

Etude comparative d'une sélection de membranes de déshydratation de bioéthanol par pervaporation

MOUSSA Marwen^{a,b*}, LESAGE Pauline^b, SOUCHON Isabelle^b, ROIZARD Denis^c, FAVRE Eric^c et
ATHES Violaine^{a,b}

^a AgroParisTech, UMR 782 GMPA, F-78850 Thiverval-Grignon, France

^b INRA, UMR 782 GMPA, F-78850 Thiverval-Grignon, France

^c CNRS - Université de Lorraine, UMR7274 LRGP-ENSIC, F-54001, Nancy

Résumé

Ce travail vise à mieux comprendre l'effet des impuretés organiques sur les mécanismes de transport dans le cas de membranes de pervaporation utilisées pour la déshydratation de bioéthanol. Quatre membranes ont été étudiées : une minérale en silicium méthylé (Me-Si®), une hybride (Hyb-Si®) et deux polymériques en poly vinyl-alcool (PVA). Les performances des membranes ont été caractérisées en termes de flux, de perméance et de sélectivité en utilisant des composés purs, en mélange binaire (éthanol+eau), en mélange ternaire (éthanol+eau+méthanol) et en mélange dit complexe (bioéthanol d'origine vinique) contenant des alcools supérieurs. Les résultats de cette étude ont montré que pour une membrane donnée, la perméance n'est pas un paramètre constant comme c'est souvent évoqué dans la littérature et qu'elle varie selon les conditions opératoires et selon la composition de la solution à traiter. De plus, la présence d'impuretés organiques comme le méthanol entraîne des modifications dans la perméance et la sélectivité membranaire en raison des interactions entre les espèces présentes dans le bioéthanol : phénomènes de compétition et de transport facilité. L'impact de ces interactions sur la perméance sélective membranaire varie selon la nature de la membrane.

Mots-clés : Perméance, Membrane, Pervaporation, Déshydratation, Bioéthanol

1. Introduction

Le bioéthanol est déjà utilisé en France en mélange dans les essences commerciales à 5% volume dans le SP95 et 98, à 10% dans le SP95-E10 et jusqu'à 85% dans le carburant super éthanol E85, carburant dédié à des véhicules dit Flexi-Fuel adaptés à l'utilisation de ce type de carburant. Cependant, afin d'être utilisé à des fins carburants, le bioéthanol issu de la biomasse doit préalablement être déshydraté car la présence d'eau résiduelle engendre une détérioration et une corrosion du moteur. C'est pour cette raison qu'a été mise en place depuis 2008, la norme européenne NF EN 15376 qui fixe à 0,3% en masse la teneur maximale en eau résiduelle.

L'obtention de l'éthanol anhydre est rendue difficile par la présence d'un azeotrope à la composition massique de 95,63% en éthanol et 4,37% en eau. Il est donc nécessaire d'utiliser une méthode séparative différente de la distillation classique afin de dépasser cette barrière liée aux équilibres thermodynamiques. La déshydratation du bioéthanol par pervaporation présente de nombreux avantages technico-économiques et en terme de durabilité par rapport aux procédés traditionnels de distillation azeotropique et d'adsorption sur tamis moléculaires (Bolto et al., 2011). La pervaporation repose sur l'emploi de membranes denses (non poreuses) souvent classées selon la nature de leurs matériaux : i) organiques (polymériques), ii) inorganiques et iii) hybrides, associant les deux premières familles de membranes.

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

L'étude des performances des membranes de pervaporation pour la déshydratation de bioéthanol a fait l'objet de nombreuses études. Certaines d'entre elles se sont intéressées à l'optimisation des paramètres opératoires pour maximiser les performances flux - sélectivité (Burshe et al., 1997; Sommer et Melin, 2005a; Sommer et Melin, 2005b). Cependant, pour la plupart de ces études, les résultats rapportés ne permettent pas de distinguer clairement la contribution due aux propriétés intrinsèques des membranes (perméabilité ou perméance) de celle due à la force motrice des transferts (équilibres thermodynamiques des constituants du milieu) (Van Veen et al., 2001; Verkerk et al., 2001; Ma et al., 2009). De plus, le bioéthanol souvent étudié dans ces travaux est celui issu de fermentation de sucres de canne ou de betterave, d'amidon de maïs ou de blé, et ayant subi plusieurs distillations avec soutirages pour éliminer les impuretés. De nos jours, de nouveaux types de substrats tels que les résidus agricoles, agroindustriels et forestiers, la biomasse lignocellulosique provenant de cultures dédiées, peuvent être utilisés pour produire le bioéthanol. A titre d'exemple, le bioéthanol vinique, issu de la fermentation de marcs de raisin, représente un fort potentiel pour la filière bioéthanol en France. De par sa spécificité, ce type de bioéthanol contient du méthanol, des aldéhydes et esters à des concentrations élevées. Il est donc indispensable d'étudier le rôle de ces impuretés dans les phénomènes déterminant les performances membranaires.

