à l'échelle laboratoire, et d'autre part de réduire la chute de température entre l'alimentation et le rétentat. Pour ce dernier cas, il a ainsi été montré que la présence des échangeurs maintenait une différence de température de $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ tandis qu'un écart de plus de $3 \text{ }^\circ\text{C}$ a été observé sans l'activation des échangeurs.

Les premiers réglages consistaient à vérifier le bon fonctionnement du pilote en termes d'étanchéité et de suivi des paramètres opératoires via les interfaces. Des essais préliminaires à l'eau pure ont en parallèle permis d'estimer le débit maximal de perméat produit du pilote à $4,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, valeur demeurant supérieure à l'objectif souhaité.

Des essais de déshydratation du butanol (90 wt %) à fortes températures ont été par la suite réalisés sur le K07 mais également sur une seule membrane intégrée (module K01 ; $S = 0,15 \text{ m}^2$) afin de voir si leurs performances respectives étaient proportionnelles et cohérentes vis-à-vis du ratio surfacique. De grandes performances de déshydratation ont été observées avec une teneur finale en butanol supérieure à 99,99 wt % et à 99,4 wt % respectivement sur le K07 entre 60 et $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et sur le K01 à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. De plus, dans les deux cas, de très faibles pertes en butanol ont été trouvées. Il a ainsi été mis en évidence une productivité plus importante quand la surface membranaire augmentait. Cependant, une grande productivité nécessite une forte demande énergétique. Une limite de chauffe vers $60 \text{ }^\circ\text{C}$ au niveau de l'alimentation a en conséquence été visible avec le K07 à cause de la forte perméation couplée à la puissance modeste du groupe chaud. En parallèle, des facteurs de séparation ont été relevés entre 270 et 440. Ce problème n'a pas été rencontré sur le K01 où la plus faible productivité a nécessité une consommation énergétique moins élevée ce qui a autorisé de travailler sur de plus fortes températures initiales ($100 \text{ }^\circ\text{C}$). De plus grands facteurs de séparation compris entre 810 et 1 290 ont ainsi été observés. Il a également été possible de valider la tenue de la membrane sur le court terme face à des conditions thermiques élevées et à des solvants différents. L'utilisation d'un groupe chaud plus puissant permettrait en outre d'optimiser l'usage et la performance du K07. De manière globale, ces essais ont permis d'avoir un retour d'expérience lié à la conception du pilote et vis-à-vis du compromis entre le flux et la sélectivité.

Par la suite, la performance des deux modules a été comparée à une même température. Des flux similaires ont ainsi été relevés dans le cas de la perméation à l'eau pure à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, avec des valeurs moyennes de $3,29$ et $3,17 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ respectivement sur le K07 et le K01. En parallèle, la comparaison de l'efficacité de déshydratation du butanol des deux modules a été effectuée en ramenant leurs valeurs de flux à une même température via la loi d'Arrhenius et pour une teneur en eau identique. Dans le cadre de cette étape de déshydratation, il a été trouvé

une erreur inférieure à 10 % entre le flux d'eau corrélé sur le K01 et celui expérimental mesuré sur le K07, ainsi qu'une production de perméat (débit) 7,7 fois supérieure sur le K07. Ces valeurs sont dès lors cohérentes et proportionnelles avec le ratio surfacique (= 7). Par la même occasion, la comparaison des flux d'eau pure mesurés à l'échelle laboratoire et semi-industrielle a permis de montrer l'avantage apporté par les échangeurs à deux têtes intégrés dans le K07 qui ont permis de réduire fortement la perte de température au contraire du dispositif en laboratoire. De plus grands flux d'eau ont en effet été observés sur le K07 avec une augmentation de près de 75 et 63 % respectivement à 30 et 45 °C. Il a donc été constaté par extrapolation que l'écart de comportement entre le dispositif laboratoire et semi-industriel tend à s'accroître lorsque la température augmente.

Dans un dernier temps, la limite de performance du pilote sur le K01 a été évaluée via la déshydratation du THF à faible concentration initiale en eau. Les analyses ont montré une décroissance de la teneur eau dans le rétentat de 9 788 à 4 939 ppm mais ces résultats demeurent en-deçà des valeurs fixées initialement, à savoir une réduction de 1 000 à 100 ppm. Un tel écart entre les fractions initiales a été expliqué par la présence d'eau résiduaire mettant dès lors en cause l'efficacité de la combinaison eau pure + air comprimé lors du rinçage du pilote en amont. Un protocole de nettoyage optimisé conduirait à une élimination plus performante des traces d'eau antérieures et autoriserait en outre de débiter la déshydratation à 1 000 ppm d'eau.

Ces travaux de thèse constituent un prélude sur l'avancée de la pervaporation à l'échelle semi-industrielle, et ouvrent une perspective majeure, à savoir celle d'implanter le pilote de pervaporation sur un site réel dans des applications de déshydratation voire d'extraction de composés minoritaires organiques. Le tout, en utilisant la spectroscopie PIR comme technique d'analyse en ligne, cette dernière ayant déjà été couplée avec succès avec la distillation à l'échelle semi-industrielle. Il serait de plus intéressant d'évaluer l'adaptabilité et la précision du PIR pour le suivi de la purification à partir de mélanges multi-composés. En effet, les mélanges utilisés dans l'industrie engendrent souvent des réactions chimiques et la calibration à la fois sur le solvant et le soluté permettrait d'appréhender la teneur d'un 3^{ème} composé à condition que les spectres n'interfèrent pas. Les prochains travaux viseront à poursuivre la déshydratation du THF avec l'objectif de réduction de la fraction en eau de 1 000 à 100 ppm, opération délicate et peu expérimentée en pervaporation. Le perfectionnement du pilote acquis, il sera question de le coupler avec ou non des colonnes de distillation industrielles en vue du processus de régénération ce qui permettra la formation de personnels pour la conduite du procédé. Ces études seront effectives dès 2019.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Van der Bruggen, P. Luis, Pervaporation, in: Progress in Filtration and Separation, Elsevier, Leuven, Belgium, 2015: pp. 101–154.
- [2] France, Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Les composés organiques volatils: réduction des émissions de COV dans l'industrie, Dunod, Paris, 2013.
- [3] P. LE CLOIREC, COV (composés organiques volatils), Techniques de l'Ingénieur, base documentaire : TIB600. (2004).
- [4] ADEME, Les composés organiques volatils. Réduction des émissions de COV dans l'industrie, (2013).
- [5] CITEPA, Répartition sectorielle des émissions de COV non méthaniques en France (kt/an), mise à jour en avril 2017, 2017.
- [6] E. Cetin, M. Odabasi, R. Seyfioglu, Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery, *Sci. Total Environ.* 312 (2003) 103–112.
- [7] M.J. Salar-García, V.M. Ortiz-Martínez, F.J. Hernández-Fernández, A.P. de los Ríos, J. Quesada-Medina, Ionic liquid technology to recover volatile organic compounds (VOCs), *J. Hazard. Mater.* 321 (2017) 484–499.
- [8] M. Mousel, Réglementation Grand Ducale Relative A la Reduction des Emissions des Composés Organiques Volatils et Les Exigences en Matière d'Etablissements Classés., (2003).
- [9] INRS ED 4220, Les solvants organiques, (2009).
- [10] CORDIS Archive:TDSP: SAT: Résoudre les problèmes liés aux solvants, (n.d.).
<http://cordis.europa.eu/tdsp/fr/sat/03.htm>
- [11] N. SOLTYS, Procédés de traitement des COV ou composés organiques volatils, *Techniques de l'Ingénieur*, J. 3 (1998) 928.
- [12] B. ANDRIOLETTI, Solvants verts, *Techniques de l'Ingénieur*, Base documentaire : TIB492DUO. (2016).
- [13] A. Figoli, S. Santoro, F. Galiano, A. Basile, 2 - Pervaporation membranes: preparation, characterization, and application, in: Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane. Distillation, Woodhead Publishing, Oxford, England, 2015: pp. 19–63.
- [14] Solvent Market Size, Share, Trends, News | Global Industry Report 2020, (2015).
<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/solvent-market>.
- [15] C. FERROUD, A. GUY, Solvants moléculaires organiques Données en solution et valeurs de risque, *Techniques de l'Ingénieur*, Base documentaire : TIB337DUO. (2007).
- [16] Web' Air, Traitement des Composés Organiques Volatils, (n.d.). /fr/traitement-des-composes-organiques-volatils.
- [17] C. GUILLARD, B. KARTHEUSER, S. LACOMBE, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants, *Techniques de l'Ingénieur*, Base documentaire : TIB325DUO. (2011).
- [18] W. Ji, S.K. Sikdar, S.-T. Hwang, Modeling of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water, *J. Membr. Sci.* 93 (1994) 1–19.
- [19] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes, *J. Membr. Sci.* 474 (2015) 11–19.
- [20] M. ROUSTAN, Absorption en traitement d'air, *Techniques de l'Ingénieur*, Base documentaire : TIB600. (2004).

