

## Annexe A-I-1 : Modélisation du procédé de Pervaporation

### A-I-1-1 Modélisation du procédé de pervaporation en continu

La charge liquide entre à une extrémité de l'installation avec une teneur massique  $C_0$  et en ressort à l'autre extrémité avec une teneur massique résiduelle  $C_t$  ( $C_t < C_0$  car cette grandeur se réfère toujours au composé le plus perméable). Le chemin parcouru par la charge peut être assimilé à un tunnel de longueur finie dont les parois sont limitées par la membrane représentant un périmètre  $p$  (de section circulaire pour un module constitué de fibres creuses ou rectangulaire pour un module équipé de membranes planes). Au fur et à mesure de la progression du liquide dans le module, il se produit simultanément un appauvrissement en composé le plus perméable et un abaissement de température dû à la vaporisation du perméat. c'est à dire que le module va être le siège de deux gradients décroissants lorsque l'on se déplace de l'entrée vers la sortie (gradients longitudinaux de concentration et de température). Pour simplifier le calcul, on admettra que l'écoulement dans le module est de type piston et que les gradients transversaux de concentration et de température sont négligeables.

Disposant des deux expressions décrivant le flux et la sélectivité en fonction de  $C$  et de  $T$  dans le domaine d'utilisation, si on connaît la composition et la température locales, il est facile d'établir les bilans de matière et de chaleur sur une tranche transversale d'épaisseur infinitésimale  $dz$  située à une position  $z$  dans le module. Cette petite tranche est aussi caractérisée par un débit massique local de rétentat, soit  $Q$  ce débit. Désignons par  $Q_0$  et  $Q_t$  les débits correspondants à l'entrée et à la sortie du module. Trois sortes de bilans sont réalisés. Un bilan global de matière, un bilan partiel sur le composé le plus perméable (désigné par A) ainsi qu'un bilan thermique.

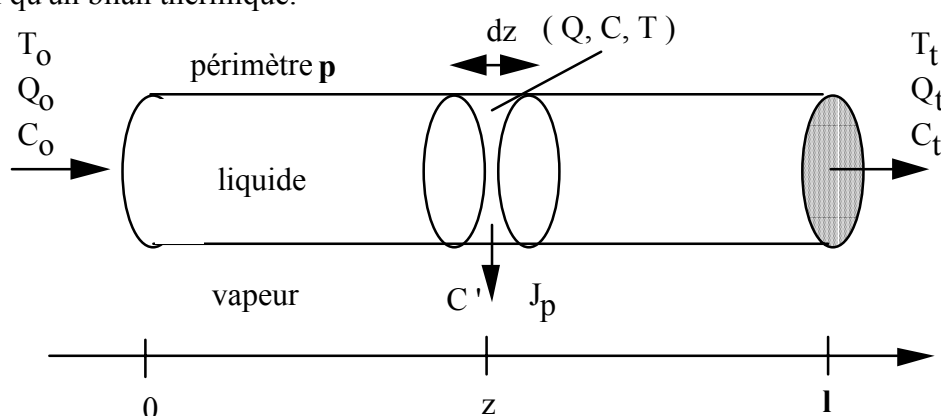


Fig. A-I-1-1 : Modélisation du procédé de pervaporation en continu

## 1) bilan global

Dans l'élément volumique considéré, la diminution du débit massique dans la charge correspond au débit de pervaporat à travers l'élément de surface, soit:

$$dQ = - J_p(C,T) \cdot p \cdot dz \quad (a)$$

## 2) bilan sur le composé A

La variation de la quantité massique de A dans la charge est égale au produit du débit massique total de pervaporat à travers l'élément de surface par sa teneur en composant A ( $C'$ ), soit:

$$d(QC) = - J_p(C,T) \cdot p \cdot dz \cdot C' = - J_p(C,T) \cdot \beta(C,T) \cdot C \cdot p \cdot dz$$

Ce qui donne, avec la relation (a) :

$$Q \cdot dC = J_p(C,T) \cdot [1 - \beta(C,T)] \cdot C \cdot p \cdot dz \quad (b)$$

## 3) bilan thermique

Si  $C_p(C)$  et  $L_p(C')$  sont respectivement la capacité calorifique du rétentat et la chaleur latente de vaporisation du pervaporat aux compositions correspondantes, la chaleur consommée par la vaporisation du pervaporat est directement perdue par la charge liquide dont la température diminue de  $dT$ ; ce qui s'écrit :

$$Q \cdot C_p(C) \cdot dT = J_p(C,T) \cdot L_p(C') \cdot p \cdot dz \quad (c)$$

L'ensemble des 3 équations précédentes constitue un système d'équations différentielles qui est soluble par voie numérique (méthode de Runge-Kutta). Le calcul est initialisé avec les valeurs de  $C_0$ ,  $Q_0$  et  $T_0$ . Un incrément de longueur  $dz$  et un périmètre  $p$  sont fixés, puis le calcul est réalisé en fonction de l'avancement  $z$  dans le module. Pour toute valeur de cette variable, on dispose des valeurs locales  $Q$ ,  $C$  et  $T$ . La résolution peut être conduite en fixant soit la longueur d'un module soit les limites  $T_0$  et  $T_t$  du domaine de température dans lequel on souhaite se placer. Chaque fois que la limite choisie est atteinte, il suffit de relancer le calcul en remontant préalablement la température du rétentat à sa valeur d'entrée; ce qui correspond au réchauffage du rétentat entre deux modules consécutifs. L'obtention de la composition  $C_t$  désirée constitue le critère de sortie du calcul et la valeur cumulée du chemin parcouru  $l$  donne la valeur de la surface de membrane ( $S=p.l$ ) nécessaire au traitement de la charge considérée sous un débit d'entrée  $Q$ . Le nombre  $n$  de modules mis en œuvre correspond au nombre d'étapes de réinitialisation de la température de la charge à sa valeur maximale. Toutes les autres grandeurs caractérisant le procédé se déduisent alors par les relations suivantes :

