

Separation du melange eau-propanol par procede de pervaporation a travers des membranes en PDMS

Separación de mezclas agua-propanol usando membranas de preevaporación PDMS

Separating a water-propanol mixture using PDMS pervaporation membranes

Mahacine Amrani¹

RÉSUMÉ

La récupération et la purification des solvants organiques lors des synthèses chimiques et pharmaceutiques s'avèrent d'une grande importance économique et environnementale. La séparation des mélanges eau/alcool par le procédé de pervaporation a été effectuée préférentiellement à travers des membranes hydrophobes. Ce travail se réfère à l'étude des performances des membranes élaborées en polydiméthylsiloxane (PDMS), pour la déshydratation du mélange eau/ propanol par le procédé de pervaporation. Le PDMS est reconnu pour présenter une perméabilité préférentielle aux alcools lors de la pervaporation des mélanges eau/ alcool, néanmoins, on observe aussi une perméation de l'eau à travers la membrane hydrophobe. Une unité de pervaporation a été utilisée pour étudier des caractéristiques de séparation de cette membrane en termes de flux de pervaporation et de sélectivité pour des charges contenant jusqu'à en masse d'eau et pour des températures de 30 à 50°C. Cette différence devient plus importante à mesure que la température de fonctionnement augmente. Bien que le PDMS ait présenté de bonnes caractéristiques pour la séparation des mélanges eau/propanol, le facteur de séparation et le flux de pervaporation diminuent à mesure que la teneur en eau dans la charge à traiter augmente. On observe que la membrane choisie s'est avérée plus efficace pour des teneurs en eau inférieures à 0.3, ce qui correspond à un flux de transfert total maximum.

Mots-clés: pervaporation, membrane en PDMS, solvants organiques, eau /propanol, déshydratation.

RESUMEN

La recuperación y purificación de disolventes orgánicos en la química farmacéutica resulta de gran importancia para la economía y el medio ambiente. La separación de mezclas de agua/alcohol por el proceso de pervaporación se llevó a cabo a través de membranas hidrofóbicas. En este trabajo se estudia el rendimiento de las membranas de polidimetilsiloxano (PDMS) para la deshidratación de mezclas agua/propanol por el proceso de preevaporación. El PDMS es reconocido por su selectividad de permeabilidad al alcohol preferentemente en mezclas de agua/alcohol durante el preevaporación debido a su tamaño molecular, aunque aún se presente penetración de agua a través de la membrana hidrofóbica. Se utilizó una unidad de preevaporación a escala de laboratorio para el estudio de esta membrana de separación evaluando características en términos de pervaporación como el flujo y la selectividad de los canales con un contenido máximo de masa de agua y de 30 °C a 50 °C. El flujo de propanol/agua fue observado al variar la temperatura. A pesar que el PDMS presentó buenas características para la separación de mezclas de agua/propanol, el factor de separación y el flujo de pervaporación disminuyen a medida que el contenido de agua en la carga aumenta. La membrana PDMS resultó ser muy eficiente para concentraciones de agua de menos de 0.3, lo que corresponde al total del flujo de transferencia máxima.

Mots-clés: pervaporation, membrane en PDMS, solvants organiques, eau /propanol, déshydratation.

ABSTRACT

Recovering and purifying organic solvents during chemical and pharmaceutical synthesis has great economic and environmental importance. Water-alcohol mixture pervaporation was investigated using a pervaporation cell and hydrophobic membranes. This work studied polydimethylsiloxane (PDMS) membrane performance and hydrophobic membranes for removing propanol from aqueous mixtures. PDMS is recognised as being alcohol permselective during pervaporation. It was also observed that water was transferred through a hydrophobic membrane as water's molecular size is smaller than that of propanol. A laboratory-scale pervaporation unit was used for studying this

¹ Ingénieur Génie des Procédés, Département de Génie Chimique, Marruecos. Ingeniero especializado en procesos industriales, Ecole Mohammadia d'Ingénieurs de Rabat, Marruecos. Ph.D., Génie des Procédés Industriels, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Marruecos. amrani.mahacine@menara.ma, mahacine.amrani@gmail.com

membrane's separation characteristics in terms of pervaporation flux and selectivity for feeds containing up to water mass and 30°C-50°C. Total propanol/water flux was observed to vary as operating temperature increased. Although PDMS membranes presented good characteristics for separating water/propanol mixtures, the separation factor and pervaporation flow decreased as water content in the feed increased. The tested membrane was found to be very efficient for water concentrations of less than 0.3, corresponding to total flux transfer maximum.