- [21] O. BOUTIN, J.-H. FERRASSE, S. LEFEVRE, Procédés d'oxydation en voie humide, Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire : TIB495DUO. (2011).
- [22] G. COTE, Extraction liquide-liquide Présentation générale, Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire : TIB332DUO. (1998).
- [23] G. COTE, Extraction liquide-liquide Définition du procédé – Réactifs industriels, Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire : TIB332DUO. (2016).
- [24] D. Roizard, E. Favre, Trends in design and preparation of polymeric membranes for pervaporation, in: *Advanced Materials for Membrane Preparation*, Bentham Science Publishers, Bussum, Netherlands, 2012: pp. 163–204.
- [25] J.-C. CICLE, Distillation. Absorption Étude pratique, Techniques de l'Ingénieur, Base documentaire : TIB324DUO. (2001).
- [26] G. Rebollar-Perez, Etudes de la perméation de vapeur pour le traitement d'effluents pétroliers contenant des COV, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III, 2010.
- [27] J.S. Cha, V. Malik, D. Bhaumik, R. Li, K.K. Sirkar, Removal of VOCs from waste gas streams by permeation in a hollow fiber permeator, *J. Membr. Sci.* 128 (1997) 195–211.
- [28] R. CLÉMENT, A. JONQUIÈRES, P. LOCHON, Etat de L'art sur la pervaporation et sur la perméation de vapeur, ADEME, 2000.
- [29] K. Peinemann, J. Stegger, New membranes and processes for the separation of gases and vapors, *Chem.-Ing.-Tech.* 8 (2003) 1159–60.
- [30] L.-M. SUN, J.-Y. THONNELIER, Perméation gazeuse, Techniques de l'Ingénieur, base documentaire : TIB331DUO. (2004).
- [31] R. Klaassen, P.H.M. Feron, A.E. Jansen, Membrane Contactors in Industrial Applications, *Chem. Eng. Res. Des.* 83 (2005) 234–246.
- [32] M.H. Abdellah, L. Pérez-Manriquez, T. Puspasari, C. Scholes, S. Kentish, K.-V. Peinemann, A catechin/cellulose composite membrane for organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 567 (2018) 139–145.
- [33] P. Izák, K. Friess, V. Hynek, W. Ruth, Z. Fei, J.P. Dyson, U. Kragl, Separation properties of supported ionic liquid–polydimethylsiloxane membrane in pervaporation process, *Desalination.* 241 (2009) 182–187.
- [34] L.J. Lozano, C. Godínez, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández-Fernández, S. Sánchez-Segado, F.J. Alguacil, Recent advances in supported ionic liquid membrane technology, *J. Membr. Sci.* 376 (2011) 1–14.
- [35] R.D. Noble, D.L. Gin, Perspective on ionic liquids and ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 369 (2011) 1–4.
- [36] D. ROIZARD, E. FAVRE, Conception et étude de contacteurs gaz/liquide à peau dense pour le captage du dioxyde de carbone Une étape importante pour l'intensification du captage en postcombustion, *Tech. Ing. Chim. Verte Nouv. Gest. Déchets.* Base documentaire : TIB495DUO. (2012).
- [37] S. Modelski, A. Kołtuniewicz, A. Witek-Krowiak, Kinetics of VOC absorption using capillary membrane contactor, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1016–1023.
- [38] C.A. Scholes, D. deMontigny, S.E. Kentish, G.W. Stevens, Regenerating Membrane Contactors for Solvent Absorption, *Energy Procedia.* 114 (2017) 642–649.
- [39] P. Cserjési, N. Nemestóthy, K. Bélafi-Bakó, Gas separation properties of supported liquid membranes prepared with unconventional ionic liquids, *J. Membr. Sci.* 349 (2010) 6–11.
- [40] X. Yan, S. Anguille, J. Seguin, M. Bendahan, P. Moulin, Membrane SF: Hybrid membrane process to remove emerging pollutants, *Euromembrane 2018*, 9-13 July, Valence, Spain, (n.d.).
- [41] F.M. Sukma, P.Z. Çulfaz-Emecen, Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 545 (2018) 329–336.
- [42] Y. Zhang, M. Zhong, B. Luo, J. Li, Q. Yuan, X.J. Yang, The performance of integrally skinned polyetherimide asymmetric nanofiltration membranes with organic solvents, *J. Membr. Sci.* 544 (2017) 119–125.