- la capacité de production se déduit du débit massique final de rétentat  $Q_{nt}$  :

$$J_t = \frac{Q_{nt}}{S} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$$

- capacité de traitement (entrée)

$$J_0 = \frac{Q_0}{S} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$$

- le bilan donne le flux moyen de pervaporat

$$\langle J_p \rangle = J_0 - J_t \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$$

- le bilan sur A donne la composition moyenne du pervaporat :

$$\langle C' \rangle = \frac{J_o C_o - J_t C_{nt}}{\langle J_p \rangle} \quad (-)$$

- rendement en espèce B récupérée dans le rétentat :

$$R = \frac{Q_{nt} \cdot (1 - C_{nt})}{Q_o \cdot (1 - C_o)} \quad (-)$$

- énergie consommée en kcal par kg de produit B épuré :

$$E = \frac{\sum_i [Q_{io} C_p(C_{io}) T_{io} - Q_{it} C_p(C_{it}) T_{it}]}{Q_{nt}}$$

### Exemples de traitement :

#### # Exemple 1

- On se propose d'utiliser la membrane dont les caractéristiques sont indiquées sur la figure A-I-1-2 pour déshydrater l'azéotrope eau-éthanol (4.4% d'eau massique). Bien que cette membrane d'étude soit peu performante, on remarquera que la composition du pervaporat C' se place bien au dessus de la diagonale et en particulier, pour la composition azéotrope en distillation la teneur massique de la vapeur est proche de 36% en eau.

(note: cette valeur est dans le domaine de 95-99% pour les bonnes membranes commerciales) .

- Les capacités calorifiques et les enthalpies de vaporisation des mélanges sont assimilées aux combinaisons pondérées des valeurs propres des deux corps purs ( $C_{pA} = 1$  et  $C_{pB} = 0,595$  kcal/kg;  $L_A = 587$  et  $L_B = 220$  kcal/kg) et l'énergie d'activation caractérisant le flux de pervaporat est estimée à  $10 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Le calcul est effectué en faisant varier la température entre 65 et 40°C. On souhaite abaisser la teneur résiduelle en eau à 0,5%. La simulation donne les résultats suivants:

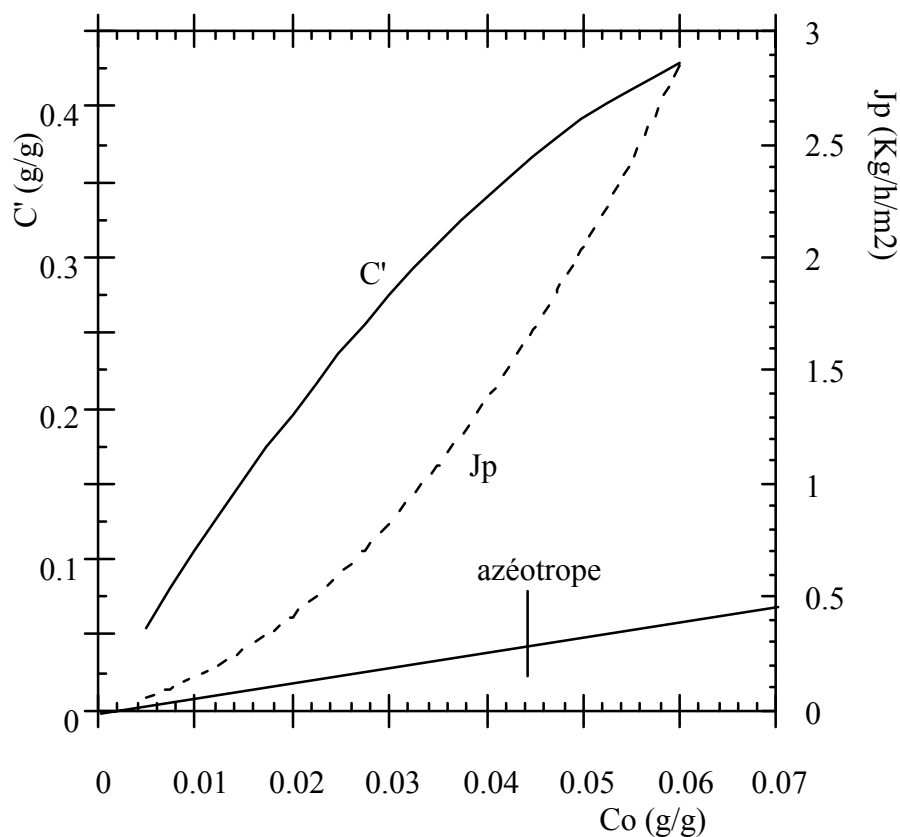
\* Capacités de traitement : 1,89 kg de mélange azéotrope par  $\text{m}^2$  de membrane installé

\* Capacité de production : 1,48 kg d'alcool déshydraté \* Rendement en alcool : 81,4%

