



HAL
open science

TRAITEMENT D'AIR CHARGE EN COV HYDROPHOBES PAR UN PROCEDE HYBRIDE : ABSORPTION – PERVAPORATION

Frederic Heymes

► **To cite this version:**

Frederic Heymes. TRAITEMENT D'AIR CHARGE EN COV HYDROPHOBES PAR UN PROCEDE HYBRIDE : ABSORPTION – PERVAPORATION. Génie des procédés. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2005. Français. NNT : . tel-00246329

HAL Id: tel-00246329

<https://theses.hal.science/tel-00246329>

Submitted on 7 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER II

Discipline : **Génie des Procédés**

Formation doctorale : **Génie des Procédés**

Ecole Doctorale : **Sciences des Procédés Biologiques et Industriels**

par

Frédéric HEYMES

Ingénieur ENSIC

TRAITEMENT D'AIR CHARGE EN COV HYDROPHOBES
PAR UN PROCEDE HYBRIDE :
ABSORPTION – PERVAPORATION

*Soutenue publiquement le 31 janvier 2005 devant la commission d'examen
constituée de MM. (par ordre alphabétique) :*

A. GRASMICK	Professeur, Président
Université Montpellier II	
A. LAPLANCHE	Professeur, Rapporteur
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes	
D. ROIZARD	Professeur, Rapporteur
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques	
J.-L. FANLO	Professeur, Directeur de Thèse
Ecole Nationale Supérieure des Mines d'Alès	
P. MANNO DEMOUSTIER	Docteur Ingénieur,
P. MOULIN	Maître de Conférences,
Ecole Généraliste d'Ingénieurs de Marseille	

Invités :

P. GEIGER
Europe Environnement

F. VACHERON
Europe Environnement

AVANT PROPOS

Ce travail de thèse a été réalisé dans sa plus grande partie au Laboratoire du Génie de l'Environnement Industriel (LGEI) de l'Ecole des Mines d'Alès sous la direction du Professeur Jean-Louis FANLO. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé en me laissant la liberté d'explorer ce sujet de recherche, pour les discussions intéressantes que nous avons eues et pour son soutien dans mes projets professionnels ou personnels.

Ce travail a également été réalisé au Laboratoire d'Etudes des Procédés Propres en Environnement (LPPE) de Marseille. Je remercie chaleureusement Françoise et Gérard CHARBIT de m'avoir accueilli dans leur laboratoire. Que leur gentillesse et leurs conseils trouvent ici le témoignage de ma sympathie.

Ce travail s'est inscrit dans le cadre d'un partenariat pour le financement et je tiens à remercier Monsieur Jean-Claude REBISCHUNG, PDG de la société EUROPE ENVIRONNEMENT, pour m'avoir fait confiance et permis de travailler sur ce sujet de recherche. Je remercie de la même manière l'ADEME pour son soutien financier. Je remercie Messieurs GEIGER et VACHERON pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail de recherche et pour s'être déplacés pour la soutenance de ma thèse.

Je remercie les Professeurs Alain LAPLANCHE et Denis ROIZARD pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce travail et d'avoir accepté de juger ma prose scientifique durant les fêtes de fin d'année. Merci également au Professeur Alain GRASMICK pour l'intérêt qu'il a témoigné à ce travail en acceptant de participer au jury de thèse.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Peggy MANNO DEMOUSTIER et Philippe MOULIN, les Toulousains qui m'ont accompagné pendant ce travail de longue haleine. Leur dynamisme et leurs encouragements indéfectibles m'ont soutenu dans les moments les plus difficiles de ce travail, merci pour votre aide et votre bonne humeur.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont rendu ce travail agréable depuis que je suis au LGEI. Je pense aux permanents (Sylvie, Roro, Alexis, Valy, Mumu, Gilles, Joëlle et d'autres), aux anciens thésards (François, Aitor, Ludo, Olivier, Cathou, Philippe, Eko), aux nouveaux thésards (Sandrine et Sandrine, Tay, Francisco, Carole, Stéphane, Emma, Romain, Daas, Pierre-Alain, Charlotte) et aux autres personnes que je n'oublierais pas (Monica, Sinead, Delphine, Mohammed, Cristina, Eve et Anaïs). Enfin, une pensée spéciale pour Mélanie, qui bien que n'étant pas présente au laboratoire m'a soutenue durant toute la préparation de ce doctorat. J'espère ne pas avoir oublié trop de personnes.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------	----------

PARTIE I : PROBLEMATIQUE GENERALE

Introduction	7
1. Synthèse bibliographique	8
1.1. Les composés organiques volatils (COV)	8
1.1.1. Définition des COV	8
1.1.2. Impact des COV	8
1.1.2.1. <i>Les effets directs</i>	9
1.1.2.2. <i>Les effets indirects</i>	9
1.1.3. Sources d'émission des COV	10
1.1.4. Législation concernant les émissions de COV	12
1.2. Le traitement des effluents gazeux chargés en COV	13
1.2.1. Les traitements destructifs	13
1.2.1.1. <i>Les traitements thermiques</i>	13
1.2.1.2. <i>Les systèmes biologiques</i>	14
1.2.2. Les systèmes récupératifs	15
1.2.2.1. <i>La condensation</i>	15
1.2.2.2. <i>L'absorption</i>	15
1.2.2.3. <i>L'adsorption</i>	15
1.2.2.4. <i>La perméation gazeuse</i>	15
1.2.3. Critères de choix d'un procédé	17
1.2.4. Conclusion	18
2. Synthèse bibliographique	21
2.1. L'absorption	21
2.1.1. Equilibres liquide - vapeur	21
2.1.2. Modélisation cinétique du transfert de matière gaz - liquide	24
2.1.3. Le modèle du double film	24
2.1.4. Expression du transfert de matière global	26
2.1.5. Types de contacteurs	27
2.1.6. Types de garnissages	28
2.1.7. Effet de paroi	30
2.2. Revue bibliographique des solvants expérimentés en lavage de gaz	31
2.3. La régénération des absorbants usagés	32
2.3.1. Régénération par distillation	33
2.3.2. Régénération par stripping	34
2.3.3. Régénération par séparation chimique	34

2.3.4. Régénération par séparation membranaire	35
2.3.5. Procédés de régénération complexes	36
2.4. Les procédés de régénération membranaires	36
2.5. La pervaporation	38
2.5.1. Intérêts de la pervaporation	38
2.5.2. Membranes de pervaporation	38
2.5.3. Structure des membranes de pervaporation	40
2.5.4. Modules de pervaporation	40
2. Position de l'étude et conclusion	42
3.1. Choix du composé modèle	42
3.2. Axes de recherche adoptés	43
3.2.1. Choix du liquide de lavage	43
3.2.2. Caractérisation du lavage en colonne garnie	44
3.2.3. Régénération par pervaporation	44
2.5.4. Couplage du procédé	44
Bibliographie relative au chapitre I	45

PARTIE II : CHOIX DE L'ABSORBANT

Introduction	49
1. Objectifs	51
1.1. Critères de choix de l'absorbant	51
1.1.1. Transfert de matière en absorption	51
1.1.2. Transfert de matière en pervaporation	51
1.1.3. Critères techniques	52
1.1.4. Autres critères de sécurité et économiques	52
1.2. Démarche suivie	52
1.3. Liste et description des molécules potentiellement intéressantes	54
1.3.1. Les polyéthylènes glycols	55
1.3.2. Les phtalates	57
1.3.3. Le di(2éthylhexyl) adipate	60
1.3.4. L'huile de silicone	61
1.3.5. Conclusion	62
1.4. Rappels bibliographiques	62
1.4.1. Pression de vapeur saturante	62
1.4.2. Viscosité	63
1.4.3. Coefficients de diffusion	63
2. Matériels et méthodes	64

2.1. Equilibre de partage et constantes de transfert de matière	64
2.1.1. Schéma et description du montage	64
2.1.1.1. Génération du gaz	64
2.1.1.2. Dispositif de bullage	65
2.1.1.3. Mesure de la concentration en toluène	65
2.1.2. Paramètres opératoires	66
2.1.3. Protocole expérimental	66
2.1.4. Exploitation des résultats	66
2.2. Viscosité	67
3. Résultats et discussion	68
3.1. Equilibres de partage et constantes de transfert de matière	68
3.1.1. Evaluation de la méthode	68
3.1.1.1. Reproductibilité	68
3.1.1.2. Comparaison avec la littérature	68
3.1.2. Résultats expérimentaux et discussion	69
3.1.2.1. Courbes de percée	69
3.1.2.2. Capacités d'absorption	69
3.1.2.3. Constantes de Henry	70
3.1.2.4. Interprétation des résultats	71
3.1.2.5. Cinétiques de transfert de matière	72
3.1.3. Comparaison des coefficients d'activité avec la littérature	72
3.2. Viscosités	72
3.3. Pressions de vapeur saturante	75
3.4. Coefficients de diffusion	77
3. Conclusion : choix de l'absorbant	78
Bibliographie relative au chapitre II	79

PARTIE III : ABSORPTION EN COLONNE GARNIE

Introduction	81
1. Etude hydrodynamique	83
1.1. Rappels bibliographiques	83
1.1.1. Hydrodynamique du système diphasique: le gaz seul dans la colonne garnie	83
1.1.1.1. Modélisation de la perte de charge par la relation d'Ergun	83
1.1.1.2. Modélisation de la perte de charge selon Takahashi et Miyaraha	84
1.1.1.3. Modélisation de la perte de charge selon le modèle de Darcy et Weibach	85
1.1.2. Hydrodynamique du système triphasique : écoulement à contre courant	87

1.1.2.1. <i>Présentation générale</i>	85
1.1.2.2. <i>La méthode de Sherwood-Leva-Eckert (SLE)</i>	87
1.1.2.3. <i>Les travaux de Takahashi et Miyahara</i>	90
1.1.2.4. <i>Les travaux de Billet</i>	92
1.1.2.5. <i>Les travaux de Mackowiac</i>	94
1.1.2.6. <i>Conclusion</i>	96
1.2. Matériels et méthodes	97
1.2.1. Dispositif expérimental	98
1.2.2. Le garnissage Hiflow	98
1.2.1. Protocole expérimental	99
1.2.1.1. <i>Mesures statiques</i>	99
1.2.1.2. <i>Mesures dynamiques</i>	99
1.3. Résultats et discussion	100
1.3.1. Evolution de la perte de charge en colonne sèche	100
1.3.1.1. <i>Comparaison des résultats expérimentaux avec les différents modèles</i>	101
1.3.1.2. <i>Conclusion sur l'évolution des pertes de charge en colonne sèche</i>	102
1.3.2. Hydrodynamique de la colonne garnie fonctionnant à contre courant	102
1.3.2.1. <i>Rétention statique</i>	102
1.3.2.2. <i>Temps d'équilibrage de la colonne</i>	103
1.3.2.3. <i>Résultats expérimentaux</i>	104
1.3.2.4. <i>Corrélations de Takahashi et Miyahara</i>	108
1.3.2.5. <i>Corrélations de Billet</i>	109
1.3.2.6. <i>Corrélations de Mackowiac</i>	110
1.3.2.7. <i>Conclusion sur l'étude du système en colonne arrosée</i>	110
2. Etude du transfert de matière	112
2.1. Bibliographie	112
2.1.1. Définitions	112
2.1.2. Mise en équations du système	113
2.1.3. hauteur et nombre d'unités de transfert	114
2.1.4. Modélisation des coefficients de transfert locaux	116
2.1.4.1. <i>Modèle de Onda</i>	116
2.1.4.2. <i>Modèle de Billet</i>	117
2.1.4.3. <i>Comparaison des modèles</i>	117
2.2. Matériels et méthodes	117
2.2.1. Montage expérimental	117
2.2.2. Protocole opératoire	118
2.2.3. Taux de mouillage minimal	118
2.2.4. paramètres opératoires	119
2.2.5. Méthode d'exploitation des résultats	119
2.3. Résultats et discussion	120
2.3.1. Résultats expérimentaux	120
2.3.1.1. <i>Efficacités d'abattement</i>	120
2.3.1.2. <i>Concentrations en pied de colonne</i>	121
2.3.1.3. <i>Constantes de transfert globales K_{La} et K_{Ga}</i>	122
2.3.1.4. <i>Constantes de transfert locales k_{La} et k_{Ga}</i>	123
2.3.1.5. <i>Comparaison avec d'autres absorbants</i>	124

2.3.2. Modélisation des résultats expérimentaux	131
2.3.2.1. <i>Modélisation des aires interfaciales mouillées</i>	125
2.3.2.2. <i>Modélisation des constantes de transfert de matière</i>	125
2.3.2.3. <i>Proposition d'une corrélation empirique</i>	128
2.3.3. hauteurs d'unités de transfert	128
3. Conclusion	129
Bibliographie relative au chapitre III	131

PARTIE IV : REGENERATION PAR PERVAPORATION

Introduction	134
1. Bibliographie	135
1.1. Pervaporation de composés organiques	135
1.2. Membranes adaptées à la séparation de mélanges organiques	135
1.3. Caractérisation du transfert de matière	137
1.4. Description du transfert de matière	138
1.5. Modélisation du transfert de matière	140
1.5.1. Modèle solution diffusion	140
1.5.2. Modèle des résistances en série	142
1.5.3. Autres modèles	144
1.6. Influence des paramètres opératoires	144
1.6.1. Concentration du mélange liquide à traiter	144
1.6.2. Pression	144
1.6.3. Température	145
1.6.4. Vitesse de circulation	145
2. Choix de la membrane	147
2.1. Paramètres de solubilité	147
2.2. Coefficients de diffusion	148
2.3. Affinité du toluène et du DEA envers les polymères	149
2.4. Choix du polymère	150
3. Matériels et méthodes	151
3.1. montages expérimentaux	151
3.1.1. Schéma de montage	151
3.1.2. Le module plan	152
3.1.3. le module tubulaire	153
3.2. Protocole expérimental	153

4. Résultats et discussion	154
4.1. Pervaporation de toluène pur	154
4.2. Pervaporation des différents absorbants	155
4.3. Pervaporation des solution d'absorbant enrichies en toluène	156
4.4. Influence des paramètres extérieurs	164
4.4.1. Influence de la concentration en toluène	164
4.4.2. Influence de la pression aval	164
4.4.3. Influence de la température	165
4.4.3.1. <i>Cas du toluène pur</i>	165
4.4.3.1. <i>Cas des mélanges toluène-DEHA</i>	165
4.4.4. Influence de la vitesse de liquide	166
4.4.5. Conclusion	168
4.5. Résistance dans la couche limite liquide	168
4.5.1. Modèle des résistances en série	168
4.5.2. Quantification de la polarisation	169
4.5.3. Estimation des flux théoriques sans couche limite	169
5. Conclusion	170
Bibliographie relative au chapitre IV	171

PARTIE V : ETUDE DE LA FAISABILITE DU COUPLAGE

Introduction	169
1. Analyse du couplage	171
1.1. Les grandeurs couplantes	171
1.1.1. Concentration du liquide de lavage	171
1.1.2. Température du liquide de lavage	173
1.1.3. Débit du liquide de lavage	174
1.1.4. Conclusion sur l'analyse du couplage	175
1.2. Mise en équation du couplage	177
1.3. Découplage du procédé	180
1.3.1. Température	181
1.3.2. Débit de liquide et concentration	182
2. Dimensionnement d'une installation industrielle	183
2.1. Exemple choisi	183
2.2. Diamètre de colonne	184
2.3. Résultats	185
2.3.1. Relation entre hauteur de colonne et surface membranaire	185
2.3.2. Influence du débit de liquide sur l'efficacité d'épuration	187

2.4. Conclusion	188
3. Positionnement du procédé - comparaisons	189
3.1. Comparaison avec d'autres procédés de traitement d'air	189
3.2. Comparaison de la régénération par pervaporation et de la régénération par distillation sous vide	189
4. Conclusion	192
CONCLUSION GENERALE	193
NOMENCLATURE	199
LISTE DES TABLEAUX ET FIGURES	205
ANNEXES	211

Partie I

Problématique générale

Ce chapitre se propose de présenter les raisons et les enjeux de ce sujet de recherche, à savoir l'étude du couplage de l'absorption par un solvant lourd et de sa régénération par pervaporation dans l'optique d'un procédé hybride de traitement d'air chargé en COV.

Après un exposé général de la problématique des COV, les procédés de traitement actuellement disponibles ou en développement seront présentés et les critères qui gouvernent le choix de l'un ou l'autre procédé seront explicités. Ensuite, nous nous intéresserons à la technique de traitement envisagée, l'absorption, en présentant une synthèse bibliographique des études réalisées jusqu'à présent. Une dernière partie présentera les possibilités de régénération de l'absorbant usagé dans l'optique d'un couplage en continu. Une attention particulière sera portée sur les techniques membranaires, et spécialement la pervaporation. L'intérêt de cette technique pour notre étude sera mis en lumière.

TABLE DES MATIERES

1. POSITION DU PROBLEME	7
1.1. Les composés organiques volatils (COV)	7
1.1.1. Définition des COV	7
1.1.2. Impact des COV	7
1.1.3. Sources d'émission des COV	9
1.1.4. Législation concernant les émissions de COV	11
1.2. Le traitement des effluents gazeux chargés en COV	12
1.2.1. Les traitements destructifs	12
1.2.2. Les systèmes récupératifs	14
1.2.3. Critères de choix d'un procédé	16
1.2.4. Conclusion	17
2. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	20
2.1. L'absorption	20
2.1.1. Equilibres liquide-gaz	20
2.1.2. Modélisation cinétique du transfert de matière gaz-liquide	23
2.1.3. Le modèle du double film	23
2.1.4. Expression du transfert de matière global	25
2.1.5. Types de contacteurs	26
2.1.6. Types de garnissage	27
2.1.7. Effet de paroi	29
2.2. Revue bibliographique de solvants expérimentés en lavage de gaz	30
2.3. La régénération des absorbants usagés	31
2.3.1. Régénération par distillation	32
2.3.2. Régénération par stripping	33
2.3.3. Régénération par séparation chimique	33
2.3.4. Régénération par séparation membranaire	34
2.3.5. Procédés de régénération complexes	35
2.4. Les procédés de séparation membranaires	35
2.5. La pervaporation	37
2.5.1. Intérêts de la pervaporation	37
2.5.2. Membranes de pervaporation	37
2.5.3. Structure des membranes de pervaporation	39
2.5.4. Modules de pervaporation	39
3. POSITION DE L'ETUDE ET CONCLUSION.....	41
3.1. Choix du composé modèle	41
3.2. Axes de recherche adoptés - conclusion	42
3.2.1. Choix du liquide de lavage	42
3.2.2. Caractérisation du lavage en colonne garnie	43
3.2.3. Régénération par pervaporation	43
3.2.4. Couplage du procédé	43
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE I	44

1. POSITION DU PROBLEME

1.1. Les composés organiques volatils (COV)

1.1.1. Définition des COV

Les composés organiques volatils (COV) représentent une famille de molécules qu'il est délicat de définir. Plusieurs classifications sont proposées en prenant en compte à la fois leurs caractéristiques physiques et/ou leurs réactivités chimiques.

Selon les pays et les réglementations, les définitions législatives suivantes des COV ont été admises :

- La directive européenne du 11 mars 1999¹ définit un COV comme étant « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ».
- La législation française, par l'arrêté du 29 mai 2000², reprend cette définition mais en excluant le méthane car c'est un composé qui, bien que présent en grandes quantités, est très peu réactif et n'induit pas de pollution photochimique. On parle alors de composés organiques volatils non méthaniques (COVNM).
- L'agence américaine de l'environnement³, définit les COV comme des composés carbonés qui participent à des réactions photochimiques de l'atmosphère, à l'exclusion du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'acide carbonique, des carbures métalliques et des carbonates³. Le seuil de tension de vapeur retenu est bien plus faible, à savoir 0,13 Pa dans les conditions normales. Cette définition exclut une liste de composés dont la réactivité a été estimée négligeable : acétone, dichlorométhane, quelques chlorofluorocarbones (CFC). Une liste de 318 produits considérés comme des COV a été dressée.

Ces différences de définitions posent problème lorsqu'il s'agit de comparer les émissions pour différents pays. Une stratégie mondiale de réduction des COV nécessiterait donc au préalable une harmonisation des termes en vue d'une définition unique de cette classe de molécules.

1.1.2. Impact des COV

La pollution due aux émissions de COV peut être approchée de manière globale suivant ses effets directs (risques toxicologiques) ou indirects (pollution photochimique) sur l'homme et sur le milieu environnant récepteur.

1.1.2.1. Les effets directs

Les émissions de COV ont un impact direct et important sur l'homme. L'un des premiers faits reconnus a été une relation entre l'exposition à des vapeurs de benzène et des cas de leucémie. Puis, les effets cancérigènes d'autres molécules (1,3-butadiène, acrylonitrile, chlorure de vinyle,..) ont été révélés.

Ainsi ont été constatés et répertoriés les effets néfastes suivants :

- risques graves d'altération du corps (cancérogènes, tératogènes, mutagènes),
- risques d'atteinte du système nerveux central,
- caractère irritant pour les yeux, la peau, les muqueuses.

Des normes de qualité d'air et des valeurs guides ont donc été définies pour un certain nombre de produits volatils (fiches toxicologiques de l'INRS⁴, valeurs guides de l'Organisation Mondiale de la Santé). 1500 produits ont été classés sur des bases de mesures physico-chimiques et d'études toxicologiques. Pour les plus connus d'entre eux, des valeurs limites d'exposition (VLE) et des valeurs moyennes d'exposition (VME) ont été proposées. Il convient de noter, cependant, qu'il existe un manque de recul dans ces études et qu'il n'existe que peu d'informations disponibles pour le long terme.

1.1.2.2. Les effets indirects

Les COV contribuent à une chimie complexe se déroulant dans l'atmosphère. D'une vision simplifiée, les COV favorisent l'augmentation de l'ozone dans la basse atmosphère (modification du cycle de Chapman). Ainsi, un suivi de la concentration d'ozone dans la troposphère dans différents lieux géographiques en Europe montrait des valeurs de l'ordre de 10 ppb en 1870, et environ cinq fois plus (50 ppb) en 1990⁵. L'augmentation s'est accélérée sur les 20 dernières années avec une hausse moyenne de 2,4 % par an sur la concentration des COV dans la troposphère.

L'ozone présente certains dangers pour l'homme en affectant ses capacités respiratoires. Il peut également perturber l'activité photosynthétique des végétaux et avoir des répercussions climatiques car c'est un gaz à effet de serre.

Les COV présents dans l'air peuvent également poser quelques problèmes lors de transferts vers les milieux aquatiques. En effet, la production d'eau potable peut être altérée par la présence de solvants dissous dans les eaux souterraines ou de surface. On peut noter six COV classés sur la liste I de la Communauté Européenne⁶ : le chloroforme, le tétrachlorure de Carbone, le 1,2-dichloroéthane, le trichloréthylène, le perchloréthylène et le trichlorobenzène.

En outre, des COV adsorbés sur différents solides (argiles, limons...) peuvent réapparaître dans l'eau par désorption lente de manière chronique dans le milieu naturel.

1.1.3. Sources d'émission des COV

Les sources naturelles de COVNM, notamment la végétation et les feux de forêts, sont largement prépondérantes à l'échelle planétaire. Elles représentent 90% des émissions globales de COV. Cependant, dans les grandes zones industrielles ou urbaines telles la France, les émissions anthropiques sont concentrées et deviennent alors prépondérantes. Par exemple en France, en 1996, 16% des émissions sont d'origine naturelle contre 84% d'origine anthropique⁷.

C'est donc pour cette raison que les pays industrialisés ont commencé à mettre en place des observatoires de surveillance de la qualité de l'air. En France, cela a été fait en 1961 par la création d'une association de type loi 1901 : le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique). Cette association regroupe aujourd'hui 200 adhérents (industriels, fédérations et syndicats professionnels, producteurs d'énergie, constructeurs automobiles, éco-industries, bureaux d'études et laboratoires de mesures), constituant ainsi un véritable réseau interprofessionnel où circule une information pertinente et d'actualité sur les évolutions réglementaires et technologiques en matière de pollution atmosphérique.

Le CITEPA répertorie les émissions de COVNM depuis 1988, et publie chaque année un rapport sur la qualité de l'air en France.

Ainsi, la mise à jour de février 2004⁸ permet de constater que les émissions globales de COVNM sont passées de 2706 kt en 1988 à 1674 kt en 2001, soit une baisse de 38%. Si l'on regarde la répartition sectorielle de ces émissions par branche d'activité économique en 2002, on se rend compte que les deux principales activités émettrices sont les transports routiers (26,3%) et l'industrie manufacturière (30,4%) (figure I-1).

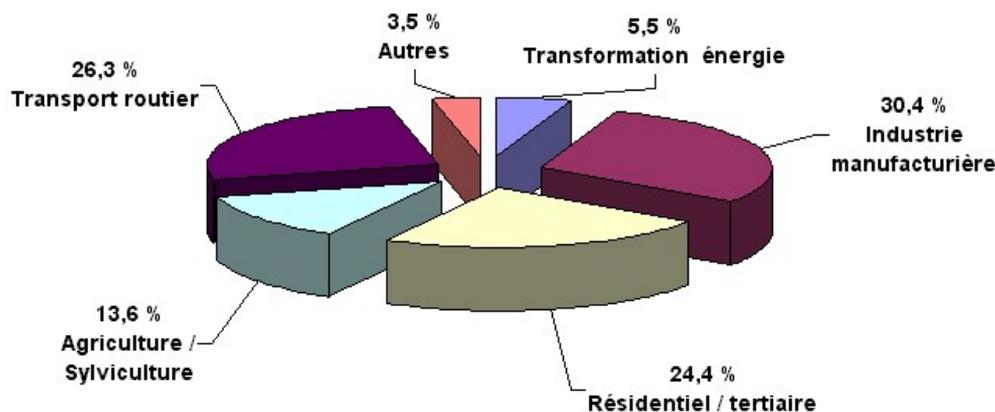


Figure I- 1 : Répartition sectorielle des sources d'émission des COV non méthaniques en France en 2002 (kt/an)⁸

Pour la première fois depuis la création du CITEPA, les émissions de l'industrie manufacturière dépassent celles du transport routier. Ainsi, malgré l'augmentation du parc automobile français (21 millions de véhicules en 1980 contre 30 millions en 1999, soit près de 43% de hausse⁹), les émissions de COVNM ont diminué de près de 68% durant la période 1988-2001, alors qu'elles n'ont baissé que de 26% durant cette période dans le secteur industriel. Cela s'explique par les progrès accomplis dans les transports avec l'utilisation de pots catalytiques et l'amélioration des moteurs par les constructeurs, ainsi que par les progrès dans la distribution des carburants.

Le secteur industriel fortement émetteur de COVNM couvre de nombreux domaines d'activité économique. Les plus grandes émissions sont cependant dues à l'utilisation de solvants (peintures, imprimerie, adhésifs, industrie pharmaceutique, etc...) et au secteur chimique ou pétrochimique.

D'autres secteurs sont également fortement émetteurs de COVNM comme l'agriculture/sylviculture, le secteur résidentiel et le secteur économique tertiaire. Cependant du fait du grand nombre des sources, de la nature étendue ou à ciel ouvert de cette activité économique le contrôle de ces émissions est rendu difficile et aucune baisse n'a été enregistrée depuis dix ans.

La spéciation des COV émis par l'industrie se répartit dans plusieurs familles chimiques⁸ (tableau I-1). Les familles de COV représentant les parts d'émission les plus importantes sont ainsi les alcanes autres que le méthane (26,50 %), les alcools (23,38 %) et les aromatiques (14,22 %).

Tableau I- 1 : Spéciation (en kt/an) des émissions de COV non méthaniques dans l'air en France métropolitaine dans le secteur de l'industrie manufacturière en 2000⁸

Famille de composés	Quantité rejetée (en kt/an)	Pourcentage des émissions totales
Alcanes non méthaniques	132,29	26,50%
Alcènes	12,81	2,57%
Alcynes	1,43	0,29%
Alcools	116,75	23,38%
Esters	18,67	3,74%
Aromatiques	71,01	14,22%
Aldéhydes	1,61	0,32%
Cétones	42,72	8,56%
Acides organiques	0,52	0,10%
Non réactifs	13,74	2,75%
Autres	81,85	16,39%
Total	499,30	100,00%

1.1.4. Législation concernant les émissions de COV

La prise de conscience de la nocivité des COV a conduit les pouvoirs publics nationaux et internationaux à mettre en place une législation spécifique concernant les émissions industrielles de COV. En France, l'arrêté entré en vigueur le 29 mai 2000² et modifiant celui du 2 février 1998 fixe des valeurs limites pour les rejets gazeux industriels de COV selon le type d'émission.

D'une manière générale, pour un rejet dépassant 2 kg.h⁻¹ de COV le plafond de concentration est fixé à 110 mg.Nm⁻³ de carbone organique total. Cette valeur de base peut être adaptée selon le secteur d'activité, les flux de COV rejetés et la nature des COV. Par exemple, la valeur limite d'émission de carbone organique total est de :

- 110 mg.Nm⁻³ dans la fabrication de vernis, colles, encres, revêtements,
- 50 mg.Nm⁻³ dans le revêtement de véhicules,
- 20 mg.Nm⁻³ dans la chimie fine pharmaceutique, sauf si une technique de récupération de solvant est mise en place. La limite est alors portée à 150 mg.Nm⁻³ de carbone organique total,
- 15 mg.Nm⁻³ dans l'imprimerie pour les rotatives offset à sécheur thermique.

Comme ces exemples le montrent, la législation en matière de rejets de COV est complexe et propre à chaque type d'activité incriminée. Dans le cas de notre étude, l'objectif ciblé sera la valeur globale fixée par la directive, c'est à dire 110 mg.Nm⁻³.

Il faut noter que l'emploi d'un procédé de récupération de COV permet de porter dans certains cas les valeurs limites à des seuils nettement moins contraignants pour l'industriel. Il est intéressant de garder en mémoire que le procédé envisagé dans ce travail entre dans cette particularité légale.

Par ailleurs, la taxe parafiscale sur la pollution atmosphérique, récemment incluse dans la nouvelle Taxe Globale d'Activité Polluante¹⁰ (TGAP) vaut actuellement 38 euros par tonne de COV émise pour les entreprises rejetant plus de 150 tonnes de COV par an selon le principe du « pollueur payeur ». Cette taxe peut donc inciter les industriels à prendre les mesures appropriées pour prévenir la pollution atmosphérique en utilisant les meilleures technologies disponibles et économiquement viables.

Cependant, pour les industriels la problématique du traitement des rejets de COV est complexe du fait de nombreuses difficultés techniques (quels COV sont rejetés ? quelle est la concentration de ceux-ci ? quel procédé est efficace pour respecter la législation ?), des contraintes économiques (quel est le coût d'investissement et de fonctionnement du procédé de traitement, quelle est sa

répercussion sur la santé économique de l'entreprise ?) et des contraintes législatives (combien de temps reste il avant d'être pénalisé ?).

1.2. Le traitement des effluents gazeux chargés en COV

Le problème des COV ayant été mis en évidence, il convient, pour satisfaire les divers engagements internationaux, de mettre en œuvre des procédés et des moyens de réduction des émissions polluantes. Il est bien évident qu'une action préventive sur le système polluant ou sur le procédé rejetant des COV est certainement la démarche première s'inscrivant dans l'approche générale des technologies propres. Cependant, il est parfois nécessaire d'avoir une action curative sur les émissions gazeuses chargées en COV. Cette démarche, bien que moins élégante, est très souvent requise du fait d'installations industrielles déjà en activité et/ou du fait d'un verrou technologique.

Les procédés de traitement peuvent être représentés sur une classification selon le type de procédé : récupératif ou destructif. L'ensemble de ces procédés ainsi que les variantes technologiques sont détaillés sur la figure I-2.

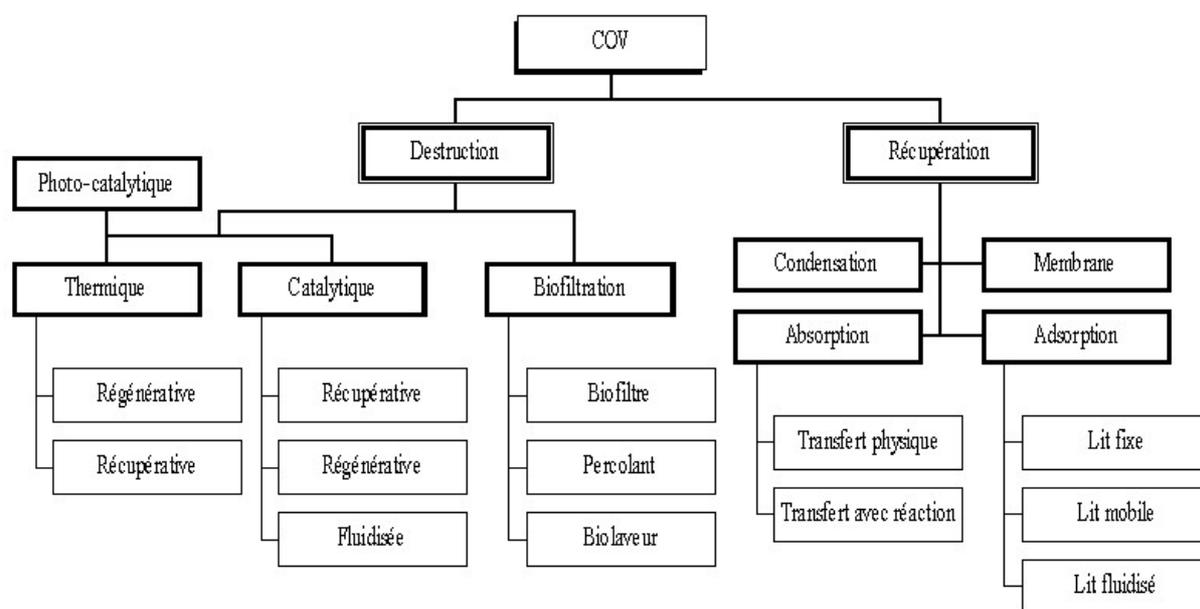


Figure I- 2 : Organigramme simplifié de différents procédés de traitement des COV¹

Ces différents procédés vont être présentés dans le paragraphe suivant.

1.2.1. Les traitements destructifs

1.2.1.1. Les traitements thermiques

L'incinération est couramment rencontrée dans l'industrie et conduit à la destruction des molécules de COV en formant du dioxyde de carbone et de l'eau si la combustion est complète. On distingue deux types d'incinération :

- **l'incinération thermique**^{12,13-16} a lieu entre 600 et 850 °C en fonction des COV et du procédé mis en oeuvre. Si la concentration en COV est insuffisante, le système ne peut être auto-thermique : un appoint de combustible est nécessaire. L'efficacité énergétique est nettement améliorée par des dispositifs de préchauffage de gaz et/ou de récupération de chaleur par échangeurs.
- **l'incinération catalytique**^{12,17-21} met en jeu des catalyseurs d'oxydation et des températures de destruction plus faibles ($370 < T < 480$ °C). Le système peut être équipé d'échangeurs permettant une récupération de chaleur impliquant une valorisation du traitement et donc une diminution du coût global de fonctionnement.