Keywords: pervaporation, organic solvent, PDMS membrane, dehydration, water/propanol mixture.

Recibido: diciembre 12 de 2007

Aceptado: abril 25 de 2008

Introduction

La pervaporation est un procédé de fractionnement complexe à travers des membranes en polymères où les caractéristiques de séparation peuvent être influencées par la composition du mélange à traiter. Ce procédé est communément utilisé pour enlever un contaminant d'un mélange liquide. Il s'avère très attractif quand il s'agit de contourner la composition azéotrope. Pour améliorer le flux de transfert, il est préférable de choisir une membrane en polymères à l'état viscoélastique car ceci permet d'obtenir une plus grande solubilité des impuretés à séparer. Contrairement à la séparation de mélanges gazeux ou les membranes utilisées sont dans un état cristallin ou semi cristallin (Mulder, 1996). Le mécanisme de dissolution-diffusion est généralement adopté pour expliquer le phénomène de pervaporation, en particulier lors du fractionnement des mélanges d'hydrocarbures ou d'hydrocarbures halogénés. La pervaporation des mélanges liquides diffère de la perméation à constituant unique puisque la solubilité et la diffusivité d'un constituant du mélange peuvent être affectées significativement par la perméation des autres constituants; comme c'est le cas observé pour la séparation du mélange benzène/hexane/polyéthylène, qui pervapore considérablement plus vite que chacun des constituants seuls (Huang and Lin, 1968). Ces résultats imprévus de perméation sont dus à l'augmentation de la vitesse de diffusion des espèces lentes retenues par la présence des espèces coexistantes. Des conclusions similaires sur l'accouplement des flux de pervaporation ont été rencontrées dans des études récentes (Fels et Huang, 1971; Heintz et Stephan, 1994). Le principe de séparation est considéré comme un mécanisme de dissolution-diffusion, contrôlé principalement par les interactions complexes existant entre les différentes molécules du mélange à traiter et de la membrane polymérique utilisée. La pervaporation est fréquemment considérée comme un procédé de distillation extractive dans lequel la membrane joue le rôle du troisième constituant (Zhang and Drioli, 1995). 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 (Neel et Aptel, 1985). C'est un procédé membranaire qui permet la séparation de composés en phase liquide par valorisation préférentielle de certains composés à travers la membrane. Le principe de la séparation repose essentiellement sur la différence de l'affinité chimique du matériau des membranes envers les divers constituants du mélange à pervaporer.

Cependant elle n'est pas basée sur l'équilibre du système liquide-vapeur mais sur la différence des coefficients de diffusivité et de solubilité des constituants du mélange à pervaporer à travers la couche sélective de la membrane utilisée. L'équilibre liquide-vapeur agit directement sur la force motrice du processus et par conséquent sur les caractéristiques pervaporatives de celui-ci (Brun, 1981). Outre la grande pureté des produits obtenus, la faible consommation d'énergie lors de la pervaporation élargit son application à d'autres domaines industriels (Krug, 1989). 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 sur une différence d'affinité chimique du matériau des membranes envers les divers constituants du mélange à traiter (Binning et James, 1958). La séparation et la purification des mélanges organiques s'avère d'une grande utilité économique et environnementale. Les alcools à chaînes courtes, tel le propanol, sont communément utilisés dans les synthèses chimiques et pharmaceutiques. Cependant, beaucoup de ces composés 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. 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 (Van Veen *et al.*, 2001; Tatiana *et al.*, 2002). Le propanol est un alcool souvent utilisé comme solvant dans les synthèses chimiques et pharmaceutiques. Bien que beaucoup d'études décrivent la récupération de l'éthanol (Takegami *et al.*, 1992), du n-butanol, (Favre *et al.*, 1996) et 2-butanol (Boddeker *et al.*, 1990) à partir des milieux de fermentation (Qureshi *et al.*, 2003; Fadeev *et al.*, 2000) par pervaporation sur diverses membranes, peu de données sont fournies sur la récupération du propanol (Huang and Feng, 1993). Les matériaux polymères sont d'une grande utilité pour la séparation des mélanges eau-alcools. Le poly(1-triméthylsilyl-1-propyne) PTPMSP est un polymère de choix pour la pervaporation du mélange eau-éthanol (Takegami *et al.*, 1992) avec des facteurs de séparation et des flux de pervaporation voisins de ceux obtenus en

