

# ANALYSE DES MEMBRANES DE DÉSHYDRATATION DU MELANGE EAU-T-BUTANOL PAR PROCEDE DE PERVAPORATION

## ANALYZE MEMBRANES OF DEHYDRATION OF THE MIXTURE WATER-T-BUTANOL BY PROCEDE OF PERVAPORATION

Mahacine Amrani<sup>1</sup>

[amrani.mahacine@menara.ma](mailto:amrani.mahacine@menara.ma)

Recibido: enero 30, 2007 / Aceptado: julio 29, 2007 / Publicado: octubre 19, 2007

**RÉSUMÉ.** La récupération et la purification des solvants organiques lors des synthèses pharmaceutiques s'avèrent d'une grande importance économique et environnementale. Le but de cette étude est de comparer les performances des membranes en polymères, commercialisée pour la déshydratation du mélange eau-t-butanol par le procédé de pervaporation. Une unité de pervaporation a été utilisée pour étudier des caractéristiques de séparation de ces membranes en termes de flux de pervaporation et de sélectivité pour des charges contenant jusqu'à 20% en masse d'eau et pour des températures de 60 à 100°C. Ses caractéristiques de sorption ont été étudiées pour analyser l'efficacité de séparation des membranes. Pour ces conditions opératoires, la membrane *PERVAP2510* s'est avérée beaucoup plus performante que la membrane *US2000*. Cette différence devient plus importante à mesure que la température de fonctionnement augmente.

**Mots-clés.** Pervaporation, membrane commercial, solvants organiques, eau-t-butanol, déshydratation.

**ABSTRACT.** The performance of commercially available polymeric membranes was investigated respect to the dehydration of binary mixtures of t-butanol and water by pervaporation process. The range of concentration investigated ( $C_{H_2O} \leq 20 \text{ wt\%}$ ) was selected according to industrial needs. Fluxes and selections were monitored as dehydration proceeded, and the performances of both membranes were compared. In addition, the effect of temperature was investigated in the 60 to 100°C range, covering the pervaporation operating conditions. Increasing the operating temperature resulted, as expected, in larger water pervaporation fluxes for both membranes. For the range of the investigated conditions, water fluxes through the polymeric *PERVAP2510* membrane were found to be larger than those of the silica *US2000* membrane. The difference in performances becomes much more marked for higher temperatures.

**Key words.** Pervaporation, commercial membranes, organic solvents, water-t-butanol, dehydration.

<sup>1</sup>Departement de Génie Chimique  
Laboratoire de Génie Chimique & Valorisation des Ressources  
Faculté des Sciences & Techniques de Tanger  
B.P 416 Tanger, Maroc [www.fstt.ac.ma](http://www.fstt.ac.ma)

## Introduction

Les solvants organiques sont communément employés lors des synthèses pharmaceutiques. La séparation et la purification de ces solvants organiques s'avère d'une grande utilité économique et environnementale. Cependant, beaucoup de solvants organiques forment des azéotropes avec l'eau. Ce qui rend le procédé de séparation plus délicat. La pervaporation s'avère donc une technique de séparation particulièrement recommandée pour ce type de mélanges. La pervaporation est un procédé de séparation liquide à travers des membranes polymériques. Le principe de séparation est considéré comme un mécanisme de solution-diffusion, contrôlé principalement par les interactions complexes existants entre les différentes molécules du mélange à traiter, de la membrane polymérique, et du pervaporat.

