**SOCIÉTÉ HYDROTECHNIQUE DE FRANCE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE FILTRATION**

Colloque d'hydrotechnique — 20 et 21 novembre 1985

Transfert de matière et hydrodynamique
dans les procédés de séparation par membranes

**La pervaporation : Un nouveau procédé
de fractionnement des mélanges liquides**

***Pervaporation : A new process
for fractionating liquid mixtures***

J. Neel

Professeur à l'Institut
national polytechnique de Lorraine

R. CLément

Ecole nationale supérieure
des industries chimiques, Nancy

La pervaporation est un procédé qui permet de fractionner les mélanges liquides en les vaporisant partiellement à travers une membrane dense placée à leur surface. Le transport de matière est assuré en maintenant la face aval de la pellicule sous basse pression ou en la balayant par un courant de gaz.

Ce procédé fait successivement intervenir un partage au niveau de l'interface amont, une diffusion transmembranaire et une désorption aval. La composition du perméat ainsi extrait dépend donc de la nature du matériau permselectif utilisé et peut être très différente de celle de la vapeur mixte que l'on obtiendrait après un simple équilibre liquide vapeur. La pervaporation permet donc de fractionner les azéotropes et entre en compétition directe avec la distillation extractive et la distillation par entraînement.

Après avoir exposé les principes de cette technique, on tente d'en faire l'évaluation.

Pervaporation is a process enabling liquid mixtures to be fractionated by partly vaporizing them through a dense membrane placed on their surface. The transfer of matter is effected by maintaining the downstream side of the membrane under low pressure or by scavenging it with a flow of gas.

This process successively causes a separation to occur at the upstream interface, a transmembranary diffusion and a downstream desorption. The composition of the permeate thus extracted depends on the type of permselective material used and may be totally different to that of the mixed vapour obtained after a simple liquid-stream equilibrium. Pervaporation thus enables the azeotropes to be fractionated and enters into direct competition with extractive distillation and distillation by steam entraining.

After the principles of this technique have been expounded, an attempt is made to evaluate them.

LA PERVAPORATION
UN NOUVEAU PROCEDE DE FRACTIONNEMENT DES MELANGES LIQUIDES

J. NEEL* et R. CLEMENT

* Professeur à l'Institut National Polytechnique de Lorraine

Laboratoire de Chimie-Physique Macromoléculaire, C.N.R.S., U.A. 494.

Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques

1, rue Grandville, 54042 NANCY Cédex. Tél. : (8) 335.21.21

RESUME

La pervaporation est un procédé qui permet de fractionner les mélanges liquides en les vaporisant partiellement à travers une membrane dense placée à leur surface. Le transport de matière est assuré en maintenant la face aval de la pellicule sous basse pression ou en la balayant par un courant de gaz.

Ce procédé fait successivement intervenir un partage au niveau de l'interface amont, une diffusion transmembranaire et une désorption aval. La composition du perméat ainsi extrait dépend donc de la nature du matériau perméselectif utilisé et peut être très différente de celle de la vapeur mixte que l'on obtiendrait après un simple équilibre liquide-vapeur.

La pervaporation permet donc de fractionner les azéotropes et entre en compétition directe avec la distillation extractive et la distillation par entraînement.

Après avoir exposé les principes de cette technique, on tentera d'en faire l'évaluation.

INTRODUCTION

La pervaporation est un nouveau procédé de séparation par membrane qui peut se révéler efficace pour fractionner certains mélanges liquides. Il consiste à faire circuler le mélange à traiter au contact d'une membrane perméselective de type dense dont la face opposée est maintenue sous basse pression par pompage continu. Le perméat transporté dans ces conditions est obtenu sous forme d'une vapeur qui peut être ultérieurement condensée sur une paroi froide (Fig. 1).

Trois étapes successives interviennent dans le transport pervaporatif :

- i. Partage des divers composants entre le mélange liquide et la membrane qui gonfle à son contact.
- ii. Diffusion dans l'épaisseur du film perméselectif.

- iii. Vaporisation ou désorption du perméat au niveau de la face aval de la barrière.

Il est donc naturel que la composition du pervaporat puisse être très différente de celle de la vapeur qui serait émise par simple évaporation. On constate en particulier (1) que l'interposition d'un film de nature convenable permet de fractionner efficacement la plupart des azéotropes positifs (Tab. 1).

Quand il s'agit d'assurer une production importante, la pervaporation doit être conçue comme une opération continue. L'amplitude relativement faible des flux transmembranaires (0.2 à 2 Kg./h.m².) ne permet pas d'envisager d'assemblages en cascade. Malgré sa haute sélectivité, la pervaporation ne peut donc pas concurrencer la distilla-

Fig. 1 : Principe de la pervaporation.

- 1 Mélange liquide A-B traité.
- 2 Membrane dense permselective.
- 3 Support métallique fritté.
- 4 Perméat (vapeur mixte).
- 5 Condenseur refroidi.
- 6 Récepteur du perméat liquide.
- 7 Pompe à vide.

A-B azeotrope A = faster component	Boilg. Temp. (°C)	Azeotrope characteristics		Selectivity		Permeate Flux Kg.h. ⁻¹ .m. ⁻²
		Blg.T.(°C)	$\frac{c}{1-w/w}$	α	β	
A = Chloroform B = n-Hexane	61.2 69.0	60.0	72.0 28.0	3.9	1.26	2.65
A = Et-OH B = Cyclohexane	78.5 81.4	64.9	30.5 69.5	16.8	2.89	1.10
A = Bu-OH (n) B = Cyclohexane	117.4 81.4	78.0	10.0 90.0	23.5	<u>7.23</u>	0.30
A = Water B = Et-OH	100.0 78.5	78.2	4.4 95.6	2.9	2.68	2.20
A = Water B = t-Bu-OH	100.0 82.8	79.9	11.8 88.2	41.0	<u>7.17</u>	0.35
A = Water B = T.H.F.	100.0 65.4	63.8	5.7 94.3	19.1	<u>9.24</u>	0.94
A = Water B = Dioxane	100.0 101.3	87.8	18.4 81.6	18.1	<u>4.36</u>	1.33
A = Et-OH B = Ac O Et	78.5 77.2	71.8	31.0 69.0	2.4	1.67	0.95
A = MeOH B = Acetone	64.7 56.2	55.7	12.0 88.0	2.9	2.36	0.65
A = Et-OH B = Benzene	78.5 60.1	67.8	32.4 67.6	1.3	1.18	2.90

Tab. 1 : Fractionnement de quelques azéotropes positifs typiques, par pervaporation sous vide (1). T = 25° C.

Membrane : Film de polytétrafluoroéthylène greffé avec de la N-vinylpyrrolidone.

$$\text{Sélectivité} : \alpha = \frac{c'}{1-c'} \bigg/ \frac{c}{1-c} \quad \beta = \frac{c'}{c}$$

tion quand celle-ci est efficace parce qu'une simple colonne à rectifier réalise sans difficulté technologique notoire, un système itératif à étages multiples et à haut débit. En revanche, les deux procédés méritent d'être comparés quand la vaporisation cesse d'être sélective, c'est-à-dire quand il s'agit de traiter des azéotropes. Dans ce cas, la pervaporation n'est plus en compétition avec la distillation atmosphérique, mais avec des opérations plus complexes et plus coûteuses en énergie comme la distillation sous pression réduite ou la distillation extractive. Vis-à-vis de celles-ci, elle peut alors se trouver en position favorable.

Parce qu'elle ne peut guère mettre en oeuvre qu'un ou deux transferts transmembranaires, la pervaporation ne permet généralement pas d'isoler à l'état pur les deux constituants d'un mélange. Elle doit plutôt être considérée comme un procédé d'épuration ou d'ajustement en composition. C'est ainsi qu'en faisant circuler un mélange A-B contenant une faible proportion de A au contact d'une membrane préférentiellement perméable à ce contaminant, il est possible d'extraire progressivement celui-ci et de soutirer finalement un rétentat pratiquement exempt de cette impureté (Fig. 2). Ce procédé est, par exemple, bien adapté pour déshydrater l'azéotrope eau-éthanol qui contient environ 5 % d'eau en poids en utilisant comme barrière une pellicule perméable sélective dense et hydrophile.

Il est clair que le temps de séjour que l'on doit alors imposer au mélange liquide qui s'écoule dans l'appareil et qui détermine la capacité de production horaire d'un module unitaire (exprimée en Kg. d'éthanol anhydre produits par heure et par m². de membrane) dépend non seulement des propriétés intrinsèques de la barrière employée (perméabilité, sélectivité), mais aussi des exigences de l'utilisateur en ce qui concerne la qualité de l'éthanol délivré. A cet égard, la variable caractéristique est le rapport d'épuration $x = c_0/c_t$ où c_0 est la concentration en eau du mélange de départ et c_t la teneur résiduelle admise dans l'alcool déshydraté.