Ces incinérateurs sont dits **récupératifs** ou **régénératifs** selon le mode de valorisation de l'énergie obtenue lors de la combustion. Le mode récupératif consiste à utiliser la chaleur contenue dans les effluents épurés afin de préchauffer l'air entrant. Le mode régénératif se caractérise par l'utilisation de lits de garnissage céramique à la place d'un échangeur de chaleur. Le garnissage est alternativement chauffé par les gaz de combustion puis mis en contact avec les gaz entrants afin de les réchauffer. Dans le cas de l'oxydation catalytique, le catalyseur peut être fluidisé.

Le procédé d'incinération est recommandé lorsque la composition du mélange à traiter (son pouvoir calorifique inférieur, PCI) et les performances de l'incinérateur (temps de séjour, température, récupération de chaleur) permettent l'auto-thermicité du procédé.

Ce procédé de mise en œuvre facile, adapté à une gamme de débit étendue et permettant de valoriser l'énergie n'est pas adapté lorsque que les gaz à traiter contiennent des poussières (encrassement), des COV contenant des hétéroatomes (atomes de chlore conduisant à la formation d'acide chlorhydrique) ou des poisons pour les systèmes catalytiques. Des systèmes de pré-traitement ou de post-traitement des gaz sont possibles (filtres, lavage). L'inertie thermique du procédé rend également l'incinération inappropriée lors d'un fonctionnement discontinu de l'installation.

1.2.1.2. Les systèmes biologiques

Plus récemment, sont apparus des procédés de traitement utilisant la capacité des microorganismes (bactéries, levures...) à dégrader des composés organiques servant de substrat énergétique ou métabolique^{22,23,24}. Les cinétiques de dégradation sont généralement lentes et demandent donc de grandes surfaces filtrantes. Cependant, des débits importants à faibles concentrations et à température ordinaire peuvent être traités par ce procédé faisant appel soit à des biofiltres, soit à des biolaveurs, soit à des filtres percolateurs. La figure I-3

représente ces trois procédés qui se distinguent selon le caractère mobile ou statique de la phase liquide et de la biomasse.

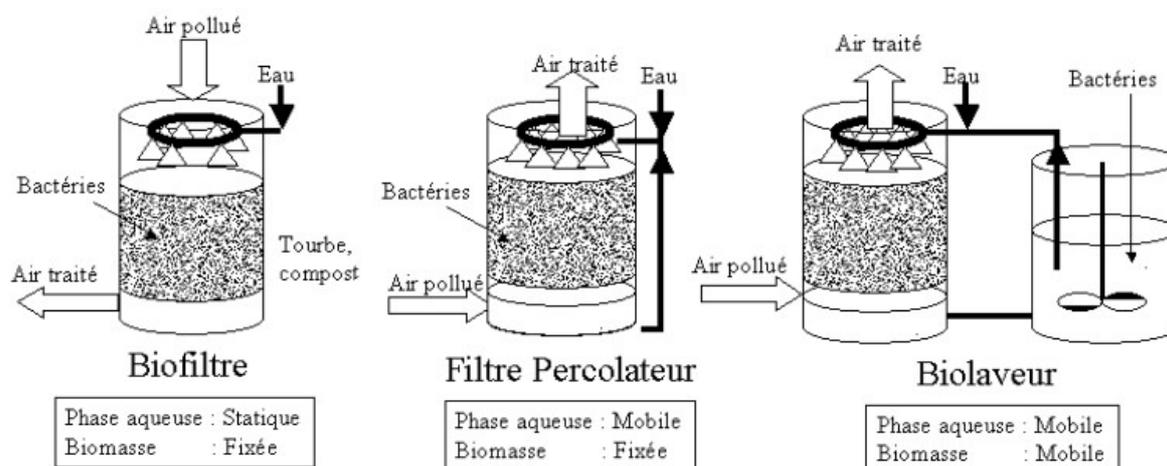


Figure I- 3 : Les différents procédés biologiques de traitement de l'air pollué

1.2.2. Les systèmes récupératifs

1.2.2.1. La condensation

La condensation^{25,26} des COV est obtenue en atteignant le point de rosée du gaz par diminution de la température ou par augmentation de la pression. Pour des raisons économiques et techniques, les COV à traiter doivent présenter une température de rosée supérieure à 40°C. Ce procédé est efficace dans le cas d'effluents concentrés en COV (concentrations supérieures à 10 g.Nm⁻³) et lorsque le composé à récupérer est pur et/ou à forte valeur ajoutée. Cependant le procédé, peu efficace aux faibles concentrations, requiert souvent un traitement de finition par adsorption ou par incinération afin d'éliminer les composés résiduels.

La mise en œuvre technologique peut être rendue délicate si l'air à traiter contient des composés de points de rosée très différents. Ainsi, lorsque la température de paroi atteint 0°C, la présence d'eau peut conduire à la formation de givre isolant et des composés resteront à l'état gazeux. De plus, la présence de poussières dans l'effluent peut conduire à la formation de vésicules liquides ou solides. Leur taille est si fine qu'il est difficile de les séparer mécaniquement, on parle alors de brouillard ou de neige au sein de la vapeur.

1.2.2.2. L'absorption

L'absorption^{12,27} consiste à transférer les COV de l'air vers une phase liquide. L'efficacité d'épuration dépend essentiellement de l'affinité du polluant avec la phase liquide. Du point de vue technique, la mise en contact des deux phases doit être optimale afin d'augmenter la cinétique de transfert. Cette mise en contact est effectuée par dispersion de la phase liquide dans la phase gaz à l'aide de colonnes (garnies ou à plateaux) ou de tours d'aspersion.

Ce procédé présente l'avantage d'être bien connu. Les phénomènes régissant le transfert de matière ont été modélisés efficacement et le dimensionnement à l'échelle industrielle ne pose pas de problèmes lorsque les paramètres physico-chimiques des composants sont connus. De plus, pour l'industriel, un grand nombre d'équipementiers proposent des catalogues fournis et à des prix compétitifs.

La mise en œuvre et la maintenance de ce type d'équipements est simple et relativement peu coûteuse par rapport à d'autres procédés. Un fonctionnement séquentiel est possible tout comme un fonctionnement continu. La présence d'eau ou de poussières ne pose pas de problèmes si les quantités restent limitées.

Le paramètre essentiel de ce procédé est le choix du liquide d'absorption qui détermine directement l'efficacité et les coûts d'investissement et de fonctionnement. Il doit respecter un ensemble de critères qui seront développés au cours du chapitre II et en particulier de bonnes capacités de piégeage.

Cependant, puisque le procédé consiste en le transfert de polluant vers la phase liquide, il se pose la question du devenir du liquide d'absorption usagé. Différentes possibilités seront présentées par la suite.

1.2.2.3. L'adsorption

L'adsorption^{28,29} est un processus de transfert du polluant de la phase gazeuse vers la surface d'un solide. Il est classique de travailler en lit fixe et de faire fonctionner alternativement deux lits d'adsorbants avec un système en régénération. Cette régénération est généralement thermique par un fluide caloporteur (vapeur d'eau, gaz ou air chaud) ou par chauffage intrinsèque du matériau (effet joule direct ou chauffage par induction électromagnétique).

Dans ce procédé, le choix de l'adsorbant et sa forme sont des aspects déterminants. Le charbon actif est le matériau le plus communément utilisé sous la forme de grains, mais des supports à base de fibres de charbon actif, tissus ou feutre, commencent à être mis en œuvre. Des polymères ou des zéolites peuvent également être utilisés. Les zéolites sont le plus souvent mis en œuvre dans des roues concentriques (systèmes rotatifs d'adsorption et de désorption en continu par un faible débit de gaz chaud) appliqués par exemple pour le traitement des émissions de cabines de peinture.

1.2.2.3. La perméation gazeuse

La perméation gazeuse^{30,31,32,33} est envisageable également pour transférer les polluants d'une phase gazeuse vers une autre phase gazeuse concentrée. Cette technologie a émergé grâce à l'utilisation de membranes semi-perméables. Selon le facteur de séparation de la membrane, un perméat gazeux plus ou moins

concentré est obtenu en aval de la membrane en appauvrissant simultanément le rétentat.

Les gaz permanents sont généralement peu retenus par les membranes employées, d'où des perméats dilués. Un système de condenseurs et de recirculation des perméats permet d'obtenir les composés sous forme liquide. Selon la nature plus ou moins facile à condenser des composés à extraire, le condenseur sera placé dans le circuit haute pression ou basse pression du procédé (figure I-4).

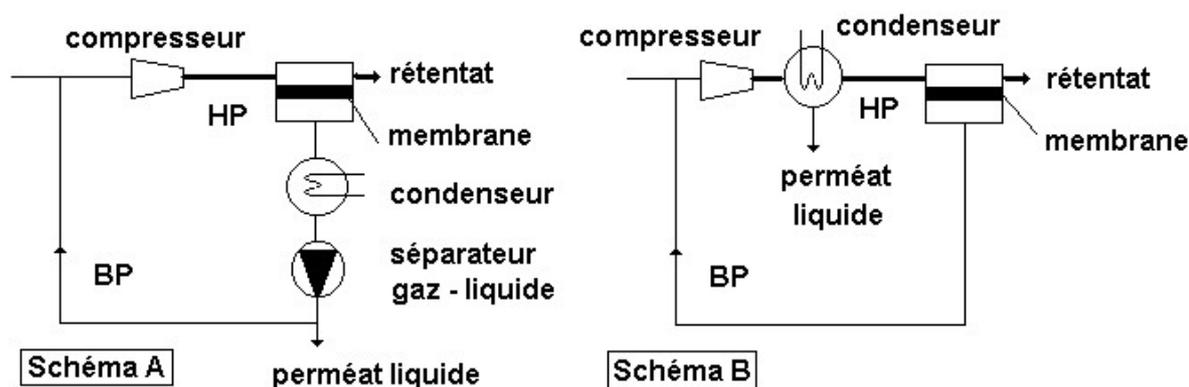


Figure I- 4 : Schémas de procédés de perméation gazeuse selon que les effluents à traiter soient dilués (Schéma A) ou difficilement condensables (Schéma B)

Différents modules peuvent être mis en série ou en parallèle, et dans le cas d'épurations très poussées les procédés membranaires sont le plus souvent couplés avec d'autres techniques de finition comme l'adsorption ou la condensation. Si technologiquement il est possible de traiter des effluents dilués, ce n'est pas un bon choix économique du fait de la grande surface membranaire à employer et de la nécessité de coupler la technique à un procédé de finition.

Bien que n'ayant pas atteint la maturité des procédés membranaires appliqués aux milieux liquides, la perméation gazeuse est déjà employée à l'échelle industrielle aux Etats-Unis, en Allemagne et au Japon. Elle n'est pas très connue en France dans l'objectif du traitement d'air.

1.2.3. Critères de choix d'un procédé

L'un ou l'autre procédé exposé sera plus efficace et rentable selon les spécificités propres au gaz à traiter (gammes de débit, concentrations et nature chimique des polluants) et les particularités du site de production (possibilité de réutilisation des polluants, disponibilité de fluide frigorigène ou de vapeur d'eau, etc...). Le choix final se fera en premier lieu sur des considérations physico-chimiques qui déterminent la faisabilité technique de tel ou tel procédé, puis sur des critères

économiques comme les coûts annuels d'investissement et de fonctionnement de l'équipement industriel.

Afin de faciliter le choix d'un procédé, de nombreux auteurs ont évalué et représenté les zones de compétitivité économique des différents procédés de traitement sur un schéma débit / concentration. La figure I-5 représente la proposition de Vigneron¹⁹, d'autres pouvant être trouvées dans la littérature spécialisée¹². Il faut noter que les schémas proposés gardent un aspect général et que les limites de compétitivité économique données sont dépendantes de la nature de l'air à traiter.

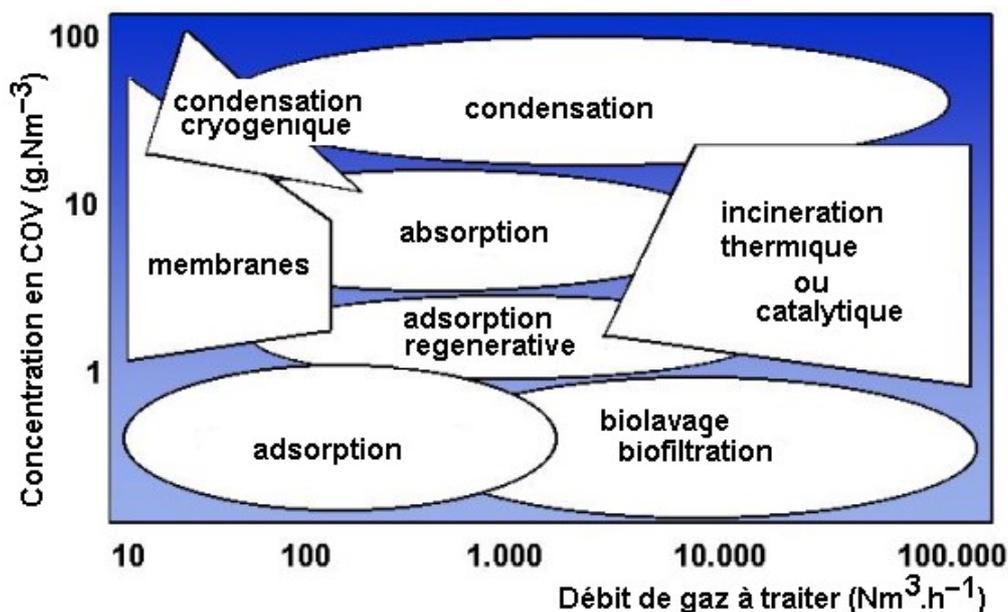


Figure I- 5 : Zones de compétitivité économique des principaux procédés de traitement d'air¹⁹

Chaque procédé couvre ainsi un domaine d'utilisation particulier. L'absorption présente l'avantage d'être adaptée à une large gamme de débits d'air à traiter. Quant aux concentrations, elles seront plutôt médianes voire élevées dans la gamme des concentrations usuellement traitées.

1.2.4. Conclusion

Plusieurs procédés de traitement fiables et performants ont été développés et efficacement transférés au secteur industriel. En particulier de nombreuses unités d'incinération thermique ou catalytique et des équipements d'adsorption sont employées. L'utilisation des procédés biologiques est en plein essor. Des niches spécifiques sont prises par la condensation ou la perméation gazeuse.

D'autres technologies récentes sont en cours de développement : il s'agit de procédés basés sur des oxydations avancées³⁴, des technologies à plasma³⁵, à

canon à électron³⁶ ou la photocatalyse^{37,38} parfois couplés à des procédés classiques de façon à accroître les performances globales du procédé.

Si l'on regarde une classification simpliste des coûts globaux de traitement des COV établie à partir de retours d'expérience industriels (figure I-6), on constate la dualité du traitement de COV par absorption. En effet, on constate que le traitement des COV hydrosolubles par absorption à l'eau est très compétitif par rapport aux autres procédés, alors que dans le cas des composés non hydrosolubles, l'absorption organique est classée parmi les techniques les plus onéreuses. Ceci provient de la difficulté et du coût de la régénération de l'absorbant usagé. A noter que la colonne de droite contient les hypothèses qui ont servi à l'estimation économique.

Coût	Procédé	Commentaires
	Incineration	Sans valorisation
	Laveur organique	Avec valorisation de composés
	Oxydation catalytique	Avec pré- et post-traitement
	Oxydation chimique	Économie sur de petites unités
	Charbon actif	À adsorbant perdu
	Lit à ruissellement	Solutions à traiter
	Laveur biologique	Pour solubilité modérée
	Neutralisation chimique	Faible charge
	Laveur à eau	Bonne solubilité, faible charge
	Laveur primaire	Bonne solubilité, faible charge
	Biofiltre	Faible charge

Figure I- 6 : Classification des différents procédés de traitement en fonction de coût global estimé d'utilisation¹¹

Les industriels préfèrent donc se tourner vers d'autres procédés de traitement du fait de cette difficulté. Le progrès dans cette optique repose sur les deux questions essentielles :

- quel liquide de lavage faut-il utiliser ?
- comment le régénérer ?

Le présent travail s'inscrit dans cette problématique et s'articule autour de quatre points :

- le choix méthodique d'un absorbant employable à l'échelle industrielle,

- le choix d'un contacteur gaz – liquide et l'étude complète de ce système,
- l'étude de la régénération de l'absorbant usagé par une technique membranaire (la pervaporation),
- l'analyse du couplage de l'étape d'absorption avec la pervaporation.

Ainsi, ce travail se donne pour objectif de lever les verrous technologiques qui rendent l'absorption de COV hydrophobes non compétitive actuellement. Avant d'entrer dans le travail de recherche proprement dit, un état de l'art concernant les points évoqués ci dessus est présenté dans le paragraphe suivant.

2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Une synthèse bibliographique est proposée afin de situer les axes de recherche à explorer.

2.1. L'absorption

L'absorption est un procédé physico-chimique présentant un aspect thermodynamique (équilibres liquide-gaz) et cinétique (transfert de matière).

2.1.1. Equilibres liquide-gaz

La solubilisation d'un gaz dans un liquide est la résultante d'un ensemble de forces électrostatiques s'exerçant entre le soluté et la solution. Plus ces forces d'attraction sont importantes, plus la solubilité est grande. Les interactions intermoléculaires mises en jeu sont des interactions de type Van Der Waals, ioniques et celles intervenant dans la formation de liaisons hydrogène.

D'un point de vue expérimental, l'équilibre de partage liquide-gaz d'une espèce en solution suit un comportement non linéaire comme le montre la figure I-7.

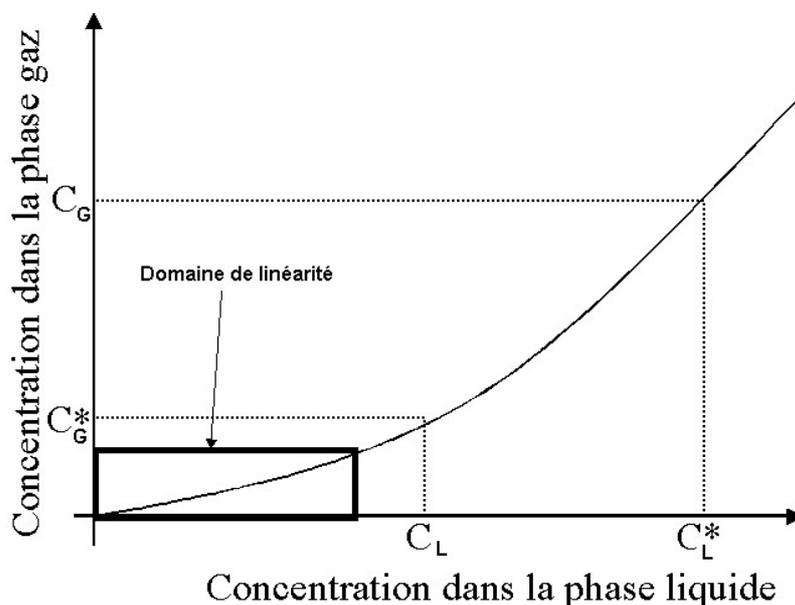


Figure I- 7 : Isotherme de partage d'un composé entre la phase gaz et la phase liquide

Henry a remarqué en 1803 une quasi-linéarité de ses résultats à faible concentration (solution très diluée $x < 0,01$), et a proposé une expression empirique introduisant un paramètre expérimental H :

$$y.P = p^* = H.x \quad (\text{Eq. 1})$$

avec H : constante de Henry (Pa)
 P : pression totale du système (Pa)
 p^* : pression partielle du soluté en équilibre avec un liquide de titre x en soluté (Pa)
 x : titre molaire du soluté dans la phase liquide (-)
 y : titre molaire du soluté dans la phase gaz (-)

En 1888, Raoult proposait le modèle de la solution idéale, modèle dans lequel l'équilibre liquide-gaz est représenté par la relation suivante :

$$p^* = x . P^{\text{sat}} \quad (\text{Eq. 2})$$

avec P^{sat} : pression de vapeur saturante du soluté à température donnée (Pa)

Aujourd'hui, de nombreuses valeurs de constantes de Henry peuvent être trouvées dans la littérature. Il faut être vigilant cependant, car les différents auteurs proposent des valeurs relatives à des définitions de la loi de Henry qui peuvent être différentes selon le domaine scientifique concerné. Les définitions rencontrées dans la littérature peuvent être :

$$p^* = H.C_L \quad \text{avec } H \text{ en atm.L.mol}^{-1} \text{ par exemple}$$

$$C_G^* = H.C_L \quad \text{avec } H \text{ sans dimension}$$

$$y^* = H.x \quad \text{avec } H \text{ sans dimension. Dans ce cas } H \text{ est parfois noté } m.$$

Il n'y a pas de consensus général sur une expression unique de H . Staudinger³⁹ propose une nomenclature intéressante qui permet de préciser dans la notation même de la constante de Henry les dimensions employées pour la définir. Les expressions proposées par cet auteur sont :

$$H_{px} = \frac{p}{x} \quad \text{avec } H_{px} \text{ en atm ou Pa} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$H_{cc} = \frac{C_G}{C_L} \quad \text{avec } H_{cc} \text{ sans dimension} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$H_{yx} = \frac{y}{x} \quad \text{avec } H_{yx} \text{ sans dimension} \quad (\text{Eq. 5})$$

$$H_{pc} = \frac{p}{C_L} \quad \text{avec } H_{pc} \text{ en atm.mol}^{-1}.\text{m}^3 \text{ ou équivalents} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec C_G : concentrations molaires ou massiques en phase gaz (mol.m^{-3} ou g.L^{-1})
 C_L : concentrations molaires ou massiques en phase liquide (mol.m^{-3} ou g.L^{-1})

Le passage de l'une à l'autre expression de H se fait facilement par la connaissance des masses molaires et volumiques de la phase liquide et de la phase gaz et par l'utilisation de la loi des gaz parfaits. A noter dans ce mémoire que lorsqu'il n'est pas utile de préciser la dimension de la constante de Henry, celle-ci sera notée H.

Il faut garder à l'esprit que les constantes de Henry proposées traduisent un équilibre liquide-gaz d'une espèce entre la phase gaz et une **phase liquide donnée**. Les auteurs ne spécifient pas toujours la nature de la phase liquide. Communément et par défaut il s'agit de la phase aqueuse, les valeurs trouvées dans ces travaux n'ont donc pas d'utilité dans le cas de solutions organiques comme dans le présent travail.

L'équilibre thermodynamique liquide-gaz est fortement dépendant de la température. Les coefficients de la loi de Henry suivent une loi de type Arrhenius :

$$\ln(H) = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 7})$$

avec A, B : constantes expérimentales
 R : constante des gaz parfait ($8.31441 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$)
 T : température absolue (K)

Une approche théorique pour prédire l'équilibre liquide-gaz d'une espèce est d'introduire la notion d'écart à une phase liquide idéale. Ainsi, on introduit le coefficient d'activité γ dans la relation de Raoult comme suit :

$$p^* = \gamma \cdot x \cdot P^{\text{sat}} \quad (\text{Eq. 8})$$

avec γ : coefficient d'activité dans une phase liquide donnée (-)

Une large variété de modèles thermodynamiques ont été développés pour la prédiction des équilibres liquide-gaz. Deux types de modèles fondamentalement différents existent^{40,41}.

Le premier consiste en des modèles purement prédictifs basés sur le concept de contribution de groupes et sur les paramètres de solubilité de Hansen⁴². Pour citation, il s'agit des modèles de coefficient d'activité Entropic-FV/UNIFAC, UNIFAC FV, Flory-Huggins/Hansen, GC-Flory et l'équation d'état GCLF.

Le deuxième groupe consiste en modèles moléculaires d'équations d'état⁴². Il s'agit des modèles Entropic-FV/UNIQUAC, Flory-Huggins et les équations Panayiotou-Vera d'état. Pour ces modèles, des paramètres d'interaction binaires ont été estimés à partir des équilibres expérimentaux liquide-gaz.

Cependant, pour des molécules complexes la précision des prédictions ainsi obtenues ne sont pas tout à fait satisfaisantes et le recours à l'expérience est préférable.

2.1.2. Modélisation cinétique du transfert de matière gaz-liquide

Plusieurs théories ont été développées pour expliciter le transfert de matière :

- la théorie du double film, proposée par Whitman⁴³ en 1923. Ce modèle suggère que la résistance au transfert de masse se situe pour chaque phase dans une couche mince de part et d'autre de l'interface. Le transfert dans ces films est supposé être une diffusion moléculaire suivant la loi de Fick.
- La théorie de la pénétration de Higbie⁴⁴, en 1935, suggère que le transfert de matière est dû au renouvellement du fluide à l'interface par les turbulences. Pour une période donnée, le problème est traité comme un transfert de matière en régime transitoire.

Danckwerts⁴⁵ modifie l'approche de Higbie en introduisant une notion de distribution de temps de séjour des éléments de fluide se renouvelant à l'interface. Il s'agit de la théorie du renouvellement de l'interface.

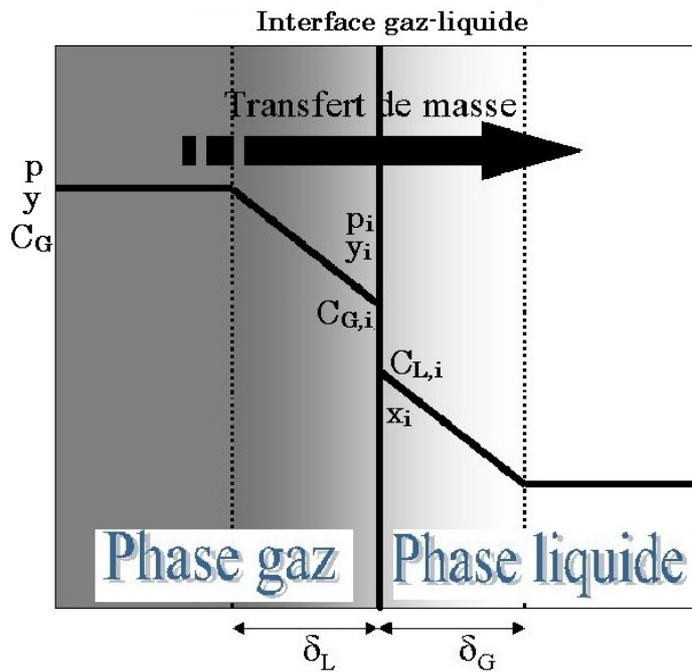
- En 1958, Toor et Marchello⁴⁶ proposent une expression plus générale, la théorie de pénétration de films, qui montre que les deux expressions précédentes sont des cas limites de leur théorie générale.

La théorie du double film est la plus utilisée bien que le concept de base paraît un peu plus éloigné de la réalité. Cela est dû à la simplicité mathématique du modèle, facilement solvable, et aux prédictions quasiment identiques à celles des autres modèles plus complexes. Ce modèle va donc être présenté plus amplement.

2.1.3. Le modèle du double film

Lewis et Whitman⁴³ ont considéré qu'il existe, dans chaque phase au voisinage de l'interface, un film immobile dans lequel se localise une résistance au transfert de matière par diffusion moléculaire (figure I-8). Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- le régime est permanent (les profils diffusifs sont établis)
- les phases sont parfaitement mélangées à l'extérieur du double film
- le transfert de matière est purement diffusif dans le film
- les phases liquide et gazeuse sont en équilibre thermodynamique à l'interface



Avec :

y : titre molaire en phase gaz (-)
 p : pression partielle (Pa)
 C_G : concentration en phase gaz (mol.m^{-3})

x : titre molaire en phase liquide (-)
 C_L : concentration en phase liquide (mol.m^{-3})

p_i : pression partielle à l'interface (Pa)
 x_i, y_i : titres molaire à l'interface (-)
 $C_{G,i}$: concentration à l'interface coté gaz (mol.m^{-3})

$C_{L,i}$: concentration à l'interface coté liquide (mol.m^{-3})

δ_G et δ_L : épaisseurs de couche limite (m)

Figure I- 8 : Modèle du double film

Ce modèle se base sur les relations suivantes :

la loi de Fick dans le film coté gaz :

$$\varphi = \frac{D_G}{\delta_G \cdot RT} (p - p_i) = k_G \cdot (C_G - C_{G,i}) \quad (\text{Eq. 9})$$

la loi de Fick dans le film coté liquide :

$$\varphi = \frac{D_L}{\delta_L} (C_{L,i} - C_L) = k_L \cdot (C_{L,i} - C_L) \quad (\text{Eq. 10})$$

l'équilibre thermodynamique à l'interface :

$$C_{G,i} = H_{cc} \cdot C_{L,i} \quad (\text{Eq. 11})$$

avec φ : flux molaire de transfert de soluté ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
 D_G, D_L : coefficients de diffusion du soluté en phase gaz et liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
 k_G, k_L : coefficients locaux de transfert de matière ($\text{m}.\text{s}^{-1}$)

Ces relations définissent les coefficients de transfert de matière locaux k_G et k_L qui dépendent de l'hydrodynamique du système, de la géométrie et des propriétés physico-chimiques des deux phases.

Dans ce modèle, k_G et k_L sont donc proportionnels à D_G et D_L , alors que dans le modèle de pénétration de surface de Higbie et Dankwert k_G et k_L sont proportionnels à $\sqrt{D_G}$ et $\sqrt{D_L}$. Les résultats expérimentaux rapportés par la

littérature situeraient les vraies valeurs entre les estimations de ces deux modélisations.

2.1.4. Expression du transfert de matière global

Les données à l'interface sont difficiles à atteindre expérimentalement. De plus, rappelons qu'il n'y a flux de transfert de matière que lorsqu'il n'y a pas d'équilibre thermodynamique entre l'interface et le fluide environnant. Il est alors judicieux de définir de manière différente des forces motrices, traduisant l'écart global à l'équilibre :

$$\varphi = K_G (C_G - C_G^*) \quad \text{et} \quad \varphi = K_L (C_L^* - C_L) \quad (\text{Eq. 12})$$

avec K_L, K_G : coefficients globaux de transfert de matière ($m.s^{-1}$)
 C_L^*, C_G^* : concentrations de la phase (liquide, resp. gaz) en équilibre thermodynamique avec une phase gaz, resp. liquide.

En utilisant l'aire interfaciale, la quantité globale de polluant transférée ($d\Phi$) pour un petit élément de volume dV peut être exprimée :

$$d\Phi = \varphi \cdot a \cdot dV \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\text{soit :} \quad d\Phi = a \cdot K_L (C_L^* - C_L) \cdot dV = a \cdot K_G (C_G - C_G^*) \cdot dV \quad (\text{Eq. 14})$$

avec a : aire interfaciale volumique d'échange ($m^2.m^{-3}$)
 V : volume de colonne (m^3)
 $d\Phi$: flux global de transfert de matière ($mol.s^{-1}$)

Les équations précédentes permettent d'écrire les relations entre les coefficients globaux et partiels de transfert de matière selon les formes simplifiées suivantes :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H_{CC}}{k_L} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_{CC} \cdot k_G} \quad (\text{Eq. 16})$$

Combinant les équations 1, 2, 7, 8 et 9, on obtient la relation :

$$d\Phi = \frac{a \cdot (C_G - C_L)}{\frac{1}{k_L} + \frac{1}{H_{CC} \cdot k_G}} \cdot dV = \frac{a \cdot (C_G - H_{CC} \cdot C_L)}{\frac{1}{k_G} + \frac{H_{CC}}{k_L}} \cdot dV \quad (\text{Eq. 17})$$

Cette expression montre que le transfert de matière de la phase gaz vers la phase liquide est favorisé par :

- une **grande aire interfaciale a**

- une **constante de Henry H_{CC} faible** (caractérisant une forte affinité du soluté pour la phase liquide)
- un **coefficient de transfert de matière local k_L élevé** dans le film liquide
- un **coefficient de transfert de matière local k_G élevé** dans le film gazeux

Les coefficients de transfert locaux élevés correspondent à des diffusivités élevées du COV dans les deux phases (valeurs de D_G et D_L élevées) et des couches limites (δ_G et δ_L) les plus faibles possibles. La constante de Henry et les coefficient de diffusion D_G et D_L sont des valeurs intrinsèques du système soluté-absorbant. Par contre, a , δ_G et δ_L sont des paramètres liés à l'hydrodynamique du système gaz – liquide et dépendent donc des paramètres opératoires tels que la vitesse de gaz, la vitesse de liquide et de la géométrie du système.

Différents types de contacteurs ont été développés afin de permettre une bonne hydrodynamique et une grande aire interfaciale tout en ne constituant pas un obstacle trop important à l'écoulement des fluides (pertes de charge acceptables).

2.1.5. Types de contacteurs

En accord avec la variété de conditions opératoires rencontrées, de nombreux équipements d'absorption ont été construits par les industriels. Le tableau I-2 récapitule les grandes classes de contacteurs, en précisant l'étendue des aires interfaciales obtenues.

Tableau I- 2 : Principaux appareils de contact gaz-liquide utilisés dans pour le traitement de gaz (d'après Le Cloirec¹²)

Appareil	Usage	Aire interfaciale a ($m^2.m^{-3}$)
Mélangeur statique (static mixers)	Recommandé lorsqu'il y a réaction chimique	1-30
Venturi (Venturi scrubber)	Recommandé lorsqu'il y a réaction chimique	10-100
Colonne à garnissage (packed column)	Appareillage le plus classique, tous usages	50-400
Colonne à plateaux (plate column)	Remplace la colonne garnie pour les débits de liquide très faibles	25-500
Tour à atomisation	Traitement de composés à très grande solubilité	500-20 000
Colonne à pulvérisation (spray tower)	Traitement des composés à très grande solubilité	5 000- 50 000

Ils sont classés selon le sens d'écoulement des phases (systèmes à co- ou contre-courant), soit en fonction de la nature de la phase dispersée (gaz dispersé dans le

liquide sous formes de bulles ou liquide dispersé dans le gaz sous forme de gouttes, de film ou de ruissellement), soit selon le type de mise en contact qui peut être continu (colonne à garnissage, éjecteurs...) ou étagé (colonne à plateaux).

Chaque type de contacteur possède ses avantages et ses inconvénients qui le destinent à une utilisation ciblée. Il importe principalement d'avoir une perte de charge minimale tout en obtenant une efficacité élevée sur le transfert.

Le contacteur type colonne à garnissage est le plus souvent utilisé pour répondre à ces exigences, du fait de sa simplicité, de sa souplesse d'utilisation et de son coût réduit. **Nous retiendrons ce type de contacteur dans notre étude pour les raisons évoquées.**

2.1.6. Types de garnissage

Le garnissage est l'élément essentiel d'une colonne à garnissage. Son choix se fait en fonction de plusieurs critères : efficacité, prix, mise en œuvre et régime hydrodynamique de la colonne.

Trois générations de garnissages en vrac se sont succédées : les garnissages bruts, les garnissages classiques et les garnissages modernes.

