



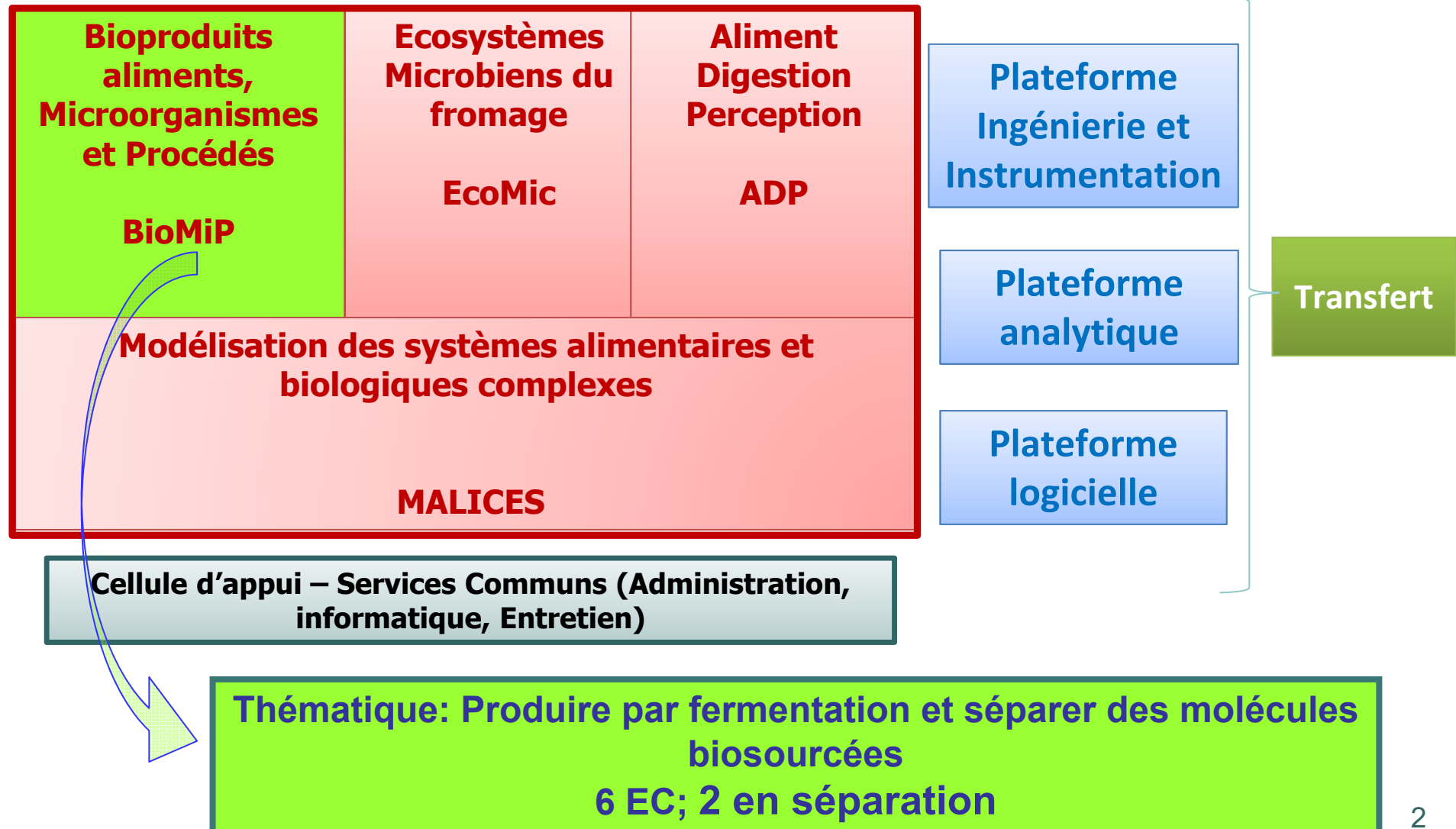
Pervaporation / perméation de vapeur pour l'obtention de bioalcools

Marwen MOUSSA*, Violaine ATHES

UMR Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires
INRA-AgroParisTech, Grignon, France

Organisation de l'UMR GMPA

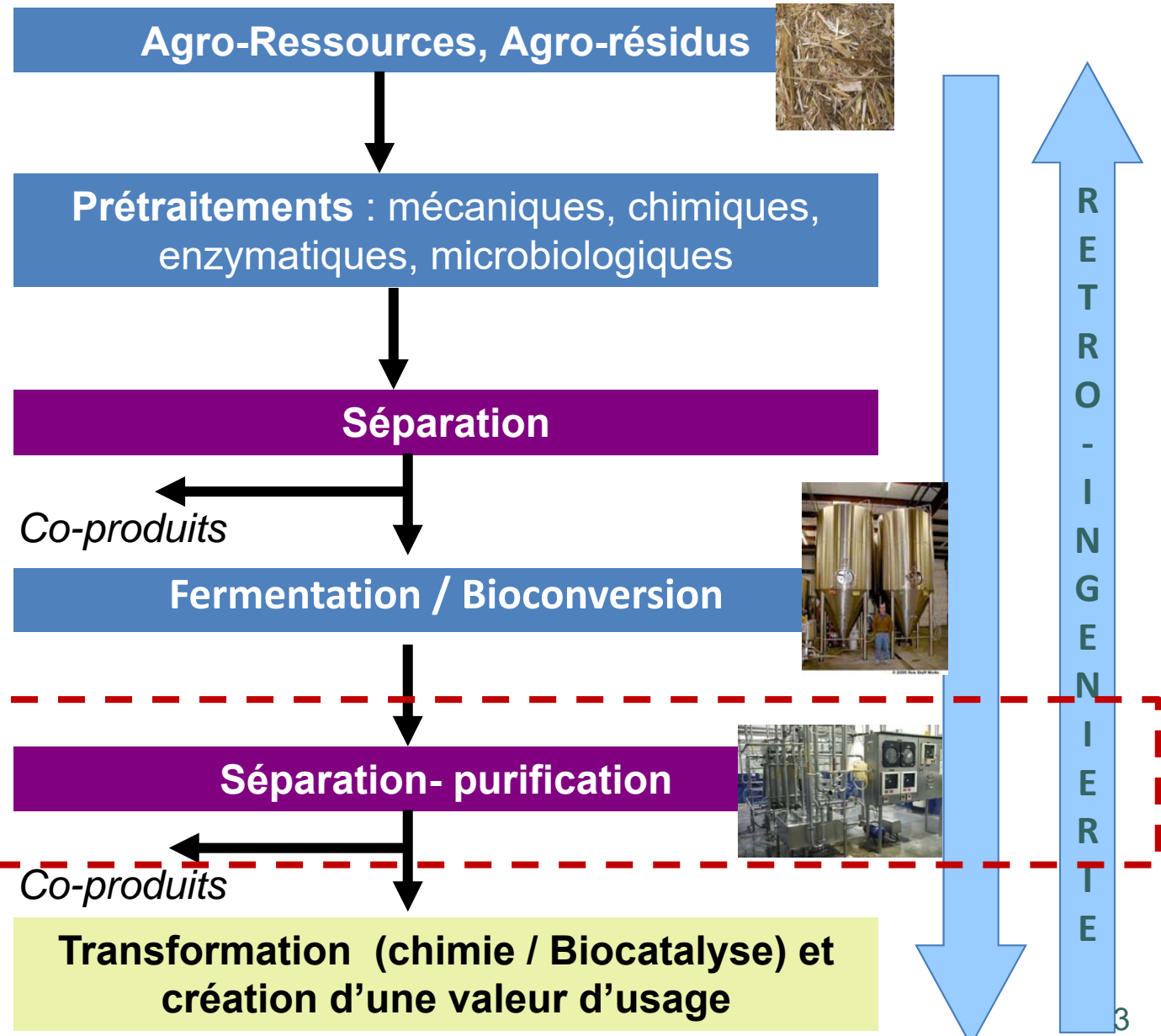
4 équipes de recherche thématique
3 plateaux / plateformes, 1 cellule d'appui et 1 cellule de transfert
1 animation scientifique : Les Discuscience



Contexte scientifique (équipe BioMiP)

Contexte du système de transformation des agro-ressources

Séparation : 40 à 70% de l'investissement et des coûts de fonctionnement

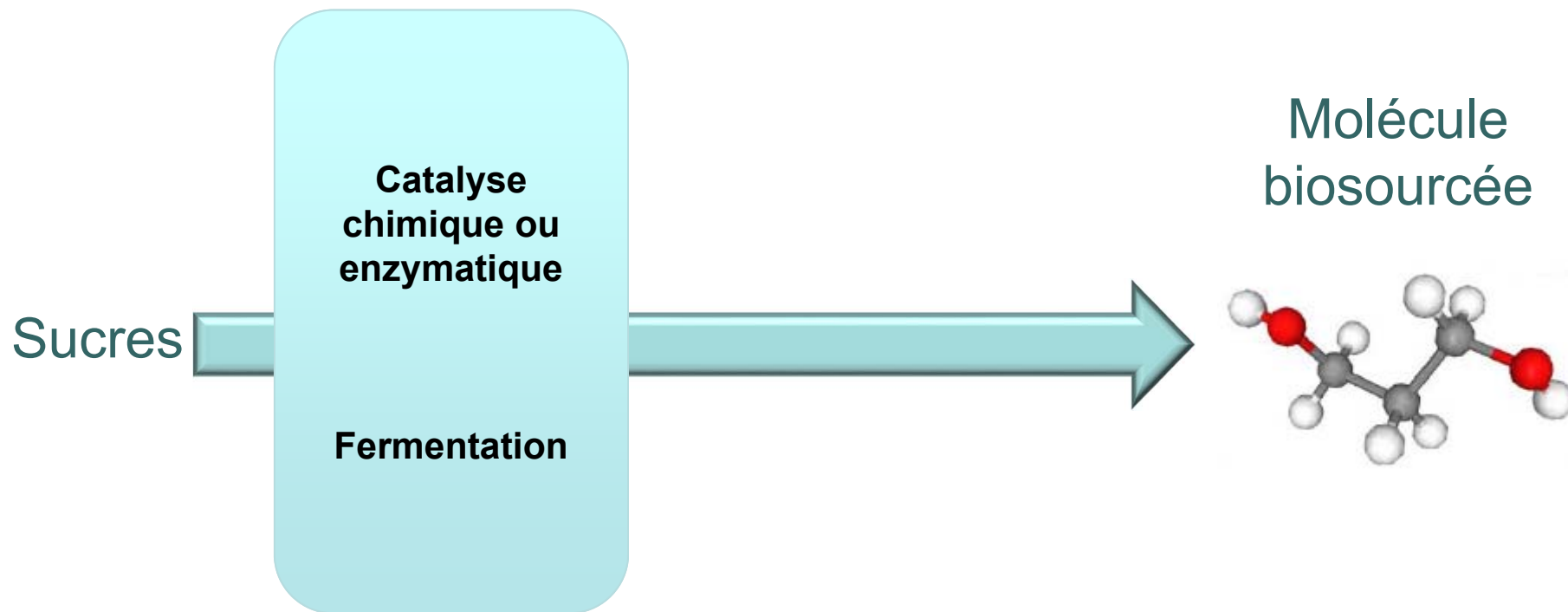


*Ramaswamy et al., 2013
Humphrey et Keller, 2001



Contexte scientifique (équipe BioMiP)

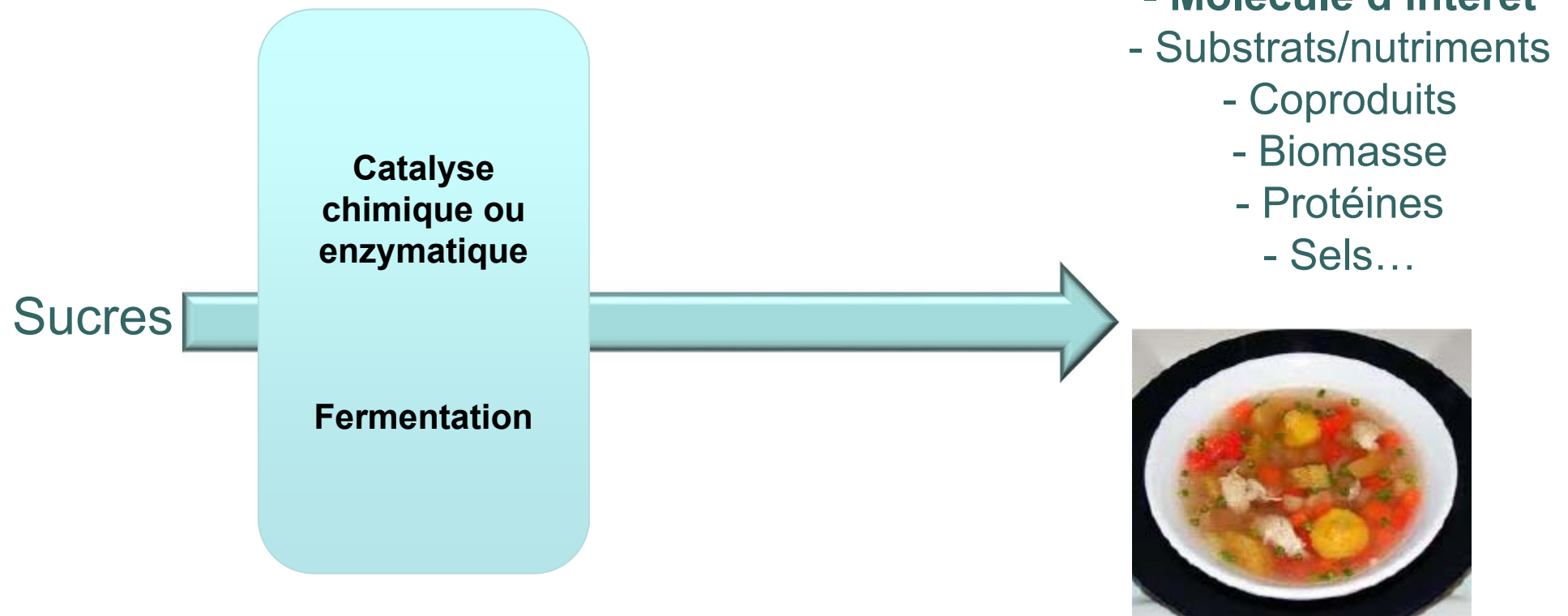
L'obtention de molécules biosourcées



Ce qu'on pense obtenir par cette voie...

