

# Déshydratation de bioéthanol par procédés membranaires : Effet de la présence d'impuretés organiques volatiles sur les transferts de matière

Marwen Moussa, Violaine Athès, Najla Kassaji, Isabelle Souchon

▶ **To cite this version:**

Marwen Moussa, Violaine Athès, Najla Kassaji, Isabelle Souchon. Déshydratation de bioéthanol par procédés membranaires : Effet de la présence d'impuretés organiques volatiles sur les transferts de matière. XIIIe Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nov 2011, Lille, France. hal-01627342

**HAL Id: hal-01627342**

**https://agroparistech.hal.science/hal-01627342**

Submitted on 1 Nov 2017

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

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

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101 - 2011*
*ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France*

# Déshydratation de bioéthanol par procédés membranaires : Effet de la présence d'impuretés organiques volatiles sur les transferts de matière

# Effect of volatile organic impurities on permeation flux and selectivity during bioethanol dehydration by vapour permeation

MOUSSA Marwen*, ATHES Violaine, KASSAJI Najla et SOUCHON Isabelle

UMR 782 INRA-AgroParisTech, Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires. 1, avenue Lucien Brétignières, 78850 Thiverval Grignon, France.

## Résumé

Ce travail est axé sur l'étude des performances d'une nouvelle membrane à fibres creuses pour la déshydratation de bioéthanol de marcs de raisin, milieu modèle représentatif du bioéthanol dit « complexe » caractérisé par la présence de nombreuses impuretés organiques volatiles. Il s'attache également à mieux comprendre les mécanismes de transfert de matière.

Les résultats montrent que la technologie de perméation de vapeur permet une déshydratation en continu de l'éthanol vinique pour une application biocarburant conformément à la réglementation européenne NF EN 15376/2008 (teneur en eau < 0,3% m/m). Les performances de cette technologie ont aussi été évaluées en terme de sélectivité pour les composés organiques volatils, notamment le méthanol qui freine la valorisation de l'éthanol vinique.

La modularité de la technologie membranaire étudiée lui permet de s'intégrer parfaitement dans le schéma général de production du bioéthanol au sein des minidistilleries vitivinicoles, avec une réduction conséquente des consommations d'énergie pour cette opération unitaire.

**Mots-clés :** bioéthanol vinique, déshydratation, perméation de vapeur, sélectivité, flux.

## Abstract

This work was aimed to study the performance of a new hydrophilic hallow-fiber and asymmetric polyimide membrane in dehydrating grape marc bioethanol using a vapor permeation pilot-plant. Grape marc bioethanol with variable concentrations in volatile organic compounds (VOC) was used. Concentration in water, ethanol and VOC were determined in permeate and retentate phases in order to calculate membrane selectivity and flux. Mass transfer mechanisms were then analyzed by taking into account the thermodynamic properties of the different molecules and the properties of membrane materials.

Results showed that continuous dehydration of grape marc bioethanol up to 0.3% w/w of residual water was possible using the membrane module studied, in conformity with the UE regulation. Moreover, it was shown that this new membrane was able to reduce the amount of methanol in grape marc bioethanol during its dehydration.

Taken together with advantages in term of energy consumption and $CO_2$ emission, these promising results highlight the positioning of this membrane process with regard to the traditional techniques used for ethanol dehydration in the world industry (azeotropic distillation, dehydration on molecular sieves).

**Key words:** grape marc bioethanol, dehydration, vapour permeation, selectivity, flux.

## 1. Introduction

De nos jours, l'instabilité du prix du pétrole, la nécessité de lutter contre l'effet de serre et l'abondance de la biomasse expliquent le recours à des solutions alternatives pour la production de carburants dits renouvelables. Dans ce contexte, un intérêt majeur est porté aux biocarburants. Au niveau européen, un