Ce travail vise à étudier les propriétés intrinsèques de transport d'une sélection de membranes commerciales de pervaporation testées dans des conditions différentes de complexité du milieu bioéthanol. Le présent article présente les résultats relatifs à deux membranes inorganiques.

2. Matériel et méthodes

2.1. Installation expérimentale de pervaporation

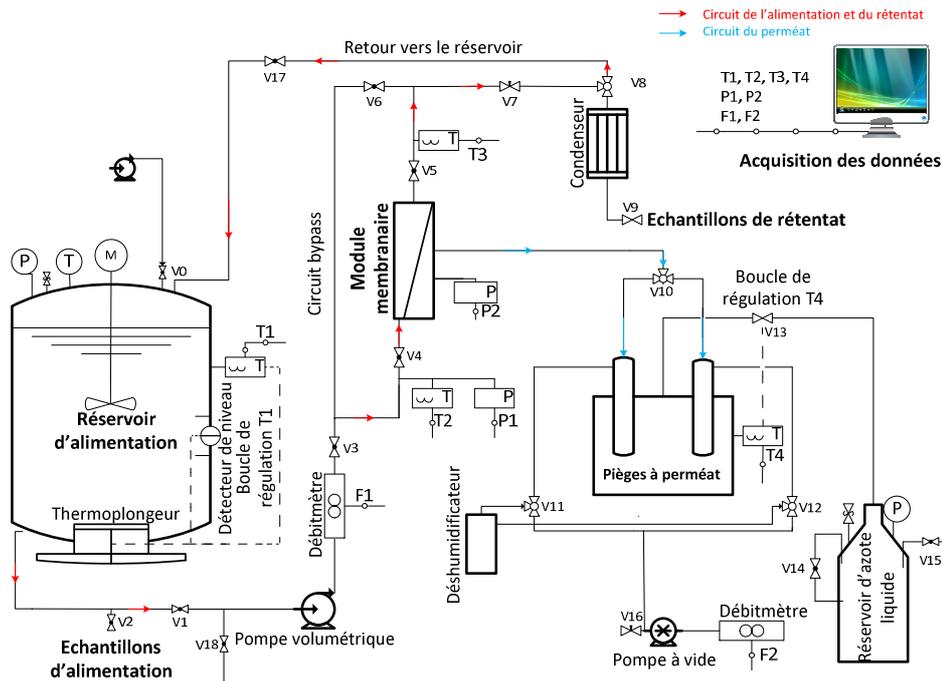


Figure 1 : Schéma PID du pilote de pervaporation/perméation de vapeur

Il s'agit d'une installation répondant aux normes ATEX et conçue pour un fonctionnement modulable en mode de pervaporation ou de perméation de vapeur. Le pilote comprend un réservoir d'alimentation d'une capacité maximale de 50 L, muni d'un thermoplongeur d'une puissance de 2kW relié à une boucle de régulation automatique.

L'organe principal est le module membranaire dans lequel se situe la membrane. Il est équipé de capteurs de température situés en amont (T2) et en aval (T3). L'installation dispose d'une pompe volumétrique (Iwaki MDG R2, France) permettant de contrôler le débit d'alimentation mesuré à l'aide d'un débitmètre

massique (F1). Une pompe à vide installée à l'extrémité du circuit de perméat permet d'imposer une pression très faible (jusqu'à 1 mbar). Celle-ci est mesurée à l'aide d'un capteur électronique (P2) (Vega, France) et peut être réglée de manière précise à l'aide de la vanne à pointeau (V16). En aval de la pompe à vide se trouve un débitmètre massique (F2) permettant de mesurer le débit des gaz incondensables, mesure indispensable pour le calcul précis de la pression partielle de chaque constituant du perméat.

