

EXEMPLE D'APPLICATION PROSIMPLUS

PERVAPORATION

INTERET DE L'EXEMPLE

Cet exemple présente deux procédés de pervaporation : le premier cas présente la pervaporation de solvant en utilisant le module filtre à membrane spiralée et le deuxième décrit la déshydratation de l'éthanol avec le module de filtre à membrane plane.

DIFFUSION	☒ Libre Internet	☐ Réservée clients	☐ Restreinte	☐ Confidentielle
-----------	--	---	-------------------------------------	---

FICHIER PROSIMPLUS CORRESPONDANT	PSPS_EX_FR-_Pervaporation-Solvant.pmp3 PSPS_EX_FR-_Pervaporation-Ethanol.pmp3
----------------------------------	---

Il est rappelé au lecteur que ce cas d'utilisation est un exemple et ne doit pas être utilisé à d'autres fins. Bien que cet exemple soit basé sur un cas réel il ne doit pas être considéré comme un modèle de ce type de procédé et les données utilisées ne sont pas toujours les plus exactes disponibles. Fives ProSim ne pourra en aucun cas être tenu pour responsable de l'application qui pourra être faite des calculs basés sur cet exemple.

Energy

Fives ProSim

Siège social : Immeuble Stratège A - 51 rue Ampère - 31670 Labège - FRANCE

Tél. : +33 (0)5 62 88 24 30

S.A.S. au capital de 147 800 € - 350 476 487 R.C.S. Toulouse - Siret 350 476 487 00037 - APE 5829C - N° TVA FR 10 350 476 487

www.fivesgroup.com / www.fives-prosim.com

Table des matières

1.	MODELISATION DU PROCEDE	3
1.1.	Présentation du procédé	3
1.2.	Les applications de la pervaporation	4
2.	PERVAPORATION DU SOLVANT	6
2.1.	Schéma du procédé	6
2.2.	Constituants.....	6
2.3.	Modèle thermodynamique	7
2.4.	Conditions opératoires.....	7
3.	RESULTATS ET CONCLUSIONS	11
3.1.	Bilan Massique et Energétique.....	11
3.2.	Efficacité du procédé	11
3.3.	Profils.....	12
4.	PERVAPORATION DE L'ETHANOL	16
4.1.	Schéma du procédé	16
4.2.	Constituants.....	16
4.3.	Modèle thermodynamique	16
4.4.	Conditions opératoires.....	17
5.	RESULTATS ET CONCLUSIONS	20
5.1.	Bilan Massique et énergétique	20
5.2.	Performance du procédé	20
5.3.	Profils.....	21
	RÉFÉRENCES.....	25

1. MODELISATION DU PROCEDE

1.1. Présentation du procédé

La pervaporation (PV) est un procédé de séparation par membrane utilisée pour la séparation de mélanges liquides, particulièrement lorsque la distillation conventionnelle devient inefficace ou est difficile à mettre en œuvre. Elle est particulièrement adaptée aux systèmes azéotropiques, aux mélanges à températures d'ébullitions proches, à l'élimination d'espèces présentes en faibles concentrations ainsi qu'aux composés thermosensibles [ONG16].

Dans un procédé de pervaporation, le mélange liquide alimente l'unité de PV et le perméat traverse une membrane dense [LUI18]. En fonction de l'objectif de la séparation, le matériau membranaire peut être lyophile ou lyophobe. Le procédé peut fonctionner sur un seul étage ou en multi-étages. Si nécessaire, le rétentat peut être recyclé avec l'unité PV pour améliorer l'efficacité de la séparation.

Le transport en pervaporation est régi par le mécanisme de solution-diffusion, qui décrit le transfert de matière à travers les membranes denses. La force motrice de cette séparation est une différence de potentielle chimique entre les 2 côtés (côtés alimentation et perméat) couramment exprimée comme une différence de pression partielle de vapeur de l'espèce perméante. Cette force motrice est généralement établie en mettant sous vide le système ou en introduisant un gaz de balayage du côté du perméat, réduisant ainsi la pression partielle des constituants transférés du côté du perméat [LEE89].

Le mécanisme de solution-diffusion se compose de trois étapes successives :

1. L'absorption (dissolution) des constituants de l'alimentation liquide dans le matériau membranaire ;
2. La diffusion à travers la matrice membranaire, sous l'effet de la différence de potentiel chimique ;
3. La désorption de la membrane vers le côté du perméat, où les composants sont dans la phase vapeur.

Les espèces perméantes quittent la membrane sous phase vapeur et sont généralement condensées en aval. La figure suivante illustre le procédé de pervaporation ainsi que les mécanismes de transport associés.

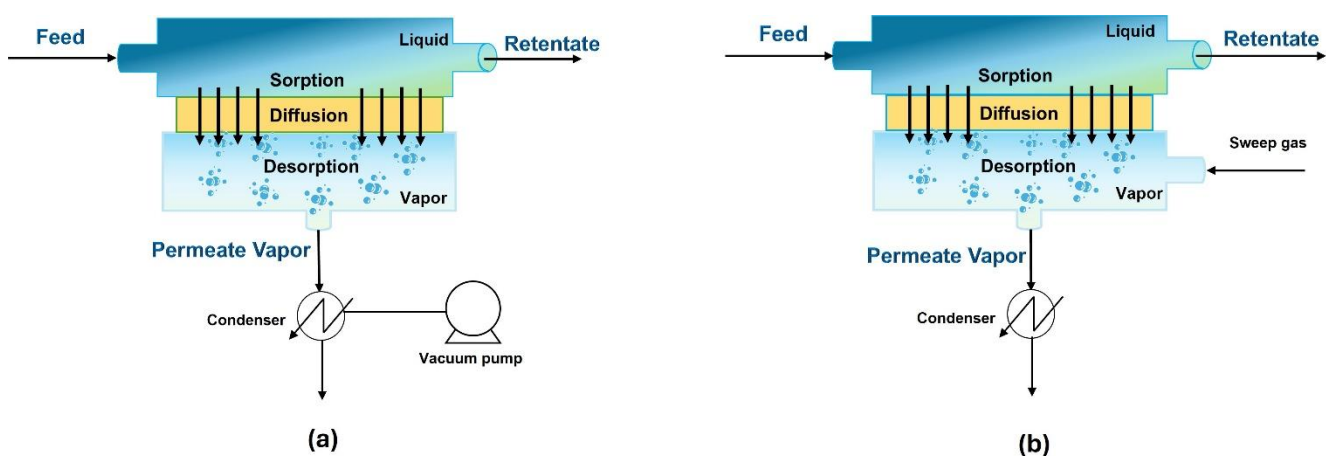


Figure 1. Schéma d'un procédé de pervaporation à courants croisés. L'alimentation liquide se dissout dans la surface membranaire, puis se diffuse à travers la membrane et finalement se désorbe sous forme de vapeur du côté du perméat sous (a) vide ou (b) conditions de balayage par gaz.