Il convient aussi de considérer que le dispositif ne peut fonctionner de façon isotherme que s'il reçoit, de l'extérieur, une quantité de chaleur équivalente à celle qui est consommée, in situ, par la vaporisation du perméat. L'apport nécessaire est d'autant plus faible que la proportion de pervaporat à prélever pour atteindre le but recherché, est moindre. L'opération est donc d'autant moins coûteuse en énergie que la membrane utilisée est plus sélective et que le rapport d'épuration exigé est moins élevé. A la limite, la disposition d'une pellicule uniquement perméable au contaminant permettrait de réduire cette dépense à la seule chaleur requise pour vaporiser celui-ci.

1. CARACTERISATION DES MEMBRANES DE PERVAPORATION

Pour un fractionnement donné, les grandeurs qui décrivent le plus complètement l'efficacité d'une membrane de pervaporation sont le flux et la sélectivité (2). Le flux J' est généralement exprimé en Kg. de matière transportée par heure à travers 1 m². de barrière. Après titrage du perméat condensé, il peut être décomposé en deux flux partiels, J'_A et J'_B (A et B étant les deux constituants du mélange traité).

La sélectivité peut être évaluée à l'aide de deux paramètres α et β respectivement définis par les rapports :

$$\alpha = \frac{c'}{1-c'} \bigg/ \frac{c}{1-c} = \frac{c'}{c} \frac{1-c}{1-c'} \quad \beta = \frac{c'}{c}$$

c et c' étant les concentrations pondérales du constituant le plus diffusible (A), dans le mélange traité (c) et dans le pervaporat (c').

Il est clair que α est systématiquement supérieur à β puisque l'on peut passer de l'un à l'autre en utilisant les relations :

$$\alpha = \frac{1-c}{1-\beta c} \beta \quad \beta = \frac{\alpha}{1 + (\alpha-1)c}$$

β est d'un emploi facile pour formuler les équations qui décrivent le fonctionnement d'un module opérant en continu (Fig. 2). En revanche, α est

Fig. 2 : Pervaporation en continu.

1 Tube à paroi latérale permselective.

2 Pompe à vide.

3 Pompe à circulation, de débit ajustable.

4 Condenseur refroidi.

 F = Mélange A-B à traiter. A = Constituant le plus diffusible. c_0 = Teneur en A dans F . J_0 = Débit d'introduction. R = Rétentat épuré délivré par le pervaporateur. c_t = Teneur résiduelle en A dans R . J_T = Débit de soutirage. P = Perméat. $\langle c' \rangle$ = Teneur moyenne en A dans P . $\langle J'_p \rangle$ = Débit moyen de perméat. $\langle c' \rangle > c_0 > c_t$

plus significatif du point de vue physico-chimique parce qu'il prend une valeur infinie quand la membrane utilisée est parfaitement semi-perméable vis-à-vis du mélange traité ($c' = 1$).

Lorsque le transport a atteint son régime stationnaire, toutes ces caractéristiques sont bien définies quand elles sont mesurées dans des conditions opératoires parfaitement contrôlées (température, pressions amont et aval...) et quand la composition du mélange traité est maintenue invariante. Si l'on modifie cette dernière, on observe généralement une évolution du flux et de la sélectivité, ce qui est dû au fait que le gonflement de la membrane dépend de la composition du mélange liquide au contact duquel elle se trouve. Dans un dispositif de fractionnement en continu (Fig. 2), il est clair qu'un gradient longitudinal s'établit entre les deux extrémités du module

qui est alimenté avec un mélange de concentration c_0 et qui délivre un rétentat épuré (c_t). La barrière ne fonctionne donc pas dans les mêmes conditions en chacun de ses points et on ne peut prévoir le comportement d'un tel système que si l'on connaît comment le flux et la sélectivité varient en fonction de la composition du mélange, quand celle-ci évolue de c_0 à c_t .

Ces données sont obtenues préalablement par une série de mesures effectuées, en discontinu, avec une cellule de laboratoire qui a déjà été antérieurement présentée (3). Une façon commode de décrire la variation de la sélectivité consiste à rassembler les résultats de ces essais sur un diagramme carré où c' est porté en fonction de c . Par exemple, les Figures 3 et 4 mettent bien en évidence la sélectivité remarquable de deux films denses hydrophiles obtenus à partir

Fig. 3

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers un film homogène dense de polyacrylonitrile. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

c' = Teneur en eau du perméat (en poids).

c = Teneur en eau du mélange traité (en poids).

En ligne interrompue : Equilibre liquide-vapeur sous pression atmosphérique (pour comparaison).

Fig. 3'

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers un film homogène dense de polyacrylonitrile. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

J' = Flux du perméat (g./h.m^2).

c = Teneur en eau du mélange traité (en poids).

Fig. 4

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers un film homogène dense (épaisseur $20\text{ }\mu\text{m}$.) d'alcool polyvinylique.

$T = 25^{\circ}\text{C}$.

c' = Teneur en eau du perméat (en poids).

c = Teneur en eau du mélange traité (en poids).

Fig. 4'

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers un film homogène dense (épaisseur $20\text{ }\mu\text{m}$.) d'alcool polyvinylique. $T = 25^{\circ}\text{C}$.

J' = Flux de perméat (Kg./h.m^2).

c = Teneur en eau du mélange traité (en poids).

de polyacrylonitrile (Fig. 3) et d'alcool polyvinylique (Fig. 4). Cette information peut être complétée par des tracés représentant, en fonction de la même variable c , l'évolution du flux de perméation. A cet égard, on constatera (Fig. 3' et 4') que la barrière polyhydroxylique est, à sélectivité égale, plus perméable vis-à-vis des mélanges riches en eau que la pellicule polyacrylique.

En contrôlant d'assez près la formation de la couche dense d'alcool polyvinylique, il est possible d'en maîtriser le taux de cristallinité. On est ainsi parvenu à réaliser, à partir de ce polymère, des pellicules qui conservent en partie sa très haute sélectivité et dont les flux sont sensiblement accrus. Cette solution a été plus particulièrement retenue par la Société allemande Gesellschaft für Trennverfahren (G.F.T., Homburg/Saar) qui produit actuellement une barrière composite pour pervaporation en déposant une fine couche d'alcool polyvinylique sur un film microporeux de polyacrylonitrile. Cette membrane équipe les modules qui sont actuellement commercialisés pour déshydrater les mélanges hydro-organiques. Certains d'entre eux sont assemblés dans les unités de démonstration (4) qui assurent, en association avec une prédistillation, la déshydratation de l'éthanol dans des stations de traitement implantées aujourd'hui à Sao-Paulo (Brésil) et à Hull (Grande Bretagne).

Le diagramme carré qui caractérise la barrière G.F.T. (Fig. 5) permet d'apprécier sa haute sélectivité vis-à-vis des mélanges hydro-alcooliques

dont la teneur en eau est inférieure à 30 % et qui correspond donc à son domaine d'utilisation puisque la prédistillation porte la concentration de l'éthanol à 75 % environ.

2. ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA PER-VAPORATION

2.1. La pervaporation, un procédé qui met en cause de multiples gradients

L'analyse du transport pervaporatif est rendue complexe par la multiplicité des gradients qu'il met en oeuvre. En effet, quand une membrane, initialement homogène, fonctionne en régime permanent, elle est rendue spontanément asymétrique parce que sa couche amont, qui est en contact avec le mélange liquide, est gonflée, alors que sa section aval, qui est maintenue sous vide, est pratiquement sèche. Il existe donc un fort gradient de gonflement entre les deux faces opposées du film. A travers cette pellicule inégalement gonflée, chacun des deux perméants A et B migre avec une vitesse qui, en chaque point de la barrière, est déterminée par son profil de concentration et son coefficient de diffusion local.

On sait que la mobilité d'une espèce qui diffuse dans un polymère solide est fortement influencée par l'état de gonflement de celui-ci. On doit donc considérer que les diffusibilités des deux constituants A et B dépendent de la composition locale du milieu dans lequel s'effectue leur transport. A l'état stationnaire, les flux partiels J'_A et

Fig. 5

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers la membrane composite G.F.T.

c' , c : Teneurs pondérales en eau du perméat (c') et du mélange traité (c).

$T = 60^\circ \text{C}$.

Fig. 5'

Pervaporation sous vide de mélanges eau-éthanol de composition variable, à travers la membrane composite G.F.T.
 J' = Flux de perméat (Kg./h.m²).

c = Teneur en eau du mélange traité (en poids).

J'_B s'expriment donc par une forme intégrée de la loi de FICK :

$$J'_A = \frac{1}{\ell} \int_{(c_A)_2}^{(c_A)_1} D_A(c_A, c_B) dc$$

J'_A = Flux stationnaire individuel de A.

$(c_A)_1$ = Concentration en A dans la couche amont de la membrane, telle qu'on peut la mesurer en observant l'équilibre de gonflement de la barrière immergée dans le mélange traité.

$(c_A)_2$ = Concentration en A dans la couche aval de la membrane.

$D_A(c_A, c_B)$ = Coefficient de diffusion local de A à l'intérieur du film gonflé, en un point où les concentrations en A et B sont respectivement c_A et c_B .