- [43] A. Babalou, N. Rafia, K. Ghasemzadeh, 3 - Integrated systems involving pervaporation and applications, in: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Woodhead Publishing, Oxford, 2015: pp. 65–86.
- [44] J. Geldermann, M. Treitz, H. Schollenberger, O. Rentz, Evaluation of VOC recovery strategies, *Spectr.* 28 (2006) 3–20.
- [45] R. CLÉMENT, A. JONQUIÈRES, *Pervaporation, Techniques de l'Ingénieur, base documentaire : TIB331DUO.* (2001).
- [46] J. Crespo, C. Brazinha, 1 - Fundamentals of pervaporation, in: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Woodhead Publishing, Oxford, England, 2015: pp. 3–15.
- [47] P.A. Kober, *Pervaporation, perstillation and percrystallization*, *J. Am. Chem. Soc.* 39 (1917) 944–948.
- [48] L. Farber, *Applications of pervaporation*, *Science.* 82 (1935).
- [49] R. Binning, F. James, *Permeation. A new commercial separation tool*, *Pet. Refin.* 39 (1958).
- [50] R. Binning, R. Lee, J. Jennings, *Separation of liquid mixtures by permeation*, *Ind. Eng. Chem.* 53 (1961) 45–50.
- [51] M. Peng, L.M. Vane, S.X. Liu, *Recent advances in VOCs removal from water by pervaporation*, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 69–90.
- [52] A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, B. Chrétien, *Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries*, *J. Membr. Sci.* 206 (2002) 87–117.
- [53] F. Heymes, E. Carretier, J.-L. Fanlo, P. Moulin, *Traitement de COV par un couplage absorption-pervaporation*, *Eau Ind. Nuis.* (2008) 63–70.
- [54] B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, M. Ramakrishna, *Separation of organic–organic mixtures by pervaporation—a review*, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 1–21.
- [55] P.D. Chapman, T. Oliveira, A.G. Livingston, K. Li, *Membranes for the dehydration of solvents by pervaporation*, *J. Membr. Sci.* 318 (2008) 5–37.
- [56] M.T. Ashraf, J.E. Schmidt, J. Kujawa, W. Kujawski, H.A. Arafat, *One-dimensional modeling of pervaporation systems using a semi-empirical flux model*, *Sep. Purif. Technol.* 174 (2017) 502–512.
- [57] S. Álvarez, F.A. Riera, R. Álvarez, J. Coca, F.P. Cuperus, S. Th Bouwer, G. Boswinkel, R.W. van Gemert, J.W. Veldsink, L. Giorno, L. Donato, S. Todisco, E. Drioli, J. Olsson, G. Trägårdh, S.N. Gaeta, L. Panyor, *A new integrated membrane process for producing clarified apple juice and apple juice aroma concentrate*, *J. Food Eng.* 46 (2000) 109–125.
- [58] A. Aroujalian, A. Raisi, *Recovery of volatile aroma components from orange juice by pervaporation*, *J. Membr. Sci.* 303 (2007) 154–161.
- [59] A. Cassano, A. Figoli, A. Tagarelli, G. Sindona, E. Drioli, *Integrated membrane process for the production of highly nutritional kiwifruit juice*, *Desalination.* 189 (2006) 21–30.
- [60] S. q. Zhang, T. Matsuura, *Recovery and Concentration of Flavor Compounds in Apple Essence by Pervaporation*, *J. Food Process Eng.* 14 (1991) 291–296.
- [61] J. Hao, K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, *The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures*, *J. Membr. Sci.* 132 (1997) 97–108.
- [62] A.V. Klinov, R.R. Akberov, A.R. Fazlyev, M.I. Farakhov, *Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi*, *J. Membr. Sci.* 524 (2017) 321–333.
- [63] C. Serval, *Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation*, Université de Lorraine, 2014.
- [64] C. Vallières, E. Favre, *Vacuum versus sweeping gas operation for binary mixtures separation by dense membrane processes*, *J. Membr. Sci.* 244 (2004) 17–23.
- [65] L.Y. Jiang, Y. Wang, T.-S. Chung, X.Y. Qiao, J.-Y. Lai, *Polyimides membranes for pervaporation and biofuels separation*, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 1135–1160.

- [66] O. Trifunovic, G. Trägårdh, The influence of permeant properties on the sorption step in hydrophobic pervaporation, *J. Membr. Sci.* 216 (2003) 207–216.
- [67] A. Rozicka, J. Niemistö, R.L. Keiski, W. Kujawski, Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures, *J. Membr. Sci.* 453 (2014) 108–118.
- [68] V. García, E. Pongrácz, E. Muurinen, R.L. Keiski, Recovery of n-butanol from salt containing solutions by pervaporation, *Desalination*. 241 (2009) 201–211.
- [69] R. Thiyagarajan, S. Ravi, P.K. Bhattacharya, Pervaporation of methyl–ethyl ketone and water mixture: Determination of concentration profile, *Desalination*. 277 (2011) 178–186.
- [70] C.C. Pereira, J.R.M. Rufino, A.C. Habert, R. Nobrega, L.M.C. Cabral, C.P. Borges, Aroma compounds recovery of tropical fruit juice by pervaporation: membrane material selection and process evaluation, *J. Food Eng.* 66 (2005) 77–87.
- [71] Y.K. Ong, G.M. Shi, N.L. Le, Y.P. Tang, J. Zuo, S.P. Nunes, T.-S. Chung, Recent membrane development for pervaporation processes, *Prog. Polym. Sci.* 57 (2016) 1–31.
- [72] D. Roizard, F. Lapique, E. Favre, C. Roizard, Potentials of pervaporation to assist VOCs' recovery by liquid absorption, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 1927–1935.
- [73] J.-C. REMIGY, S. DESCLAUX, Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules, *Techniques de l'Ingénieur*, base documentaire : TIB610DUO. (2007).
- [74] K. Koch, A. Górak, Pervaporation of binary and ternary mixtures of acetone, isopropyl alcohol and water using polymeric membranes: Experimental characterisation and modelling, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 95–114.
- [75] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 43–54.
- [76] Z. Han, C. Cheng, L. Zhang, C. Luo, C. Nie, J. Deng, T. Xiang, C. Zhao, Toward robust pH-responsive and anti-fouling composite membranes via one-pot in-situ cross-linked copolymerization, *Desalination*. 349 (2014) 80–93.
- [77] J.S. Vrentas, J.L. Duda, Diffusion in polymer–solvent systems. II. A predictive theory for the dependence of diffusion coefficients on temperature, concentration, and molecular weight, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* 15 (1977) 417–439.
- [78] J.S. Vrentas, J.L. Duda, W.J. Huang, Regions of Fickian diffusion in polymer-solvent systems, *Macromolecules*. 19 (1986) 1718–1724.
- [79] V. García, E. Pongrácz, E. Muurinen, R.L. Keiski, Pervaporation of dichloromethane from multicomponent aqueous systems containing n-butanol and sodium chloride, *J. Membr. Sci.* 326 (2009) 92–102.
- [80] O. Kedem, The role of coupling in pervaporation, *J. Membr. Sci.* 47 (1989) 277–284.
- [81] F. Lipnizki, S. Hausmanns, Hydrophobic Pervaporation of Binary and Ternary Solutions: Evaluation of Fluxes, Selectivities, and Coupling Effects, *Sep. Sci. Technol.* 39 (2005) 2235–2259.
- [82] A. Mata, A.J. Fleischman, S. Roy, Characterization of Polydimethylsiloxane (PDMS) Properties for Biomedical Micro/Nanosystems, *Biomed. Microdevices*. 7 (2005) 281–293.
- [83] S. Sommer, T. Melin, Performance evaluation of microporous inorganic membranes in the dehydration of industrial solvents, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44 (2005) 1138–1156.
- [84] E.J. Kappert, A. Nijmeijer, N.E. Benes, Expedient calcination of inorganic membranes by an instant temperature increment, *Microporous Mesoporous Mater.* 151 (2012) 211–215.
- [85] F.D.M. Daud, N.A.Z. Kahlib, M.H.M. Rafi, M. Mel, A.Z.A. Azhar, N.A. Hassan, A.L.N. Hairin, Effect of Calcination Temperature on the Silica Ceramic Membrane Synthesized via Sol-gel Dip-Coating Method, *Int. J. Curr. Res. Sci. Eng. Technol.* 1 (2018) 63.
- [86] T.-S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* 32 (2007) 483–507.
- [87] X. Cheng, F. Pan, M. Wang, W. Li, Y. Song, G. Liu, H. Yang, B. Gao, H. Wu, Z. Jiang, Hybrid membranes for pervaporation separations, *J. Membr. Sci.* 541 (2017) 329–346.