1.2. Les applications de la pervaporation

Le domaine d'application de la pervaporation dépend principalement de l'objectif de séparation et de la sélectivité requise. En pratique industrielle, les cas les plus courants sont :

- La déshydratation de solvants et cassure d'azéotropes : c'est l'application industrielle la plus courante. Les exemples typiques incluent la déshydratation de l'éthanol et le séchage de l'alcool ou d'autres solvants polaires [BOL11], [SOM05], [URT07]. Dans beaucoup d'usines, l'unité de membrane est installée en aval d'une colonne à distiller afin d'atteindre une faible teneur résiduelle en eau.
- La récupération de composés organiques à partir d'effluents aqueux : utilisée pour la récupération sélective de composés organiques de valeur, présents dans des flux dilués, tels que les produits issus d'une fermentation (par exemple, le butanol, les mélanges ABE¹) ainsi que les composés d'arôme/saveur [CAI16].
- L'élimination des COV et la récupération de solvants : adaptés au traitement de flux contenant des composés organiques volatils (COV) à faibles concentrations [BAC15].
- Les séparations de mélanges organiques : appliquées à des systèmes difficiles à séparer par des méthodes conventionnelles, tels que les mélanges éthanol/ETBE et méthanol/MTBE, ainsi qu'à certaines applications pétrochimiques, notamment l'élimination de composés soufrés [MIT12], [JAI18], [MIS21].
- La désalinisation d'eaux à forte salinité : la pervaporation peut être utilisée pour produire de l'eau douce à partir de flux salins [WU18]. L'eau traverse la membrane hydrophobe sous forme de vapeur, tandis que les sels dissous et les autres espèces non volatiles sont retenus côté rétentat.

La pervaporation est souvent appliquée comme unité de séparation en aval ou est combinée à la distillation en configurations hybrides pour atteindre la pureté souhaitée.

Dans cette étude, deux exemples représentatifs d'applications de la pervaporation sont considérés :

- La déshydratation de solvants en utilisant un module de filtre à membrane spiralée [DIM19].
- La déshydratation de l'éthanol en utilisant un module de filtre à membrane plane [YAV19].

Dans les procédés de pervaporation, la perméance de la membrane ne peut pas être considérée comme un paramètre constant, car elle évolue au cours du temps en raison des variations de composition et de température de l'alimentation. Dans cette simulation, une corrélation basée sur une équation de type Arrhenius est proposée pour décrire la perméance comme une fonction simultanée de la composition et de la température. Les études de cas ont ensuite été réalisées afin d'évaluer la performance de la membrane en faisant varier la teneur initiale en eau de l'alimentation, la surface membranaire et la température d'alimentation, dans le but d'identifier les conditions opératoires adaptés et d'en analyser l'impact de ces paramètres sur l'efficacité de la séparation.

¹ Mélange solvant Acetone-Butanol-Butanol produit par fermentation

2. PERVAPORATION DU SOLVANT

2.1. Schéma du procédé

Le schéma de procédé de l'unité de pervaporation est présenté en Figure 2. L'alimentation en solvant hydraté entre dans l'unité de PV, et l'eau traverse sélectivement la membrane hydrophile afin d'être recueillie du côté du perméat, tandis que le solvant déshydraté sort de l'unité par le rétentat.

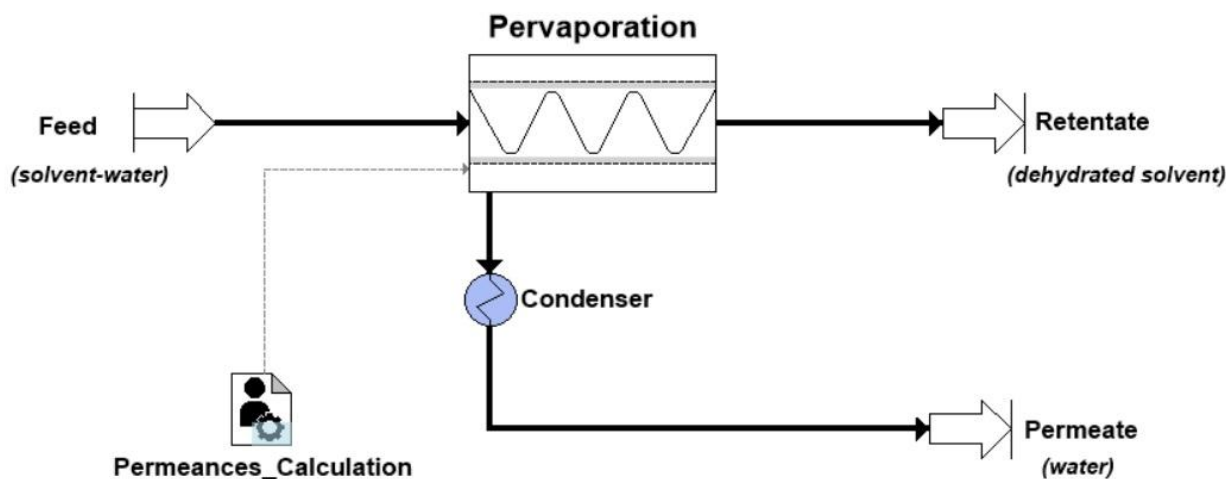


Figure 2. Schéma de la simulation de l'unité de pervaporation de solvant

2.2. Constituants

Les constituants utilisés dans la simulation sont listés ci-dessous :

Constituant	Formule chimique	Numéro CAS ^(*)
Dipropylene glycol monomethyl ether (DPM)	$C_7H_{16}O_3$	34590-94-8
Dipropylene glycol n-butyl ether (DPnB)	$C_{10}H_{22}O_3$	29911-28-2
Propylene glycol n-butyl ether (PnB)	$C_7H_{16}O_2$	5131-66-8
Water	H_2O	7732-18-5

^(*)CAS Registry Numbers® are the intellectual property of the American Chemical Society and are used by Fives ProSim SAS with the express permission of ACS. CAS Registry Numbers® have not been verified by ACS and may be inaccurate

2.3. Modèle thermodynamique

Le modèle thermodynamique PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) a été sélectionné pour cette simulation pour décrire l'équilibre des phases du système. Ce modèle combine l'équation d'état Soave-Redlich-Kwong avec les méthodes de contribution de groupes UNIFAC, ce qui permet une représentation fiable des mélanges liquides non idéaux.

2.4. Conditions opératoires

- **Alimentation**

		Hydrated solvent
Fraction massique	Water	0.1
	DPM	0.54
	DPnB	0.27
	PnB	0.09
Débit massique (kg/h)		100
Température (°C)		70
Pression (atm)		1

- **Filtre à membrane spiralée**

Le module du filtre à membrane spiralée fonctionne en courants croisés afin de limiter la polarisation de la concentration en maintenant une vitesse d'alimentation suffisante le long de la surface membranaire. La température de l'opération unitaire est supposée égale à la température de l'alimentation, en négligeant les pertes thermiques au travers l'unité. La pression du côté du perméat, contrôlée via une pompe à vide, est fixée à 10 mbar.

Configuration	
Sens d'écoulement	Courant croisé
Longueur (m)	1
Surface de la membrane (m ²)	25
General	
Température de l'alimentation côté rétentat (Tret + Incrément (ΔT) (K))	0
Pression côté perméat (mbar)	10

Perméation		
Type de définition		Perméabilité du solvant et d'un composé de référence avec sélectivités
Type de perméation de l'eau		Perméance molaire constante
Perméance de l'eau (kmol.m ⁻² .h ⁻¹ .atm ⁻¹)		0.2
Sélectivité	DPM	0
	DPnB	0
	PnB	0

Les paramètres par défaut sont utilisés pour les autres paramètres de la membrane.

La perméance de l'eau à travers la membrane PERVAP 4510 est rapportée par Dimitrov [DIM19]. Les solvants organiques sont complètement retenus par la membrane [DIM19], pendant que l'eau seulement sort du côté du perméat. Dans cet exemple, l'eau est considérée à la fois comme un solvant et un composé de référence. Seul l'eau est autorisée à traverser la membrane, tandis que le solvant organique est supposé être complément retenu. Donc, la sélectivité du solvant organique par rapport à l'eau est nulle. Dans cette étude, la perméance de l'eau est décrite au moyen d'une corrélation tenant compte à la fois de la température et de la composition de l'alimentation, comme discuté dans la section suivante.

- **Module utilisateur (script) : Permeances_Calculation**

Dans le module utilisateur (script), les données expérimentales sont converties en perméance molaire en utilisant le modèle de la solution-diffusion avant d'implémenter la corrélation dans le script « Permeances_Calculation ».