* Auteurs à qui la correspondance devrait être adressée : marwen.moussa@grignon.inra.fr

objectif contraignant a été adopté : au moins 20% d'énergies renouvelables dans la consommation énergétique totale, dont 10% dans les transports, d'ici 2020 (EREC, 2010).
Le bioéthanol est l'une des solutions alternatives du bouquet énergétique renouvelable. Selon une étude récente de l'ADEME, la comparaison des bilans énergétiques et des émissions de gaz à effet de serre positionne le bioéthanol produit en France très favorablement par rapport aux carburants fossiles de référence (ADEME, 2010). En effet, le rendement énergétique (énergie contenue dans le carburant rapportée à l'énergie non renouvelable nécessaire à sa production) du bioéthanol se situe autour de 1,7. Ce rendement signifiant qu'une unité d'énergie fossile investie permet de produire 1,7 unité d'énergie renouvelable contre 0,82 pour l'essence fossile, soit 2 fois plus d'énergie avec le bioéthanol qu'avec l'essence. Le bioéthanol se positionne très favorablement en matière d'émission de gaz à effet de serre : entre 49% et 72% de réduction des émissions par rapport à la référence fossile (ADEME, 2010).
Le bioéthanol peut être utilisé directement dans des moteurs diesel modifiés ou des moteurs à éthanol tel que c'est le cas au Brésil. Il peut également être mélangé à l'essence dans une proportion de 5% v/v à 10% v/v (SP95-E10) ou majoritairement dans l'E85 (Superéthanol) ou mélangé à des teneurs variables à des distillats (gazole), mélanges qui nécessitent l'utilisation d'un éthanol déshydraté. En effet, la réglementation européenne (norme NF EN 15376/2008) stipule que la teneur en eau résiduelle du bioéthanol utilisé en incorporation directe comme carburant soit limitée à 0,3% m/m maximum. D'un point de vue technique, l'éthanol anhydre ne peut pas être obtenu directement par distillation, l'éthanol formant un azéotrope avec l'eau pour une composition de 95,6% m/m en éthanol (soit une teneur en eau résiduelle de 4,4% m/m). De ce fait, la séparation de ces deux composés est impossible par le principe d'équilibre liquide-vapeur à pression atmosphérique d'une distillation traditionnelle. Des techniques dédiées sont alors utilisées pour la déshydratation du bioéthanol.

## 2. Etat de l'art des procédés de déshydratation de bioéthanol

### 2.1. Procédés traditionnels : tamis moléculaires et distillation azéotropique

Les **tamis moléculaires** sont constitués de matériaux nanoporeux dont la nature, la taille et la forme des pores permettent l'adsorption sélective des molécules d'eau. Dans le cas des zéolithes type 3A (aluminosilicates polymériques cristallins ayant des pores de 3 Å), les molécules d'éthanol sont exclues de par leur taille (4 Å) alors que l'eau (2,5 Å) est piégée à l'intérieur des pores. Le tamis moléculaire, limité par le volume total de ses pores, est saturé lorsque la quantité d'eau adsorbée atteint 22% de sa masse initiale (Kumar et al., 2010). Le procédé de déshydratation de l'éthanol à l'échelle industrielle utilise des zéolithes de sodium et de potassium (Guan et Hu, 2003), introduites dans des colonnes. Le procédé fonctionne souvent en semi-continu : au moins deux colonnes sont installées avec une alternance des flux de déshydratation et de régénération. L'éthanol brut est d'abord vaporisé au niveau d'un bouilleur puis surchauffé et injecté dans le tamis en adsorption à pression atmosphérique. Une partie de la vapeur d'éthanol déshydraté (environ 20%) est utilisée pour la régénération du tamis sous vide, produisant la vapeur de désorption qui est condensée puis dirigée vers une colonne de rectification. Le distillat de cette colonne repart ensuite vers le bouilleur tandis que le résidu est recyclé. Cette étape de régénération est énergivore et limite les performances du procédé.

