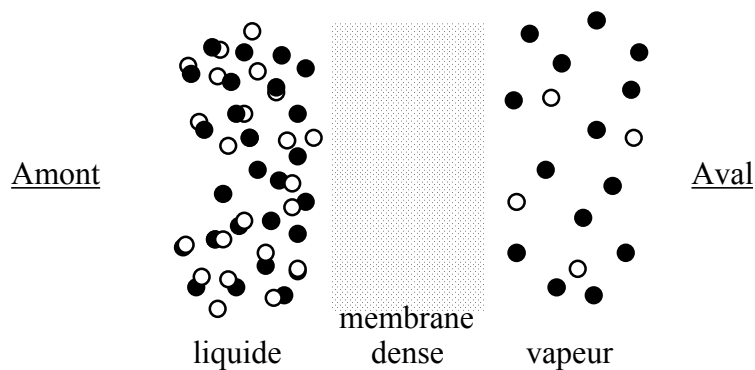


Partie I-A : La Pervaporation

I-A-1- Principe et historique :

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Ce transfert sélectif, observé pour la première fois par KAHLENBERG en 1906 avec des mélanges d'hydrocarbures et d'alcool, a reçu sa dénomination définitive dans un article de KOBER publié en 1917.



Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'observation de Kahlenberg est restée à l'état latent durant plusieurs décennies. En effet, tant qu'il n'a pas été possible de préparer des films polymères d'épaisseurs relativement faibles (quelques microns), il semblait irréaliste d'envisager toute application industrielle de cette observation, tant les surfaces de membranes à mettre en jeu auraient été gigantesques.

À la fin des années 50, la mise au point, par LOEB et SOURIRAJAN, d'une technique de fabrication de membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle va contribuer à relancer les recherches dans ce domaine. En effet, à cette même époque, un groupe

de recherche, de l'American Oil Compagny (USA), dirigé par BINNING va être à l'origine de nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures ou sur la séparation de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bonnes qualités de certaines séparations obtenues, l'industrialisation du procédé ne se produira pas à la suite de ces travaux.

Le relais sera alors principalement pris, à partir des années 65 et suivantes, par l'équipe dirigée par le Pr NEEL à Nancy qui va développer des études plus fondamentales sur le procédé et montrer l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation obtenue. Ce groupe va aussi établir, par des mesures systématiques et la modélisation, tout l'intérêt économique du procédé lorsqu'il s'agit d'extraire un composé minoritaire d'un mélange ou lorsqu'il s'agit de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotropie ou pseudo-azéotropie). Il apparaît alors clairement que la pervaporation constitue une technique complémentaire de la distillation et que dans certain cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation.

Enfin, la sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et de la matière première aidant, les premiers pilotes sur la pervaporation vont être installés, à partir de 1982, par la firme allemande GFT (Gesellschaft für Trenntechnik). Installés au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation ternaire. La même année, se tenait à Nancy le premier workshop international rassemblant une vingtaine d'universitaires spécialistes de cette méthode de séparation.

I-A-2- Phénomènes basiques et caractérisation du transfert en pervaporation

- Le transfert de matière repose sur un mécanisme dit de "**solution-diffusion**". En effet, la membrane dense se comporte comme une lame solvante qui gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. C'est à dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane, à la face amont, peut être très différente de celle de la charge liquide. Cette sélectivité de solvation constitue la première étape du transfert et va être fortement conditionnée par l'amplitude de l'affinité du matériau constituant la membrane avec les différentes entités présentes dans la charge à traiter. Cependant, chaque espèce qui pénètre dans le matériau contribue à modifier les propriétés intrinsèques de celui-ci. (on parle alors de phénomènes de plastification par analogie avec les traitements qui consistent à ajouter des adjuvants dans les polymères pour en modifier les propriétés mécaniques.) Il en résulte qu'il est difficile de déduire de manière sûre les propriétés de solvation d'un film donné, face à un mélange de deux espèces, à partir des comportements de ce polymère en présence de chacune de ces espèces considérées séparément.

La deuxième étape est constituée par la diffusion des espèces, contenues dans le film dense, sous l'influence du gradient d'activité qui existe pour chaque entité entre la face amont et la face aval. De nouveau, la composition locale du film a une grande incidence sur la mobilité des molécules en transit et les lois de diffusion sont généralement complexes et en particulier la diffusivité ne peut pas être considérée, en pervaporation, comme une grandeur invariante, mais doit au contraire être envisagée comme une fonction de la composition locale.

La dernière étape du transfert consiste en une désorption, sous pression réduite, des molécules parvenues à la face aval. Dans les conditions normales de fonctionnement, ce dernier processus est bien plus rapide que les précédents et il est admis qu'il ne joue pas de rôle dans la sélectivité du transfert ni dans le contrôle du flux de transfert. Sous un bon vide, les vapeurs sont pratiquement continuellement évacuées vers le condenseur sans qu'une solvation conséquente ne puisse s'établir. On peut alors admettre que les concentrations en espèces migrantes sont quasiment nulles à la face aval. Il faut cependant noter que ce dernier processus peut devenir déterminant si l'installation de condensation est sous dimensionnée.

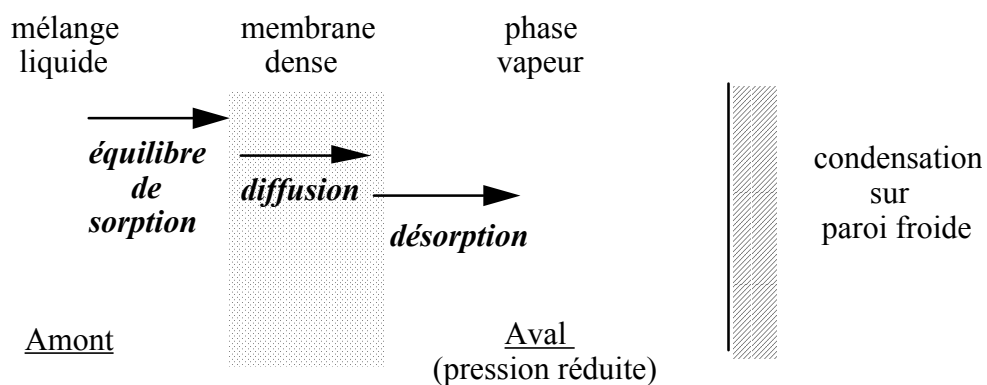


Fig. I-A-1: Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion)

- Il existe plusieurs variantes permettant d'entretenir les gradients d'activité (de concentration) à travers la membrane afin d'assurer un transfert de matière stabilisé :

- La plus courante consiste à établir initialement, dans le compartiment aval, une pression suffisamment réduite pour que toutes les espèces à transférer se trouvent à l'état vapeur (c.a.d. il faut que la pression de vapeur partielle de chaque espèce soit bien inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement) et à disposer dans ce compartiment aval un condenseur assez efficace pour maintenir ces bas niveaux de pressions partielles. Un pompage annexe est alors ensuite utilisé pour compenser les éventuelles entrées d'air dans le système. On désigne habituellement cette procédure par le terme de "pervaporation sous vide" (vacuum-pervaporation).

- Une deuxième forme de mise en œuvre, beaucoup moins utilisée, consiste à assurer le gradient de potentiel des espèces à transférer en les évacuant à la face aval à l'aide d'un

balayage de gaz inerte qui passe ensuite au contact d'un condenseur efficace. Cette procédure est désignée par le terme de "pervaporation sous balayage" (sweeping-gas pervaporation). Cette façon de procéder présente aussi un intérêt métrologique. Il en effet plus facile d'échantillonner et d'analyser des vapeurs plutôt qu'un condensat qu'il faut réchauffer avant de pouvoir l'injecter dans un appareil de mesure.

• Le transfert de matière s'accompagne de deux **phénomènes induits** qui sont:

- La manifestation d'une forte asymétrie de gonflement de la partie active de la membrane. En effet, la couche amont qui est au contact de la charge liquide est plus ou moins fortement solvatée par ce liquide tandis que la couche en contact avec la vapeur est pratiquement sèche. L'emploi de l'adjectif "sèche" n'est pas strictement rigoureux car le transfert de matière implique le mouvement d'une quantité non nulle. Cependant, le fort gradient de concentration qui s'établit à la face aval ainsi que la faible pression de vapeur qui fait face à la membrane autorisent cette simplification de langage. Il s'établit donc un gradient de concentration entre la face amont et la face aval d'autant plus important que le matériau est plus susceptible de gonfler dans le mélange traité. Cette asymétrie génère des contraintes mécaniques qu'il faut gérer en limitant soit le gonflement de la membrane par des modifications physiques ou chimiques de celle-ci ou en connaissant le domaine de composition dans lequel elle résiste correctement à la charge. La tendance actuelle est bien sûr d'assurer à la membrane -au détriment du flux observé- une résistance mécanique suffisante dans tout le domaine de composition.