utilisant le (poly-diméthylsiloxane) PDMS (Masuda *et al.*, 1986, 1990). Le PDMS présente des propriétés mécaniques et une capacité filmogène assez faible, ce qui rend délicat la préparation de membranes de faible épaisseur (Liang et Ruckenstein, 1996). Néanmoins, le flux de pervaporation est indépendant de l'épaisseur de la membrane quand celle-ci est inférieure à $150 \mu\text{m}$ (Mazuda *et al.*, 1990). L'objectif de cette recherche consiste à étudier la déshydratation du propanol sur des membranes en PDMS et d'établir les performances de celles-ci sous différentes conditions opératoires.

Matériel et méthode

La solution à pervaporer a été obtenue par mélange du propanol, de qualité analytique (Merck) utilisé sans aucune purification préalable. Un mélange binaire d'eau/ propanol d'une teneur variant de 0% à 80% en masse d'eau a été utilisé pour alimenter l'installation de pervaporation (Figure 1). Les membranes testées ont été élaborées à partir du PDMS (Amrani, 2006a, 2007). La température de fonctionnement a été fixée successivement à 30, 35, 40, 45 et 50 °C.

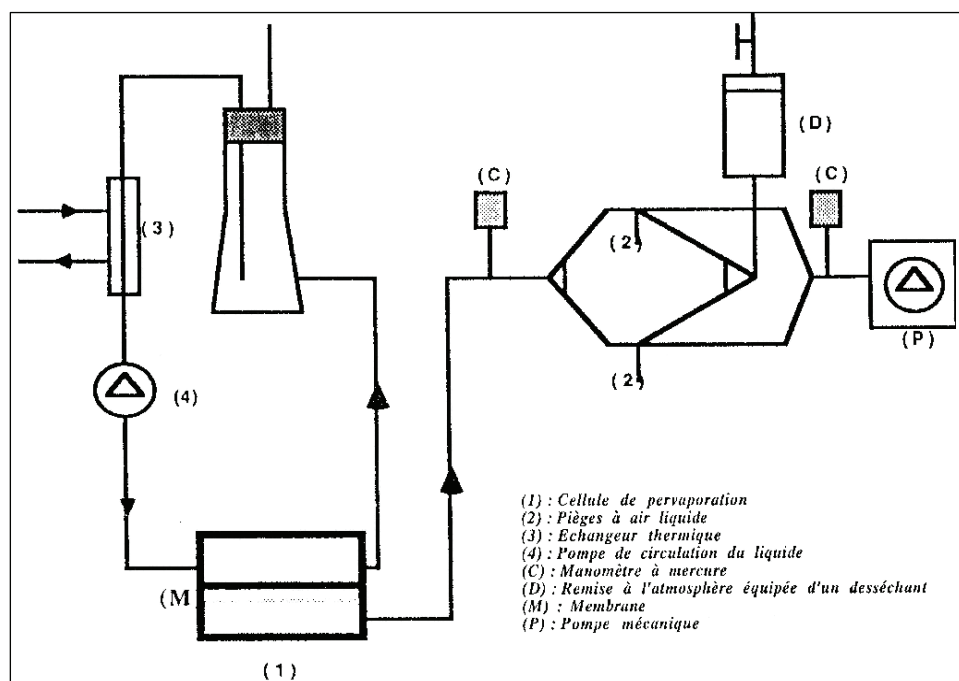


Figure 1. Installation de pervaporation

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 *milli-bars*). 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 ($\text{kg} / \text{h.m}^2$) et le facteur de séparation α défini 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 α est donné par

$$\alpha = \left(\frac{Y_b X_a}{Y_a X_b} \right) \text{ ou } X \text{ et } Y \text{ représentent respectivement la}$$

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.