L'influence de la température de fonctionnement du transport de la pervaporation est décrite communément par une loi de type Arrhenius [FAR23] :

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (1)$$

Avec :

J : Flux de perméat (kmol.m⁻².h⁻¹)

J_0 : Facteur pré-exponentiel (kmol.m⁻².h⁻¹)

E_i : Activation d'énergie (J.mol⁻¹)

R : Constante des gaz (J.mol⁻¹.K⁻¹)

T : Température (K)

J_0 et E_i dépendent de la composition de l'eau.

La perméance molaire obtenue à partir des données de flux expérimentales a été substituée dans cette relation afin d'établir une corrélation de perméance en fonction de la température et de la fraction massique d'eau dans l'alimentation :

$$\mathcal{P}(T, x) = \exp \left(A(x) - \frac{E(x)}{RT} \right) \quad (2)$$

Avec

$\mathcal{P}$: Perméance molaire (kmol.m⁻².h⁻¹.atm⁻¹)

x : Fraction massique de l'eau dans l'alimentation

Les fonctions $A(x)$ et $E(x)$ sont des paramètres dépendant de la composition qui peuvent être représenté au moyen d'expressions polynomiales linéaires ou d'ordre supérieur selon le système étudié. Pour l'implémentation dans le modèle du module utilisateur (script), la corrélation a été exprimée sous la forme polynomiale suivante :

$$\mathcal{P} = \exp(c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + c_4 \frac{1}{T} + c_5 \frac{x}{T^2} + c_6 \frac{x^2}{T} + c_7 \frac{x^3}{T}) \quad (3)$$

c_0 - c_7 : Coefficients de régressions obtenus par régression linéaire multiple

En utilisant le script "Permeances_Calculation", la fraction massique de l'eau et la température de l'alimentation sont récupérés à partir du courant d'entrée de l'unité de la pervaporation. La perméance molaire de l'eau correspondante est ensuite calculée à partir de la corrélation ci-dessus et est attribuée au module de pervaporation comme perméance molaire spécifiée de l'eau.

La corrélation est implémentée dans le script "Permeances_Calculation" comme ci-dessous :

```
Function OnCalculation()
  Name = "Pervaporation"
  Ind_Water = 0 'Position of water in the list of compounds

  Molar_Fractions = Project.Modules(Name).InputStream(1).MolarFractions
  Xmol_water = Molar_Fractions(Ind_Water)
  Mass_Fractions = Project.Modules(Name).InputStream(1).MassFractions
  Xmas_Water = Mass_Fractions(Ind_Water)
  T = Project.Modules(Name).InputStream(1).Temperature ' in Kelvin

  '-----
  ' Molar permeance of water(kmol.m-2.h-1.atm-1) as a function of temperature and feed water composition
  '-----

  c0 = -14.52326925
  c1 = 148.7330231
  c2 = 1725.473392
  c3 = -19027.27445
  c4 = 3603.041836
  c5 = -60217.76126
  c6 = -228766.2323
  c7 = 4801338.658

  WaterMolarPermeance = Exp (c0 + c1 * Xmas_Water + c2 * Xmas_Water ^2 + c3 * Xmas_Water^3 + c4 * 1/T
+ c5 * Xmas_Water/T + c6 * Xmas_Water^2/T + c7 * Xmas_Water^3/T)

  Module.Parameter(1) = Xmas_Water
  Module.Parameter(2) = Xmol_water
  Module.Parameter(3) = WaterMolarPermeance
  Module.Parameter(4) = T

  Project.Modules("Pervaporation").MolarPermeancesSpecified(Ind_Water+1) = WaterMolarPermeance

  'Error flag (if "True": no error reported)
  OnCalculation = True
End Function
```

- **Consignateur de température : Condenseur**

La température de sortie du condenseur est fixée à la température de bulle pour assurer une condensation complète du courant vapeur.

Nom	Condenseur
Contrainte	Température de bulle

3. Résultats et conclusions

3.1. Bilan Massique et Energétique

		Alimentation	Rétentat	Perméat	Perméat condensé
Température (°C)		70	70	70	7
Pression (atm)		1	1	9.87×10^{-3}	9.87×10^{-3}
Débit massique (kg/h)		100	90.24	9.76	9.76
Fraction massique	Water	0.1	0.003	1	1
	DPM	0.54	0.598	0	0
	DPnB	0.27	0.299	0	0
	PnB	0.09	0.100	0	0

3.2. Efficacité du procédé

Taux de filtration (%)	9.76
Perméance de l'eau ($\text{kmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)	0.318

- Taux de récupération du solvant et de l'eau

	Taux de récupération du solvant et de l'eau (%)	
	Rétentat	Perméat
Water	2.42	97.58
DPM	100	0
DPnB	100	0
PnB	100	0

3.3. Profils

Il y a plusieurs paramètres opératoires qui contribuent à l'efficacité de la pervaporation. Ceux-ci sont discutés dans les sections suivantes.

3.3.1. La concentration initiale en eau dans l'alimentation

La Figure 3a représente la variation de la perméance de l'eau avec une fraction massique initiale en eau de l'alimentation à 70°C. A mesure que la teneur en eau augmente, la perméance à travers la membrane augmente significativement. Ce comportement est attribué à la plus forte affinité de l'eau pour le matériau de la membrane, ce qui augmente son adsorption et son transport à travers la phase membranaire. De plus, la présence en eau peut induire un gonflement partiel de la membrane, ce qui facilite davantage le transfert de matière.

Les résultats de la simulation obtenus via ProSimPlus reproduisent bien cette tendance, avec des valeurs de perméances prédites en accord avec les données expérimentales. La même tendance est reflétée dans la Figure 3b où le taux de filtration augmente avec l'augmentation de la teneur en eau, indiquant qu'une plus large fraction de l'alimentation est transférée vers le côté du perméat, dans ces conditions.