\* Energie thermique consommée : 80 kcal / kg d'alcool déshydraté produit

\* nombre de modules fonctionnant entre 65 et 40°C : 5

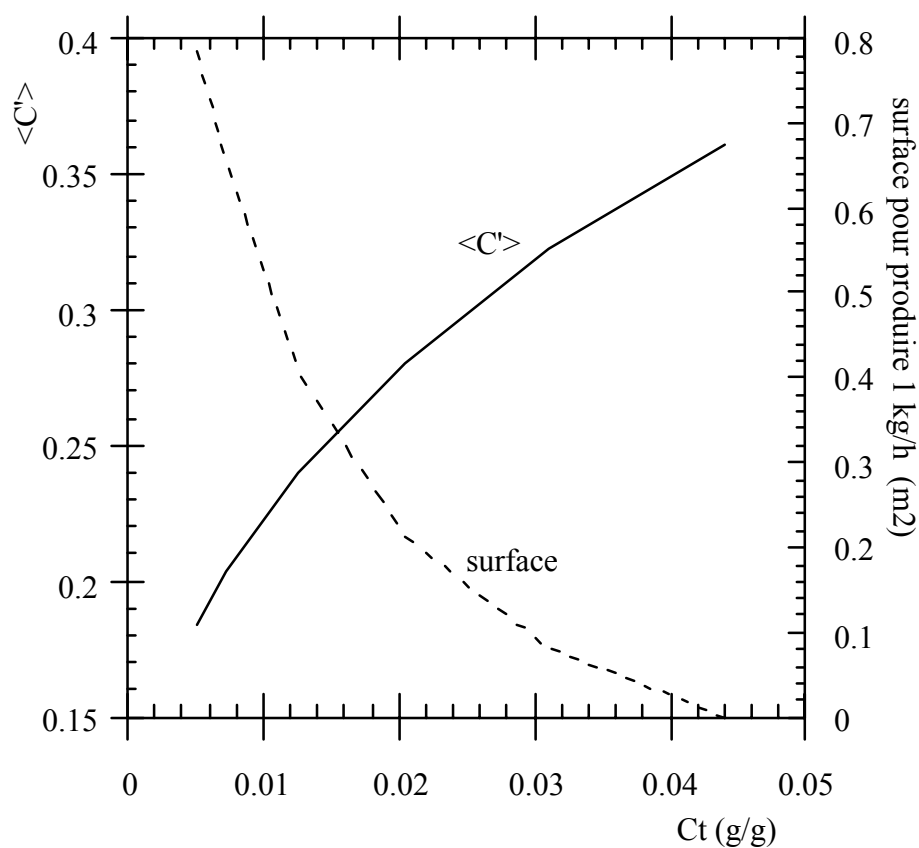
- Le flux de perméat est, en première approximation, souvent proportionnel à la teneur en composé le plus perméable; c'est à dire que plus le mélange est pauvre en composé à extraire, plus il faut de surface de membrane pour réaliser l'extraction. Autrement dit, plus on souhaite pousser l'épuration d'un mélange donné, plus il faudra investir en surface de membranes . De même, plus la séparation est avancée et moins le pervaporat sera riche en composant le plus perméable A (Cf. fig.A-I-1-3).



Caractéristiques  
d'une membrane  
hydrophile peu  
sélective

(déshydratation  
de l'éthanol à 65  
°C)

Fig. A-I-1-2



Application  
à l'azéotrope  
( $C_0 = 0,044$ )

Evolutions de la  
surface nécessaire et de  
la composition  
moyenne du pervaporat  
en fonction de la  
teneur résiduelle  
souhaitée dans le  
rétentat ( $C_t$ )

$T_0 = 65^\circ\text{C}$   $T_f = 40^\circ\text{C}$   
 $E_a = 10 \text{ kcal/mol.K}$

Fig. A-I-1-3

## # Exemple 2

- Traitement d'un mélange eau éthanol titrant 6% en eau, avec une membrane de type GFT 1000, pour en réduire la teneur à 0,3%.

La température de fonctionnement se situe dans le domaine 100-80 °C (fonctionnement sous faible surpression) et cette membrane, plus sélective, présente des flux de matière dont l'énergie d'activation est de l'ordre de  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Le calcul donne :

- \* Capacité de production : 2,52 kg d'éthanol à 99,7% par heure et  $\text{m}^2$  de membrane
- \* Taux de récupération d'alcool dans le rétentat : 98%
- \* Coût de séparation : 81 kcal par kg d'alcool épuré obtenu.
- \* Titre en eau moyen du pervaporat : 75%

Une unité pilote de pervaporation de 6000 l/jour, équipée de cette dernière membrane, testée par Lurgi GmbH dans des conditions analogues a donné des résultats très proches des valeurs fournies par les calculs précédents et même strictement identiques dans le cas du coût énergétique. Si on compare les coûts en énergie thermique de la séparation par pervaporation avec ceux de la distillation par entraînement à l'aide d'un tiers corps (650 à 800 kcal par kg d'alcool anhydre), on mesure l'ampleur des économies d'énergie que l'on peut obtenir en mettant en œuvre la pervaporation.

La température du condenseur doit être adaptée à la composition du pervaporat de telle sorte que celui-ci reste à l'état liquide et puisse s'écouler sur les échangeurs sans former de films solides qui bloqueraient rapidement l'installation. En particulier, dans le cas présent, une membrane parfaitement sélective ne serait pas avantageuse car l'alcool présent dans le pervaporat joue un rôle d'antigel (le point de congélation du mélange titrant 25% d'éthanol est de  $-15^\circ\text{C}$ ).

Les modules utilisés sont le plus souvent de type filtre presse, donc équipés de films plans. Le rétentat circule entre deux films appuyés sur deux supports métalliques rigides, servant aussi d'espaceur, qui sont en contact par leur face extérieure avec l'atmosphère de vapeur sous pression réduite. Ces éléments de base sont empilés pour constituer des modules représentant quelques mètres carrés de membrane.

Tous ces modules sont disposés en série dans une enceinte dans laquelle la pression partielle est maintenue au niveau choisi en contrôlant la température du condenseur. Un échangeur de chaleur est intercalé entre chaque module de façon à maintenir le flux de pervaporat à son niveau maximal. Cette disposition limite donc la tuyauterie au circuit amont de l'installation. Un autre avantage de ce montage est que ce type d'installation est complètement contrôlé par les deux températures limites (charge liquide et paroi froide) lorsque le débit d'alimentation et la composition de la charge sont fixés. Cette simplicité de contrôle constitue un autre avantage sur le procédé de distillation par entraînement qui nécessite la mise

en équilibre de plusieurs colonnes couplées et demande par conséquent des délais de mise en régime beaucoup plus longs.