Contexte scientifique (équipe BioMiP)

L'obtention de molécules biosourcées



Ce qu'on obtient en réalité...



Extraction de bioalcools (éthanol,
butanol) par pervaporation

Bioéthanol / biobutanol carburants

Comparaison des propriétés de carburation: Ethanol, butanol, Essence

	Essence fossile	1-butanol	2-butanol	Iso-butanol	Ethanol	ETBE
Densité énergétique (MJ/L)	32	29,2	29,2	29,2	21,3	26,9
Densité énergétique (% essence)	-	91	91	91	61	84
Composition (C;H;O) (% masse)	86; 14; 0	65; 13,5; 21,5	65; 13,5; 21,5	65; 13,5; 21,5	52; 13; 35	70; 14; 16
Indice octane	88,3	84,4	92	89,3	88,2	103
Solubilité dans l'eau (g/L)	<1	77	125	76	totale	12
P _{sat} (Pa)	~ 60 10 ³	10 ³	1,7 10 ³	1,8 10 ³	8 10 ³	17,3 10 ³
Chaleur latente vaporisation (kJ/kg)	360	430	-	-	920	221

Nunes Da Silva (2009)

Bioéthanol / biobutanol carburants

Directive Européenne **EnR** (Énergie Renouvelable 2009/28/CE):

Fixe des **objectifs nationaux contraignants** pour la part des énergies renouvelables dans la consommation totale d'énergie en **2020**:

→ **20% d'énergies renouvelables** dans la consommation finale brute d'énergie de la Communauté

→ dont **10 % dans le secteur du transport**

Le 11 septembre 2013, le Parlement européen s'est prononcé pour **plafonner la part des biocarburants de 1^{re} génération à 6%** de l'énergie finale consommée dans le secteur des transports. Ce plafonnement vise à réduire l'impact du développement de cette catégorie de biocarburants sur la production alimentaire. Un objectif de **2,5% est par ailleurs fixé pour les biocarburants de 2^e et 3^e génération.**

Source parlement UE

Bioéthanol / biobutanol: process conventionnels

Schéma du process classique bioéthanol

Bioéthanol de 1^{ère} génération

Betterave,
canne à sucre

Extraction
par diffusion

Saccharose

Fermentation

Vin (8-12% vol)

Mais, blé

Broyage

Séparation
des co-produits

Amidon

Hydrolyse
enzymatique

Glucose

Fermentation

Vin (8-12% vol)

Bioéthanol de 2^{ème} génération

Lignocelluloses

Prétraitement

Séparation
des lignines

Séparation
des hémicelluloses

Cellulose

Hydrolyse
enzymatique

Glucose

Pentoses

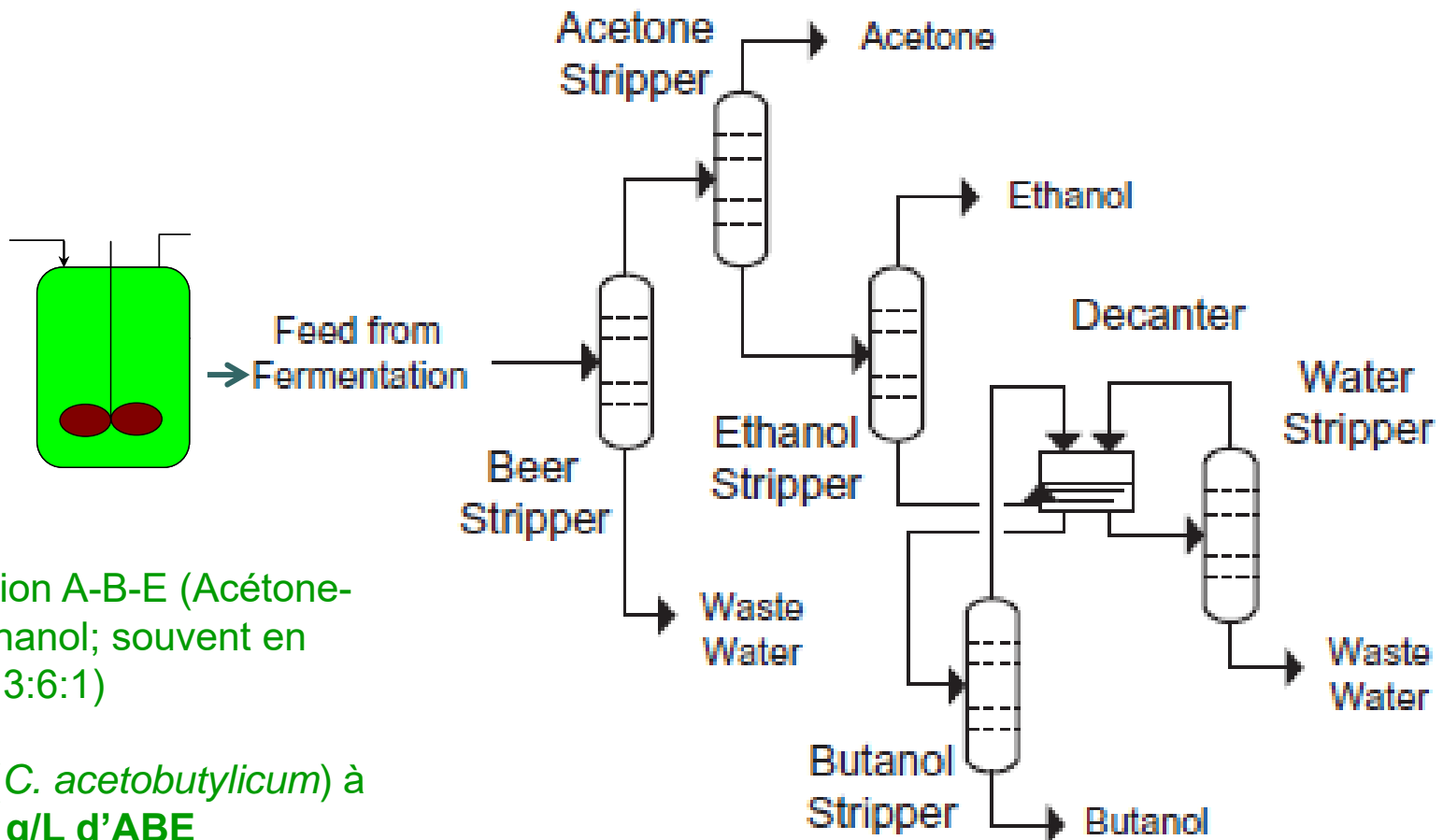
Fermentation

Vin (5-10% vol)

Procédés
downstream
RECTIFICATIONS

Bioéthanol / biobutanol: process conventionnels

Schéma du process classique biobutanol



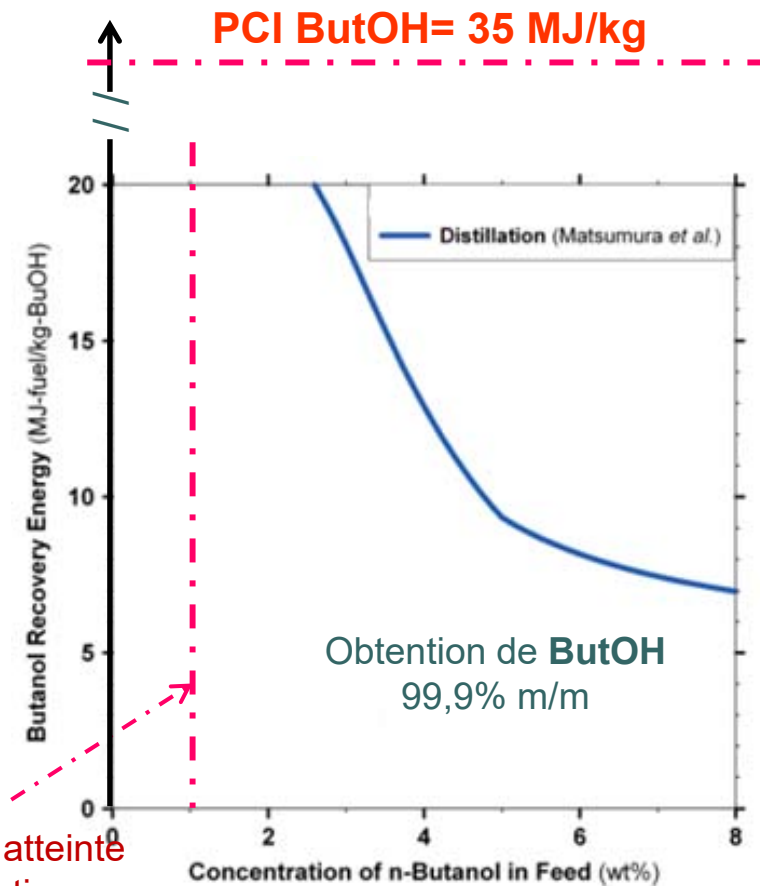
- Fermentation A-B-E (Acétone-**Butanol**-Ethanol; souvent en proportions 3:6:1)

- Inhibition (*C. acetobutylicum*) à partir de **20 g/L d'ABE**

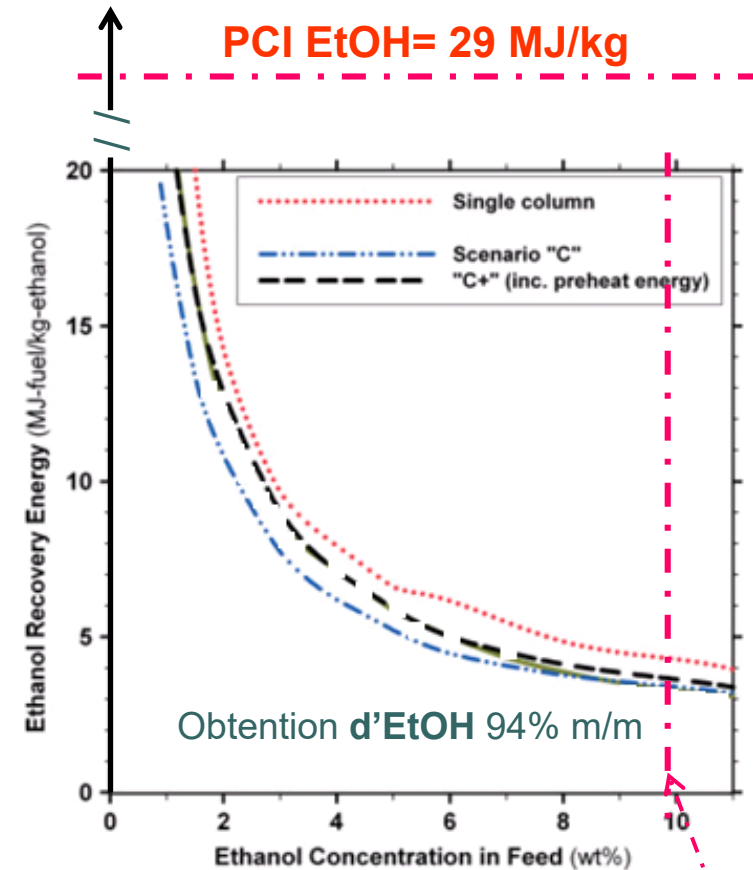
soit **2%** du volume traité

Van der Merwe *et al.* / *Fuel*, 105 (2013)

Bioéthanol / biobutanol: process conventionnels



Concentration atteinte en fermentation

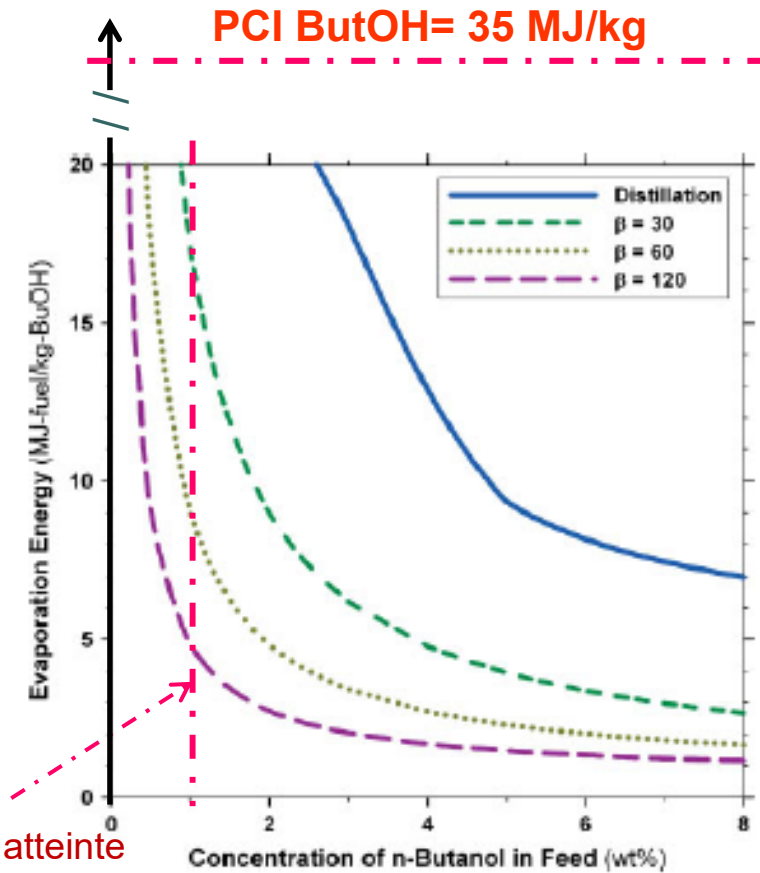


Concentration atteinte en fermentation 1^{ère} G

Energie nécessaire pour récupérer éthanol et butanol selon les process conventionnels