Résultats et discussions

Effet de la teneur en eau dans la charge

Lors de la pervaporation du mélange eau/ propanol à travers la membrane élaborée en PDMS, on observe une diminution rapide du flux de transfert jusqu'à une teneur en eau de 0.3.

Une faible variation est observée pour des teneurs en eau de 0.3 à 0.8 (Figure 2).

Le facteur de séparation α diminue de façon uniforme en fonction de la teneur en eau, comme l'illustre la Figure 3, et ceci pour les différentes températures adoptées. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que la membrane étant hydrophobe, c'est à dire qu'elle présente plus d'affinité envers le propanol que pour l'eau, il existe de moins de moles d'interactions entre les molécules de la membrane et le propanol à mesure que la teneur en eau dans la charge augmente. En effet, la très grande solvation des molécules organiques dans la membrane hydrophobe rend bien compte de la grande sélectivité de ces membranes pour le transfert de ces molécules organiques : la sorption de l'eau dans ces élastomères y compris pour des mélanges titrant plus de 99% d'eau reste souvent inférieur à 1%. Ce pendant le transfert de l'eau n'est pas négligeable et s'explique par la mobilité de cette molécule (Huang, 1991).

La Figure 4 illustre le transfert sélectif de l'eau à travers la membrane, en fonction de la teneur en eau dans le mélange à traiter. Ce flux de transfert a été calculé d'après l'expression suivante (Amrani, 2006b) : $J_{ip} = \frac{J_i}{X_i}$ où J_i est le flux de transfert du constituant i pur à travers la membrane considérée. X_i est la fraction massique du constituant i dans

l'alimentation, et J_{ip} est le flux de transfert du constituant i d'un mélange binaire ou multi constitué à travers la membrane.

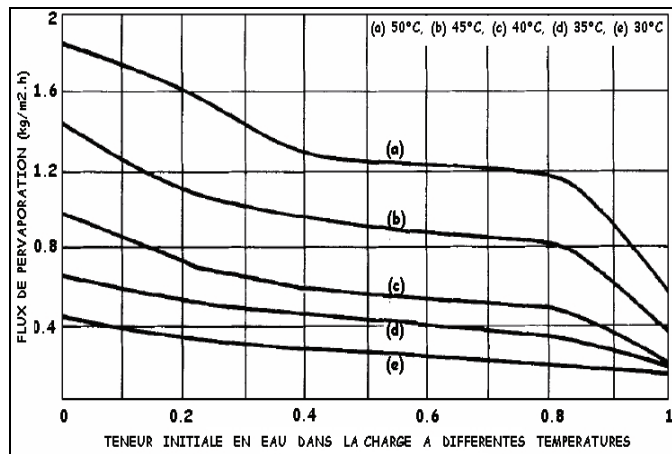


Figure 2. Flux de pervaporation en fonction de la teneur en eau dans l'alimentation pour différentes températures de fonctionnement.

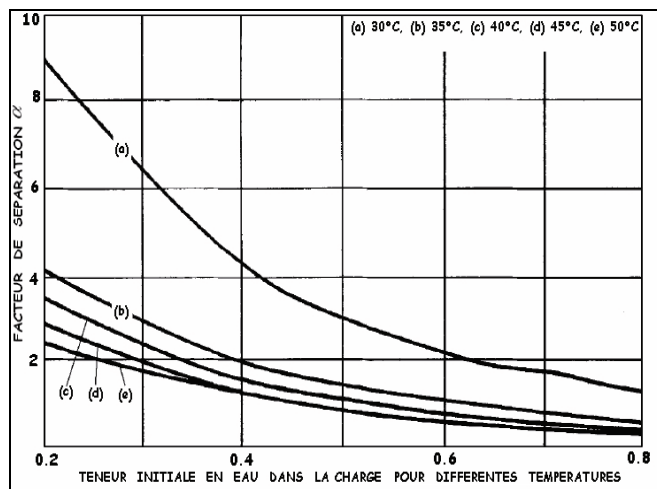


Figure 3. Facteur de séparation α en fonction de la teneur en eau dans l'alimentation pour différentes températures de fonctionnement.