ℓ = Epaisseur de la membrane en fonctionnement.

Si la barrière est maintenue sous vide aval (pervaporation sous vide), la limite $(c_A)_2$ est pratiquement nulle et l'équation précédente se réduit à :

$$J'_A = \frac{1}{\ell} \int_0^{(c_A)_1} D_A(c_A, c_B) dc$$

Il convient aussi de considérer que l'évaporation qui a lieu sur la face aval de la membrane y provoque un refroidissement localisé qui induit un gradient de température dans l'épaisseur

du film. Des mesures approximatives ont montré qu'une différence de température de plusieurs degrés pouvait apparaître entre le sein du liquide traité et le perméat. Son amplitude dépend évidemment de l'importance du flux transmembranaire, de sa composition et des caractéristiques thermiques des deux espèces A et B transportées (chaleurs latentes de vaporisation, capacités calorifiques).

Il va de soi qu'un écart de pression sépare aussi les deux compartiments d'une cellule de pervaporation. Toutefois, dans les conditions où l'on opère communément, cette différence n'excède généralement pas 5 bars et le gradient qui en résulte n'est pas tel qu'il puisse entraîner un transport hydraulique notable à travers une barrière dense. En première approximation, on peut donc admettre que le transfert pervaporatif est seulement mû par un gradient de potentiel chimique. Les équilibres de gonflement et de partage qui s'établissent à l'interface amont étant peu sensibles aux variations de pression, on peut donc en déduire que la pression amont ne doit avoir qu'une faible influence sur le déroulement d'une pervaporation. Cette prévision est pleinement confirmée par l'expérience (5).

Dans les dispositifs de traitement en continu (Fig. 2), ces gradients transversaux se composent avec ceux qui se développent longitudinalement du fait que la concentration du mélange en circulation change au fur et à mesure qu'il progresse

dans l'appareil. Par exemple, l'effet endothermique local dû à l'évaporation du perméat et qui provoque simultanément son refroidissement et celui du rétentat, s'accumule dans ce dernier qui se déplace en écoulement-piston dans la section amont de l'appareil. Il n'est donc pas rare d'observer que le liquide épuré soutiré du pervaporateur en sort à une température souvent très inférieure à celle du mélange introduit à l'extrémité opposée.

2.2. Pervaporation sous vide d'un liquide pur.

On peut rendre compte du transport pervaporatif d'un liquide pur en se fondant sur une théorie relativement simple.

Le perméat étant unique, son coefficient de diffusion ne dépend que d'une seule variable de concentration :

$$J' = \frac{1}{\ell} \int_0^{c_1} D(c) dc \quad \underline{1}$$

J' = Flux de perméation.

c_1 = Concentration du pénétrant dans la couche amont de la membrane.

$D(c)$ = Diffusibilité du perméant. C'est un coefficient qui dépend de la concentration locale c de l'espèce transportée dans la membrane et qui rend compte de l'effet plastifiant que le pénétrant exerce sur le matériau-barrière.

Il est possible d'obtenir séparément des informations sur la fonction $D(c)$ en étudiant les cinétiques de sorption et de désorption de vapeur sur des échantillons de membrane de forme bien définie. Quand les mesures sont faites avec un composé aisément condensable, on constate que la diffusibilité s'élève très rapidement quand le solide est de plus en plus fortement gonflé. Pour représenter cette variation, on utilise généralement une formule exponentielle (6).

$$D = D^* \exp(\gamma c) \quad \underline{2}$$

dans laquelle D^* et γ caractérisent le couple polymère-pénétrant examiné. Le coefficient D^* (diffusivité limite) décrit la perméabilité du polymère pur vis-à-vis du composé étudié et le paramètre

γ traduit l'intensité de l'effet plastifiant que celui-ci exerce.

Après substitution de 2 dans 1 et intégration pour des conditions correspondant à l'état de régime stationnaire, on obtient l'expression du flux de perméation et celle du profil de concentration qui s'établit dans la membrane :

$$J' = \frac{D^*}{\gamma \ell} \left[\exp(\gamma c_1) - 1 \right] \quad \underline{3}$$

$$c = \frac{1}{\gamma} \ln \left[x \left[1 - \exp(\gamma c_1) \right] + \exp(\gamma c_1) \right] \quad \underline{4}$$

où $x = z/\ell$, z étant la distance séparant le point mobile de l'interface amont. En utilisant les valeurs de c_1 , D^* et γ préalablement déterminées soit par des mesures de gonflement (c_1) soit par des études cinétiques de sorption-désorption (D^* et γ), il est donc possible, grâce à l'équation 3, de prévoir le flux pervaporatif d'un liquide pur. L'expression 2 décrit alors le profil de concentration du pénétrant tel qu'il s'établit quand le régime stationnaire est atteint. Les résultats expérimentaux sont généralement en assez bon accord avec ces prévisions, ce qui permet d'avancer des ordres de grandeur relativement fiables pour les paramètres D^* et γ .

Considérant par exemple le comportement d'un film dense d'alcool polyvinylique vis-à-vis de l'eau pure puis de l'éthanol anhydre, on constate que la diffusivité limite de l'eau (D^*_W) est environ cent fois plus élevée que celle de l'alcool (D^*_B).

$$\begin{aligned} D_W &\sim 10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \\ D_B &\sim 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \end{aligned} \quad \text{à } 25^\circ \text{C}$$

Rappelons à ce propos, qu'à la même température, le coefficient d'autodiffusion de l'eau pure est de $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

Par ailleurs, on observe que les paramètres γ qui caractérisent les deux liquides ont aussi des valeurs inégales mais elles ne diffèrent pas dans de telles proportions.

$$\gamma_W \sim 15 \quad \gamma_B \sim 9$$

Fig. 6

Pervaporation sous vide d'un liquide pur.

Profil de concentration intramembranaire du perméant calculé (équation 4) pour différentes valeurs du paramètre de plastification γ . Les chiffres portés sur les courbes indiquent la valeur correspondante de γ .

C_m = Concentration du perméant dans la membrane (en poids).

$x = z/l$ = Distance relative comptée à partir de la face amont du film.

L'ordonnée à l'origine commune à tous les profils, a été prise égale à 0,6 qui correspond à la composition de l'alcool polyvinylique à son équilibre de gonflement au contact de l'eau pure ($T = 25^\circ \text{C.}$).

Une étude systématique des données publiées dans la littérature (7) montre toutefois que les valeurs de γ varient dans un assez large domaine (de 1 à 90) quand on considère tous les couples polymère-liquide disponibles. Pour rendre compte des différentes éventualités, on peut donc, grâce à l'équation 4, calculer les profils de concentration correspondant à une suite croissante de valeurs de γ en leur affectant, dans tous les cas, la même origine amont C_1 . Les tracés obtenus (Fig. 6) montrent que l'effet de plastification favorise l'accumulation du pénétrant dans la partie amont du film. La concentration du perméant s'abaisse au contraire dans la fine couche membranaire située au voisinage de la face aval et cette décroissance est d'autant plus rapide que γ est grand.

Dans le cas où l'effet de plastification est important, on peut donc considérer qu'une membrane qui fonctionne en régime stationnaire est pratiquement assimilable à une succession de deux milieux distincts :

- i. Une couche amont gonflée, épaisse, qui se comporte comme un gel très visqueux à l'intérieur duquel la diffusibilité du perméant se trouve seulement réduite par de simples effets de viscosité.
- ii. Une fine couche aval pratiquement sèche dans laquelle le coefficient de diffusion du pénétrant tend vers sa valeur limite D^* , laquelle est plus spécifiquement déterminée par la nature du couple polymère - espèce transportée. On peut en effet

penser que, dans ce domaine des faibles concentrations, le transfert du perméant met en cause un contact direct entre les molécules migrantes et certains sites bien définis dans le matériau-barrière. Ce transport s'effectue donc vraisemblablement par une succession de sauts dont la fréquence dépend de l'intensité des interactions qui s'exercent entre les particules mobiles et les groupes cibles du support.

Rappelant la grande inégalité constatée entre les diffusibilités limites qui caractérisent respectivement l'eau et l'éthanol dans un film d'alcool polyvinylique, on peut considérer que cette couche sèche est probablement la principale responsable de la sélectivité du transport pervaporatif observé quand on traite, à travers un tel film, un mélange hydro-alcoolique.

2.3. Pervaporation d'un mélange liquide binaire

On peut envisager de généraliser l'analyse précédente au cas d'un mélange binaire A-B.