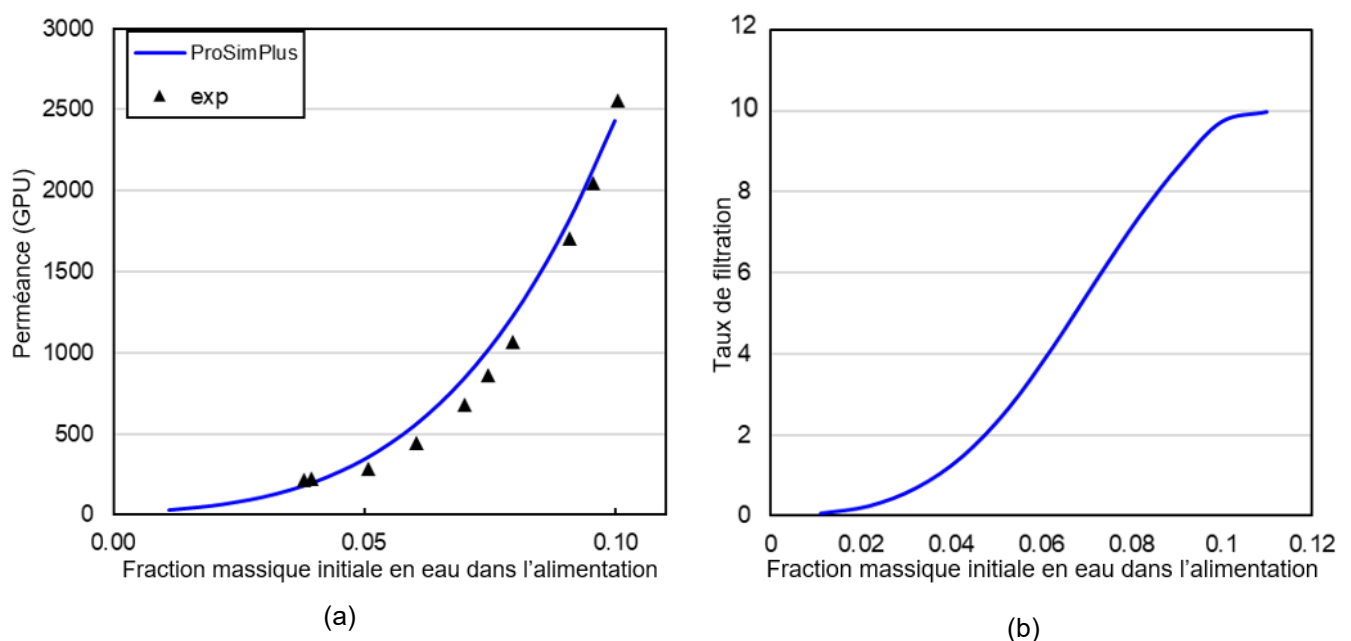


Figure 3. Effet de la fraction massique initiale en eau à l'alimentation à 70°C sur (a) la perméance de l'eau et (b) le taux de filtration.

▲ : données expérimentales ([DIM19]); ligne : résultats de ProSimPlus.

3.3.2. Surface membranaire

La Figure 4a montre les fractions massiques finales des constituants dans le solvant déshydraté (rétentat) en fonction de la surface membranaire. Les résultats sont obtenus par une simulation en régime permanent à une température d'alimentation à 70°C et une teneur en eau initiale de 10% massique dans le mélange de l'alimentation.

En se fondant sur les puretés requises du solvant déshydraté, la surface membranaire nécessaire pour une pervaporation à un seul étage peut être déterminée. Pour des petites surfaces membranaires, la surface de transfert disponible est limitée et seulement une déshydratation partielle a lieu. Lorsque la surface membranaire augmente, la capacité globale de transfert de matière s'accroît, permettant à l'eau de traverser la membrane de manière sélective réduisant de manière significative la concentration en eau dans le rétentat. Par conséquent, le taux de filtration augmente, comme illustrée à la *Figure 4b*, jusqu'à atteindre un plateau.

Cependant, au-delà de 20 m², les courbes deviennent quasiment constantes et il n'y a plus d'amélioration significative de la pureté du solvant ou du taux de filtration observé. Cela indique qu'une augmentation plus élevée de la surface membranaire n'améliore pas la performance de la déshydratation sous les conditions opératoires sélectionnées et induirait un coût en capital plus élevé.

Ces résultats soulignent l'importance de sélectionner une surface membranaire optimale lors de la conception et du scale-up du procédé afin d'atteindre la spécification du produit souhaitée.

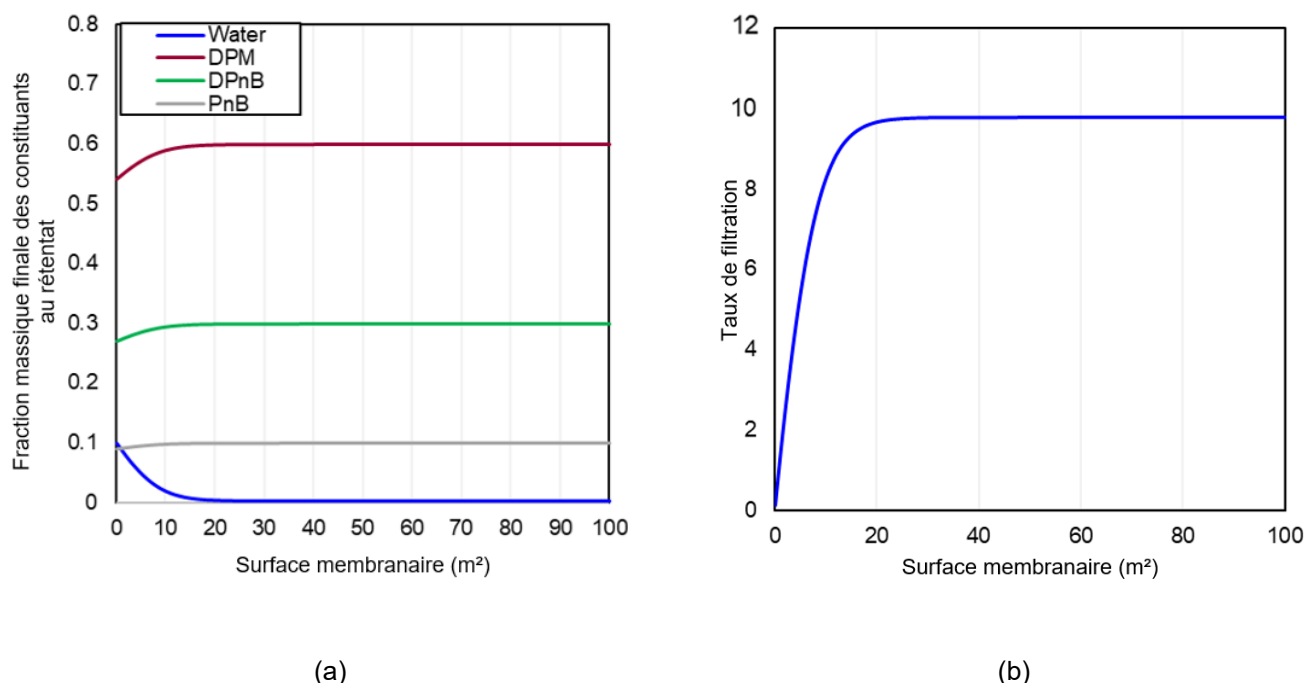


Figure 4. Effet de la surface membranaire sur (a) la pureté finale du solvant déshydraté dans le rétentat et (b) le taux de filtration, à une température d'alimentation de 70°C et une teneur massique en eau initiale de 10%

3.3.3. Température de l'alimentation

La

Figure 5 représente l'influence de la température de l'alimentation sur la composition du rétentat, le débit des courants, le flux d'eau et la puissance échangée au condenseur. Comme illustré sur les

Figure 5a et 5b, augmenter la température de l'alimentation améliore la performance de la déshydratation, résultant en une teneur en eau dans le courant du rétentat plus faible et à un flux de perméation plus élevé. La raison principale de cette augmentation du flux de perméation est l'augmentation de la force motrice thermodynamique. En pervaporation, le transport de matière est gouverné par la différence de pression de vapeur entre l'alimentation et le

perméat. Augmenter la température de l'alimentation augmente la pression de vapeur de l'eau dans le mélange liquide et améliore donc la force motrice de la perméation.

A faibles températures, la pervaporation peut devenir inefficace à cause de la différence de pression de vapeur qui est relativement faible à travers la membrane, donnant une perméation limitée. Ce comportement est aussi reflété dans la

Figure 5c, où le débit de perméat augmente alors que le débit de rétentat diminue avec l'augmentation de la température. A environ 50°C, le procédé commence à fonctionner plus efficacement et à des températures proches de 70°C, les conditions opératoires sont quasiment optimales. Au-delà de ce point, l'efficacité de la membrane atteint un plateau et pour toute augmentation de température, une amélioration limitée de l'efficacité de la séparation est observée.

La

Figure 5d montre la puissance nécessaire au condenseur pour refroidir et condenser le perméat à différentes températures d'alimentations. Comme attendu, des températures plus élevées à l'alimentation mène à une plus grande puissance requise au condenseur car une plus grande quantité de vapeur est générée du côté du perméat. Donc, la température de l'alimentation doit être sélectionnée avec précaution lors de la conception du procédé puisque qu'elle affecte à la fois l'efficacité de la séparation et l'énergie globale nécessaire au procédé de pervaporation.