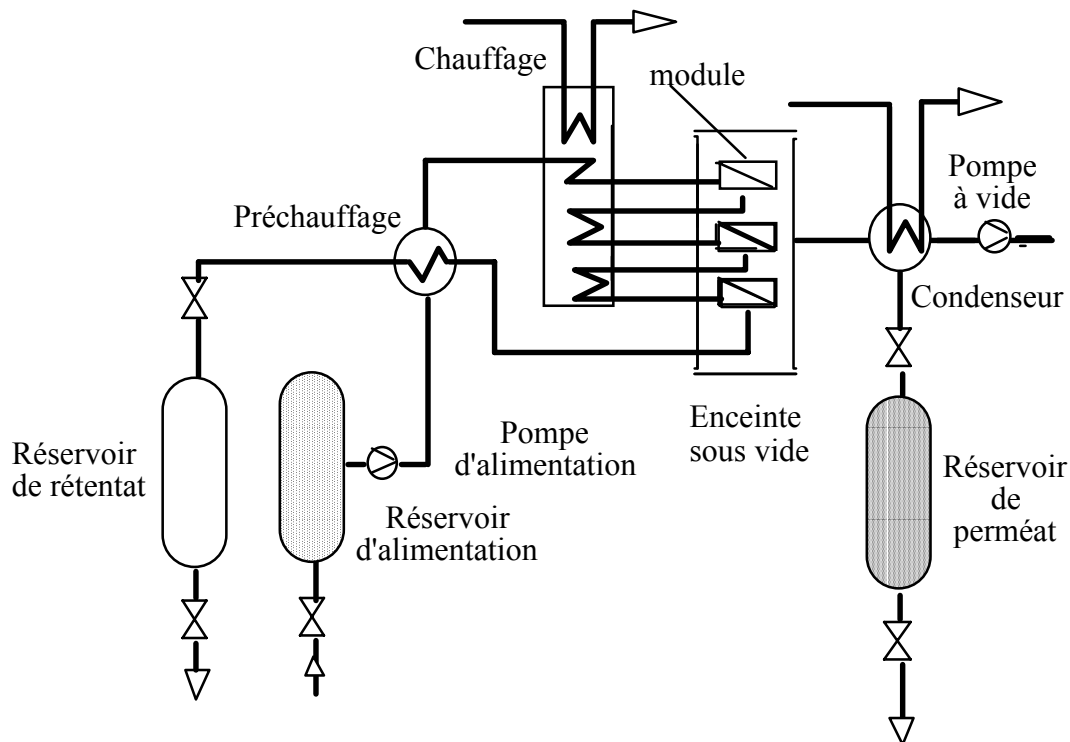


Fig. A-I-1-4 : Schéma de principe d'une installation industrielle de pervaporation en continu

### **A-I-1-2 Modélisation du procédé de pervaporation en batch**

Si les quantités à traiter sont relativement faibles ou disponibles de façon intermittente, il est possible de faire fonctionner le procédé en mode batch. L'avantage majeur de ce fonctionnement est que l'ensemble de la membrane est en présence d'un mélange de composition sensiblement constante sur la totalité de sa surface de travail, d'une part, et que l'espèce à extraire s'y trouve donc à sa teneur la plus élevée possible à chaque instant, d'autre part. Pour réaliser une extraction donnée, il faudra donc globalement moins de surface (ou de temps) que si on met en œuvre le mode continu. En revanche le pervaporat va présenter une composition variable avec l'avancement du taux d'extraction et le rétentat ne sera disponible qu'à la fin de l'opération; ce qui implique finalement deux stockages sur le site (la charge et le liquide épuré). Généralement, le rétentat est stocké dans un réservoir thermostaté et une pompe le fait continuellement circuler au contact de la membrane afin de limiter les phénomènes de polarisation de concentration.

Une variante de ce procédé peut aussi se trouver si le procédé de pervaporation est couplé avec un réacteur duquel on souhaite retirer une espèce qui s'y accumule et perturbe quantitativement ou qualitativement la production (déplacement d'un équilibre chimique ou régénération d'un solvant de procédé). Le pervaporateur peut alors maintenir le niveau de

composition du réacteur, en espèce à extraire, en dessous d'un seuil supérieur qui sera déterminé par sa vitesse de production et par les paramètres de pervaporation (température de la charge, caractéristiques et surface de membrane). Dans ces conditions, la membrane fonctionne en régime stationnaire et le pervaporat se caractérise par une composition constante.

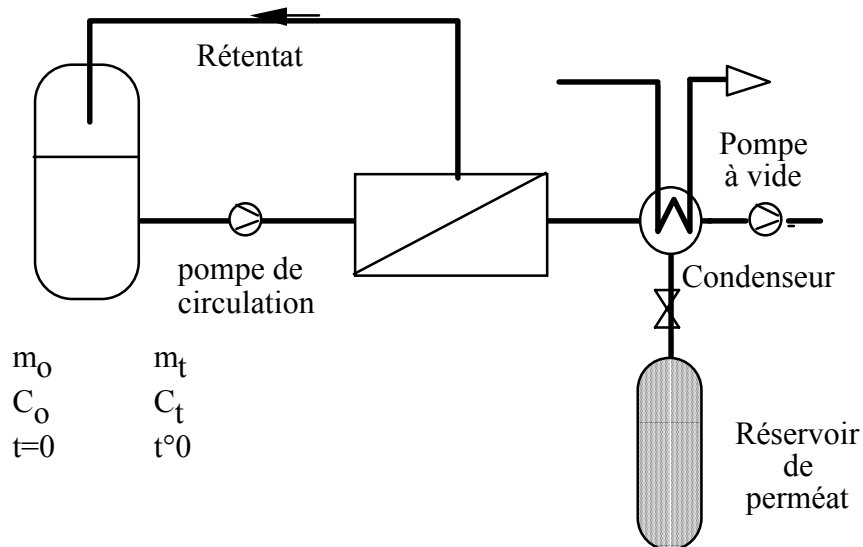


Fig. A-I-1-5 : Schéma de principe d'une installation de pervaporation en batch (en discontinu)