Une première tentative consiste à considérer qu'en tout point du film les diffusibilités des deux pénétrants A et B dépendent de la composition locale du polymère gonflé (8). Des fonctions linéaires sont généralement choisies pour rendre compte de cette dépendance :

$$D_A = D_A^* (\gamma_{AA} C_A + \gamma_{AB} C_B)$$

$$D_B = D_B^* (\gamma_{BB} C_B + \gamma_{BA} C_A)$$

où les coefficients γ caractérisent l'action plasti-

fiante de chaque pénétrant en faveur de sa propre diffusion (γ_{AA} , γ_{BB}) ou au bénéfice de celle de l'autre perméant (γ_{AB} , γ_{BA}). Après substitution dans la formule de FICK et intégration, on obtient une équation relativement complexe qui permet un calcul numérique du rapport J'_A/J'_B des flux individuels, si l'on connaît les valeurs des quatre paramètres γ et celles des deux concentrations intramembranaires dans la couche limite amont du film perméselectif. Il est difficile d'établir des prévisions à partir de cette théorie parce que les coefficients croisés γ_{AB} et γ_{BA} ne peuvent être mesurés par aucune autre technique physico-chimique que la pervaporation du mélange binaire A-B lui-même. Il s'agit donc en fait de deux paramètres ajustables et on peut seulement s'assurer qu'un couple de valeurs déterminées avec un mélange A-B de concentration donnée conduit à des résultats cohérents pour toutes les autres compositions possibles.

Une seconde approche (9) a pour but principal de formuler les relations qui existent entre les flux individuels de perméation J'_A , J'_B et les profils intramembranaires de concentration des deux pénétrants A et B. L'analyse se fonde sur les équations qui décrivent le comportement thermodynamique des mélanges A-B et P-A-B (P étant le polymère-barrière). Elle conduit aux deux expressions fondamentales suivantes :

$$\begin{aligned} -J'_A &= \varphi_A D_A (\varphi_A, \varphi_B) \left[\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \varphi_A} \right)_{\varphi_B} \frac{d\varphi_A}{dz} + \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \varphi_B} \right)_{\varphi_A} \frac{d\varphi_B}{dz} \right] \\ -J'_B &= \varphi_B D_B (\varphi_A, \varphi_B) \left[\left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \varphi_A} \right)_{\varphi_B} \frac{d\varphi_A}{dz} + \left(\frac{\partial \ln a_B}{\partial \varphi_B} \right)_{\varphi_A} \frac{d\varphi_B}{dz} \right] \end{aligned} \quad \mathbf{6}$$

a_A et a_B = Activités de A et B dans le film gonflé en un point situé à la distance z de la surface amont.

φ_A, φ_B = Fractions volumiques de A et B au même point.

Les quatre dérivées partielles peuvent être explicitées à partir de l'équation de FLORY-HUGGINS qui détermine l'évolution des systèmes polymère-solvant mixte et qui s'exprime aussi en fonction des fractions volumiques des trois constituants.

Dans la mesure où il serait possible de reconnaître expérimentalement les deux profils stationnaires

en c_A et c_B , la mesure des flux individuels de perméation permettrait d'étalonner point par point les deux fonctions $D_A(\varphi_A, \varphi_B)$ et $D_B(\varphi_A, \varphi_B)$. On doit toutefois reconnaître qu'il n'existe pas encore de méthode expérimentale très précise pour établir ces profils dans une membrane en fonctionnement. Cette lacune constitue actuellement un frein à un approfondissement des phénomènes au niveau quantitatif et, avant de poursuivre plus avant dans cette voie, il n'est pas inutile d'attirer l'attention sur quelques observations.

Considérons, par exemple, le transport pervaporatif d'un mélange eau-éthanol à travers un film dense d'alcool polyvinylique (P.V.A.). Ce polymère est bien connu pour être hydrophile ainsi que le montre l'examen du diagramme ternaire P.V.A.-Eau-Ethanol (Fig. 7). Le mélange hydro-alcoolique immobilisé dans la phase solide gonflée est en effet apparemment enrichi en eau et les droites de conjugaison coupent le côté eau-P.V.A. du triangle. Plusieurs données significatives peuvent être extraites de cette figure :

i. Le gonflement (Swg.) du polymère membranaire exprimé en grammes de pénétrants absorbés par gramme de P.V.A. sec et sa variation en fonction de la composition du mélange liquide surnageant (Fig. 8).

ii. L'hydratation préférentielle (Hydr.) du polyalcool exprimée aussi en grammes d'eau chimisorbée par g. de P.V.A. sec (Fig. 9). Cette quantité correspond à l'intersection de la ligne de conjugaison et de l'axe P.V.A.-eau du diagramme.

iii. Les concentrations (c_W)₁ et (c_B)₁ de l'eau et de l'éthanol dans le polymère gonflé qui se trouve en contact avec la solution en équilibre (Fig. 10). Ces dernières informations doivent être gardées en mémoire puisqu'elles correspondent aux concentrations limites qui existent dans la couche amont d'une membrane en fonctionnement.

La figure 10 mérite quelques commentaires parce qu'elle montre qu'en présence d'un mélange hydro-alcoolique contenant moins de 43 % (w/w) d'eau, l'alcool polyvinylique gonflé est plus riche

Diagramme de phases représentatif du système ternaire :
Alcool polyvinylique-eau-éthanol.

$T = 25^{\circ} \text{C.}$

$M = 115.000$

Les compositions (%) sont évaluées en concentrations pondérales.

Fig. 7

Fig. 8

Gonflement de l'alcool polyvinylique (P.V.A.) au contact de mélanges eau-éthanol de composition variable ($T = 25^{\circ} \text{C.}$).

Swg. = Gonflement exprimé en g. de mélange absorbé par g. de P.V.A. sec.

c = Teneur en eau du mélange eau-éthanol surnageant (en poids).

Fig. 9

Hydratation de l'alcool polyvinylique (P.V.A.) au contact de mélanges eau-éthanol de composition variable ($T = 25^{\circ} \text{C.}$).

Hydr. = Poids d'eau fixée (en g.) par g. de P.V.A. sec.

c = Teneur en eau du mélange eau-éthanol surnageant (en poids).

en éthanol qu'en eau. A l'intérieur d'une barrière en fonctionnement, le profil de concentration de l'éthanol doit donc partir d'une valeur limite supérieure à celle correspondant à l'eau (Fig. 11). Malgré cette situation, la pervaporation d'une charge riche en éthanol conduit à un transport

préférentiel d'eau. Par exemple, quand le mélange traité contient 10 % d'eau ($^w/w$), le perméat en contient 93 % bien que les profils de concentration de l'eau et de l'éthanol (Fig. 11) démarrent respectivement de 0.06 et 0.39 (Fig. 10). Comme on peut supposer que les diffusivités des deux

Fig. 10

Equilibre de gonflement de l'alcool polyvinylique (P.V.A.) mis en contact avec des mélanges eau-éthanol de composition variable ($T = 25^\circ \text{C.}$).

$(c_w)_1, (c_B)_1$: Concentrations pondérales de l'eau et de l'éthanol dans le polymère gonflé.

c = Teneur pondérale en eau du mélange eau-éthanol surnageant.

W = Eau.

B = Ethanol.

Fig. 11

Pervaporation sous vide d'un mélange eau-éthanol ($c = 0,1$) à travers un film homogène dense d'alcool polyvinylique ($T = 25^\circ \text{C.}$).

Profils intramembranaires de concentration de l'eau (W) et de l'éthanol (B).

Concentrations limites dans la couche amont de la membrane :

$$(c_w)_1 = 0,06 \quad (c_B)_1 = 0,39$$

c_w = Teneur pondérale en eau dans le mélange traité ($c_w = 0,1$).

c' = Teneur pondérale en eau dans le perméat ($c' = 0,91$).

pénétrants ne sont pas sensiblement différentes dans la couche amont très gonflée de la membrane ($Sw_g = 0,82$), il est difficile d'expliquer pourquoi le pervaporat est alors si riche en eau.

Une réponse à cette question peut être aisément trouvée si l'on admet que la sélectivité observée avec un tel système provient de la résistance très inégale que la couche sèche aval oppose au transport des deux pénétrants. En d'autres termes, on peut avancer que, dans le cas étudié, les paramètres les plus déterminants sont les deux diffusivités limites D_w^* et D_B^* de l'eau et de l'éthanol dans l'alcool polyvinylique pur. Si D_B^* est négligeable devant D_w^* (ce qui est effectivement le cas), l'eau est préférentiellement transportée quelles que soient les pentes relatives des profils de concentration des deux pénétrants. En effet, les flux individuels sont :

$$-J'_w = D_w^* \left(\frac{dc_w}{dz} \right)_z \quad -J'_B = D_B^* \left(\frac{dc_B}{dz} \right)_z$$

les deux différentielles représentant les gradients de concentration en eau et en alcool dans la

couche aval de la membrane.

Si, comme il a été montré, D_w^* est cent fois supérieure à D_B^* et si les deux gradients correspondants sont seulement dans un rapport de 1 à 10 en faveur de l'éthanol, le flux massique en eau peut être 10 fois plus intense que celui de l'alcool. La teneur en eau c' du perméat peut donc être égale à 0,9, ce qui correspond précisément à ce que l'on observe quand on traite, à travers un film de P.V.A. un mélange à 10 % d'eau (Fig. 4).