- La vaporisation du pervaporat à l'aval de la membrane s'accompagne de l'absorption de l'enthalpie de la transformation physique correspondante. Or la chaleur de vaporisation est essentiellement fournie par le liquide amont dont la température chute au contact de la membrane. Ce phénomène impose donc de disposer des échangeurs de chaleur dans le circuit amont afin de réchauffer la charge et maintenir l'amplitude du transfert à un niveau acceptable. Le corollaire à ce phénomène est qu'il est beaucoup plus intéressant de réaliser une séparation donnée en pervaporant le composé minoritaire; ce qui limite la surface de membrane nécessaire et surtout l'énergie de vaporisation, puisque -contrairement à la distillation- seule la fraction transférée consomme de l'énergie.

• La **qualité du transfert** est caractérisé par deux grandeurs qui sont le flux de matière traversant la membrane et la composition du pervaporat.

Le flux de matière, J , est le plus souvent exprimé en kilogrammes par heure et par mètre carré (kg/h/m^2). Tandis que cette donnée est une grandeur réelle pour les membranes industrielles, les laboratoires de recherche expriment souvent cette grandeur en la rapportant à une épaisseur conventionnelle proche des épaisseurs pratiquement utilisées (1, 5 ou 10 microns). Cette procédure est mise en œuvre afin de s'affranchir du problème de variation de l'épaisseur de la couche active entre différents échantillons.

La sélectivité s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré.

La plus simple est la comparaison de la composition du pervaporat, C' , à celle de la charge, C . La représentation la plus parlante est donc un diagramme liquide-vapeur analogue à ceux qui représentent les équilibres de distillation. Cette représentation a par ailleurs le mérite de permettre une comparaison directe de l'efficacité des séparations obtenues avec les deux procédés.

Une autre grandeur très souvent utilisée est le facteur d'enrichissement β qui est égal au rapport des concentrations aval, C' , et amont, C , de l'espèce la plus perméable :

$$\beta = \frac{C'}{C}$$

Cette valeur est généralement exprimée à partir des teneurs massiques; mais le rapport des teneurs molaires est quelques fois utilisé. Cette notation est principalement intéressante pour dimensionner une installation car elle permet de calculer simplement C' à partir de la composition de la charge, à condition de disposer d'une fonction empirique reliant ces deux grandeurs.

Par analogie avec la sélectivité qui est utilisée en distillation ou en perméation gazeuse, une dernière expression peut aussi se rencontrer, il s'agit de la sélectivité α (aussi appelé facteur de séparation) définie par la relation :

$$\alpha = \frac{C'}{1-C'} \times \frac{1-C}{C}$$

Remarque: Les deux expressions α et β donnent des valeurs d'autant plus grandes que la teneur, C , du liquide d'origine est faible et l'effet est doublé pour l'expression de α qui est un rapport de rapports; ce qui explique que l'usage de cette dernière tende à se faire plus rare, car la valeur de α est peu expressive et, de plus, s'écarte beaucoup du sens physique quelle peut avoir en perméation gazeuse. En outre, une valeur de sélectivité n'a de sens que si on lui associe la valeur de la teneur initiale, C , qui lui correspond. Des formules, simples à établir, permettent de convertir une valeur exprimée selon un formalisme dans l'autre :

$$\alpha = \frac{1-C}{1-\beta C} \beta \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha}{1+(\alpha-1)C}$$

- Puisque le niveau d'entrée de chaque espèce dans la membrane définit les profils de concentration et par conséquent influence les flux partiels de chaque espèce, il est évident que les **performances de la membrane** vont être fonction de la composition de la charge et de la température de fonctionnement. La caractérisation d'une membrane placée face à un mélange donné s'effectue donc en mesurant, en régime stabilisé, la composition et le flux global de pervaporat récupéré par unité de temps et de surface. Cette procédure est menée avec des mélanges liquides de différentes compositions connues. Ces mesures peuvent être conduites à l'aide d'une petite installation dont le schéma de principe est reproduit sur la figure 2.

Ces opérations peuvent être avantageusement réalisées à l'aide d'un dispositif automatisé couplant un ensemble pneumatique à un chromatographe via un ordinateur équipé de moyens

d'acquisition et de commande. Ce deuxième type de montage (Fig. 3), plus complexe, présente divers avantages:

- éviter la perte de matière qui peut se produire lors de l'ouverture du piège condensant le pervaporat.
- augmenter la précision sur les délais de prélèvement (commande automatique des vannes)
- réduire les durées de mesure (masse échantillonnée de l'ordre du milligramme)
- mettre en évidence le délai de stabilisation de la membrane
- caractériser des films peu perméables (en recherche)

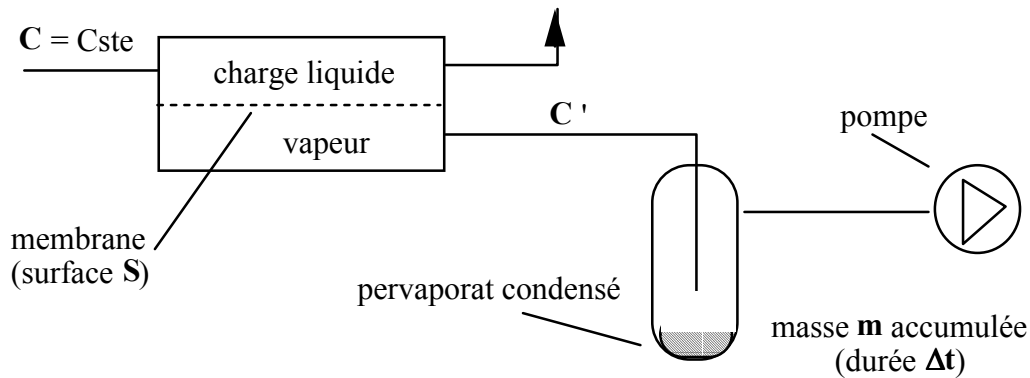


Fig. I-A-2: Schéma de principe d'une installation de caractérisation de membranes de pervaporation

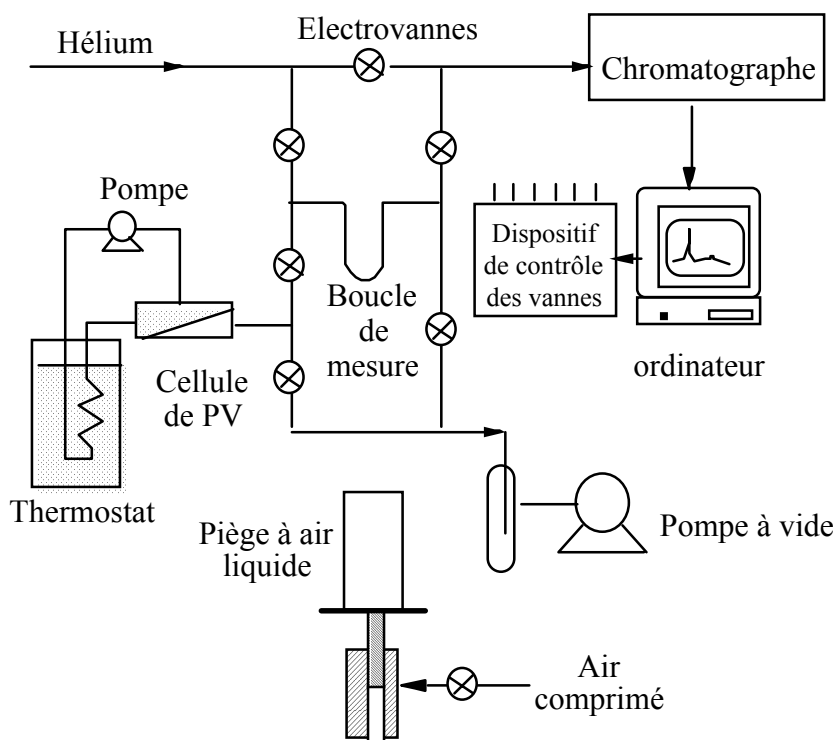


Fig. I-A-3: Schéma de principe d'un dispositif automatisé de caractérisation des membranes