**La distillation azéotropique** repose sur l'introduction d'un tiers corps, appelé « entraîneur », qui permet de briser l'azéotrope binaire formé par l'eau et l'éthanol formant un hétéroazéotrope ternaire plus volatil que l'éthanol. La séparation des trois composés nécessite l'emploi de deux colonnes de rectification et d'un système de décantation. Plusieurs composés peuvent être utilisés comme entraîneurs azéotropiques : cyclohexane, hexane, n-heptane, benzène, isooctane, acétone, etc. (Kumar et al., 2010). Après l'interdiction du benzène, c'est le cyclohexane qui est le plus utilisé pour la déshydratation de l'éthanol.
La distillation azéotropique est un procédé très énergivore car il nécessite une étape de séparation additionnelle et est de moins en moins employé pour limiter l'emploi de solvants.

### 2.2. Procédés alternatifs à membranes : pervaporation et perméation de vapeur

Ces procédés mettent en jeu l'affinité entre la face amont d'une membrane dense (hydrophile et non poreuse) et les molécules d'eau contenues dans la phase d'alimentation liquide (pervaporation) ou gazeuse (perméation de vapeur) (Kaminski et al., 2008). Le transfert à travers ce type de membranes peut être décrit

*ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France*

en utilisant un modèle de sorption-diffusion : l'eau est d'abord adsorbée à la surface de la membrane puis diffuse au travers de celle ci avant d'être désorbée sous forme vapeur du côté opposé. La force motrice du transfert est la différence de pression partielle de la vapeur d'eau entre les deux faces de la membrane. Ce gradient est maintenu suffisant grâce à l'augmentation de la pression d'alimentation en amont et l'application du vide en aval de la membrane (Schafer et Crespo, 2005). Le maintien de la face aval de la membrane sous vide poussé assure une désorption rapide des molécules d'eau et le transfert transmembranaire n'est alors limité que par les phénomènes de diffusion dans le matériau membranaire.
Les performances des procédés à membrane peuvent être caractérisées par :

- Le flux de perméation/pervaporation, total ou partiel (pour un soluté donné), (équation 1) :

$$J_i = \frac{D_{i,m} S_i}{z_m}(p_{i,f} - p_{i,\mathrm{p}}) \quad \text{Où} \quad \begin{cases} J_i = \text{Flux de soluté } i \ (kg.m^{-2}.s^{-1}) \\ Z_m = \text{Épaisseur de la membrane } (m) \\ D_{i,m} = \text{Coefficient de diffusion } (m^2.s^{-1}) \\ S_i = \text{Coefficient de sorption} \\ p_{i,f} = \text{Pression partielle du composé } i \text{ dans l'alimentation } (Pa) \\ p_{i,p} = \text{Pression partielle du composé } i \text{ dans le perméat } (Pa) \end{cases} \quad (1)$$

- Les facteurs d'enrichissement β (équation 2) et de sélectivité α (équation 3) :

$$\frac{c_i^p}{c_i^f} = \beta_i \quad (2) \qquad \frac{\beta_i}{\beta_j} = \frac{c_i^p / c_i^f}{c_j^p / c_j^f} = \alpha_{ij} \quad (3)$$

Avec $c_i^p$ concentration du composé i dans le perméat
$c_i^f$ concentration du composé i dans l'alimentation

La littérature fait état de nombreux travaux sur les performances des membranes en matière de flux, sélectivité, robustesse et ingénierie associée à leur intégration dans les procédés. Différentes technologies membranaires sont employées pour la déshydratation de bioéthanol, en mode de pervaporation et/ou perméation de vapeur. Il peut s'agir de membrane « minérale » du type céramique (Wee et al., 2010) ou zéolithe (Kyotani et al., 2006), « organique » avec des polymères hydrophiles (Olivério et al., 2010) ou encore associant à la fois les technologies minérale et organique : membrane dite « composite », constituée d'une couche active organique supportée par une membrane minérale poreuse (Kreiter et al., 2008), ou membrane « hybride », obtenue par incorporation de groupements organiques au cœur d'une structure membranaire minérale (Castricum et al., 2008). Certains procédés sont déjà commercialisés et utilisés à l'échelle industrielle. D'autres sont encore testés à l'échelle pilote.