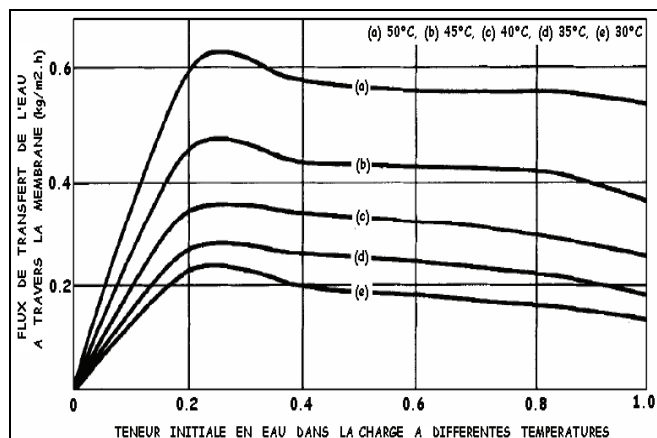


Figure 4. Flux de transfert de l'eau en fonction de la teneur en eau dans l'alimentation pour différentes températures opératoires.

On observe une augmentation rapide du flux de transfert en eau pour des teneurs jusqu'à 0.3, puis une stabilisation sur l'intervalle des teneurs 0.3 à 0.8. Ceci est valable pour toutes les températures opératoires étudiées. Bien que le PDMS soit connu pour présenter une perméation préférentielle du propanol lors de la pervaporation des mélanges eau/propanol, la perm sélectivité de ce matériel est liée à l'existence d'un volume libre et à l'hydrophobicité de la surface de membrane. C'est pour cette raison que la plupart des membranes en polymères sont perméables à l'eau vu que la taille moléculaire de l'eau est plus petite que celle des molécules organiques (éthanol, butanol, propanol,...).

Effet de la température

Lorsque la température varie de 30 à 50 °C, on observe une augmentation du flux de pervaporation et une diminution du coefficient de séparation de la membrane (Figure 5 et Figure 6). Ceci peut être expliqué par le fait que lorsque la température augmente, le mouvement des chaînes de PDMS devient plus violent, induisant ainsi une plus grande part de volume libre dans la structure de la membrane. En outre le mouvement des molécules constituant le mélange, diffusent plus rapidement à travers les volumes libres de la membrane. Ce qui implique une augmentation considérable du flux de pervaporation, en particulier pour la température de 50 °C. accompagnée d'une diminution de la sélectivité de la membrane. En pervaporation, l'effet de la température sur les performances des membranes dépend du facteur principal qui régit la sélectivité de transfert à travers la membrane. S'il est principalement dû à l'étape de sorption, la variation de la sélectivité dépendra de la chaleur de la sorption des composés dans la membrane. S'il est dû à une différence dans des vitesses de diffusion, alors la variation de la sélectivité dépendra de l'énergie d'activation pour la diffusion de chaque constituant. Une énergie d'activation plus élevée de la diffusion du composant qui imprègne préférentiellement devrait mener à une augmentation de sélectivité avec la température (Yildirim *et al.*, 2001).