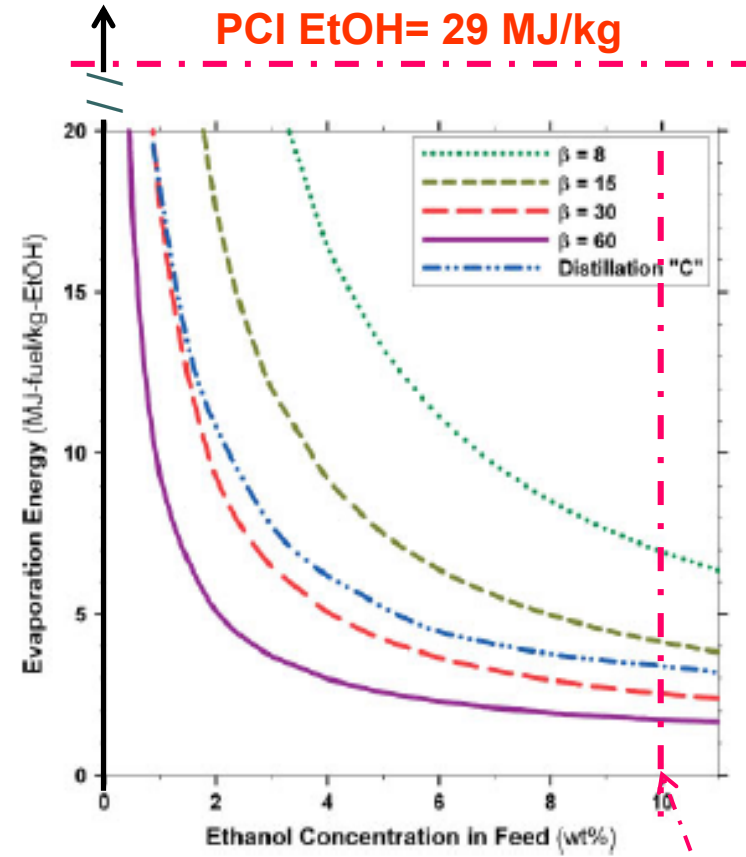
Leland M.V. in *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* (2008)

Bioéthanol / biobutanol: intérêt énergétique de l'extraction par pervaporation



Concentration atteinte en fermentation

Obtention de **ButOH**
99,9% m/m



Obtention d'**EtOH** 94% m/m

Concentration atteinte en fermentation 1^{ère} G

Energie nécessaire pour récupérer éthanol et butanol par pervaporation

Leland M.V. in *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* (2008)

Bioéthanol / biobutanol: choix des membranes de pervaporation

Quelques exemples de performances (flux et sélectivité)

Table VI. Membranes for pervaporative removal of acetone–butanol–ethanol solvents and their properties.

Type of membrane	Thickness (mm)	Total flux (g/m ² -h)	Selectivity	Supplier
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) [187]	0.025	282–1000	15–35	GE Corporation
Poly (methoxy siloxane) PMS [187]	—	150–400	10–15	GFT Corporation, Germany
Polytetrafluoro ethylene (PTFE) [188]	0.025–0.040	35–2100	2.7–4.8	Biorecovery Inc, Hoboken
Poly(dimethyl siloxane) (PDMS) [189]	0.19	300	26.8	GFT, Germany
Zeolite-filled PDMS	0.21	100–230	36.3	GFT, Germany
Silicone [190]	0.4	12.9–19.5	45–57	Rubber NV, Hilversum
Silicone [191]	0.25	—	13–30	Rubber NV, Hilversum
Silicone [192]	0.18	38–270	—	Fuji Polymer Ind., Japan
Liquid membrane [193]	0.025	25–450	180	Calanes Plastics NC, USA
Polypropylene [194]	0.4	3–10	4–5	Enka Wuppertal, Germany
Polypropylene [195]	0.4	3–10	3–6	Enka Wuppertal, Germany
Silicalite-filled PDMS [196,197]	0.306	90–237	55–105	—

Ranjan and Moholkar (2012)



Performances variables selon la nature de la membrane

Bioéthanol / biobutanol: choix des membranes de pervaporation

Quelques exemples de performances (flux et sélectivité)

Table 2

Representative examples of the PV performance of organophilic membranes in butanol/water mixtures. More examples can be found in the mentioned references and in [5,25].

Type	T of the feed mixture (°C)	Feed butanol concentration (wt%)	Separation factor	Butanol flux (kg/m ² h)	Reference
Hydrophobic HybSi®	90	2	15	1.2–1.5	This work
	60	2	15	0.5–0.6	This work
Filled PTMSP (Vito 1)	50	5	104	8.0 ^a	[23]
PDMS (Pervap 4060)	50	5	39	2.2 ^a	[23]
Silicalite-filled silicon	70	1	93	0.3 ^a	[26]
Zeolite GE-ZSM-5	30	5	19	0.009	[27]
PDMS filled silicalite	80	2	27.6	3 ^b	[24]

^a Calculated from the total fluxes and selectivities of the references.

^b *iso*-Butanol flux.

Paradis et al (2013), ECN, Pays Bas

From hydrophilic to hydrophobic HybSi membranes:
A change of affinity and applicability

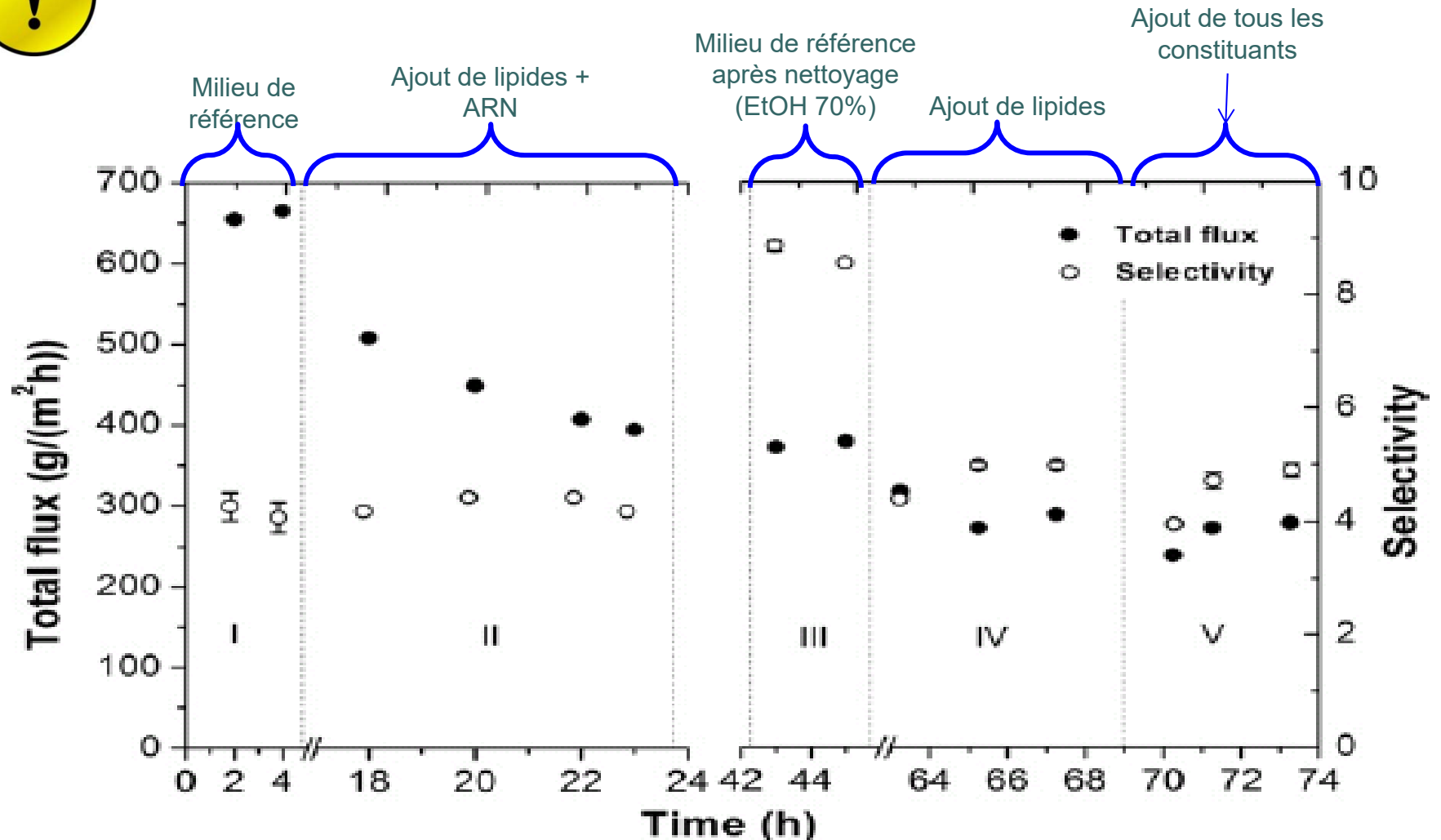
Journal of Membrane Science 428 (2013) 157–162

	Flux (kg/m ² .h)	sélectivité	référence
ceramic hollow fiber supported PDMS	1,282	43	Dong et al (2013)
Hydrophobic HybSi	0,5-1,5	15	Paradis et al (2013)

Bioéthanol / biobutanol: choix des membranes de pervaporation



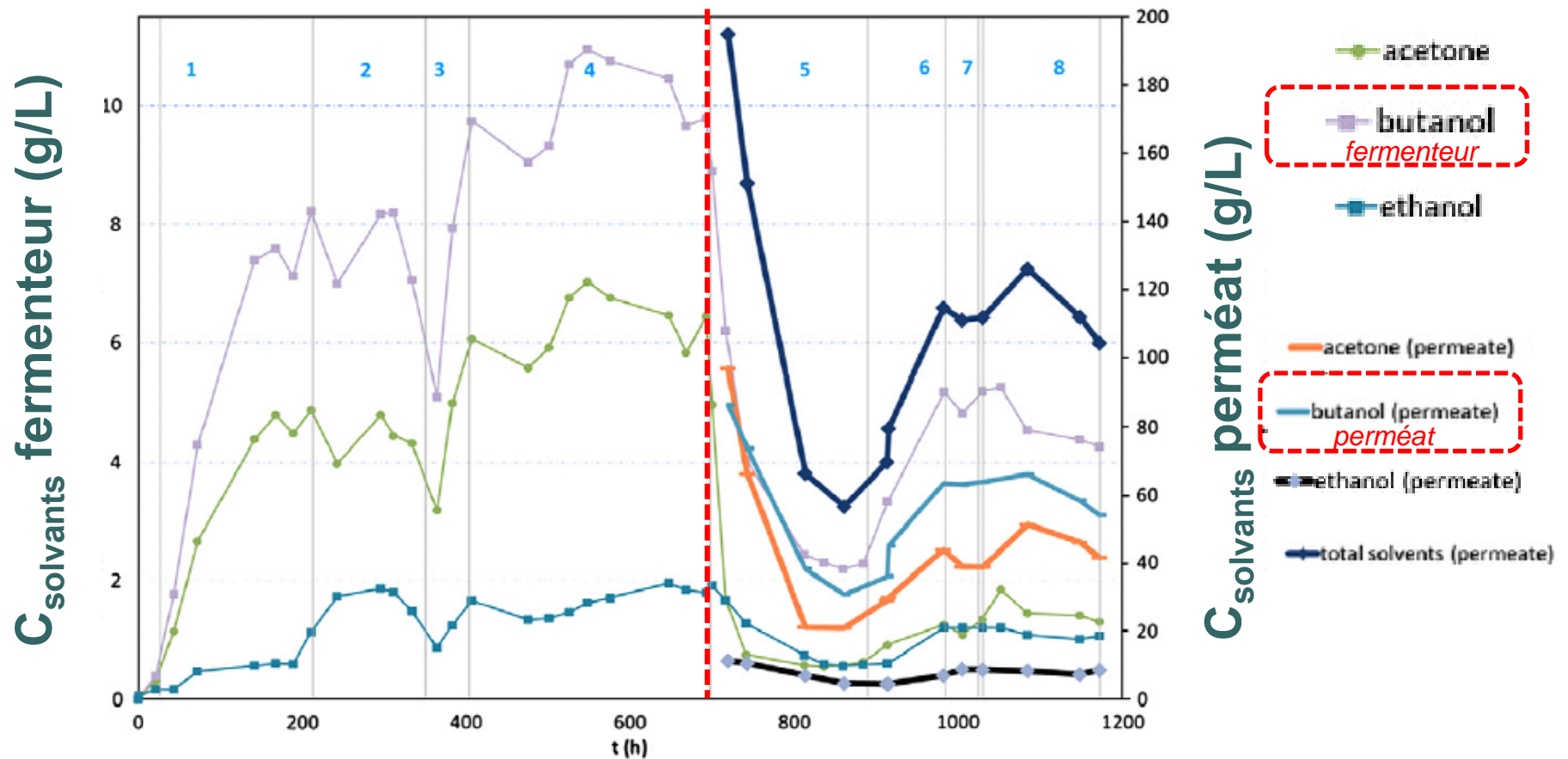
L'AUTRE performance : durée de vie en conditions réelles