Soient  $m_0$  et  $C_0$  les caractéristiques d'une charge dont on veut réduire la teneur en espèce A à un niveau  $C_t$  à l'aide d'une membrane de surface  $S$  fixée. Comme dans le cas précédent, trois bilans permettent de décrire le système. Puisque la surface est fixée, la variable d'intégration est donc le temps  $t$ . A chaque instant  $t$  sont associées les grandeurs résiduelles  $m$  et  $C$ . Ce qui donne les bilans suivants :

### 1) bilan global

La perte totale de matière dans la charge est proportionnelle au flux de pervaporat, à la surface de membrane et à l'intervalle de temps  $dt$ , soit:

$$dm = - S \cdot J_p(C,T) \cdot dt \quad (d)$$

### 2) bilan sur le composé A

Le transfert de l'espèce A dépend de la sélectivité de la membrane, soit:

$$\frac{d(mC)}{dt} = - S \cdot J_p(C,T) \cdot \beta(C,T) \cdot C = - S \cdot J_p(C,T) \cdot C'$$

La combinaison avec la relation (d) conduit à la forme suivante :

$$m \cdot dC = - S \cdot J_p(C,T) \cdot C \cdot \{ \beta(C,T) - 1 \} \cdot dt \quad (e)$$

### 3) bilan thermique

Dans la mesure où le fonctionnement de l'installation est isotherme (charge maintenue en température), le bilan thermique se limite à estimer l'énergie utile pour vaporiser le pervaporat; ce qui nécessite simplement de faire un bilan entre l'état initial et l'état final de la charge pour connaître la masse totale et la composition moyenne du pervaporat.

La résolution numérique du système d'équations différentielles constitué par les relations (d) et (e) permet d'associer à toute valeur du temps écoulé  $t$ , la masse résiduelle  $m$  de rétentat ainsi que sa composition instantanée  $C$ . Lorsque cette grandeur atteint la limite  $C_t$  souhaitée, on déduit facilement :

\* Capacité de traitement :  $J_0 = \frac{m_0}{S.t}$  (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)

\* Capacité de production :  $J_t = \frac{m}{S.t}$  (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)

\* Rendement en composé B :  $R = \frac{J_t.(1 - C_t)}{J_0.(1 - C_0)}$  (-)

\* Composition moyenne du pervaporat :

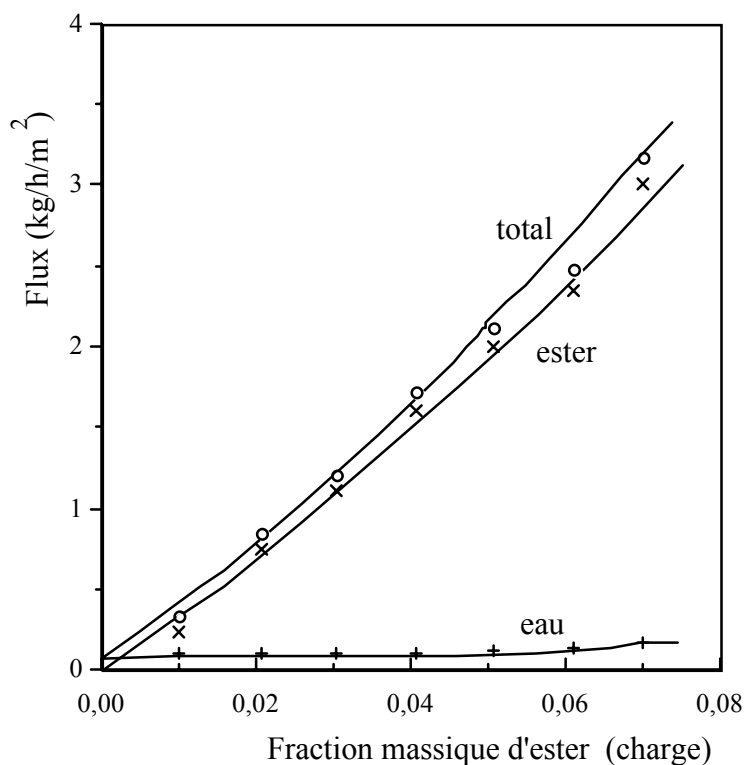
$$\langle C' \rangle = \frac{m_0.C_0 - m.C_t}{m_0 - m} \quad (-)$$

\* Energie consommée en kcal par kg de produit B épuré :

$$E = \frac{(m_0 - m). L_p(\langle C' \rangle)}{m}$$

#### Exemple de traitement :

On dispose d'une membrane dont la couche active est composée de poly(diméthylsiloxane) ou PDMS, dont les caractéristiques sont décrites par les flux partiels indiqués ci-dessous:



Variation des flux caractéristiques d'une membrane industrielle à base de PDMS  
- sélective pour les produits organiques - (GFT 1361)

tests effectués sur le mélange eau - acétate d'éthyle à 30°C

Fig. A-I-1-5

(Thèse Z.BENDJAMA-Nancy 1993)



Cette membrane est employée pour extraire de faibles quantités d'ester de solutions aqueuses. Le traitement est conduit, au laboratoire, par épuisement d'une charge dont la masse initiale est de 100 grammes à l'aide d'une membrane de surface utile de 18 cm<sup>2</sup>. La figure A-I-1-6 compare les comportements prévus par le calcul réalisé sur la base des données de la figure A-I-1-5 (courbes) et les relevés expérimentaux correspondants (points), pour différentes teneurs initiales en ester. On constate i) la bonne prévision des performances, ii) le niveau élevé de celles-ci (capacité de traitement de l'ordre 15 kg/h/m<sup>2</sup> à une température de 30 °C pour réduire la teneur de la charge de quelques % à quelques ‰).