Les garnissages bruts (empilements aléatoires de matériaux bruts de petite dimension) ont très vite été remplacés par des éléments plus élaborés et largement utilisés dans l'industrie : anneaux Pall, selles Intalox, anneaux Rashig, selles de Berl. Ces garnissages efficaces ont cependant été continuellement améliorés, et ont conduit de nos jours à une vaste offre de garnissages de formes et de matériaux variés présentant des aires interfaciales élevées.

Par la suite, l'amélioration des garnissages de colonne est passée par une innovation technologique : le développement des garnissages structurés (Durapack, Sulzer BX, etc.). Ces garnissages rigides ont été étudiés pour maximiser le rapport de la surface offerte à la perte de charge imposée. Ils sont très efficaces, mais également coûteux et ne sont donc justifiés que pour des applications spécifiques comme la distillation sous vide par exemple.

Dans les travaux de modélisation qui sont centrées sur l'hydrodynamique des colonnes à garnissage, différentes grandeurs permettant de comparer ces différents garnissages ont été définies :

- **Le diamètre de grain d_0 (m)**, qui est le diamètre réel de l'élément de garnissage,
- **la porosité ε (-)**, égale au rapport du volume de vide sur le volume total du garnissage
- **la surface spécifique de grain a_0 (m².m⁻³)**, égale au rapport de la surface des éléments de garnissage sur le volume total des éléments

- la **surface spécifique de garnissage a** ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$), égale au rapport de la surface des éléments de garnissage sur le volume total du garnissage (vide + éléments).

a et a_0 sont reliés par la relation simple :

$$a = (1 - \varepsilon) a_0 \quad (\text{Eq. 18})$$

Pour les garnissages qui ne sont pas sphériques, il n'est pas aisé d'utiliser la notion de diamètre de grain. On utilise alors plus volontiers un diamètre nominal, qui peut être défini de différentes façons. La définition la plus utilisée consiste à prendre le diamètre de la sphère de même aire spécifique de grain. On définit alors le diamètre de particule d_p par la relation :

$$d_p = \frac{6(1 - \varepsilon)}{a} = \frac{6}{a_0} \quad (\text{Eq. 19})$$

Le tableau suivant donne quelques exemples de garnissages anciens et plus récents. De nombreuses autres données pourront être trouvées dans les articles de Billet⁴⁷⁻⁵⁰

Tableau I- 3 : Grandeurs caractéristiques de quelques garnissages

Type de garnissage	Nom	Diamètre nominal d_p (mm)	Surface spécifique a ($\text{m}^2.\text{m}^{-3}$)	Fraction de vide ε (-)
Garnissages bruts	Coke	10	300	50%
	Billes de verre	10	360	40%
Garnissages classiques	Selles de Berl	13	260	68%
	Anneaux Pall	25	225	88%
	Anneaux Rashig	25	190	68%
Garnissages modernes	Rashig super ring	0,3	315	96%
	Bialecki ring	25	155	97%
	Anneaux Hiflow	17	275	92%
Garnissages structurés	Durapack	-	280	82%
	Sulzer BX	-	500	90%
	Intalox 2T	-	220	97%
	Flexipac-2	-	223	93%

L'amélioration des garnissages s'est surtout traduite par l'augmentation de la fraction de vide, ce qui diminue les pertes de charge. Il faut être très vigilant lors de l'utilisation des corrélations car d'autres diamètres équivalents peuvent être employés par les auteurs.

Par exemple, Kozeny⁵¹ (1927) a proposé un modèle de canaux équivalents introduisant une définition de diamètre hydraulique d_h . Ce modèle est fondamental car il est à la base de nombreux développements. Il suppose qu'un milieu poreux peut être représenté par un ensemble de canaux tortueux dans un milieu solide dense, en respectant la même porosité ε et la même surface spécifique a. Par l'écriture des égalités de débit, de porosité et de surface offerte, la relation suivante est obtenue :

$$d_h = \frac{4}{a_0} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_p \quad (\text{Eq. 20})$$

Dans l'utilisation des corrélations des travaux de la littérature, il faut donc toujours veiller à utiliser les bonnes grandeurs de diamètre.

2.1.7. Effet de paroi

L'inclusion d'un garnissage dans une colonne donne lieu à des effets de bords. Brauer (1972) a constaté que la porosité d'un même garnissage différait selon le diamètre de colonne. En effet, il observé qu'à proximité des parois, la disposition des éléments de garnissage laisse des vides plus importants. Pour tenir compte de cet effet de paroi, il propose le facteur correctif suivant :

$$K_p = \left(1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1-\varepsilon} \frac{d_p}{D} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 21})$$

Le diamètre hydraulique équivalent devenant :

$$d_h = \frac{4 \cdot \varepsilon}{a} K_p \quad (\text{Eq. 22})$$

avec D : diamètre de colonne (m)

2.2. Revue bibliographique de solvants expérimentés en lavage de gaz

Le traitement d'air chargé en COV par lavage hydrophobe a donné lieu à des précédentes études et publications. Le tableau I-4 donne une vue d'ensemble des solvants ayant été étudiés dans la perspective du traitement d'air.

Tableau I- 4 : Synthèse bibliographique des travaux effectués sur le lavage de gaz chargés en composés organiques volatils

Solvant étudié	COV considérés	Référence
Huile minérale (Paratherm)	Cétones (acétone) Alcools (méthanol) Chlorés (dichlorométhane) Aromatiques (toluène)	Poddar, Sirkar, 1996, 1997 ⁵²⁻⁵⁴
Paraffine	Aromatiques (toluène) Chlorés (dichlorométhane)	Kalina, 1994 ⁵⁵
Naphta lourd, Gasoil	Hydrocarbures	Walter et Sherwood, 1941 ⁵⁶
Huile de silicone	Alcools (méthanol) Aromatiques (toluène) Soufrés (methanethiol, diméthylsulfure) Chlorés (Chlorure de méthylène, dichloroéthane, dichlorométhane)	Xia, 1997 ⁵⁷ Poddar et Sirkar, 1996, 1997 ⁵²⁻⁵⁴ De Guardia, 1996 ⁵⁸ Kalina, 1994 ⁵⁵ Duss, Bonio, 1991 ⁵⁹ Azou, 1991 ⁶⁰
Ethers de glycol	Alcools Cétones Ethers Alcanes Aldéhydes Aromatiques (BTEX) Chlorés (Chlorure de méthylène, dichloroéthane, dichlorométhane) THF Gaz acides (SO ₂ , H ₂ S, CO ₂)	Wang, 2001 ²⁹ Gearhart, 1998 ⁶¹ Cotte, 1996 ²⁷ Stockley, 1994 ⁶² Kalina, 1994 ⁵⁵ Azou, 1991 ⁶⁰ Block, 1975 ⁶³ Duss, Bonio, 1991 ⁵⁹ Schmidt, Ulrich, 1990 ⁶⁴ Geisthardt, 1989 ⁶⁵ Wolfer, 1982 ⁶⁶ Michaeli, 1975 ⁶⁷ Kutsher, Smith, 1966 ⁶⁸
Ethers (polyalkylséthers)	Chlorés (dichloroéthane) Aromatiques (toluène)	Kalina, 1994 ⁵⁵
Phtalates	Chlorés (chlorure de méthylène, dichloroéthane) Aromatiques (toluène)	Kalina, 1994 Duss, Bonio, 1991 ⁵⁹
Fluorocarbones (FC40, FC77 (+O ₃))	Aromatiques (toluène, orthoxylène)	Césario, 1997 ⁶⁹ Suprpto, 1995 ⁷⁰

Ces études ont montré que les solvants organiques (huile minérale, éthers, phtalates) ou l'huile de silicone donnaient lieu à de très bonnes efficacités pour les COV de nature hydrophobe. Cependant, les auteurs précédemment cités

relèvent certains inconvénients pour une utilisation industrielle de leur résultats :

- les pertes de solvant à l'atmosphère lors de la mise en contact du gaz et du liquide,
- la viscosité importante de certains solvants, qui implique des problèmes techniques de mise en œuvre et des dépenses importantes d'investissement et de fonctionnement,
- le coût élevé des solvant expérimentés,
- le devenir du solvant usagé.

Il s'avère que la plupart des travaux menés demeurent dans l'aspect prospectif d'une réalisation industrielle en raison de ces inconvénients et notamment le problème du devenir du solvant usagé.

2.3. La régénération des absorbants usagés

La question du devenir de l'absorbant usagé a été étudiée par plusieurs auteurs. Si pour l'eau, des traitements physico-chimiques et biologiques permettent d'épurer l'eau et ainsi de la recycler ou de la rejeter selon les normes établies dans le cadre de la prévention de la pollution de l'eau, il n'en est pas de même pour les liquides de lavage organiques. L'élimination du liquide par incinération et sa valeur à l'achat neuf ayant un coût non négligeable, d'autres solutions doivent être envisagées.

Deux types de pistes peuvent être envisagées :

- **une revalorisation directe du liquide usagé.** C'est par exemple l'approche étudiée par De Assuancao⁷¹ qui utilise une huile de moteur et qui, après passage dans la colonne d'absorption, envisage de la réutiliser dans les moteurs diesel. L'auteur n'a pas cependant pas exploré les conséquences de la modification de composition chimique de l'huile sur le fonctionnement et la durée de vie du moteur. Il soulève par ailleurs le problème de pollution secondaire importante de l'air traité par les composés volatils contenus dans l'huile utilisée.
- **Une séparation des COV de l'absorbant** à l'aide des techniques classiques du génie des procédés de séparation dans l'optique de recycler l'absorbant usagé. Il s'agit de la distillation, du stripping, des séparations chimiques, des procédés membranaires.

2.3.1. Régénération par distillation

La distillation a été envisagée par Cotte²⁷ dans le cadre de la régénération de polyéthylène glycol 400 (PEG 400) chargé avec du toluène, du dichlorométhane et de l'acétone. L'étude a montré que ce polymère se dégradait par réticulation lors de la chauffe en présence d'oxygène et de lumière. Une distillation sous vide permettait néanmoins de conserver les qualités du PEG 400 lors de cycles d'utilisation allant jusqu'à 30 régénérations successives.

Volodin⁷² a étudié la régénération de cyclohexanone contenant un mélange de COV (tétrahydrofurane, méthyl-éthylcétone, dichloroéthane, butanol). La température d'ébullition de cette molécule est bien plus basse que celle d'une huile lourde telle que le PEG 400 ce qui présente deux avantages : un risque de décomposition quasi-nul et une consommation d'énergie moindre pour purifier l'absorbant (à pression identique). Il obtient une régénération efficace de l'absorbant en deux distillations (cyclohexanone purifiée à 99,5%) mais met en évidence le problème de pollution secondaire du à la volatilité du cyclohexanone : une pollution de l'ordre de 50 kg.h⁻¹ de cyclohexanone pour un débit d'air à traiter de 1000 m³.h⁻¹. Il conclut que l'utilisation d'une huile **lourde** est primordiale mais que la distillation peut alors être rendue délicate ou coûteuse en énergie.

Block⁶³ et Kalina⁵⁵ ont également étudié la régénération par distillation. La figure I-9 représente un schéma de procédé proposé dans le cadre de la récupération de phosgène en sortie d'unité de production industrielle.

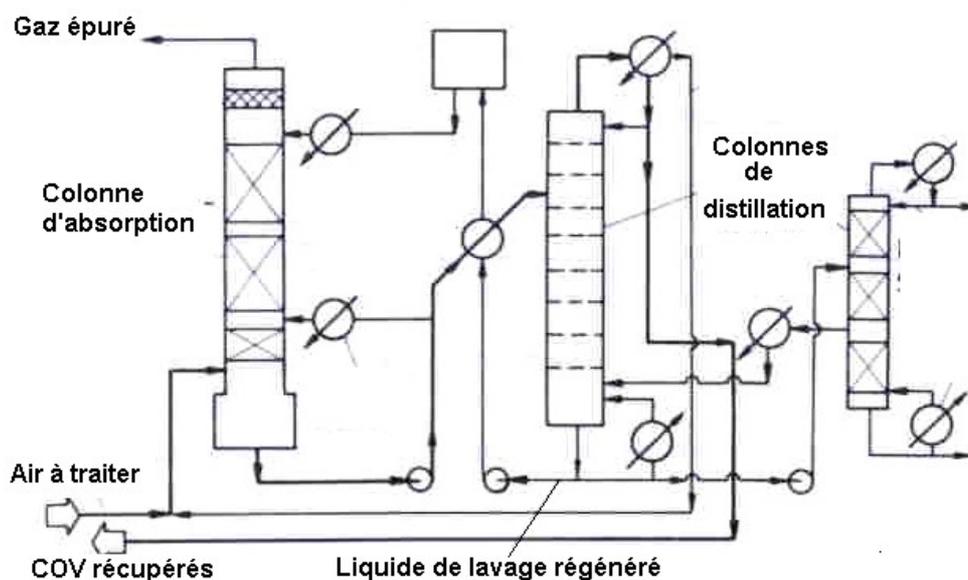


Figure I- 9 : Schéma d'un procédé de traitement d'air couplant une colonne d'absorption avec des colonnes de distillation

Le liquide de lavage qui était utilisé est du triéthylène glycol. Si le procédé s'est avéré performant, les coûts de fonctionnement sont élevés et ne laissent

envisager l'emploi de ce procédé que dans le cas de la récupération de composés à haute valeur ajoutée.

2.3.2. Régénération par stripping

Le stripping consiste à désorber les composés de la phase liquide par un courant gazeux (figure I-10). La désorption se fait généralement en augmentant la température ce qui déplace l'équilibre thermodynamique en faveur de la phase gaz. Lorsque le gaz de stripping est de la vapeur d'eau, il est possible de récupérer les COV de façon concentrée par abaissement de la température et condensation de l'eau. Azou⁶⁰ note que les facteurs de concentration obtenus peuvent être trop faibles pour une utilisation industrielle.

Ce procédé a été également étudié par Stockley⁶² et Geisthardt⁶⁵ pour plusieurs COV (dichlorométhane, acétone, méthanol, hexane, éthanol, toluène, xylène, tétrahydrofurane) en utilisant un éther de glycol.

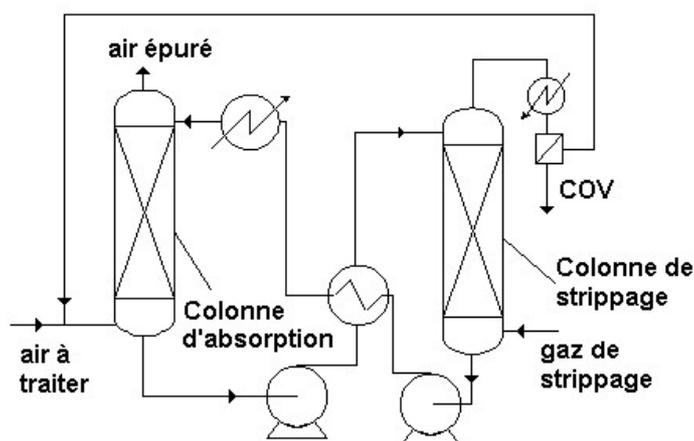


Figure I- 10 : Schéma d'un procédé de traitement d'air couplant une colonne d'absorption avec une colonne de stripping

2.3.3. Régénération par séparation chimique

De Guardia⁵⁸ (figure I-11) a étudié la régénération de l'huile de silicone par oxydation à l'ozone dans une colonne à bulles. Les oxydes, insolubles dans l'huile de silicone, sont ensuite extraits dans un décanteur. L'utilisation de ce procédé est spécifique à des COV oxydables à l'ozone et solubles dans l'huile de silicone. D'autre part, le procédé n'est viable que dans le cas où les oxydes formés forment une phase distincte de la phase organique (phase aqueuse en présence d'humidité ou phase solide lors de la formation de cristaux). Dans le cas contraire il faut envisager une extraction liquide-liquide qui rend le procédé final trop complexe.

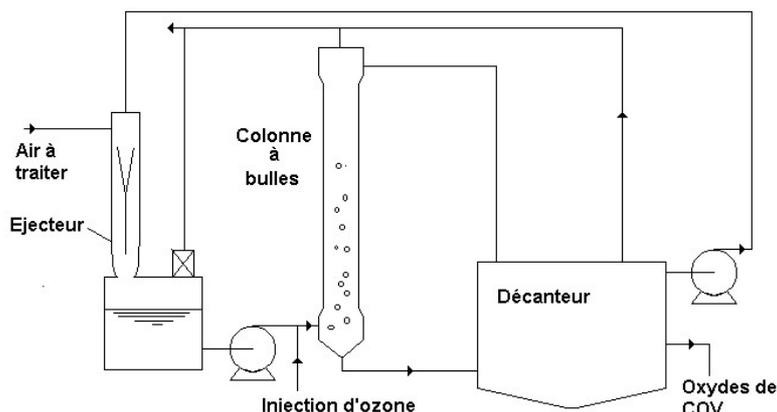


Figure I- 11 : Schéma d'un procédé de traitement d'air couplant un éjecteur avec une colonne d'oxydation à l'ozone et un décanteur

2.3.4. Régénération par séparation membranaire

Une autre possibilité envisageable est l'utilisation de membranes afin de séparer les polluants dissous de l'absorbant usagé. Dang Van⁷³ a étudié le couplage d'une colonne d'absorption avec une séparation par pervaporation dans le cas de l'absorption de COV hydrophiles par de l'eau (figure I-12).

Dans le cas d'absorbants organiques, Majumdar⁷⁴ a étudié un procédé couplant deux techniques membranaires : une mise en contact de l'air à traiter avec une huile de silicone à l'aide de fibres creuses microporeuses en polypropylène, et une régénération de l'huile chargée par une membrane composée d'un support microporeux recouvert d'une fine couche de PDMS.

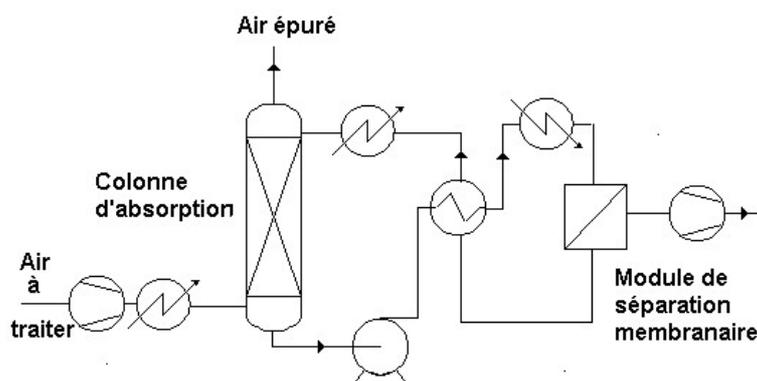


Figure I- 12 : Schéma d'un procédé de traitement d'air couplant une colonne d'absorption avec une séparation membranaire

Les essais ont été conduits à l'aide d'un montage de taille pilote, sur des effluents variables d'un atelier de peinture composés de paraxylène, d'éthanol, de méthyléthylcétone. Les essais ont montré que le procédé récupère généralement plus de 90% des COV émis.

2.3.5. Procédés de régénération complexes

Enfin, des couplages plus complexes peuvent être mis en œuvre, comme par exemple le procédé couplant une colonne d'absorption, une colonne de stripping et un module de perméation gazeuse proposé par Wang²⁹.

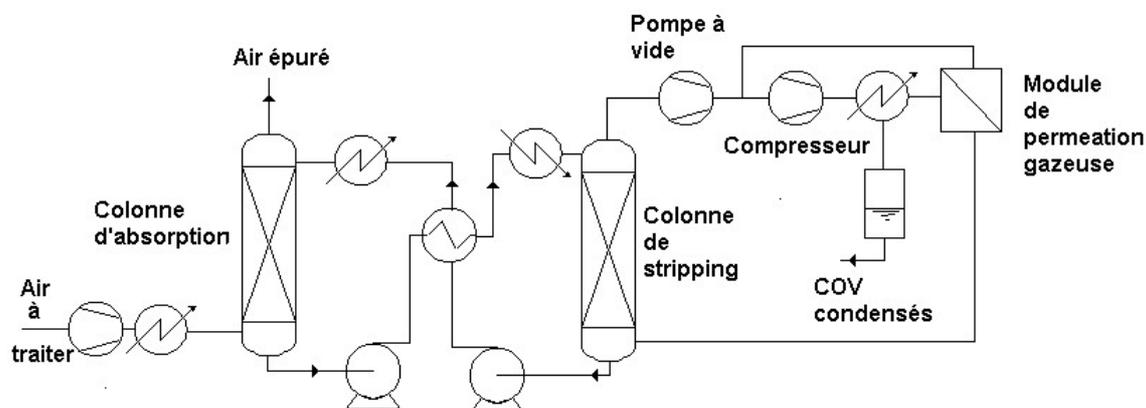


Figure I- 13 : Schéma d'un procédé de traitement d'air complexe couplant une colonne d'absorption, une colonne de stripping et une séparation membranaire

L'auteur a utilisé un montage d'échelle pilote sur des gaz chargés de dichlorométhane à des concentrations comprises entre 100 et 2000 ppm. Il observe de bonnes efficacités de récupération, de l'ordre de 95% de dichlorométhane récupéré sous forme condensée. D'un point de vue économique, il estime que le procédé est compétitif par rapport aux autres techniques de traitement pour des concentrations supérieures à 7 g.Nm^{-3} .

2.4. Les procédés de séparation membranaires

Les études présentées (Dang Van⁷³, Wang²⁹, Majumdar⁷⁴) ont montré que l'utilisation de membranes est intéressante dans l'optique d'une régénération d'absorbant. Cette partie se propose de présenter l'essentiel des connaissances relatives aux procédés membranaires

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation permettant le transport sélectif d'une ou de plusieurs espèces chimiques entre deux phases séparées par une membrane. Ces procédés peuvent donc servir à concentrer, purifier ou fractionner et ont ainsi trouvé des applications industrielles ciblées : concentration du lactosérum, régénération des bains d'électrodéposition, dessalement de l'eau de mer, séparation des isotopes de l'uranium etc...

Le transfert de matière est conséquent à un déséquilibre opératoire du système de part et d'autre de la membrane (différences de pression et/ou température et/ou potentiel électrique et/ou concentration). La différenciation du transport des différentes espèces est obtenue par les propriétés sélectives de la membrane : sélection des espèces selon leur taille (membranes poreuses) ou leur affinité

chimique ou électrochimique avec la matière de la membrane (membranes denses).

Ainsi, les procédés membranaires peuvent être classés selon la nature des phases amont et aval, la force motrice à l'origine du transport de matière et le caractère poreux ou non de la membrane. Le tableau I-5 récapitule l'ensemble des techniques membranaires existantes.

Tableau I- 5 : Principaux procédés de séparation membranaires

Procédé membranaire	Type de membrane	Origine du transport de matière	Phase amont	Phase aval
Microfiltration	Poreuse	Gradient de pression	Liquide	Liquide
Ultrafiltration	Poreuse	Gradient de pression	Liquide	Liquide
Nanofiltration	Poreuse	Gradient de pression	Liquide	Liquide
Distillation membranaire	Poreuse	Gradient de température	Liquide	Liquide ou gaz
Dialyse	Poreuse	Gradient de concentration	liquide	Liquide ou gaz
Osmose inverse	Dense	Gradient de pression Gradient de concentration	Liquide	Liquide
Perméation gazeuse	Dense	Gradient de pression Gradient de concentration	Gaz	Gaz
Pervaporation	Dense	Gradient de pression Gradient de concentration	Liquide	Gaz
Electrodialyse	Dense	Gradient de potentiel électrique	Liquide	Liquide

Le choix du procédé membranaire le plus adapté à une séparation souhaitée repose sur la connaissance de plusieurs informations : nature de la phase à traiter (gaz ou liquide), propriétés différenciant au mieux les espèces à séparer, qualité du produit traité.

Dans le présent travail, on désire séparer un mélange liquide homogène de composés organiques non chargés et de masse molaire inférieure à 450 g.mol^{-1} . Il s'avère que dans un premier constat seules la pervaporation, la distillation membranaire et l'osmose inverse sont envisageables. Les autres procédés ne sont pas adaptés (perméation gazeuse, électrodialyse) ou alors ne pourront pas séparer les constituants (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration).

La pervaporation et l'osmose inverse sont régies par un mécanisme d'adsorption / diffusion / désorption. Les composés extraits sont désorbés sous forme liquide (osmose inverse) ou gazeuse (pervaporation). L'osmose inverse nécessite une forte mise sous pression du liquide amont afin de créer un gradient suffisant pour permettre le transfert des espèces. Les membranes d'osmose inverse sont d'une manière générale fragiles aux solvants organiques.

Nous retiendrons ainsi la pervaporation pour régénérer l'absorbant usagé, car c'est un procédé ayant déjà fait ses preuves dans l'extraction de COV et qui ne

nécessite pas une forte mise sous pression rendue difficile par la viscosité élevée des absorbants organiques envisagés.

2.5. La pervaporation

La pervaporation peut être vue comme une évaporation couplée à une barrière interfaciale modifiant l'équilibre liquide-gaz du mélange. Les constituants de la phase liquide sont sorbés dans la membrane selon leur affinité avec le matériau constitutif de la membrane, diffusent au sein de celui-ci et se retrouvent à l'état de gaz dans le compartiment aval de l'équipement de pervaporation. La faible pression nécessaire au transport de matière est obtenue soit en balayant la face aval par un gaz inerte, ce qui conduit à diminuer la pression partielle du pervaporat par dilution, soit par l'emploi d'une pompe à vide, soit par condensation des gaz à température très basse, soit par un couplage de plusieurs techniques.

2.5.1. Intérêts de la pervaporation

Les principaux intérêts de la pervaporation sont dus à la capacité de la membrane à modifier l'équilibre liquide-gaz. La pervaporation a donc été initialement utilisée pour dépasser l'azéotrope du binaire éthanol-eau lors de la déshydratation de l'éthanol.

Du point de vue technique, la pervaporation présente donc les avantages suivants :

- séparation facile des azéotropes,
- technique simple, ne nécessitant pas d'ajout de tiers corps,
- facilité d'opération, de fonctionnement,
- flexibilité sur site de production,
- bonne résistance des membranes aux solvants organiques,
- construction modulaire.

Du point de vue économique, plusieurs auteurs ont comparé le coût de la pervaporation en comparaison avec les autres techniques, et ont conclu que la pervaporation est économiquement rentable pour des applications spécifiques (la séparation azéotropique, le traitement de l'eau contenant des COV^{29,73}).

2.5.2. Membranes de pervaporation

Le choix d'un matériau membranaire dépend de trois critères [Favre³¹] :

- la sélectivité de sorption, qui nécessite que les composants à séparer aient une affinité avec le matériau suffisante pour dépasser la

sélectivité d'une simple évaporation. Ce critère détermine la sélectivité globale de la séparation membranaire,

- la perméabilité, qui impose que le matériau membranaire présente des capacités de diffusion des éléments à séparer suffisante pour que les flux obtenus soient compatibles avec les exigences industrielles,
- la possibilité de réaliser des films avec le matériau envisagé. Plusieurs techniques de mise en forme existent (dépôt par plasma, inversion de phase...), mais ne sont pas adaptable à tout type de matériau pour obtenir un film mince et régulier.

En théorie, tout polymère qui peut être mis sous forme de film est donc susceptible d'avoir des propriétés utilisables en pervaporation. Cela explique peut être la grande richesse des travaux effectués dans l'expérimentation de nouvelles membranes.

Les propriétés de sorption et de perméabilité sont liées à la nature intrinsèque du polymère utilisé. Le caractère hydrophile ou hydrophobe des molécules de la membrane joue ainsi un rôle déterminant dans la séparation. En effet, une membrane hydrophile sera adaptée à l'extraction préférentielle de composés hydrophiles, alors qu'une membrane hydrophobe permettra le passage préférentiel des composés hydrophobes. Lipnizki⁷⁵ propose une classification des séparations membranaires selon le caractère hydrophile ou hydrophobe des composés à extraire. La figure I-14 présente cette classification et donne des exemples de membranes et d'utilisations industrielles.

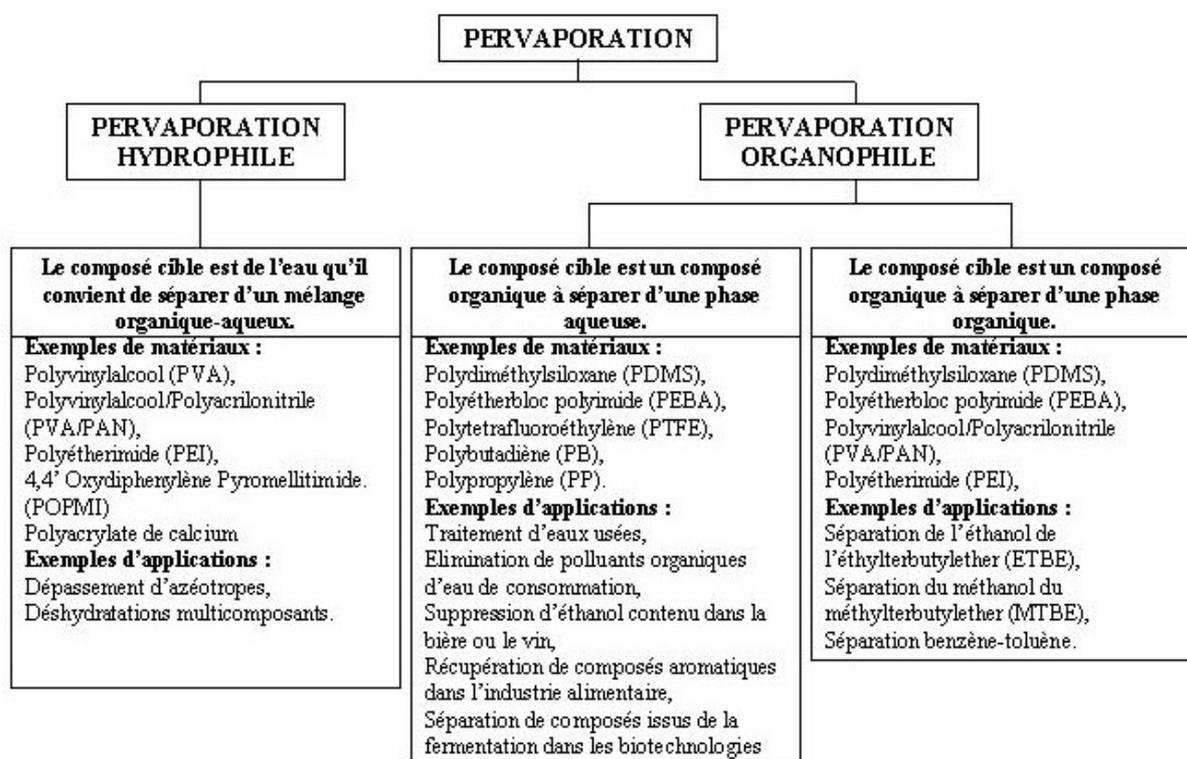


Figure I- 14 : Classification des séparation par pervaporation selon la nature hydrophile ou hydrophobe des composés à extraire⁷⁵

Selon ces données, les polymères envisageables dans le cas de la présente étude pourraient ainsi être à base de PDMS, de PEBA, de PVA/PAN ou de PEI.

2.5.3. Structure des membranes de pervaporation

Seules les premières membranes étaient constituées d'une seule et épaisse couche de polymère. Par la suite, une nette amélioration des performances a été obtenue par la réalisation technologique des membranes composites ou asymétriques :

- les membranes composites, formées de trois couches de matériaux différents : la couche active, constituée par le polymère assurant la séparation, est déposée sur un support poreux qui peut être lui même renforcé par une armature tissée ou non tissée,
- les membranes asymétriques, où le milieu poreux est également constitué du polymère actif formant la membrane.

Dans ces deux types de membranes, la couche sélective est très mince (de l'ordre de 0,1 à 1,5 micromètres), le support pouvant lui mesurer de 100 à 200 micromètres.

2.5.4. Modules de pervaporation

De la même façon que pour les échangeurs de chaleur, l'efficacité d'un équipement de pervaporation dépend de la configuration et la mise en place d'une surface au sein d'un carter. Quatre géométries de modules membranaires sont disponibles commercialement :

- Les **modules tubulaires** sont basés sur une technologie simple, facile d'utilisation et de nettoyage, mais ils sont grands consommateurs d'énergie pour une très faible surface d'échange par unité de volume (compacité réduite).
- Les **modules fibres creuses** rassemblent un ensemble de fibres creuses de diamètre inférieur au micromètre, en un faisceau. Cette configuration leur procure la plus forte densité d'écoulement par module.
- Les **modules plans** sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparés par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides.
- Les **modules spiralés** : une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux.

Le tableau I-6 récapitule les avantages ou inconvénients de ces différentes configurations.

Tableau I- 6 : Principaux types de modules de pervaporation [Née176]

Type de module	Avantages	Inconvénients	Surface spécifique (m ² /m ³)
Plan	<ul style="list-style-type: none"> • Bonne hydrodynamique amont, aval • Faible volume de la charge immobilisée • Bonne accessibilité des membranes 	<ul style="list-style-type: none"> • Fort encombrement • Entanchéité difficile à assurer • Coût d'investissement élevé 	200 à 500
Spiral	<ul style="list-style-type: none"> • Surface de transfert accrue • Bonne hydrodynamique amont • Bonne étanchéité • Faible investissement (50% à 75% du coût d'installation du module plan) 	<ul style="list-style-type: none"> • Médiocre hydrodynamique aval • Difficilement utilisable pour des mélanges organiques à température élevée (collage) • Membranes non accessibles 	1000 à 1500
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> • Excellente hydrodynamique amont et aval • Bonne accessibilité des membranes • Étanchéité correcte 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible rapport entre la surface de la membrane et le volume de liquide présent • Très fort encombrement • Coût d'investissement élevé 	de l'ordre de 150
Fibres creuses	<ul style="list-style-type: none"> • Très faible encombrement • Très grande surface de transfert • Coût d'investissement plus faible 	<ul style="list-style-type: none"> • Peu utilisable au contact de charges organiques à température élevée • Grande perte de charge • Impossibilité d'accéder à la membrane 	1000 à 10 000

3. POSITION DE L'ETUDE ET CONCLUSION

Le nombre de COV étant très important, il a été convenu de limiter le champ de recherches de ce travail à un composé unique représentatif du type de composés que le procédé sera destiné à épurer.

3.1. Choix du composé modèle

Le tableau I-1 a montré que les familles de COV non méthaniques qui contribuent le plus aux émissions de COV sont les alcanes, les alcools, les aromatiques et les cétones avec respectivement 26, 23, 14 et 9 % des émissions en 2002. Si les alcools et les cétones peuvent être très solubles dans l'eau grâce à la formation de liaisons hydrogène, les alcanes et les aromatiques le sont très peu. La famille des aromatiques regroupe des COV comme les phénols, les crésols, les styrènes, les halobenzènes et les alkylbenzènes comme le toluène.