Les pièges du perméat sont plongés dans une enceinte maintenue à -80°C. La régulation de cette température (T4) s'effectue grâce à une injection d'azote liquide commandée par une électrovanne (V13). Deux pièges sont installés dans la chambre : le premier est utilisé lors de la mise en régime alors que le deuxième n'est utilisé que pendant le fonctionnement en régime permanent afin de récupérer le perméat. L'installation est reliée à un ordinateur équipé d'un logiciel d'acquisition et de contrôle développé au sein de l'UMR GMPA (Grignon).

2.2. Membranes de pervaporation

Il s'agit de membranes mono-tubulaires commercialisées par la société Pervatech (Pays-Bas).

Membrane minérale (Me-Si) : possède une couche active en silice méthylée d'environ 80 nm d'épaisseur, supportée par de l'alumine et offrant une surface spécifique de 50 cm². Le revêtement actif est situé côté tube.

Membrane hybride (Hyb-Si®) : possède une couche active en silice contenant des inclusions organiques (précurseur bis(triethoxysilyl)méthane, BTESM). L'épaisseur de la couche active située côté tube est d'environ 100 nm. Le module offre une surface spécifique de 50 cm².

2.3. Essais de pervaporation

Le débit d'alimentation fixé à 100 kg/h permet d'atteindre le régime turbulent au niveau de la membrane tubulaire (vitesse tangentielle = 1m/s et Re = 4861). La température du bouilleur est fixée soit à 30°C soit à 60°C. La pression côté perméat est fixée à 3 mbar. Différentes compositions du liquide d'alimentation ont été étudiées¹ ; tout d'abord avec les composants purs : eau déionisée, éthanol absolu anhydre (RPH) ou méthanol (RS), puis avec un mélange binaire azéotropique eau/éthanol (RPE) (94 % m/m d'éthanol), puis avec un mélange ternaire 6 / 92 / 2 % m/m respectivement pour eau / éthanol / méthanol. Chaque condition opératoire a fait l'objet de trois expériences indépendantes.

2.4. Dosage des constituants

Des échantillons du liquide d'alimentation, avant et après chaque expérience, et de perméat ont été prélevés pendant le fonctionnement en régime stabilisé.

La teneur en eau de chaque échantillon a été déterminée par titrage Karl Fischer à l'aide d'un appareil 756 KF Coulometer en utilisant de l'Hydranal® (Riedel de Haen, France) comme agent d'extraction.

La teneur en chaque alcool a été déterminée par HPLC en utilisant une colonne échangeuse de protons (300 mm x 7,8 mm, Aminex HPX-87, Biorad, USA) avec l'acide sulfurique comme éluant et l'acide propionique comme étalon interne. La détection est réalisée par réfractométrie (Waters 2414, USA).

2.5. Grandeurs caractéristiques étudiées

Densité de flux de pervaporation et perméance membranaire :

La densité de flux total est calculée à partir de la détermination de la masse de perméat collecté pendant un temps donné, en régime stationnaire de fonctionnement du procédé. La densité de flux partiel de chaque constituant *i* est ensuite obtenue comme suit :

$$J_i = w_i \times J_{\text{total}} \quad (1)$$

Avec :

J_i : densité de flux partiel (kg/m².s)

w_i : titre massique de *i*

J_{total} : densité de flux total (kg/m².s)

¹ L'ensemble de ces solvants proviennent de chez Carlo Erba (France)

La densité de flux partiel peut se décomposer de la manière suivante afin de faire apparaître des grandeurs reflétant les propriétés intrinsèques propres à la membrane :

$$J_i = \frac{D_i S_i}{z} (p_{i,f} - p_{i,p}) = P_i \Delta p_i \quad (2)$$

Avec :

- D_i : coefficient de diffusion (m^2/s)
- S_i : coefficient de sorption ($kg/m^3.Pa$)
- z : épaisseur de la membrane active (m)
- $p_{i,f}$: pression partielle de i dans l'alimentation (Pa)
- $p_{i,p}$: pression partielle de i dans le perméat (Pa)
- Δp_i : force motrice (Pa)
- P_i : perméance ($kg/m^2.s.Pa$)

Sélectivité :

$$\alpha_{\text{eau, éthanol}} = \frac{C_{\text{eau, perméat}} / C_{\text{eau, alim}}}{C_{\text{éthanol, perméat}} / C_{\text{éthanol, alim}}} \quad (3)$$

Avec : C_i la concentration massique de i (g/kg) dans le liquide d'alimentation ou dans le perméat.