Il est possible que cette grande inégalité des diffusibilités limites soit un phénomène assez particulier aux mélanges hydro-organiques parce que l'eau présente souvent un comportement physico-chimique assez singulier. En effet, une telle situation ne semble se reproduire qu'assez rarement avec les systèmes purement organiques. Dans ce cas, les profils de concentration, dont la disposition relative est définie par l'équilibre de partage amont et par les valeurs des paramètres de plastification, reprennent un rôle

Fig. 12

Analyse du fonctionnement d'un pervaporateur utilisé, en continu, pour déshydrater un mélange liquide hydro-organique (membrane hydrophile).

Perméat = P.

Charge :

Q_0 = Débit d'introduction du mélange traité.

c_0 = Teneur en eau du mélange introduit (en poids).

T_0 = Température initiale du mélange introduit.

Rétentat déshydraté soutiré :

Q_t = Débit de soutirage du rétentat déshydraté.

c_t = Teneur résiduelle en eau de ce rétentat (en poids).

$T_0 - \Delta T$ = Température du rétentat soutiré.

primordial dans la détermination des flux individuels et dans celle de la sélectivité.

3. BASES DU GENIE CHIMIQUE DE LA PERVA-PORATION

Ainsi qu'il a déjà été dit, la pervaporation en continu peut être utilisée pour extraire le constituant minoritaire (A) contenu dans un mélange liquide A-B en faisant circuler celui-ci au contact d'une membrane préférentiellement perméable à A (Fig. 12). Au fur et à mesure qu'il progresse dans l'appareil, le rétentat s'enrichit en B ; si la membrane est assez sélective, le temps de séjour du liquide dans le module peut être réglé de telle façon que le rejet final soit pratiquement exempt de A (10).

Quand le régime de fonctionnement stationnaire est atteint, des profils de concentration et de température bien définis se sont établis entre les deux sections extrêmes du dispositif. Cette répartition doit être prise en considération puisqu'elle détermine, en chacun de ses points, l'état de gonflement et les caractéristiques de la membrane perméable latérale.

Pour calculer les performances d'un tel système, il convient de disposer des données de base suivantes :

- i. La teneur pondérale en A du mélange initialement introduit : c_0 (en poids).
- ii. La température initiale de ce mélange : T_0 (°C.)
- iii. La concentration pondérale résiduelle en

A admise dans le rétentat épuré recueilli : c_t (en poids).

iv. Les caractéristiques de la membrane (flux et sélectivité) et les relations qui en décrivent les variations en fonction de la composition et de la température du mélange, dans tout l'intervalle compris entre les limites opératoires. L'expérience montre que la sélectivité d'une membrane de pervaporation est peu sensible à l'influence de la température. En première approximation, on peut donc considérer que cette caractéristique ne dépend que de la concentration du mélange et réduire l'information à une fonction empirique $\beta(c)$ n'impliquant qu'une seule variable et que l'on établit expérimentalement par des mesures préliminaires.

En revanche, la perméabilité de la barrière, qui est évaluée par le flux J' de pervaporat, dépend simultanément de c et de T . Il convient donc d'étudier préalablement l'influence exercée par ces deux paramètres. Pour mémoriser ces résultats, le procédé le plus commode consiste à établir une fonction isotherme $J'(c)$ à une température donnée et à préciser la valeur E'_a de l'énergie d'activation de perméation correspondante, telle qu'on peut la déduire d'un diagramme d'ARRHENIUS. Cette détermination est généralement effectuée avec un mélange de composition intermédiaire $0,5 (c_0 + c_t)$, en se limitant à l'intervalle $T_0, T_0 - 25^\circ \text{C}$. Ces données, introduites avec l'équation d'Arrhenius, permettent ultérieurement à l'ordinateur de sélectionner, à chaque stade du calcul, la valeur locale convenable de la fonction $J'(c, T)$.

v. Les caractéristiques thermiques du rétentat liquide en écoulement.

L'amplitude du refroidissement dû à l'évaporation du perméat qui se produit sur chaque élément de surface de la membrane est liée au flux local J' du pervaporat et à sa chaleur latente L' de vaporisation (qui dépend de sa composition c'). L' peut être considérée comme une fonction linéaire de c' .

$$L' = c' L_A + (1 - c') L_B$$

L_A et L_B étant respectivement les chaleurs latentes de vaporisation de A et B (en Kcal./Kg.).

Il est clair que la chaleur qui est consommée par l'évaporation sur la surface aval de la membrane peut être empruntée soit au perméat soit au mélange liquide en circulation. Toutefois, si la barrière est assez sélective pour que le taux de prélèvement soit faible, on peut considérer que la chaleur est principalement fournie par le liquide. Ce dernier subit donc un abaissement de température dont l'élément différentiel dT peut être calculé (11) en combinant les équations suivantes :

$$dH = L' J' dA$$

dH = Chaleur consommée par l'évaporation qui se produit sur la surface élémentaire de membrane dA .

$$dH = k Q dT$$

Q = Débit de rétentat traversant la section droite correspondante du pervaporateur.

k = Chaleur spécifique locale du rétentat, de composition c , s'écoulant à travers cette même section droite.

$$k = c k_A + (1 - c) k_B$$

k_A et k_B étant respectivement les chaleurs spécifiques des liquides A et B purs.

3.1. Equations différentielles décrivant une pervaporation en continu

En se fondant sur les considérations précédentes, on peut établir les équations différentielles fondamentales qui décrivent le fonctionnement d'un pervaporateur ayant atteint son régime continu de production. Il suffit de formuler les bilans

de matière et de chaleur au niveau d'une tranche de liquide en écoulement comprise entre les sections droites d'abscisses z et $z + dz$, z étant la distance parcourue depuis la section où le mélange a été introduit (Fig. 12).

Bilan matière global pour cet élément de volume :

$$-dQ = J'(c, T) p dz \quad \underline{7}$$

p étant le périmètre du tube permsélectif.

Bilan matière partiel en A pour ce même élément :

$$-d(Qc) = c \beta(c) J'(c, T) p dz$$

qui, combinée à la précédente, conduit à :

$$-Q dc = [\beta(c) - 1] c J'(c, T) p dz \quad \underline{8}$$

Bilan thermique pour le même élément :

Désignant dH la chaleur consommée par l'évaporation de la masse $J'(c, T) p dz$ de perméat, il vient :

$$dH = J'(c, T) L'(c') p dz = Q k(c) dT$$

$$dT = \frac{J'(c, T) L'(c')}{Q k(c)} p dz \quad \underline{9}$$

où $L'(c')$ et $k(c)$ s'expriment par les fonctions linéaires déjà explicitées.

Les équations différentielles 7-8-9 constituent un système qui peut être numériquement intégré par la méthode classique de RUNGE KUTTA après avoir introduit les données limites c_0 et T_0 et toutes les informations qui ont déjà été mentionnées :

- . $\beta(c)$
- . $J'(c)$ à la température T_0 et E'_a
- . les caractéristiques individuelles L_A , L_B , k_A et k_B .

Des valeurs arbitraires sont initialement attribuées au débit d'introduction Q_0 du mélange soumis au traitement et au périmètre p .

Les calculs sont lancés après avoir défini l'épaisseur dz du découpage élémentaire qui est choisi de telle façon que l'intégration implique de 500 à 1000 tranches. Les résultats fournis par l'ordina-

teur engendrent les trois fonctions $Q(z)$, $c(z)$ et $T(z)$. L'opération est automatiquement stoppée quand $c(z)$ atteint la limite c_t exigée. La valeur z correspondante ($z = l$) peut alors être utilisée pour apprécier les performances d'un pervaporateur unitaire, c'est-à-dire d'un module équipé de 1 m^2 de la membrane examinée.

- Capacité de production (en Kg. de rétentat épuré par heure et par m^2 de membrane)

$$J_t = \frac{Q(l)}{r l}$$

- Capacité de traitement (en Kg. de mélange traité par heure et par m^2)

$$J_0 = \frac{Q_0}{r l}$$

- Flux pervaporatif moyen (en Kg. de perméat par heure et par m^2)

$$\langle J' \rangle = J_0 - J_t$$

- Composition moyenne du perméat (concentration pondérale en A)

$$\langle c' \rangle = \frac{1}{\langle J' \rangle} (J_0 c_0 - J_t c_t)$$

- Rendement de l'opération en B

$$R = \frac{J_t (1 - c_t)}{J_0 (1 - c_0)}$$

- Energie consommée par Kg. de rétentat purifié produit (en Kcal. par Kg.)

$$E = \frac{\langle J' \rangle \langle L' \rangle}{J_t}$$

$$\langle L' \rangle = \langle c' \rangle L_A + (1 - \langle c' \rangle) L_B$$

3.2. Décomposition longitudinale d'un pervaporateur en plusieurs sous-modules

Très souvent, il s'avère que la température $T(l)$ du rétentat épuré finalement délivré par l'appareil serait trop fortement abaissée (de plus de 25°C . par rapport à celle du mélange initialement introduit) pour que ce refroidissement puisse être accepté. Ceci signifie que l'opération ne pourrait être conduite dans des conditions approximativement isothermes sans qu'il soit

nécessaire de compenser la chaleur consommée par l'évaporation du perméat par un apport de l'extérieur. Si, en raison de difficultés technologiques, on veut éviter d'avoir à le faire par l'implantation d'un élément chauffant in situ, il est possible de résoudre le problème en décomposant longitudinalement le pervaporateur en plusieurs sous-modules disposés en série et en réchauffant intermédiairement le mélange qui y circule grâce à des échangeurs de chaleur qui le ramènent à sa température initiale T_0 .