Le toluène est un composé aromatique monosubstitué par un groupement méthyle. Il est d'usage très répandu : il est utilisé comme solvant pour les peintures, vernis, colles, encres d'imprimerie, etc.. mais aussi comme matière première en synthèse organique, notamment pour la fabrication du benzène, de l'acide benzoïque, du chlorure de benzyle, du diisocyanate de toluylène, etc...et dans l'industrie pharmaceutique⁴.

La température d'ébullition du toluène est égale à 110,6°C à la pression atmosphérique. Les tensions de vapeur du toluène à différentes températures et à pression atmosphérique sont répertoriées dans le tableau I-7 :

Tableau I- 7 : Tensions de vapeur et concentrations en toluène à différentes températures⁷⁷

Température (°C)	0	5	10	15	20	25	30
Pression de vapeur (Pa)	915	1246	1676	2227	2926	3804	4895
Concentration en ppm vol	9 026	12 296	16 538	21 978	28 879	37 542	48 311

La volatilité du toluène est élevée et entre bien dans les critères de la directive européenne du 11 mars 1999.

Concernant la toxicité du toluène, les effets essentiels s'exercent sur le système neurologique central. En principe, ils sont réversibles⁴ :

- A 100 ppm, l'inhalation pendant une période de 8 heures entraîne chez des sujets volontaires jeunes des troubles modérés à type de fatigue, parfois accompagnée de céphalées et de vertiges.

- A 200 ppm, s'y ajoutent : une faiblesse musculaire, des paresthésies et quelques altérations des fonctions cognitives.
- A 300 ppm apparaît une insomnie suite à l'exposition.
- A 400 ppm, une confusion mentale et des troubles de coordination se manifestent.
- A 500 ppm, apparition de nausées.
- A 600 ppm on observe une sensation de vertiges, une démarche chancelante.
- A 10 000 ppm, une exposition accidentelle pendant quelques minutes est responsable initialement d'hallucinations, puis de troubles de conscience parfois suivis de convulsions et de coma.

Le ministère du travail a fixé pour le toluène la **valeur limite d'exposition (VLE) à 150 ppm** (550 mg.Nm^{-3}) et la **limite de moyenne d'exposition (VME) à 100 ppm** (375 mg.Nm^{-3}). Concernant les émissions industrielles de toluène, la législation en vigueur fixe la limite à **120 mg.Nm⁻³ de toluène**, soit 32 ppmv, si l'effluent gazeux ne comporte pas d'autre COV.

Par l'importance de son utilisation et sa toxicité **nous choisirons donc le toluène comme molécule cible** de notre procédé de traitement.

3.2. Axes de recherche adoptés - conclusion

Après avoir fixé la problématique (l'absorption de toluène et la régénération par pervaporation) plusieurs axes de recherche ont été définis et seront détaillés dans la suite de ce mémoire.

3.2.1. Choix du liquide de lavage

Trois pistes sont envisageables pour absorber efficacement le toluène :

- l'emploi d'un liquide de lavage lourd qui permette une solubilisation satisfaisante des composés hydrophobes. Il peut s'agir de composés organiques ou siliconés,
- une suspension de solide dans une phase aqueuse (Samak⁷⁸). Le solide finement divisé permet de coupler un phénomène d'adsorption à l'absorption par effet de dopage,
- une émulsion de liquide organique dans une phase aqueuse (Dumont⁷⁹).

Nous retiendrons dans ce travail l'idée de travailler avec le concept à priori le plus simple car monophasique : un solvant organique lourd. Les recherches

viseront à déterminer un liquide de lavage intéressant pour une utilisation industrielle. Les résultats sont présentés dans le chapitre II.

3.2.2. Caractérisation du lavage en colonne garnie

L'utilisation d'un solvant organique lourd en colonne de lavage a été très peu étudiée et nécessite donc d'être caractérisée dans l'optique d'une extrapolation industrielle. Le solvant retenu sera donc expérimenté dans une colonne à garnissage avec pour optique de caractériser le fonctionnement hydrodynamique et le transfert de matière. Les corrélations existantes seront répertoriées et comparées avec nos résultats. Ces résultats sont consignés dans le chapitre III.

3.2.3. Régénération par pervaporation

La régénération par pervaporation a été étudiée dans le cas d'un lavage à l'eau (Dang Van⁷³). Aucune publication n'a cependant été trouvée concernant une utilisation en régénération d'un liquide de lavage organique usagé. Les paramètres influençant le flux et les sélectivités de pervaporation seront étudiées et modélisées, et sont présentées dans le chapitre IV.

3.2.4. Couplage du procédé

Le chapitre V sera destiné à présenter l'évaluation du couplage des deux procédés. Les paramètres couplants seront examinés et une mise en équation du système permettra d'analyser le comportement du procédé hybride.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE I

1. Directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L 85 (29 mars 1999).
2. Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. *Journal Officiel de la République Française* (2000).
3. EPA. Procedural Requirements. *Code of Federal Regulations* 40, chap I, subpart F, 51.00 Definitions (July, 1998).
4. Fiches toxicologiques de l'INRS. *Serveur de l'Institut National de la Recherche en Sécurité*, <http://www.inrs.fr/indexprodinfo.html> (Consulté le 03/10/03).
5. in *Rapports de l'Académie des Sciences* (ed. Doc, T.) (Académie des Sciences, Paris, 1998).
6. Décision du Parlement européen et du Conseil établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/30/CE. *Journal officiel des Communautés européennes du 15/12/2001*, Décision n° 2455/2001/CE, L331/1-L331/5 (2001).
7. Dueso N. & Naublanc J. *La réduction des émissions de COV dans l'industrie* (ed. l'Environnement, M. d.) (1996).
8. CITEPA. in *Emissions dans l'air en France* (2004).
9. Argus de l'Automobile et des locomotions. Cité dans La Sécurité Routière, Rapport de synthèse. Thèse, Ministère de l'Équipement et des Transports, (1999).
10. Décret n° 99-508 du 17 juin 1999 pour l'application de l'article 45 de la loi de finances pour 1999 (n°98-1266 du 30 décembre 1998) instituant une taxe générale sur les activités polluantes. *Journal Officiel de la République Française* (20 juin 1999).
11. Le Cloirec ., Fanlo J.-L. & Gracian C. Traitement des odeurs. Procédés curatifs. *Techniques de l'Ingénieur* G29711-14 (2003).
12. Le Cloirec P. *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement* (ed. Lavoisier) (Paris, 1998).
13. Dyens P.J. & Vasseur P. Une incinération économique : l'oxydation thermique régénérative des COV. *info chimie* 355105-107 (1994).
14. Sawerysyn J.P., Baillet C., Pauwels J.F., Klaeyls M. & Louis F. *Etude de processus de dégradation thermique de quelques composés organiques volatils d'intérêt industriel* (ed. Tolvanen, A., Kamari) (1995).
15. Van der Vaar D.R., Marchand E.G. & Bagely-Pride A. Thermal and catalytic incineration of volatile organic compounds. *Critical Rev. in Env. Sc. and Techn.* 23,203, (1994).

16. Thalhammer H. VOC and odour removal in applications with dust loaded flue gases. *Odours and VOCs J.* 1,10, 219 (1995).
17. Frost A.C., Sawyer J.E., Summers J.C., Shah Y.T. & Dassori C. Kinetics and transport parameters for the fixed-bed catalytic incineration of volatile organic compounds. *Env. Sci. Technol.* 252065-2070 (1991).
18. Hermia J. & Vigneron S. Catalytic incineration for odour abatement and VOC destruction. *Catal. Today.* 17349-358 (1993).
19. Vigneron S. Oxydation catalytique des composés organiques volatils. Application au coil-coating. Thèse, Université Catholique de Louvain, Louvain, (1997).
20. Windawi H. & Wyatt M. Catalytic destruction of halogenated volatile organic compounds, mechanisms of platinum catalyst systems. *Plat.Met.Rev.* 37186-193 (1993).
21. Tichenor B.A. & Palazzolo M.A. Destruction of volatile organic compounds via catalytic incineration. *Env. Progress* 6,172, (1987).
22. Martin G. Bioépuration des composés organiques volatils et de composés odorants. *Odours and VOCs J.* 1,10, 328 (1995).
23. Fanlo J.L., Martin G. & Degorce Dumas J.R. in *Les Composés Organiques Volatils dans l'environnement* (ed. Doc, T.) (lavoisier, Paris, 1998).
24. Aizpuru A. Biofiltration d'un mélange de COV. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (2001).
25. Herzog M. *Characterisation and control of odours and VOC in the process industries.* (ed. Vigneron, H., Chaouki) (Elsevier Science B.V., 1994).
26. Athken N. VOC's recovery using cooling and cryogenic processes : state of the art, main issues, test rig. *Odours and VOCs J.* 1,10, 251 (1995).
27. Cotte F. Absorption en colonne garnie et en tour à atomisation. Application au traitement de composés organiques volatils. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (1996).
28. Mocho P. Adsorption de composés organiques volatils sur charbon actif. Régénération in situ du charbon par chauffage par induction électromagnétique. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (1994).
29. Wang X., Daniels R. & Baker R.W. Recovery of VOCs from high-volume, low - VOC-concentration air streams. *AIChE Journal* 47,5, 1094-1100 (2001).
30. Verstraete S., Hermia J. & Vigneron S. in *Characterisation and control of odours and VOC in the process industries* 515-519 (Amsterdam, 1994).
31. Favre E., Tondeur D., Neel J. & Brusckhe H.E.A. Récupération des COV par perméation de vapeur : état de l'art et perspectives. *info chimie* 37280-87 (1995).
32. Gales L., Mendes A. & Costa C. Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol from vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module. *Journal of Membrane Science*,197, 211-222 (2002).
33. Klaassen R. & Jansen A.E. The membrane contactor : environmental applications and possibilities. *Envir. Prog.* 20,1, 37-43 (2001).
34. Shen Y.S. & Ku Y. Treatment of gas-phase volatile organic compounds (VOCs) by the UV/O₃ process. *Chemosphere* 38,8, 1855-1866 (1999).

35. Moo Been Chang C.C. & Chang C.C. Destruction and removal of toluene and MEK from gas streams with silent discharge plasmas. *AIChE Journal* 43,5, 1325-1330 (1997).
36. Hirota K., Hakoda T., Arai H. & Hashimoto S. Electron-beam decomposition of vaporized VOCs in air. *Radiation Physics and Chemistry*,65, 415-421 (2002).
37. Parfait C. & Villanova A. Traitement des nuisances olfactives par photocatalyse et charbon actif dans les stations et tunnels de métro. *Revue générale des chemins de fer* 6,5-8, (1999).
38. Bouzaza, A. & Laplanche, A. Photocatalytic degradation of toluene in the gas phase: comparative study of some TiO₂ supports. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 150,1-3, 207-212 (2002).
39. Staudinger J. & Roberts P.V. A critical review of Henry's law constants for environmental applications. *Critical Rev. in Env. Sc. and Techn.* 26,3, 205-297 (1996).
40. Atkins P. *Physical Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, GB., 1986).
41. Hine J. & Mookerjee P.K. The intrinsic hydrophilic character of organic compounds. Correlation in terms of structural contributions. *J. Org. Chem.* 40,3, 292-298 (1975).
42. Lindvig T., Economou L.-G., Danner R.-P., Michelsen M. & Kontogeorgis G.-M. Modeling of multicomponent vapor-liquid equilibria for polymer-solvent systems. *Fluid-phase-equilibria* 220,1, 11-20 (2004).
43. Lewis W.K. & Whitman W.G. Principles of gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 16,12, 1215-1220 (1924).
44. Higbie R. The rate of absorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans Am. Inst. Chem. Engrs* 31365-389 (1925).
45. Dankwerts P.V. Significance of liquid film coefficients in gas absorption. *Ind. Eng. Chem.* 43,6, 1460-1467 (1951).
46. Torr H.L. & Marchello J.M. Film penetration model for mass and heat transfer. *AIChE Journal* 4,97, (1958).
47. Billet R. & Schultes M. Predicting mass transfer in packed columns. *Chem. Eng. Technol.* 161-9 (1993).
48. Billet R. & Schultes M. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. *Trans IChemE* 77498-504 (1999).
49. Billet R., S. M. Contribution to design and scale up of packed columns. *Fat. Sci. Technol.*,9, 361-370 (1990).
50. Billet R., S. M. Modelling of pressure drop in packed columns. *Chem Eng. Technol.* 14,2, 89-95 (1991).
51. Kozeny J. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse* 136271 (1927).
52. Poddar T.K., Majumdar S. & Sirkar K.K. Removal of VOCs from air by membrane-based absorption and stripping. *Journal of membrane Science* 120221-234 (1996).
53. Poddar T. K. Membrane-based absorption of VOCs from a gas stream. *AIChE Journal* 42,11, 3267-3282 (1996).

54. Poddar T. K. & Sirkar K. K. Henry's Law Constant for Selected Volatile Organic Compounds in High-Boiling Oils. *J. Chem. Eng. Data* 41,6, 1329-1332 (1996).
55. Kalina A., Wanko H. & Weiss S. Untersuchung zum Einfluss des Wasserdampfs auf die Absorption organischer Komponenten mit hochsiedenden Waschflüssigkeiten. *Chemische Technik*,1, 1-62 (1994).
56. Walter J.F. & Sherwood T.K. *Ind. Eng. Chem.* 33 (1941).
57. Xia B., S., M. & K.K., S. Regenerative oil scrubbing of volatile organic compounds from a gas stream in hollow fiber membrane device. *Ind. Eng. Chem. Res.* 38,9, 3462-3472 (1999).
58. De Guardia A., Bouzaza A., Martin G. & A., L. Procédé d'épuration de gaz contenant des COV soufrés par lavage à l'huile et oxydation à l'ozone des polluants absorbés. *Pollution Atmosphérique* 38,152, 82-92 (1996).
59. Duss M. & Bomio P. Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Abgasströmen mit Absorptionsverfahren. *Chem. Ing. Tech.* 63,4, 388-389 (1991).
60. Azou A. Reduction des emissions atmospheriques de composes organiques volatils : absorption - adsorption - regeneration in situ. Thèse, Université de Rennes I, Rennes, (1991).
61. Gearhart L.E. New glycol-unit design achieves VOC, BTEX reductions. *Oil & Gas Journal* 61-64 (1998).
62. Stockley N.J. VOC abatement by absorption. *European Coatings Journal*,10, 751-757 (1994).
63. Block U. Abgaswäsche mit organischen Waschflüssigkeiten und Wasser. *Staub - Reinhaltung der Luft* 36,8, 348-353 (1976).
64. Schmidt A. & Ulrich M. Absorptionsmittel zur Reinigung lösemittelhaltiger Abluft. *Chem. Ing. Tech.* 62,1, 43-46 (1990).
65. Geisthardt K., Holtze J., Ludwig R. & T., P. Absorption process for the removal of organic solvents from exhaust air. *Chem. Eng. Technol.* 1263-70 (1989).
66. Wolfer W. *Hydrocarbon Process* 11193-197 (1982).
67. Michaeli W., Stein W.H. & Unland H. in *3. DGKM Fachgruppenagung* (Hannover, 1975).
68. Kursher G.S. & Smith O.A. *Proc. Gas Cond. Conf.* (1966).
69. Césarío T., Beverloo W.A., Tramper J. & Beeftink H.H. Enhancement of gas-liquid mass transfer rate of apolar pollutants in the biological waste gas treatment by a dispersed organic solvent. *Enzyme and microbiological technology* 21578-588 (1997).
70. Suprpto, C. Etude et analyse de l'oxydation par l'ozone d'un effluent gazeux contenant de l'orthoxyène dans un réacteur gaz-liquide mécaniquement agité. Thèse, (1995).
71. De Assuncao J.V. & Vasconcelos S.M.F. Control of toluene and xylene by absorption in mineral oil. *Proceedings of Air and Waste Management Association's 90th annual meeting and exhibition, Toronto* (1997).
72. Volodin N.I., Puzyreva V.M. & Soroko V.E. Absorption Treatment of gases to remove impurities of organic solvents. *Russian Journal of Applied Chemistry* 70,10, 1745-1747 (1997).

73. Dang Van J. Traitement et récupération de composés organiques volatils (COV) faiblement concentrés, contenus dans un effluent gazeux. Thèse, Institut des Sciences Appliquées, Toulouse, (1997).
74. Majumdar S., Bhaumik D., Sirkar K.K. & Simes G. A pilot-scale demonstration of a membrane based absorption stripping process for removal and recovery of volatile organic compounds. *Envir. Prog.* 20,1, 27-34 (2001).
75. Lipnizki F., Hausmanns S., Ten P.-K., Field R.W. & Laufenberg G. Organophilic pervaporation : prospects and performance. *Chemical Engineering Journal* 73113-129 (1999).
76. Neel J. *Pervaporation* (ed. Lavoisier) (Paris, 1997).
77. Component plus 3.4.0.0, Prosim S.A., Toulouse.
78. Samak J. Lavage de gaz chargés en COV hydrophobes par une suspension de charbon actif dans l'eau. Thèse, Université des Pays de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (2002).
79. Dumont E., D. H. Mass transfer enhancement of gas absorption in oil-water systems: a review. *Chemical Engineering and Processing* 42419-438 (2003).

Partie II

Choix de l'absorbant

L'élément clef du procédé hybride envisagé est le choix de l'absorbant. En effet, les deux opérations unitaires couplées (absorption et pervaporation) sont liées de façon déterminante à la nature physico-chimique du liquide d'absorption employé.

Chacune des deux parties du procédé possède des spécificités propres fixant ainsi des contraintes à respecter. Un cahier des charges nécessite donc d'être établi pour le choix de l'absorbant selon des aspects techniques, économiques et de sécurité.

Cette partie du travail s'attache à dresser ce cahier des charges, à examiner plusieurs solvants y répondant, et à mettre au point une démarche pour finalement aboutir au choix du solvant le plus intéressant pour la poursuite du travail.

Pour mémoire, le **toluène** a été retenu comme composé représentatif des COV hydrophobes.

TABLE DES MATIERES

1. POSITION DU TRAVAIL - Objectifs.....	51
1.1. Critères de choix de l'absorbant.....	51
1.1.1. Transfert de matière en absorption	51
1.1.2. Transfert de matière en pervaporation.....	51
1.1.3. Critères techniques.....	52
1.1.4. Autres critères de sécurité et économiques.....	52
1.2. Démarche suivie	52
1.3. Liste et description des molécules potentiellement intéressantes	54
1.3.1. Les polyéthylène-glycols	55
1.3.2. Les phtalates	57
1.3.3. Le di(2-ethylhexyl) adipate.....	60
1.3.4. L'huile de silicone.....	61
1.3.5. Conclusion	62
1.4. Rappels bibliographiques	62
1.4.1. Pression de vapeur saturante.....	62
1.4.2. Viscosité.....	63
1.4.3. Coefficients de diffusion.....	63
2. Matériels et méthodes.....	64
2.1. Equilibre de partage et constantes de transfert de matière	64
2.1.1. Schéma et description du montage	64
2.1.2. Paramètres opératoires.....	66
2.1.3. Protocole expérimental	66
2.1.4. Exploitation des résultats.....	66
2.2. Viscosité	67
3. Résultats et discussion.....	68
3.1. Equilibre de partage et constantes de transfert de matière	68
3.1.1. Evaluation de la méthode	68
3.1.2. Résultats expérimentaux et discussion.....	69
3.1.3. Comparaison des coefficients d'activité avec la littérature.....	72
3.2. Viscosités.....	73
3.3. Pressions de vapeur saturante.....	75
3.4. Coefficients de diffusion	77
4. Conclusion : choix de l'absorbant.....	78
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE II.....	79

1. POSITION DU TRAVAIL - Objectifs

1.1. Critères de choix de l'absorbant

Les critères à retenir pour déterminer un solvant utilisable dans le procédé envisagé sont dégagés à partir des aspects suivants :

- transfert de matière en absorption,
- transfert de matière en pervaporation,
- critères techniques,
- autres critères de sécurité et économiques.

1.1.1. Transfert de matière en absorption

Dans ce chapitre nous nous intéressons uniquement à la détermination du liquide d'absorption le plus adapté, le transfert au sein du gaz (k_G) ne sera donc pas pris en compte.

Selon les conclusions de la partie précédente, les grandeurs physico-chimiques déterminantes sont :

- une constante de Henry H faible,
- un coefficient de diffusion du toluène dans le liquide D_L élevé,
- une viscosité faible, qui minimisera la couche limite δ_L .

Il faut noter que selon Wilke et Chang¹ et Sheibel² la viscosité intervient de manière inversement proportionnelle dans la valeur du coefficient de diffusion D_L . Une viscosité faible favorise ainsi également une bonne diffusion du toluène au sein de la couche limite liquide.

1.1.2. Transfert de matière en pervaporation

Nous verrons au chapitre IV que le transport de matière dans la pervaporation peut être décrit selon un modèle de résistances en série, s'écrivant comme la somme :

- d'une **résistance au transfert de matière dans la couche limite en amont de la membrane** $R = \delta_L/D_L$ (δ_L étant l'épaisseur de la couche limite, D_L la diffusivité du toluène dans l'absorbant),
- d'une **résistance au transfert de matière au sein de la membrane**
- d'une **résistance due à la vaporisation du soluté au niveau de la face aval de la membrane.**

Dans ces expressions, le choix de l'absorbant intervient :

- par sa viscosité qui doit être faible (diminution de la couche limite),

- par son influence sur l'équilibre de sorption du toluène au sein de la membrane. Si l'absorbant a une solubilité non nulle dans la membrane cela peut modifier les propriétés de séparation de celle-ci.

1.1.3. Critères techniques

Au niveau de la colonne de lavage, l'absorbant devra présenter une faible tension de vapeur pour éviter de polluer le gaz traité davantage qu'il ne soit épuré. Il ne devra pas être moussant et devra présenter une bonne mouillabilité du garnissage.

Une faible viscosité permettra une mise en mouvement du fluide nécessitant moins d'énergie de pompage.

Le solvant ne devra pas être corrosif, en particulier ne pas avoir d'effet destructif sur l'intégrité de la couche active de la membrane.

1.1.4. Autres critères de sécurité et économiques

Pour pouvoir être utilisé en milieu industriel, l'absorbant ne devra pas posséder de caractère toxique, inflammable ou explosif.

Par ailleurs, il devra être d'un coût d'achat raisonnable.

1.2. Démarche suivie

Regroupant les éléments définis précédemment, deux types de critères se dégagent :

- les critères éliminatoires, auquel l'absorbant devra impérativement répondre de façon favorable (non toxique, non inflammable, non corrosif, non moussant),
- les critères de plus grande aptitude, c'est à dire des propriétés physico-chimiques qui peuvent tendre vers l'idéal mais qui ne seront jamais rien de plus qu'un « meilleur choix ». Il s'agit :
 - d'une constante de Henry H du toluène la plus faible possible vis à vis de l'absorbant,
 - d'une viscosité la plus faible possible,
 - d'un coefficient de diffusion du toluène le plus élevé possible,
 - d'une pression de vapeur saturante la plus faible possible,
 - d'une solubilisation dans la membrane de pervaporation la plus faible possible.

Un certain nombre d'informations concernant ces derniers critères sont disponibles dans la littérature, auprès de fournisseurs ou d'organismes spécialisés. Cependant les données concernant la loi de Henry, la viscosité, la solubilité dans la membrane sont généralement inconnues ou non disponibles. Il faut alors les déterminer expérimentalement selon des méthodes coûteuses en temps, ce qui exclut de balayer un champ trop vaste de molécules potentielles.

A ce stade, deux démarches sont envisageables pour réduire le nombre de molécules à expérimenter :

- l'utilisation de corrélations prédictives ou de la simulation informatique des propriétés physico-chimiques et d'interactions moléculaires (méthodes de contribution de groupes UNIFAC³ etc..), ce qui permet sur le papier et l'écran d'aboutir à des molécules supposées avoir des propriétés intéressantes, puis de les vérifier par l'expérience (travail de Porter⁴ par exemple),
- un «screening» de molécules selon le bon sens, démarche moins méthodique mais la plus usitée.

Nous avons choisi d'opter pour la seconde méthode.

Bien que la simulation informatique (méthode «in silico») connaisse un développement grandissant dans les domaines de la formulation ou de la pharmacie⁵ car elle permet d'épargner des expériences (de synthèse, de purification, de mesures de propriétés), du temps et de l'argent, elle aboutit à des molécules ne tenant pas compte de certaines réalités (prix sur le marché).

Elle peut se justifier lorsque le coût de fabrication de la molécule définie n'est pas déterminant (cas de la pharmacie). Dans notre étude, le prix d'achat de la molécule est très important puisque le domaine du traitement de l'air est fortement tributaire des contraintes économiques. Ainsi, nous avons intégré le critère économique dans les premiers pas de l'algorithme décisionnel.

Une recherche bibliographique a permis d'établir une première liste de molécules industriellement disponibles. Ces molécules ont alors été passées au crible d'un algorithme simple (figure II-1), permettant ainsi de réduire la liste initiale à une molécule unique qui servira dans la poursuite du travail.

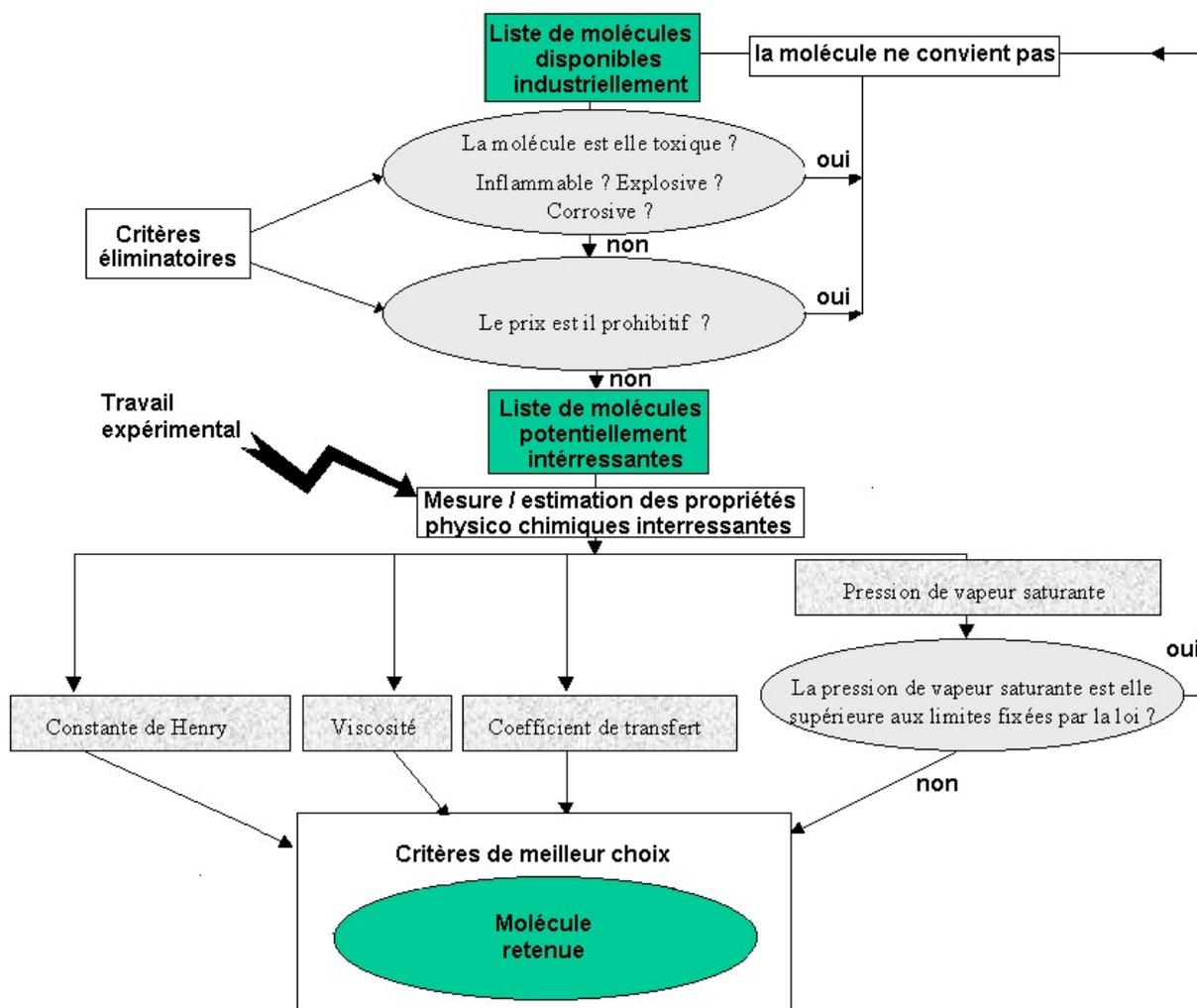


Figure II- 1 : Algorithme de sélection des absorbants potentiels

1.3. Liste et description des molécules potentiellement intéressantes

A ce stade intermédiaire du travail, plusieurs molécules ont été dégagées et retenues selon les critères de sécurité et de prix. Ces molécules, correspondant à des applications chimiques usuelles, sont classés dans différentes familles :

- les **polyéthylène glycols** (polyéthers à chaîne longue),
- les **phthalates** (noyau aromatique à double fonction ester en ortho),
- les **adipates** (chaîne aliphatique à double fonction ester),
- les **polyalkylsiloxanes** (huiles de silicone).

Les descriptions de ces familles sont données dans les paragraphes suivants.

1.3.1. Les polyéthylène-glycols

1.3.1.1. Généralités sur les polyéthylène-glycols

Les PolyEthylèneGlycols (PEG) sont des polymères de l'oxyde d'éthylène dont la masse molaire moyenne peut varier de 200 à 12 000 g.mol⁻¹. Les polyéthylène-glycols à chaînes carbonées les plus courtes (jusqu'à 600 g.mol⁻¹) sont liquides à température ambiante, et deviennent solides au delà. La formule générale des polyéthylène glycols est H(CH₂CH₂O)_nOH (figure II-2).

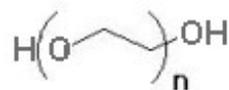


Figure II- 2 : Schéma moléculaire général des polyéthylène glycols

Leurs applications sont très variées. Ils sont utilisés dans l'industrie en tant qu'agents de solubilisation et de dispersion, de lubrifiants, de régulateurs de viscosité, de plastifiants, pour la protection anti-corrosion, etc... mais aussi en tant que matière première de la chimie organique.

C'est pour ces applications nombreuses que les PEG se retrouvent dans une multitude de secteurs de la chimie : industries du caoutchouc, du textile, du papier, du bois, du métal, l'industrie pharmaceutique, les cosmétiques, les peintures, les résines.

Le polyéthylène glycol a déjà fait l'objet de recherches pour une utilisation en traitement de l'air par lavage. Treybal⁶ et Azou⁷ montrent que le polyéthylène glycol 400 a les qualités requises pour une utilisation en lavage de gaz. Cotte⁸ a déterminé les capacités d'absorption de solutions eau-PEG 400 (33, 50, 80, 90 %, 100% volumiques en PEG 400), ainsi que l'efficacité de l'utilisation du PEG 400 pur dans une colonne garnie et une tour à atomisation. Ces études ont montré que le PEG 400 pur est un liquide de lavage efficace pour traiter de l'air chargé en COV hydrophobes. Aussi nous allons conserver le PEG 400 dans notre étude.

Le PEG 400 étant très visqueux, nous allons également expérimenter le PEG 300 qui en étant moins visqueux semble plus adapté pour le lavage de gaz.

1.3.1.2. Toxicologie des polyéthylène-glycols

Selon les critères de la CE, la famille des polyéthylène-glycols n'est pas dangereuse pour la santé et l'environnement. Le contact avec le produit peut éventuellement entraîner des irritations de la peau ou des yeux. Aucun autre effet néfaste n'a été rapporté par la littérature à ce jour. Le produit est classé facilement biodégradable⁹⁻¹¹.

1.3.1.3. Propriétés physico-chimiques générales

Le tableau II-1 récapitule les informations essentielles concernant les polyéthylène glycols envisagés.

Tableau II- 1 : Propriétés physico-chimiques et numéro CAS des PEG étudiés dans ce travail^{12,13}

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition (°C)
PEG 300	OH(C ₂ H ₄ O) _n H ⁽¹⁾	25322-68-3	300 ⁽³⁾	1130	-0,15	⁽⁴⁾
PEG 400	OH(C ₂ H ₄ O) _n H ⁽²⁾	25322-68-3	400 ⁽³⁾	1130	-10,15	⁽⁴⁾

⁽¹⁾ n de l'ordre de 6 ⁽²⁾ n de l'ordre de 8 ⁽³⁾ : valeur moyenne ⁽⁴⁾se décompose avant ébullition

Selon Cox⁹, les polyéthylène glycols sont très solubles dans l'eau et présentent un caractère hygroscopique marqué.

1.3.1.4. Disponibilité et prix sur le marché

Les PEG 300 et 400 sont produits par BASF et disponibles en fûts de 200 kg sous la marque Pluriol E300 et E400. Le prix est de 2 euros par litre pour chaque type de PEG.

1.3.2. Les phtalates

1.3.2.1. Généralités sur les phtalates

Les phtalates, produits à quelque 3 millions de tonnes par an dans le monde, sont présents partout à des niveaux différents dans notre environnement quotidien. Ce sont de remarquables plastifiants du polychlorure de vinyle (PVC), auquel ils confèrent toute la flexibilité voulue et facilitent sa mise en forme. La plastification consiste à ajouter au PVC ces molécules lubrifiantes qui permettront aux molécules de polymère de bouger les unes par rapport aux autres lors des déformations du plastique.

Cet usage représente de l'ordre de 90 % de leurs débouchés. On trouve des phtalates dans pratiquement tous les articles en PVC (concentration parfois supérieure à 50 % en poids), rigides et semi-rigides (env. 65 % des utilisations) ou souples, de manipulation quasi quotidienne :

- dans des objets de la vie courante : ballons, nappes, tuyaux, rideaux de douche, imperméables,
- dans les colles,
- dans les lubrifiants,
- dans le BTP : fils et câbles, dallages, couvertures plastifiées, profilés (cadres pour fenêtres), etc..

Le tableau II-2 récapitule les principaux phtalates utilisés ainsi que leur consommation en Europe de l'Ouest et aux USA¹⁴.

Tableau II- 2 : Consommation des phtalates aux USA et en Europe occidentale en 1997¹⁴

Phtalate de :	Consommation annuelle (kt.an ⁻¹)	
	USA	Europe de l'ouest
Di-2-éthylhexyle	109	459
Diisodécyle (DIDP)	111	200
Diisononyle	98	121
C7 à C11 linéaires	109	-
Benzyle et de butyle	39	-
Diisohexyle + Diisoheptyle (DIHP)	32	-
C6 à 10 linéaires	21	-
Autres ⁽¹⁾	76	894

(1) Inclut les phtalates de di-undécyle (DUP), di-tridécyle (DTDP), di-isooctyle (DIOP), di-éthyle (DEP), di-butyle (DBP), di-méthyle (DMP).

