

# Etude d'un procédé innovant de perméation de vapeur pour la déshydratation de bioéthanol

MOUSSA Marwen\*<sup>a</sup>, ATHES Violaine<sup>a</sup>, JOLIBERT Franck<sup>b</sup>, SOUCHON Isabelle<sup>a</sup>, ROY Christian<sup>c</sup>, DE CAUMIA Bruno<sup>c</sup>, HONORE Thomas<sup>d</sup> et LE NET Franck<sup>e</sup>

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

<sup>b</sup> Union Nationale de Groupement de Distillateurs d'Alcool. 174 boulevard Camélinat, 92247 MALAKOFF Cedex, France.

<sup>c</sup> VAPERMA Inc. 2111, 4e Rue, Saint-Romuald (Québec), G6W 5M6 Canada.

<sup>d</sup> HONORE SAS, ZA, BP N°2, 88390 Les Forges, France.

<sup>e</sup> Société Française de Distillation, route de Ruoms, BP N°47, 07150 Vallon Pont D'Arc, France.

\* [marwen.moussa@grignon.inra.fr](mailto:marwen.moussa@grignon.inra.fr)

## 1. Contexte

Cette étude se déroule dans le cadre d'un projet financé par l'ADEME en réponse à l'appel à projets Bioressources Industries Performances 2008, projet intitulé MIDIPER (Étude de la faisabilité technico-économique d'une MIniDIstillerie proche des ressources et des besoins, équipée d'un système de déshydratation par membranes de PERméation). Ce projet s'intéresse à la production d'éthanol biocarburant à l'échelle d'une distillerie viti-vinicole. L'implantation d'une nouvelle technologie membranaire pour la déshydratation de l'éthanol pourra permettre de réduire les consommations d'énergie, promouvoir la production d'énergies renouvelables et diversifier les matières premières.

Le projet MIDIPER réunit 4 partenaires :

- L'Union Nationale de Groupement de Distillateurs d'Alcool (UNGDA) ;
- La société d'ingénierie HONORE SAS ;
- La Société Française de Distillerie (SFD) qui fait partie de l'Union des Distilleries de la Méditerranée (UDM) ;
- L'UMR GMPA, INRA-AgroParisTech, Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires.

Une convention de collaboration a été cosignée dans le cadre de ce projet par les différents partenaires et la société VAPERMA Inc.

## 2. Problématique & objectifs

Le bioéthanol est l'une des sources prometteuses d'énergie renouvelable alternative à l'énergie fossile fortement émettrice de CO<sub>2</sub>. Traditionnellement, le bioéthanol est utilisé comme produit de base pour la production d'ETBE. Il peut être également mélangé à l'essence dans une proportion de 5 à 10% (E10) ou majoritairement dans l'E85 (85% d'éthanol), ou mélangé à des teneurs variables à des distillats (gazole), mélanges qui nécessitent l'utilisation de l'éthanol déshydraté à 98,7% m/m selon la réglementation européenne (NF EN 15376 :2008-03).

L'éthanol anhydre ne peut pas être obtenu directement par rectification, l'éthanol formant un azéotrope avec l'eau pour une composition de 95,6% m/m en éthanol. De ce fait, la séparation de ces deux composés est impossible par un principe d'équilibre liquide-vapeur à pression atmosphérique.

Les techniques classiquement employées pour la déshydratation de l'éthanol sont :

- La distillation azéotropique, avec adjonction d'un tiers corps pour briser l'azéotrope (souvent le cyclohexane après interdiction du benzène) : cette méthode nécessite une étape de séparation additionnelle pour éliminer le tiers corps et est de moins en moins employée pour limiter l'emploi de solvants.

- L'adsorption sur tamis moléculaire : cette méthode emploie des zéolithes dont la taille, la forme et la nature permettent l'adsorption sélective des molécules d'eau. Une étape de régénération du lit de zéolithes est nécessaire, énergivore car utilisant de l'éthanol anhydre sous forme vapeur.