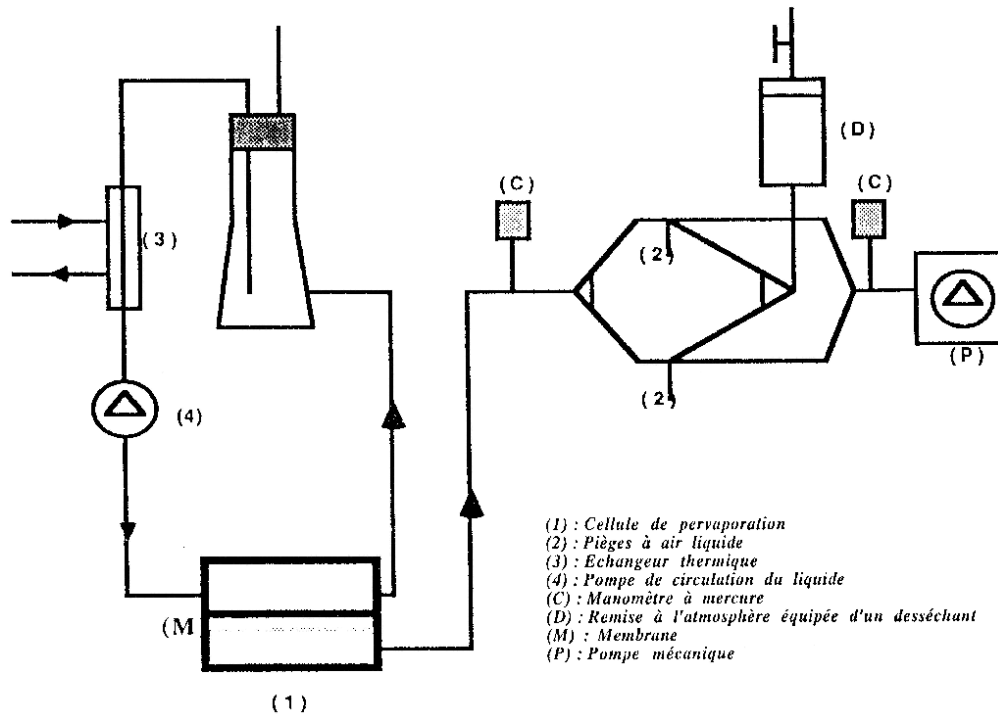
Contrairement à la distillation classique, la pervaporation peut être utilisée pour la séparation de certains mélanges particuliers tels les mélanges azéotropiques, les isomères, ainsi que les matériaux thermosensibles [1]. Une des applications potentielles est la purification et la concentration des produits intermédiaires dans l'industrie pharmaceutique puisqu'elle permet essentiellement deux types d'applications: la déshydratation de solvants organiques pollués par des traces d'eau ou l'extraction de polluants organiques des milieux aqueux. Outre, la grande pureté des produits obtenus, la faible consommation d'énergie lors de la pervaporation élargit son application à d'autres domaines industriels [2]. C'est un procédé membranaire qui permet la séparation de composés en phase liquide par vaporisation préférentielle de certains composés à travers la membrane. Le principe de séparation repose aussi sur une différence d'affinité chimique du matériel des membranes envers les divers constituants du mélange à traiter [3].

Les membranes de pervaporation sont des membranes organiques denses. Elles sont essentiellement de deux types: hydrophiles ou organophiles. Les membranes hydrophiles ont une forte affinité pour l'eau qui les traverse bien plus facilement que les matières organiques préférentiellement retenues. Elles sont donc utilisées pour déshydrater des solvants organiques. Les membranes organophiles ont une affinité plus prononcée envers les molécules organiques que pour l'eau, qui dans ce cas, est majoritairement retenue. Elles sont donc plus utilisées pour éliminer les composés organiques de l'eau [4]. Le t-butanol est un alcool tertiaire souvent utilisé comme solvant dans les synthèses chimiques et pharmaceutiques. Bien que beaucoup d'études décrivent la récupération du n-butanol, [5] et 2-butanol [6] à partir des milieux de fermentation [7,8] par pervaporation sur diverses membranes, peu de données sont fournies sur la récupération du t-butanol [9,10]. Par conséquent, l'objectif de cette recherche consiste à étudier la déshydratation du t-butanol sur quelques membranes commerciales et d'établir les performances de celles-ci sous différentes conditions opératoires.

## Matériel et méthodes

La solution à pervaporer a été obtenue par mélange du t-butanol, de qualité analytique (Aldrich Chemicals) utilisée sans aucune purification préalable avec de l'eau déionisée.

Un mélange binaire d'eau-t-butanol d'une teneur variant de 0% à 20% en masse d'eau a été utilisé pour alimenter l'installation de pervaporation (Figure 1).