- [88] P. Shao, R.Y.M. Huang, Polymeric membrane pervaporation, *J. Membr. Sci.* 287 (2007) 162–179.
- [89] F. Peng, Z. Jiang, C. Hu, Y. Wang, H. Xu, J. Liu, Removing benzene from aqueous solution using CMS-filled PDMS pervaporation membranes, *Sep. Purif. Technol.* 48 (2006) 229–234.
- [90] D. Panek, K. Konieczny, Preparation and applying the membranes with carbon black to pervaporation of toluene from the diluted aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 507–512.
- [91] P.V. Naik, S. Kerkhofs, J.A. Martens, I.F.J. Vankelecom, PDMS mixed matrix membranes containing hollow silicalite sphere for ethanol / water separation by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 502 (2016) 48–56.
- [92] P. Vandezande, 5 - Next-generation pervaporation membranes: recent trends, challenges and perspectives, in: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Woodhead Publishing, Oxford, England, 2015: pp. 107–141.
- [93] D. Yang, S. Yang, Z. Jiang, S. Yu, J. Zhang, F. Pan, X. Cao, B. Wang, J. Yang, Polydimethyl siloxane–graphene nanosheets hybrid membranes with enhanced pervaporative desulfurization performance, *J. Membr. Sci.* 487 (2015) 152–161.
- [94] S. Liu, G. Liu, X. Zhao, W. Jin, Hydrophobic-ZIF-71 filled PEBA mixed matrix membranes for recovery of biobutanol via pervaporation, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 181–188.
- [95] G.L. Han, K. Zhou, A.N. Lai, Q.G. Zhang, A.M. Zhu, Q.L. Liu, [Cu₂(bdc)₂(bpy)]_n/SPES-C mixed matrix membranes for separation of methanol/methyl tert-butyl ether mixtures, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 36–43.
- [96] J.G. Wijmans, R.W. Baker, The solution-diffusion model: a review, *J. Membr. Sci.* 107 (1995) 1–21.
- [97] R.W. Baker, J.G. Wijmans, Y. Huang, Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data, *J. Membr. Sci.* 348 (2010) 346–352.
- [98] D. Langevin, La séparation des gaz et des vapeurs par membranes, dans *Les cahiers du CFM* (2003).
- [99] H. Renon, J. Prausnitz, Liquid-liquid and vapor-liquid equilibria for binary and ternary systems with dibutyl ketone, dimethyl sulfoxide, n-hexane, and 1-hexene, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 7 (1968) 220–225.
- [100] C.C. Pereira, A.C. Habert, R. Nobrega, C.P. Borges, New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process, *J. Membr. Sci.* 138 (1998) 227–235.
- [101] S.J. Lue, S.Y. Wu, S.F. Wang, L.D. Wang, C.L. Tsai, Modeling multi-component vapor sorption in a poly(dimethyl siloxane) membrane, *Desalination.* 233 (2008) 286–294.
- [102] K. Miyabe, R. Isogai, Estimation of molecular diffusivity in liquid phase systems by the Wilke–Chang equation, *J. Chromatogr. A.* 1218 (2011) 6639–6645.
- [103] P. Luis, B. Van der Bruggen, 4 - Pervaporation modeling: state of the art and future trends, in: *Pervaporation, Vapour Permeation and Membrane Distillation*, Woodhead Publishing, Oxford, England, 2015: pp. 87–106.
- [104] A. Kubaczka, W. Kamiński, J. Marszałek, Predicting mass fluxes in the pervaporation process using Maxwell-Stefan diffusion coefficients, *J. Membr. Sci.* 546 (2018) 111–119.
- [105] T. Okada, T. Matsuura, A new transport model for pervaporation, *J. Membr. Sci.* 59 (1991) 133–149.
- [106] P.T. Sumesh, P.K. Bhattacharya, Analysis of phase change during pervaporation with single component permeation, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 290 (2006) 263–272.
- [107] A.A. Ghoreyshi, M. Jahanshahi, K. Peyvandi, Modeling of volatile organic compounds removal from water by pervaporation process, *Desalination.* 222 (2008) 410–418.
- [108] P. Moulin, T. Allouane, L. Latapie, C. Raufast, F. Charbit, Treatment and valorisation of an industrial effluent by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 197 (2002) 103–115.
- [109] A. Basile, F. Galiano, S. Santoro, A. Figoli, Pervaporation and Membrane Contactors, *Membr. React. Eng. Appl. Greener Process Ind.* (2016) 280–312.