3. Résultats et discussion

3.1. Membrane minérale Me-Si

Pour des conditions opératoires identiques, la densité de flux de l'eau pure est nettement supérieure à celle des alcools purs (Figure 2). Ce résultat est observé aussi bien à 30 qu'à 60°C. La densité de flux d'un constituant résulte du produit de la perméance de celui-ci (paramètre intrinsèque de la membrane) et de la force motrice de l'espèce considérée (paramètre lié aux équilibres thermodynamiques). Sur la Figure 2, on observe que les alcools, étant plus volatils relativement à l'eau, ont des forces motrices 2 à 4 fois supérieures à celle de l'eau. Toutefois, leur perméance est 20 fois inférieure à celle de l'eau.

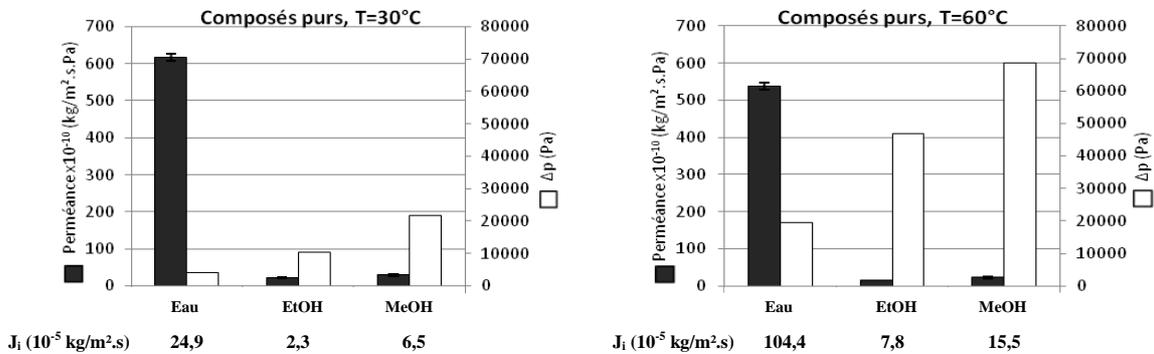


Figure 2 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau, éthanol et méthanol purs dans le cas de la membrane Me-Si (IC à 95 %)

On observe, aussi bien en ce qui concerne la densité de flux que la perméance, un classement des solutés : eau > méthanol > éthanol, conformément au classement des molécules selon leur diamètre cinétique et leur constante d'hydrophobicité (Tableau 1). L'eau est en effet la molécule ayant le plus petit diamètre cinétique (diffusion facilitée au sein des pores) et la plus hydrophile (adsorption facilitée).

L'élévation de la température se traduit par une augmentation importante de la densité de flux de chaque composant. Cette augmentation traduit celle subie par la force motrice du transfert, elle-même due à l'augmentation de la pression partielle côté alimentation. Par ailleurs, l'examen de la perméance montre que celle-ci diminue avec l'augmentation de la température de 30°C à 60°C. Une baisse significative est observée dans le cas de l'eau ($618 \pm 23 \cdot 10^{-10} \rightarrow 537 \pm 9 \cdot 10^{-10}$ kg/m².s.Pa) et semble aussi s'observer pour l'éthanol ($22 \pm 1 \cdot 10^{-10} \rightarrow 17 \pm 1 \cdot 10^{-10}$ kg/m².s.Pa) et le méthanol ($30 \pm 2 \cdot 10^{-10} \rightarrow 23 \pm 2 \cdot 10^{-10}$ kg/m².s.Pa). Cette baisse peut s'expliquer par le fait que l'adsorption est un phénomène exothermique. Or l'augmentation de la température est susceptible d'augmenter l'agitation moléculaire et faciliter la diffusion des espèces

(Sekulić et al., 2005), phénomène qui n'a pas permis de compenser la baisse de l'adsorption. La résultante des deux phénomènes est une diminution de la perméance, produit de l'adsorption et de la diffusion.