**Figure 1.** Installation de pervaporation.

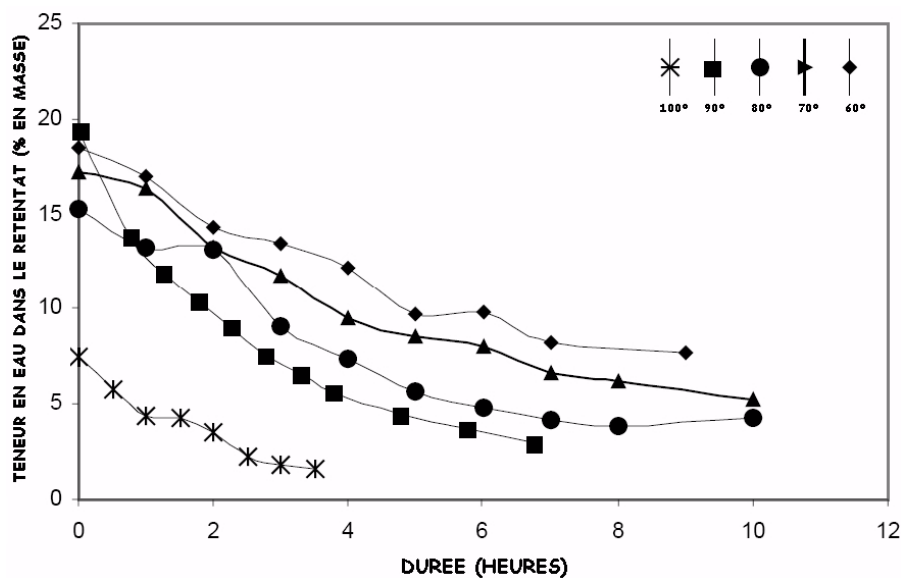
Les films membranaires ont été placés dans la cellule de pervaporation sur un support en acier inoxydable. Cette cellule est divisée en deux compartiments séparés par la membrane organique. Le compartiment amont est sous agitation grâce à la circulation de la charge, assurée par une pompe mécanique. Le compartiment aval est maintenu sous vide (3 millibars). Le pervaporat est récupéré alternativement dans les pièges refroidis à l'air liquide. La température de la charge est contrôlée à l'aide d'un bain thermo staté. Les membranes étudiées sont caractérisées essentiellement par le flux de pervaporation  $J_p$  ( $kg/h.m^2$ ) et le facteur de séparation  $\alpha$  définis comme suit: une masse de pervaporat est recueillie dans le piège pendant le temps  $t$ , le flux de pervaporation est donné par  $J_p = \frac{m}{S.t}$   $S$  étant la section effective de la membrane. Le pervaporat est pesé puis analysé par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer sa teneur en eau et en t-butanol. Le coefficient de séparation  $\alpha$  est donné par  $\alpha = \left( \frac{Y_b X_a}{Y_a X_b} \right)$  ou  $X$  et  $Y$  représentent respectivement la concentration dans la charge et la concentration dans le pervaporat des espèces  $A$  et  $B$ . Les échantillons prélevés sont pesés à l'aide d'une balance Mettler Toledo, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un chromatographe HP6890. Les membranes commerciales testées dans ce travail sont la membrane PERVAP2510 et US2000. Ces choix ont été conditionnés par la recherche de critères thermodynamiques optimaux [11].

*PERVAP2510*, commercialisée par Sulzer Chemtech, a été conçue pour la déshydratation des solvants neutres dans un intervalle de température inférieur à  $100^{\circ}\text{C}$  et pour des teneurs en eau dans la charge inférieures à 20%. Cette membrane est constituée d'une couche active de PVA (Alcool polyvinylique) réticulé d'une épaisseur de 0.50 à  $2\mu\text{m}$  ainsi que d'un support mécanique en polyphénylène sulfure (PPS) muni d'un support poreux en poly acrylonitrile (PAN). La membrane *US2000*, à base de silicates, a été conçue par un fournisseur nord-américain pour la déshydratation de tout type de solvants organiques à l'exception des acides et bases fortes, des amines de la NMP (N-Méthyl-2-pyrrolidone) et de la DMF (N-Diméthylformamide).