- [110] X. Chen, X. Lin, P. Chen, H. Kita, Pervaporation of ketone/water mixtures through silicalite membrane, *Desalination*. 234 (2008) 286–292.
- [111] V. García, J. Landaburu-Aguirre, E. Pongrácz, P. Perämäki, R.L. Keiski, Dehydration of water/dichloromethane/n-butanol mixtures by pervaporation; optimisation and modelling by response surface methodology, *J. Membr. Sci.* 338 (2009) 111–118.
- [112] G.O. Yahaya, Separation of volatile organic compounds (BTEX) from aqueous solutions by a composite organophilic hollow fiber membrane-based pervaporation process, *J. Membr. Sci.* 319 (2008) 82–90.
- [113] S. Yi, Y. Wan, Volatile organic compounds (VOCs) recovery from aqueous solutions via pervaporation with vinyltriethoxysilane-grafted-silicalite-1/polydimethylsiloxane mixed matrix membrane, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 1639–1646.
- [114] P. Luis, B. Van der Bruggen, The driving force as key element to evaluate the pervaporation performance of multicomponent mixtures, *Sep. Purif. Technol.* 148 (2015) 94–102.
- [115] A.Y. Pulyalina, G.A. Polotskaya, K.Y. Veremeychik, M.Y. Goikhman, I.V. Podeshvo, A.M. Toikka, Ethanol purification from methanol via pervaporation using polybenzoxazinoneimide membrane, *Fuel Process. Technol.* 139 (2015) 178–185.
- [116] S. Ray, S.K. Ray, Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes, *J. Membr. Sci.* 285 (2006) 108–119.
- [117] P. Sampranpiboon, R. Jiraratananon, D. Uttapap, X. Feng, R.Y.M. Huang, Pervaporation separation of ethyl butyrate and isopropanol with polyether block amide (PEBA) membranes, *J. Membr. Sci.* 173 (2000) 53–59.
- [118] K. Liu, C.-J. Fang, Z.-Q. Li, M. Young, Separation of thiophene/n-heptane mixtures using PEBA/PVDF-composited membranes via pervaporation, *J. Membr. Sci.* 451 (2014) 24–31.
- [119] T. Uragami, Y. Matsuoka, T. Miyata, Permeation and separation characteristics in removal of dilute volatile organic compounds from aqueous solutions through copolymer membranes consisted of poly(styrene) and poly(dimethylsiloxane) containing a hydrophobic ionic liquid by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 506 (2016) 109–118.
- [120] C.K. Yeom, H.K. Kim, J.W. Rhim, Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviors, *J. Appl. Polym. Sci.* 73 (1999) 601–611.
- [121] A. Raisi, A. Aroujalian, T. Kaghazchi, Multicomponent pervaporation process for volatile aroma compounds recovery from pomegranate juice, *J. Membr. Sci.* 322 (2008) 339–348.
- [122] H.O.E. Karlsson, G. Trägårdh, Heat transfer in pervaporation, *J. Membr. Sci.* 119 (1996) 295–306.
- [123] W. Ji, A. Hilaly, S.K. Sikdar, S.-T. Hwang, Optimization of multicomponent pervaporation for removal of volatile organic compounds from water, *J. Membr. Sci.* 97 (1994) 109–125.
- [124] J.G. Wijmans, A.L. Athayde, R. Daniels, J.H. Ly, H.D. Kamaruddin, I. Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 109 (1996) 135–146.
- [125] F. Falbo, S. Santoro, F. Galiano, S. Simone, M. Davoli, E. Drioli, A. Figoli, Organic/organic mixture separation by using novel ECTFE polymeric pervaporation membranes, *Polymer*. 98 (2016) 110–117.
- [126] S. Mandal, V.G. Pangarkar, Development of co-polymer membranes for pervaporative separation of methanol from methanol–benzene mixture—a solubility parameter approach, *Sep. Purif. Technol.* 30 (2003) 147–168.
- [127] R.W. Baker, J.G. Wijmans, A.L. Athayde, R. Daniels, J.H. Ly, M. Le, The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation, *J. Membr. Sci.* 137 (1997) 159–172.
- [128] B. Bettens, A. Verhoef, H.M. van Veen, C. Vandecasteele, J. Degève, B. Van der Bruggen, Pervaporation of binary water–alcohol and methanol–alcohol mixtures through microporous methylated silica membranes: Maxwell–Stefan modeling, *Comput. Chem. Eng.* 34 (2010) 1775–1788.

- [129] S.C. Fraga, L. Trabucho, C. Brazinha, J.G. Crespo, Characterisation and modelling of transient transport through dense membranes using on-line mass spectrometry, *J. Membr. Sci.* 479 (2015) 213–222.
- [130] C. Brazinha, A.P. Fonseca, O.M.N.D. Teodoro, J.G. Crespo, On-line and real-time monitoring of organophilic pervaporation by mass spectrometry, *J. Membr. Sci.* 347 (2010) 83–92.
- [131] T. Schäfer, J. Vital, J.G. Crespo, Coupled pervaporation/mass spectrometry for investigating membrane mass transport phenomena, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 197–205.
- [132] A. Guillemain, K. Dégardin, Y. Roggo, Performance of NIR handheld spectrometers for the detection of counterfeit tablets, *Talanta*. 165 (2017) 632–640.
- [133] J.-M. Menet, D. Thiebaut, *Countercurrent Chromatography*, CRC Press, 1999.
- [134] Toxnet, Hazardous Substances Data Bank, (n.d.). <https://toxnet.nlm.nih.gov/>.
- [135] A.V. Klinov, R.R. Akberov, A.R. Fazlyev, M.I. Farakhov, Experimental investigation and modeling through using the solution-diffusion concept of pervaporation dehydration of ethanol and isopropanol by ceramic membranes HybSi, *J. Membr. Sci.* 524 (2017) 321–333.
- [136] 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, J.F. Vente, Pushing membrane stability boundaries with HybSi® pervaporation membranes, *J. Membr. Sci.* 380 (2011) 124–131.
- [137] R.R. Akberov, A.R. Fazlyev, A.V. Klinov, A.V. Malygin, M.I. Farakhov, V.A. Maryakhina, Pervaporation technology for regeneration of diethylene glycol at Russian complex gas treatment plants with the use of ceramic membranes HybSi, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 26 (2015) 670–682.
- [138] G.G. Paradis, D.P. Shanahan, R. Kreiter, H.M. van Veen, H.L. Castricum, A. Nijmeijer, J.F. Vente, From hydrophilic to hydrophobic HybSi® membranes: A change of affinity and applicability, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 157–162.
- [139] I. Agirre, M.B. Güemez, H.M. van Veen, A. Motelica, J.F. Vente, P.L. Arias, Acetalization reaction of ethanol with butyraldehyde coupled with pervaporation. Semi-batch pervaporation studies and resistance of HybSi® membranes to catalyst impacts, *J. Membr. Sci.* 371 (2011) 179–188.
- [140] S.-K. Mah, S.-P. Chai, T.Y. Wu, Dehydration of glycerin solution using pervaporation: HybSi and polydimethylsiloxane membranes, *J. Membr. Sci.* 450 (2014) 440–446.
- [141] S. Shafiee, S. Minaei, Combined data mining/NIR spectroscopy for purity assessment of lime juice, *Infrared Phys. Technol.* 91 (2018) 193–199.
- [142] B. HUMBERT, J.-Y. MEVELLEC, J. GRAUSEM, M. DOSSOT, C. CARTERET, Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge, Ref TIP630WEB - Tech. Anal. (2012).
- [143] P. Maraner, The effect of rotations on Michelson interferometers, *Ann. Phys.* 350 (2014) 95–104.
- [144] W. Li, R. Sreerangappa, J. Estager, J.-C.M. Monbaliu, D.P. Debecker, P. Luis, Application of pervaporation in the bio-production of glycerol carbonate, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 132 (2018) 127–136.
- [145] H. Song, S. Zhao, J. Chen, H. Qi, Hydrothermally stable Zr-doped organosilica membranes for H₂/CO₂ separation, *Micropor. Mesopor. Mat.* 224 (2016) 277–284
- [146] H. Jin, K. Mo, F. Wen, Y. Li, Preparation and pervaporation performance of CAU-10-H MOF membranes, *J. Membr. Sci.* 577 (2019) 129–136.
- [147] W. Zhang, G. Li, Y. Fang, X. Wang, Maleic anhydride surface-modification of crosslinked chitosan membrane and its pervaporation performance, *J. Membr. Sci.* 295 (2007) 130–138.
- [148] T. Tago, Y. Nakasaka, A. Kayoda, T. Masuda, Preparation of hydrophilic silicalite-1 nanocrystal-layered membranes and their application to separating water from water–acetone solution, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 (2008) 176–183.
- [149] S. Ray, S.K. Ray, Effect of copolymer type and composition on separation characteristics of pervaporation membranes—A case study with separation of acetone–water mixtures, *J. Membr. Sci.* 270 (2006) 73–87.