Les phtalates sont des molécules comportant un noyau aromatique et deux fonctions ester placées en position ortho sur le cycle aromatique, les groupes alkyls R pouvant être identiques ou différents. La figure II-3 donne le schéma global des molécules.

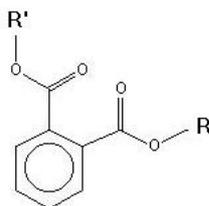


Figure II- 3 : Schéma moléculaire général des phtalates

Dans leur forme pure, les phtalates sont des liquides organiques visqueux, transparents, qui n'émettent dans l'atmosphère que très peu de vapeurs dans les conditions usuelles (très faible tension de vapeur). Les phtalates sont très peu solubles dans l'eau et ont une forte affinité pour les graisses ou les alcools lourds. Ces caractéristiques en font des liquides de lavage prometteurs pour notre étude.

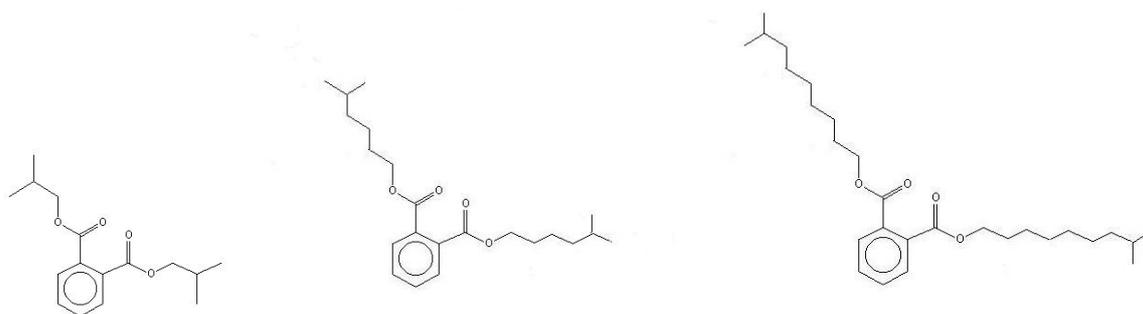
1.3.2.2. Toxicologie des phtalates

Les phtalates ont donné lieu à diverses inquiétudes dans la dernière décennie. Il a été mis en évidence des propriétés toxiques pour la reproduction ainsi qu'un caractère cancérigène de certains phtalates sur le rongeur lors de tests couramment pratiqués pour évaluer le risque pour l'homme.

En fait, les études de toxicité des phtalates ont été menées suite au constat suivant : les aliments conservés dans des plastiques contenant des phtalates se trouvent contaminés par ces derniers. Il est estimé que l'ingestion quotidienne de phtalates par contamination alimentaire s'élève à environ $0,25 \text{ mg}\cdot\text{j}^{-1}$.

Suite aux études de toxicité, la directive 67/548/CEE considère comme présentant un risque le di(2-ethylhexyl) phtalate (DEHP), le dibutyl phtalate (DBP), le phtalate de benzyle (BBP), le diisononyl phtalate (DINP).

Par contre, le diisobutylphtalate (DIBP), le diisoheptylphtalate (DIHP), le diisodécylphtalate (DIDP) ne sont pas considérés à ce jour comme étant toxiques ou nocifs. La réglementation française n'indique pas de valeurs pour les limites d'exposition (VME et VLE) à ces trois solvants. Nous pouvons donc envisager d'utiliser ces trois molécules pour notre étude. Ces molécules sont représentées sur la figure II-4.



Diisooheptyl phthalate (DIHP)
 Diisobutyl phthalate (DIBP) Diisodécyl phthalate (DIDP)
Figure II- 4 : Schémas moléculaires des trois phthalates retenus

1.3.2.3. Propriétés physico-chimiques générales

Les propriétés physico-chimiques essentielles des trois phthalates retenus sont données dans le tableau II-3.

Tableau II- 3 : Propriétés physico-chimiques et numéro CAS des phthalates étudiés dans ce travail¹⁵⁻¹⁸

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	TEMPERATURE DE FUSION (°C)	Température d'ébullition (°C)
DIB phthalate	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	84-69-5	278,34	1043	-50	320
DIH phthalate	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	71888-89-6	362,51	990	(1)	(1)
DID phthalate	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	26761-40-0	446,67	970	-45,56	466,85

(1) donnée non disponible

1.3.2.4. Disponibilité et prix sur le marché

Le diisobutyl phthalate est produit par BASF et disponible en fûts de 200 kg sous l'appellation commerciale Palatinol IC . Le prix au litre est de 1,60 Euros.

Le diisooheptyl phthalate est produit par EXXON par fut de 200 kg sous l'appellation commerciale Jayflex 77. Le prix au litre est de 1,30 Euros.

Le diisodécyl phthalate est produit par EXXON et BASF par fûts de 200 kg sous les appellations Jayflex DIDP et Palatinol Z. Le prix est de 1,60 Euros pour BASF.

1.3.3. Le di(2-ethylhexyl) adipate

1.3.3.1. Généralités sur le di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA)

De la même façon que les phtalates, le di(2-ethylhexyl) adipate est un agent de plastification. On le retrouve également dans la vie courante dans les applications du PVC, dans les peintures, le caoutchouc. Il convient spécialement pour la plastification des peintures et colorants nécessitant de bonnes propriétés à basse température. Contrairement aux phtalates, le DEHA n'est pas suspecté de toxicité et convient donc parfaitement aux emballages alimentaires. Le schéma de molécule est donné sur la figure II-5.

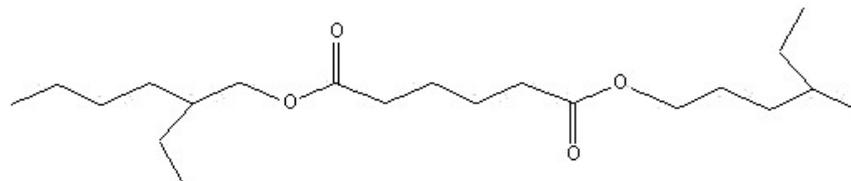


Figure II- 5 : Schéma moléculaire du DEHA

1.3.3.2. Toxicologie du di(2-ethylhexyl) adipate

Selon les critères de la Directive 91/325/CEE, le di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) n'est pas à classer comme dangereux pour la santé ou pour l'environnement.

Selon la fiche toxicologique de l'IPCS¹⁹, il est indiqué que la substance peut être absorbée par l'organisme par inhalation de ses vapeurs. Des effets sont possibles sur le foie et sur le système nerveux central. La substance est également irritante pour les yeux. Mais il n'est pas considéré comme nocif ou toxique. Il n'y a pas de VME ou de VLE établie à ce jour.

1.3.3.3. Propriétés physico-chimiques générales

Les données essentielles sont données dans le tableau II-4.

Tableau II- 4: Propriétés physico-chimiques et numéro CAS du di(2-ethylhexyl) adipate²⁰

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	TEMPERATURE DE FUSION (°C)	Température d'ébullition (°C)
Di(2-ethylhexyle) adipate)	C ₂₂ H ₄₂ O ₄	103-23-1	350,78	930	-76°C	210°C

Le DEHA est très peu soluble dans l'eau, sa solubilité est inférieure à 0,1 g.L⁻¹ à 20°C.

1.3.3.4. Disponibilité et prix sur le marché

Le DEHA est produit par BASF et disponible en fûts de 200 kg sous la marque Plastomoll. Le prix par litre est de 2,30 Euros.

1.3.4. L'huile de silicone

1.3.4.1. Généralités sur l'huile de silicone

L'huile de silicone est un polymère de la famille des polyalkylsiloxanes. La chaîne principale ne contient pas de carbone, mais une alternance d'atomes d'oxygène et de silicium. Ces derniers sont liés à deux groupes alkyles R variables selon le type de polymère (figure II-6).

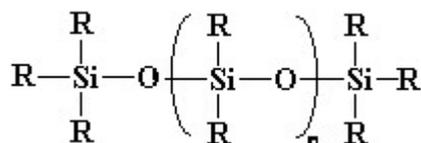


Figure II- 6 : Schéma général d'un polyalkylsiloxane

Leurs applications sont multiples : démoulage de pièces plastiques ou en caoutchouc, anti-mousses dans l'industrie et l'agroalimentaire, additifs dans les applications cosmétiques, produits de maintenance, lubrifiants à haute température, fluides de transfert de chaleur, fluides diélectriques, fluides hydrauliques, additifs pour les peintures et revêtements.

1.3.4.2. Toxicologie des huiles de silicone

Selon les indications toxicologiques données par le fabricant²¹, le polydiméthylsiloxane peut présenter des risques d'irritation pour les yeux, la peau, les voies respiratoires. Une irritation oculaire est susceptible de se produire en cas de contact avec le produit. Le produit n'est pas recensé dans les listes d'agents dangereux ou cancérogènes. Aucune VLE ou VME n'a été définie.

1.3.4.3. Propriétés physico-chimiques du poly(diméthylsiloxane)

Les caractéristiques essentielles sont données dans le tableau II-5 .

Tableau II- 5: Propriétés physico-chimiques et numéro CAS du polydiméthylsiloxane²¹

Molécule	Formule brute	Numéro CAS	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (kg.m ⁻³)	TEMP DE FUSION (°C)	Temp d'ébullition (°C)
Poly(diméthylsiloxane)	C ₃ H ₉ SiO- C ₂ H ₆ OSi) _n SiC ₃ H ₉	9016-00-6	300 ⁽¹⁾	950	-60	230

(1) : valeur moyenne

1.3.3.4. Disponibilité et prix sur le marché

L'huile de silicone employée provient de Rhodia silicones et est disponible en fûts de 200 kg sous le nom de Rhodorsil 47V20. Le prix est de 14 Euros au litre.

1.3.5. Conclusion

7 produits répondant aux premiers critères (toxicité, explosivité, corrosion) fixés ont été mis en évidence. Les prix sur le marché ont été répertoriés et sont inférieurs à 2,30 Euros sauf le Rhodorsil 47V20 qui vaut 14 Euros au litre.

L'étape suivante consiste à déterminer expérimentalement les constantes physico-chimiques qui ne sont pas tabulées dans la littérature : viscosité, coefficients de la loi de Henry, pression de vapeur saturante, coefficient de diffusion du toluène dans le solvant.

Dans la suite du travail, afin d'alléger la lecture du texte, les différentes molécules évoquées pourront être dénommées par leurs abréviations issues de la norme ISO 1043-3. Ces abréviations sont résumées ci dessous :

Tableau II- 6 : Abréviations des molécules retenues

Molécule	Abréviation
Polyéthylène glycol 300	PEG 300
Polyéthylène glycol 400	PEG 400
Di (2-éthylhexyl) adipate	DEHA
Diisobutyl phtalate	DIBP
Diisooheptyl phtalate	DIHP
Diisodécyl phtalate	DIDP

L'huile de silicone sera dénommée par l'abréviation HS. Nous allons à présent déterminer les données manquantes pour justifier le choix de l'absorbant. Un travail expérimental permettra d'accéder aux constantes de Henry et aux viscosités. Les pressions de vapeur saturantes seront déterminées selon les données du fabricant et selon des modèles thermodynamiques.

1.4. Rappels bibliographiques

Les équilibres liquide-vapeur ne sont pas rappelés dans cette partie.

1.4.1. Pression de vapeur saturante

L'équation la plus classique pour relier la pression de vapeur saturante à la température est celle d'Antoine :

$$\ln(P^{\text{sat}}) = A + \frac{B}{T+C} \quad (\text{Eq. 1})$$

Une équation plus précise est celle de Riedel²² modifiée :

$$\ln(P^{\text{sat}}) = A + \frac{B}{T} + T \cdot \ln(C) + D \cdot T^E \quad (\text{Eq. 2})$$

Les valeurs des paramètres A, B, C, D et E sont disponibles dans la littérature, les informations des fabricants ou des banques de données pour certains composés.

1.4.2. Viscosité

Un fluide est dit newtonien lorsque la résistance qu'il oppose au cisaillement ne dépend que de la vitesse de cisaillement imposée. Pour ce type de fluides, la prédiction de la viscosité dynamique μ (Pa.s) est réalisée efficacement à l'aide de la corrélation de Riedel modifiée²²

$$\text{Ln}(\mu) = A + \frac{B}{T} + T \cdot \text{Ln}(C) + D \cdot T^E \quad (\text{Eq. 3})$$

avec μ : viscosité dynamique (Pa.s)
 T : température absolue (K)

Si l'on tronque cette expression au deuxième terme, on obtient une équation plus simple et réputée précise sur des domaines limités de variation des paramètres, la relation de Guzman Andrade²² :

$$\text{Ln}(\mu) = A + \frac{B}{T} \quad (\text{Eq. 4})$$

1.4.3. Coefficients de diffusion

Le relation la plus connue pour prédire les coefficients de diffusion d'un soluté dans une **phase liquide** est la relation de Wilke et Chang (1955). Elle n'est cependant pas très précise et il est conseillé d'utiliser plutôt la relation de Scheibel réputée plus précise (Reid²) ou celle de Hayduk Minas²².

La relation simple de Scheibel s'écrit :

$$D_L = \frac{K \cdot T}{\mu_L \cdot V_S^{1/3}} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec D_L : coefficient de diffusion dans le liquide à dilution infinie ($m^2 \cdot s^{-1}$)
 T : température absolue (K)
 V_S : volume molaire du soluté à sa température d'ébullition normale ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
 V_L : volume molaire du liquide à sa température d'ébullition normale ($m^3 \cdot mol^{-1}$)

Les valeurs du coefficient K dépendent du solvant et sont calculées à l'aide des relations suivantes dans notre cas :

$$K = 1,75 \cdot 10^{-15} \quad \text{si} \quad V_S < 2,5 \cdot V_L$$

$$K = 8,2 \cdot 10^{-16} \left[1 + \left(\frac{3V_L}{V_S} \right)^{2/3} \right] \quad \text{sinon.}$$

En **phase gaz**, les coefficients de diffusion peuvent se calculer à partir de la formule de Gilliland²² :

$$D_G = 4,37.10^{-7} \frac{T^{2/3}}{P(V_{G1}^{1/3} + V_{G2}^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec D_G : coefficient de diffusion du soluté dans le gaz ($m^2.s^{-1}$)
 M_1, M_2 : masses molaires ($g.mol^{-1}$)
 P : pression totale (atm)
 V_{G1}, V_{G2} : volumes molaires de Le Bas ($m^3.mol^{-1}$)

2. Matériels et méthodes

Le travail expérimental consiste à déterminer les grandeurs suivantes pour chaque absorbant retenu :

- La constante de Henry H caractérisant l'équilibre thermodynamique de partage du toluène entre la phase gaz et la phase liquide,
- la constante de transfert de matière $K_{L,a}$,
- le comportement rhéologique de chaque absorbant pur.

2.1. Equilibre de partage et constantes de transfert de matière

Les capacités d'absorption et les constantes cinétiques de transfert vont être déterminées au laboratoire par un dispositif de bullage du gaz dans le liquide (réacteur semi continu de type barboteur). De l'air contenant une concentration connue de toluène vaporisé est introduit dans le liquide et conduit celui ci, après un temps suffisant, à la saturation du liquide. L'ensemble du montage est thermostaté à 25°C.

2.1.1. Schéma et description du montage

Le montage représenté sur la figure II-7 se découpe en trois parties : génération du gaz, dispositif d'absorption et mesure de la concentration en entrée et en sortie.

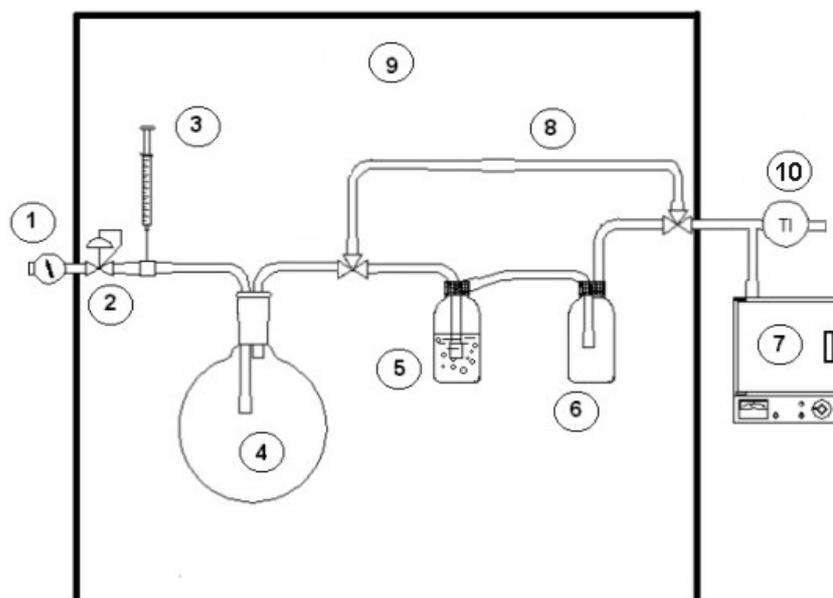


Figure II- 7 : Schéma de montage du dispositif de bullage

2.1.1.1. Génération du gaz

Le dispositif de génération de gaz doit être capable de délivrer un flux d'air pollué de débit et de concentration en polluant constants, leur valeur devant être connue avec précision. Pour cela nous utilisons l'air comprimé du réseau du laboratoire qui est déshydraté. Cet air est détendu par manomètre à 3 bar absolus (1), puis passe dans un régulateur automatique de débit Brooks 5880 TR (2). Ce régulateur permet de fixer le débit d'air à une consigne entrée sur afficheur. L'injection du toluène se fait sous forme liquide, à l'aide d'une seringue piquée dans un septum sur le tube d'air (3). L'avancée régulière du piston est réalisée à l'aide d'un pousse-seringue Précidor réglable en vitesse d'avancée. Un ballon aval de 2 litres (4) permet d'homogénéiser le mélange gazeux.

2.1.1.2. Dispositif de bullage

La mise en contact du gaz et du liquide se fait dans un flacon de 250 mL, fermé par un capuchon muni d'un tube plongeur et d'une sortie de gaz (5). Le tube plongeur comprend un fritté de porosité 1 (diamètre des pores : 100 – 160 μm) et une sortie d'air en tête de flacon. Un flacon de garde (6) est placé après le barboteur pour retenir le liquide éventuellement entraîné par le courant gazeux.

2.1.1.3. Mesure de la concentration en toluène

Le bulleur est relié à un détecteur par ionisation de flamme (FID, COSMA Graphite 730) (7) permettant de déterminer la concentration de toluène en phase gazeuse. On peut ainsi suivre la concentration de l'air après passage dans le solvant.

Pour vérifier la concentration de l'air en amont, un by-pass (8) permet d'analyser directement l'air amont sans qu'il passe par le barboteur. L'ensemble du montage est thermostaté à 25°C (9) et la température est contrôlée en sortie de montage (10).

2.1.2. Paramètres opératoires

La mesure de concentration dans la phase gaz est réalisée en continu (chaque seconde) et enregistrée automatiquement dans un fichier de format Excel.

Le débit de bullage de l'air chargé en toluène est fixé à 1,6 L.min⁻¹, soit environ 100 L.h⁻¹. Cette valeur est choisie en accord avec les travaux retranscrits dans la bibliographie avec les mêmes barboteurs. Les flacons sont remplis de 150 mL de solvant, la masse exacte de solvant étant déterminée par pesée.

Les valeurs de concentration en toluène injecté varient de 100 à 1000 ppmv (c'est à dire de 376 à 3761 mg.m⁻³ à 25°C) et sont nettement inférieures à la pression de vapeur saturante du toluène (37 542 ppmv à 25°C). L'absence de traces de condensation dans les tubes de téflon transparents du circuit d'air confirme que le toluène se volatilise rapidement et entièrement.

2.1.3. Protocole expérimental

Le tube plongeur est introduit dans le flacon contenant le solvant de masse connue. Le débitmètre et le pousse seringue sont activés et permettent la génération de l'air pollué désiré, qui passe par le by-pass (8) afin de ne pas polluer le solvant neuf. La concentration en sortie est suivie afin d'attendre le régime permanent. Après soixante minutes (ou plus si la concentration désirée n'est pas stable ou correspondante à la valeur souhaitée), la vanne en amont du by-pass est basculée et la saturation du solvant commence.

On mesure ainsi la concentration de l'air qui a été mis en contact avec le solvant neuf. Le toluène piégé sature peu à peu le solvant qui devient alors moins efficace. Les résultats du FID montrent une courbe de percée logarithmique croissante et convergeant vers une valeur limite : le solvant n'absorbe plus de toluène car il est saturé. Lorsque cette stabilisation a lieu, on bascule à nouveau le by-pas pour vérifier que la concentration d'entrée n'a pas varié. La température de l'air est mesurée régulièrement. Ces expériences de saturation peuvent durer jusqu'à 30 heures.

2.1.4. Exploitation des résultats

En reprenant les notations employées dans la partie I, le transfert du polluant gazeux vers la phase liquide dans un réacteur semi-continu s'écrit :

$$\Phi = \frac{dC_L(t)}{dt} = K_L \cdot a \cdot (C_L^* - C_L(t)) \quad (\text{Eq. 7})$$

avec C_L^* : concentration dans la phase liquide en équilibre avec la phase vapeur (mol.m⁻³)

Le bilan massique sur le système permet d'accéder à la concentration dans la phase liquide $C(t)$ à chaque instant t :

$$Q_G \cdot C_{G,E} = Q_G \cdot C_{G,S}(t) + V_L \cdot \underbrace{\frac{dC_L(t)}{dt}}_{\Phi} \quad (\text{Eq. 8})$$

soit :

$$C_L(t) = \frac{Q_G}{V_L} \left(C_{G,E} \cdot t - \int C_{G,S} \cdot dt \right) \quad (\text{Eq. 9})$$

La quantité de polluant non absorbé, représentée par l'intégrale, est calculée par intégration numérique selon la méthode des trapèzes. A partir de ce résultat, on déduit la concentration en phase liquide à tout instant par l'équation ci-dessus. La concentration $C_L(t)$ tend vers une valeur limite qui est la concentration d'équilibre de la phase liquide C^* avec la phase gaz.. Nous appellerons cette grandeur C_L^{sat} , la concentration de saturation du solvant en toluène, bien que ce terme ne désigne pas la notion de mélange liquide-liquide habituelle.

L'intégration de l'équation (10) donne :

$$\text{Ln} \left(\frac{C_L^*}{C_L^* - C_L(t)} \right) = K_L a \cdot t \quad (\text{Eq. 10})$$

Par tracé de la courbe $\text{Ln} \left(\frac{C_L^*}{C_L^* - C(t)} \right)$ en fonction de t , on accède donc au $K_L a$.

2.2. Viscosité

Les viscosités des différents solvants à différentes températures ont été mesurées à l'aide d'un viscosimètre de type Couette (AR 550, T.A. Instruments, France). Dans cet appareil, un cylindre plein tourne à l'intérieur d'un cylindre creux, le vide entre les deux cylindres étant rempli par le liquide dont on désire mesurer la viscosité. Le cylindre externe est maintenu fixe, alors que le cylindre interne est mis en mouvement à des vitesses fixées et en croissance par incréments.

La résistance du fluide à sa mise en mouvement est mesurée par le couple résultant sur l'axe du cylindre interne. Ce couple mesuré permet d'accéder à la contrainte de cisaillement, et la vitesse de rotation permet d'accéder à la vitesse de cisaillement. La courbe rhéologique classique (contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement) peut ainsi être tracée à partir des résultats.

Une fois le maximum atteint (qui correspond au couple maximum mesurable par l'appareil), l'appareil revient à la position d'arrêt par décréments réguliers jusqu'à l'immobilisation. Le tout est plongé dans un bain thermostaté permettant de mesurer la viscosité sur une gamme de températures donnée. La vitesse de rotation monte jusqu'à 3500 s^{-1} pour les solvants les moins visqueux.

3. Résultats et discussion

3.1. Equilibre de partage et constantes de transfert de matière

3.1.1. Evaluation de la méthode

Pour évaluer le montage ainsi que la méthode, des essais de reproductibilité et de comparaison à la littérature ont été menés.

3.1.1.1. Reproductibilité

Cinq expériences ont été conduites sur l'absorption de toluène dans le di(2-éthylhexyl) adipate, à 25°C et à 100 ppmv de toluène dans un débit d'air de 100 L.h⁻¹. Les résultats sont donnés dans le tableau ci dessous.

Tableau II- 7: Etude de la reproductibilité des résultats obtenus

Numéro d'expérience	Concentrations de saturation Cs (g.L ⁻¹)
R1	1,03
R2	1,20
R3	1,07
R4	0,94
R5	1,07
Ecart-type	$\sigma = 9\%$

L'écart type est de 9%. Les différences constatées peuvent venir des fluctuations qui ont parfois été constatées dans la génération d'air pollué, ou peut être de parasitage du signal du FID par encrassement ou présence de vapeur d'eau.

3.1.1.2. Comparaison avec la littérature

Nous avons repris les conditions opératoires d'un exemple de la bibliographie (Cotte⁸) pour l'absorption de toluène dans le PEG 400 (tableau II-8).

Tableau II- 8: Comparaison des capacités d'absorption obtenues expérimentalement avec la bibliographie

PEG 400 [toluène] = 100 ppmv Q _G = 50 L.h ⁻¹ T = 25°C	Concentrations de saturation
France Cotte (1996)	C _s = 0,58 g.L ⁻¹
Ce travail	C _s = 0,57 g.L ⁻¹
Erreur relative	1,7 %

On retrouve les résultats de la littérature avec une bonne justesse (1,7 %).

3.1.2. Résultats expérimentaux et discussion

3.1.2.1. Courbes de percée

Les courbes de percée obtenues présentent un comportement logarithmique. La figure II-8 représente le cas de l'absorption du toluène dans de l'huile de silicone.

Après stabilisation du signal de sortie (ici à 1000 ppmv), le by-pass est basculé et le signal chute rapidement. Dans le présent exemple, on constate que le temps de passage de l'air pollué dans le barboteur n'a pas été suffisant pour que l'air soit entièrement épuré lorsque le solvant est neuf (au moment où le by-pass est basculé) : la concentration ne chute pas à zéro mais à une valeur qui n'a pas d'intérêt pour notre étude. La concentration remonte ensuite jusqu'à la valeur limite qui est celle de la concentration d'entrée.

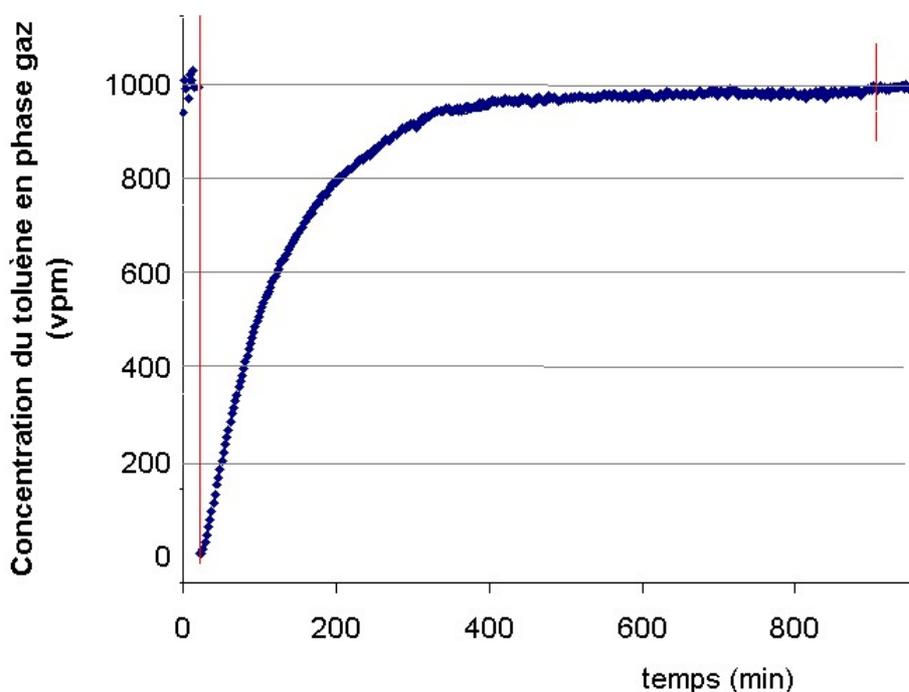


Figure II- 8 : Exemple de courbe de percée (huile de silicone, $Q_G = 100 \text{ L.h}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{toluène}] = 1000 \text{ ppmv}$)

Ces données permettent d'accéder à la concentration de saturation du liquide C_L^{sat} et aux constantes de transfert de matière $K_{L,a}$ du système.

3.1.2.2. Capacités d'absorption

Les capacités d'absorption des 7 solvants sont données dans le tableau II-9 à 3 concentrations différentes du toluène dans la phase gaz (100, 500 et 1000 ppmv).

Tableau II- 9: Concentrations de saturation en toluène de différents solvants
($Q_G = 100 \text{ L.h}^{-1}$, $T=25^\circ\text{C}$)

Concentration en toluène de l'air injecté		Concentrations de saturation dans le liquide (g.L ⁻¹)						
		PEG 400	PEG 300	DEHA	DIB Phatalate	DIH Phthalate	DID Phthalate	huile de silicone
100 ppmv	376 mg.m ⁻³	0,57	0,47	1,06	1,09	1,07	1,05	0,39
500 ppmv	1883 mg.m ⁻³	2,86	2,25	5,71	5,13	5,08	4,01	2,67
1000 ppmv	3766 mg.m ⁻³	6,80	4,22	13,20	10,60	9,06	8,40	5,31

3.1.2.3. Constantes de Henry

A partir de ces résultats, nous pouvons calculer la constante de Henry, ou de façon plus intéressante son inverse c'est à dire $1/H_{pc}$. Les résultats sont donnés ci dessous.

Tableau II- 10 : Constantes de Henry des binaires toluène / solvant à 25°C

Solvant	$1/H_{pc}$ (mol.L ⁻¹ .atm ⁻¹)	Coefficient de corrélation R^2
DEHA	142	0,997
DIB phtalate	113	0,999
DIH phtalate	97	0,970
DID phtalate	91	0,980
PEG 400	72	0,986
Huile de silicone	57	0,995
PEG 300	47	0,999

La première remarque, basée sur les tracés des courbes pression de toluène en fonction de la concentration en phase liquide (annexe 1) montrent que les points se placent selon des droite sur les domaines de concentrations étudiés. La loi de Henry est donc vérifiée. Il faut noter que les coefficients de corrélation R^2 indiqués sur le tableau II-10 ont été calculés à partir de 4 données (les résultats expérimentaux plus le point zéro) et ne peuvent donc pas être pris comme des résultats statistiquement significatifs. Cependant, ils donnent une indication intéressante de linéarité des points expérimentaux.

Nielsen²³ a étudié l'équilibre d'absorption du toluène dans l'eau par une méthode de stripping et donne une valeur de constante de Henry égale à 6,25 atm.L.mol⁻¹, ce qui donne une valeur de $1/H_{pc}$ égale à 0,16 mol. L⁻¹.atm⁻¹. Le facteur 1000 entre les valeurs des constantes de Henry pour les solvants et l'eau confirme l'intérêt d'employer un liquide de lavage organique pour absorber le toluène.

Les résultats ont été classés par valeur de $1/H_{pc}$ décroissante, ce qui traduit le fait que le toluène a une affinité décroissante avec l'absorbant. La grandeur $1/H_{pc}$ a un intérêt explicite dans l'optique du procédé de traitement d'air. En effet, pour

une concentration en phase gazeuse donnée, ces valeurs donnent directement la composition du liquide qui sortirait en équilibre thermodynamique avec l'air à traiter et par là même la quantité de toluène qui peut être récupérée pour un débit de liquide donné. Les résultats montrent que les phtalates et l'adipate ont des capacités de piégeage du toluène bien plus importantes que l'huile de silicone et les polyéthylène-glycols ($1/H_{pc} = 91, 97, 113$ et 142 contre $57,47$ et $72 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$).

3.1.2.4. Interprétation des résultats

L'explication de ces résultats ne peut être fait à partir des valeurs des constantes de Henry. L'explication des différences de solvation nécessite de faire appel aux coefficients d'activité. Ces grandeurs γ sont caractéristiques de l'état thermodynamique du système absorbant-toluène car elles figurent la contribution des interactions intermoléculaires sur l'équilibre de solvation. Une valeur de γ inférieure à l'unité traduit un état thermodynamique plus favorable que dans le cas d'une solution idéale sans interactions. Les valeurs de γ ont été déterminées et consignées dans le tableau II-11.

Tableau II- 11: Valeurs γ des binaires toluène/solvant à 25°C

	Huile de silicone	PEG 300	PEG 400	DID Phtalate	DIH Phtalate	DIB Phtalate	DEHA
$\gamma = \frac{p}{x \cdot P^{\text{sat}}}$	1,46	2,13	1,23	0,64	0,75	0,88	0,50

Si l'on compare les phtalates entre eux, on note des différences significatives entre les valeurs des coefficients d'activité. Cela montre que l'accroissement de la taille des groupes alkyl (C4, C7 et C10 pour le DIBP, DIHP, DIDP) favorisent la solvation du toluène. Les fonctions ester ne jouent pas de rôle dans les interactions toluène-phtalate puisqu'il y a deux fonctions ester par phtalate et on ne constate pas de masquage de ces sites par l'accroissement des groupes alkyl.

Bien au contraire, dans le cas des PEG les coefficients d'activité supérieurs à l'unité montrent que les atomes d'oxygène plus nombreux dans les molécules de PEG amoindrissent les capacités de solvation du toluène. Les effets de fin de chaîne ne sont pas à oublier car ils pourraient expliquer les différences constatées entre le PEG 300 et le PEG 400.

Le DEHA présente deux groupes alkyl en C8 libres de s'organiser dans l'espace contrairement aux groupes ester placés en position ortho sur le noyau aromatique dans le cas des phtalates. L'explication du coefficient d'activité plus faible que le DIDP pourrait ainsi être mécanistique : la capacité accrue d'absorption des molécules de toluène provient du fait de la plus grande possibilité d'organiser la structure du mélange toluène - adipate.

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que le DIBP et le DEHA présentent les capacités d'absorption les plus élevées et donc les plus intéressantes. Les

expériences de bullage apportent une autre information concernant la cinétique du transfert de matière du toluène vers la phase liquide.

3.1.2.5. Cinétiques de transfert de matière

Le tracé de la courbe $Ln\left(\frac{C_s}{C_s-C_L(t)}\right)=f(t)$ et l'évaluation de la pente à l'origine nous permettent d'accéder au K_{La} . Les résultats sont consignés ci-dessous :

Tableau II- 12 : K_{La} des différentes expériences de bullage de l'air chargé en toluène

Concentration	Valeurs de K_{La} (h^{-1})						
	PEG 400	PEG 300	DEHA	DIB Phatalate	DIH Phtalate	DID Phtalate	huile de silicone
100 ppmv	0,37	0,44	0,23	0,25	0,23	0,23	0,52
500 ppmv	0,35	0,45	0,22	0,24	0,23	0,24	0,48
1000 ppmv	0,36	0,47	0,23	0,23	0,23	0,23	0,53

Les expériences ont été répétées plusieurs fois, l'écart type maximal observé est de 8%. On note que les K_{La} ne dépendent pas de la concentration de la phase gaz, ce qui est en accord avec la théorie.