Extraction *in situ* d'éthanol par pervaporation (PDMS, Pervatech)

Effects of yeast-originating polymeric compounds on ethanol pervaporation (Gaykawad et al, 2012)

Bioéthanol / biobutanol: choix des membranes de pervaporation



Extraction *in situ* de butanol par pervaporation (PDMS, Pervatech) (Van Hecke et al, 2012)

Integrated bioprocess for long-term continuous cultivation of *Clostridium acetobutylicum* coupled to pervaporation with PDMS composite membranes

Wouter Van Hecke*, Pieter Vandezande, Stan Claes, Silvia Vangeel, Herman Beckers, Ludo Diels, Heleen De Wever

Flemish Institute for Technological Research (VITO), Business Unit Separation and Conversion Technology, Mol, Belgium

- Fermentation continue (**long terme**) possible grâce au couplage avec la pervaporation
- Perméat concentré en butanol (60 g/L)



Déshydratation de bioéthanol par
pervaporation et perméation de
vapeur

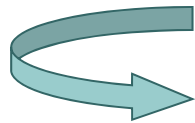
Règlementation liée au bioéthanol carburant

NF EN 15376, Mars 2008 concernant l'éthanol comme base de mélange à l'essence

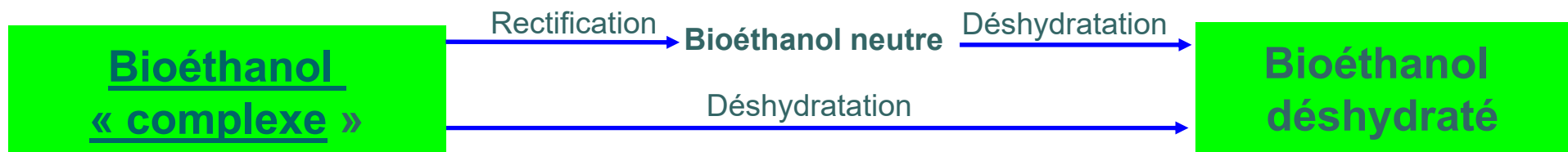
Propriété	Unités	Limites		Méthode d'essai ^{a)}
		Minimum	Maximum	
Teneur en éthanol + alcools supérieurs saturés	% (m/m)	98,7		CE/2870/2000 — Méthode I, Annexe II, Méthode B ^{b)}
Teneur en mono-alcools supérieurs saturés (C3-C5)	% (m/m)		2,0	CE/2870/2000 — Méthode III ^{b)}
Teneur en méthanol	% (m/m)		1,0	CE/2870/2000 — Méthode III ^{b)}
Teneur en eau	% (m/m)		0,300	EN 15489 ^{c)}
Teneur en chlorures minéraux	mg/l		20,0	EN 15484 ou EN 15492 ^{d)}
Teneur en cuivre	mg/kg		0,100	EN 15488
Acidité totale (exprimée en teneur en acide acétique)	% (m/m)		0,007	EN 15491
Apparence		Clair et limpide		Inspection visuelle ^{b)}
Teneur en phosphore	mg/l		0,50	EN 15487
Teneur en produits non volatils	mg/100ml		10	CE/2870/2000 — Méthode II ^{e)}
Teneur en soufre	mg/kg		10,0	EN 15485 ou EN 15486 ^{f)}

●●● Choix des membranes de déshydratation

Eau + éthanol = azéotrope pour une composition de 95 % m/m en éthanol.
La séparation des deux composés est impossible par une distillation classique.



Procédés de séparation dédiés à la déshydratation du bioéthanol
perméation de vapeur / pervaporation



Effets des impuretés organiques sur les performances membranaires?

Choix des membranes de déshydratation

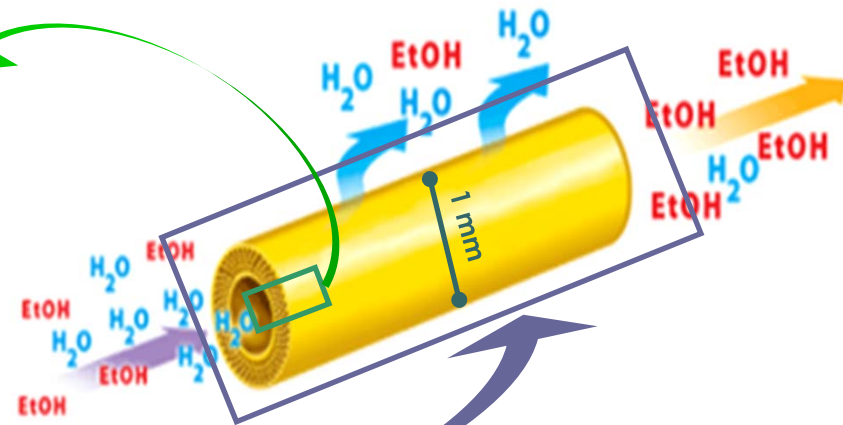
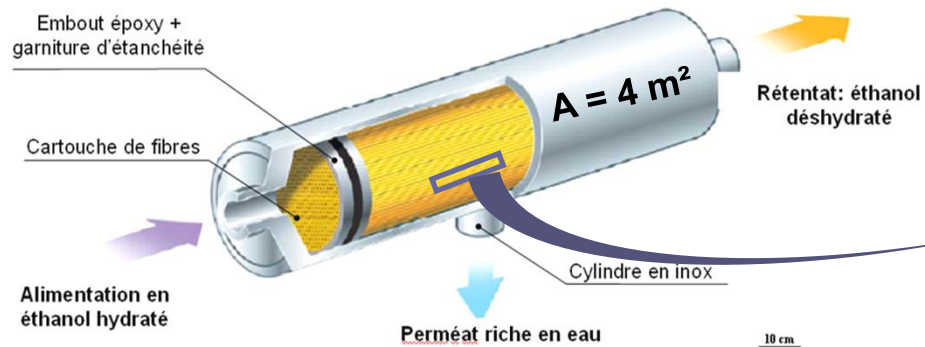
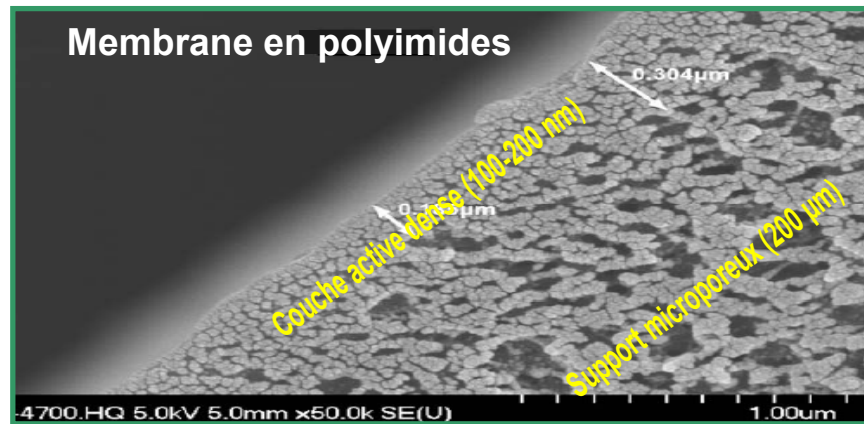
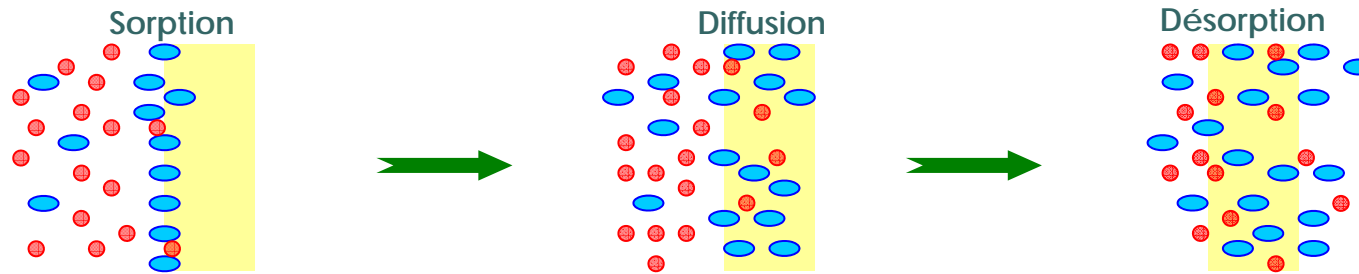
Membranes hydrophiles de perméation de vapeur / pervaporation

	Membrane	Support	Application	%m/m H ₂ O	T (°K)	J (kg/m ² h)	α
Zéolithes	NaA	α -Al ₂ O ₃ tub.	PV	10	343	0.8-1.00	8500
	NaA	α -Al ₂ O ₃ tub.	VP	10	384	1.69	10000
	NaA	α -Al ₂ O ₃ tub.	Pervaporation	5	318	0.23	8300
	Silice	Silice	Pervaporation	3	333	0.37	70
	NaY	Céramique	pervaporation	10	323	0.21	1200
Polyimides	Kapton-H	-	VP/PV	10	378	-	1400/850
	PMDA-ODA	-	VP/PV	10	378	-	530/230
	BPDA-ODA/DABA	-	VP/PV	10	368	-	3000/2100
	BPDA-DDBT	-	VP/PV	10	368	-	510/610
Polymériques	Polyaniline	-	PV	50	353	0.0013	10000
	Cellulose	-		5	298	6.2	5.1
Hybrides	Polyimide	Céramique	PV	5	383	4	1881
	PVA	11% zéolithes KA	PV	20	323	0.235	15.5

(Wee et al, 2008) (Okamoto et al, 1992) (Kondo et Kita, 2010)(Chapman et al, 2008)

Effets des impuretés organiques sur les performances membranaires?

Perméation de vapeur: membrane étudiée





Perméation de vapeur: membrane étudiée

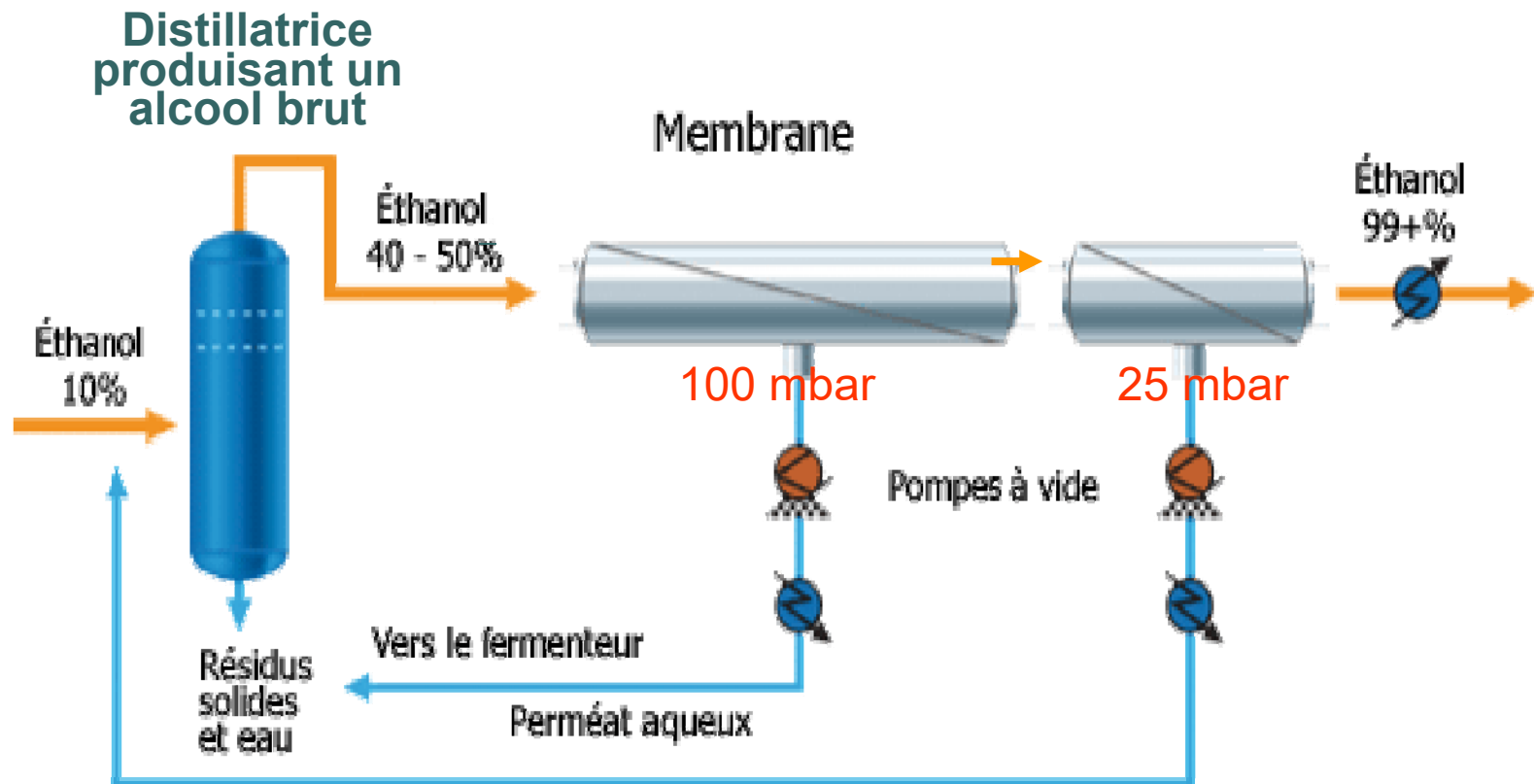
Membranes Sifteck® de perméation de vapeur