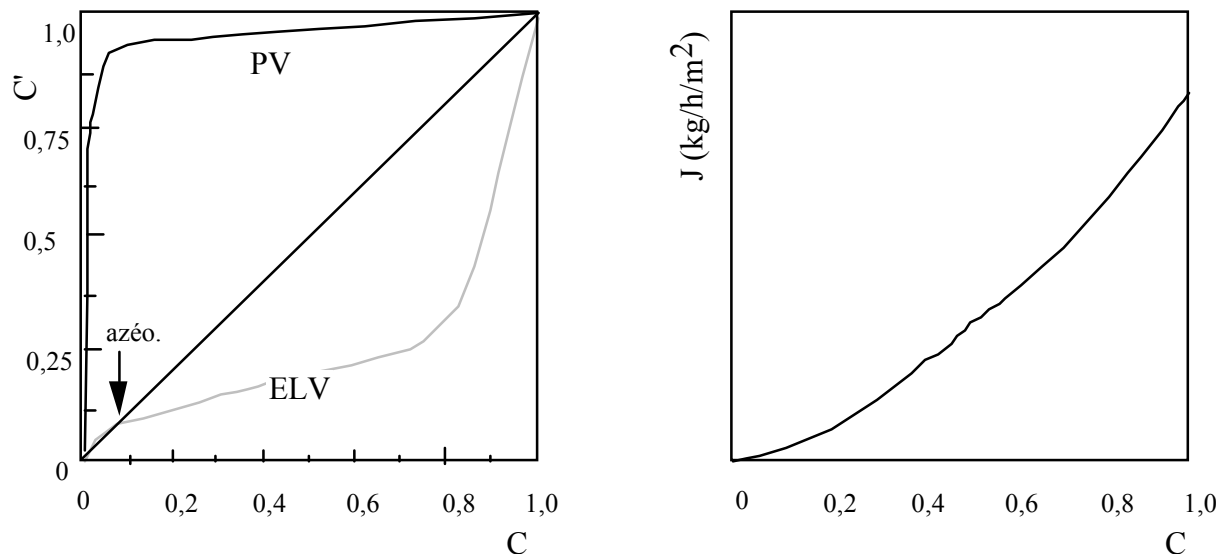


Fig. I-A-4: Exemple de diagrammes caractérisant une membrane de pervaporation

L'influence de la température se manifeste au niveau des processus de sorption et de diffusion et la variation des flux peut souvent être décrite par une loi de type Arrhénius, car les deux processus élémentaires obéissent généralement à une telle loi :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Si les énergies d'activation sont équivalentes pour les deux espèces transférées, la sélectivité est indépendante de la température. Ce comportement est très souvent observé; ce qui simplifie le traitement des équations. Dans le cas contraire, il faut utiliser, à la place du flux global de pervaporat, les expressions donnant les flux partiels de chaque composant en fonction de la composition et de la température :

$$J_i = f(C_i, T)$$

Les énergies d'activation peuvent varier de quelques kcal/mole à 20 kcal/mole pour les systèmes les plus associés tels que les mélanges aqueux traités sur des membranes portant des groupes fortement polaires. Cette énergie d'activation peut donc être importante. En effet, une valeur de E_a égale à 15 kcal/mole correspond approximativement à un doublement des flux chaque fois que la température de fonctionnement s'élève de 10°C. Une telle énergie d'activation incite évidemment à faire fonctionner le pervaporateur à la température la plus élevée possible qui soit compatible avec les propriétés de la membrane, la stabilité du mélange traité et l'optimisation économique entre les coûts de l'énergie et ceux de l'installation. Il est même habituel de faire fonctionner l'installation en légère surpression amont afin de dépasser les températures d'ébullition observées dans les conditions normales.

La surpression amont est pratiquement sans effet notable tant quelle reste voisine de quelques bar. Pour des contraintes supérieures à 10 bar, il peut y avoir intervention de deux effets antagonistes. Tout d'abord, il peut se produire une certaine compaction de la membrane qui aura pour effet de réduire le flux de transfert et, éventuellement, d'améliorer la sélectivité.

Ensuite, le deuxième effet est analogue au phénomène d'osmose inverse. Il tendra à favoriser le transfert du composé le plus soluble à travers la membrane lorsque la pression appliquée est supérieure à la variation de pression osmotique transmembranaire.

Comme cela a déjà été évoqué plus haut, la pression aval doit être maintenue franchement en dessous de la pression de vapeur saturante du composé le moins volatil afin d'éviter d'altérer sérieusement les caractéristiques de la membrane. En effet, lorsque la pression aval augmente, les gradients d'activité diminuent et donc les flux de matière sont réduits dans les mêmes rapports. De plus, la sélectivité de la membrane peut être modifiée dans des proportions encore plus importantes. L'augmentation de la pression de vapeur aval a en effet pour conséquence d'augmenter, préférentiellement avec l'espèce la plus condensable, le niveau de sorption de la partie aval de la membrane et de plastifier cette dernière; c'est à dire de la rendre plus perméable à l'autre espèce qui conserve un gradient d'activité relativement plus favorable. Si l'espèce la plus condensable est aussi celle qui est préférentiellement transférée dans les conditions normales de fonctionnement, alors la sélectivité diminue. On doit donc être vigilant quant à la qualité de la pression appliquée à la face aval de la membrane; ce problème peut en particulier se poser lors de la mise en équilibre d'une membrane, initialement saturée par le mélange de solvants, qui peut alors présenter transitoirement un flux de pervaporat différent de celui de son niveau de régime ainsi qu'une sélectivité très réduite.

I-A-3-Matériaux membranaires

- Une bonne membrane est constituée par un matériau capable de donner lieu à un **flux de matière préférentiel** pour une espèce, généralement minoritaire, d'un mélange donné. Cet objectif ne peut être atteint que si ce soluté présente à la fois un bon pouvoir de solvation préférentielle et, éventuellement, une mobilité plus élevée que celle de l'espèce à maintenir dans le rétentat. En effet, plus le niveau d'entrée sera haut à la face aval de la membrane et plus le gradient de concentration sera favorable au passage de ce soluté. Les premières étapes de la recherche d'une membrane sélective consisteront donc souvent à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer.

Cette démarche sera d'autant plus difficile que les deux constituants du mélange à séparer auront des propriétés physico-chimiques voisines. En revanche, si il s'agit de séparer deux molécules de propriétés nettement différentes, par exemple un composé polaire et un autre qui ne l'est pas ou relativement peu, il existera de nombreux matériaux répondant au critère précédent. Une première approche pourra consister à comparer les paramètres de solubilité de différents polymères avec ceux des deux molécules à séparer. En l'absence de données accessibles, des mesures de solvation préférentielle seront effectuées. Ces mesures consistent à analyser la composition des désorbats issus d'échantillons massifs de polymères, de diverses natures, maintenus au contact de mélanges liquides tests de compositions choisies.

Cela peut se traduire par des isothermes d'équilibre de sorption directement comparables aux courbes d'équilibre liquide-vapeur et aux courbes exprimant C' vs C en pervaporation. L'expérience montre que la solvation préférentielle indique presque toujours le sens dans lequel s'effectue la sélectivité de pervaporation.

Remarque : Les mélanges hydro-organiques, que l'on souhaite déshydrater, sont généralement éloignés de l'idéalité thermodynamique. En conséquence, les phénomènes précédents sont amplifiés et les séparations y sont généralement plus faciles à cause des propriétés particulières de l'eau. En effet, si la déshydratation d'un solvant à l'aide d'une membrane hydrophile s'effectue bien, ceci est dû au fait que l'eau, qui est une petite molécule, diffuse avec une vitesse qui est pratiquement deux ordres de grandeur plus rapide que celles des solvants organiques. Cette observation s'explique en admettant que la membrane contribue à individualiser les molécules d'eau qui sont naturellement très associées en phase liquide. A l'inverse, la très grande solvation préférentielle des molécules organiques dans les membranes hydrophobes (cas des films en poly diméthyl siloxane ou PDMS) rend bien compte de la grande sélectivité de ces membranes pour le transfert des composés organiques. En effet, la sorption de l'eau dans ces élastomères, y compris à partir de mélanges titrant plus de 99% d'eau, reste souvent inférieure au pour-cent. Cependant le transfert de l'eau n'est pas négligeable et s'explique principalement par la mobilité de cette molécule.

- Cependant, si un matériau gonfle trop dans un milieu donné, sans pour autant s'y dissoudre, il risque de ne pas répondre au problème posé.

Tout d'abord, le film doit conserver des propriétés mécaniques suffisantes pour conserver une géométrie stable dans le milieu traité, sinon il y a risque de dégradation de la membrane par rupture de la couche active rendue beaucoup trop plastique. Certains polymères peuvent même absorber plusieurs fois leur masse et former de véritables gels qui ne présentent plus aucune tenue mécanique. Par exemple l'alcool polyvinylique non réticulé peut absorber des quantités d'eau représentant jusqu'à 8 fois sa masse sèche.