Les phtalates ainsi que l'adipate présentent les K_{La} les plus faibles, ce qui conduirait à croire que le transfert de matière au sein de la phase liquide est moins favorable que dans le cas des autres solvants. En effet, les polyéthylène glycols présentent des K_{La} pratiquement deux fois supérieurs à ceux des phtalates et de l'adipate. L'huile de silicone présente les K_{La} les plus élevés de tous les solvants testés.

Il faut être prudent avant d'émettre des conclusions sur l'aspect cinétique du transfert de matière dans le bulleur de laboratoire. En effet, la grande valeur du K_{La} des PEG s'explique non pas par un meilleur transfert dans le film liquide (K_L élevé), mais plutôt par une aire interfaciale a plus élevée du fait du temps de passage plus long des bulles suite à la viscosité des PEG (mouvement des bulles visiblement ralenti à l'expérience). On ne retrouvera donc pas obligatoirement cet ordre de classement en colonne à garnissage ou l'hydrodynamique est très différente.

Ces expériences ne permettent ainsi pas de prévoir l'aspect cinétique du transfert de matière en colonne de lavage industrielle. Des essais en colonne garnie seront plus adaptés à cet objectif.

3.1.3. Comparaison des coefficients d'activité avec la littérature

Les coefficients d'activité collectés à partir de la littérature à une température de 25°C permettent de faire la comparaison avec les résultats de la présente étude (tableau II-13).

Tableau II- 13 : Comparaison des coefficients d'activité à 25°C

Solvant	T (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Coefficient d'activité	Auteur
PEG 300	25	300	2,13	Présente étude
PEG 400	25	400	1,21	Cotte ⁸
	25	400	1,23	Présente étude
Diethyl phtalate	25	222	1,221	Alessi ²⁴
Di-n-Butyl Phtalate	25	278	0,705	Alessi ²⁴
Diisobutyl phtalate	25	278	0,966	Alessi ²⁴
	25	278	0,88	Présente étude
Dicyclohexyl phtalate	25	330	0,819	Alessi ²⁴
Diisoheptyl phtalate	25	362	0,692	Présente étude
Di (2-ethylhexyl) phtalate	25	390	0,748	Alessi ²⁴
Di (2-ethylhexyl) adipate	25	351	0,496	Présente étude
Diisodecyl phtalate	25	446	0,644	Alessi ²⁴
	25	447	0,63	Présente étude
Butyl Benzyl phtalate	25	364	0,989	Alessi ²⁴
Butyl ethylhexyl phtalate	25	331	0,698	Alessi ²⁴
Paratherm	25	350	8,060	Poddar ²⁵
Huile de silicone	25	300	1,46	Présente étude
	25	300	5,830	Poddar ²⁵

Nous pouvons constater une bonne concordance entre nos résultats et ceux d'Alessi²⁴ concernant le DIBP et le DIDP. Les résultats de Cotte⁸ sont de même très proches de nos résultats. Le coefficient d'activité du DEHA est le plus faible parmi les solvants expérimentés. Cela confirme la bonne affinité du toluène pour le DEHA.

3.2. Viscosités

Les profils rhéologiques expérimentaux sont reportés sur la figure II-9 :

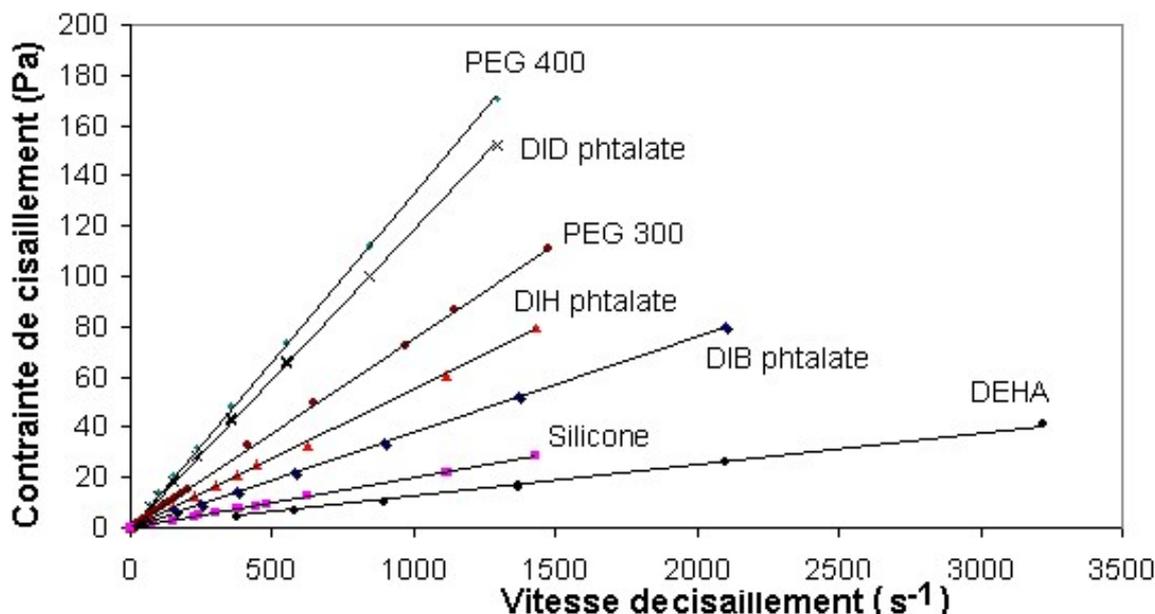


Figure II- 9 : Comportement rhéologique des différents absorbants à 25°C

Les points expérimentaux suivent un comportement linéaire ce qui montre que ces solvants sont newtoniens. Les pentes de ces droites (correspondant à la viscosité) sont reportées dans le tableau II-14 . De même figurent les paramètres de l'équation d'Andrade²² (obtenus par régression linéaire) ainsi que les erreurs absolues relatives moyennes (EARM) entre les résultats expérimentaux et les prédictions de la corrélation.

Tableau II- 14 : Viscosités à 25°C et modélisation par l'équation d'Andrade²²

Symbole	Valeurs expérimentales 25°C (Pa.s)	Coefficients de l'équation de Guzman Andrade		
		A	B	EARM
DEHA	0,0114	$1,12 \cdot 10^{-6}$	2748	0.9 %
HS	0,0181	$6,93 \cdot 10^{-4}$	973	0.7 %
DIBP	0,0338	$1,11 \cdot 10^{-8}$	4420	6.3 %
DIHP	0,0570	$5,14 \cdot 10^{-8}$	4146	1.0 %
PEG 300	0,0758	$1,36 \cdot 10^{-7}$	3930	7.7 %
PEG 400	0,0800	$1,84 \cdot 10^{-9}$	5271	5.0 %
DIDP	0,0955	$2,70 \cdot 10^{-10}$	5847	3.8 %

Le DEHA et l'huile de silicone présentent les viscosités les plus faibles, contrairement aux PEG qui sont les plus visqueux. On peut émettre quelques explications thermodynamiques et mécanistiques concernant ces résultats.

Les PEG sont les solvants les plus visqueux probablement du fait des interactions intermoléculaires plus fortes (présence des groupes -O-). Par contre, l'huile de silicone est très peu visqueuse malgré la présence d'atomes d'oxygène. Il est donc possible que les groupes latéraux méthyl de l'huile de silicone jouent un rôle dans cette explication.

Le diisodécyl phthalate et le diisoheptyl phtalate sont sensiblement plus visqueux que le diisobutyl phtalate, ce qui n'est pas surprenant puisque ces molécules sont plus longues (glissement plus difficile des molécules les unes par rapport aux autres). L'explication mécanistique du glissement de chaînes pourrait également s'appliquer au DEHA qui est nettement moins visqueux que le DIHP malgré une masse molaire voisine : le noyau aromatique fige en position ortho les deux chaînes ester du DIHP rendant ainsi le glissement de chaînes plus difficile que dans le cas du DEHA. La répartition spatiale du DEHA rend la molécule plus déformable.

3.3. Pressions de vapeur saturante

BASF donne les coefficients expérimentaux correspondant à l'équation d'Antoine pour le DIDP, le DIBP et le DEHA.. Le tableau II-15 donne le domaine des températures expérimentalement testées et la valeur des coefficients A, B et C.

Tableau II- 15 : Données de BASF concernant la volatilité du DIBP, DIDP et DEHA

Molécule	Domaine de températures (°C)	Coefficient A de l'équation d'Antoine (-)	Coefficient B de l'équation d'Antoine (°C)	Coefficient C de l'équation d'Antoine (°C)
DIBP	133-327	10,8761	-5447,94	173,40
DIDP	210-270	12,3004	-7258,87	158,62
DEHA	114-312°C	11,4144	-6067,83	154,3

Cependant ces valeurs ont été obtenues sur des gammes de températures trop élevées par rapport à notre domaine d'étude.

La banque de données Component²⁶ attachée au logiciel Prophy Plus donne les paramètres de l'équation de Riedel (2) pour le DIBP, le DIDP et le DEHA à des températures moins élevées. Les données relatives au DIHP peuvent être estimées par rapport aux résultats donnés pour le diheptyl phtalate (DHP) de structure voisine et de même masse molaire (tableau II-16).

Tableau II- 16 : Estimations calculées selon la corrélation de Riedel modifiée (paramètres issus de Component26)

Molécule	Pression de vapeur saturante (mPa)				
	20°C	30°C	40°C	60°C	80°C
DIBP	3,28	1,18.10 ¹	3,87.10 ¹	3,23.10 ²	2,03.10 ³
DHP	7,63.10 ⁻³	3,87.10 ⁻²	1,74.10 ⁻¹	2,55	2,59.10 ¹
DIDP	2,69.10 ⁻²	9,72.10 ⁻²	3,22.10 ⁻¹	2,81	1,88.10 ¹
DEHA	3,25.10 ⁻³	1,66.10 ⁻²	7,55.10 ⁻²	1,11	1,41.10 ¹

La comparaison de ces données à des extrapolations obtenues à partir des relations données par BASF montrent que l'ordre de grandeur est respecté.

Tableau II- 17 : Comparaison des données tirées de Component²⁶ et de BASF^{15,16,20}

Molécule	Pression de vapeur saturante à 20°C (mPa) extrapolées à partir des données BASF	Pression de vapeur saturante à 20°C (mPa) calculées par Component
DIBP	3,09	3,28
DIDP	4,93.10 ⁻³	0,27.10 ⁻³
DEHA	6,93.10 ⁻³	3,25.10 ⁻³

Pour les polymères tels que les polyéthylène glycols et l'huile de silicone, aucun ensemble de coefficients des équations d'Antoine ou de Riedel n'a été trouvé. La seule information disponible est donc celle fournie par les fabricants.

Pour l'huile de silicone, Rhodia Silicones indique une pression de vapeur saturante inférieure à 1,33 Pa à 200°C. Pour les polyéthylène glycols, DOW donne une pression de vapeur saturante inférieure à 100 Pa.

Les solvants retenus n'entrent pas dans la loi de régulation des émissions de COV. Cependant, pour quantifier l'impact de la volatilité des solvants sur une unité de traitement, deux grandeurs sont intéressantes à évaluer. Prenons le cas d'un effluent d'air chargé en toluène de 230 m³.h⁻¹ et une colonne dimensionnée de façon à respecter exactement la valeur de concentration en sortie de colonne admise par la législation européenne de 1999²⁷. Calculons :

- dans quelle mesure l'absorbant pollue l'effluent traité du fait de sa volatilité,
- la quantité d'absorbant rejetée chaque jour par le procédé.

Les calculs du bilan-matière indiquent que la pression de vapeur saturante des phtalates et de l'adipate représenterait moins de 1% du carbone organique total relâché par le procédé, ce qui est donc minime. Par contre, pour les PEG et l'huile de silicone les données indicatives et fortement majorées données par les fabricants ne permettent pas d'accéder à une valeur réaliste.

Concernant la quantité d'absorbant rejeté par jour, les calculs du bilan-matière montrent que 7 grammes de DIBP seraient rejetés par jour, et moins de 0,1 grammes de DIHP, DIDP et DEHA par jour.

3.4. Coefficients de diffusion

Les valeurs des coefficients de diffusion du toluène dans les différents solvants sont calculées à partir de l'équation de Scheibel (5) et reportées ci dessous.

Solvant	DEHA	huile de silicone	DIB Phatalate	DIH Phtalate	DID Phtalate	PEG 300	PEG 400
$D_L (10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	8,65	5,46	2,86	1,97	0,91	1,43	0,81

Tableau II- 18 : Valeurs des coefficients de diffusion théoriques²

Le coefficient de diffusion du toluène est le plus élevé dans le DEHA et l'huile de silicone. Cela s'explique surtout par la faible viscosité de ces liquides qui intervient de façon inversement proportionnelle dans l'expression du coefficient de diffusion (équation 5).

4. Conclusion : choix de l'absorbant

Une liste de 7 molécules a été dressée en respectant les critères de toxicité, inflammabilité, explosivité, prix. Les données nécessaires au choix de l'absorbant le plus intéressant ont alors été collectées par des expériences de laboratoire ou des données bibliographiques : capacités d'absorption, coefficients de transfert de matière, viscosité, coefficients de diffusion, pressions de vapeur saturante.

Les conclusions pouvant être dégagées sont les suivantes :

- les solvants choisis sont très peu volatils, et respectent la norme légale. Les données concernant les PEG et l'huile de silicone sont très peu précises. Selon deux sources concordantes, le DID phtalate et le DEHA possèdent les plus faibles pressions de vapeur saturante,
- le DEHA et l'huile de silicone sont nettement moins visqueux que les autres solvants,
- le DEHA et l'huile de silicone présentent les coefficients de diffusion théoriques du toluène dans le solvant les plus élevés,
- concernant les équilibres liquide-vapeur, les meilleures performances ont été constatées pour le DEHA ainsi que les trois phtalates.

Il ressort donc que le DEHA semble être le solvant le plus intéressant du fait :

- d'une très bonne capacité d'absorption du toluène
- de sa faible viscosité
- du coefficient de diffusion du toluène élevé,
- de son prix raisonnable
- de sa faible pression de vapeur saturante
- de son caractère non inflammable, non explosif
- de sa non toxicité. Il n'est pas sujet à caution comme la famille des phtalates.

Nous allons donc l'employer dans une colonne de lavage afin de déterminer l'efficacité réelle dans un procédé d'absorption en colonne garnie.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE II

1. Wilke C.R. & Chang P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. *AIChE Journal* 1 (1955).
2. Reid R.C., Prausnitz J.M. & T.K., S. *The properties of gases and liquids, 3rd Edition* (ed. Hill, M. G.) (New York City, 1977).
3. Stanley I. & Sandler S.I. Program Vapour-Liquid activity coefficient. *UNIFAC Group, University of Delaware, Newaek* (1987).
4. Porter K.E., Sitthiosoth S. & Jenkins J.D. Designing a solvent for gas absorption. *Trans IChemE* 69, 229-236 (1991).
5. Wilson K.E. in *Chemical and Engineering News* 35-39 (29 april 2002).
6. Treybal R.E. *Mass-transfer operations* (McGraw Hill, Singapore, 1980).
7. Azou A. Reduction des emissions atmospheriques de composes organiques volatils : absorption - adsorption - regeneration in situ. Thèse, Université de Rennes I, Rennes, (1991).
8. Cotte F. Absorption en colonne garnie et en tour à atomisation. Application au traitement de composés organiques volatils. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (1996).
9. Cox D. The biodegradation of polyethylene glycols. *Advances in Applied Microbiology*, 173-197 (1978).
10. Toxicologie du Polyglycol E-300. *Fiches de données sécurité DOW* (1999).
11. Toxicologie du Polyglycol E-400. *Fiches de données sécurité Dow* (1999).
12. BASF. Fiche produit du PEG 300.
13. BASF. Fiche produit du PEG 400.
14. Hervé Bazin B., Laudet Hesbert A., Mahieu C. & Dornier G. Les phtalates. *Le point des connaissances sur ... collection INRS* (2001).
15. BASF. Fiche produit PALATINOL IC (diisobutyl phtalate).
16. BASF. Fiche produit PALATINOL Z (diisodecyl phtalate).
17. EXXON. Fiche produit JAYFLEX 77 (diisoheptyl phtalate).
18. EXXON. Fiche produit JAYFLEX DIDP (diisodecyl phtalate).
19. International Chemical Safety Cards (ICSC) of the International Programme on Chemical Safety (IPCS). (1999).
20. BASF. Fiche produit PLASTOMOL (di(2-ethylhexyl) adipate).
21. Toxicologie du Rhodorsil 47V20. *Material Safety Data Sheet Rhodia* (2001).
22. Perry R.H. & Green D.W. *Perry's chemical engineers' handbook* (ed. McGraw-Hill) (New York, 1999).
23. Nielsen F., Olsen E. & Fredenslund A. Henry's law constants and infinite dilution activity coefficient for volatile organic compounds in water by a validated batch air stripping method. *Environmental Science & Technology* 28, 2133-2138 (1994).

24. Alessi P., Kikic I. & Torriano G. Activity coefficients of hydrocarbons in phthalates. *Journal of Chromatography* 105, 257-264 (1975).
25. Poddar T.K. & Sirkar KK. A hybrid vapor permeation and membrane-based absorption-stripping for VOC removal and recovery from gaseous emissions. *Journal of Membrane Science*, 229-233 (1997).
26. Component plus 3.4.0.0, Prosim S.A., Toulouse.
27. Directive 1999/13/CE du conseil du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. *Journal Officiel des Communautés Européennes*, L 85 (29 mars 1999).

Partie III

Absorption en colonne garnie

Les essais de transfert de matière réalisés en système semi-continu sur un effluent contenant du toluène ont montré que le DEHA constitue un absorbant efficace pour piéger des COV hydrophobes comme le toluène.

Afin d'établir la faisabilité de sa mise en oeuvre à une échelle industrielle, il convient à présent d'étudier son comportement dans une colonne de lavage d'échelle pilote. La colonne à garnissage en vrac a été retenue, du fait de sa simplicité d'utilisation, de son coût réduit et de sa souplesse d'utilisation. Le garnissage employé est composé d'anneaux Hiflow qui sont robustes, de faible coût et spécialement conçus pour les forts débits gazeux.

L'étude portant sur l'absorption du toluène dans le pilote se décompose en deux étapes. Dans un premier temps, il s'agit de caractériser et de modéliser l'hydrodynamique de l'écoulement du DEHA dans la colonne garnie. Dans un deuxième temps, le transfert de matière et les performances du système seront examinés en fonction des conditions opératoires du laveur (vitesses de gaz et de liquide). Les résultats pourront alors être discutés et modélisés afin de permettre le dimensionnement ultérieur d'une installation industrielle.

TABLE DES MATIERES

1. ETUDE HYDRODYNAMIQUE	83
1.1. Rappels bibliographiques	83
1.1.1. Hydrodynamique du système diphasique: le gaz seul dans la colonne garnie.....	83
1.1.2. Hydrodynamique du système triphasique : écoulement à contre-courant de gaz et de liquide.....	87
1.2. Matériels et méthodes	97
1.2.1. Dispositif expérimental.....	97
1.2.2. Le garnissage Hiflow	98
1.2.3. Protocole expérimental	99
1.3. Résultats et discussion	100
1.3.1. Evolution de la perte de charge en colonne sèche.....	100
1.3.2. Hydrodynamique de la colonne garnie fonctionnant à contre-courant de gaz et de liquide	102
2. Etude du transfert de matière	112
2.1. Bibliographie.....	112
2.1.1. Définitions	112
2.1.2. Mise en équations du système.....	113
2.1.3. Hauteur et nombre d'unités de transfert.....	114
2.1.4. Modélisation des coefficients de transfert locaux	115
2.2. Matériels et méthodes	117
2.2.1. Montage expérimental	117
2.2.2. Protocole opératoire	118
2.2.3. Taux de mouillage minimal	118
2.2.4. Paramètres opératoires.....	119
2.2.5. Méthode d'exploitation des résultats	119
2.3. Résultats et discussion	120
2.3.1. Résultats expérimentaux.....	120
2.3.2. Modélisation des résultats expérimentaux.....	125
2.3.3. Hauteurs d'unités de transfert	128
3. CONCLUSION	129
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE III	131

1. ETUDE HYDRODYNAMIQUE

Le fonctionnement optimal d'une installation de lavage de gaz en colonne garnie nécessite une bonne connaissance des paramètres hydrodynamiques : pertes de charge et rétentions liquides. Ces grandeurs dépendent de nombreuses variables : les caractéristiques des fluides en mouvement (propriétés physiques), de leurs débits, du garnissage (taille, forme, porosité des corps de remplissage). Le cas particulier des écoulements dans les garnissages en vrac a donné lieu à un très grand nombre de travaux qui ont abouti, selon les cas, à des relations semi-théoriques ou totalement empiriques. Ces relations sont indispensables afin de pouvoir dimensionner la colonne et les équipements de mise en circulation des fluides dans les procédés industriels.

L'objectif de cette partie de l'étude est d'examiner quelques unes des relations utilisables pour caractériser l'hydrodynamique des écoulements triphasiques (gaz, liquide, garnissage) en colonne, et de valider ou non les corrélations les plus adaptées à notre système dans l'optique du dimensionnement d'un équipement industriel.

1.1. Rappels bibliographiques

1.1.1. Hydrodynamique du système diphasique: le gaz seul dans la colonne garnie

Dans cette partie, nous rappelons les résultats bibliographiques pour des systèmes diphasiques gaz-solide : le garnissage n'est pas arrosé par le liquide de lavage.

Le lavage de gaz en colonne garnie étant une opération triphasique gaz-liquide-solide, les corrélations répertoriées dans ce paragraphe n'ont pas d'utilité directe pour notre étude. Cependant, elles servent de base pour passer du garnissage sec au garnissage arrosé.

1.1.1.1. Modélisation de la perte de charge par la relation d'Ergun

En utilisant la loi de Poiseuille (écoulements laminaires en conduites) sur le modèle des canaux, Kozeny¹ a proposé l'expression de la perte de charge visqueuse en régime laminaire appelée relation de Kozeny-Carman (1937) :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = h_K \mu_G a_0^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_G \quad (\text{Eq. 1})$$

avec

ΔP_0	:	<i>perte de charge en colonne sèche (Pa)</i>
Z	:	<i>hauteur de garnissage (m)</i>
a_0	:	<i>aire spécifique de grain (m².m⁻³)</i>

ε	:	<i>fraction de vide (-)</i>
μ_G	:	<i>viscosité du gaz (Pa.s)</i>
U_G	:	<i>vitesse de gaz en fût vide (m.s⁻¹)</i>

h_K est la constante de Kozeny et peut être calculée pour des milieux poreux simples (sphères, fibres). Pour d'autres milieux poreux, h_K doit être déterminée expérimentalement.

Burke et Plummer² (1928) se sont plus particulièrement intéressés à la problématique du régime turbulent. Ils ont proposé l'expression suivante de la perte de charge inertielle en régime turbulent :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = h_b a_0 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \rho_G U_G^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

avec ρ_G : *masse volumique du gaz (kg.m⁻³)*

h_b est la constante de Burke - Plummer. Nous voyons donc que la porosité du milieu poreux (ε) n'a pas la même influence en régime laminaire qu'en régime turbulent.

Ergun³ (1952) a supposé que les deux phénomènes (frottements visqueux et pertes de charge par turbulence), ont des impacts additifs quelle que soit la vitesse du gaz, et a donc proposé la relation générale :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = h_K \mu_G a_0^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} U_G + h_B a_0 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \rho_G U_G^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

Qui peut encore s'écrire :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = A \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \frac{\mu_G \cdot U_G}{d_p^2} + B \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{\rho_G U_G^2}{d_p} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec d_p : *diamètre de particule (m)*

Les valeurs des constantes h_K , h_B , A et B ont été données par les auteurs pour de nombreux garnissages de type sphérique. Cette relation simple donne alors de très bons résultats. Ces valeurs ne conviennent pas pour des garnissages modernes comme celui que nous allons utiliser et doivent donc être déterminées expérimentalement.

1.1.1.2. Modélisation de la perte de charge selon Takahashi et Miyahara

Takahashi⁴ s'est inspiré de la relation de Fanning pour proposer l'expression suivante :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = 4.f. \frac{U_G^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\rho_G}{2d_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec d_0 : diamètre de grain (m)
 f : facteur de friction (-)

Le facteur de friction est déterminé par une relation de la forme :

$$f = m.Re_G^n \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\text{avec } Re_G = \frac{d_0 \cdot U_G \cdot \rho_G}{\mu_G \cdot \varepsilon} \quad (\text{Eq. 7})$$

m et n sont des coefficients empiriques dépendant du type de garnissage.

Takahashi a collecté les données de différents auteurs sur des garnissages variés (anneaux Rashig, selles de Berl, lit de sphères) et propose de prendre :

- $m = 114$ et $n = -0,742$ pour $Re_G < 200$
- $m = 6,85$ et $n = -0,216$ pour $Re_G > 200$

Miyahara⁵ reprend la même équation pour des garnissages modernes à forte fraction de vide [$94\% < \varepsilon < 99,7\%$] en corrigeant les paramètres empiriques m et n . Les valeurs de ces paramètres pour différents garnissages sont données dans le tableau III-1

Tableau III- 1 : Valeurs des paramètres m et n selon Miyahara⁵

Garnissage	d_0 (mm)	Surface spécifique a ($m^2 \cdot m^{-3}$)	Fraction de vide ε (-)	m (-)	n (-)
Mitsui Nutter Ring (S)	17,78	213	99,7	1,27	-0,0976
Mitsui Nutter Ring (L)	25,4	161	97,7	14,6	-0,435
Pall Ring	25,0	210	94,0	4,80	-0,185
McMahon Packing	20,0	536	96,7	18,4	-0,389
Dixon Packing (L)	25,4	370	98,2	4,91	-0,258
Dixon Packing (M)	19,05	460	97,7	15,2	-0,375
Dixon Packing (S)	12,7	780	97,0	32,1	-0,509

m varie dans la plage [1,27 ; 32,1] et n dans la plage [-0,509 ; -0,0976]. On peut noter de fortes variations : un facteur d'ordre 30 pour m et 5 pour n . L'auteur ne précise pas de valeurs pour le garnissage que nous allons employer.

1.1.1.3. Modélisation de la perte de charge à partir des travaux de Darcy et Weibach

L'équation de Darcy et Weibach est à la base des modèles de Billet et de Mackowiak. Elle est souvent rencontrée dans la littérature pour caractériser la perte de charge dans une colonne garnie alimentée avec un courant gazeux.

Billet^{6,7} privilégie l'utilisation de l'aire spécifique de garnissage a dans son équation :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = \Psi_0^B \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{2} \frac{1}{K_p} \quad (\text{Eq. 8})$$

Mackowiak⁸ quant à lui utilise le diamètre de particule équivalent d_p :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = \Psi_0^M \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{d_p} \frac{1}{K_p} \quad (\text{Eq. 9})$$

avec F_G : facteur de capacité du gaz ($\text{kg}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$), défini par $F_G = \rho_G^{1/2} \cdot U_G$ (Eq. 10)
 a : aire spécifique de garnissage ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
 K_p : facteur de paroi (-)

Ψ_0 est le coefficient de traînée qui dépend du régime d'écoulement. Il s'exprime par une relation de la forme $\Psi_0 = f(\text{Re}'_G)$, où Re'_G est le nombre de Reynolds modifié :

$$\text{Re}'_G = \frac{\rho_G \cdot U_G \cdot d_p}{(1-\varepsilon) \cdot \mu_G} K_p \quad (\text{Eq. 11})$$

Billet et Mackowiak proposent des expressions différentes pour Ψ_0 (tableau III-2). Nous noterons Ψ_0^B et Ψ_0^M les expressions du coefficient de traînée selon qu'il soit proposé par Billet ou Mackowiak.

Tableau III- 2 : Expression du coefficient de traînée Ψ_0 selon Billet et Mackowiak

	Equation proposée	Constantes empiriques
Billet (1990)	$\Psi_0^B = C_p \left(\frac{64}{\text{Re}_G} + \frac{1.8}{\text{Re}_G^{0.08}} \right)$	C_p
Mackowiak (1991)	$\Psi_0^M = K_1 \cdot \text{Re}_G^{K_2}$	K_1, K_2

C_p , K_1 et K_2 sont des facteurs de forme dépendant de la géométrie et des propriétés de surface du garnissage. Ces constantes sont déterminées

expérimentalement. Les auteurs fournissent des valeurs pour de nombreux garnissages.

1.1.2. Hydrodynamique du système triphasique : écoulement à contre-courant de gaz et de liquide

L'irrigation d'une colonne garnie à contre-courant du flux gazeux modifie fortement le comportement hydrodynamique du système. Le liquide descendant occupe une partie de l'espace vide et on observe une augmentation de la perte de charge.

1.1.2.1. Présentation générale

Les colonnes garnies fonctionnent dans des gammes de débit (gaz et liquide) qui assurent que la phase continue est la phase gazeuse. Le liquide s'écoule sur les éléments de garnissage sous la forme de gouttes ou de filets de ruissellement.

1.1.2.1.1. Comportement hydrodynamique de la colonne arrosée

Le volume de colonne occupé par le liquide est appelé rétention liquide h_L ($m^3.m^{-3}$). Lorsque l'on trace les courbes de rétention liquide et de pertes de charge iso-L (débit massique spécifique de liquide constant) en fonction de G (débit massique spécifique de gaz), on observe deux zones caractéristiques (figures III-1 et III-2) :

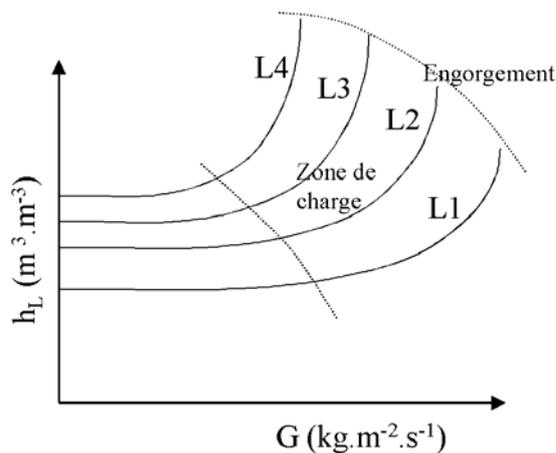


Figure III- 1 : Evolution de la rétention liquide en fonction du débit de gaz et de liquide ($L1 < L2 < L3 < L4$)

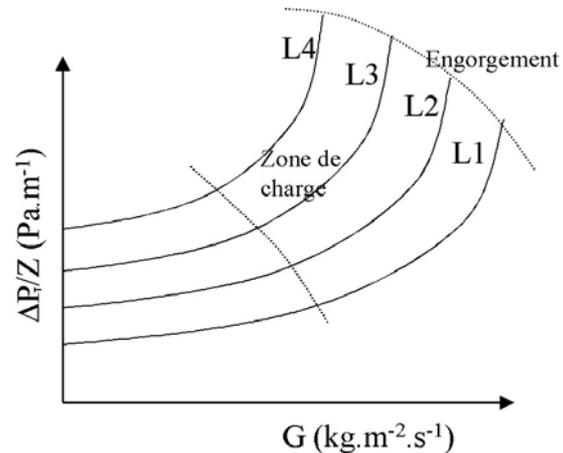


Figure III- 2 : Evolution de la perte de charge en fonction du débit de gaz et de liquide ($L1 < L2 < L3 < L4$)

- Dans la première zone, la vitesse superficielle du gaz est faible ; l'interaction entre le liquide et le gaz est minimale. Le film de liquide n'est pas influencé par le gaz ascendant et la rétention liquide ne varie pas avec l'augmentation du débit de gaz.

• Lorsque le débit de gaz augmente, il induit des perturbations de plus en plus conséquentes sur le film liquide en freinant son écoulement, ce qui se traduit par une augmentation de la rétention liquide. Cette interaction gaz-liquide plus marquée s'observe également par une augmentation de la perte de charge du gaz. Ce domaine dans lequel les turbulences de surface sont propices au transfert de matière est appelé zone de charge. Le fonctionnement de la colonne y est optimal.

Enfin, lorsque le débit de gaz atteint une valeur élevée, le système se dirige progressivement à un blocage de l'écoulement de liquide : la rétention liquide monte en flèche. La fraction de vide occupée par le gaz se réduit et la perte de pression croît fortement.

La convergence de ces phénomènes est une inversion de la phase continue : on observe un bullage violent du gaz dans une colonne inondée avec entraînement de liquide par le gaz en tête de colonne : le système est engorgé.

1.1.2.1.2. Grandeurs hydrodynamiques corrélées

Les premiers travaux sur le sujet ont été l'oeuvre de Sherwood et datent de 1938. Depuis, les nombreux auteurs ayant travaillé sur le sujet ont proposé de corrélés de façon précise les différentes grandeurs définies ci dessous :

- le **point d'engorgement**, défini par les valeurs de $U_{G,E}$ pour chaque débit de liquide U_L ,
- la **rétention liquide totale** h_L (appelée de façon simplifiée rétention liquide),
- la **perte de charge totale** par unité de hauteur $\Delta P_T/Z$.

Les travaux récents de différents auteurs (Miyahara (1992), Billet (1991), Mackowiac(1990)) ont conduit à de très bonnes corrélations pour ces grandeurs.

Dans les approches de ces auteurs, plusieurs définitions supplémentaires ont été introduites. Pour évaluer la perte de charge totale, on distingue :

- la perte de charge en colonne sèche ΔP_0 ,
- la perte de charge en colonne humide ΔP_{hum} , définie comme étant l'accroissement de perte de charge suite à l'interaction du liquide avec le gaz.

La perte de charge totale est donc la somme de ces deux grandeurs.

Pour la rétention liquide, on distingue :

- la **rétention statique**(h_s), correspondant au liquide retenu sous l'action des forces de capillarité soit dans les pores du garnissage, soit aux points de contact entre les éléments (Schulman⁹). Elle dépend de la nature du

liquide et du garnissage et de nombreux auteurs la décrivent comme indépendante du débit d'arrosage (Coulson¹⁰),

- La **réétention dynamique (h_D)** correspondant au liquide en mouvement dans le garnissage, qui est fonction des caractéristiques du garnissage et du liquide ainsi que des débits des deux phases mobiles⁹.

La réétention liquide totale correspond donc à la somme de ces deux termes.

Certains auteurs sont allés encore plus loin dans la modélisation, ils considèrent que la réétention dynamique (h_D) peut être distinguée selon le type d'écoulement :

- à débit de gaz nul, la **réétention dynamique $h_{D,S}$** correspond à la chute gravitaire du liquide dans le milieu poreux constitué par le garnissage,
- à contre courant de gaz, la **réétention dynamique opératoire $h_{D,OP}$** correspondant à la quantité de liquide supplémentaire dans la colonne suite à l'interaction du gaz avec le liquide,
- au point d'engorgement, la **réétention liquide $h_{L,E}$** correspond au maximum de liquide que la colonne peut contenir. Le régime est instable et liquide supplémentaire est refoulé par le haut de la colonne.