Tableau 1 : Propriétés des composants (Bettens et al., 2005)

	Masse molaire (g/mol)	Hydrophobicité Log P à 25°C	Diamètre cinétique (nm)
Eau	18,02	-	0,30
Méthanol	32,04	-0,63	0,38
Ethanol	46,07	-0,14	0,43

La Figure 3 montre que la densité de flux de l'eau et de l'éthanol est plus faible lorsque ces deux espèces sont en mélange binaire que lorsqu'elles sont à l'état pur. Il apparaît aussi que les valeurs de perméance de l'eau et de l'éthanol sont respectivement deux et quatre fois plus faibles dans le mélange binaire que lorsque les composants sont à l'état pur, et ce quelle que soit la température. Ces observations mettent en évidence la compétition possible entre les molécules du mélange vis-à-vis des sites d'adsorption et des espaces de diffusion au niveau de la membrane. De tels phénomènes ont été décrits par Bettens et al. (2005; 2010) pour des membranes en silicium fournies par Pervatech. Cependant, ces observations sont en contradiction avec celles faites par Sommer et Melin (2005b) pour des membranes en silicium développées par Pervatech et l'ECN. Ces auteurs, bien que rapportant des valeurs de flux partiels et de perméance voisines de celles montrées en Figures 2 et 3, ont obtenu des flux d'alcool légèrement plus élevés pour les mélanges binaires que pour des composés purs, les amenant à émettre l'hypothèse d'un transport facilité de l'éthanol par entraînement des molécules d'alcool par celles de l'eau.

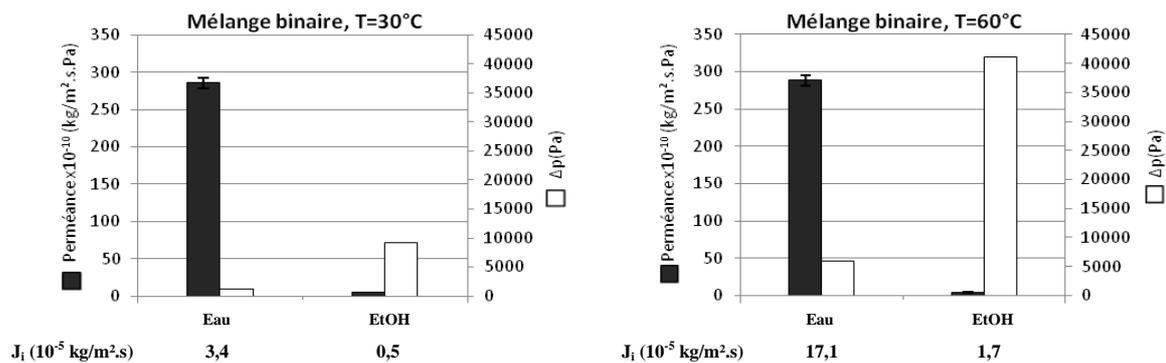


Figure 3 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau et de l'éthanol en mélange binaire 6 + 94 % m/m respectivement dans le cas de la membrane Me-Si (IC à 95 %)

Par ailleurs, l'effet de la température sur la perméance est beaucoup moins marqué dans le cas du mélange binaire que dans celui des composants purs. La perméance de l'eau reste presque constante et celle de l'éthanol ne diminue pas autant que dans le cas du constituant pur. Par conséquent, l'augmentation de la température entraîne, en plus de l'augmentation du flux de pervaporation, une augmentation de la sélectivité ($\alpha=106$ à 30°C \rightarrow $\alpha=164$ à 60°C).

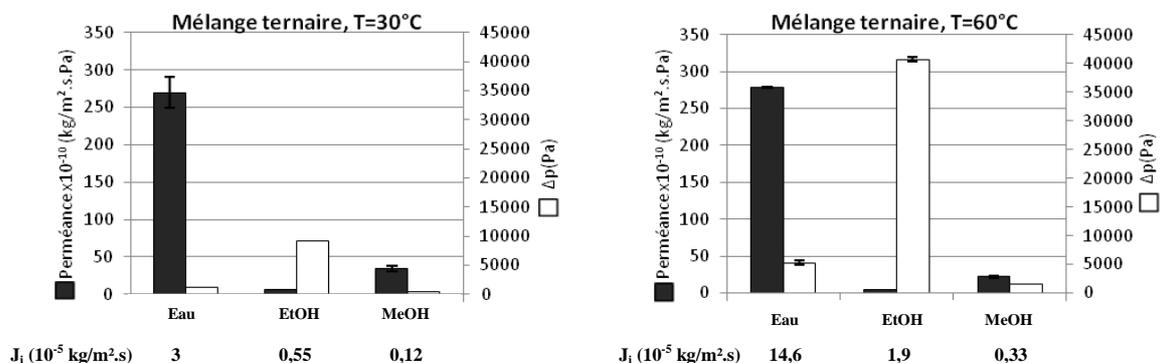


Figure 4 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau, éthanol et méthanol en mélange ternaire 6 + 92 + 2 % m/m respectivement, dans le cas de la membrane Me-Si (IC à 95 %)