- [150] Q.W. Yeang, S.H.S. Zein, A.B. Sulong, S.H. Tan, Comparison of the pervaporation performance of various types of carbon nanotube-based nanocomposites in the dehydration of acetone, *Sep. Purif. Technol.* 107 (2013) 252–263.
- [151] J. Zhao, F. Wang, F. Pan, M. Zhang, X. Yang, P. Li, Z. Jiang, P. Zhang, X. Cao, B. Wang, Enhanced pervaporation dehydration performance of ultrathin hybrid membrane by incorporating bioinspired multifunctional modifier and TiCl₄ into chitosan, *J. Membr. Sci.* 446 (2013) 395–404.
- [152] X. Zhang, M. Wang, C.-H. Ji, X.-R. Xu, X.-H. Ma, Z.-L. Xu, Multilayer assembled CS-PSS/ceramic hollow fiber membranes for pervaporation dehydration, *Sep. Purif. Technol.* 203 (2018) 84–92.
- [153] Q. Li, Q. Liu, J. Zhao, Y. Hua, J. Sun, J. Duan, W. Jin, High efficient water/ethanol separation by a mixed matrix membrane incorporating MOF filler with high water adsorption capacity, *J. Membr. Sci.* 544 (2017) 68–78.
- [154] D. Zhao, J. Zhao, Y. Ji, G. Liu, S. Liu, W. Jin, Facilitated water-selective permeation via PEGylation of graphene oxide membrane, *J. Membr. Sci.* 567 (2018) 311–320.
- [155] M. Wang, R. Xing, H. Wu, F. Pan, J. Zhang, H. Ding, Z. Jiang, Nanocomposite membranes based on alginate matrix and high loading of pegylated POSS for pervaporation dehydration, *J. Membr. Sci.* 538 (2017) 86–95.
- [156] A. Jonquière, 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.* 125 (1997) 245–255.
- [157] M. Yoshimune, K. Mizoguchi, K. Haraya, Alcohol dehydration by pervaporation using a carbon hollow fiber membrane derived from sulfonated poly(phenylene oxide), *J. Membr. Sci.* 425–426 (2013) 149–155.
- [158] J.G. Varghese, A.A. Kittur, M.Y. Kariduraganavar, Dehydration of THF-water mixtures using zeolite-incorporated polymeric membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 111 (n.d.) 2408–2418.
- [159] B. Vijaya Kumar Naidu, K.S.V. Krishna Rao, T.M. Aminabhavi, Pervaporation separation of water+1,4-dioxane and water+tetrahydrofuran mixtures using sodium alginate and its blend membranes with hydroxyethylcellulose—A comparative study, *J. Membr. Sci.* 260 (2005) 131–141.
- [160] K. Tochigi, J. Rarey, J. Gmehling, Recommended NRTL Model Parameters by Simultaneous Correlation of VLE, Infinite Dilution Activity Coefficients and Excess Enthalpy Data, *J. Chem. Eng. Jpn.* 42 (2009) 376–380.
- [161] N. Mamontov, N. Konstantinova, I. Uspenskaya, Water–ethanol–sodium chloride system: The main sources of uncertainties in thermodynamic properties determined by potentiometry, *Fluid Phase Equilibria.* 412 (2016) 62–70.

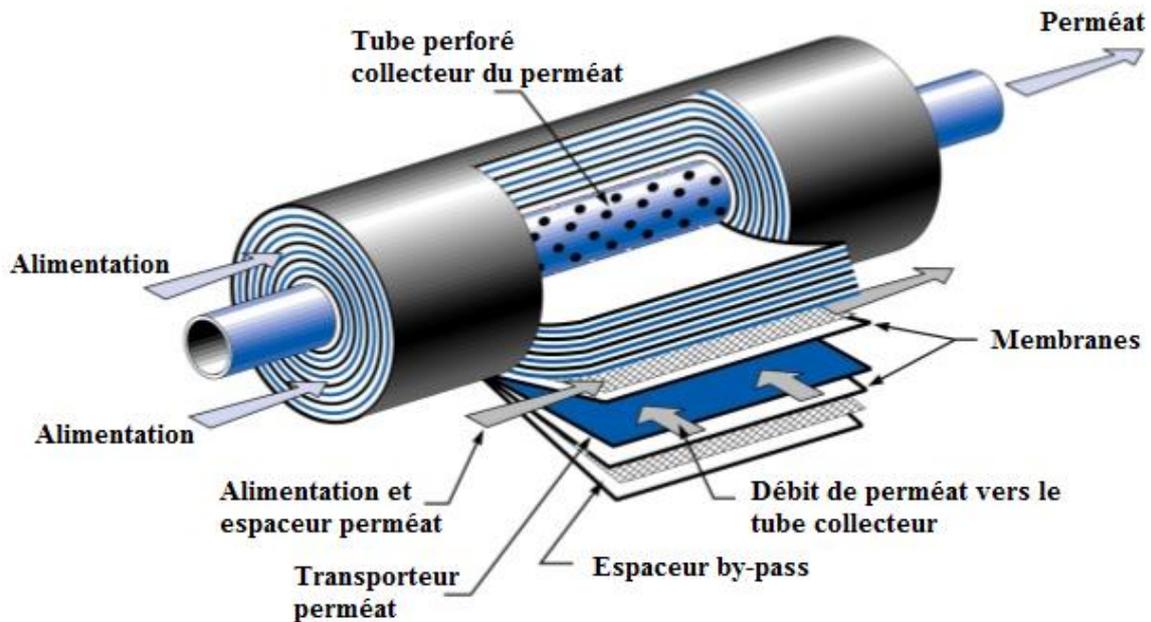
ANNEXES

Annexe A : Normes d'exposition réglementées en France et dans l'Union Européenne pour les principaux solvants organiques industriels selon l'INRS

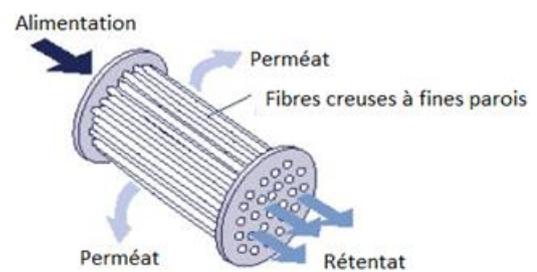
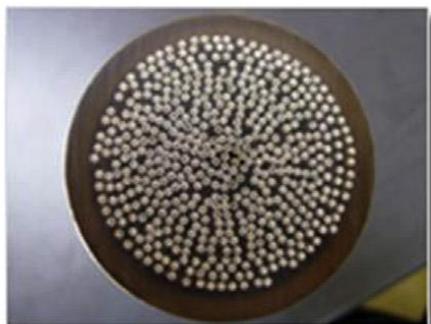
Nom Usuel	Formule Brute	VLE		VME	
		ppm	mg.m ⁻³	ppm	mg.m ⁻³
Acétone	C ₃ H ₆ O	1 000	2 420	750	1 800
Benzène	C ₆ H ₆	-*	-*	1	3,25
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	50	150	-*	-*
Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	100	356	50	178
Ethanol	C ₂ H ₆ O	5 000	9 500	1 000	1 900
Méthyl Ethyle Cétone	C ₄ H ₈ O	-*	-	200	600
Méthanol	CH ₄ O	-*	-*	200	260
Toluène	C ₇ H ₈	100	384	20	76,6
Tétrahydrofurane	C ₄ H ₈ O	-*	-*	50	150