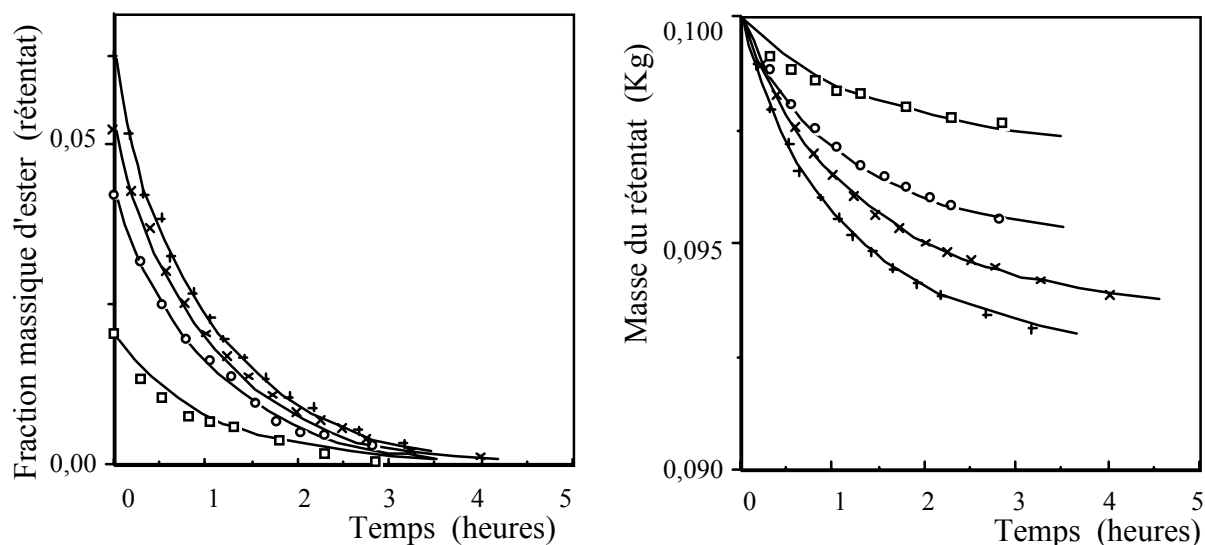


Fig. A-I-1-6 : Extraction d'acétate d'éthyle de différents mélanges aqueux par épuisement de la charge

(Variations de la composition et de la masse de rétentat en fonction de la durée de traitement)  
( Comparaisons des points expérimentaux avec les courbes calculées - Température:30 °C)

#### Remarques:

Les membranes hydrophobes, à couche active en PDMS, présentent presque toujours un comportement analogue à celui qui est indiqué sur la fig. A-I-1-5. C'est à dire que le flux d'eau est quasiment constant dans tout l'intervalle usuel (faibles teneurs en composé organique) alors que le flux du composé organique est proportionnel à la teneur de cette entité dans la charge. Cette observation est conforme au fait que l'activité de l'eau ne varie que très peu dans le domaine de travail au contraire de celle du produit organique qui varie proportionnellement à la teneur de la charge.

La conséquence de ce comportement est que si le niveau de flux d'eau est trop élevé, le domaine d'utilisation de la membrane sera d'autant plus limité, à un niveau plus élevé vers les basses teneurs, puisque celle-ci n'y est plus préférentiellement perméable au composé

minoritaire. La teneur critique définie par l'abscisse de l'intersection des courbes représentant le flux du composé organique et celui de l'eau est donc une caractéristique importante à connaître lors de la mise en œuvre d'une telle membrane.

Cependant, une autre propriété du système peut résoudre ce problème; il s'agit du phénomène de séparation de phases qui résulte de la faible miscibilité de certains mélanges hydro-organiques. Dans ces conditions favorables, il suffit que la composition du pervaporat dépasse franchement ce seuil, sans que la séparation soit pour autant complète, pour que l'on puisse exploiter cette propriété en disposant un décanteur dans la partie aval de l'installation et ainsi obtenir une phase très enrichie et de faible volume, que l'on sépare, associée à une phase saturée en composé organique que l'on peut recycler.

Les mises en équation des deux modes de fonctionnement (continu et discontinu) font apparaître une expression commune dans les relations (b) et (e) exprimant la variation de la concentration instantanée dans la charge. En effet, on constate que la diminution de la concentration en espèce à extraire (dC) est toujours proportionnelle à un facteur, assimilable à un indice de performance, qui prend en compte à la fois le flux et le facteur d'enrichissement. Ce critère constitue un bon indicateur pour comparer deux membranes qui diffèrent à la fois par leurs flux et leurs sélectivités. Cependant, il ne faut pas oublier que l'utilisation de ce critère de comparaison n'est valable que pour une situation fixée, définie par la composition et la température de la charge.

$$\text{Indice de performance} = J_p(C,T) \cdot \{ \beta(C,T) - 1 \}$$

A titre d'illustration, se trouvent résumés dans le tableau suivant les résultats d'une étude visant à rechercher des formulations conduisant à des matériaux performants vis-à-vis de l'extraction de l'eau de mélanges hydro-éthanoliques. Si la vitesse d'élimination est l'objectif prioritaire, alors la membrane n°2 sera la plus indiquée. En revanche, si c'est le taux de récupération en alcool que l'on veut privilégier, l'avant dernière membrane est plus indiquée car beaucoup plus sélective.

polymère additif (12,5% massique)	$\beta$ (-)	$J_p$ (kg/h/m <sup>2</sup> )	$J_p \cdot (\beta-1)$ (kg/h/m <sup>2</sup> )
aucun	9,5	0,55	4,70
polyéthylène glycol	8,3	1,00	7,30
polyoxyéthylène	7,4	0,65	4,20
polyvinylpyrrolidone	7,5	0,80	5,20
méthylcellulose	7,0	1,00	6,00
carboxyméthylcellulose	9,7	0,40	3,50
dextrane	10,7	0,30	2,90
polyhydroxycarboxylate de sodium	8,4	0,30	2,20