Pour modéliser cette intervention, on interrompt l'intégration numérique quand l'abaissement de température cumulé $\Delta T(z) = \int_0^z dT$ atteint l'amplitude considérée comme le maximum acceptable (25°C ., par exemple). Le calcul est ensuite repris après avoir réinjecté, comme nouvelles données de départ, les valeurs $Q(z)$ et $c(z)$ issues de la première intégration et avoir ramené l'affichage de température à T_0 . Cette manoeuvre est reproduite autant de fois qu'il le faut pour maintenir le système entre les limites admises T_0 et $T_0 - 25^\circ \text{C}$. S'il faut intervenir $n-1$ fois, on en déduit que la ligne de pervaporation doit être scindée en n sous-modules.

3.3. Application à un cas type : Déshydratation de l'azéotrope eau-éthanol (contenant environ 5 % d'eau, en poids) par pervaporation en continu dans un module équipé d'une membrane dense à base d'alcool polyvinylique

Partant d'un mélange contenant initialement 5 % en poids d'eau, on se propose de produire un alcool anhydre où la teneur résiduelle en eau est abaissée à 0,5 % :

$$c_0/c_t = 10$$

Pour bénéficier d'un flux transmembranaire acceptable, l'opération est conduite à température aussi élevée que possible. Le mélange initial est introduit à 65°C . et l'abaissement de température maximum consenti est fixé à 25°C .

Intervalle de température de fonctionnement : 65°C . - 40°C .

3.3.1. Emploi d'un film dense homogène d'alcool polyvinylique

Il s'agit d'une membrane de 20 μm . d'épaisseur formée par évaporation d'un collodion aqueux et dont les caractéristiques ont déjà été succinctement décrites (Fig. 4).

Afin de disposer de toutes les données nécessaires au calcul, des mesures complémentaires de flux et de sélectivité ont été effectuées avec des mélanges dont les teneurs en eau étaient comprises entre 0,005 et 0,05 en opérant à des températures variant de 40° C. à 65° C. Les résultats de ces essais ont été mémorisés par les fonctions empiriques suivantes :

i. Flux de perméation à 65° C.

$$J' = 0,10007 c + 6,8465 c^2$$

ii. Energie d'activation de perméation :

$$E'_a = 9 \text{ Kcal./mole}$$

iii. Sélectivité à 65° C.

$$\beta = 38,047 + \frac{0,16692}{c} - 471,165 c$$

Développée à partir de ces données de base, l'intégration numérique a conduit aux évaluations suivantes :

- . Capacité de production : 0,02356 Kg. d'éthanol déshydraté par h. et par m^2
- . Capacité de traitement : 0,02512 Kg. de mélange azéotropique par h. et par m^2
- . Teneur moyenne du perméat en eau :
 $\langle c' \rangle = 0,7305$
- . Rendement en éthanol : $R = 98,2 \%$
- . Energie requise pour produire 1 Kg. d'éthanol déshydraté : $E = 32,3 \text{ Kcal. par Kg.}$
- . Nombre de sous-modules : $n = 3$.

Si elle est pleinement satisfaisante du point de vue du rendement et du coût énergétique, cette membrane d'alcool polyvinylique, formée dans des conditions assez rudimentaires, s'avère très insuffisante en ce qui concerne la capacité de production. Pour justifier un essai de développement, il conviendrait en effet d'atteindre

un seuil de productivité au moins égal à plusieurs centaines de grammes par h. et par m^2 . Ceci tient au fait que cette pellicule, qui est remarquable pour sa sélectivité ($\beta = 18$ pour la composition azéotropique), est trop peu perméable. Placée, à 65° C., au contact de ce mélange, elle ne délivre en effet qu'un flux de 22 g. par h. et par m^2 .

3.3.2. Emploi de la membrane composite G.F.T.

La faible perméabilité de l'alcool polyvinylique est vraisemblablement due à la haute cristallinité de ce matériau polymère dont les sites hydroxyle échangent entre eux des liaisons hydrogène. Il semble que l'on puisse réduire la fréquence et l'intensité de celles-ci en procédant, lors de l'élaboration du film, à une légère réticulation. Si cette opération est conduite à une température supérieure à la limite de transition vitreuse du matériau, celui-ci est obtenu dans un état moins ordonné qui lui permet de conserver sa haute sélectivité tout en devenant sensiblement plus perméable. Il convient, bien évidemment, de contrôler soigneusement les conditions de cette mise en forme pour éviter qu'elle ne rende la pellicule fragile, ce qui provoquerait l'apparition de défauts préjudiciables à ses performances.

Ces problèmes ont été en partie résolus en formant la couche polyhydroxylique active ainsi modifiée sur un support microporeux de polyacrylonitrile. Ce procédé est actuellement utilisé par la Société allemande G.F.T. pour produire la membrane qui équipe aujourd'hui les seuls pervaporateurs qui, à notre connaissance, sont déjà opérationnels.

Nous avons étudié cette barrière* dans les mêmes conditions que la précédente. Les essais ont conduit aux résultats suivants (Tab. 2)

i. Données de base :

Flux de perméation (65° C.) : $J' = 2,7806 c$

Energie d'activation de perméation :

$$E'_a = 9 \text{ Kcal./mole}$$

Membrane	Capacité (Kg./h.m. ²)		Rendement R (%)	Coût énergétique Kcal./Kg.	Nombre de sous-modules (n)
	Production (J _t)	Traitement (J _o)			
Alcool Polyvinylique épaisseur : 20 µm. (à sec)	0,02356	0,02512	98,2	32,3	3
Membrane composite G.F.T.	0,5156	0,5435	99,4	29,4	2

Tab. 2 : Déshydratation pervaporative continue de l'azéotrope eau-éthanol pour produire un alcool ne contenant plus que 0,5 % d'eau résiduelle (en poids). Opération conduite entre 65 et 40° C.

Les calculs ont été effectués en utilisant les valeurs suivantes pour les caractéristiques thermiques de l'eau et de l'éthanol :

Chaleurs latentes de vaporisation (Kcal./Kg.) : Eau : L_A = 586,87   Ethanol : L_B = 219,8
Chaleurs spécifiques (Kcal./Kg. deg.) : Eau : k_A = 0,9988   Ethanol : k_B = 0,595

Sélectivité à 65° C. :

$$\beta = 10,3892 - 75,305 c + \frac{0,67185}{c}$$

ii. Performances évaluées :

Capacité de production :

$$J_t = 0,5156 \text{ Kg. d'éthanol déshydraté par h. et m.}^2$$

Capacité de traitement :

$$J_o = 0,5435 \text{ Kg. d'azéotrope par h. et par m.}^2$$

Rendement en éthanol : R = 99,4 %

Coût énergétique :

$$E = 29,4 \text{ Kcal. par Kg. d'éthanol déshydraté}$$

Nombre de sous-modules : n = 2

La membrane en question présente donc simultanément une haute sélectivité dans le domaine de concentration où elle est utilisée et une perméabilité suffisante pour pouvoir être employée dans un module de production.

Il convient aussi de remarquer que, dans tous les essais, la barrière composite est orientée de telle façon que sa couche dense soit placée au contact du mélange liquide traité. Il est donc possible qu'un accroissement incontrôlé de la pression aval puisse provoquer une condensation capillaire du perméat dans la couche microporeuse de polyacrylonitrile. On peut se demander si ce phénomène n'intervient pas lors des mesures

préliminaires effectuées avec des cellules de laboratoire où la pellicule est supportée par un disque de métal fritté à travers lequel le transport du pervaporat s'accompagne inévitablement d'une perte de charge. Outre la réduction de surface de transfert due au contact direct de la membrane avec les grains du support fritté, il est donc vraisemblable que la pression de la vapeur au voisinage de l'interface soit supérieure à celle qui règne à l'intérieur du compartiment aval. Tous ces phénomènes annexes conduisent à sous-évaluer le flux de perméation et par conséquent à sous-estimer la capacité de production d'un module qui serait équipé d'une membrane autosupportée.

CONCLUSION

Bien qu'elle mette en cause trois étapes successives, la pervaporation sous vide d'un liquide pur peut être interprétée quantitativement à l'aide d'une théorie relativement simple. La diffusion à travers la membrane inégalement gonflée sur toute son épaisseur étant le processus lent, le flux stationnaire de pervaporation est calculable en considérant que le coefficient de diffusion du pénétrant unique dépend de la composition du milieu en chaque point de la membrane. Ce flux est déterminé par la concentra-

tion du pénétrant dans la couche amont du film gonflé et par deux paramètres qui peuvent être séparément mesurés en étudiant préalablement la cinétique de sorption-désorption de la vapeur sur des échantillons du polymère membranaire. Ces deux données caractéristiques sont le coefficient limite de diffusion et le paramètre de plastification.