Ensuite, en présence d'un fort gonflement, le deuxième risque est l'entraînement d'une espèce dû à la présence de l'autre à un niveau de concentration élevé dans le film. Cela se produira surtout si la plastification a pour effet d'augmenter de façon importante le volume libre (accessible aux molécules mobiles) dans toute l'épaisseur de la membrane et faire perdre une partie de la sélectivité de transfert qui trouve son origine dans la grande différence de mobilité limite des espèces qui peut exister dans la zone aval du matériau, habituellement très faiblement gonflée.

La solution à ce dilemme consiste généralement à procéder à des modifications chimiques du film qui visent à réduire le gonflement de ce dernier sans trop en altérer les propriétés spécifiques à la séparation. La méthode la plus classique consiste à réticuler la couche active au cours de la fabrication du film. La réticulation peut se faire, par exemple, en introduisant une molécule difonctionnelle dans le collodion qui sert à couler le film puis à la faire réagir ensuite,

généralement par une activation thermique, lorsque le solvant s'est évaporé. Mais il existe bien d'autres voies de fabrication qui conduisent à la formation en couche mince d'un matériau sélectif et résistant. Citons l'action des rayonnements, de la lumière ultraviolette, des plasmas ou des électrons sur les polymères -ou de petites molécules- en cours de dépôts ou déjà déposés. La polymérisation interfaciale, qui consiste à faire réagir un polymère sur un autre à leur interface commune, est aussi quelques fois utilisée.

- Les **membranes industrielles** doivent assurer un flux de pervaporat le plus élevé possible. Cela s'obtient en réduisant la couche active à l'épaisseur la plus faible compatible avec l'absence de défauts. En conséquence, les films industriels sont composites et sont souvent composés d'une superposition de couches aux fonctions complémentaires. La base peut être formée par un matériau inerte, de type textile tissé ou non tissé, qui assure la résistance physique du film et en particulier sa stabilité dimensionnelle. Cette première couche est trop grossière pour permettre un dépôt efficace de la couche active avec une épaisseur minimale. Elle est donc souvent recouverte par une première membrane de type ultrafiltration dont les pores sont assez fins en surface pour éviter que le collodion ne puisse y pénétrer de façon trop importante lors de sa mise en place. Le matériau constituant cette sous couche est aussi choisi de telle sorte que ses propriétés ne soient pas antagonistes avec celles de la couche active (par exemple, on choisira un polymère hydrophile si on souhaite utiliser la membrane pour extraire de l'eau). Puis finalement la couche active superficielle, ne représentant qu'une fraction de micron (à la limite quelques microns), est fixée sur cette couche intermédiaire.

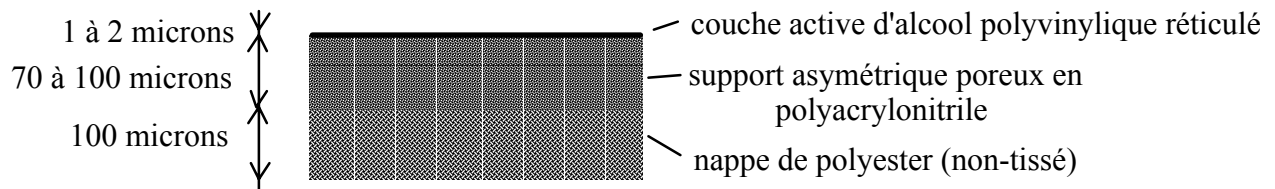


Schéma de la structure d'une membrane industrielle de pervaporation
(membrane hydrophile GFT-1000)

Remarques : Pour réaliser toutes ces opérations de fabrication, il faut que les matériaux soient filmogènes et possèdent de bons solvants. Les polymères dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température de fonctionnement, constituent de bons candidats ($T_g < T$). Cependant cette notion de T_g ne doit pas être prise de façon stricte, car la présence de solutés dans le matériau abaisse la température de transition vitreuse du système ainsi formé. Le taux de cristallinité du polymère actif constitue un autre paramètre important. D'une part, les zones cristallines sont assimilables à des obstacles disposés sur le chemin des perméants et, d'autre part, ces zones cristallines font fonction de points de réticulation physique et

contribuent aussi à réduire la mobilité des espèces libres. Un film plus cristallin sera donc plus sélectif et moins perméable. Cependant, la présence d'une teneur cristalline dans un film constitue plutôt un handicap pour le matériau car elle est un facteur de variabilité i) en présence de solvants capables de désorganiser les zones cristallines ou ii) dans des conditions thermiques extrêmes. On cherchera donc, en cas d'utilisation, à faire subir à ce type de film une désorganisation stable à l'aide d'une réticulation, d'une modification chimique partielle ou en l'associant, avec un autre polymère, dans un alliage.

	T _g (°C)	Cristallinité	δ (cal/cm ³) ^{1/2}
Poly diméthylsiloxane (PDMS)	-127	-	9,1
Poly éthylène (PE)	-125 à -80	++	7,9
Poly isoprène 1,4 cis	-72	-	7,9
Poly chloroprène	-45	-	8,7
Poly propylène atactique (PP)	-13	-	8,2
Poly fluorure de vinylidène	-18	++	12,2
Acétate de poly vinyle	+30	-	9,5
Poly méthyl méthacrylate syndiotactique	+45	+	9,5
Nylon 6-6	+50	++	13,5
Poly vinyl alcool (PVA)	+85	++	12,7
poly chlorure de vinyle (PVC)	+85	-	9,7
Poly acrylonitrile (PAN)	+80 à +100	++	13
Poly méthyl méthacrylate isotactique	+110	+	9,5
Tri acétate de cellulose	+116	+	10,4
Poly tétrafluoro éthylène (PTFE)	+127	++	6,2
Poly diphényl éther sulfone (PSF)	+195	+	—

δ : paramètre global de solubilité

Tableau I-A-1: Propriétés de quelques polymères usuels

I-A-4- Procédés de pervaporation

- Il existe plusieurs modèles théoriques pour rendre compte des performances des membranes de pervaporation. Citons l'approche réalisée avec le modèle thermodynamique de diffusion, l'approche phénoménologique ou encore le modèle de Stephan-Maxwell. Cependant, à ce jour aucun de ces formalismes n'est pleinement satisfaisant, car non universels et surtout ils gardent un pouvoir prédictif très limité. Ces modèles ont surtout un intérêt d'ordre fondamental lorsque l'on cherche à rendre compte des phénomènes de transfert en essayant de faire la part de chacun des processus de base en les quantifiant dans un cadre rationnel (sorption et diffusion) ou à essayer d'expliquer le sens de variation des caractéristiques avec les paramètres de fonctionnement (domaine de la recherche).

Pour dimensionner une installation de pervaporation, il sera donc toujours préférable de disposer d'une description expérimentale des performances de la membrane mesurées dans les conditions d'utilisation. Ces caractéristiques seront exprimées sous formes de lois mathématiques, généralement complètement empiriques, rendant compte au mieux des réalités en fonction de la composition de la charge et de la valeur de la température au voisinage de la membrane.

$$\text{flux} = J_p(C,T) \quad \text{et} \quad \text{sélectivité} = \beta(C,T)$$

Deux modes de fonctionnement sont envisageables selon les besoins de la production.

I-A-4-1-Modélisation du procédé de pervaporation en continu (Cf. annexe A-I-1)

I-A-4-2-Modélisation du procédé de pervaporation en batch (Cf. annexe A-I-2)

I-A-4-3-Couplages de procédés

De nombreuses possibilités de couplages du procédé de pervaporation avec d'autres procédés de séparation peuvent être envisagés, mais c'est principalement la distillation qui est le plus souvent associée à la pervaporation.

• Couplage avec la distillation simple

Dans les cas des distillations difficiles, et lorsque le mélange à séparer est pauvre en eau, la pervaporation peut avantageusement s'appliquer au retrait des quelques pour-cent d'eau restant à éliminer dans un solvant. Cette situation se rencontre lorsque la courbe d'équilibre liquide-vapeur est soit très proche ou soit coupe la diagonale du diagramme (cas des azéotropes hydro-organiques positifs). L'adjonction d'une installation de pervaporation permet alors de réduire le nombre de plateaux nécessaires en distillation, en traitant une charge dont la composition s'écarte faiblement de la composition azéotrope. La pervaporation évite également le recours à l'entraînement par un tiers corps qui pollue toujours un peu le solvant final et qui surtout implique un surcoût dû à l'usage de trois colonnes couplées en distillation (investissement et énergie de fonctionnement). Le schéma suivant (Fig. I-5) est bien adapté à la déshydratation de l'éthanol à 95.