## Résultats et discussions

### Analyse de la membrane *PERVAP2510*

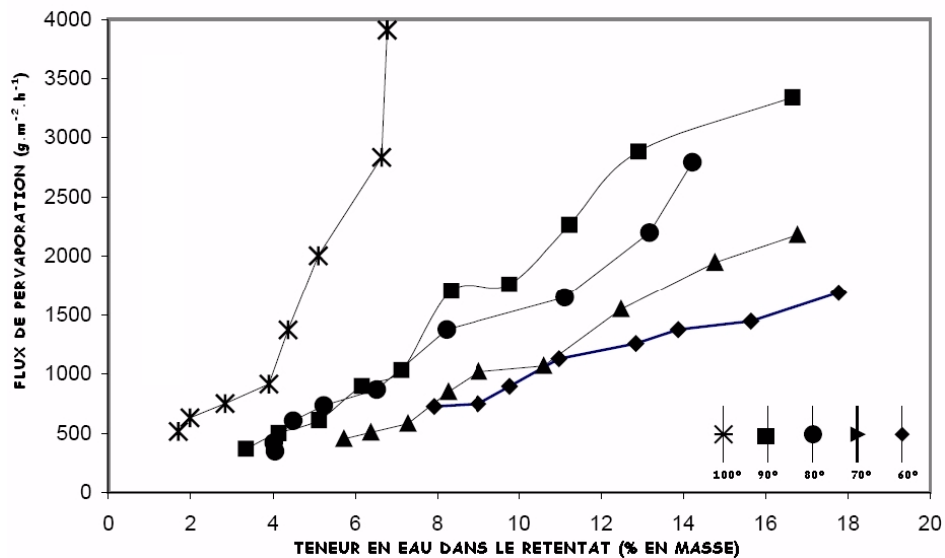
Lors de la pervaporation à travers la membrane *PERVAP2510*, la concentration de l'eau dans la charge diminue en fonction du temps car le mélange se déshydrate au fur et à mesure que l'opération avance. Puisque le flux en eau à  $100^{\circ}\text{C}$  est important, la concentration en eau dans la charge diminue considérablement, puis se stabilise après deux heures de fonctionnement, comme le montre la [Figure 2](#).



**Figure 2.** Teneur en eau dans la charge en fonction du temps de déshydratation à travers la membrane *PERVAP 2510* pour différentes températures opératoires.

Le flux de pervaporation ainsi que le facteur de séparation  $\alpha$  ont été déterminés en fonction de la teneur en eau dans la charge et ceci pour différentes températures de fonctionnement comme le montrent les [Figures 3](#) et [4](#). On observe ainsi une augmentation du flux de pervaporat lorsque la teneur en eau dans la charge augmente. Ce phénomène peut être expliqué par l'interaction existant entre les molécules organiques constituant la membrane et le perméat. Le PVA donne

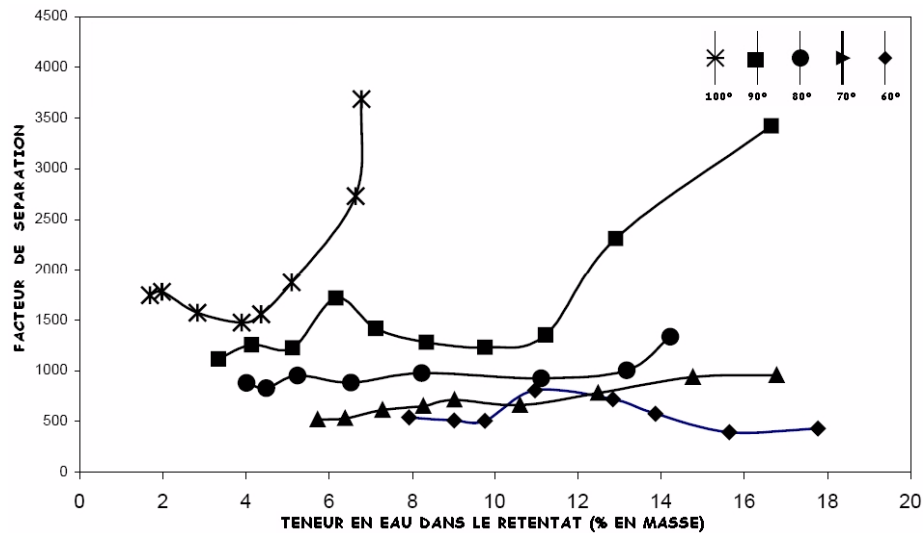
lieu à des membranes hydrophiles, possédant des groupements hydroxydes qui favorisent les liaisons hydrogènes. Plus la concentration en eau est élevée, plus il y a des interactions entre les molécules d'eau et celle du film membranaire, et plus celui-ci est gonflé. Ce qui facilite le passage des molécules solvatées à travers la membrane, augmentant ainsi et implicitement le flux de pervaporation puisque le gonflement de la membrane augmente avec l'activité de l'eau dans la charge. On constate aussi que la concentration en eau dans la charge tend vers une limite différente pour chaque température. Cette limite augmente à mesure que la température diminue.