Modules industriels de perméation de vapeur (Sifteck®)

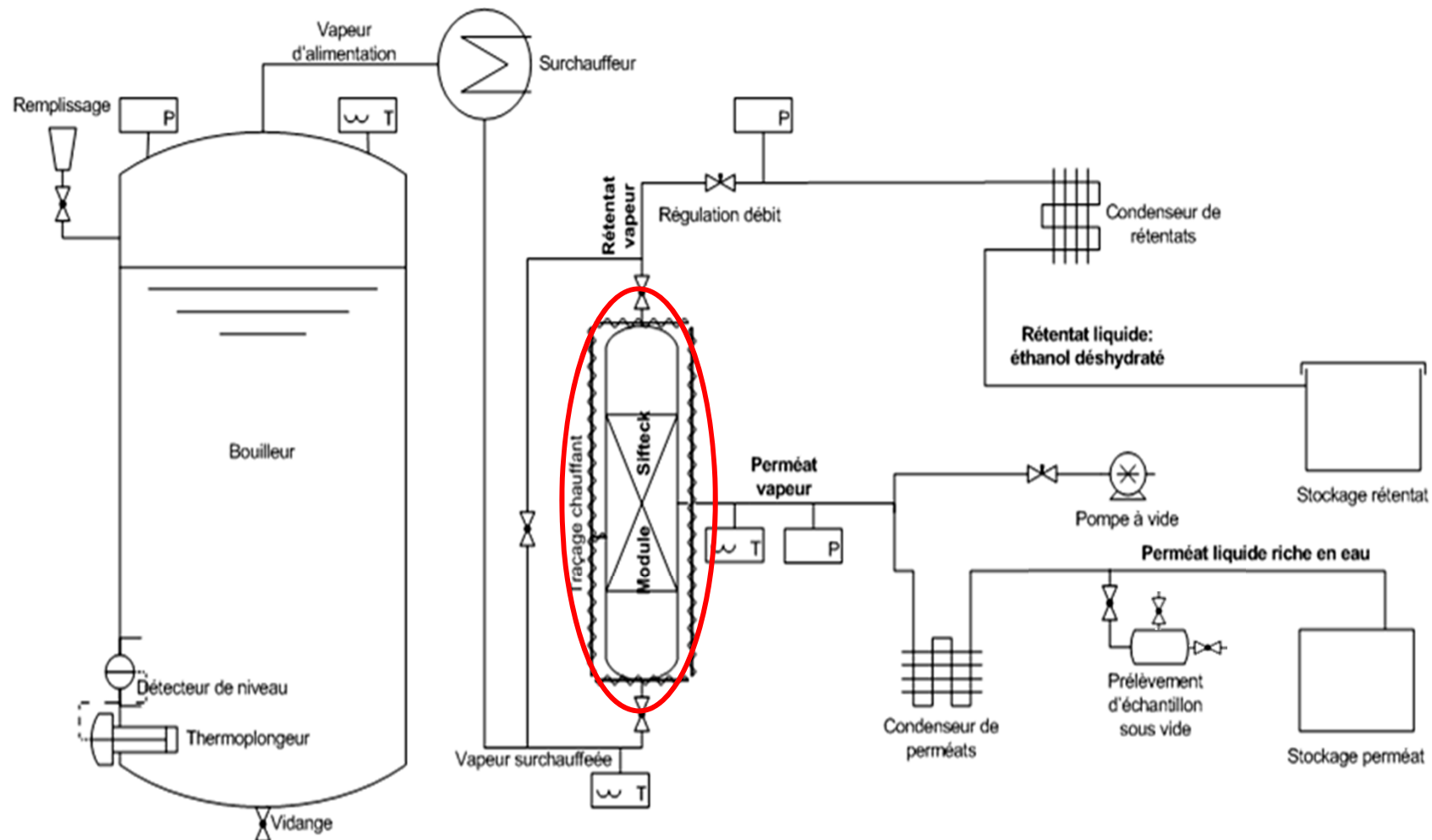
●●● Perméation de vapeur: membrane étudiée

Membranes Sifteck[®] de perméation de vapeur



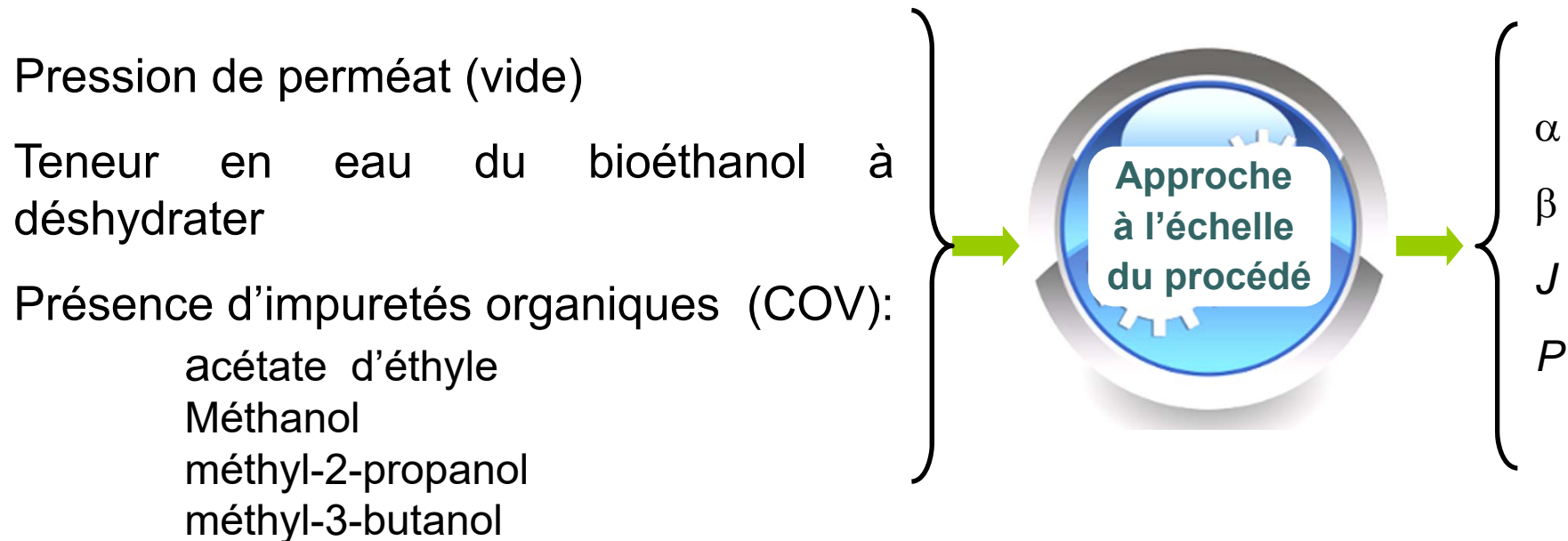
Perméation de vapeur en remplacement des tamis moléculaires

Perméation de vapeur: PID, pilote GMPA



Déshydratation de Bioéthanol vinique (projet MIDIPER, ADEME, 2009-2011)

Perméation de vapeur: démarche expérimentale

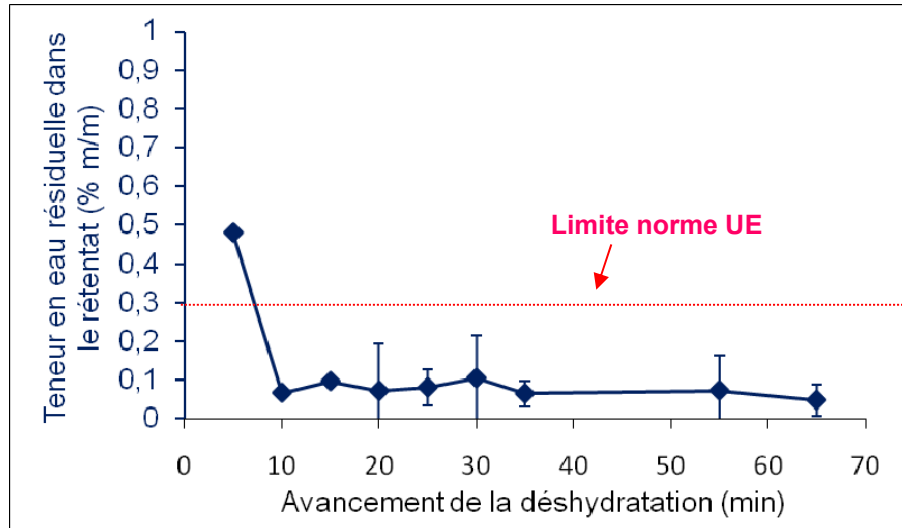


Techniques d'analyse : densimétrie (TAV)
Karl Fischer (teneur en eau)
HPLC (éthanol)
Chromatographie en phase gazeuse (COV)

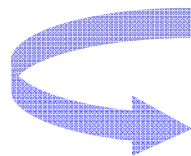
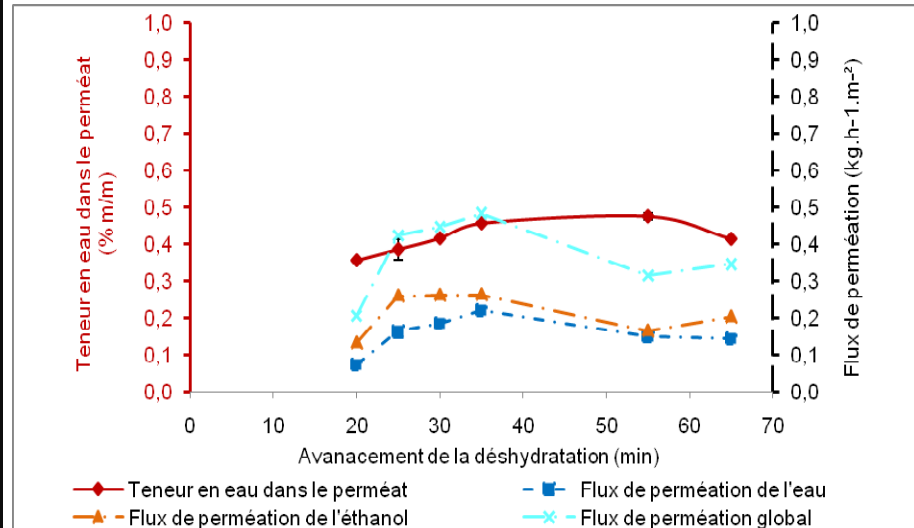
Perméation de vapeur: résultats

Bioéthanol neutre, 94% m/m
Débit d'alimentation=12 kg/h, P=22 mbar

Rétentat

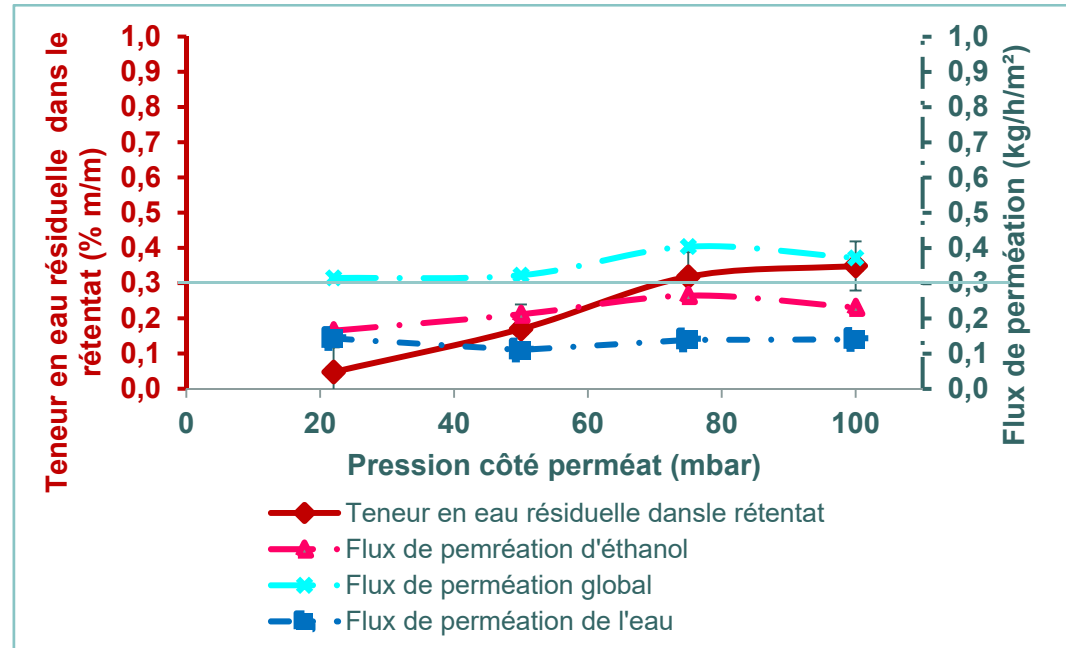


Perméat



Durée du régime transitoire ~ 40 min

Perméation de vapeur: résultats



Ethanol neutre, 94% m/m
Débit d'alimentation=12 kg/h

Pression > 60 mbar : bioéthanol **non conforme**
Flux de perméation d'eau ~ constant
Flux de perméation d'éthanol augmente

Pression	$\alpha_{\text{eau / éthanol}}$	P_{eau} (kg/m ² .s.Pa)	$P_{\text{éthanol}}$ (kg/m ² .s.Pa)
25 mbar	16	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$
100 mbar	10,8	$2,7 \cdot 10^{-9}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$