La réétention liquide dynamique correspond à la somme des deux premières grandeurs et tend vers la réétention liquide au point d'engorgement lorsque le débit de gaz augmente :

$$h_D = h_{D,S} + h_{D,OP}$$

h_D tend vers $h_{L,E}$ lorsque le débit de gaz tend vers le point d'engorgement.

1.1.2.2. La méthode de Sherwood-Leva-Eckert (SLE)

Sherwood¹¹ a proposé en 1938 de prédire les pertes de charge et le point d'engorgement à l'aide de deux paramètres adimensionnels X et Y tenant compte des propriétés du système ainsi que des débits de gaz et de liquide. Il s'agissait d'une méthode graphique qui a suscité par la suite de nombreux perfectionnements : Lobo¹² (1945), Leva¹³ (1954), Sawitowski¹⁴ (1957), Prah¹⁵ (1969), Eckert¹⁶ (1970).

Ces perfectionnements ont abouti à la méthode de prédiction SLE (Sherwood-Leva-Eckert), encore appelée GPDC (General Pressure Drop Correlation) qui a été la référence dans l'industrie pendant plusieurs décennies. La sophistication grandissante des garnissages, orientée vers l'augmentation de la fraction de vide et l'aire superficielle, a cependant rendu cette méthode obsolète.

Nous avons sélectionné dans les publications récentes trois auteurs dont les travaux se sont dégagés par l'intérêt de leur méthode de prédiction des paramètres hydrodynamiques. Il s'agit des travaux de Takahashi et Miyahara, de Billet, de Mackowiak.

1.1.2.3. Les travaux de Takahashi et Miyahara

1.1.2.3.1. Modélisation du point d'engorgement :

Takahashi⁴ et Miyahara⁵ se sont basés sur la méthode de Zenz¹⁷ et Eckert¹⁶ pour proposer la corrélation suivante :

$$\sqrt{X} + \sqrt{Y} = \alpha \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{avec} \quad X = U_{L,E} \sqrt{P_x S} \quad Y = U_{G,E} \sqrt{P_y S} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$P_x = \frac{\mu_L^{0,2}}{g} \quad P_y = \frac{\rho_G \mu_L^{0,2}}{\rho_L g} \quad S = \frac{a}{\varepsilon^3} \quad (\text{Eq. 14})$$

et $U_{G,E}$: vitesse de gaz en fût vide à l'engorgement ($m.s^{-1}$)
 $U_{L,E}$: vitesse de liquide à l'engorgement ($m.s^{-1}$)
 g : accélération de la pesanteur ($m.s^{-2}$)

Cette corrélation permet de déterminer le point d'engorgement mais aussi le point de charge (c'est à dire le début de la zone de charge) selon la valeur du coefficient α . Ce coefficient est empirique, les valeurs proposées par les auteurs sont :

Point de charge	:	$\alpha=0,547$	Miyahara (1992)	Garnissages modernes
Point d'engorgement	:	$\alpha=0,629$	Miyahara (1992)	Garnissages modernes
		$\alpha=0,552$	Takahashi (1979)	Garnissages conventionnels

1.1.2.3.2. Modélisation de la rétention liquide

Miyahara⁵ et al. ont travaillé sur des garnissages modernes en allant jusqu'à des débits de gaz élevés. Ils ont distingué la rétention dynamique à débit de gaz nul $h_{D,S}$ et la rétention dynamique opératoire $h_{D,OP}$. Dans leur modèle, la rétention liquide totale est la somme de ces grandeurs et de la rétention statique h_S :

$$h_L = h_S + h_{D,S} + h_{D,OP} \quad (\text{Eq. 15})$$

Takahashi et Miyahara ont complété leurs données expérimentales avec celles de nombreux auteurs (Otake¹⁸, Kolar¹⁹, Elgin²⁰, Buchanan²¹) pour bâtir une banque de données complète avec des garnissages conventionnels (anneaux Rashig, selles de Berl, sphères), modernes (Mitsui Nutter Ring ; Dixon Packing) avec des liquides de viscosités et de masses volumiques variées. Ils proposent de déterminer les différentes rétentions à l'aide des relations suivantes :

Tableau III- 3 : Corrélations de prédiction des rétentions liquides

Grandeur corrélée	Corrélation
Rétention statique h_s	$h_s = \frac{1,53 \cdot 10^{-4}}{d_0^{1,2}}$
Rétention dynamique à débit de gaz nul $h_{D,S}$	$h_{D,S} = 1,42 \cdot 10^{-5} \cdot \varepsilon \cdot \text{Re}_L^{0,66} \left(\frac{\mu_L}{\mu_{H_2O}} \right) 0,75 \cdot d_0^{1,2}$
Rétention dynamique opératoire $h_{D,OP}$	$h_{D,OP} = 4,11 \cdot 10^{-1} \cdot \left(\frac{Z}{d_0} \right)^{-0,35} \text{Ca}^{0,8} \text{M}^{-0,16} \text{Fr}_G$

avec σ_L : tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$)

$\text{Re}_L = \frac{d_0 \cdot U_L \cdot \rho_L}{\mu_L}$: nombre de Reynolds liquide (-)

$\text{Ca} = \frac{\mu_L \cdot u_L}{\sigma_L}$: nombre de capillarité (-)

$\text{M} = \frac{g \cdot \mu_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}$: nombre de Morton (-)

$\text{Fr}_G = \frac{u_G^2}{g \cdot d_0}$: nombre de Froude gaz (-)

$u_G = \frac{U_G}{\varepsilon}$: vitesse de gaz dans la fraction de vide du garnissage ($m.s^{-1}$)

$u_L = \frac{U_L}{\varepsilon}$: vitesse de liq. dans la fraction de vide du garnissage ($m.s^{-1}$)

1.1.2.3.3. Modélisation des pertes de charge en colonne arrosée

Les auteurs ont considéré que la perte de charge totale peut être évaluée à partir de la perte de charge en colonne sèche en y ajoutant un terme de perte de charge humide résultant de l'occupation par le liquide d'une partie de l'espace vide :

$$\frac{\Delta P_{\text{tot}}}{Z} = \frac{\Delta P_0}{Z} + \frac{\Delta P_{\text{hum}}}{Z} \quad (\text{Eq. 16})$$

Pour la perte de charge humide, Takahashi propose la relation suivante :

$$\frac{\Delta P_{\text{hum}}}{Z} = \lambda \cdot h_L^3 \cdot \left(\frac{u_G}{\varepsilon - h_L} \right)^2 \quad (\text{Eq. 17})$$

avec λ : paramètre empirique

Cette relation tient donc compte de la rétention liquide totale calculée à l'aide de l'équation (15).

Miyahara⁵ propose la corrélation suivante :

$$\frac{\Delta P_{\text{hum}}}{Z} = \beta \cdot \rho_L \cdot g \cdot h_L \quad (\text{Eq. 18})$$

Le coefficient β , également appelé facteur de contribution de la rétention liquide, varie selon l'auteur entre 0,416 et 1. Il dépend directement de la configuration du garnissage mais aussi du nombre de Morton.

1.1.2.4. Les travaux de Billet

Billet^{6,7,22} a complété une vaste banque de données sur de nombreux garnissages modernes (plus de 3000 données obtenues avec 54 garnissages différents). Il propose une théorie globale permettant de prédire les rétentions liquide et les pertes de charge, mais qui ne prédit pas le point d'engorgement qu'il faut donc déterminer par une autre corrélation.

1.1.2.4.1. Modélisation de la rétention liquide

Billet ne différencie pas rétention statique et rétention dynamique. Il modélise directement la rétention liquide totale en dissociant le comportement de la colonne suivant la zone de fonctionnement (figure III-3).

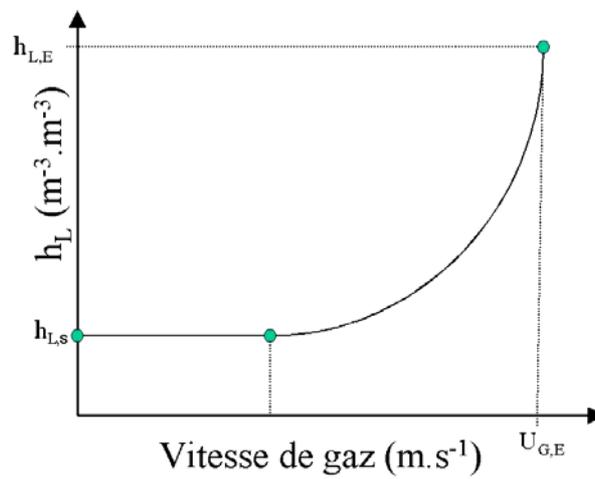


Figure III- 3 : modélisation de la rétention liquide selon Billet

Dans la région *sous le point de charge*, Billet considère la rétention liquide comme indépendante de la vitesse de gaz et propose la corrélation suivante :

$$h_{L,S} = \left(\frac{12 \cdot \mu_L \cdot U_L \cdot a_h^2}{g \cdot \rho_L} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 19})$$

avec a_h : surface spécifique réelle ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)

Cette grandeur se définit de façon semblable à la rétention dynamique à débit de gaz nul $h_{D,S}$. Cependant, nous garderons la notation de Billet pour préciser qu'il n'y aura pas de terme de rétention statique à ajouter.

En se basant sur de nombreux résultats, Billet a constaté que a_h dépendait du nombre de Reynolds liquide et du nombre de Froude :

$$\text{Re}_L < 5 \quad \frac{a_h}{a} = C_h \text{Re}_L^{0,15} \text{Fr}_L^{0,1} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\text{Re}_L \geq 5 \quad \frac{a_h}{a} = 0,85 \cdot C_h \text{Re}_L^{0,25} \text{Fr}_L^{0,1} \quad (\text{Eq. 21})$$

avec C_h : coefficient empirique dépendant du type de garnissage

$$\text{et} \quad \text{Re}_L = \frac{U_L \cdot \rho_L}{a \cdot \mu_L} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\text{Fr}_L = \frac{U_L^2 \cdot a}{g} \quad (\text{Eq. 23})$$

- Au **point d'engorgement**, la rétention liquide $h_{L,E}$ est déterminée par :

$$h_{L,E} = 2,2 \cdot h_{L,S} \cdot \left(\frac{\mu_L \cdot \rho_{H_2O}}{\mu_{H_2O} \cdot \rho_L} \right)^{0,05} \quad (\text{Eq. 24})$$

dans le domaine $u_L < 0,056 \text{ m.s}^{-1}$
et $\mu_L > 10^{-4} \text{ Pa.s}$

- Dans la **zone de charge**, il utilise les résultats précédents pour déterminer la rétention liquide :

$$h_L = h_{L,S} + (h_{L,E} - h_{L,S}) \left(\frac{U_G}{U_{G,E}} \right)^n \quad (\text{Eq. 25})$$

Billet propose le coefficient empirique $n = 13$

1.1.2.4.2. Prédiction des pertes de charge en colonne arrosée

Billet considère que lorsque le garnissage est arrosé, la fraction de vide disponible pour le gaz se réduit à $\varepsilon_e = \varepsilon \cdot h_L$. Il tient compte du changement de surface spécifique suite à l'écoulement de liquide par l'utilisation d'un coefficient f_B . Ainsi il estime que le rapport de la perte de charge en colonne arrosée (ΔP) sur celle en colonne sèche (ΔP_0), suit la relation suivante :

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = f_B \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon - h_L} \right)^{1,5} \quad (\text{Eq. 26})$$

avec f_B fonction dépendant du nombre de Reynolds liquide Re_L et de la rétention liquide.

- Jusqu'au point de charge, Billet propose de prendre

$$f_B = \exp\left(\frac{Re_L}{200}\right) \quad (\text{Eq. 27})$$

- Au delà du point de charge, il faut tenir compte du ratio des rétentions liquides h_L et $h_{L,S}$:

$$f_B = \left(\frac{h_L}{h_{L,S}}\right)^{0,3} \exp\left(\frac{Re_L}{200}\right) \quad (\text{Eq. 28})$$

Les conditions de validité de cette corrélation sont :

- $U_L < 0,056 \text{ m.s}^{-1}$
- $\mu_L > 10^{-4} \text{ Pa.s}$
- $\frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} > 0,4$

1.1.2.5. Les travaux de Mackowiak

Mackowiak^{8,23} a étudié un vaste ensemble de systèmes différents (plus de 4000 données couvrant 50 garnissages). L'auteur considère une rétention dynamique à débit de gaz nul $h_{L,S}$ la rétention liquide à l'engorgement $h_{L,E}$.

1.1.2.5.1. Prédiction du point d'engorgement

Mackowiak utilise un modèle de lit de gouttes suspendues pour prédire la vitesse du gaz à l'engorgement. Il propose ainsi l'expression suivante :

$$U_{G,E} = C_E \varepsilon^{1,2} \left(\frac{d_h}{d_T}\right)^{1/4} \left(\frac{d_T \rho_L g}{\rho_V}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{h_{L,E}}{\varepsilon}\right)^{7/2} \quad (\text{Eq. 29})$$

avec C_E : coefficient de point d'engorgement empirique.
 d_T : diamètre de goutte (m)
 d_h : diamètre hydraulique (m)

L'auteur propose de nombreuses valeurs de C_E ⁸. Pour les anneaux Hiflow C_E est égal à 0,55.

On constate que cette expression nécessite la connaissance de la rétention liquide à l'engorgement $h_{L,E}$ qui dépend de la vitesse de gaz à l'engorgement. Ce problème apparent se résout finalement par simple itération et convergence vers

un couple $(u_{G,E} ; h_{L,E})$. L'auteur propose de prendre pour diamètre de goutte la quantité :

$$d_T = \sqrt{\frac{\sigma_L}{(\rho_L - \rho_G) \cdot g}} \quad (\text{Eq. 30})$$

1.1.2.5.2. Détermination de la rétention liquide

Mackowiak a comparé les corrélations de nombreux auteurs (Billet²⁴, Bemer²⁵, Blaß²⁶) avec ses résultats expérimentaux (800 données) et propose d'utiliser les corrélations suivantes :

- Jusqu'au point de charge et jusqu'à un débit de gaz tel que $F_G < 0,65 F_{G,E}$, l'équation de Mersmann et Deiler modifiée conduit à :

$$h_{L,S} = 2,2 \cdot \sqrt{B_L} \quad (\text{Eq. 31})$$

avec $B_L = \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot g^2} \right)^{1/3} \frac{U_L}{\varepsilon^2} \frac{1-\varepsilon}{d_p}$

- Au point d'engorgement, Mackowiak propose la relation :

- o Pour $Re_L > 2$

$$h_{L,E} = \frac{\varepsilon}{0,4 \cdot (1-\lambda_0)} \left[\left(1,44 \cdot \lambda_0^2 + 0,8 \lambda_0 (1-\lambda_0) \right)^{1/2} - 1,2 \cdot \lambda_0 \right] \quad (\text{Eq. 32})$$

- o Pour $Re_L < 2$

$$h_{L,E} = \frac{\varepsilon}{0,24 \cdot (1-\lambda_0)} \left[\left(1,254 \cdot \lambda_0^2 + 0,48 \lambda_0 (1-\lambda_0) \right)^{1/2} - 1,12 \cdot \lambda_0 \right] \quad (\text{Eq. 33})$$

$$\text{avec } \lambda_0 = \frac{U_L}{U_{L,E}}$$

- Dans la zone de charge, dans le domaine $0,65 F_{G,E} < F_G < F_{G,E}$, on utilise cette équation :

$$h_L = h_{L,E} - (h_{L,E} - h_{L,S}) \left[1 - \left(\frac{\frac{F_G}{F_{G,E}} - 0,65}{0,35} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 34})$$

1.1.2.5.3. Modélisation des pertes de charge en colonne arrosée

Mackowiak tient compte de la diminution de la fraction de vide due au volume occupé par le liquide, et introduit le pseudo coefficient de traînée $\Psi_{G,L}$ relatif à l'écoulement diphasique gaz-liquide dans le garnissage.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \Psi_{G,L} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{d_p K_p} \frac{1}{K_p} \left(1 + \frac{h_L}{1-\varepsilon}\right) \left(1 - \frac{h_L}{\varepsilon}\right)^3 \quad (\text{Eq. 35})$$

Ce pseudo coefficient de traînée $\Psi_{G,L}$ dépend du nombre de Reynolds et d'un facteur de forme μ_M caractéristique d'un ou d'une famille de garnissages. Sur un ensemble de 4000 données expérimentales obtenues avec 80 garnissages différents, l'auteur propose les relations suivantes :

$$\text{Re}_L < 0,3 \quad : \quad \Psi_{G,L} = \Psi_0 + (6,4\mu_M - \Psi_0) \cdot \frac{\text{Re}_L}{0,3} \quad (\text{Eq. 36})$$

$$0,3 \leq \text{Re}_L \leq 12,3 \quad : \quad \Psi_{G,L} = 5,4\mu_M \text{Re}_L^{-0,14} \quad (\text{Eq. 37})$$

$$\text{Re}_L > 12,3 \quad : \quad \Psi_{G,L} = 3,8\mu_M \quad (\text{Eq. 38})$$

μ_M égale 0,40 pour les anneaux Hiflow utilisés dans nos expériences.

1.1.2.6. Conclusion

Les principaux modèles de prédiction des pertes de charge et de rétention liquide ont été présentés. Si les paramètres pris en compte sont les mêmes (vitesse de gaz, de liquide, propriétés physico-chimiques du gaz et du liquide), leurs formulations sont totalement différentes du fait des modèles de base et de leurs développements différents.

Takahashi et Billet utilisent une méthode de modélisation similaire : ils partent du garnissage sec, calculent la rétention liquide en considérant qu'elle ne dépend que du débit de liquide et des propriétés physico-chimiques du système et aboutissent enfin à la prédiction des pertes de charge en considérant l'influence de la rétention liquide sur la perte de charge en colonne sèche. Les deux auteurs découplent l'ensemble de ces formules du calcul de la vitesse à l'engorgement qui est fait à partir du modèle ancien de Zenz et Eckert réactualisé.

Mackowiac propose une approche différente, permettant de calculer le point d'engorgement, la rétention liquide et les pertes de charges en lit sec ou arrosé selon un modèle homogène comprenant une approche de lit de gouttes suspendues. Dans cette approche complexe, il se différencie également des autres auteurs du fait qu'il tient compte de la vitesse de gaz dans la rétention liquide.

Il convient à présent de confronter ces travaux aux valeurs expérimentales obtenues sur l'unité pilote de lavage de gaz utilisée dans cette étude. Le paragraphe suivant décrit les matériels et méthodes ayant permis de réaliser l'étude hydrodynamique. Les corrélations sont ensuite testées et ajustées pour améliorer leur précision de prédiction.

1.2. Matériels et méthodes

1.2.1. Dispositif expérimental

La figure III-4 représente l'ensemble de l'unité pilote utilisé pour ce travail.

L'unité pilote est constituée d'éléments en verrerie Schott. La colonne, d'un diamètre intérieur de 0,1 m, fait une hauteur totale de 2,5 m. Le garnissage (1) est constitué d'un empilement en vrac d'anneaux Hiflow sur une hauteur de 1 m. Le garnissage est maintenu en haut et en bas par des grilles dont la porosité est proche de 100%. La colonne est surmontée d'un dévésiculeur (2) fabriqué au laboratoire.

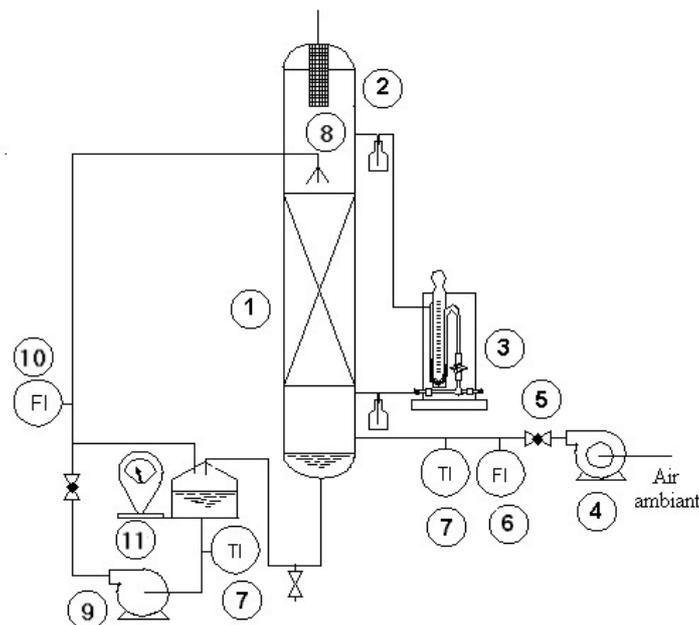


Figure III- 4 : Schéma de montage du pilote d'absorption en colonne garnie

Deux prises de pression permettent de mesurer la perte de charge créée par le garnissage : l'une est située sous la grille de maintien inférieure, l'autre à une distance de 10 cm au dessus de la grille de maintien supérieure. Ces deux prises sont reliées à un tube en U rempli vertical d'eau (3).

L'alimentation en air est effectuée grâce à un ventilateur (4) (LAFERT, France), d'une puissance de 1,5 kW. La charge maximale est de 2,8 m d'eau, le débit maximal de $180 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le débit d'air est réglé à l'aide d'une vanne papillon (5) placée après le ventilateur. La vitesse est connue à l'aide d'un anémomètre à fil chaud (6) (Kimo, France). Les mesures de température (7) du gaz et du liquide sont réalisées grâce à un thermocouple.

La colonne est alimentée par le biais d'un asperseur conique (8) en liquide de lavage à l'aide d'une pompe (9) centrifuge (SALMSON 700 W, type PRIMSON-1-M, France), de débit maximal de $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et de charge maximale de 38 m d'eau. On règle le débit envoyé dans la colonne à l'aide de deux vannes situées sur un

by-pass de recirculation et sur l'alimentation de la colonne. Le débit de liquide est connu grâce à un compteur volumétrique (10) type compteur d'eau (modèle M2RSP-1H, MACNAUGHT, Australie). Un réservoir de liquide de 10L est placé sur une balance Mettler PJ 6000 (11).

1.2.2. Le garnissage Hiflow

Les éléments de garnissage Hiflow font partie des garnissages modernes à forte porosité (figure III-5).

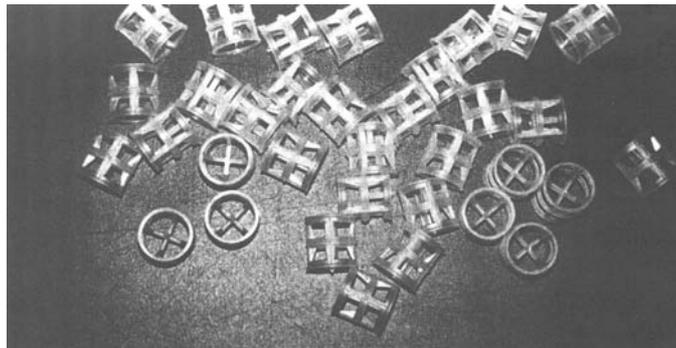


Figure III- 5 : Photographie des anneaux Hiflow

Ils sont adaptés aux forts débits gazeux par leur grande porosité. Ils sont donc bien adaptés au cas des effluents gazeux industriels. Le constructeur (Téchim, France) donne les indications suivantes :

Aire spécifique de garnissage	: $a = 275 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
Porosité	: $\varepsilon = 0,92$
Diamètre nominal	: $d_N = 17 \text{ mm}$
Matière	: polypropylène
Tension de surface	: $\sigma_e = 0,030 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$

Avec ces données nous pouvons calculer le diamètre de particule et le diamètre hydraulique :

$$d_p = \frac{6(1-\varepsilon)}{a} = 0,00175 \text{ m}$$

$$d_h = \frac{4\varepsilon}{a} = 0,0135 \text{ m}$$

Nous pouvons également calculer le facteur de paroi :

$$K_p = \left(1 + \frac{2}{3} \frac{1}{1-\varepsilon} \frac{d_p}{D} \right)^{-1} = 0,87 \text{ m}$$

1.2.3. Protocole expérimental

1.2.3.1. Mesures statiques

Le protocole de mesure de la rétention statique est représenté sur la figure III-6.

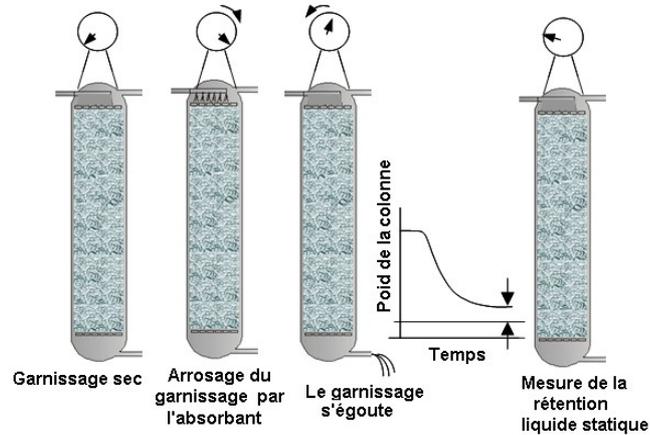


Figure III- 6 : Mesure de la rétention statique

Le garnissage initialement sec est arrosé par l'absorbant considéré. Après un laps de temps suffisant, le volume de liquide non égoutté correspond à la rétention statique.

1.2.3.2. Mesures dynamiques

Le dispositif expérimental permet la mesure simultanée de la perte de charge subie par le courant gazeux circulant seul ou à contre-courant de liquide et de la rétention de liquide dans la colonne selon le protocole expérimental proposé par Fanlo²⁷ (figure III-7).

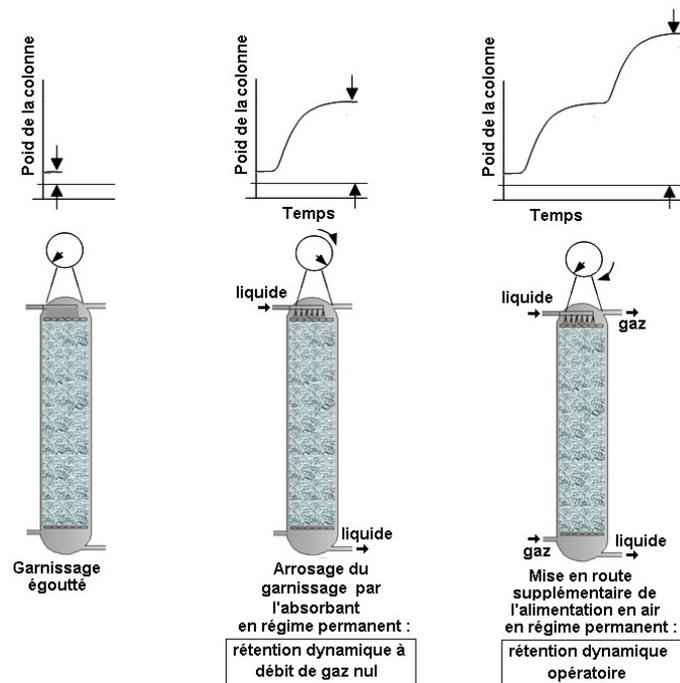


Figure III- 7 : Protocole opératoire de mesure des rétentions dynamiques

La masse de la colonne avec garnissage mouillé est mesurée. L'alimentation en liquide est alors rétablie. Après stabilisation, le volume du liquide en mouvement dans la colonne est déterminé par différence de pesée. Cette quantité représente la rétention dynamique.

Pour chaque débit de liquide, on augmente le débit gazeux par incréments jusqu'à l'engorgement. A chaque incrément, on attend l'équilibre hydrodynamique. On accède alors à rétention liquide dynamique par différence de pesée et à la perte de charge par lecture sur le tube en U. La gamme des débits de fluide étudiés est indiquée dans le tableau III-4.

Tableau III- 4 : Gammes de débits et de vitesses superficielles des expériences d'hydrodynamique

Variable		Domaine d'études
L	(kg.m ⁻² .s ⁻¹)	3 – 10
U _L	(m.s ⁻¹)	3.10 ⁻³ – 10.10 ⁻³
G	(kg.m ⁻² .s ⁻¹)	0 – 3,5
U _G	(m.s ⁻¹)	0 – 2,9

1.3. Résultats et discussion

Nous évaluons la précision des différentes corrélations par le calcul de l'erreur absolue relative moyenne (EARM) d'une grandeur X selon la relation :

$$EARM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{X^{\text{théorique}} - X^{\text{expérimental}}}{X^{\text{expérimental}}} \right| \quad (\text{pour } n \text{ données})$$

1.3.1. Evolution de la perte de charge en colonne sèche

La figure III-8 présente nos résultats expérimentaux concernant l'évolution de la perte de charge en garnissage sec en fonction de la vitesse de gaz en fût vide.

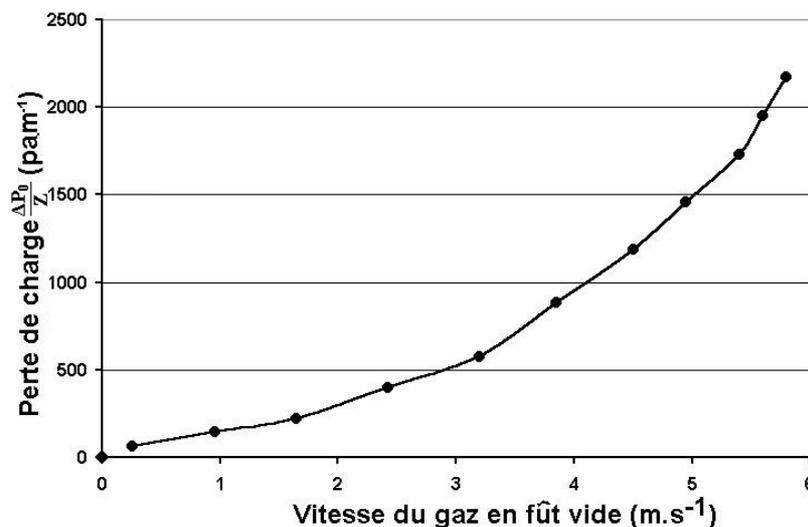


Figure III- 8 : Evolution de la perte de charge dans la colonne sèche en fonction de la vitesse de gaz

1.3.1.1. Comparaison des résultats expérimentaux avec les différents modèles

En traçant la courbe $\Delta P_0/U_G.Z$ en fonction de U_G , on accède par régression linéaire aux coefficients h_K et h_B de la relation d'Ergun :

$$\frac{\Delta P_0}{Z.U_G} = h_K \mu_G a_0^2 \frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3} + h_B a_0 \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \rho_G U_G$$

$$\frac{\Delta P_0}{Z.U_G} = a + b.U_G \quad (\text{Eq. 39})$$

On trouve les valeurs $h_K=1682$ et $h_B=1,665$. ($R^2=0,9943$).

En reportant les valeurs des pertes de charge calculées (avec ces coefficients) et celles obtenues expérimentalement sur le diagramme de parité (figure A2-1, annexe 2), on constate une bonne adéquation de la corrélation aux résultats expérimentaux. L'EARM est de 5%.

Nous allons à présent tester les relations de Billet et de Mackowiak, toutes deux issues de l'équation de Darcy et Weibach.

Dans l'écriture de Billet, on a :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = C_p \left(\frac{64}{Re_G} + \frac{1.8}{Re_G^{0.08}} \right) \frac{a}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{2} \frac{1}{K} = C_p . f(Re_G, F_G^2) \quad (\text{Eq. 40})$$

On détermine ainsi C_p par régression linéaire. Le calcul donne $C_p=0,274$ avec un coefficient $R^2 = 0,988$. Les différents résultats de l'auteur situent C_p dans la fourchette comprise entre 0,172 et 0,480. Notre valeur est donc tout à fait en accord avec cette prédiction.

La connaissance de ce coefficient de garnissage permet alors de calculer les pertes de charges théoriques que l'on compare aux valeurs expérimentales (figure A2-2, annexe 2) l'erreur relative moyenne obtenue est de 3% avec cette corrélation.

Dans l'écriture de Mackowiak, on a :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = K_1 . Re_G^{K_2} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{F_G^2}{d_p} \frac{1}{K} \quad (\text{Eq. 41})$$

Ce qui conduit à :

$$\ln\left(\frac{\Delta P_0}{Z}\right) = \ln(K_1) + K_2 . \ln(Re_G) + \ln\left(\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3} \frac{1}{d_p} \frac{1}{K}\right) + 2 . \ln(F_G) \quad (\text{Eq. 42})$$

Par régression linéaire on trouve les valeurs des constantes : $K_1 = 0,246$ et $K_2 = 0,126$. On peut alors comparer les estimations obtenues par la formule de

Mackowiac avec les résultats expérimentaux (figure A2-3, annexe 2). Le calcul de l'erreur absolue relative moyenne donne une valeur de 5%, ce qui montre que nos résultats sont en accord avec la formule de Mackowiac. Ces deux corrélations reposant sur une base commune donnent de bons résultats. Cependant, on ne gagne pas en précision par rapport à la corrélation d'Ergun.

Takahashi a proposé :

$$\frac{\Delta P_0}{Z} = 4 \cdot f \cdot \frac{U_G^2}{\varepsilon^2} \cdot \frac{\rho_G}{2d_0} \quad (\text{Eq. 43})$$

$$\text{avec } f \text{ de la forme } f = m \cdot \text{Re}_G^n \quad (\text{Eq. 44})$$

$$\text{Re}_G = \frac{d_0 \cdot U_G \cdot \rho_G}{\mu_G \cdot \varepsilon} \quad (\text{Eq. 45})$$

Le tracé de $\ln(f)$ en fonction de $\ln(\text{Re}_G)$ permet de calculer les valeurs des constantes ; On détermine : $m = 1.539$ et $n = -0.168$. Avec ces nouveaux paramètres, on peut tracer le graphe de parité (figure A2-4, annexe 2) et calculer l'erreur moyenne relative absolue. L'EARM est de 3%.

1.3.1.2. Conclusion sur l'évolution des pertes de charge en colonne sèche

Les résultats expérimentaux peuvent donc être exprimés par l'ensemble des corrélations testées. La précision des différentes corrélations proposées varie entre 3 et 5%, leur fidélité de représentation étant similaire malgré des approches différentes. L'écart résiduel restant est probablement lié aux erreurs expérimentales. L'équation ancienne mais bien connue d'Ergun reste donc toujours valable et très précise malgré l'évolution des garnissages employés.

1.3.2. Hydrodynamique de la colonne garnie fonctionnant à contre-courant de gaz et de liquide

1.3.2.1. Rétention statique

La rétention statique (h_s) des anneaux Hiflow avec le di(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) a été mesurée égale à 0,0080 m³ de DEHA par m³ de garnissage. Il est intéressant de comparer ces résultats avec les résultats de Cotte (1996), obtenus avec le même type de garnissage pour de l'eau et du polyéthylène 400 (PEG 400) : respectivement 0,0220 m³ d'eau par m³ de garnissage et 0,0321 m³ de PEG 400 par m³ de garnissage.