Une alternative innovante à ces deux méthodes très consommatrices d'énergies, est l'emploi des techniques séparatives à membranes de pervaporation et de perméation de vapeur. Ces techniques 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). L'eau diffuse au travers de la membrane avant d'être désorbée sous forme vapeur de l'autre côté de la membrane. La force motrice du transfert en technique de perméation est la différence de pression partielle de la vapeur d'eau entre les deux faces de la membrane. Ce gradient de pression 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 and Crespo 2005).

Les techniques de pervaporation et de perméation de vapeur permettent une déshydratation en continu de l'éthanol. Elles sont modulables et s'intègrent parfaitement dans un schéma énergétique global économe pour la production de bioéthanol.

Il existe actuellement sur le marché des modules membranaires quelques technologies utilisables dans le processus de déshydratation de l'éthanol. Nous utilisons dans le cadre de cette étude la membrane polymérique à fibre creuse Siftek<sup>MC</sup>, à base de polyimides, développée et brevetée au Canada, aux USA et en Europe (Cranford and Roy 2006). Des études préliminaires réalisées pendant l'élaboration et la mise au point de cette membrane ont montré son fort potentiel pour la perméation sélective de l'eau contenue dans des solvants organiques (Cranford et al. 1999; Huang et al. 2004).

Ce travail est donc axé sur l'étude du potentiel de la technologie Siftek<sup>MC</sup> de perméation de vapeur pour la déshydratation de l'éthanol jusqu'à une teneur supérieure ou égale à 98,7 % m/m en éthanol. Nous nous attacherons également à mieux comprendre les mécanismes de transfert des molécules mises en jeu via une approche de modélisation.

### 3. Avancement de l'étude

Dans le cadre du projet MIDIPER, la conception d'un équipement à l'échelle pilote a été effectuée, afin de réaliser l'étude de faisabilité technique. Ce pilote comprend un module membranaire fibre creuse Siftek<sup>MC</sup> de 4 m<sup>2</sup> intégré au sein d'une installation complète permettant l'évaporation d'une matière première contenant de l'éthanol, la surchauffe de la vapeur 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).

La démarche expérimentale a consisté dans un premier temps à établir le fonctionnement optimal du pilote afin de pouvoir étudier l'influence des conditions opératoires sur le procédé de déshydratation. Les essais ont été réalisés en utilisant des solutions hydro-alcooliques modèles à différentes concentrations. Ces essais ont permis de définir les capacités du module membranaire fibre creuse Siftek<sup>MC</sup> (débit, facteur d'enrichissement, sélectivité) et de comparer les résultats obtenus aux courbes théoriques de fonctionnement d'un procédé de perméation. Des contraintes liées à la conduite du procédé ont été identifiées et des améliorations ont été apportées.

L'emploi d'éthanol d'origine vinique (alcool brut issu de marc de raisin) présentant un potentiel de valorisation à l'échelle locale comme biocarburant, l'utilisation de cette technologie de déshydratation a été évaluée, le potentiel de cet alcool étant freiné actuellement par des teneurs élevées en composés organiques volatils (COV), et notamment le méthanol. La diminution de la teneur en COV peut être réalisée par une rectification spécifique, mais il est intéressant de déterminer l'aptitude du module membranaire seul à en diminuer la teneur pour cette application biocarburant.

---

Cranford RJ, Darmstadt H, Yang J, Roy C (1999) Polyetherimide/Polyvinylpyrrolidone Vapor Permeation Membranes. Physical and Chemical Characterization. *Journal of Membrane Science* 155:213-240

Cranford RJ, Roy C; 2006 Jun. 8. Solvent Resistant Asymmetric Integrally Skinned Membranes. US Patent # 7,556,677 B2. July 7<sup>th</sup>, 2009.

Huang J, Cranford RJ, Darmstadt H, Matsuura T, Roy C (2004) Sorption and Transport Behavior of Water Vapor in Dense and Asymmetric Polyimide Membranes. *Journal of Membrane Science* 241:187-196

Schafer T, Crespo JG (2005) Vapor Permeation and Pervaporation. In: Afonso CAM, Crespo JG, Editors. *Green Separation Processes*. Weinheim: Wiley-Vch. p 271-289.