Dans le cas du mélange ternaire (Figure 4) constitué d'eau, éthanol et méthanol (impureté modèle), la perméance de l'eau diminue alors que celle de l'éthanol augmente légèrement par rapport au milieu binaire (Figure 3). La présence du méthanol en faible concentration (2% m/m) n'engendrant pas de diminution de la force motrice des deux autres composés, il est donc observé une diminution du flux partiel de l'eau et une augmentation de celui de l'éthanol. Il peut en être déduit que le transport du méthanol s'opère aux dépens de l'eau (phénomène de compétition), et que le méthanol facilite le transport de l'éthanol par un phénomène d'entraînement. Ces phénomènes se traduisent par une diminution du flux global de pervaporation et de la sélectivité ($\alpha=85$ à 30°C \rightarrow $\alpha=125$ à 60°C) par rapport aux performances observées dans le cas du mélange binaire.

3.2. Membrane hybride Hyb-Si®

La pervaporation des composants purs avec la membrane Hyb-Si® montre des résultats en partie similaires avec la membrane Me-Si. Malgré des densités de flux et des perméances plus faibles pour l'eau et l'éthanol et plus élevées dans le cas du méthanol, la membrane Hyb-Si® montre le même classement des densités de flux et des perméances que la Me-Si : eau > méthanol > éthanol (Figure 5). Aucune publication n'a à ce jour traité de la pervaporation d'espèces pures dans le cas de la membrane Hyb-Si®. Comme pour la membrane Me-Si, l'élévation de la température se traduit par une augmentation importante de la densité de flux de chaque composant, et notamment celle de l'eau malgré la nette diminution de la perméance de cette espèce.

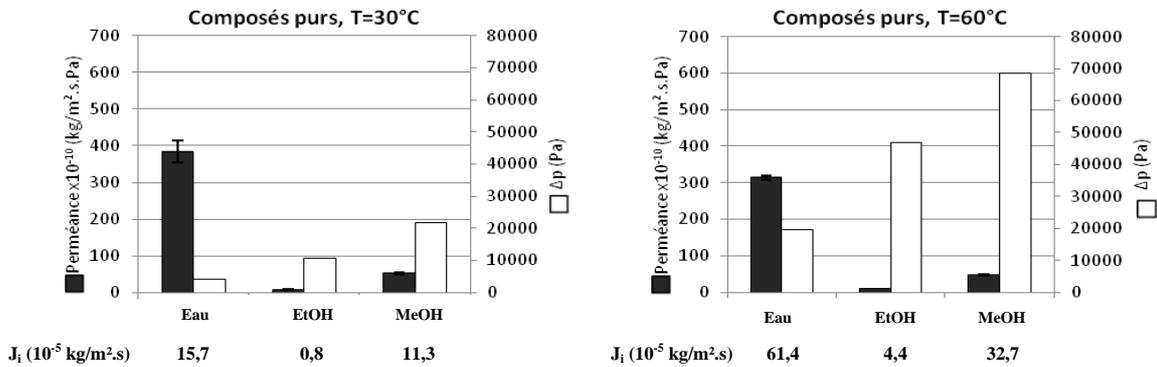


Figure 5 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau, éthanol et méthanol purs dans le cas de la membrane Hyb-Si® (IC à 95 %)

La Figure 6 montre que la densité de flux de l'eau et de l'éthanol est plus faible lorsque ces deux espèces sont en mélange binaire que lorsqu'elles sont à l'état pur. La densité de flux de l'éthanol est moins impactée par cette diminution dans le cas de la membrane Hyb-Si® en comparaison avec la membrane Me-Si.