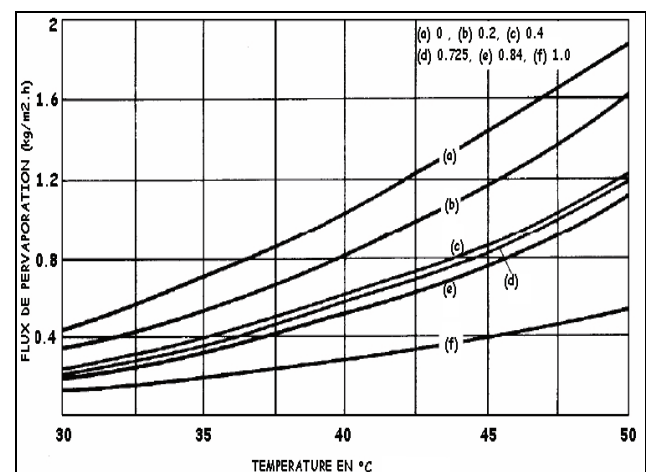


Figure 5. Effet de la température sur le flux de pervaporation pour différentes teneurs en eau dans l'alimentation.

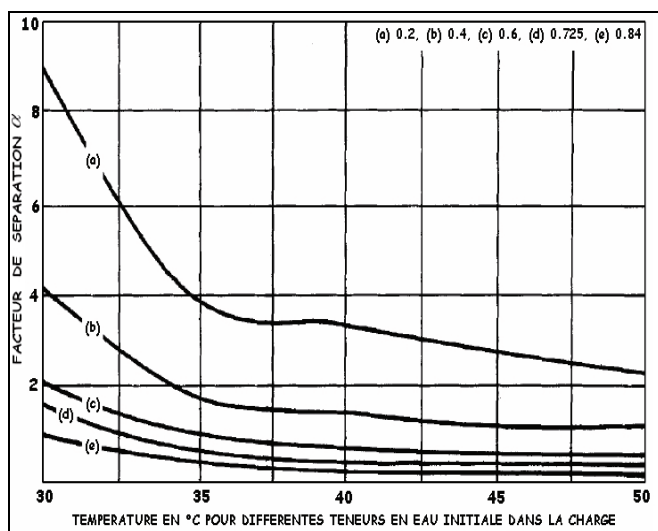


Figure 6. Efect de la température sur le facteur de transfert α pour différentes teneurs en eau dans l'alimentation.

Conclusion

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la pervaporation du mélange eau/propanol à travers des membranes en PDMS dans un intervalle de températures allant de 30 à 50 °C. On observe que la membrane choisie s'est avérée plus efficace pour des teneurs en eau inférieures à 0.3, ce qui correspond à un flux de transfert total maximum. Les résultats montrent que le facteur de séparation et le flux de pervaporation augmentent lorsque la température augmente. La séparation est d'autant plus efficace notamment à la température de 50 °C en raison de l'affaiblissement des liaisons hydrogène.

Bien que le PDMS ait présenté de bonnes caractéristiques pour la séparation des mélanges eau/propanol, le facteur de séparation et le flux de pervaporation diminuent à mesure que la teneur en eau dans la charge à traiter augmente. On observe même une stabilisation du flux de transfert total pour des teneur en eau de 0.3 à 0.8. Ceci est probablement dû à un processus de gonflement de la membrane.

Bibliografía

Amrani, M., Pervaporation du mélange eau-éthanol à travers des membranes en alcool polyvinylique., *Revista Digital Científica y Tecnológica e-Gnosis* [online], Vol.4, Art.14., 2006a.

Amrani, M., Approche thermodynamique appliquée au choix de membranes pervaporatives., *Revista Ing. Investig.*, Vol. 26, No. 3, 2006b, pp. 42-49.

Amrani, M., Analyse des membranes de déshydratation du mélange eau-t-butanol par procédé de pervaporation., *Revista Digital Científica y Tecnológica e-Gnosis* [online], Vol.5, Art. 7, 2007.

Binning, R. L., James, F. E., Permeation... a new commercial separation tool., *Petroleum Refiner*, Vol.39, No.214, 1958.

Boddeker, K. W., Bengston, G., Pingel, H., Pervaporation of isomeric butanols., *Journal of Membrane Science*, Vol.54, No. 1-2, 1990, pp.1-12.

Brun, J. P., Etude thermodynamique du transfert sélectif par pervaporation à travers les membranes d'élastomère d'espèces organiques dissoutes en milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Paris, 1981.

Fadeev, A. G., Meagher, M. M., Kelley, S. S., Volkov, V.V., Fouling of poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes in pervaporative recovery of butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth., *J. Membr. Sci.*, 173, 2000, pp. 133-144.