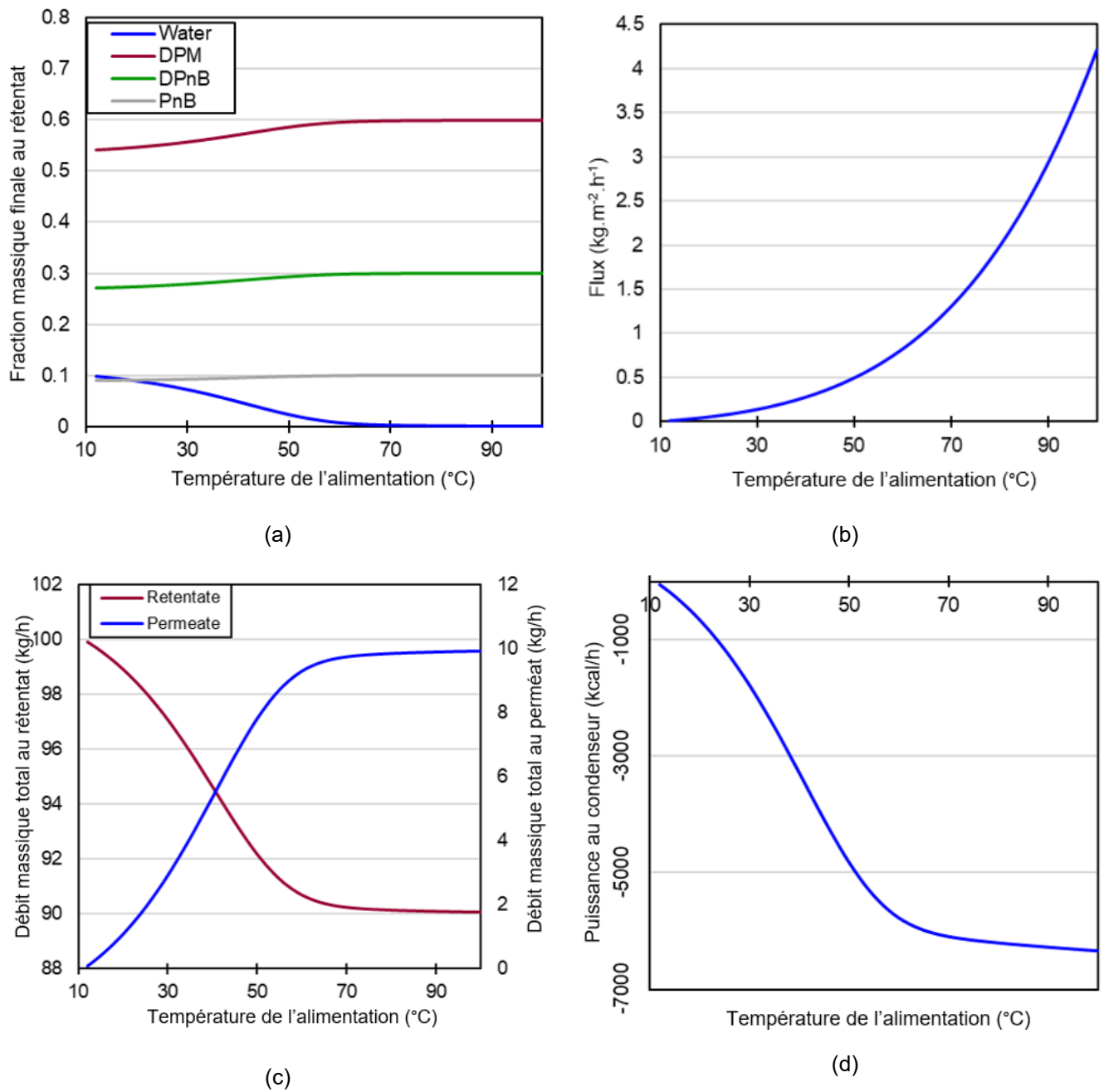


Figure 5. Effet de la température sur (a) la composition finale au rétentat, (b) le flux d'eau, (c) le débit de perméat et de rétentat et (d) la puissance au condenseur. La composition massique initiale en eau à l'alimentation est de 10%.

4. PERVAPORATION DE L'ETHANOL

4.1. Schéma du procédé

Le schéma du procédé de l'unité de pervaporation de l'éthanol est représenté par la Figure 6. L'éthanol hydraté, contenant 10% d'eau, alimente l'unité de PV. Par le comportement azéotropique du système éthanol-eau, l'eau ne peut pas être séparé par une distillation. Dans l'unité de pervaporation, l'eau traverse sélectivement la membrane hydrophile PERVAP 4101 et passe du côté du perméat dans la phase vapeur qui est condensée. L'eau avec une pureté d'environ 99% est récupérée du côté du perméat. De l'autre côté de la membrane, l'éthanol déshydraté quitte l'unité par le courant « rétentat ».

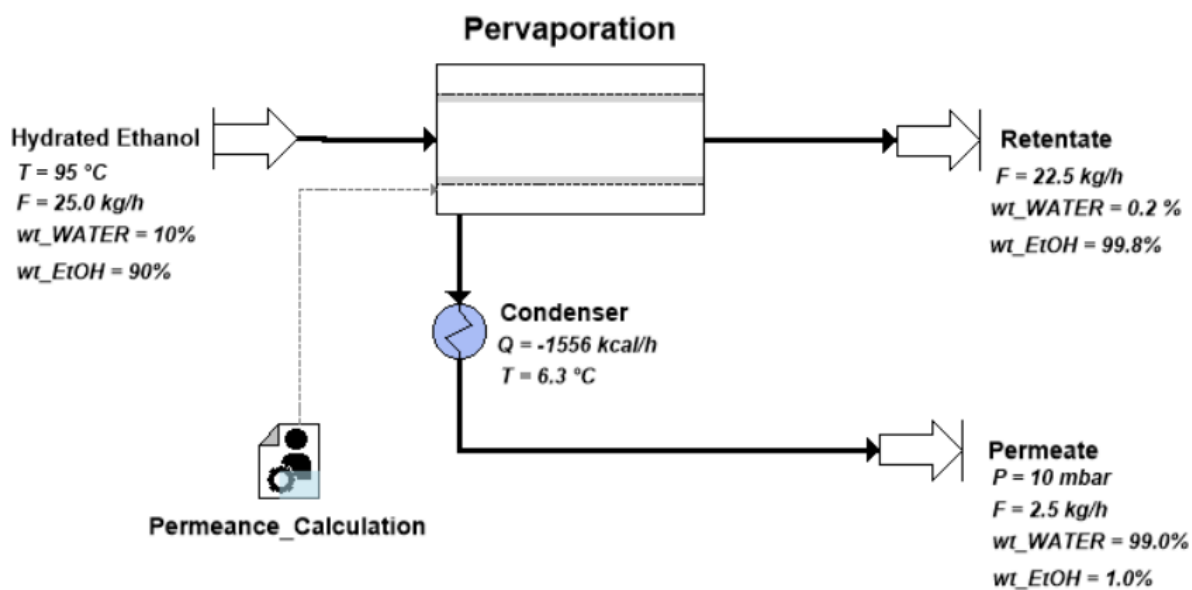


Figure 6. Schéma de simulation de l'unité de déshydratation de l'éthanol.

4.2. Constituants

Les constituants utilisés par la simulation de déshydratation de l'éthanol sont listés ci-dessous :

Constituant	Formule chimique	Numéro CAS ^(*)
Water	H ₂ O	7732-18-5
Ethanol	C ₂ H ₆ O	64-17-5

^(*)CAS Registry Numbers® are the intellectual property of the American Chemical Society and are used by Fives ProSim SAS with the express permission of ACS. CAS Registry Numbers® have not been verified by ACS and may be inaccurate

4.3. Modèle thermodynamique

Le modèle NRTL avec les paramètres d'interaction binaire de la base de données a été sélectionné pour décrire l'équilibre liquide-vapeur du système eau-éthanol.