*données non disponibles

Annexe B : Représentations de modules membranaires de pervaporation : (a) modules spiralés (illustration de la Compagnie Nalco, modifiée ; (b) modules à fibres creuses (Sepratech) [13, 54])



(a)



(b)

Annexe C : Polymères utilisés pour l'extraction de COV en pervaporation [51]

Polymère	Structure
Fluorure de Polyvinylidène	$(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n$
Polyoléfine	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n$
Polyoctenamère	$((\text{CH}_2)_3\text{CHCH}(\text{CH}_2)_3)_n$
Poly [bis(phénoxy)phosphazène]	$(\text{NP}((\text{OC}_6\text{H}_5)_2))_n$
Polyuréthane	$(\text{CONHR}'\text{NHCOORO})_n$
Block copolymer styrène butadiène	$(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_m(\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2)_n(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_m$

Annexe D : Estimation du coefficient d'activité par la méthode NRTL (Non-Random Two Liquids) et données sur les paramètres d'interaction NRTL dans le cas des mélanges acétone-eau et éthanol-eau ($T = 30\text{ °C}$)

Le modèle NRTL [99] est utilisé pour la détermination du coefficient d'activité γ (-) d'un composé i à partir d'un mélange binaire liquide. Il présente l'avantage de considérer la nature aléatoire des interactions entre les molécules via le calcul de plusieurs paramètres d'interaction pour un mélange et température donnés. Le coefficient d'activité du composé i se calcule de la façon suivante :

$$\ln\gamma_i = x_j^2 \left[\tau_{ji} \left(\frac{G_{ji}}{x_i + x_j G_{ji}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{ij} G_{ij}}{(x_j + x_i G_{ij})^2} \right) \right] \quad (\text{D-1})$$

avec :

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} \quad (\text{D-2})$$

$$\tau_{ji} = \frac{\Delta g_{ji}}{RT} = A_{ji} + \frac{B_{ji}}{T} \quad (\text{D-3})$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (\text{D-4})$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ji}) \quad (\text{D-5})$$

où $\tau_{ij}(-)$, $\tau_{ji}(-)$, $G_{ij}(-)$, $G_{ji}(-)$, Δg_{ij} (J.mol^{-1}), Δg_{ji} (J.mol^{-1}) et $\alpha_{ij}(-)$ sont des paramètres d'interaction entre les composés i et j (-) ; A (-) et B (K) sont des paramètres NRTL ; x_i est la fraction molaire du composé i (-) ; T est la température (K) ; R est la constante universelle des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Les paramètres Δg_{ij} et Δg_{ji} sont dépendants de la température tels que :

$$\Delta g_{ij} = a_{ij} + b_{ij} \times 10^{-3} T + c_{ij} \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{D-6})$$

$$\Delta g_{ji} = a_{ji} + b_{ji} \times 10^{-3} T + c_{ji} \times 10^{-5} T^2 \quad (\text{D-7})$$

où a_{ij} , a_{ji} , b_{ij} , b_{ji} , c_{ij} et c_{ji} sont des paramètres NRTL (J.mol^{-1})

Ces paramètres d'interaction liés aux mélanges acétone-eau et éthanol-eau sont respectivement regroupés dans les Tableaux D-1 et D-2.

Tableau D-1 : Paramètres d'interaction : cas du mélange Acétone(i)-Eau(j) à 30 °C [160]

a_{ij} (J.mol ⁻¹)	3 489,30
a_{ji} (J.mol ⁻¹)	3 477,20
b_{ij} (J.mol ⁻¹)	-5 699,40
b_{ji} (J.mol ⁻¹)	13 165,1
c_{ij} (J.mol ⁻¹)	73 040,1
c_{ji} (J.mol ⁻¹)	-5 699,40
α_{ij} (-)	0,5466

Tableau D-2 : Paramètres d'interaction : cas du mélange Ethanol(j)-Eau(i) à 30 °C [161]

A_{ij} (-)	4,6902
A_{ji} (-)	-1,8397
B_{ij} (K)	-1 004,9
B_{ji} (K)	593,6
α_{ij} (-)	0,3

Annexe E : Evaluation des incertitudes sur les mesures de flux

La détermination des incertitudes, pour une grandeur donnée, en l'occurrence le flux (total ou partiel), se réalise selon plusieurs étapes. En premier lieu, il est nécessaire d'établir une liste des paramètres d'influence. Par la suite, le calcul de l'incertitude type (notée U et exprimée en %) est effectué. L'estimation de celle-ci repose sur deux méthodes, à savoir la méthode de type A et B. La 1^{ère} méthode citée est plus généralement appliquée en statistiques car elle est liée à une série répétée d'une même mesure. En outre, elle illustre l'erreur de fidélité de l'appareil de mesure. La méthode utilisée dans ce travail est la méthode de type B qui prend en compte, pour sa part, les phénomènes physiques lors de la quantification. La mesure Y est ainsi fonction de plusieurs variables X_1, X_2, \dots, X_n telle que $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$, où chaque variable est affectée à une incertitude type U représentée sous la forme d'un écart type $U_{X_1}, U_{X_2}, \dots, U_{X_n}$. L'incertitude combinée de Y , notée $U(Y)$, est alors déterminée à travers la loi de propagation des incertitudes comme suit :

$$U^2(Y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial X_i} \right]^2 U^2(X_i) \quad (\text{E-1})$$

Dans le cas présent, le flux est tributaire de la masse de perméat pesée, de la surface membranaire (indépendante des conditions opératoires), ainsi que du temps de perméation (c'est-à-dire la différence de temps entre le basculement d'un piège à l'autre) (équation II-1), tel que :

$$J_i = f(m_{p,i}, S, t) \quad (\text{E-2})$$

avec $m_{p,i}$, la masse de perméat pesée (kg) du composé i ; S la surface membranaire (m^2) ; t , le temps de perméation (h).

Le flux est également dépendant de la température à travers la loi d'Arrhénus et des pressions partielles. Toutefois, ces grandeurs ne sont pas utilisées lors du calcul expérimental du flux. Un facteur de correction arbitraire a ainsi été pris en compte lors du calcul final de l'incertitude du flux. En transposant l'équation E-1 pour le flux, l'incertitude combinée s'exprime par :

$$U^2(J_i) = \left(\frac{\partial f}{\partial m_{p,i}} \right)^2 U_{m_{p,i}}^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial S} \right)^2 U_S^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial t_i} \right)^2 U_{t_i}^2 \quad (E-3)$$

Or, la surface membranaire (m^2) est égale à :

$$S = n\pi dL \quad (E-4)$$

où n est le nombre de canaux de la membrane égal à 7 (-) ; d est le diamètre interne d'un canal (m) ; L est la longueur de la membrane (m).