Thèse J. ELYASSINI - Nancy 1987

Tableau A-I-1-1 : Performances comparées de différents alliages à base de polyvinylalcool (déshydratation de l'éthanol titrant 5% massique en eau - T=65°C - e=20  $\mu$ m)

## ANNEXE A-I-2 : Principe de la séparation par Perméation Gazeuse

*cas d'un gaz pur :*

on considère une membrane plane, homogène et isotrope, d'épaisseur  $e$  qui est soumise à des pressions constantes amont,  $p'$ , et aval,  $p''$ , d'un gaz  $i$ . En régime stationnaire, il s'établit un profil de concentration stable qui permet de calculer le flux de perméation en intégrant la première loi de Fick.

$$\Rightarrow J_i = \frac{1}{e} \int_{c_i''}^{c_i'} D_i(c_i) dc_i$$

En appliquant une loi de type Henry aux interfaces, les concentrations limites s'expriment selon :

$c_i = S_i(p_i) \cdot p_i$  (dans cette expression,  $S_i(p_i)$  est le coefficient de solubilité de Henry, dépendant de la pression partielle  $p_i$ )

Il vient alors:

$$J_i = \frac{1}{e} \int_{c_i''}^{c_i'} D_i(S_i(p_i) \cdot p_i) \cdot S_i(p_i) \cdot dp_i$$

$$= \frac{p_i'' - p_i'}{e} \frac{c_i'' - c_i'}{p_i'' p_i'} \int_{c_i''}^{c_i'} \frac{D_i(S_i(p_i) \cdot p_i)}{c_i'' - c_i'} \cdot dp_i$$

$$J_i = \frac{\Delta p_i}{e} \overline{S_i D_i} = \overline{P_i} \frac{\Delta p_i}{e} \quad \text{membrane plane de surface unitaire}$$

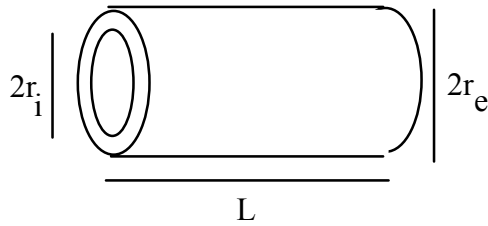
Le produit  $\overline{S_i D_i}$  (solubilité moyenne x diffusivité moyenne) est appelé **perméabilité** ou coefficient moyen de perméabilité ( $\overline{P_i}$ ) et a pour dimension le produit d'une longueur par un flux divisé par une pression. Cette grandeur devrait normalement être exprimée en **mole m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>** ou en **m<sup>3</sup> m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>** dans le système international, mais l'usage fait qu'elle est habituellement exprimée en Barrer

$$(1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ Ncm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} (\text{cm Hg})^{-1}).$$

(les conditions Normales de mesure des volumes gazeux sont :  $T = 0^\circ \text{C}$  et  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

Note: Dans le cas d'une membrane tubulaire, de longueur  $L$  et de rayons externes et internes  $r_e$  et  $r_i$ , lorsque que les pertes de charge amont et aval sont négligeables, il est possible

de montrer que le débit de gaz à travers la paroi s'exprime par la relation suivante: (Crank - 1975)



$$Q_i = J_i A = \bar{P}_i \frac{2\pi L (p' - p'')}{\ln(r_e/r_i)}$$

cas d'un mélange de gaz :

Dans le cas d'un mélange binaire de gaz, il faut considérer les pressions partielles des constituants. Si  $x_i$  et  $x_j$  désignent les titres molaires des espèces  $i$  et  $j$  dans les compartiments gazeux, le **facteur de séparation** a le même formalisme que celui qui est usuel en distillation, soit :

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i''/x_j''}{x_i'/x_j'} \quad \text{facteur de séparation}$$

avec  $x_i''/x_j'' = \frac{J_i}{J_j}$  et  $x_i'/x_j' = \frac{p_i'}{p_j'}$  (rapport des pressions partielles amont)

et  $J_i = \bar{P}_i \frac{(p'x_i' - p''x_i'')}{e}$  et  $J_j = \bar{P}_j \frac{(p'x_j' - p''x_j'')}{e}$

où  $p'$  et  $p''$  sont les pressions totales amont et aval

ce qui donne :

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i p_j'}{J_j p_i'} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} \frac{(p'x_i' - p''x_i'')/p_i'}{(p'x_j' - p''x_j'')/p_j'}$$

Si la pression aval tend vers zéro ( $p''=0$ ), l'expression de  $\alpha_{i/j}$  se réduit à :

$$\lim_{p'' \rightarrow 0} \alpha_{i/j} = \frac{\bar{P}_i p_i'/p_i'}{\bar{P}_j p_j'/p_j'} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} = \alpha^*_{i/j}$$

Cette écriture suppose, par convention, que  $i$  est l'espèce qui passe préférentiellement à travers la membrane (espèce rapide) et  $\alpha^*_{i/j}$  est désigné sous le terme de **facteur de séparation idéal** ( $\alpha^*_{i/j} > 1$ ). Ce terme est idéal dans la mesure où il est obtenu à partir des perméabilités des composants purs. Cependant, les valeurs expérimentales de  $\alpha^*$  s'écarteront d'autant plus de la valeur prévue que le système sera le siège de fortes interactions (lois de Henry non parfaitement respectées et diffusivités moyennes variables selon les conditions externes). En pratique, ce

paramètre a surtout une valeur indicative et doit souvent être déterminé dans les conditions réelles de fonctionnement.