**Figure 3.** Flux de pervaporation en fonction de la teneur en eau dans la charge, pour différentes températures opératoires.

Lors de l'augmentation de la température de pervaporation, la pente de la courbe donnant le flux total en fonction de la teneur en eau dans la charge augmente (Figure 3).

Ceci peut être expliqué par la théorie du volume libre ainsi que par le fait que le processus de diffusion est étroitement lié à la température. Le mouvement aléatoire des chaînes de polymères dans les zones amorphes, dû à la température, génère un volume libre. Au fur et à mesure que la température augmente, le mouvement des chaînes de polymères devient plus violent induisant ainsi une plus grande part de volume libre dans la membrane. En outre, le mouvement des molécules du pervaporat diffusent beaucoup plus facilement à travers les volumes libres de la membrane; ce qui implique une augmentation considérable du flux de pervaporation avec la température. Lorsque la température augmente, le facteur de séparation augmente considérablement, particulièrement à la température de 100°C comme le montre la Figure 4.



**Figure 4.** Facteur de séparation en fonction de la teneur en eau dans la charge, pour différents températures.

Ces résultats sont différents à ceux trouvés dans les publications [12]. Ceci est probablement dû à la différence des structures moléculaires entre l'eau et le t-butanol. L'augmentation de la température provoque une accélération du mouvement thermique des molécules solvatées et par conséquent les liaisons d'hydrogène existant entre les molécules de l'eau et celle du t-butanol se trouvent affaiblies, améliorant ainsi la diffusivité de l'eau. En outre, la diffusivité du t-butanol augmente légèrement par rapport à celle de l'eau à cause du caractère étoilé de la molécule.

**Analyse de la membrane US2000**

L'effet de la température et de la teneur en eau dans l'alimentation sur le flux de pervaporation et sur le facteur de séparation sont rassemblés dans le [Tableau 1](#) suivant:

**Tableau 1.** Flux et facteur de séparation pour différentes températures et compositions de la charge lors de la pervaporation à travers la membrane *US2000*

<b>température de 60°C</b>		
teneur en eau dans le retentat (% en masse)	flux de pervaporation (g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	facteur de séparation
17.9	195	182
17.8	199	258
16.5	162	217

<b>température de 70°C</b>		
teneur en eau dans le retentat (% en masse)	flux de pervaporation (g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	facteur de séparation
17.9	312	233
17.8	255	259
16.5	208	375

<b>température de 80°C</b>		
teneur en eau dans le retentat (% en masse)	flux de pervaporation (g.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	facteur de séparation
18.6	470	380
18	390	395
16.4	380	425

En accord avec les publications [13,14], le flux de pervaporation augmente avec la teneur en eau dans la charge, alors que le facteur de séparation diminue avec celle-ci. Ceci résulte du fait que l'augmentation de la teneur en eau favorise davantage le gonflement de la membrane et le flux pervaporé est plus important ; le facteur de séparation est plus faible. D'ailleurs ces paramètres ont tendance à évoluer dans le même sens que la température. Ce phénomène est rarement observé pour les membranes à base de PVA [15,16,17,18]. Cependant, ces performances sont conformes aux résultats obtenus pour la membrane *PERVAP2510*. Comparée à cette dernière, la membrane *US2000* présente un flux de pervaporation et un facteur de séparation inférieur pour la même teneur en eau. Ceci peut être attribué probablement à la différence de réticulation de la couche active, à une couche support différent ou encore à la différence d'épaisseur de la couche dense ainsi qu'aux anomalies de morphologie des deux membranes étudiées.