Favre, E., Nguyen, Q. T., Bruneau, S., Extraction of 1-Butanol from aqueous solutions by pervaporation., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol 65, Issue 3, 1996, pp.211-302.

Fels, M., Huang, R. Y. M., Theoretical interpretation of the effect of mixture composition on separation of liquids in polymers, *J. Macromol. Sci. Phys.B*, 5(1), 1971, pp. 89-110.

Heintz, A., Stephan, W. J., A generalized solution—diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model., *J. Membrane Sci.*, 89, 1994, pp.143-151.

Huang, R.Y. & V.J.C., Lin, Separation of liquid mixtures by using polymer membranes. I. Permeation of binary organic liquid mixtures through polyethylene, *J.Appl. Polym.Sci*, 12, 1968, pp. 2615-2631.

Huang, R. Y. M., Pervaporation membrane separation processes., Ed. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1991.

Huang, R. Y. M., Feng, X. S., Dehydration of isopropanol by pervaporation using aromatic polyetherimide membranes., *Sep. Sci. Tech.*, 28, 1993, pp. 2035-2048.

Krug, J., Principal possibilities, practical difficulties of the use of pervaporation processes in the chemical industry., *Fort Lauderdale*, Ed. Bakish Materials Corp., New Jersey, USA, 1989, pp. 297-303.

Liang, L., Ruckenstein, E., Pervaporation of ethanol-water mixtures through polydimethylsiloxanepolystyrene interpenetrating polymer network supported membranes., *J. Membr. Sci.*, 114, 1996, pp. 227-234.

Masuda, T., Tang, B-Z., Higashimura, T., Ethanol-water separation by pervaporation through substituted polyacetylene membranes., *Polym. J.*, Vol.18, No.7, 1986, pp. 565-567.

Masuda, T., Higashimura, T., Synthesis and properties of silicon-containing polyacetylenes., *Adv. Chem. Ser.*, 224, 1990, pp. 641-661.

Masuda, T., Takatsuda, M., Tang, B-Z., Higashimura, T., Pervaporation of organic liquid-water mixtures through substituted polyacetylene membranes., *J. Membr. Sci.*, 49, 1990, pp. 69-83.

Mulder, M. V. H., Basic Principles of Membrane Technology., 2nd Edition, Kluwer Academic Publishers, 1996, pp. 584.

- Neel, J., Aptel, P., La pervaporation 1ère partie: principe de la technique, *Entropie*, No.104.5, 1985.
- Qureshi, N., Dien, B. S., Saha, B. C., Ezeji, T. C., Blaschek, H. P., Cotta, M. A., Separation of butanol from fermentation broths by pervaporation: mass flux and energy balance., *American Institute of chemical Engineers*. No. 162.B, 2003.
- Tatiana, G. L., Edwards, E., Lobiundo, G., Santos, L. F., Dehydration of water/t-butanol mixtures by pervaporation: comparative study of commercially available polymeric., microporous silica and zeolithe membranes, *J. Membr. Sci.*, 197, 2002, pp. 309-319.
- Takegami, S., Yamada, H., Tsujii, S., Dehydration of water/ethanol mixtures by pervaporation using modified poly(vinyl alcohol) membrane, *Polym. J.*, Vol.24, No. 11, 1992, pp. 1239-1250.
- Van Veen, H. M., Van Delft, Y. C., Engelen, C. W. R., Pexp, P. A. C., Dewatering of organics by pervaporation with silica membranes., *Separation and Purification Technology Journal*, Elsevier Science, Vol.22-23, No. 1-3, 2001, pp. 361-366.
- Yildirim, A. E., Hilmioglu, N. D., Tulbentci, S., Pervaporation separation of benzene/cyclohexane mixtures by poly(vinyl chloride) membranes., *Chem. Eng. Technol.*, 24, 2001, pp. 275-279.
- Zhang, S. M., Drioli, E., Pervaporation Membranes (review)., *Separation Science and Technology*, 30, 1995, pp. 1-31.