Deux cas sont envisageables :

- La prévision de  $\alpha^*$  reste bonne si le polymère est dans l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ) et si la température de fonctionnement est supérieure à la température critique du gaz; ce qui est vérifié avec les gaz permanents ( $H_2$ ; He; Ne; Ar;  $O_2$ ;  $N_2$ ;  $CH_4$ ) pour lesquels la diffusivité et la solubilité suivent la loi d'Arrhénius. (au dessous de la température critique, ces grandeurs dépendent aussi de la concentration)

- En présence de polymères à l'état vitreux, la solubilité présente deux composantes:

$$S = K_H + \frac{C_L b}{1 + b p} \quad (\text{Henry} + \text{Langmuir})$$

(la loi de Langmuir correspond à l'adsorption des gaz sur la surface des cavités internes des matériaux vitreux tandis que la loi de Henry correspond à la dissolution dans la masse)

Si la température de fonctionnement est supérieure à environ 70% de la valeur de la température critique du gaz, la loi d'Arrhénius s'applique correctement à la diffusivité. Dans le cas contraire, ( $T < 0,7 T_c$ ) la diffusivité est une fonction de la température, de la concentration locale et de l'histoire du matériau (relaxation, cristallisation...).

*Applications numériques:*

1) De quelle sélectivité minimale doit-on disposer pour réaliser une séparation fixée ?

Pb: on dispose d'un mélange  $H_2/CH_4$  de composition molaire 0,75/0,25 sous une pression de 56 bar dont on veut extraire de l'hydrogène à une teneur de 98% sous 21 bar.

Le facteur de séparation à réaliser est donc :  $\alpha_{H_2/CH_4} = \frac{0,98/0,02}{0,75/0,25} = 16,3$

Pour ne pas perturber le système, on se place à flux de matière transmembranaire quasi nul; c.à.d. que les pressions partielles amont et aval sont des constantes; ce qui revient à dire que la composition amont ne varie pratiquement pas entre l'entrée et la sortie du module.

Le rapport des perméabilités correspondantes devra donc être tel que:

$$\begin{aligned} \alpha^*_{i/j} &= \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \geq \alpha_{H_2/CH_4} * \frac{\Delta p_{CH_4}/p'_{CH_4}}{\Delta p_{H_2}/p'_{H_2}} \\ &= 16,3 * \frac{(0,25*56-0,02*21)/0,25}{(0,75*56-0,98*21)/0,75} \geq 31 \end{aligned}$$

Ce qui constitue le seuil de sélectivité à atteindre pour obtenir la séparation envisagée.  
(bien évidemment, dans ces conditions le taux d'hydrogène récupéré est nul)

2) Même question si on impose une teneur molaire résiduelle maximale en hydrogène de 44% dans le rétentat sortant du module, les caractéristiques du perméat restant identiques à celle du premier cas ?

(on considère que le perméat est de composition homogène et que seul le changement de composition se manifeste dans la charge circulant dans les fibres creuses où la pression totale reste constante)

Le taux de prélèvement n'est pas négligeable et dans la mesure où la composition de sortie reste du même ordre de grandeur que celle de la charge (faible taux de récupération), on peut assimiler la pression de fonctionnement amont en hydrogène à une valeur moyenne<sup>(\*)</sup> (arithmétique avec un montage à contre-courant - logarithmique en présence de flux croisés)

*(\*) Lorsque le taux de récupération est élevé, cette approximation n'est plus possible car les gradients de pressions longitudinaux sont trop importants (ce qui induit aussi la modification des perméabilités avec la composition) et le problème doit être résolu par voie numérique.*

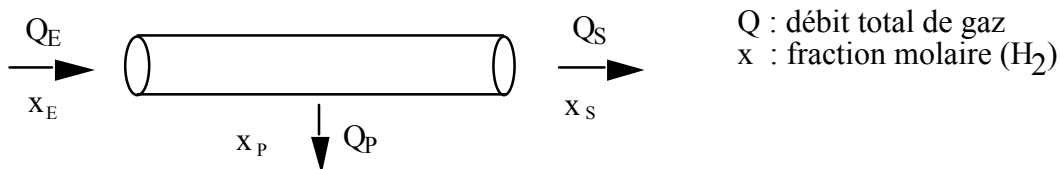
Ce qui donne, en utilisant la moyenne logarithmique, la fraction molaire moyenne équivalente de la charge:

$$x_{H_2}' = \frac{0,75-0,44}{\ln \frac{0,75}{0,44}} = 0,581 \quad (\text{au lieu de } 0,75)$$

Le facteur de séparation à obtenir est donc :  $\alpha_{H_2/CH_4} = \frac{0,98/0,02}{0,581/0,419} = 35,3$

Ce qui donne :  $\alpha_{i/j}^* = \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \geq 35,3 * \frac{(0,419*56-0,02*21)/0,419}{(0,581*56-0,98*21)/0,581} \geq 94,4$

3) Quel est, dans ces dernières conditions, le taux de récupération en gaz extrait ?



Le taux d'hydrogène récupéré dans le perméat s'écrit :  $R = \frac{Q_P \cdot x_P}{Q_E \cdot x_E}$

(rapport de la quantité d'hydrogène contenu dans le perméat à celle de la charge à l'entrée)

bilans de matière : - global :  $Q_E = Q_P + Q_S$  (a)

- partiel (H<sub>2</sub>) :  $Q_E \cdot x_E = Q_S \cdot x_S + Q_P \cdot x_P$  (b)

$$\Rightarrow Q_E \cdot x_E = (Q_E - Q_P) \cdot x_S + Q_P \cdot x_P$$

$$Q_E \cdot (x_E - x_S) = Q_P \cdot (x_P - x_S) \quad \text{ou} \quad \frac{Q_P}{Q_E} = \frac{x_E - x_S}{x_P - x_S}$$

Soit :

$$R = \frac{x_P (x_E - x_S)}{x_E (x_P - x_S)}$$

Le taux de récupération est donc de :  $R = \frac{0,98 (0,75 - 0,44)}{0,75 (0,98 - 0,44)} = 75 \%$

---