4.4. Conditions opératoires

- Alimentation

		Solvant hydraté
Fraction massique	Water	0.1
	Ethanol	0.9
Débit massique (kg/h)		25
Température (°C)		95
Pression (atm)		2

- Filtre à membrane plane

Le module du filtre à membrane plane fonctionne à courants croisés. La température de cette opération unitaire est présumée égale à la température de l'alimentation, en négligeant les pertes thermiques de l'unité. La pression côté perméat, contrôlée par une pompe à vide, est fixée à 10 mbar.

Configuration	
Sens d'écoulement	Courant-croisé
Long (m)	1
Surface membranaire (m ²)	10
Général	
Température de l'alimentation côté rétentat (Tret + Incrément (ΔT) (K))	0
Pression côté perméat (mbar)	10
Perméation	
Type de définition	Perméabilité d'un composé de référence et sélectivités
Type de perméation de l'eau	Perméance molaire constante
Perméance de l'eau (GPU)	2000
Sélectivité de l'éthanol/eau	2×10^{-4}

Les paramètres par défaut sont utilisés pour les autres paramètres de la membrane.

- **Perméation**

La perméance de l'eau à travers la membrane PERVAP 4101 à différentes compositions d'eau à l'alimentation est reportée dans [YAV19]. L'éthanol est partiellement retenu par la membrane, tandis que l'eau est retenue dans le perméat. Dans cet exemple, l'eau est considérée à la fois comme solvant et comme composé de référence. Donc la sélectivité de l'éthanol par rapport à l'eau est fixée à 2×10^{-4} . Dans cette étude, la perméance de l'eau est décrite au moyen d'une corrélation tenant compte à la fois de la température et de la composition de l'alimentation, comme discuté dans la section suivante.

- **Module utilisateur (script) : Permeance_Calculation**

Dans ce module utilisateur (script), le flux de données expérimental est d'abord converti en perméance molaire en utilisant le modèle de solution-diffusion pour implémenter la corrélation dans le script "Permeance_Calculation". La perméance molaire obtenue par le flux de données a été substituée dans l'équation (2) pour établir une corrélation de perméance en fonction de la température et de la fraction massique de l'eau dans l'alimentation.

Dans cet exemple, les fonctions $A(x)$ et $E(x)$ sont des paramètres dépendants de la composition qui sont supposés être des fonctions linéaires de la composition. Comme la corrélation de la pervaporation de l'éthanol est supposée linéaire, les coefficients de régression de l'équation (3) correspondant aux termes du second et du troisième ordre sont nuls.

Dans le script « Permeance_Calculation », la composition massique et la température (K) de l'eau à l'alimentation sont récupérés depuis le courant d'entrée de la pervaporation. La perméance molaire correspondante ($\text{kmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$) est calculée en utilisant la corrélation ci-dessus et est assignée au module de pervaporation comme la perméance molaire spécifique de l'eau.

La corrélation est implémentée dans le script « Permeance_Calculation » comme ci-dessous :

```
Function OnCalculation()
  Name = "Pervaporation"
  Ind_Water = 0 'Position of water in the list of compounds

  Molar_Fractions = Project.Modules(Name).InputStream(1).MolarFractions
  Xmol_water = Molar_Fractions(Ind_Water)
  Mass_Fractions = Project.Modules(Name).InputStream(1).MassFractions
  Xmas_Water = Mass_Fractions(Ind_Water)
  T = Project.Modules(Name).InputStream(1).Temperature ' in Kelvin

  '-----'
  ' Molar permeance of water(kmol.m-2.h-1.atm-1) as a function of temperature and feed water composition '
  '-----'

  c0 = 0.041539414
  c1 = 39.6545137
  c2 = 0
  c3 = 0
  c4 = -907.9004284
  c5 = -12556.59855
  c6 = 0
  c7 = 0

  WaterMolarPermeance = Exp (c0 + c1 * Xmas_Water + c2 * Xmas_Water^2 + c3 * Xmas_Water^3 + c4 * 1/T +
c5 * Xmas_Water/T + c6 * Xmas_Water^2/T + c7 * Xmas_Water^3/T)

  Module.Parameter(1) = Xmas_Water
  Module.Parameter(2) = Xmol_water
  Module.Parameter(3) = WaterMolarPermeance
  Module.Parameter(4) = T

  Project.Modules("Pervaporation").MolarPermeancesSpecified(Ind_Water+1) = WaterMolarPermeance

  'Error flag (if "True": no error reported)
  OnCalculation = True
End Function
```

- **Consignateur de température : Condenseur**

La température de sortie du condenseur est fixée au point de bulle pour assurer une condensation complète du courant vapeur.

Nom	Condenseur
Contrainte	Température de bulle

5. RESULTATS ET CONCLUSIONS

5.1. Bilan Massique et énergétique

		Alimentation	Rétentat	Perméat	Perméat condensé
Température (°C)		95	95	95	6.3
Pression (atm)		2	2	9.87×10^{-3}	9.87×10^{-3}
Débit massique (kg/h)		25	22.5	2.5	2.5
Fraction massique	Water	0.1	0.002	0.99	0.99
	Ethanol	0.9	0.998	0.01	0.01

5.2. Performance du procédé

Taux de filtration (%)	9.9
Perméance de l'eau ($\text{kmol.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{atm}^{-1}$)	0.171

- Taux de récupération de l'éthanol et de l'eau

	Taux de récupération de l'éthanol et de l'eau (%)	
	Rétentat	Perméat
Water	1.63	98.37
Ethanol	99.87	0.12

5.3. Profils

Il y a plusieurs paramètres opératoires qui contribuent à l'efficacité de la pervaporation. Ces points sont abordés dans les parties suivantes.

5.3.1. Composition initiale en eau à l'alimentation

La Figure 7a représente la variation de la perméance de l'eau en fonction de la fraction massique initiale de l'eau à l'alimentation à 95°C. Plus la teneur en eau augmente, plus la perméance à travers la membrane augmente significativement. La simulation de ProSimPlus reproduit bien cette tendance, montrant une bonne correspondance avec les données expérimentales.

La Figure 7b montre que plus la concentration initiale en eau à l'alimentation augmente, plus la fraction en eau dans le perméat augmente jusqu'à atteindre une valeur constante (variations minimales entre 0.04 et 0.2). Dans le même temps, la fraction en éthanol diminue jusqu'à atteindre une valeur quasi nulle.