La situation est plus complexe dans le cas d'une opération similaire conduite avec un mélange liquide binaire A-B. La multiplicité des interactions qui se développent alors entre les trois constituants impliqués dans le système que A et B forment avec le matériau membranaire ne permet plus de traiter rigoureusement le problème. Toutefois, du fait des propriétés physico-chimiques singulières de l'eau, le comportement d'une membrane hydrophile vis-à-vis d'un mélange hydro-organique peut être interprété, au moins semi-quantitativement. Lorsque le régime de transport pervaporatif stationnaire est atteint, la barrière se comporte approximativement comme si elle était formée par la succession de deux milieux distincts. Une couche amont gonflée, relativement épaisse mais perméable précède une fine cuticule aval pratiquement sèche parce que maintenue sous basse pression et qui oppose la plus forte résistance au transport du perméat. Cette dernière détermine principalement les flux des deux pénétrants conformément à leur profil de concentration local et à leur diffusibilité limite.

Compte tenu de la faible amplitude des flux de pervaporation, cette opération ne peut être répétée dans des montages en cascade dans le but d'isoler à l'état pur les deux constituants d'un mélange liquide binaire. Ce procédé ne peut donc pas rivaliser avec la distillation atmosphérique quand la simple vaporisation est sélective. En revanche, il peut s'avérer avantageux pour traiter des azéotropes puisqu'il n'est possible de fractionner ceux-ci qu'en ayant recours à des techniques complexes et coûteuses en énergie comme la distillation sous pression réduite ou la distillation extractive.

Une situation particulièrement favorable se présente quand l'azéotrope en question contient des proportions très inégales des deux espèces qui le composent. Si l'on dispose d'une membrane préférentiellement perméable au constituant minoritaire, ce contaminant peut être progressivement extrait en faisant circuler le mélange dans un pervaporateur équipé de cette barrière. Le temps de séjour du liquide dans l'appareil est ensuite réglé de telle façon que le rétentat soutiré soit pratiquement exempt de l'impureté indésirable.

Le fonctionnement continu d'un tel système est régi par un ensemble d'équations différentielles qui peuvent être numériquement intégrées par la méthode classique de RUNGE-KUTTA. Il est ainsi possible de prévoir les performances d'un pervaporateur équipé de 1 m.² d'une membrane donnée et d'estimer ses capacités de production et de traitement ainsi que le rendement et le coût énergétique de l'opération.

Des calculs ont été effectués pour apprécier dans quelle mesure la pervaporation permettrait de résoudre avantageusement le problème de la déshydratation de l'azéotrope eau-éthanol.

Conduits à partir des données qui caractérisent une pellicule homogène dense d'alcool polyvinyle (épaisseur à l'état sec = 20 μ m.), cette évaluation a permis de mettre en évidence le bon rendement et le faible coût énergétique d'une déshydratation effectuée à l'aide d'une telle barrière. Toutefois, la trop faible perméabilité de cette membrane limite la capacité de production à un niveau tel que le procédé ne serait pas exploitable industriellement.

Il semble que l'on puisse remédier à cette insuffisance par un traitement approprié du polyalcool. Cet objectif a été atteint en réalisant une barrière composite* formée en enduisant un film microporeux de polyacrylonitrile par une couche d'alcool polyvinyle légèrement réticulée. Un module équipé de 1 m.² de cette membrane ainsi améliorée assurerait, d'après nos estimations, les performances suivantes :

. Capacité de production	: 0,5 Kg./h.m. ²	. Coût énergétique de la déshydratation	: 29 Kcal./Kg.
. Rendement en éthanol	: 99 %		

* Les auteurs expriment leurs remerciements à la Société G.F.T. pour avoir mis à leur disposition un échantillon de cette membrane.

REFERENCES

- (1) P. APTEL, N. CHALLARD, J. CUNY and J. NEEL
Journ. of Membrane Sci. 1, (1976), 271-87.
  - (2) J. NEEL et P. APTEL
Entropie, n° 104, (1982), 15-26.
  - (3) P. APTEL, J. CUNY, J. JOZEFOWICZ, G. MOREL and J. NEEL
Journ. of Applied Polymer Sci., 16, (1972), 1061-76.
  - (4) A.H. BALLWEG, H.E.A. BRUSCHKE, W.H. SCHNEIDER and G.F. TUSEL
Proceedings of the fifth International Alcohol Fuel Technology Symposium. Auckland, New Zealand, May 13-18, 1982.
John Mc.INDOE Ed., New Zealand, 1982.
  - (5) R.C. BINNING, R.J. LEE, J.F. JENNINGS and E.C. MARTIN
Ind. Eng. Chem., 53, (1961), 45-50.
  - (6) R.B. LONG
Ind. Eng. Chem. Fund. 4, (1965), 445-51.
  - (7) M. FELS and N.N. LI
in H.B. HOPFENBERG : Permeability of Plastics, Films and Coatings, PLENUM PRESS, New York, 1974. pp. 357-73.
  - (8) R. RAUTENBACH and R. ALBRECHT
Journ. of Membrane Sci. 7, (1980), 203-23.
  - (9) M.H.V. MULDER, A.C.M. FRANKEN and C.A. SMOLDERS
Journ. of Membrane Sci. 23, (1985), 41-58.
  - (10) J. NEEL, Q.T. NGUYEN, R. CLEMENT and L. LE BLANC
Journ. of Membrane Sci. 15, (1983), 43-62.
  - (11) J. NEEL, Q.T. NGUYEN, L. LE BLANC et R. CLEMENT
Entropie, n° 104, (1982), 27-40.
-

Discussion

Président : M. G.M. LESPINARD

M. COGNET. — Quelles sont les principales applications industrielles actuelles de la pervaporation ?

M. NEEL. — A ma connaissance, la seule entreprise industrielle qui ait tenté de développer cette technique est la Société allemande G.F.T. (Gesellschaft für Trennverfahren, HOMBURG/SAAR, R.F.A.). J'ai récemment appris qu'une firme autrichienne (Vienne) s'était aussi engagée dans cette voie. C'est G.F.T. qui a réalisé l'unité de démonstration de Sao Paulo qui, en complément d'une prédistillation assure quotidiennement la deshydratation complète (pureté : 99,7 %) de 1 600 litres d'éthanol. C'est elle qui a implanté les deux pilotes (5 000 et 10 000 l. par jour) qui fonctionnent actuellement en Grande Bretagne. Elle a aussi créé en Hollande une petite compagnie qui lui est apparentée (S.E.T.E.C.) qui installe de petits pervaporateurs conçus pour deshydrater divers solvants organiques.

M. GIBERT. — Quelles seraient les potentialités de la pervaporation en biotechnologie, pour récupérer des métabolites présents, en faible concentration, dans un bain de fermentation ?

M. NEEL. — La pervaporation a été utilisée depuis très longtemps dans les laboratoires de biologie et de biochimie pour concentrer les solutions protéiniques aqueuses. Cette opération peut-être réalisée très simplement en les enfermant dans des boyaux celluloseux (non plastifiés) qui sont ensuite placés dans un courant gazeux tiède. En quelques heures, le volume de la solution traitée se réduit sensiblement sans que le soluté protéinique ne soit sensiblement dénaturé.

Il ne semble pas que cette technique ait jamais été transposée à l'échelle industrielle.

M. GIBERT. — Quelle est l'importance de la polarisation en pervaporation ?

M. NEEL. — En pervaporation la polarisation de concentration est faible parce que le flux transmembranaire est relativement lent et que les constituants du mélange traité sont généralement des espèces de bas poids moléculaire.

En revanche, le gradient de température qui s'établit dans l'épaisseur de la membrane et celui qui apparaît longitudinalement dans le fluide en circulation sont des phénomènes plus gênants. Ils sont dus à la vaporisation qui se produit au voisinage de la face aval de la barrière. Pour y remédier on peut envisager de chauffer localement, la plaque frittée qui supporte la membrane, mais cela pose quelques problèmes techniques. Il est plus commode de limiter l'amplitude du phénomène en réduisant le taux de prélèvement, ce qui conduit à décomposer longitudinalement le pervaporateur en plusieurs sous-modules et à réchauffer intermédiairement le rétentat en circulation.

M. VAN DEN BROEK. — Comment analyse-t-on, du point de vue thermodynamique, le transport pervaporatif ? Quel est exactement le mécanisme de libération du pervaporat à partir de la face aval de la membrane ? Est-ce une évaporation ou une désorption ?