## 3. Objectifs de l'étude

Ce travail est axé sur l'étude des performances d'une membrane à fibres creuses Siftek$^{MC}$ développée et brevetée au Canada, aux USA et en Europe (Cranford et Roy, 2005, 2006, 2009) pour la déshydratation de bioéthanol de marcs de raisin. Il s'attache également à mieux comprendre les mécanismes de transfert de matière mis en jeu. La membrane utilisée est issue d'une nouvelle formulation de polymères hydrophiles à base de polyimides en cours d'optimisation. Le potentiel de cette membrane a été évalué en utilisant de l'éthanol vinique dont l'utilisation est freinée par des teneurs élevées de composés organiques volatils résiduels, notamment le méthanol. La présence de ces impuretés entre en compétition avec le transfert de l'eau et peut diminuer de façon importante les performances de l'étape de déshydratation.

## 4. Matériel et Méthodes

### 4.1 Procédé pilote de perméation de vapeur

Le pilote semi-industriel utilisé (figure 1) comprend un module membranaire à fibres creuses Siftek$^{MC}$ de 4,2 m² intégré dans une installation permettant l'évaporation d'une matière première riche en éthanol, la surchauffe de la vapeur alcoolique obtenue, le transfert de cette vapeur dans le module membranaire et la récupération des phases perméat (principalement l'eau extraite de la vapeur d'alimentation) et rétentat (éthanol déshydraté). Ce pilote fonctionne en mode discontinu avec un débit maximum de vapeur alcoolique d'alimentation de 15 kg/h. Plusieurs paramètres opératoires peuvent être pilotés au niveau de cette installation : pression d'alimentation (jusqu'à 3,5 bar abs, température de la vapeur d'alimentation surchauffée jusqu'à 125°C, pression du côté perméat (vide jusqu'à 15 mbar abs).