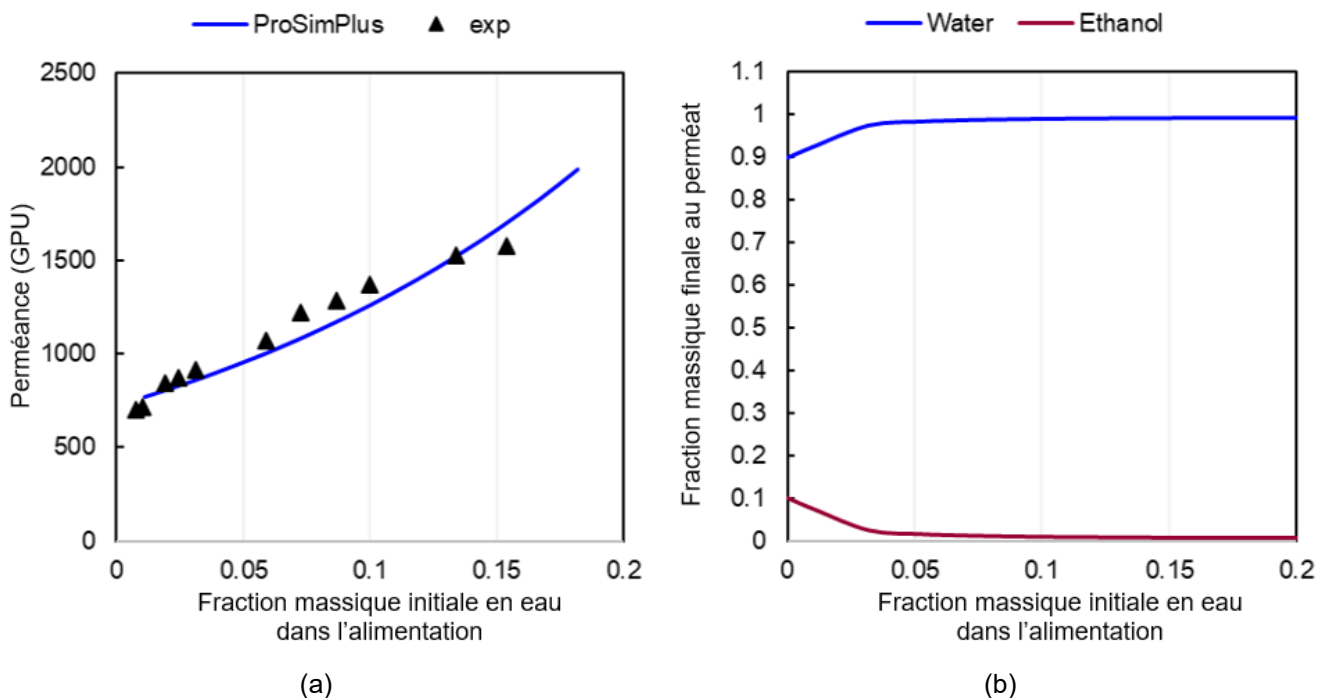


Figure 7. Effet de la fraction massique initiale en eau de l'alimentation à 95°C sur (a) la perméance de l'eau et (b) la pureté finale en eau au perméat
 ▲ : données expérimentales ([YAV19]); ligne : Prédiction de ProSimPlus.

5.3.2. Surface membranaire

La Figure 8a représente les fractions massiques finales des constituants dans l'éthanol déshydraté (rétentat) en fonction de la surface membranaire. Les résultats sont obtenus à partir de la simulation en régime permanent à une température d'alimentation à 95°C et une teneur massique initiale en eau de 10% dans le mélange de l'alimentation.

En fonction de la pureté nécessaire de l'éthanol déshydraté, la surface membranaire nécessaire pour une unité de pervaporation à un seul étage peut être déterminée. Pour des surfaces membranaires petites, la surface de transfert

disponible est limitée et seulement une déshydratation partielle a lieu. Cependant, en considérant le débit massique de l'alimentation, une surface membranaire de 5 m² pour la membrane est suffisante. L'augmentation de la surface membranaire au-delà de cette valeur n'améliore pas significativement le taux de filtration (*Figure 8b*) ou les puretés de l'éthanol déshydraté dans le rétentat et de l'eau dans le courant du perméat, alors que cette augmentation de surface impacterait le coût de fonctionnement.

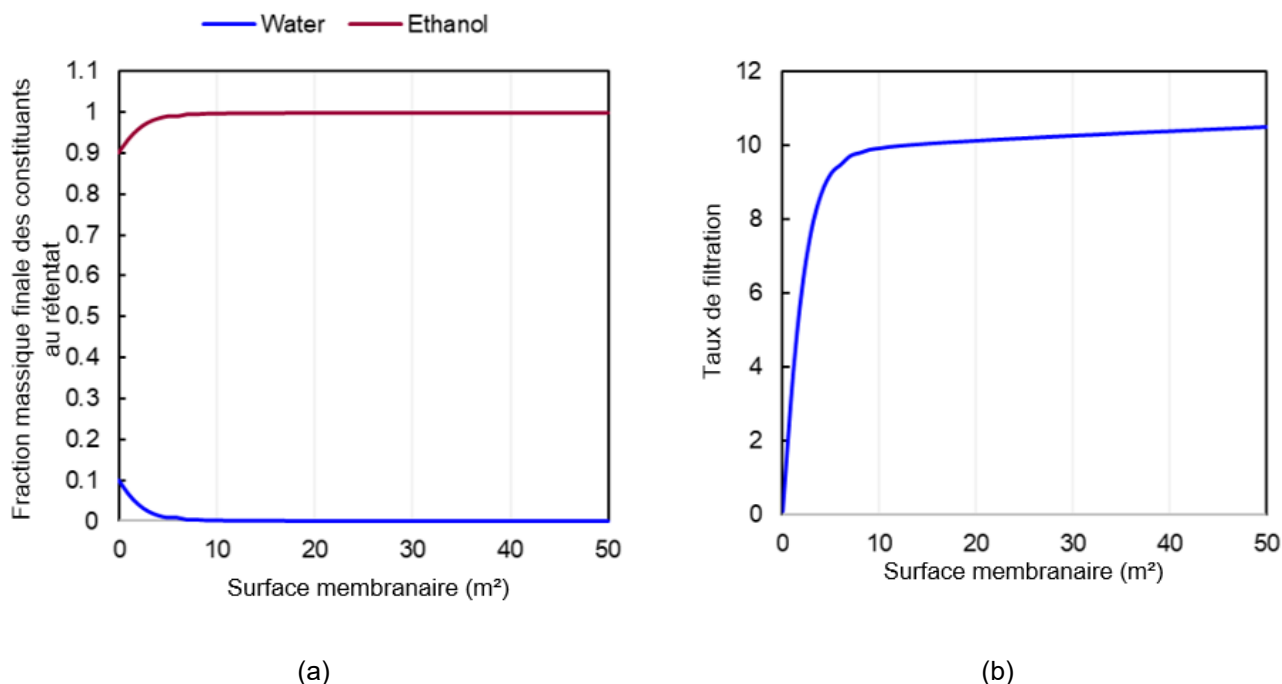


Figure 8. Effet de la surface membranaire sur (a) la pureté finale de l'éthanol déshydraté au rétentat et (b) le taux de filtration à l'alimentation à 95°C et une teneur massique en eau de 10%.

5.3.3. Température d'alimentation

La Figure 9 représente l'influence de la température d'alimentation sur l'efficacité de la déshydratation de l'éthanol par le procédé de pervaporation. Comme illustré par la Figure 9a, augmenter la température de l'alimentation améliore la performance de la déshydratation, résultant en une meilleure pureté de l'éthanol au rétentat et à une récupération plus élevée d'eau au perméat. De plus, le flux de perméation augmente (Figure 9b) grâce à l'augmentation de la force motrice qui est définie en termes de différence de pression de vapeur à travers la membrane. A des températures faibles, la pervaporation peut devenir inefficace à cause de la différence de pression de vapeur à travers la membrane qui est relativement faible, ce qui induit une perméation limitée.

De plus, aux alentours de 60-70°C, le procédé commence à fonctionner plus efficacement, tandis que des températures proches de 80°C offrent des conditions de fonctionnement quasi optimales. Au-delà de ce point, la performance de la membrane atteint un plateau et une augmentation plus élevée de la température donne une amélioration limitée de la performance de la séparation. Cela indique que 80-85°C est approximativement la température optimale sous ces conditions opératoires.

La Figure 9c illustre une perméance molaire prédite de l'eau calculée par ProSimPlus en utilisant l'équation (3). Comme attendu pour une membrane hydrophile (PERVAP 1401), la perméance de l'eau augmente la température de l'eau.