Modification de la structure de la membrane

Perméation de vapeur: résultats

COV (<i>i</i>)	PM (g.mol ⁻¹)	Hydrophobicité (Log P à 25°C)	α_i / éthanol
Acétate d'éthyle	88,1	0,86	0,71
Méthanol	32,04	-0,63	5,11
Méthyl-2-Propanol-1	74,12	0,77	0,46
Méthyl-3-Butanol-1	88,15	1,26	1,11

	Sans COV	Avec COV
$\alpha_{\text{eau / éthanol}}$ à 25 mbar 14% m/m d'eau en alimentation	16	10,9
P (kg/m ² .s.Pa)	1,9 10 ⁻⁹	7,7 10 ⁻¹⁰
P (kg/m ² .s.Pa)	7,7810 ⁻¹¹	7,2 10 ⁻¹¹

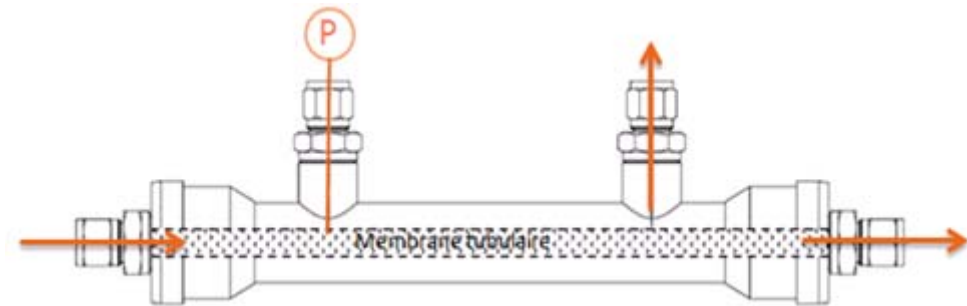


Effet de compétition moléculaire entre eau et méthanol

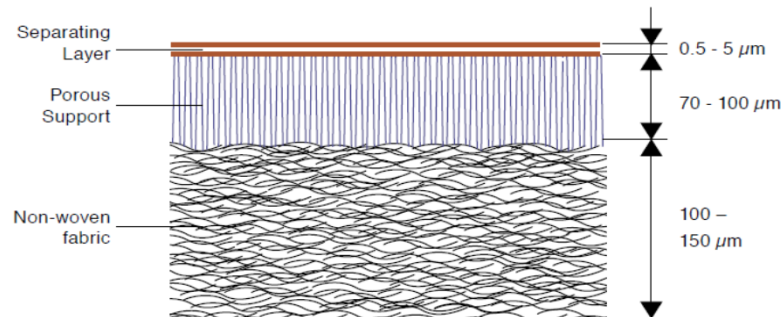
Etude comparative de membranes de pervaporation

Membranes étudiées:

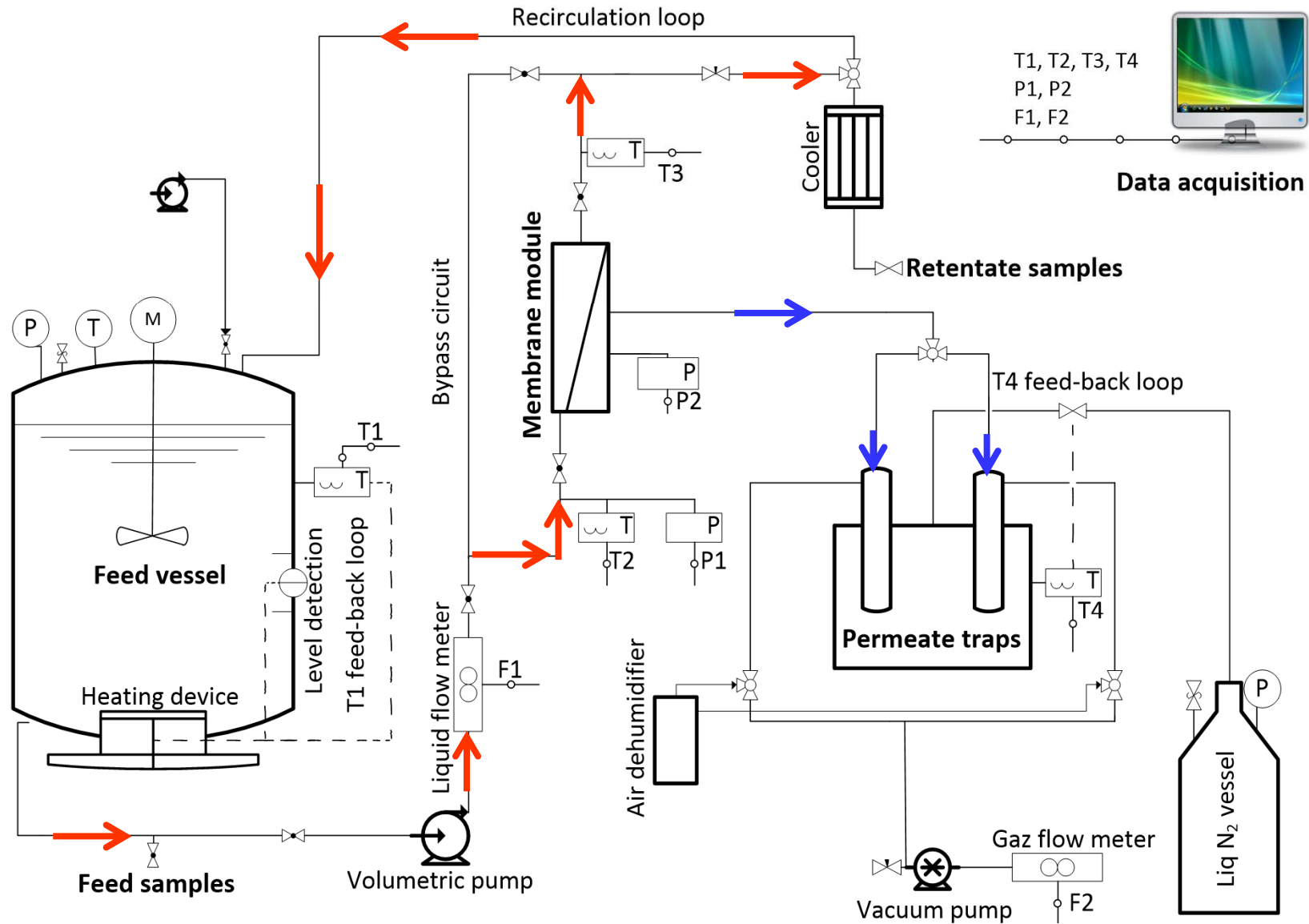
- Me-Si (optimized Me-Si, Pervatech)
 - Hyb-Si (BTESM precursor, ECN-Pervatech)
- Module tubulaire, 50 cm²



- Organique (PVA, Pervap 4100, Sulzer ChemTech): plane, 170 cm²



Pervaporation: PID, pilote GMPA



Pervaporation: démarche expérimentale

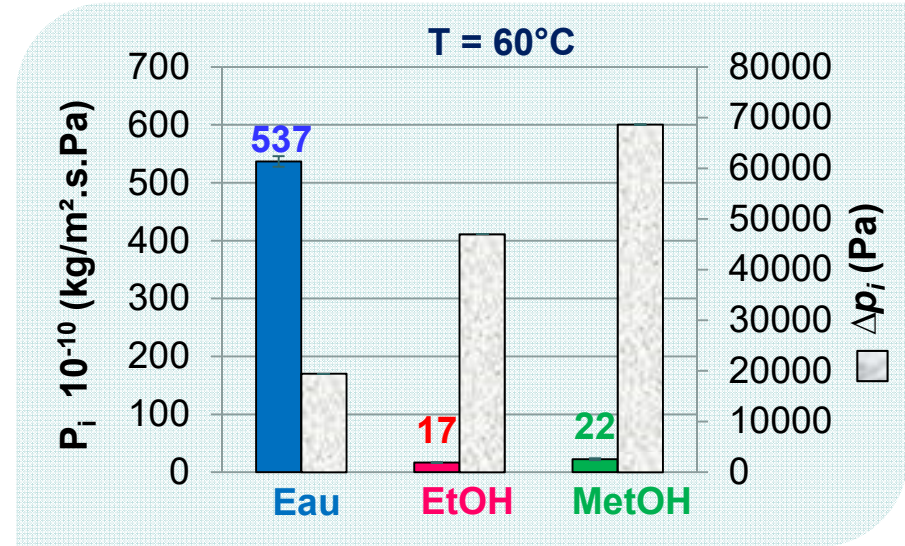
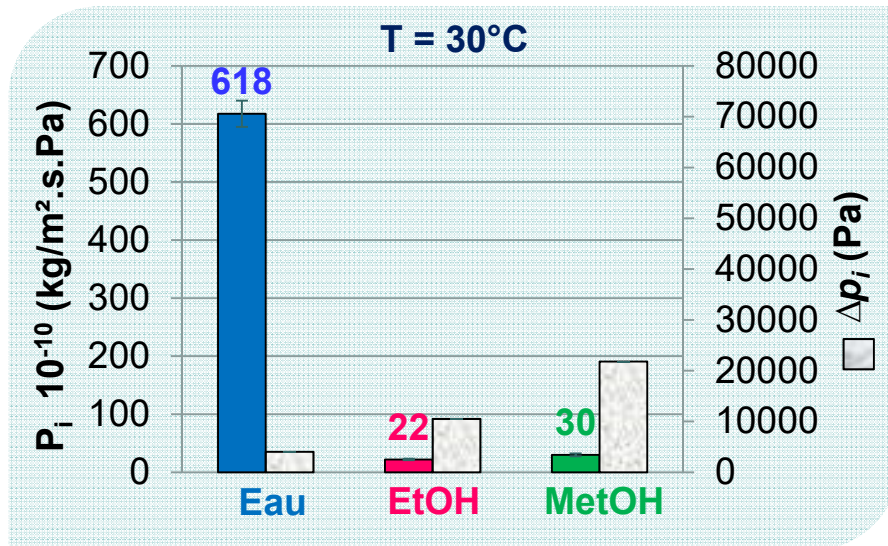
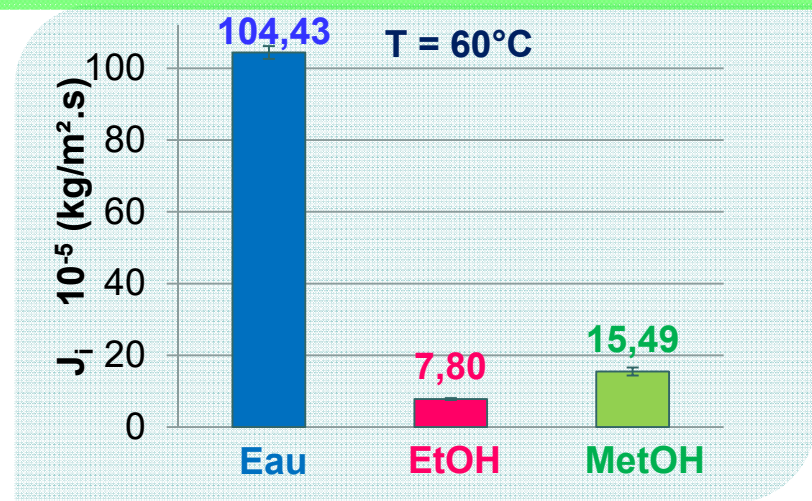
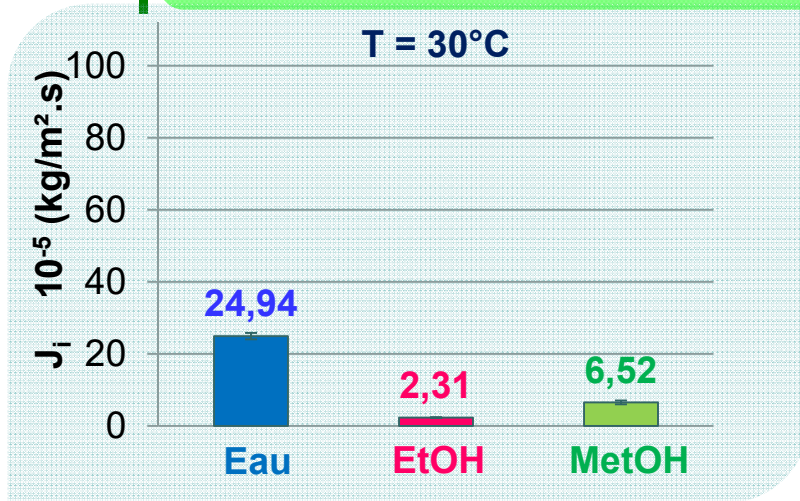
- Feed : éthanol, eau, méthanol,
composés purs, en mélange binaire et ternaire
→ bioéthanol complexe (COVs: MetOH + alcools supérieurs)
- Conditions hydrodynamiques: $Re \sim 4800$
- Température: 30 or 60°C
- Pression: 300 Pa

$$\text{flux: } J_i = \frac{D_i S_i}{z} (p_{i,f} - p_{i,p}) = P_i (p_{i,f} - p_{i,p})$$

Permeance Δp_i

$$\text{Selectivité: } \alpha_{\text{water/ethanol}} = \frac{W_{w,p}/W_{w,f}}{W_{e,p}/W_{e,f}}$$