Le flux total est donc fonction de :

$$J_i = f(m_{p,i}, d, L, t_i) \quad (E-5)$$

L'expression finale après développement de l'équation E-3 est donc :

$$U^2(J_i) = \left(\frac{1}{n\pi dL t_i} \right)^2 U_{m_{p,i}}^2 + \left(\frac{-m_{p,i}}{n\pi t_i L d^2} \right)^2 U_d^2 + \left(\frac{-m_{p,i}}{n\pi t_i d L^2} \right)^2 U_L^2 + \left(\frac{-m_{p,i}}{n\pi L d t_i^2} \right)^2 U_{t_i}^2 \quad (E-6)$$

Ainsi,

$$U(J_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{n\pi dL t_i} \right)^2 U_{m_{p,i}}^2 + \left(\frac{m_{p,i}}{n\pi t_i L d^2} \right)^2 U_d^2 + \left(\frac{m_{p,i}}{n\pi t_i d L^2} \right)^2 U_L^2 + \left(\frac{m_{p,i}}{n\pi dL t_i^2} \right)^2 U_{t_i}^2} \quad (E-7)$$

L'incertitude type liée à la masse ($U_{m_{p,i}}$) est égale à la précision de la balance utilisée soit de $\pm 0,1$ g. Or, les pièges sont pesés avant et après l'expérience donc l'incertitude liée à la pesée est de $\pm 0,2$ g. Le diamètre des canaux et la longueur de la membrane ont été mesurés avec une erreur respective de $\pm 0,1$ mm (U_d) et de ± 1 mm (U_L). Le temps de basculement d'un piège à l'autre est estimé à 10 s, soit $U_{t_i} = \pm 0,003$ h.

Dans un dernier temps, l'incertitude calculée a été multipliée avec un facteur de correction égal à 2. Ceci afin de prendre en compte l'influence de la température et de la pression partielle comme énoncé ci-dessus.

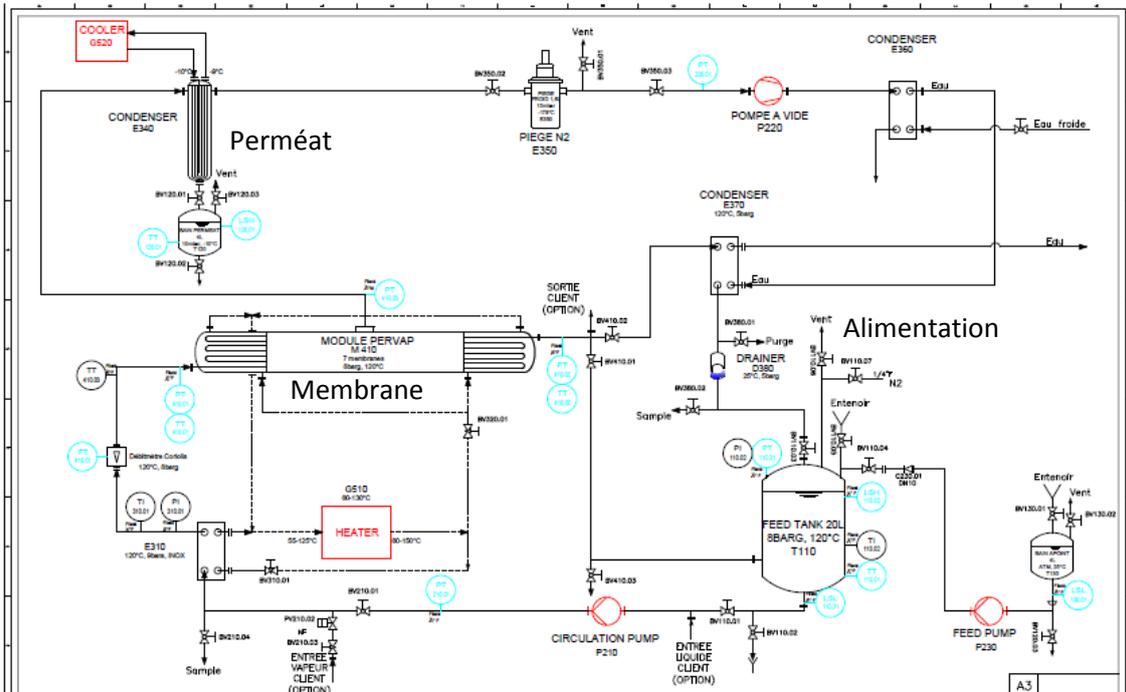
A partir de l'équation E-7, les incertitudes types des flux de perméat sont en moyenne comprises entre 0,2 et 1,0 % et entre 2,5 et 4,5 % respectivement à l'échelle laboratoire et semi-industrielle.

En parallèle, le calcul de l'écart type, a été effectué pour déterminer la dispersion des valeurs de flux, lorsque celui-ci est considéré constant :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n |Q_i - \bar{J}|^2} \quad (\text{E-8})$$

avec σ , l'écart type standard de même unité que la variable (flux) ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ; n , le nombre de variables (nombre de valeurs de flux) (-) ; \bar{J} , le flux moyen mesuré ($\text{kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). La dispersion des valeurs de flux est ainsi d'autant plus faible quand l'écart type tend vers 0.

Annexe F : Schéma de principe du pilote semi-industriel développé et testé dans le cadre du projet « PEPS »



RESUMÉ

Cette thèse se consacre au développement du procédé de pervaporation appliqué à la purification et à la régénération de solvants, principalement utilisés dans l'industrie pharmaceutique. Le travail repose sur un triptyque : (i) le développement de membranes industrielles baptisées HybSi[®] et la compréhension du transfert de matière, (ii) l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge (PIR) pour le pilotage en ligne de la pervaporation et, (iii) la conception de la première unité semi-industrielle afin de faire le lien entre l'échelle laboratoire et industrielle. Des expériences de purification de solvants à partir de mélanges hydro-organiques complexes, ont été menées afin de mettre en évidence les paramètres influant sur la performance. La température a un effet important sur le flux et la sélectivité tout comme le type et le nombre de composés présents. La spectroscopie PIR présente une grande précision même à très faibles concentrations et une excellente reproductibilité permettant ainsi de piloter le procédé. Enfin, la mise en eau et les premiers tests de déshydratation sur le pilote semi-industriel ont conforté l'intérêt du positionnement sur site industriel de la pervaporation.

Mots-clés : Purification/Régénération organique, Pervaporation, Membrane HybSi[®], Spectroscopie PIR, Pilote semi-industriel

ABSTRACT

This thesis deals with the development of pervaporation process for the purification and regeneration of solvents, mainly founded in the pharmaceutical industry. The framework has three focus points: (i) the development of membranes known as HybSi[®] and the understanding of mass transfer, (ii) the use of the near infrared spectroscopy (NIR) for the on-line monitoring of pervaporation and, (iii) the design of the first semi-industrial unit in order to make the link between the laboratory and industrial scale. Experiments for solvents purification, from multi-component hydro-organic mixtures, were performed in order to highlight the influence of parameters on the performance. The temperature strongly affects the flux and selectivity as the type and number of compounds present. The NIR spectroscopy shows a high accuracy even for very low concentrations and a great reproducibility thus allowing to monitor the process. Lastly, the impounding and first tests of dehydration with the semi-industrial pilot had enhanced the interest of the pervaporation positioning on industrial site.

Keywords: Organic Purification/Regeneration, Pervaporation, HybSi[®] membrane, NIR Spectroscopy, Semi-industrial pilot