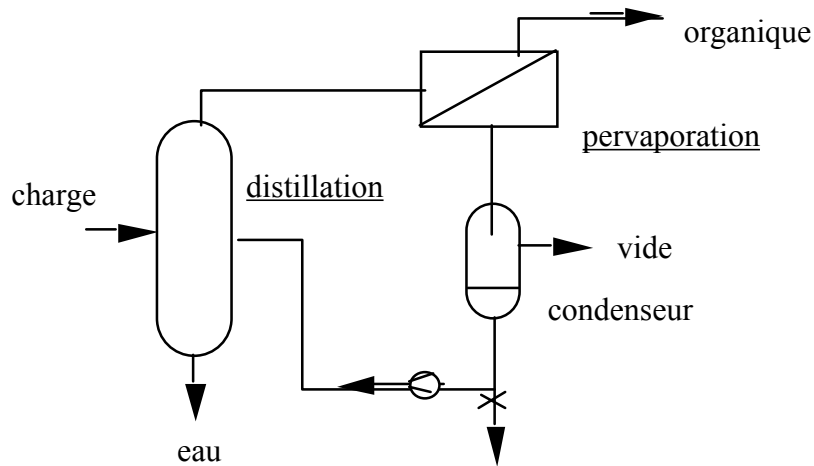


Fig.I-A-5 : Schéma de principe du couplage de la pervaporation avec une distillation simple

• Couplage avec deux colonnes de distillation

Si la composition azéotrope est proche de la composition médiane (50/50), le départ total d'eau par pervaporation n'est pas envisageable d'un point de vue économique. Cependant, la pervaporation peut encore éviter le recours à l'entraînement par un ternaire en contribuant simplement à franchir la composition azéotrope. Il s'agit donc d'une distillation assistée par pervaporation dans le domaine où la technique classique n'est pas efficace. Les bornes de composition d'entrée et de sortie du pervaporateur sont des grandeurs à optimiser en fonction des critères économiques (coûts énergétiques et natures des énergies disponibles, matériels disponibles et investissements). Ce type de couplage est, par exemple, mis en œuvre pour séparer le mélange azéotrope eau-pyridine (41,3% en eau) à l'aide d'une membrane hydrophile (Fig. I-6).

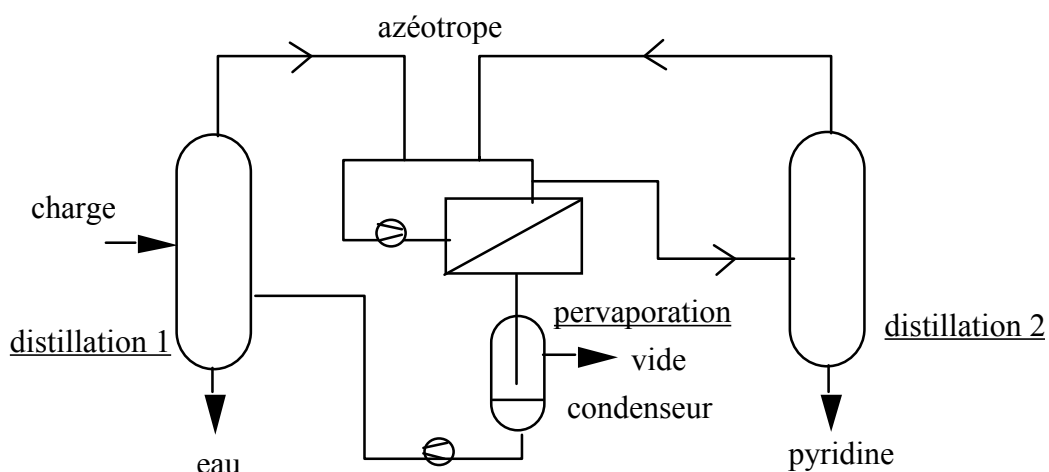


Fig.I-A-6 : Schéma de principe du montage permettant le franchissement de la composition azéotrope

• Couplage de la pervaporation avec une étape de décantation

Dans les cas où le mélange hydro-organique à séparer présente une miscibilité partielle dont la composition n'est pas trop faible en composé organique, il est possible d'exploiter cette propriété en combinant deux membranes de propriétés complémentaires (organophile et hydrophile) avec un décanteur intermédiaire. Le décanteur permet d'obtenir deux phases dont chacune est assez riche en constituant préférentiellement transféré par chaque membrane; ce qui autorise de bons flux de matière et limite également les phénomènes de polarisation de concentration au voisinage des membranes. Le schéma suivant (Fig.I-7) illustre le procédé mis au point par la société Texaco qui valorise de cette façon la méthyl éthyl cétone (MEC) contenue à faible teneur dans des effluents aqueux. Mais ce même procédé est aussi appliqué par GFT pour récupérer 98% du n-butanol contenu dans les solutions aqueuses saturées (7,7%).

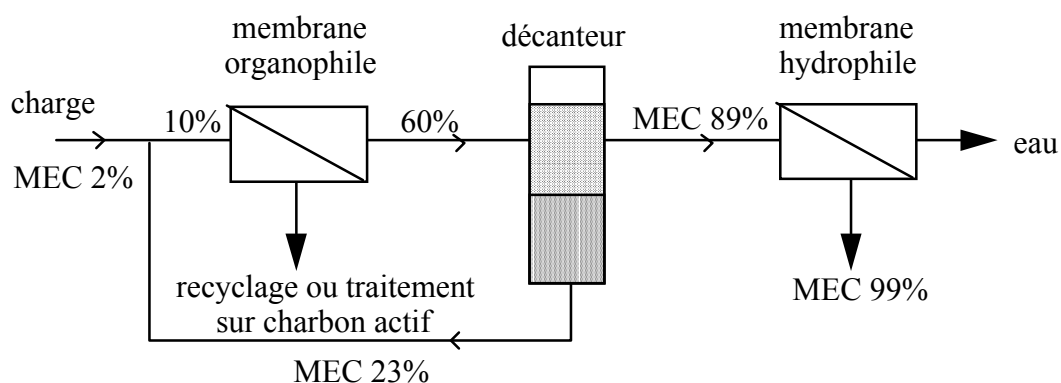


Fig.I-A-7 : Séparation par pervaporation couplée avec une décantation (procédé Texaco)

Remarques générales concernant la mise en œuvre de la pervaporation :

- Il est évident que la meilleure utilisation de la technique de pervaporation dans un procédé donné sera obtenue si son insertion est calculée au niveau d'une conception globale qui permettra l'optimisation de l'ensemble. Cependant, toutes sortes de schémas mixtes sont envisageables sur des installations préexistantes. En effet, l'ajout d'une séparation supplémentaire par pervaporation, à l'endroit où le procédé existant nécessite un investissement important, peut améliorer fortement la productivité de l'installation sans trop la modifier, ainsi que le montre l'exemple suivant.

Classiquement, l'isopropanol est déshydraté en quatre étapes (azéotrope positif à 12,2% d'eau) qui sont successivement une distillation sub azéotropique, un entraînement azéotropique avec du benzène ou du toluène suivi d'une décantation donnant deux phases respectivement recyclées vers la deuxième colonne et vers une troisième servant à retirer l'eau de l'entraîneur. Le fait d'intercaler une unité de pervaporation entre la première et la deuxième colonne permet

de diminuer le taux de reflux de cette première colonne en acceptant une teneur de sortie en eau plus élevée qui est ensuite ajustée par pervaporation. En produisant un mélange sub azéotrope titrant 16% en eau au lieu de 12,2%, l'installation gagne ainsi 40% en productivité.

- La limitation la plus importante, qui freine la généralisation du couplage de la pervaporation à différents procédés, est sans doute le fait que les membranes peuvent parfois être sensibles aux variations de composition de la charge (nature chimique des composants). Cette variation se traduira dans la plupart des cas par une modification réversible des performances de la membrane (flux et sélectivité) mais il peut arriver, lorsque la composition est mal contrôlée ou lorsque la technique est utilisée par des utilisateurs peu au fait du domaine d'utilisation de la membrane, que des espèces indésirables puissent dégrader de façon irréversible la surface active du film qui perd alors ses propriétés sélectives. L'utilisation de la pervaporation demande donc, comme toutes les autres techniques de séparation par membranes, un contrôle préalable de la qualité des charges à traiter. Par ailleurs, l'implantation du procédé de pervaporation dans un créneau particulier d'un procédé existant demande une étroite collaboration entre l'installateur et l'utilisateur afin d'optimiser l'ensemble du nouveau procédé.