Membrane Me-Si: composés purs

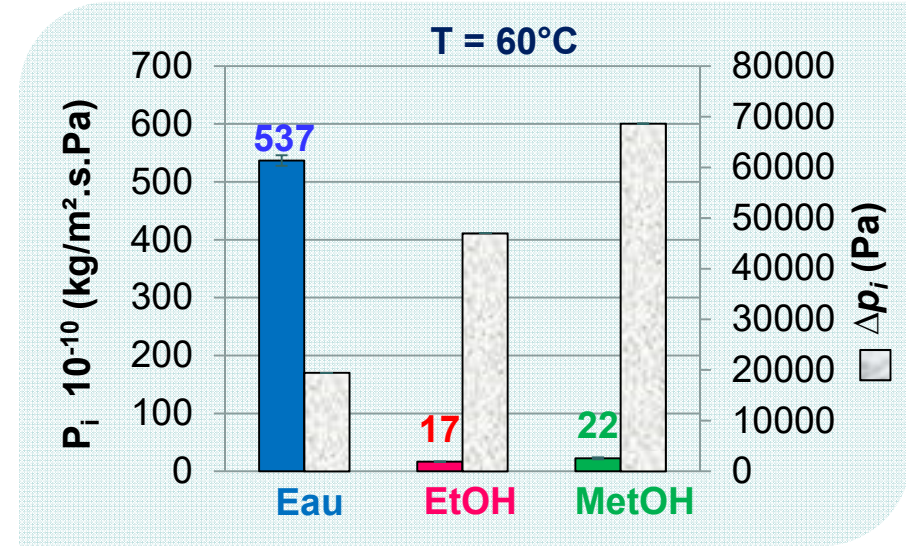
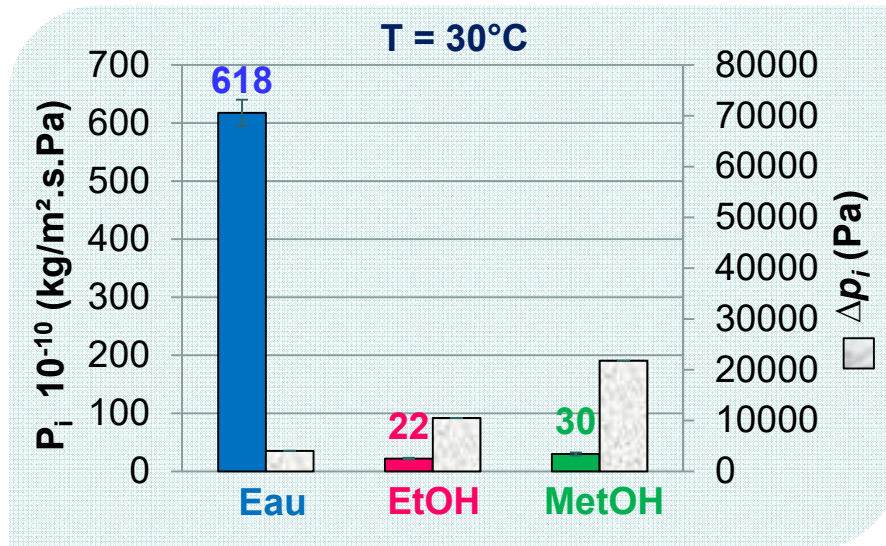


↗ T: Δp_i ↗


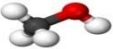
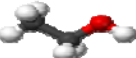
P_i ↘ (adsorption exothermique)

J_i ↗ avec T

Membrane Me-Si: composés purs

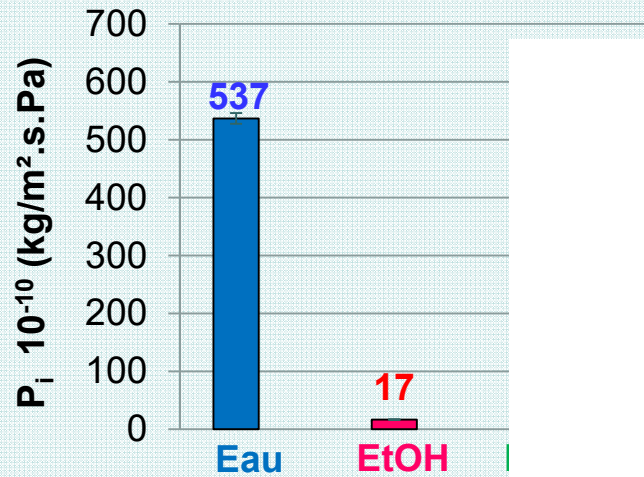


$$P_{\text{Eau}} \gg \gg P_{\text{MetOH}} > P_{\text{EtOH}}$$

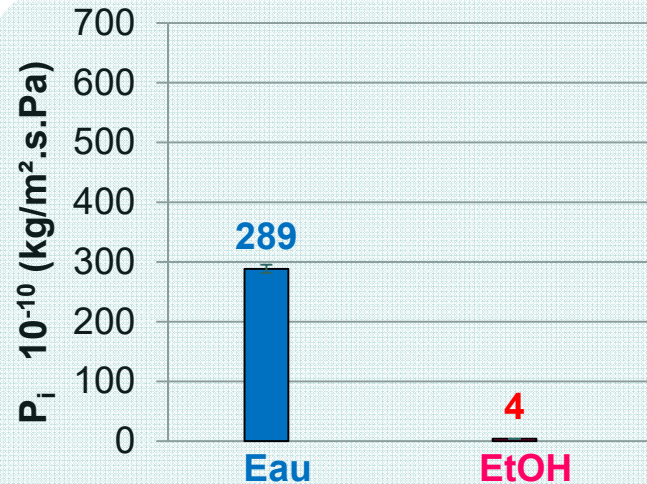
		Kinetic \varnothing (nm) Bettens et al (2005)	Hydrophobicity (Log P O/W at 25 C)
Eau		0.30	--
MetOH		0.38	- 0.63
EtOH		0.43	- 0.14

Membrane Me-Si: milieu binaire EtOH (94% w/w) + Eau(6%)

T = 60°C



Composés purs



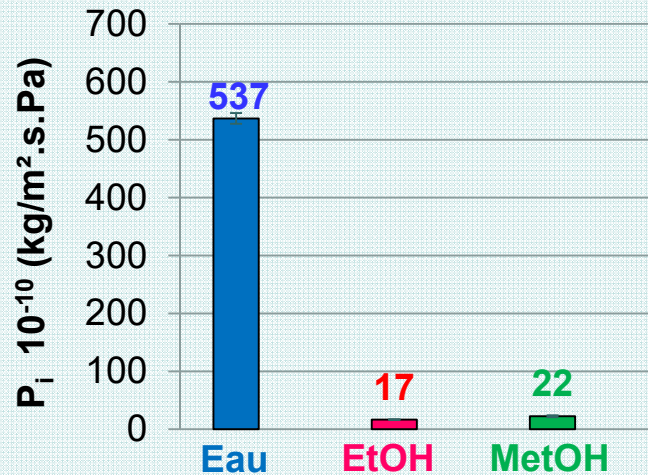
Milieu binaire

- Permeance diminue en milieu binaire vs. composés purs
- Interactions (liaisons H-O-H) dans le milieu d'alimentation
- Compétition entre composés

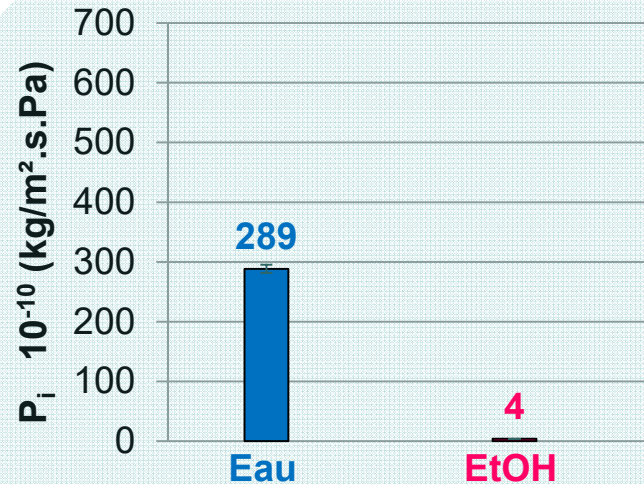
Membrane Me-Si: milieu ternaire

T = 60°C

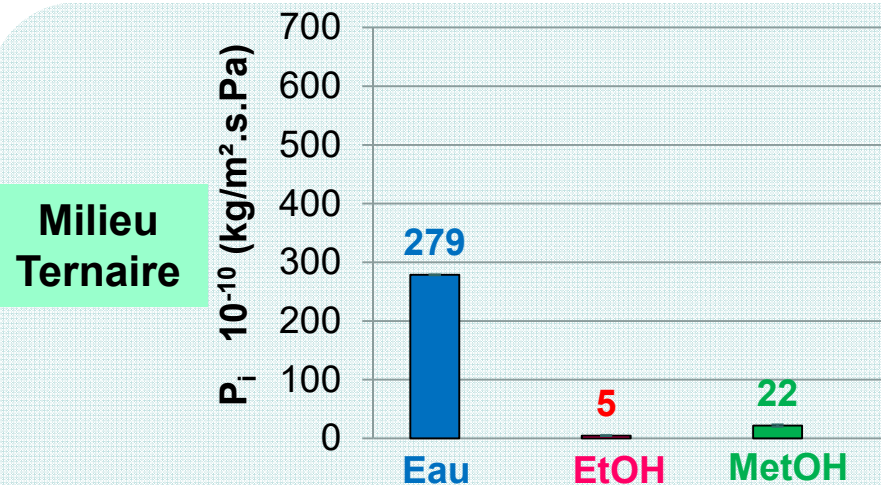
EtOH (92% w/w) + Eau(6%) + MetOH (2%)



Composés purs



Milieu binaire



Milieu Ternaire

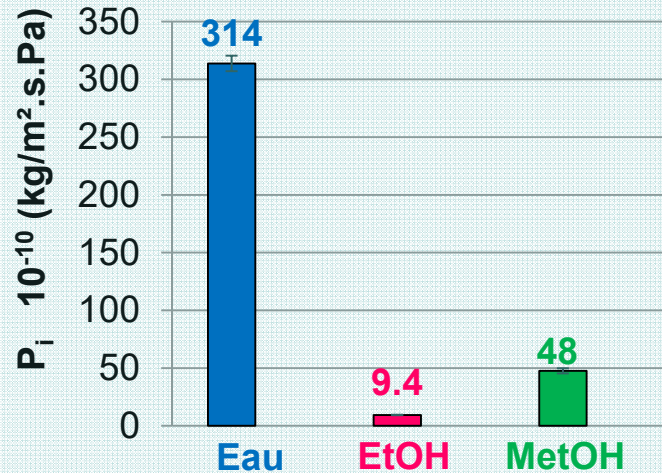
En présence de MetOH:

- P_{Eau} ↓
- P_{EtOH} const.

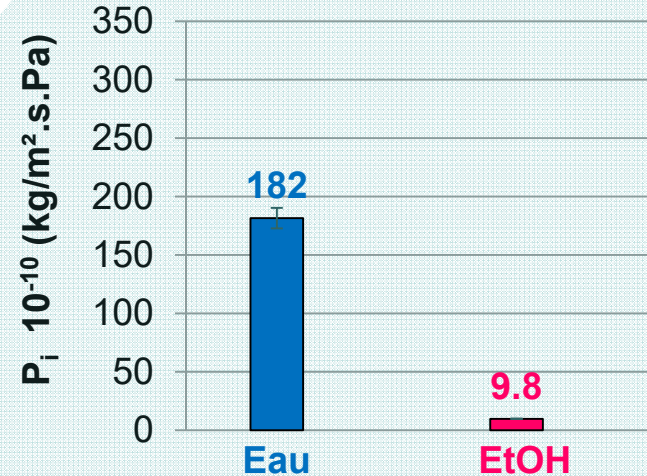
P_{MetOH} non affectée en présence d'Eau + EtOH

Membrane Hyb-Si: composés purs vs. milieux binaire & ternaire

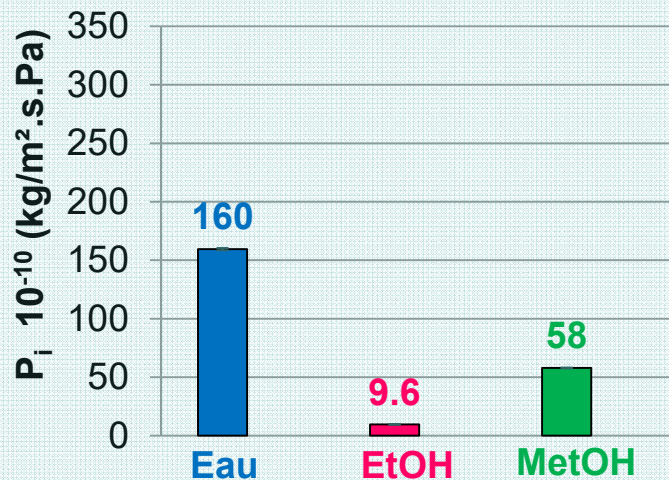
T = 60°C



Composés purs



Mélange binaire



Mélange ternaire

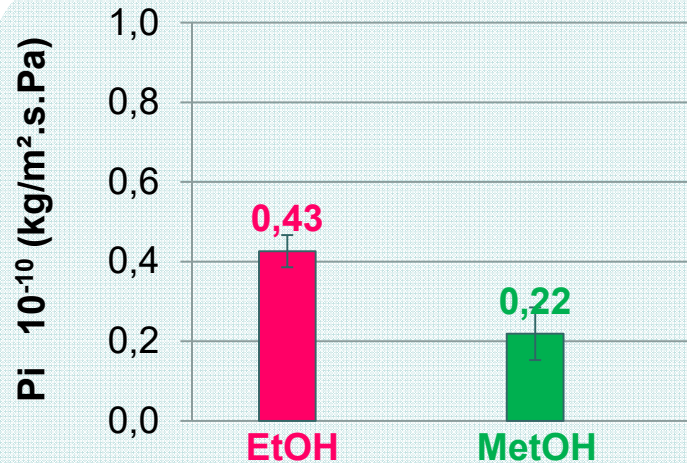
• P_{Eau} ↘ en présence d'EtOH puis de MetOH