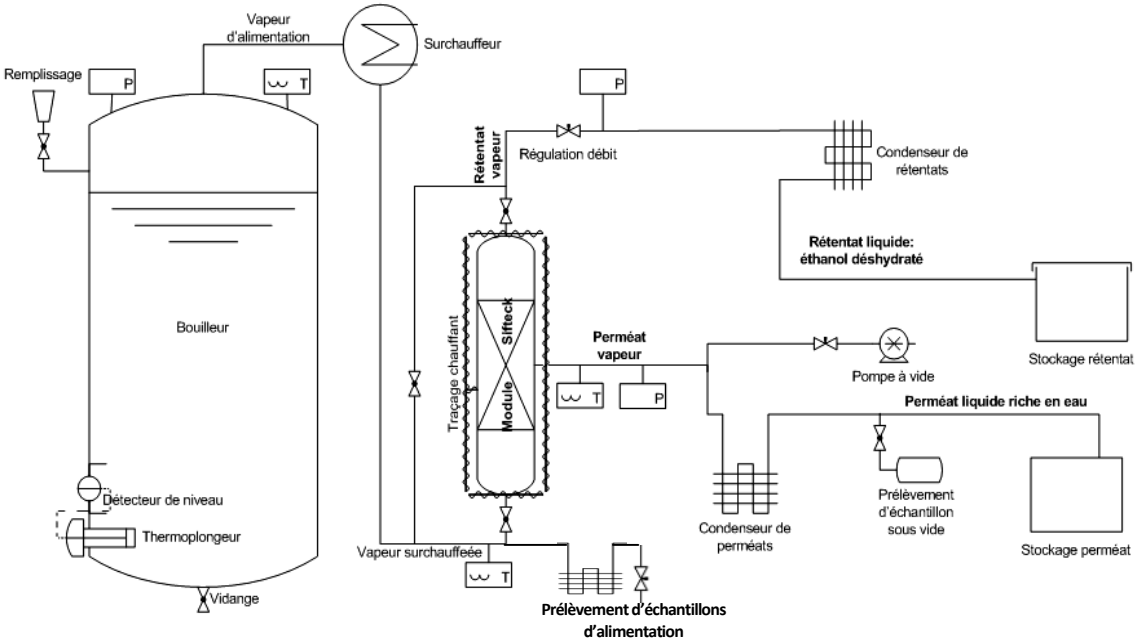



*Figure 1. Diagramme PID du pilote de déshydratation par perméation de vapeur.*

La membrane Siftek$^{MC}$ est constituée d'une couche active dense et hydrophile en polyimides et d'une couche polymérique poreuse lui servant de support mécanique (Cranford et Roy, 2005, 2006, 2009). Les deux couches associées sont extrudées sous forme de fibres creuses (diam. ext/int=1/0,4 mm ; L=480 mm). Le module membranaire est constitué d'une cartouche de 3000 fibres enchâssées dans un embout à base de résine-époxy. La cartouche est installée dans un réceptacle cylindrique en acier inoxydable (figure 2).

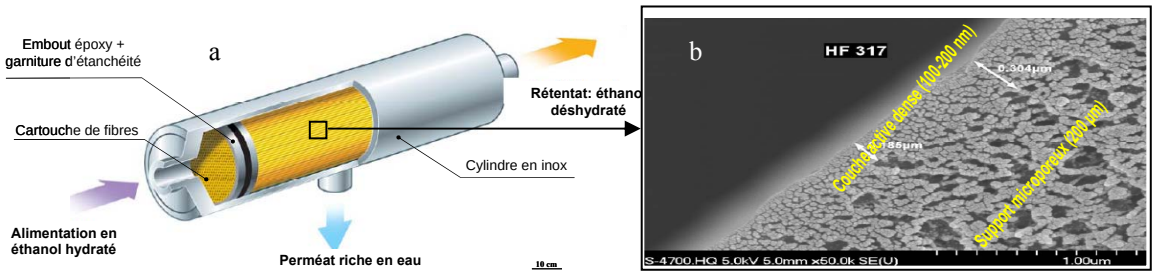



*Figure 2. Illustration de la déshydratation de l'éthanol par la membrane Siftek$^{MC}$ (Olivério et al., 2010). Module membranaire (a). Micrographie électronique de la membrane (b).*

Le temps de passage de la vapeur alcoolique varie essentiellement en fonction de la composition de cette vapeur. Ce temps est de l'ordre de 2 à 2,5 s.

### 4.2 Essais de déshydratation et analyses

Les essais de déshydratation ont été réalisés sur du bioéthanol de marcs de raisin rectifié (neutre) dont la teneur en eau et en composés organiques volatils (COV) a été modifiée : acétate d'éthyle ; méthanol ; isobutanol ; isopentanol. Des échantillons de vapeur d'alimentation, de rétentat et de perméat ont été prélevés tout au long de l'étape de mise en régime du procédé et pendant le fonctionnement en régime stabilisé. L'influence des paramètres opératoires suivants a été étudiée : pression de vide côté perméat et teneur en eau initiale du bioéthanol.

La teneur en eau des échantillons a été déterminée par titrage Karl Fischer à l'aide d'un appareil 756 KF Coulometer en utilisant de (Hydranal® (Methanol Dry n°34741, Riedel de Haen) comme agent d'extraction.

La teneur en éthanol a été déterminée par HPLC en utilisant une colonne échangeuse d'ions H+ (300 mm x 7,8 mm, Aminex HPX-87-H, Biorad, USA) avec de l'acide sulfurique comme éluant et de l'acide propionique comme étalon interne. L'éthanol est détecté par un réfractomètre W410 (Waters, USA).

Les composés organiques volatils ont été dosés en chromatographie en phase gazeuse (injection directe). L'appareil utilisé est un chromatographe Hewlett Packard 6890 muni d'un passeur automatique, d'un

*ISSN 1775-335X - ISBN 2-910239-75-6, Ed. SFGP, Paris, France*

détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire Varian CP Wax 57-CB (50 m x 0,25 mm x 0,2 µm ; Agilent, USA).