- Lorsque l'on cherche à abaisser les concentrations résiduelles de la charge traitée à des niveaux très bas (typiquement moins de 0,1 %), on est confronté à la faible performance des membranes dont le flux est souvent, en première approximation, proportionnel à la teneur en espèce la plus perméable. Ce comportement défavorable est également amplifié par le phénomène de polarisation de concentration qui abaisse encore la teneur prise réellement prise en compte (c. à d. celle qui se trouve au contact de la membrane). Cet état de fait est surtout le plus critique lorsque les conditions hydrodynamiques ne sont pas ajustables (cas des fibres creuses) ou bien lorsque le coefficient de transfert est réduit du fait de la faible mobilité des espèces (molécules lourdes). La solution consiste alors à augmenter la surface de membrane ou la durée du traitement ou bien encore à utiliser une technique de finition complémentaire (adsorption, traitement sur charbon,...). Dans ce contexte, il faut aussi noter que la diminution de l'épaisseur de la couche active de la membrane aboutirait à l'amplification du phénomène de polarisation avec comme conséquence une chute très importante du taux de récupération de l'espèce organique dans le pervaporat.

I-A-5- Applications et aspects industriels

La pervaporation est un procédé industriel très récent puisque les premières installations datent du milieu des années 1980. Etant une technique jeune, la pervaporation est encore couverte par de nombreux brevets très récents (moins de 10 ans) et se trouve donc dans un environnement très concurrentiel.

Jusqu'à présent, les réalisations les plus nombreuses de cette technique se trouvent dans le domaine de la déshydratation des solvants organiques. Parmi ceux-ci, les alcools (éthanol, iso

propanol...), les esters (acétate d'éthyle), les éthers (éther éthylique, THF), les amines (TEA, pyridine...) sont les plus fréquemment traités soit au niveau de la production ou encore au niveau de la régénération en tant que solvants de procédés. Tous ces traitements se font à l'aide de membranes hydrophiles, souvent principalement constituées de polyvinylalcool, spécialement élaborées pour fonctionner dans ces milieux.

Un deuxième volet d'utilisation repose sur les propriétés des membranes organophiles, dont la couche active est souvent formée de silicone, qui sont aptes à extraire les composés organiques de milieux aqueux. Elles sont mises en application pour récupérer des solvants dilués, pour extraire des arômes de milieux biologiques (méthode non dénaturante) ou pour désalcooliser les boissons (vin, bière). Actuellement, le principal domaine industriel semble être la dépollution des effluents aqueux (retrait des composés organiques halogénés) tandis que les autres possibilités d'application ont principalement fait l'objet de tests de faisabilité à travers des essais pilotes mettant en œuvre quelques m² de membrane.

Les installations de pervaporation, qui comprenaient souvent seulement quelques dizaines de mètres carrés lors de la précédente décennie, sont actuellement de tailles plus étendues. Des installations comptant plusieurs centaines, voire plusieurs milliers, de m² sont maintenant en fonctionnement dans diverses branches de l'industrie à travers le monde (Europe, Japon, USA, Corée, Inde). Les niveaux de pureté obtenus sont généralement très élevés (couramment supérieurs à 98 à 99% et très souvent dans les gammes de 99,5 à 99,95%). Les capacités de production sont typiquement de l'ordre de 1 à 30 m³ par jour.

Les activités de recherche actuelles visent à obtenir, par pervaporation, la séparation d'espèces uniquement organiques. Le champ d'application principal est le domaine pétrolier où deux secteurs concernent des traitements de tonnages importants; il s'agit : i) de la désaromatisation des essences et ii) de l'aide à la synthèse des antidétonants oxygénés préparés en vue de remplacer totalement le plomb tétraéthyle. Ces deux thèmes feront sans doute l'objet de grands développements industriels en pervaporation dans les années prochaines car ils correspondent à des contraintes réglementaires et économiques où ce procédé de séparation peut apporter des contributions déterminantes.

Par exemple, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (ENSIC-Nancy) a largement participé à la mise au point de plusieurs types de membranes répondant aux cahiers des charges définis par l'IFP dans le cadre des séparations visées ci-dessus. La recherche a été prolongée par des essais pilotes qui en ont confirmés la faisabilité industrielle. La suite dépend maintenant de décisions d'ordre politique.

Une autre raison, pour laquelle le développement industriel de la pervaporation est relativement lent, est qu'en principe chaque séparation demande une mise au point spécifique de la membrane optimale. Cependant, avec l'élargissement du champ d'application de la technique, de nouvelles familles de matériaux sont continuellement mises au point et servent

elles-même de base pour réaliser des adaptations en vue de séparer des familles de mélanges de natures similaires à ceux pour lesquels la membrane initiale a été mise au point.

Les modules industriels de pervaporation sont encore très souvent de forme plane (membranes GFT). Cependant quelques tentatives ont été faites avec des modules à enroulement spiralé (Texaco et membranes MTR) ou avec des modules de fibres creuses (Tokuyama Soda). Ces différents type de modules possèdent les avantages et inconvénients résumés dans le tableau suivant.

Forme du module	Avantages	Inconvénients
plan	<ul style="list-style-type: none"> - bonne hydrodynamique - préparation des membranes - support inerte 	<ul style="list-style-type: none"> - faible densité de surface - importante infrastructure - montage délicat
spiral	<ul style="list-style-type: none"> - autoporté - densité de surface améliorée - moindre coût 	<ul style="list-style-type: none"> - pertes de charge et polarisation - remplacement des membrane difficilement réalisable
fibres creuses	<ul style="list-style-type: none"> - idem spiral, en mieux - traitement de grands volumes à faibles teneurs 	<ul style="list-style-type: none"> - idem spiral, en pire - résistantes des colles variables selon les milieux

Tableau I-2 : Propriétés comparées des différents types de modules utilisés en pervaporation

I-A-6-Extraits bibliographiques

I-A-6-1- Ouvrages Généraux

S. LOEB, Preparation and performance of high flux cellulose acetate desalination membranes chap. de "Desalination by reverse osmosis". M.I.T. press, Cambridge Mass. ,USA (1966)

Pervaporation membrane separation processes, Ed. par R.Y.M. HUANG
Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1991)

Pervaporation , par Jean NÉEL
Série "Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy"
Lavoisier - Technique et Documentation - Paris (1997)

I-A-6-2 Quelques points particuliers

I.AbouNemeh, A.Das, A.Saraf, K.K.Sirkar, A composite hollow fiber membrane-based pervaporation process for separation of VOCs from aqueous surfactant solutions.
Journal of Membrane Science, 158(1-2), 187-209 (1999)

P. Aptel, J. Cuny, J.Jozefowicz and J. Néel, Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto polytetrafluoroethylene films.
J. of Appl. Polym. Sci., 16, 1061-76 (1972); ibid. 18 , 351-64 et 365-78 (1974)

P. Aptel, N. Challard, J. Cuny et J. Néel, Application of the pervaporation process to the separation of azeotropic mixtures. Journal of Membrane Science,1, 271-287 (1976)

P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, J. Néel et B. Chauffer
Perméabilité sélective et solvation préférentielle. Eur. Polym. J., 14, 595-99 (1978)

R.Atra, G.Vatai, E.BekassyMolnar, Ethanol dehydration by pervaporation.
Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 27(2), 143-147 (1999)

R.Atra, G.Vatai, E.BekassyMolnar, Isopropanol dehydration by pervaporation.
Chemical Engineering and Processing, 38(2), 149-155 (1999)

A.Bac, D.Roizard, P.Lochon, J.Ghanbaja, Synthesis and characterization of new highly selective polyaryloxyphosphazene-polysiloxane crosslinked copolymer films. Application to the extraction of organic compounds from water by pervaporation.
Macromolecular Symposia, 102, 225-232 (1996)

R.W.Baker, J.G. Wijmans, A.L.Athayde, R.Daniels, J.H. Ly, M.Le, , The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. Journal of Membrane Science; 137(1-2) 159-172 (1997)

R.W.Baker, Separation of volatile organic compounds from water by pervaporation.
Mrs Bulletin, 24(3), 50-53 (1999)

I. J. Ball, S. C. Huang, K. J. Miller, R. A. Wolf, J. Y. Shimano, R. B. Kaner, The pervaporation of ethanol water feeds with polyaniline membranes and blends. *Synthetic Metals*, 102(1-3), 1311-1312 (1999)

A. Baudot, M. Marin, Dairy aroma compounds recovery by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 120(2) 207-220 (1996)

A. Baudot, I. Souchon, M. Marin, Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. *Journal of Membrane Science* 158 (1-2) 167-185 (1999)

A. Baudot, M. Marin, Improved recovery of an ester flavor compound by pervaporation coupled with a flash condensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(11) 4458-4469 (1999)

E. Bode, C. Hoempler, Transport resistances during pervaporation through a composite membrane: Experiments and model calculations. *Journal of Membrane Science*, 113(1) 43-56 (1996)