• P_{EtOH} non affectée en présence d'Eau et MetOH

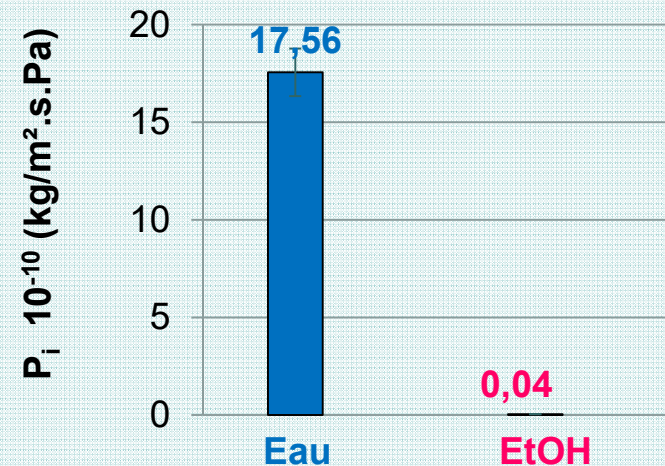
• P_{MetOH} ↗ en présence d'Eau + EtOH

Membrane PVA: composés purs vs. milieux binaire & ternaire

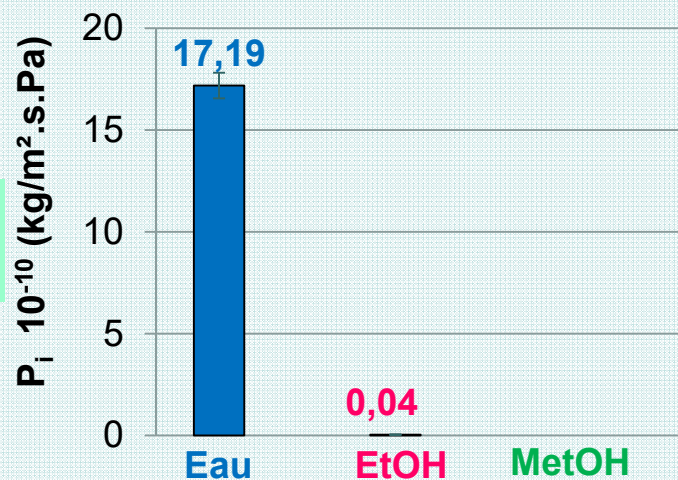
T = 60°C



Composés purs



Mélange binaire



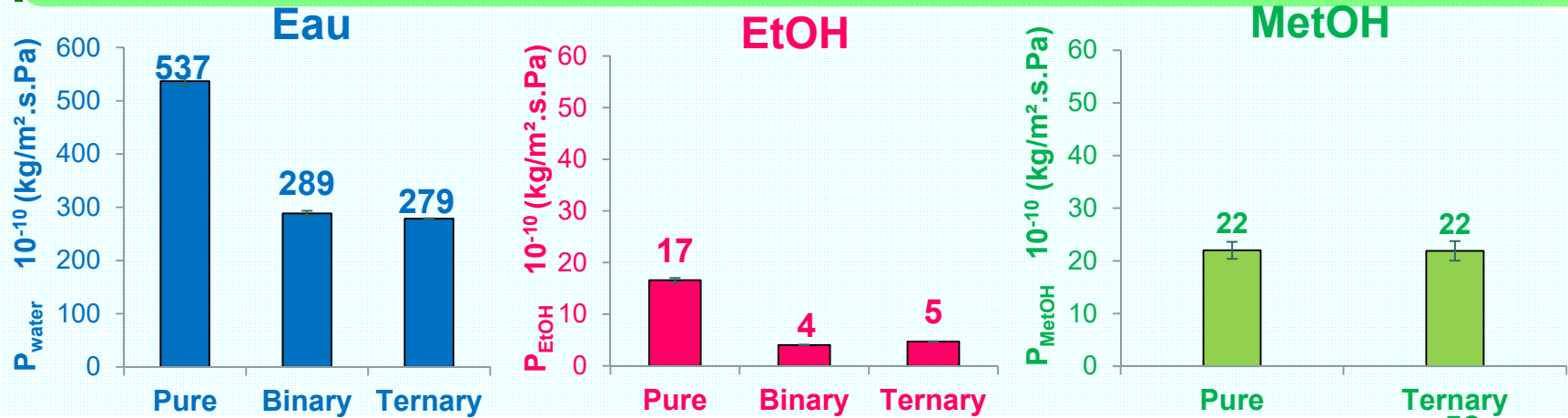
Mélange ternaire

- P_{EtOH} et P_{MetOH} : faibles en raison de leur faible sorption
- $P_{EtOH} \searrow$ en présence d'Eau
- MetOH non détecté dans le perméat du milieu ternaire (2% et 6%)

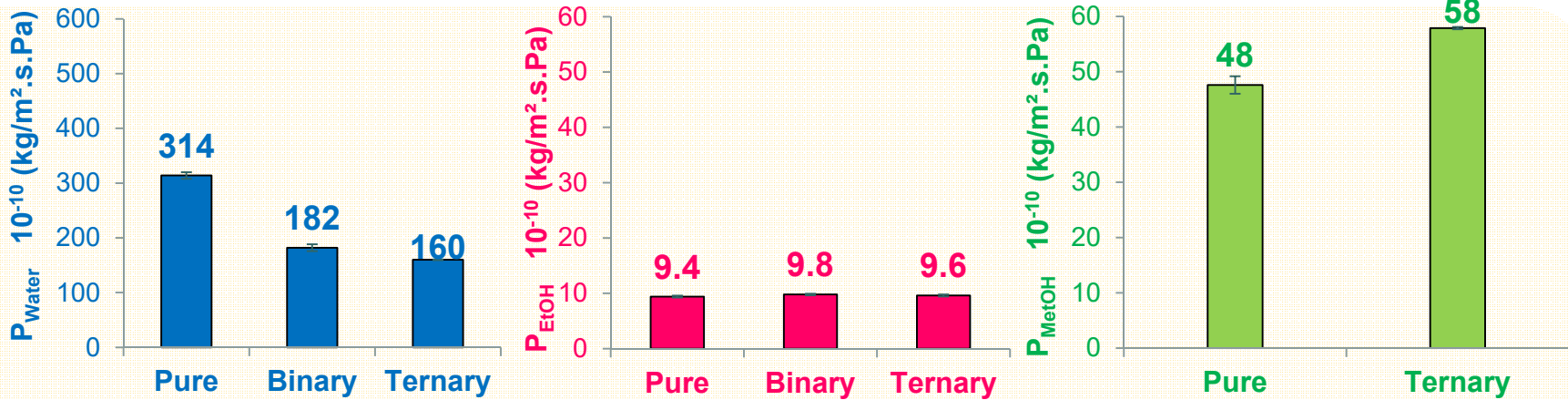
Comparaison des perméances

T = 60°C

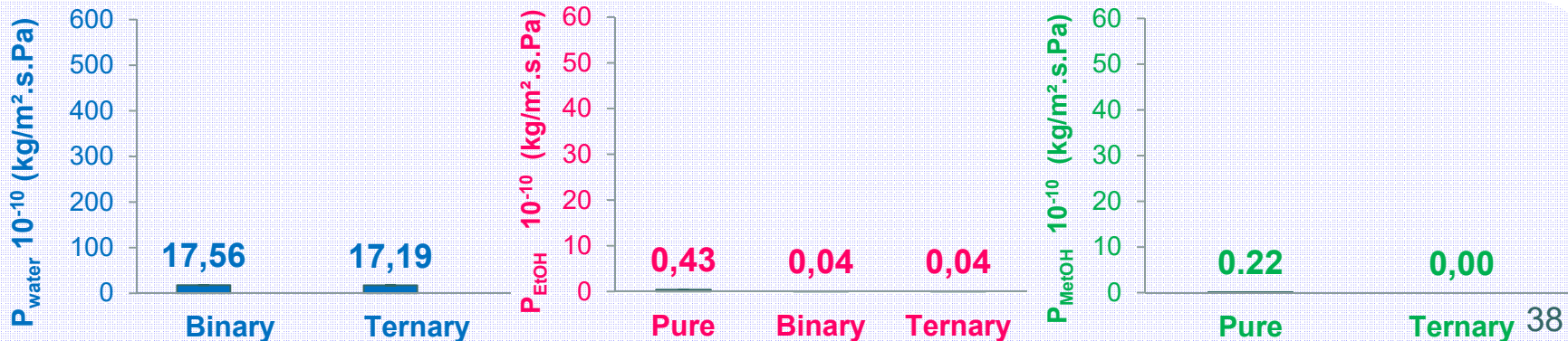
Me-Si



Hyb-Si



PVA



Performances en milieu réel (flegmes de marc de raisin): cas de la membrane Hyb-Si

T = 60°C

VOC	[g/L]	MW (g.mol ⁻¹)	Hydrophobicity (25°C)
Methanol	20	32.04	-0,63
Propanol	0.4	60.09	0,35
Methyl-2-Propanol-1	0.4	74,12	0,77
Methyl-3-Butanol-1	0.4	88,15	1,26

Milieu binaire

$\alpha = 37$

PSI (10⁻⁵ kg/m².s) = 504

Milieu ternaire

$\alpha = 35$

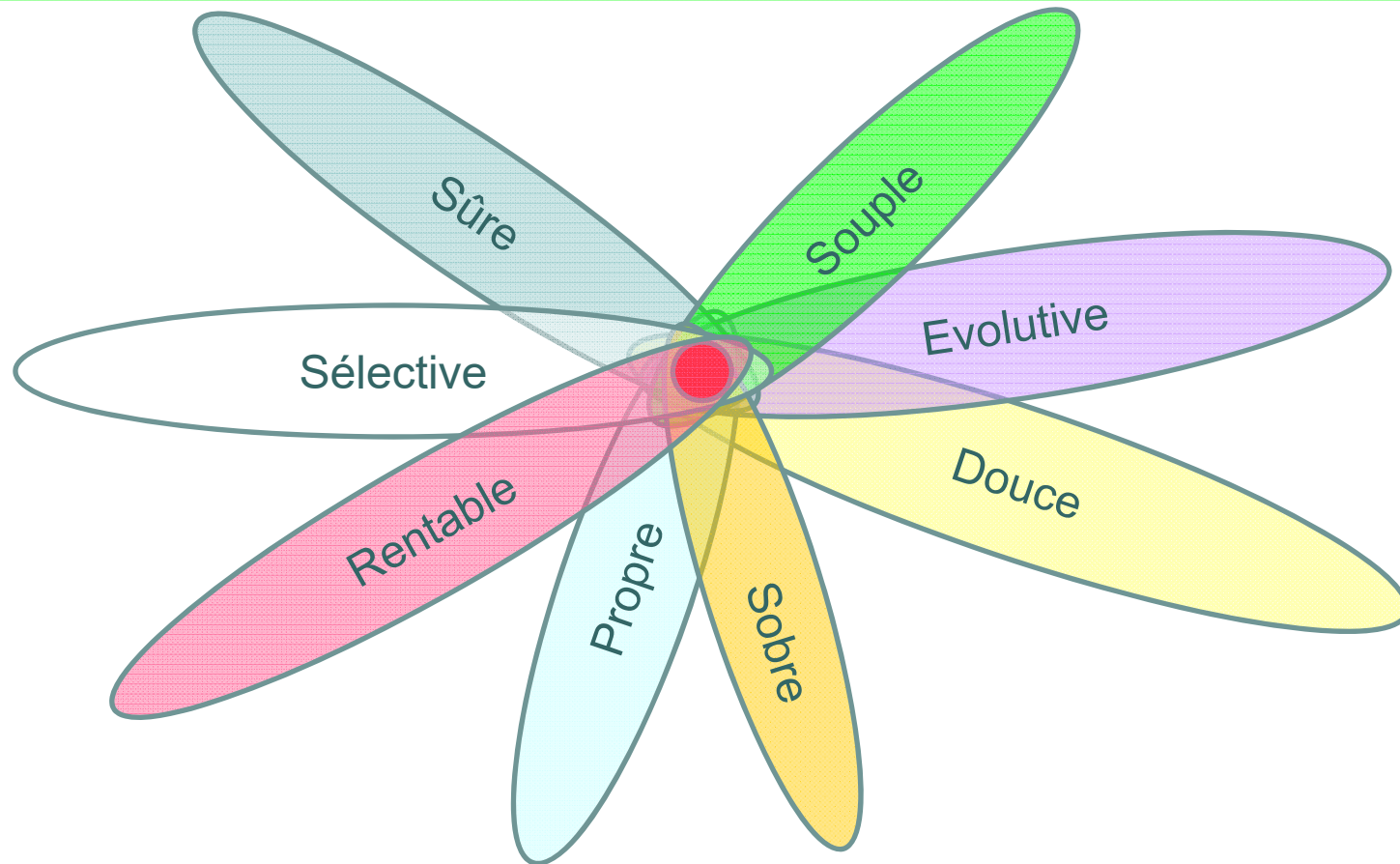
PSI (10⁻⁵ kg/m².s) = 472

Milieu réel (flegmes de marc de raisin)

$\alpha = 45$

PSI (10⁻⁵ kg/m².s) = 1042

Conclusion ● Défis de la pervaporation



- PV: procédé dont le potentiel reste sous exploité de nos jours, malgré ses nombreux avantages
- Efforts lancés dans le domaine des matériaux membranaires → confortent le regain d'intérêt pour la PV
- Mais écart important entre le développement à l'échelle laboratoire et l'utilisation industrielle