La Figure 9d montre la chaleur au condenseur nécessaire pour refroidir et condenser le courant du perméat à différentes températures d'alimentation. Comme attendu, des températures d'alimentation plus élevées amènent à une chaleur au condenseur plus importante à cause de la plus grande quantité de vapeur générée du côté du perméat.

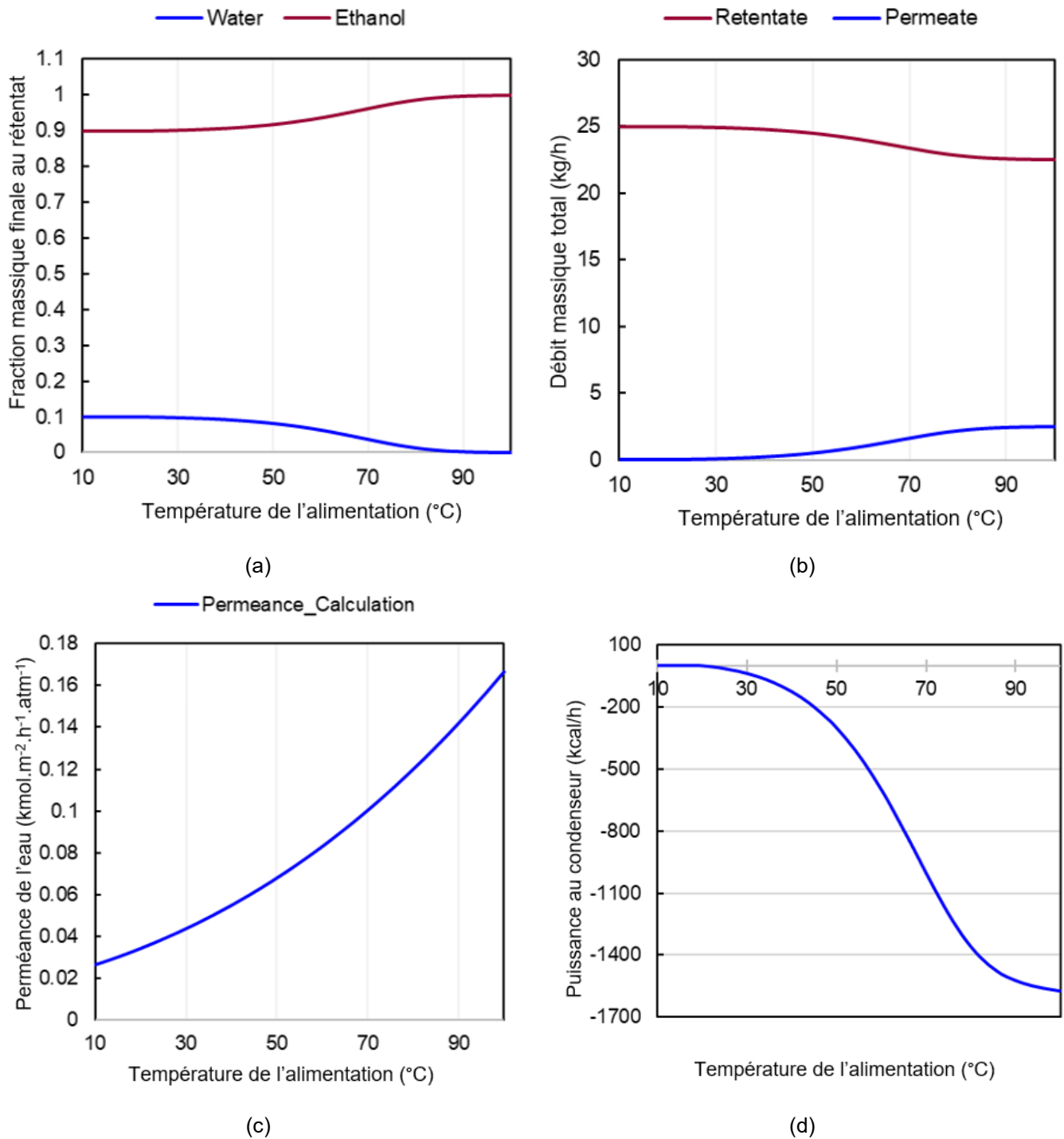


Figure 9. Effet de la température à l'alimentation sur (a) la composition finale au rétentat, (b), les débits massiques totaux du perméat et du rétentat, (c) la perméance molaire de l'eau et (d) la chaleur échangée au condenseur. La concentration massique en eau initiale à l'alimentation est de 10 %.

RÉFÉRENCES

- [BAC15] BACKER W. S., « Removal of hazardous volatile organic compounds from water by vacuum pervaporation with hydrophobic ceramic membranes », *J. Memb. Sci.*, 474, 11–19 (2015)
- [BOL11] BOLTO B., HOANG M., XIE Z., « A review of membrane selection for the dehydration of aqueous ethanol by pervaporation », *Chem. Eng. Process.*, 50, 227–235 (2011)
- [CAI16] CAI D. *et al.*, « Gas stripping–pervaporation hybrid process for energy-saving product recovery from acetone–butanol–ethanol (ABE) fermentation broth », *Chem. Eng. J.*, 287, 1–10 (2016)
- [DIM19] DIMITROV O., « Eco-design of a dry cleaning machine by integration of a pervaporation stage for solvent dehydration », PhD Thesis, Ecole Centrale Marseille (2019)
- [FAR23] FARHAN N. M., IBRAHIM S. S., ALSALHY Q. F., « A new PERVAP™ membrane to enhance the dehydration of isopropanol by pervaporation », *South African Journal of Chemical Engineering*, 45, 269–282 (2023)
- [JAI18] JAIN M., GUPTA S. K., « Desulfurization of FCC gasoline by using spiral wound pervaporation module: Removal of different types of sulfur containing species », *Chem. Eng. Res. Des.*, 136, 105–118 (2018)
- [LEE89] LEE Y. M., BOURGEOIS D., BELFORT G., « Sorption, diffusion, and pervaporation of organics in polymer membranes », *J. Memb. Sci.*, 44, 161–181 (1989)
- [LUI18] LUIS P., « Pervaporation », *Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance*, pp. 71–102 (2018)
- [MIS21] MISHRA M. K., JAIN M., « Removal of sulfur-containing compounds from Fluid Catalytic Cracking unit (FCC) gasoline by pervaporation process: Effects of variations in feed characteristics and mass transfer properties of the membrane », *Asia-Pac. J. Chem. Eng.*, 16, e2653 (2021)
- [MIT12] MITRA D., « Desulfurization of gasoline by pervaporation », *Sep. Purif. Rev.*, 41, 97–125 (2012)
- [ONG16] ONG Y. K. *et al.*, « Recent membrane development for pervaporation processes », *Prog. Polym. Sci.*, 57, 1–31 (2016)
- [SOM05] SOMMER S., MELIN T., « Influence of operation parameters on the separation of mixtures by pervaporation and vapor permeation with inorganic membranes. Part 1: Dehydration of solvents », *Chem. Eng. Sci.*, 60, 4509–4523 (2005)
- [URT07] URTIAGA A. M., GORRI E. D., GÓMEZ P., CASADO C., IBÁÑEZ R., ORTIZ I., « Pervaporation Technology for the Dehydration of Solvents and Raw Materials in the Process Industry », *Drying Technology*, 25, 1819–1828 (2007)

- [WU18] WU D., GAO A., ZHAO H., FENG X., « Pervaporative desalination of high-salinity water », Chem. Eng. Res. Des., 136, 154–164 (2018)
- [YAV19] YAVE W., « Separation Performance of Improved PERVAP™ Membrane and Its Dependence on Operating Conditions », Journal of Membrane Science & Research, 5, 216–221 (2019)