S. Bruneau, F. Viguier and D. Richon, *Electricité de France*, An automated pilot plant to provide detailed knowledge about the pervaporation industrial process. Proceedings of the Seventh International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry. Reno, Nevada-USA (1995) pp.206-17. Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA

H. Brusckke, W. Schneider and H. Steinhauser, Optimization of pervaporation hybrid processes, Proceedings of the twelfth Annual Membrane Technology - Separation planning conference, Boston-USA (1994) . Ed. Business Communications Co. Norwalk, CT 06855, USA

B. Cao, T. Kajiuchi, Pervaporation separation of styrene-ethylbenzene mixture using poly(Hexamethylene sebacate)-based polyurethane membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(4), 753-761 (1999)

S.G. Cao, Y.Q. Shi, G.W. Chen, Properties and pervaporation characteristics of chitosan-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membranes for MeOH-MTBE. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6), 1452-1458 (1999)

W.H. Chan, C.F. Ng, S.Y. Lam Leung, X.M. He, Water-alcohol separation by pervaporation through chemically modified poly(Amidesulfonamide)s. *Journal of Membrane Science*, 160(1), 77-86 (1999)

G. Charbit, F. Charbit, C. Molina, Study of mass transfer limitations in the deterpenation of waste waters by pervaporation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*; 30(3), 382-387 (1997)

H.L. Chen, J. Tan, M.E. Liu, C.L. Zhu, Study of composite membrane of cellulose acetate or polyvinyl alcohol blended with methylmethacrylate-acrylic acid copolymer for pervaporation separation. *Chinese Journal of Polymer Science*, 17(3), 299-302 (1999)

X.Chen, W.J.Li, Z.Z.Shao, W.Zhong, T.Y.Yu, Separation of alcohol-water mixture by pervaporation through a novel natural polymer blend membrane-chitosan/silk fibroin blend membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(6), 975-980 (1999)

M.Chentoufi, L.Dlimi, A.Frouji, A.Elmidaoui, C.Guizard, L.Cot, Separation of organic mixtures by grafted inorganic membranes in pervaporation process. *Comptes Rendus de l'Academie Des Sciences Serie II Fascicule C Chimie* 1(8) 503-508 (1998)

C.W. Cho and S.T. Hwang, Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation. *Journal of Membrane Science*, 57, 21-42 (1991)

R.Clément, Z.Bendjama, Q.T.Nguyen, J.Néel, Extraction of Organics from Aqueous Solutions by Pervaporation - A Novel Method for Membrane Characterization and Process Design in Ethyl Acetate Separation. *Journal of Membrane Science*; 66(2-3), 193-203 (1992)

M.O. David, R. Gref, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation-esterification coupling: Basic kinetic model. *Trans. I. Chem. E.*, 69A, 335-340 (1991)

M.O. David, R. Gref, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation-esterification coupling: Modelling of the influence of different operating parameters. *Trans. I. Chem. E.*, 69A, 341-346 (1991)

M.O. David, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation membranes endowed with catalytic properties based on polymer blends. *Journal of Membrane Science*, 73, 129-141 (1992)

L.Domingues, F.Recasens, M.A.Larrayoz, Studies of a pervaporation reactor: kinetics and equilibrium shift in benzyl alcohol acetylation. *Chemical Engineering Science* 54(10) 1461-1465 (1999)

C.Dotremont, S.Vandenende, H.Vandommele, C.Vandecasteele, Concentration Polarization and Other Boundary Layer Effects in the Pervaporation of Chlorinated Hydrocarbons. *Desalination* 95, 91-113 (1994)

E.Favre, Q.T.Nguyen, S.Bruneau,, Extraction of 1-butanol from aqueous solutions by pervaporation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 65(3) 221-228 (1996)

X.S.Feng, R.Y.M.Huang, Permeate pressure build-up in shellside-fed hollow fiber pervaporation membranes. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 73(6) 833-843 (1996)

X.S.Feng, R.Y.M.Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4) 1048-1066 (1997)

Z.Gao, Y.Yue, W.Li, Application of zeolite-filled pervaporation membrane. *Zeolites*, 16, 70-4 (1995)

A.Heintz, W.A .Stephan, Generalized Solution-Diffusion Model of the Pervaporation Process Through Composite Membranes .1. Prediction of Mixture Solubilities in the Dense Active Layer Using the Uniquac Model. *Journal of Membrane Science*, 89, 143-51 (1994) .2. Concentration Polarization, Coupled Diffusion and the Influence of the Porous Support Layer. *Journal of Membrane Science*, 89, 153-69 (1994)

- U.Hommerich, R.Rautenbach, , Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE. *Journal of Membrane Science* 146(1) 53-64 (1998)
- A.Ito, Y.Feng, H.Sasaki, , Temperature drop of feed liquid during pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 133(1) 95-102 (19987)
- K.Jian, P.N.Pintauro, Asymmetric PVDF hollow-fiber membranes for organic/water pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 135(1) 41-53 (1997)
- W.Jehle, T.Staneff, B.Wagner, J.Steinwandel, Separation of glycol and water from coolant liquids by evaporation, reverse osmosis and pervaporation. *Journal of Membrane Science*,102, 9-19 (1995)
- W.C.Ji, S.K.Sikdar, S.T.Hwang, Modeling of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic Compounds from Water. *Journal of Membrane Science*; 93(1), 1-19 (1994)
- W.C.Ji, S.K.Sikdar, , Pervaporation using adsorbent-filled membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(4) 1124-1132 (1996)
- K.Jian, P.N.Pintauro, Asymmetric PVDF hollow-fiber membranes for organic/water pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*; 135(1), 41-53 (1997)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Contribution of sorption to global mass transfer during pervaporation of ethyl tert-butyl ether-ethanol mixtures through a polyurethaneimide film. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 91, 1247-1251 (1995)
- A.Jonquière, D.Roizard, J.Cuny, A.Vicherat, P.Lochon, Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features. *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 1567-1579 (1995)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features. *Journal of Membrane Science*,118,73-84 (1996)
- A.Jonquière, R.Clément, D.Roizard, P.Lochon, , Pervaporative transport modelling in a ternary system: Ethyltertiarybutylether/ethanol/polyurethaneimide. *Journal of Membrane Science*, 109(1) 65-76 (1996)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureaimides) on their pervaporation features. *Journal of Membrane Science*, 118(1) 73-84 (1996)
- A.Jonquière, D.Roizard, J.Cuny, P.Lochon, Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide. *Journal of Membrane Science*; 121(1) 117-133 (1996)
- J.D.Jou, W.Yoshida, Y.Cohen, A novel ceramic-supported polymer membrane for pervaporation of dilute volatile organic compounds. *Journal of Membrane Science*; 162(1-2), 269-284 (1999)

- E.Julien, Y.Aurelle, Pervaporation and membrane stripping: Potentialities on micropollutants removal from water, in *Environmental Technologies and Trends* edited by Springer-Verlag Berlin (1997) , pages 62-80 (ISBN 3-540-61342-0)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Pervaporation of Dilute Organic-Waters Mixtures - A Literature Review on Modelling Studies and Applications to Aroma Compound Recovery. *Journal of Membrane Science*; 76(2-3): 121-146 (1993)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Aroma Compound Recovery with Pervaporation - Feed Flow Effects. *Journal of Membrane Science*; 81(1-2), 163-171 (1993)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Aroma Compound Recovery with Pervaporation - The Effect of High Ethanol Concentrations. *Journal of Membrane Science*; 91(1-2), 189-198 (1994)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Heat transfer in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 119(2) 295-306 (1996)
- P.A. Kober, Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of American Chemical Society*, 39 ,944-50, (1917)
- S.V.Kononova, Y.P.Kuznetsov, R.Apostel, D.Paul, H.H.Schwarz, New polymer multilayer pervaporation membrane. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 237 45-53 (1996)
- J. Krug, *BASF*, Principal possibilities, practical difficulties for the use of pervaporation in the chemical industry. *Proceedings of the fourth International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry*. Fort Lauderdale, Floride-USA (1989) pp.297-303. Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA
- W. Kujawski, Q.T. Nguyen et J. Néel, Dehydration of water-pyridine mixtures by pervaporation. *Proceedings of the International Symposium "Membranes and Membrane separation processes"* pp.67-68 Torun - Poland (1989)
- Y.M.Lee, B.K.Oh, Pervaporation of Water-Acetic Acid Mixture Through Poly(4-Vinylpyridine-co-Acrylonitrile) Membrane. *Journal of Membrane Science*,85,13-20 (1994)
- F.Lipnizki, R.W.Field, Simulation and process design of pervaporation plate-and-frame modules to recover organic compounds from waste water. *Chemical Engineering Research & Design*; 77(A3), 231-240 (1999)
- F.Lipnizki, S.Hausmanns, P.K.Ten, R.W.Field, G.Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance. *Chemical Engineering Journal*; 73(2): 113-129 (1999)
- Q.Liu, R.D.Noble, J.L.Falconer, H.H.Funke, Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*; 117(1-2), 163-174 (1996)
- M.G.Liu, J.M.Dickson, P.Cote, Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment .1. Extended resistance-in-series model. *Journal of Membrane Science*, 111(2) 227-241 (1996)