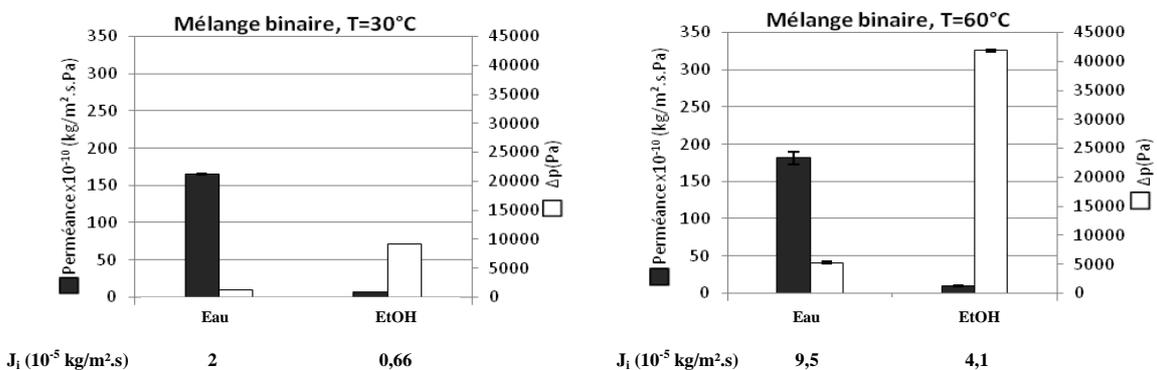


Figure 6 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau et de l'éthanol en mélange binaire 6 + 94 % m/m respectivement dans le cas de la membrane Hyb-Si® (IC à 95 %)

D'autre part, on remarque que pour la membrane Hyb-Si®, le passage à 60°C entraîne une augmentation de la densité de flux partiel de l'eau dans les mêmes proportions que ce qui est observé pour la membrane

Me-Si. Au contraire, l'augmentation de la densité de flux de l'éthanol est plus marquée pour la membrane Hyb-Si[®]. Le résultat de ces observations est une baisse de la sélectivité avec l'élévation de la température pour la membrane Hyb-Si[®] ($\alpha=48$ à 30°C → $\alpha=37$ à 60°C.), contrairement à ce qui est observée pour la membrane Me-Si. Il est à noter que les valeurs de sélectivité, pour les deux températures considérées, sont nettement plus faibles dans le cas de la membrane Hyb-Si[®] en comparaison avec la membrane Me-Si.

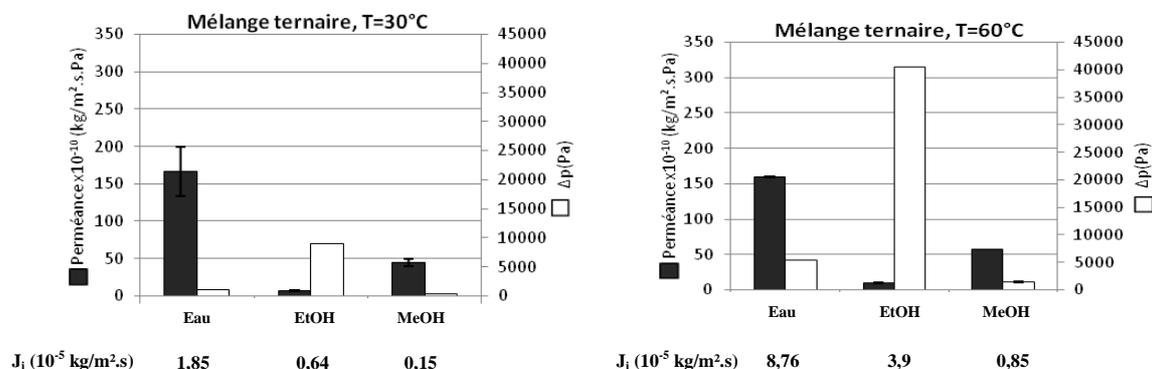


Figure 7 : Densité de flux partiel, perméance et force motrice de l'eau, éthanol et méthanol en mélange ternaire 6 + 92 + 2 % m/m respectivement, dans le cas de la membrane Hyb-Si[®] (IC à 95 %)

En présence de méthanol dans le milieu bioéthanol, le flux partiel des deux autres espèces (eau et éthanol) subit une diminution (Figure 7). Cet effet est notamment observé pour l'eau à 60°C. Il est lié à la diminution de la perméance de l'eau en raison d'un phénomène de compétition entre les molécules d'eau et celles du méthanol. Un tel phénomène pourrait en effet avoir lieu vu le caractère hydrophile de la molécule de méthanol et son diamètre cinétique proche de celui de l'eau. Contrairement à ce qui a été observé dans le cas de la membrane Me-Si, il ne semble pas y avoir de transport facilité de l'éthanol en présence de méthanol. Les valeurs de sélectivité en milieu ternaire ($\alpha=45$ à 30°C → $\alpha=35$ à 60°C) restent proches de celles obtenues en milieu binaire ($\alpha=48$ à 30°C → $\alpha=37$ à 60°C).