M. NEEL. — En pervaporation, la thermodynamique intervient effectivement à plusieurs niveaux.

En premier lieu, il convient de remarquer que ce procédé se distingue de toutes les autres techniques de fractionnement par membrane par le fait qu'une partie de la matière traitée (le

perméat) change d'état physique au cours de l'opération, ce qui ne signifie pas pour autant qu'il s'établisse en tous les points du système, un véritable équilibre thermodynamique. Pour analyser le comportement du système, il faut donc connaître effectivement la chaleur latente associée au changement d'état et savoir s'il s'agit d'une évaporation ou d'une désorption. La réponse à cette question dépend de l'état de gonflement de la couche aval de la membrane, et ce gonflement est déterminé par la forme des profils de concentration dans l'épaisseur de la barrière. Il varie aussi avec la pression sous laquelle le pervaporat est soutiré à l'aval de la pellicule perméselective. En simplifiant, je dirai que l'émission du perméat peut être considéré comme une évaporation lorsque la couche aval est très gonflée (dans ce cas le transport est généralement peu sélectif mais relativement rapide) et qu'elle peut être assimilée à une désorption, dans le cas contraire.

En second lieu, il est clair que l'état thermodynamique du mélange traité conditionne la plus ou moins grande sélectivité du transport pervaporatif. Les mélanges liquides A-B qui forment des azéotropes sont très éloignés de l'idéalité. Une azéotropie positive révèle une tendance spontanée des molécules A et B à former des agrégats poly-A et poly-B, réalisant ainsi les conditions favorables à ce qu'on pourrait appeler une prédémixtion. Ces circonstances favorisent manifestement un transfert plus sélectif à travers un film formé à partir d'un matériau doué d'un certain pouvoir solvant pour l'une ou l'autre des espèces A ou B. La situation est inverse dans le cas des mélanges azéotropiques négatifs qui restent difficiles à fractionner par pervaporation parce que les deux constituants A et B ont tendance à s'entraîner l'un l'autre.

Enfin, les propriétés thermodynamiques interviennent aussi parce qu'elles décrivent l'intensité des interactions qui s'exercent entre le matériau membranaire et les deux constituants A et B du mélange traité. Dans ce domaine, les grandeurs les plus significatives sont les paramètres de solubilité (HUGGINS) qui fixent la composition de la couche amont de la membrane quand elle est en équilibre avec le mélange liquide qui la baigne. Cette composition détermine en effet les origines des profils de concentration qui vont se développer dans l'épaisseur de la membrane quand celle-ci sera en fonctionnement.

M. BAUER. — Existe-t-il des résultats expérimentaux démontrant qu'il est avantageux de chauffer, *in situ*, une membrane de pervaporation en fonctionnement ?

M. NEEL. — Il y a eu effectivement quelques expériences très ponctuelles qui ont été faites en plaçant, dans le compartiment aval d'une cellule de laboratoire, une petite lampe capable de chauffer la membrane par rayonnement et de la maintenir ainsi à température constante. A l'encontre de ce qui était attendu, cette intervention ne s'est accompagnée d'aucun accroissement très notable du flux de pervaporation.

Je ne pense pas qu'il faille conclure hâtivement à la suite d'une seule tentative très rapide. En effet, l'insertion d'un élément chauffant au sein même du pervaporat peut très bien avoir provoqué un mouvement de thermodiffusion défavorable au transport. Le résultat de tels essais doit fortement dépendre des conditions dans lesquelles ils sont conduits.

Table ronde finale

Président : M. G.M. LESPINARD

En ouvrant la Table ronde finale le Président, dans une allocution rapportée en tête de ce compte-rendu, redéfinit le double but de l'ensemble de la session qui était :

- de rassembler un public mixte d'hydrodynamiciens et de spécialistes de la séparation,
- d'aborder le problème à la frontière de ces deux sciences : les transferts au voisinage de la membrane.

Et avant de donner la parole à M. APTEL, il rappelle que la première demi-journée visait à définir l'état d'avancement des techniques séparatives et à donner un langage commun à tous les participants par la présentation d'exposés généraux.

M. APTEL précise que si la première séance de conférences a bien mis en valeur les problèmes hydrodynamiques par rapport à la couche de polarisation, les exposés suivants les ont un peu éludés. C'est pourtant le cœur du problème : on manque en particulier de moyens techniques pour l'exploration de grandeurs géométriquement aussi faibles (l'épaisseur de la couche de polarisation en ultrafiltration est de l'ordre de quelques micromètres).

M. LESPINARD souligne qu'à proximité d'une paroi, l'anémométrie laser a aussi ses limites et qu'il y a bien un problème de métrologie.

M. GIBERT intervient pour dire que l'on a besoin de trouver des « promoteurs de turbulence ».

M. LESPINARD confirme en précisant que la turbulence n'est pas automatiquement établie; il faut la susciter; les transferts thermiques présentent d'ailleurs des problèmes un peu identiques, mais la difficulté principale semble être ici l'écoulement.

M. APTEL approuve M. GIBERT mais précise que ce n'est pas la peine d'essayer si le rupteur d'écoulement permettant de rediluer la couche et les perturbations qu'il impliquerait sont incalculables.

M. LESPINARD précise que certaines géométries simples sont accessibles par le calcul au sein d'une cellule, mais qu'ici, il y a des effets d'interaction et que si beaucoup de gens cherchent, peu de calculs de type C.A.O. sont disponibles.

M. BANAL attire l'attention sur le fait que les écoulements en question ne sont pas visualisables et craint que l'on ait tendance à raisonner par analogie avec les écoulements très différents qui eux peuvent être visualisés.

M. COGNET parle des travaux menés à Toulouse où l'utilisation combinée d'un faisceau laser et d'un microscope permet de suivre les particules en microfiltration au voisinage du support. Il résume le programme de la seconde demi-journée à propos de laquelle M. LESPINARD demande la place des membranes en dessalement par rapport à la distillation.

M. APTEL répond qu'électrodialyse et osmose inverse sont bien placées pour les installations de taille moyenne, mais, au-dessus, la distillation l'emporte.

Un autre problème est évoqué par M. LESPINARD; quand les membranes ne deviennent plus poreuses, les effets thermodynamiques devraient être moins sensibles, l'essentiel étant alors l'aspect hydrodynamique et le dessin des contacteurs.

En effet, M. MARCHAND qui travaille en microfiltration tangentielle sur des jus sucrés constate de fortes chutes de débit

de filtration si les vitesses de circulation doublent. Pour un Reynolds passant de 8 000 à 16 000, le débit de filtrat est exactement diminué de moitié.

M. APTEL intervient pour préciser qu'une forte chute de débit dans une plage de Reynolds de 1 500 à 2 500 est tout à fait classique en ultrafiltration et que les débits augmentent de nouveau par la suite : d'où l'intérêt, précise M. LESPINARD, d'étudier ces zones transitoires.

M. ANGLERAUD approuve en demandant s'il est possible de modéliser les comportements limites : par exemple, quelle est l'amélioration apportée par les ultrasons ou un champ électrique ? Quelle est l'influence de la nature chimique de la membrane par rapport au matériau à traiter ?

M. CRONENBERGER précise en réponse que dans le cas de l'oxygénation du sang, de l'hémodialyse, ou de la plasmaphorèse, on peut améliorer d'un facteur de 1,5 à 3 l'échange par l'instauration de pulsations à l'intérieur du compartiment de sang. Dans le domaine du bio-médical, on travaille à des vitesses faibles (1 à 10 cm/s) et l'on est toujours en régime laminaire, il est cependant possible de créer une certaine turbulence.

M. CRONENBERGER évoque également la filtration assistée par centrifugation qui permet de décupler les possibilités (ex. : le sang est centrifugé dans un module de diamètre 28 mm avec un rotor de 26 mm recouvert de membrane filtrante) et à la demande de M. LESPINARD, il précise que des essais comparatifs sur l'apport des vibrations ont été menés en faisant varier :

- l'épaisseur du film sang
- l'amplitude et la fréquence des vibrations dans le domaine de l'hémodialyse et de la plasmaphorèse.

M. RIOS revient sur le fait que les phénomènes hydrodynamiques ne doivent pas faire oublier les interactions diverses qui existent entre membrane et produits, et qui constituent souvent la principale cause de limitation des échanges. On peut les mettre en évidence de différentes façons. Par exemple l'application d'un champ électrique radial sur un système d'UF amène à des résultats très différents qui dépendent entre autres de la façon dont ce champ est appliqué (avant ou après mise en circulation de la solution à traiter notamment). Par exemple encore dans le cas de l'UF de solutions protéiques, par nettoyage lazymétrique continu on peut influencer sur le fonctionnement des installations sans toucher au débit du fluide principal...

Enfin, M. APTEL aurait aimé avoir des précisions sur l'autre technique étudiée actuellement pour s'opposer à la migration par convection de solutés : c'est-à-dire l'application d'un champ de gravité (étudié par Alpha-Laval).

En est-on toujours au stade de la recherche ou des appareils ont-ils déjà vu le jour ?

M. LESPINARD. — Il est dommage que M. LAVAL ne soit pas là pour vous répondre.

Je crois qu'on peut estimer que nous avons tout dit... enfin pour ce soir, parce que dans la réalité nous en sommes bien loin.

Il serait intéressant, vu le développement actuel de toutes ces méthodes séparatives, de nous retrouver dans quelques années et de faire à nouveau le point. Comme le disait tout à l'heure M. CAZENAVE, la Société Hydrotechnique de France est tout à fait décidée à servir de support à des mises en présence de personnes venant d'horizons un peu différents.