## 5. Résultats et Discussion

Les performances du procédé membranaire ont d'abord été étudiées afin d'évaluer l'aptitude de la membrane à déshydrater le bioéthanol conformément aux exigences règlementaires relatives à son utilisation comme biocarburant. La figure 3 montre que le procédé étudié produit de l'éthanol déshydraté répondant à la norme NF EN 15376/2008 : teneur massique en eau résiduelle <0,2% contre 0,3% exigée par cette norme. Le suivi de la qualité du rétentat au cours du temps de fonctionnement du procédé a permis de noter une courte étape de mise en régime (<10 min), suite à laquelle s'établit le fonctionnement en régime stabilisé.

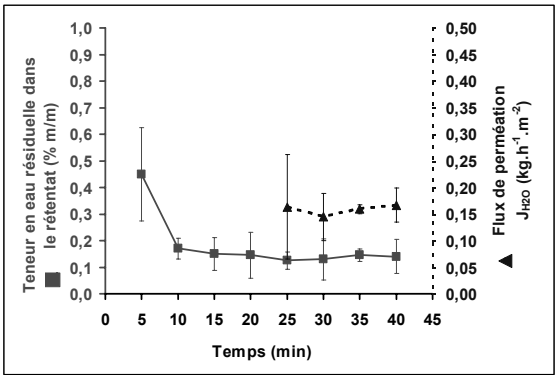



*Figure 3. Evolution de la teneur en eau du rétentat et du flux de perméation d'eau au cours de la déshydratation de bioéthanol vinique rectifié (TAV=96,5%). Débit d'alimentation =13 kg/h. Température de l'alimentation=125°C. Vide=48 mbar.*

La qualité de l'éthanol déshydraté obtenu est liée au flux de perméation d'eau à travers la membrane. En régime stabilisé, ce flux s'établit au tour de 0,17 kg.h$^{-1}$.m$^{-2}$ pour un débit de rétentat de 12 kg.h$^{-1}$. Ce flux augmente avec l'augmentation de la teneur en eau de la vapeur alcoolique d'alimentation.

La figure 4 montre que la qualité du bioéthanol déshydraté dépend fortement de la pression appliquée du côté perméat. Ce paramètre du procédé détermine en effet la force motrice du transfert de matière à travers la membrane ; la force motrice faisant intervenir la pression partielle alors que celle relevée sur le procédé correspond à la pression totale. Cette figure montre que la pression de vide ne doit pas dépasser 50 mbar sous peine de dégrader la qualité du bioéthanol déshydraté. Dans la gamme de pression étudiée, la sélectivité de la membrane pour l'eau vis-à-vis de l'éthanol reste quant à elle stable à environ 25 : la membrane est 25 fois plus sélective à l'eau par rapport à l'éthanol. Kondo et ses collaborateurs (1997) ont rapporté des résultats similaires concernant l'effet de la pression de vide sur la qualité de l'éthanol déshydraté par pervaporation en utilisant une membrane du type zéolithe. Ces auteurs ont néanmoins noté une baisse du flux total de perméation avec l'augmentation de la pression de vide. Ce phénomène pourrait expliquer l'augmentation de la teneur en eau du rétentat (figure 4).

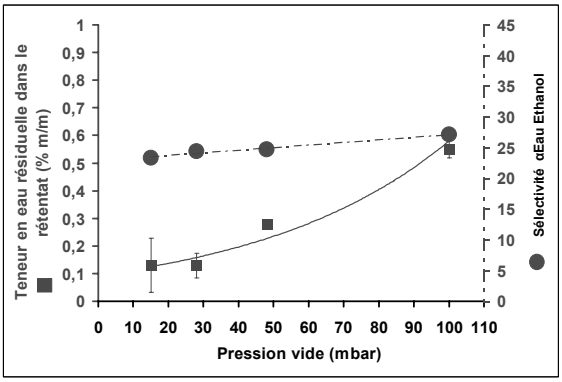



*Figure 4. Influence de la pression de vide côté perméat sur les performances du procédé (déshydratation de bioéthanol vinique rectifié, TAV=96,5%). Débit d'alimentation =13 kg/h. Température de l'alimentation=125°C. Vide=48 mbar.*