G.S.Luo, M.Niang, P.Schaetzel, Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation. *Chemical Engineering Journal* 68(2-3) 139-143 (1997)

G.S.Luo, M.Niang, P.Schaetzel, A high performance membrane for sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures. *Separation Science and Technology* 34(3) 391-401 (1999)

J.Mencarini, R.Coppola, C.S.Slater, Separation of Tetrahydrofuran from Aqueous Mixtures by Pervaporation. *Separation Science and Technology*, 29,465-81 (1994)

P. Meares, The sorption and diffusion of vapours in polymers. *Proceedings of the third International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry*. Nancy (1988) (pp.12-20) Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA

K.Meckl, R.N.Lichtenthaler, Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and waste water. *Journal of Membrane Science*, 113(1) 81-86 (1996)

J. Néel, Q.T. Nguyen, R. Clément and L. Le Blanc, Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 15, 43-62 (1983)

J. Néel, P. Aptel and R. Clément, Basic aspects of pervaporation. *Desalination*, 53, 297 (1985)

J. Néel, Q.T. Nguyen, R. Clément and D.J. Lin, Influence of downstream pressure on the pervaporation of water-tetrahydrofurane mixtures through a regenerated cellulose membrane. *Journal of Membrane Science*, 27, 217-32 (1986)

Q.T.Nguyen, R.Clément, I.Noazar, P.Lochon, Performances of poly (vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures - Simplified model for flux prediction. *Separation and Purification Technology* 13(3) 237-245 (1998)

B.K.Oh, Y.M.Lee, Effects of functional group and operating temperature on the separation of pyridine-water mixture by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 113(2) 183-189 (1996)

I.Papaefstathiou, U.Bilitewski, M.D.L.Decastro, Pervaporation: An interface between fermenters and monitoring. *Analytica Chimica Acta*, 330(2-3) 265-272 (1996)

H.C.Park, N.E.Ramaker, M.H.V.Mulder, C.A.Smolders, Separation of MTBE-methanol mixtures by pervaporation. *Separation Science and Technology*, 30, 419-433 (1995)

C.H.Park, C.Q.Geng, Mathematical, modeling of fed-batch butanol fermentation with simultaneous pervaporation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13(6) 612-619 (1996)

C.C.Pereira, A.C.Habert, R.Nobrega, C.P.Borges, New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process. *Journal of Membrane Science* 138(2) 227-235 (1998)

- R.Psaume, P.Aptel, Y.Aurelle, J.C.Mora, J.L.Bersillon, Pervaporation: Importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water. *Journal of Membrane Science*; 36, 373-384 (1988)
- B.Raghunath, S.T.Hwang, Effect of Boundary Layer Mass Transfer Resistance in the Pervaporation of Dilute Organics. *Journal of Membrane Science*; 65(1-2), 147-161 (1992).
- N.Rajagopalan, M.Cheryan, Pervaporation of grape juice aroma. *Journal of Membrane Science*, 104, 243-250 (1995)
- R.Rautenbach, R.Knauf, J.Vier, Design of membrane processes with the Aspen Plus simulation program .2. Design of reverse osmosis and pervaporation plant. *Chemie Ingenieur Technik*, 68(4) 441-444 (19986)
- D.Roizard, A.Jonquière, C.Leger, I.Noazar, L.Perrin, Q.T.Nguyen, R.Clément, H.Lenda, P.Lochon, J.Néel, Alcohol/ether separation by pervaporation. High performance membrane design. *Separation Science and Technology* 34(3) 369-390 (1999)
- M.S.Schehlmann, E.Wiedemann, R.N.Lichtenthaler, Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures. *Journal of Membrane Science*, 107(3) 277-282 (1995)
- S.Schnabel, P.Moulin, Q.T.Nguyen, D.Roizard, P.Aptel, Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices. *Journal of Membrane Science*; 142(1), 129-141 (1998)
- S.I.Semenova, H.Ohya, K.Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110(3) 251-286 (1997)
- C.S.Slater, K.M.Devine, A.J.Meier, Pervaporation for the separation of methyl ethyl ketone from binary process mixtures. *Separation Science and Technology*, 32(6) 1127-1142 (1997)
- J.F.Smetana, J.L.Falconer, R.D.Noble, Separation of methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane. *Journal of Membrane Science*; 114(1), 127-130 (1996)
- C.Staudtbickel, R.N.Lichtenthaler, Integration of pervaporation for the removal of water in the production process of methylisobutylketone. *Journal of Membrane Science*, 111(1) 135-141 (1996)
- B.K.Srinivas, M.M.Elhalwagi, Optimal Design of Pervaporation Systems for Waste Reduction. *Computers & Chemical Engineering*; 17(10), 957-970 (1993)
- H. Strathmann, C.M. Bell and J. Kerres, Gas separation and pervaporation: Membrane and module development. *Desalination*, 77, 259-78 (1990)
- Y.M.Sun, T.L.Huang, Pervaporation of ethanol-water mixtures through temperature-sensitive poly(vinyl alcohol-g-N-isopropylacrylamide) membranes. *Journal of Membrane Science*, 110(2) 211-218 (1996)

- H.Tarjus, C.Vauclair, V.Rollet, P.Schaetzel, Multistage and multicomponent separation in pervaporation: The non-isothermal model. *Chemical Engineering & Technology*, 22(4), 331-335 (1999)
- R.A.Tidball and G.F.Tusel, Advantages of combining distillation and pervaporation in power ethanol production. Proceedings of the first International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry. Atlanta, Georgia, USA (1986) pp.142-53
Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA
- L.M.Vane, F.R.Alvarez, E.L.Giroux, Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module. *Journal of Membrane Science*, 153(2), 233-241 (1999)
- R.W.Vangemert, F.P.Cuperus, Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 105,287-291 (1995)
- C.Visvanathan, B.Basu , J.C.Mora, Separation of volatile organic compounds by pervaporation for a binary compound combination: Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34,3956-62 (1995)
- M. Wesslein, A. Heintz and R.N. Lichtenthaler, Pervaporation of liquid mixtures through polyvinylalcohol membranes. I Study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science*, 51 ,169-79 (1990)
- J.G.Wijmans, A.L. Athayde, R.Daniels, J.H.Ly, H.D.Kamaruddin, I.Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 109, 135-46 (1996)
- J.G.Wijmans, A.L.Athayde, R.Daniels, J.H.Ly, H.D.Kamaruddin, I.Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 109(1) 135-146 (1996)
- H.A.Xie, Q.T.Nguyen, P.Schaetzel and J.Néel, Dehydration of Amines and Diamines by Pervaporation with Ionomer and PVA-Based Membranes. *Journal of Membrane Science*, 81, 97-108 (1993)
- T.Yamaguchi, Y.Miyazaki, S.Nakao, T.Tsuru, S.Kimura, Membrane design for pervaporation or vapor permeation separation using a filling-type membrane concept. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37(1) 177-184 (1998)
- B.L.Yang, S.Goto, Pervaporation with reactive distillation for the production of ethyl ter-butyl ether. *Separation Science and Technology*, 32(5) 971-981 (1997)
- H.Yang, Z.H.Ping, Y.C.Long, Q.T.Nguyen, Improved hydrophobic zeolites to fill silicone membranes for ethyl acetate extraction from water by pervaporation. *Canadian Journal of Chemistry / Revue Canadienne de Chimie*; 77(10), 1671-1677 (1999)
- C.K.Yeom, J.G.Jegal, K.H.Lee, Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(10) 1561-1576 (1996)

C.K.Yeom, K.H.Lee, A study on permeation behavior of a liquid mixture through PVA membranes having a crosslinking gradient structure in pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(2) 1271-1276 (1996)

C.K.Yeom, K.H.Lee, A study on desorption resistance in pervaporation of single component through dense membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(2) 221-232 (1997)

S.M.Zhang, E.Drioli, Pervaporation Membranes (review).
Separation Science and Technology, 30, 1-31 (1995)

W.Zhang, X.J. Yu, Q.A.Yuan, Ethanol fermentation coupled with complete cell recycle pervaporation system: Dependence of glucose concentration.
Biotechnology Techniques, 9, 299-304 (1995)