## Conclusions

Ce travail se réfère à l'étude des performances de deux membranes commerciales : *PERVAP2510* et *US2000* dans un intervalle de température allant de 60 à 100°C pour la déshydratation du mélange eau-t-butanol à différents teneurs en eau. À 60°C, et pour une alimentation à 18% en eau, *PERVAP2510* offre un meilleur flux de pervaporation ainsi qu'un plus grand facteur de séparation que la membrane *US2000*. La différence de performances devient plus prononcée pour des températures plus élevées. Les résultats montrent que le flux de pervaporation et le facteur de séparation augmentent lorsque la température augmente pour les deux membranes indifféremment en raison de l'affaiblissement des liaisons hydrogène et de la structure étoilée sur la diffusivité du t-butanol.

## Bibliographie

1. Neel, J., Aptel P. (1985). "La pervaporation 1ère partie: principe de la technique" *Entropie*, n°104(5).
2. Amrani M. (2006). Pervaporation du mélange eau-éthanol à travers des membranes en alcool polyvinylique, *Revista Digital Científica y Tecnológica e-Gnosis* [online]. **4**, Art.14.
3. Binning R.L. James F.E. (1958) Permeation...a new commercial separation tool, *Petroleum Refiner*, **39** (214).
4. Huang R.Y.M. & Yeom C. K. (1990) Pervaporation separation of aqueous mixtures using cross-linked poly(vinyl alcohol)(PVA). II. Permeation of ethanol mixtures. *J. Membr. Sci.* **51**( 273).
5. Favre E., Nguyen Q.T. & Bruneau S. (1996), Extraction of 1-Butanol from aqueous solutions by pervaporation. *Journal of chemical Technology and Biotechnology.* **65** (3): 211-302.
6. Boddeker K.W., Bengston G. & Pingel H. (1990) Pervaporation of isomeric butanols. *Journal of Membrane Science.* **54** (1-2): 1-12.
7. Qureshi N., Dien B.S., Saha B.C., Ezeji T.C., Blaschek H.P. & Cotta M.A. (2003) *Separation of butanol from fermentation broths by pervaporation : mass flux and energy balance*. American Institute of chemical Engineers. Paper n° 162B.
8. Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S. & Volkov V. V. (2000) Fouling of poly[-1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes in pervaporative recovery of butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth. *J. Membr. Sci.* **173**:133-144.
9. Takegami S., Yamada H. & Tsujii S. (1992). Dehydration of water/ethanol mixtures by pervaporation using modified poly (vinyl alcohol) membrane, *Polym. J.*, **24**: 1239.
10. Wei Fen G., Tai-Shung C., Rong W., Ye L. (2003) *Pervaporation study of water and tert-butanol mixture systems*. The Second International Membrane Science and Technology conference IMSTEC 03. Paper conference.
11. Amrani M. (2006), Approche thermodynamique appliquée au choix de membranes pervaporatives. *Revista Ingeniería e Investigación* **26** (3): 42-49.
12. Tatiana, G.L., Edwards E., Lobiundo G., & Santos L.F. (2002) Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric, microporous silica and zeolithe membranes. *J. Membr. Sci.* **197**: 309-319.
13. Zhang S.Q., Fouda A.E. & Matsuura T. (1992). A study on pervaporation of aqueous benzyl alcohol solution by polydimethylsiloxane membrane. *J. Membr. Sci.*, **70**, 249-255.
14. Yi-Chieh W., Min-Yu T., Kueir-Rarn L. and Juin-Yih L. (2005). Comparaison between the pervaporation and vapour permeation performances of polycarbonate membranes. *European polymer Journal.* **41** (7): 1667-1673.
15. Brun J.P. Thèse de Doctorat (1981) *Etude thermodynamique du transfert sélectif par pervaporation à travers les membranes d'élastomère d'espèces organiques dissoutes en milieu aqueux*. Paris.
16. Finch C.A. (1973). *In polyvinyl alcohol*. Edition Wiley-International. Publication, p183.
17. Kang Y.S., Lee S.W., Kim U.Y. & Shim J.S. (1990). Pervaporation of water-ethanol mixtures through crosslinked and surface modified polyvinyl alcohol membranes. *J.of Memb.Sci.* **51**: 215-226.
18. Essamri A., Thèse de Doctorat (1987). *Déshydratation des mélanges eau-acide acétique par pervaporation à travers des membranes à base d'alcool polyvinylique*. Institut National Polytechnique, Nancy.