Les performances du procédé ont également été étudiées en augmentant la teneur en eau du bioéthanol à déshydrater jusqu'à 20% m/m (résultats non représentés). Ces conditions d'hydratation couvrent largement la teneur en eau du bioéthanol brut (11% m/m d'eau). Dans ces conditions, le procédé étudié s'est avéré capable de produire un rétentat déshydraté conformément à la réglementation. Toutefois, la sélectivité pour l'eau vis-à-vis de l'éthanol est deux fois moindre en comparaison à une alimentation en bioéthanol contenant 5% m/m d'eau (figures 3 et 4). Ces résultats s'expliquent par une diminution du facteur d'enrichissement de l'eau plus importante par rapport à celui de l'éthanol lorsque la teneur en eau de l'alimentation augmente. En effet, la teneur en eau étant très inférieure à celle de l'éthanol dans le mélange hydro-alcoolique d'alimentation, sa variation induit une forte variation du facteur d'enrichissement de l'eau.

Les performances de la membrane en terme de sélectivité $\alpha_{\text{Eau Ethanol}}$ peuvent être améliorées en optimisant les paramètres du procédé de manière à réduire la teneur en éthanol dans le perméat puisque celle-ci détermine le facteur d'enrichissement $\beta_{\text{éthanol}}$. Un des leviers d'optimisation consiste à augmenter le flux d'alimentation de la membrane en vapeur alcoolique. De plus, le module membranaire testé dans cette étude

n'est pas destiné à un usage commercial mais, de par ses dimensions, à une utilisation à l'échelle pilote. L'une des contraintes inhérentes à la miniaturisation du module est liée à la difficulté de maitriser l'étanchéité au niveau de la résine d'assemblage des extrémités des fibres creuses.
La membrane étudiée étant hydrophile, sa sélectivité pour une molécule donnée dépend essentiellement de l'hydrophobicité de celle-ci. Le tableau 1 illustre ce phénomène pour une sélection de composés organiques volatils caractéristiques du bioéthanol de marcs de raisin.

*Tableau 1. Sélectivité de la membrane pour quelques composés organiques volatils, caractéristiques du bioéthanol de marcs de raisin, vis-à-vis de l'éthanol.*

| **Composé i** | **$\alpha_{i\ éthanol}$** | **PM ($g.mol^{-1}$)** | **Log P à 25°C** * | **N° CAS** | **Conc. dans le bouilleur (g/kg)** | **Conc. dans la vapeur** ** **(g/kg)** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Acétate d'éthyle | 0,8 | 88,10 | 0,86 | 141-78-6 | 12,26 | 9,79 |
| Méthanol | 6,8 | 32,04 | -0,63 | 67-56-1 | 18,94 | 34,00 |
| Isobutanol | 0,2 | 74,12 | 0,77 | 78-83-1 | 0,79 | 0,12 |
| Isopentanol | 0,5 | 88,15 | 1,26 | 123-51-3 | 4,66 | 1,96 |
| Eau | 17,5 | 18 | - | - | - | - |
| Ethanol | - | 46,07 | -0,14 | - | - | - |

- Constante d'hydrophobicité estimée en utilisant le programme EPI Siftek™ développé par « Syracuse Research Corporation » & « U.S. Environmental Protection Agency » (copyright 2000).
- Concentration mesurée après stabilisation de la pression et de la température d'équilibre, soit 3h après la mise en chauffe du liquide dans le bouilleur.