Certains travaux ont abordé les effets de compétition et d'entraînement entre molécules (Verkerk et al., 2001; Ma et al., 2009), cependant, il n'existe pas à ce jour de travaux abondant de tels phénomènes dans le cas de la membrane hybride Hyb-Si[®].

4. Conclusion

Les résultats présentés montrent que les performances de la membrane Me-Si sont nettement supérieures à celles de la membrane Hyb-Si, tant en densité de flux (solvants purs et mélanges) qu'en sélectivité avec mélanges binaires et ternaires. Les variations de performances observées entre les mélanges binaires et ternaires indiquent que la pervaporation de l'eau est défavorisée en présence de méthanol qui est une des impuretés rencontrés dans les flegmes d'origine vinique.

Références

- [1] Bolto B., M. Hoang, Z. Xie, 2011, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 50, 227-235.
- [2] Burshe M.C., S.B. Sawant, J.B. Joshi, V.G. Pangarkar, 1997, Separation and Purification Technology, 12, 145-156.
- [3] Sommer S., T. Melin, 2005a, Chemical Engineering Science, 60, 4509-4523.
- [4] Sommer S., T. Melin, 2005b, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 44, 1138-1156.
- [5] Van Veen H.M., Y.C. Van Delft, C.W.R. Engelen, P.P.A.C. Pex, 2001, Separation and Purification Technology, 361, 22-23.
- [6] Verkerk A.W., P. van Male, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, 2001, Journal of Membrane Science, 193, 227-238.
- [7] Ma Y., J.H. Wang, T. Tsuru, 2009, Separation and Purification Technology, 66, 479-485.
- [8] Sekulić J., J.E.t. Elshof, D.H.A. Blank, 2005, Journal of Membrane Science, 254, 267-274.
- [9] Bettens B., S. Dekeyzer, B. Van der Bruggen, J. Degreve, C. Vandecasteele, 2005, Journal of Physical Chemistry B, 109, 5216-5222.
- [10] Bettens B., A. Verhoef, H.M. Van Veen, C. Vandecasteele, J. Degrève, B. van der Bruggen, 2010, Computers and Chemical Engineering, 34, 1775-1788.

Comparative study of some pervaporation membranes for bioethanol dehydration

MOUSSA Marwen^{a,b*}, LESAGE Pauline^b, SOUCHON Isabelle^b, ROIZARD Denis^c, FAVRE Eric^c et
ATHES Violaine^{a,b}

^a AgroParisTech, UMR 782 GMPA, F-78850 Thiverval-Grignon, France

^b INRA, UMR 782 GMPA, F-78850 Thiverval-Grignon, France

^c CNRS - Université de Lorraine, UMR7274 LRGP-ENSIC, F-54001, Nancy

Abstract

According to the EU regulation EN NF 15376, bioethanol needs to be dehydrated prior to its use as a fuel. Hydrophilic membrane pervaporation is largely described as a promising alternative to molecular sieves and azeotropic distillation, the ordinary techniques for ethanol dehydration. Three major types of pervaporation membranes have been studied in the literature: organic (polymeric) membranes, inorganic membranes and hybrid membranes.

Extensive research works have been focused on membrane overall performances (flux and selectivity). However, most of these studies did not systematically distinguish the contribution of the intrinsic parameters, i.e. membrane permeance or permeability (sorption-diffusion through the membrane) from that of driving force in the total flux determined. Moreover, in most cases, experiments were performed using ethanol that has undergone several distillations to remove volatile organic compounds impurities. Ethanol obtained from agricultural residues may contain high amount of volatile impurities. For example, the fermentation of grape marc produces bioethanol that contains methanol and some long chain alcohols. Such impurities can modify the performances of pervaporation membranes.

This work aimed to study the performances of four pervaporation membranes: inorganic (Me-Si®), hybrid (Hyb-Si®) and two polymeric (PVA) membranes. These membranes were compared in terms of flux, permeance and selectivity using pure, binary (ethanol+water), ternary (ethanol+water+methanol) and complex (grape marc bioethanol) mixtures. Results show that, for a given membrane, permeance was not constant as often stated in the literature, but varied depending on operating conditions and mixture composition. Emphasis has been put on drag and competition effects involved between molecules. These key phenomena induced changes in membrane permeance and selectivity depending on feed mixture complexity.

Keywords : Permeance, Membrane, Pervaporation, Dehydration, Bioethanol

* Authors(s) to whom the correspondence should be sent : marwen.moussa@grignon.inra.fr