Il apparait sur ce tableau que la membrane est peu sélective pour les molécules hydrophobes (Log P élevé). En revanche, la sélectivité membranaire est importante dans le cas des molécules hydrophiles (eau et méthanol). Le transfert du méthanol à travers la membrane ouvre des perspectives en ce qui concerne la possibilité de diminuer la teneur en méthanol freinant actuellement l'utilisation du bioéthanol vinique. En effet, la teneur en méthanol peut atteindre 0,3% m/m, soit 3 fois le seuil maximal fixé par la norme NF EN 15376/2008. Toutefois, la présence de méthanol et des autres COV semble perturber la perméation de l'eau lors du processus de déshydratation, ce qui se traduit par une baisse de la sélectivité $\alpha_{Eau\ Ethanol}$ par rapport aux valeurs obtenues en absence de ces composés (figure 4). Ces résultats semblent indiquer des phénomènes de compétition entre les différentes molécules du milieu où le méthanol, de par son caractère hydrophile et son faible encombrement moléculaire, joue un rôle important. Il n'est pas exclu que des interactions spécifiques entre les COV et le matériau membranaire puissent également avoir lieu, conduisant à une baisse des cinétiques de sorption et de diffusion des solutés (Tan et al., 2005). Les travaux conduits actuellement dans la continuité de cette étude permettront de mieux élucider ces phénomènes à travers la modélisation des transferts à l'échelle moléculaire couplée à l'étude de la structure de la membrane.

## 6. Conclusion

Ces résultats préliminaires montrent que le procédé de perméation de vapeur utilisant la membrane hydrophile Siftek$^{MC}$ offre des performances intéressantes pour la déshydratation de bioéthanol vinique. Cette technologie, étant modulable, s'intègre parfaitement dans le schéma général de production de bioéthanol au sein des minidistilleries vitivinicoles. Les analyses énergétique et environnementale liées à cette application ont montré un gain de 75% (consommation de vapeur basse pression et émission de $CO_2$ ; résultats non montrés) par rapport aux tamis moléculaires.

**Références**

ADEME, 2010. Analyses de cycle de vie appliquées aux biocarburants de première génération consommés en France. Etude réalisée par BIO Intelligence Service. ADEME - Direction Productions et Energies Durables (Coord).

Castricum H.L., R. Kreiter, H.M. van Veen, D.H.A. Blank, J.F. Vente et J.E. ten Elshof, 2008. J. Membr. Sci. 324, 111-118.

Cranford R.J. et C. Roy, 2005. Solvent resistant asymmetric integrally skinned membranes. International Patent WO 2005/007277 A1.

Cranford R.J. et C. Roy, 2006. Solvent resistant asymmetric integrally skinned membranes. Canada Patent US 2006/0117955 A1.

Cranford R.J. et C. Roy, 2009. Solvent resistant asymmetric integrally skinned membranes. US Patent US 7556677 B2.

EREC, 2010. Feuille de route des énergies renouvelables. EREC publications, vol 2010. Europen Renewable Energy Center, Brussels.

Guan J. et X. Hu, 2003. Sep. Purif. Technol. 31, 31-35.

Kaminski W., J. Marszalek et A. Ciolkowska, 2008. Chem. Eng. J. 135, 95-102.
Kondo M., M. Komori, H. Kita et K. Okamoto, 1997. J. Membr. Sci. 133, 133-141.
Kreiter R., D.P. Wolfs, C.W.R. Engelen, H.M. van Veen et J.F. Vente, 2008. J. Membr. Sci. 319, 126-132.
Kumar S., N. Singh, R. Prasad, 2010. Ren. Sust. Energy Rev. 14, 1830-1844.
Kyotani T., S. Inoue, S. Kakui et J. Saito, 2006. Anal. Sci. 22, 317-319.
Olivério J.L., H.G. Filho, F.C. Boscariol et P. Côté, 2010. Ethanol dehydration system by siftek polymeric membrane. Paper presented at the XXVII CONGRESS of the International Society of Sugar Cane Technolgists, VERACRUZ, MEXICO.
Schafer T. et J.G. Crespo, 2005. Vapor pemeation and pervaporation. In: Afonso C.A.M. et J.G. Crespo (eds) Green separation processes. Wiley-Vch, Weinheim, 271-289.
Tan S., L. Li, Z. Xiao, Y. Wu et Z. Zhang, 2005. J. Membr. Sci. 264, 129-136.
Wee S.L., C.T. Tye et S. Bhatia, 2010. Sep. Purif. Technol. 71, 192-199.