On observe que les rétentions statiques du DEHA et du PEG 400 s'éloignent notablement des valeurs de l'eau, mais dans des variations opposées. Le PEG 400

semble être plus facilement retenu par les anneaux Hiflow que l'eau, alors que le DEHA n'est que très peu retenu par le garnissage.

La rétention statique liquide dépend de plusieurs variables : géométrie et taille des particules, méthode d'empilement du garnissage, propriétés physiques du liquide et de surface des solides, phénomènes capillaires, de gravitation et thermodynamiques. Le travail sur des modèles théoriques est rare et les résultats ne sont toujours pas adéquats. Des valeurs contradictoires peuvent être trouvées et il est difficile de prévoir, à cause de la complexité des phénomènes et des difficultés rencontrées dans le travail expérimental, les valeurs de rétention statique²⁸. Le nombre d'Eötvös, habituellement utilisé pour décrire les phénomènes capillaires ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus.

Tableau III- 5 : Propriétés physico-chimiques des absorbants

	PEG 400	Eau	DEHA
h_s (m³.m⁻³)	0,0321	0,0220	0,0080
Masse volumique (kg.m ⁻³)	1100	1000	930
Viscosité (Pa.s)	0,082	0,001	0,0144
Tension superficielle (N.m ⁻¹)	0,044	0,072	0,031
Nombre d'Eötvös	71	39	85

La rétention statique ne sera donc pas modélisée dans ce travail.

1.3.2.2. Temps d'équilibrage de la colonne

Les mesures de perte de charge et de rétention liquide en colonne arrosée sont effectuées à débit de liquide constant et en augmentant le débit de gaz par incréments.

L'augmentation brusque du débit de gaz perturbe le système qui retourne alors progressivement à un état d'équilibre hydrodynamique dans lequel la rétention liquide et la perte de charge sont constants. Pour déterminer le temps nécessaire à cet équilibrage, on a tracé l'évolution de la perte de charge en fonction du temps après un brusque changement de débit de gaz (figure III-9).

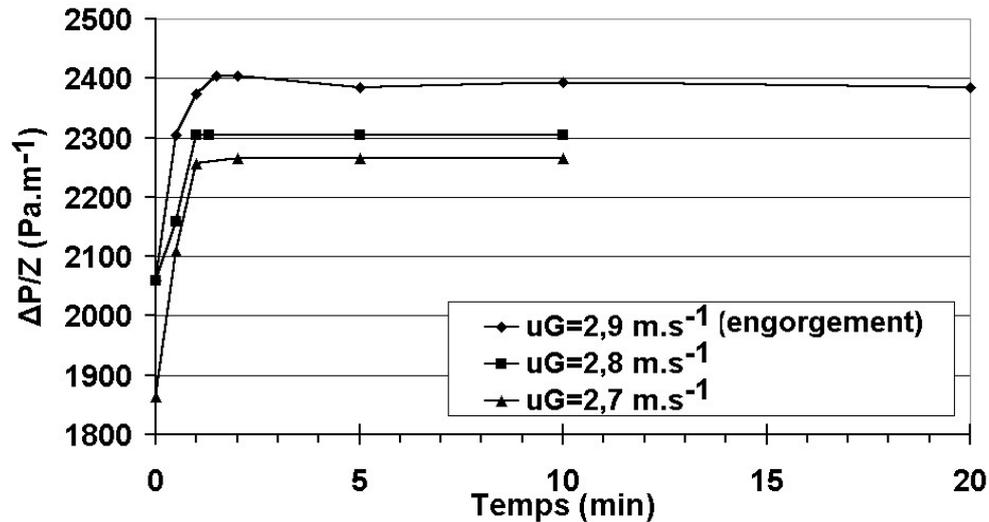


Figure III- 9 : Temps de mise en équilibre hydrodynamique de la colonne garnie arrosée, pour trois vitesses de gaz différentes.

Pour cette mesure, le débit de liquide a été choisi égal à 80 L.h⁻¹. Trois vitesses de gaz ont été testées : $U_G = 2,7$ puis $U_G = 2,9 \text{ m.s}^{-1}$ (point d'engorgement) puis $U_G = 2,8 \text{ m.s}^{-1}$. Ainsi on effectue un mouvement d'aller et de retour vers le point d'engorgement qui est la limite de l'équilibre hydrodynamique de la colonne, et donc le plus long à stabiliser.

La perte de charge se stabilise rapidement au bout de deux minutes environ. Après ce temps d'équilibrage, les mesures deviennent parfaitement stables, y compris pour le point d'engorgement qui conduit pourtant visuellement à une forte perturbation du système. En prenant une marge de sécurité, tous les résultats présentés par la suite sont mesurés après un délai de 5 minutes.

1.3.2.3. Résultats expérimentaux

Le tracé des courbes à débit de liquide constant sont donnés sur la Figure III-10 (pertes de charge) et III-11 (rétention liquide).

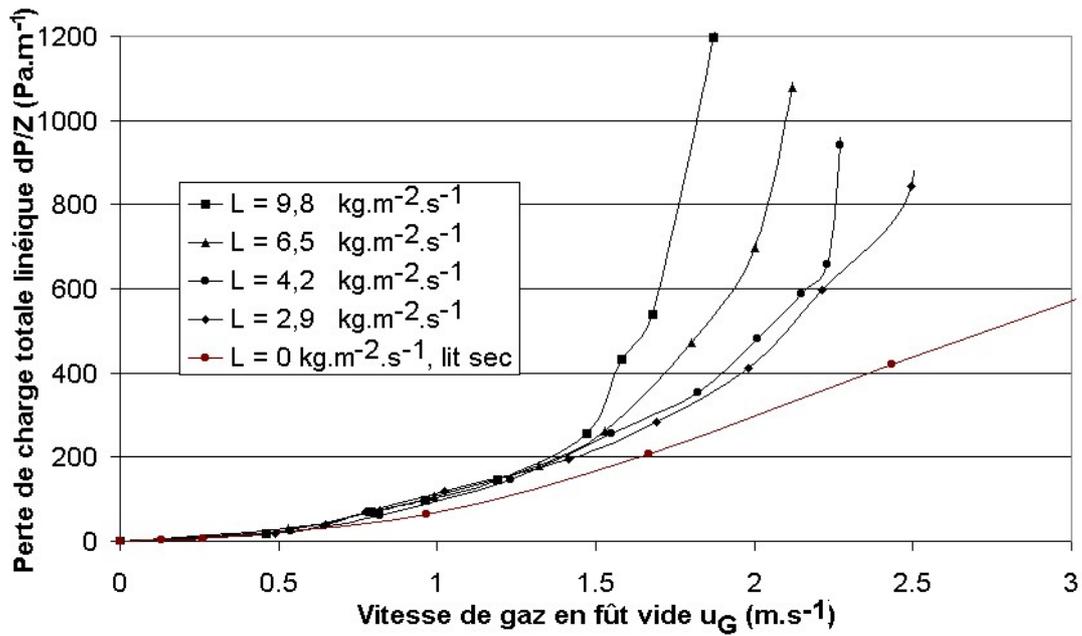


Figure III- 10 : Pertes de charge dans la colonne garnie en fonction de la vitesse de gaz et du débit de liquide

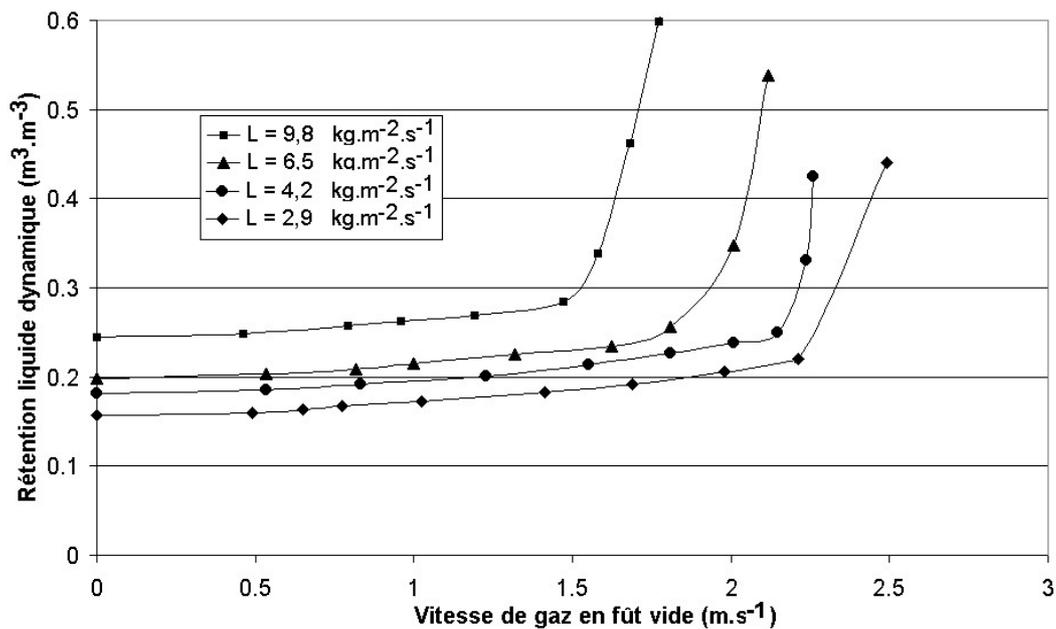


Figure III- 11 : Rétention liquide dans la colonne garnie en fonction de la vitesse de gaz et du débit de liquide

Ces graphes permettent de déterminer les points d'engorgement (tableau III-6).

Tableau III- 6 : Valeurs expérimentales des points d'engorgement

L_E (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	2,9	4,2	6,5	9,8
$U_{L,E}$ (m.s ⁻¹)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$
$U_{G,E}$ (m.s ⁻¹)	2,49	2,23	2,00	1,68

Ainsi que les rétentions liquides à débit de gaz nul (tableau III- 7).

Tableau III- 7 : Valeurs expérimentales des rétentions liquides à débit de gaz nul

L_E (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	2,9	4,2	6,5	9,8
$U_{L,E}$ (m.s ⁻¹)	3,2.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	10,6.10 ⁻³
h_T (m ³ .m ⁻³)	0,157	0,181	0,198	0,245

Les résultats mesurés correspondent aux comportements observés par les autres auteurs. En particulier, les valeurs obtenues peuvent être comparées au travail de Cotte²⁹ qui a étudié l'hydrodynamique des systèmes air / eau / anneaux hiflow et air / PEG 400 / anneaux hiflow (tableau III-8).

La comparaison du comportement de ces trois liquides dans le système air / anneaux hiflow ne peut pas être fait rigoureusement du fait des débits de gaz et de liquide différents. Cependant, l'examen de l'ensemble des valeurs permet de dégager les points expérimentaux suivants :

Tableau III- 8 : Comparaison des résultats expérimentaux avec la littérature

Auteur	Liquide	U_G (m.s ⁻¹)	L (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	h_T (m ³ .m ⁻³)	$\Delta P_T/Z$ (Pa.m ⁻¹)	μ (25°C) (Pa.s)
Cotte	Eau	1,0	4,2	0,081	77	0,0010
Ce travail	DEHA	1,0	4,2	0,197	107	0,0144
Cotte	PEG 400	1,0	3,9	0,259	150	0,0820

Comme l'ont constaté et montré certains auteurs^{6,11,29}, la viscosité du liquide influe notablement sur le comportement hydrodynamique de la colonne. En effet, ces trois liquides présentent des masses volumiques semblables mais des viscosités très différentes. Ainsi, comme dans tout écoulement de fluides, un accroissement de la viscosité conduit à une perte d'énergie plus importante du fait des phénomènes de friction.

La faible viscosité du DEHA (en comparaison avec les autres solvants expérimentés) est donc un atout intéressant dans l'optique d'une utilisation industrielle. Il est faut noter que même si le DEHA conduit à des pertes de charge supérieures à celles engendrées par l'eau, la valeur mesurée reste acceptable et il est envisageable d'utiliser le DEHA dans une colonne d'absorption industrielle. A présent, les corrélations présentées précédemment vont être testées avec nos résultats expérimentaux. Lorsque la précision des

résultats de prédiction sont insuffisants, les différents coefficients empiriques sont recalculés afin d'améliorer cette précision.

1.3.2.4. Corrélations de Takahashi et Miyahara

o *Engorgement*

Les équations 12, 13 et 14 permettent de prédire le point d'engorgement de la façon la plus proche lorsqu'une valeur de α est prise égale à 0,69. L'EARM est alors égal à **1,5 %**. Cette valeur est plus élevée que celles préconisées par Miyahara et Takahashi (resp. $\alpha = 0,629$ et $\alpha = 0,552$) pour les garnissages qu'ils ont testé. Cela traduit le fait que notre système s'engorge à des débits de gaz et de liquide plus importants, ce qui confirme le bon comportement hydrodynamique des anneaux Hiflow.

o *Rétentions liquides*

Takahashi divise la rétention liquide en trois termes, la rétention liquide statique, dynamique et dynamique opératoire. La rétention statique est très mal prédite, puisque la corrélation propose une valeur de $h_s = 0,020 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ pour une mesure expérimentale de $0,008 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$. Cela n'est pas surprenant puisque la formule de Miyahara ne prend pas en compte la tension superficielle et la masse volumique du liquide.

Concernant les rétentions dynamiques et opératoires, les prédictions sont plus précises. La relation prédisant la rétention liquide dynamique présente un EARM de **11%**, tandis que la relation prédisant la rétention liquide dynamique opératoire présente une EARM grandissante avec la vitesse de liquide :

Tableau III- 9 : EARM des prédictions des rétentions liquides en fonction de la vitesse de liquide selon Miyahara

$U_L \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$7,1 \cdot 10^{-3}$	$10,6 \cdot 10^{-3}$
EARM	9%	18%	20%	22%

L'auteur n'a pas précisé de domaine d'utilisation, mais il apparaît que les corrélations proposées, simples d'utilisation, ne soient pas adaptées aux forts débits de liquide.

o *Pertes de charge*

Concernant la perte de pression, Miyahara et Takahashi préconisent d'ajouter un terme liquide sur la perte de charge sèche.

Tableau III- 10 : EARM des prédictions des pertes de charge en fonction de la vitesse de liquide selon Takahashi

U_L (m.s ⁻¹)	3,2.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	10,6.10 ⁻³
EARM	11%	14%	19%	21%

L'impact de l'imprécision concernant la prédiction de la rétention liquide opératoire se retrouve sur la prédiction de la perte de charge humide. La corrélation de Miyahara et Takahashi est moyennement satisfaisante.

1.3.2.5. Corrélations de Billet

Les corrélations proposées par Billet se sont avérées très précises pour prédire nos résultats sur la zone de charge. On observe cependant une divergence notable lorsque l'on se rapproche du point d'engorgement.

o *Rétentions liquides*

La relation de Billet donne une EARM de **6%** concernant la prédiction des rétentions liquides à débit de gaz nul. Pour un écoulement à contre courant, la corrélation de Billet donne des EARM satisfaisants, mais qui divergent des mesures expérimentales lorsque le débit de liquide augmente.

Tableau III- 11 : EARM des prédictions des rétentions liquides en fonction de la vitesse de liquide selon Billet

U_L (m.s ⁻¹)	3,2.10 ⁻³	4,6.10 ⁻³	7,1.10 ⁻³	10,6.10 ⁻³
EARM	5%	16%	17%	19%

Ces divergences sont majoritairement dues à la zone proche de l'engorgement comme le montre la figure III-12.

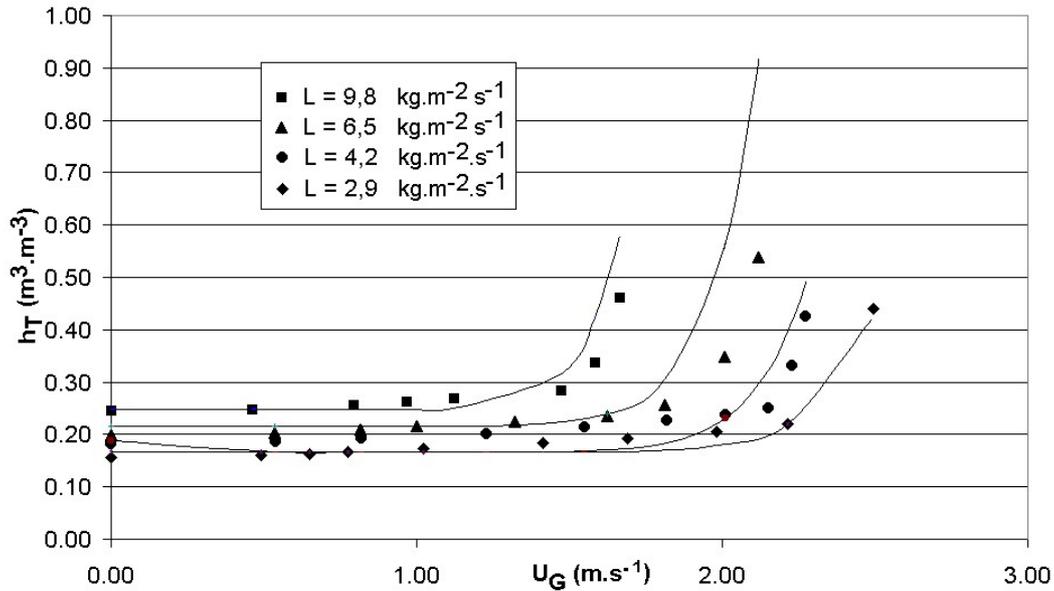


Figure III- 12 : Comparaison des prédictions de Billet avec les données expérimentales

o Pertes de charge

La figure III-13 met en évidence les bonnes prédictions de la relation de Billet pour les pertes de charge tant que le système n'est pas trop proche de l'engorgement.

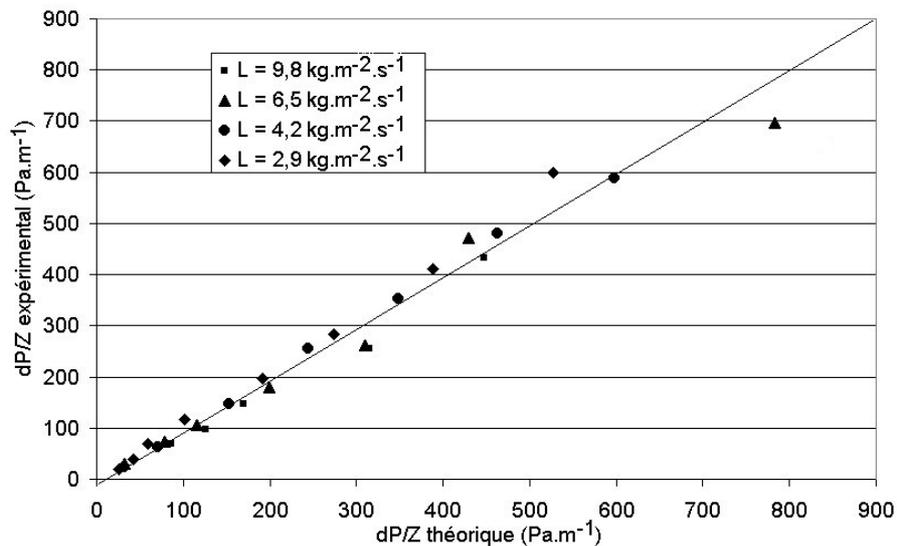


Figure III- 13 : Graphe de parité de la relation de Billet concernant la perte de charge

La prédiction de la perte de charge est précise dans la zone de charge.

1.3.2.6. Corrélations de Mackowiac

Par itération, les équations de Mackowiac^{8,23} conduisent au calcul des vitesses et des rétentions liquides à l'engorgement. Les prédictions les plus précises sont

obtenues en prenant un diamètre de goutte $d_T = 2,5$ mm, Les rétentions liquides sont alors prédites à **8 %** et les vitesses à l'engorgement à **4 %**.

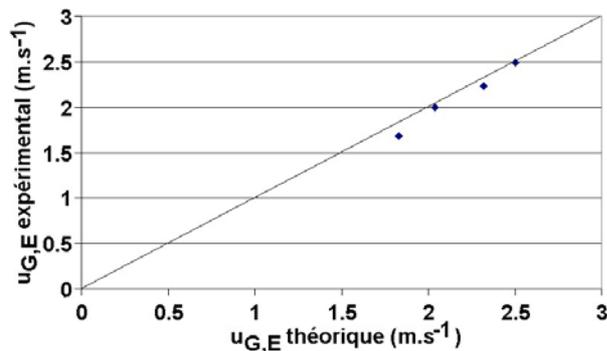


Figure III- 14 : Graphe de parité de la corrélation de Mackowiak concernant les vitesses de gaz à l'engorgement

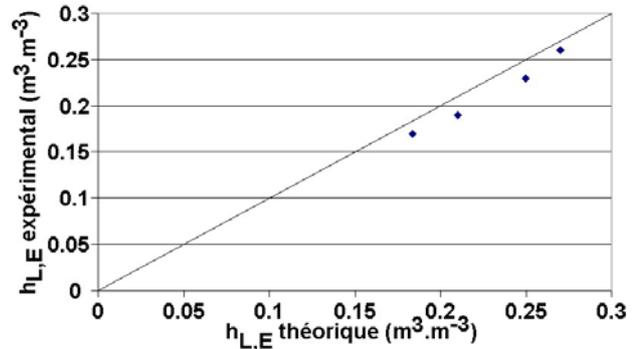


Figure III- 15 : Graphe de parité de la corrélation de Mackowiak concernant les rétentions de liquide à l'engorgement

Concernant les rétentions liquides à débit de gaz nul, l'équation de Mackowiak donne des résultats approximatifs avec le coefficient proposé par l'auteur. En effet, une différence de 37% est observée pour la prédiction des rétentions liquides à débit de gaz nul. En optimisant les coefficients de la corrélation, on parvient à une précision de **6%**.

La nouvelle corrélation permettant de prédire la rétention dynamique à débit de gaz nul s'écrit :

$$h_{L,S} = \underbrace{3,61}_{\text{coefficient modifié}} \cdot \sqrt{B_L} \quad \text{avec } B_L = \left(\frac{\mu_L}{\rho_L \cdot g^2} \right)^{1/3} \frac{U_L}{\varepsilon^2} \frac{1-\varepsilon}{d_p}$$

Les données obtenues permettent de calculer les rétentions liquides sur la zone de charge avec une précision de **13%**. Enfin, le travail de Mackowiak permet d'estimer la perte de charge totale avec une erreur de **15%**.

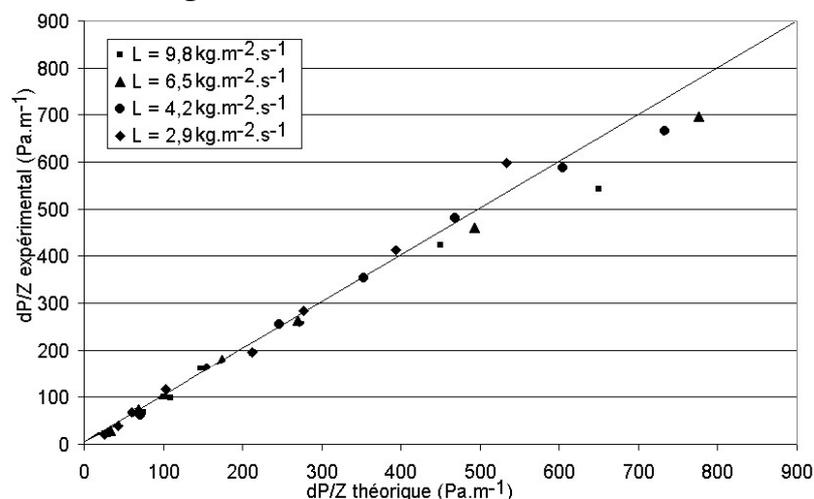


Figure III- 16 : Graphe de parité de la relation de Mackowiak concernant les pertes de charge en colonne arrosée

1.3.2.7. Conclusions sur l'étude du système en colonne arrosée

Les pertes de charges observées lors de l'utilisation du DEHA sont plus élevées que ce que Cotte avait observé avec de l'eau mais inférieures à celles observées en utilisant du PEG 400. Cela s'explique par la viscosité du DEHA située entre celle de l'eau et du PEG 400. La valeur raisonnable de ces mesures montrent que le DEHA est tout à fait utilisable dans une colonne d'absorption sans occasionner de pertes de charge trop importantes.

Concernant la modélisation, les travaux récents les plus significatifs ont été étudiés et testés avec nos résultats expérimentaux. Les excellentes prédictions des auteurs pour les pertes de charge en lit sec ne se retrouvent pas lorsque la colonne est arrosée, ce qui traduit la complexité accrue du système triphasique gaz – liquide – solide. Que ce soit par l'approche ancienne d'Eckert, réactualisée par Miyahara, ou de la nouvelle approche de Mackowiac, les points d'engorgement sont assez fidèlement modélisés. Pour ce point expérimental chaotique d'un point de vue phénoménologique, il apparaît que la position expérimentale de ce comportement limite ($U_{G,E}$, $h_{L,E}$) soit plus faciles à modéliser que les paramètres hydrodynamiques ($\Delta P/Z$ et h_L) dans l'approche de ce point d'engorgement. Concernant la zone de charge, les différents auteurs ont tendance à surestimer notablement la rétention liquide et d'une manière croissante lorsqu'on se rapproche du point d'engorgement. Ces divergences se répercutent logiquement sur l'expression de la perte de charge dont la précision diminue jusqu'à devenir médiocre (de l'ordre de 20%).

Pour des raisons de simplicité d'utilisation, nous retiendrons la corrélation de Billet afin de dimensionner un équipement de taille industrielle. Cette partie de l'étude a ainsi permis de valider l'utilisation du DEHA dans une colonne garnie et de dégager les corrélations les plus intéressantes afin de dimensionner une installation industrielle. Abordons à présent le transfert de matière dans la colonne.

2. Etude du transfert de matière

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'efficacité du lavage par le DEHA en colonne garnie et de mesurer les grandeurs expérimentales nécessaires à l'obtention des coefficients de transfert de matière.

Une synthèse bibliographique est réalisée et énumère les principaux modèles utilisés pour caractériser le transfert de matière. Après une description du montage et de la méthode employés lors des expériences, les résultats expérimentaux sont présentés et discutés. Les coefficients de transfert de matière sont modélisés et une corrélation nouvelle est proposée.

2.1. Bibliographie

2.1.1. Définitions

Nous rappelons ici de manière très succincte les définitions des principales grandeurs utilisées pour caractériser le fonctionnement d'une colonne à garnissage.

Les définitions suivantes sont valables lorsque l'on peut supposer que les débits globaux de gaz et de liquide sont constants dans la colonne (L et G constants). Cette hypothèse est dans la pratique toujours vérifiée lorsque les concentrations ne sont pas très élevées et que les deux phases sont immiscibles, ce qui est notre cas.

○ *Efficacité d'abattement*

Les performances du lavage de gaz dans la colonne garnie peuvent être représentées par l'efficacité d'abattement E. Cette grandeur est définie par la relation suivante :

$$E = \frac{C_{G,E} - C_{G,S}}{C_{G,E}} \quad (\text{Eq. 46})$$

avec $C_{G,E}$: concentrations molaires ou massiques du soluté en entrée (mol.m^{-3} ou g.L^{-1})
 $C_{G,S}$: concentrations molaires ou massiques du soluté en sortie (mol.m^{-3} ou g.L^{-1})

Si l'efficacité varie en fonction du temps ou d'un autre paramètre X (débit de liquide, débit de gaz, température), la concentration d'entrée étant supposée constante, on définira l'efficacité instantanée :

$$E(X) = \frac{C_{G,E}(X) - C_{G,S}(X)}{C_{G,E}(X)} \quad (\text{Eq. 47})$$

○ **Equilibres liquide-vapeur**

Les lois décrivant l'équilibre gaz – liquide ont été explicitées précédemment et sont rappelées ci dessous :

$$P^* = H_{pc} \cdot C \quad \text{ou} \quad C^* = \frac{P}{H_{pc}}$$

En absorption il est d'usage d'utiliser la notation m relative aux titres molaires :

$$y^* = m \cdot x$$

○ **Taux d'absorption**

Le taux d'absorption de la colonne est défini par le rapport des débits molaires totaux du liquide L_m et gazeux G_m dans la colonne, ainsi que par la constante de partage m :

$$R = \frac{1}{m} \frac{L_m}{G_m} \quad (\text{Eq. 48})$$

avec L_m, G_m : débits molaires de liquide, de gaz (mol.h^{-1})
 R : taux d'absorption (-)

m est très utile à connaître car il permet d'évaluer la quantité de liquide nécessaire pour épurer un débit de gaz donné. Ainsi, $R = 1$ correspond au débit de liquide minimal afin d'épurer totalement le gaz, lorsque la colonne est infiniment haute. Tout le soluté de la phase gaz est transféré dans la phase liquide.

Dans la pratique, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint et R doit posséder des valeurs bien plus élevées afin d'épurer le gaz.

2.1.2. Mise en équations du système

Un bilan matière effectué sur la colonne, couplé à l'expression du transfert de matière selon la théorie du double film, conduit aux équations suivantes :

$$Q_G(C_{G,s}(t) - C_{G,e}(t)) = K_L a \cdot V \cdot \Delta C_L^{ML} \quad (\text{Eq. 49})$$

$$Q_G \cdot (C_{G,s}(t) - C_{G,e}(t)) = K_G a \cdot V \cdot \Delta C_G^{ML} \quad (\text{Eq. 50})$$

avec ΔC_L^{ML} : moyenne logarithmique coté liquide $\left(= \frac{(H \cdot C_{G,e} - C_{L,s}) - (H \cdot C_{G,s} - C_{L,e})}{\ln \left(\frac{H \cdot C_{G,e} - C_{L,s}}{H \cdot C_{G,s} - C_{L,e}} \right)} \right)$

$$\Delta C_G^{ML} : \text{moyenne logarithmique coté gaz} = \frac{(C_{G,e} - \frac{C_{L,s}}{H}) - (C_{G,s} - \frac{C_{L,e}}{H})}{\ln \left(\frac{C_{G,e} - \frac{C_{L,s}}{H}}{C_{G,s} - \frac{C_{L,e}}{H}} \right)}$$

avec V : volume de la colonne (m^3)
 $K_{La}, K_G a$: coefficients de transfert globaux (s^{-1})

2.1.3. Hauteur et nombre d'unités de transfert

Considérons un gaz de débit molaire G_m entrant dans la colonne contenant un polluant dont la fraction molaire est y_E . Le but à atteindre est de ramener ce rapport molaire à la valeur y_S par un lavage effectué par un liquide dont le débit molaire est L_m .

Le transfert de matière à l'interface s'écrit :

$$d\Phi = \frac{K_G}{RT} \cdot a \cdot (P - P^*) \cdot dV = K_L \cdot a \cdot (C^* - C) \cdot dV \quad (\text{Eq. 51})$$

En considérant que $dV = S \cdot dz$, on peut écrire :

$$d\Phi = \frac{K_G}{RT} \cdot a \cdot (P - P^*) \cdot S \cdot dz = K_L \cdot a \cdot (C^* - C) \cdot S \cdot dz \quad (\text{Eq. 52})$$

Avec l'hypothèse que la concentration de polluants est minoritaire dans les courants gazeux et liquide, on peut considérer que les débits molaire du gaz G_m ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) et du liquide L_m ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) sont constants tout au long de la colonne. Il vient :

$$K_G \cdot a \cdot \frac{\rho_G}{M_G} (y - y^*) \cdot S \cdot dz = G_m \cdot dy \quad (\text{Eq. 53})$$

$$K_L \cdot a \cdot \frac{\rho_L}{M_L} (x^* - x) \cdot S \cdot dz = L_m \cdot dx \quad (\text{Eq. 54})$$

avec S : section de la colonne (m^2)
 ρ_G, ρ_L : masses volumiques du gaz et du liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
 M_G, M_L : masses molaires du gaz et du liquide ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Après intégration entre l'entrée et la sortie de la colonne, on en déduit la hauteur Z nécessaire :

$$Z = \frac{M_G \cdot G_m}{a \cdot K_G \cdot \rho_G \cdot S} \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*} = \frac{L_m \cdot M_L}{a \cdot K_L \cdot \rho_L \cdot S} \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x^* - x} \quad (\text{Eq. 55})$$

$$Z = (\text{HUT})_G \cdot (\text{NUT})_G = (\text{HUT})_L \cdot (\text{NUT})_L \quad (\text{Eq. 56})$$

avec Z : hauteur de colonne (m)

$$(\text{HUT})_G = \frac{G_m \cdot M_G}{a \cdot K_G \cdot S \cdot \rho_G} \quad (\text{Eq. 57})$$

$$(\text{NUT})_G = \int_{x_e}^{x_s} \frac{dy}{y - y^*} \quad (\text{Eq. 58})$$

$$(\text{HUT})_L = \frac{L_m \cdot M_L}{a \cdot K_L \cdot S \cdot \rho_L} \quad (\text{Eq. 59})$$

$$(\text{NUT})_L = \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x^* - x} \quad (\text{Eq. 60})$$

La notion d'unité de transfert est une notion fictive qui caractérise un appareil donné. La hauteur HUT est d'autant plus grande que l'opération est intrinsèquement plus difficile.

2.1.4. Modélisation des coefficients de transfert locaux

Delaloye³⁰ a publié en 1991 une synthèse des travaux réalisés dans la modélisation des coefficients de transfert de matière. Il apparaît que la plupart des travaux répertoriés datent pour les plus récentes de plus de 20 ans et si l'on regarde les systèmes étudiés par ces auteurs, leurs efforts se sont consacrés à des systèmes dont la viscosité est proche de celle de l'eau (1 mPa.s). Delaloye met en évidence le peu de précision de l'ensemble de ces corrélations dès que la viscosité dépasse la valeur de 10 mPa.s. Le DEHA ($\mu = 14,1$ mPa.s) sort donc des domaines d'étude de ces auteurs.

Delaloye n'a pas proposé de corrélation afin de prédire les coefficients de transfert de matière. Depuis ces travaux, seul Billet^{31,32} s'est consacré à l'amélioration de la modélisation des coefficients de transfert mais il n'a pas centré son travail sur les fluides visqueux. Nous allons présenter dans ce travail deux approches : l'une est ancienne mais très employées (Onda³³, 1968) tandis que l'autre est celle de Billet^{31,32} (1993, 1999).

2.1.4.1. Modèle de Onda

Le modèle de Onda³³ (1968) est la corrélation la plus couramment utilisée pour prédire à la fois la surface interfaciale d'échange et les constantes de transfert de matière coté gaz ou liquide (Bornhutter³⁴). Il introduit la distinction entre la surface totale offerte par le garnissage et la notion de surface réellement mouillée par le liquide au niveau de laquelle ont lieu les échanges de matière. Cette surface mouillée est fonction du débit et des propriétés du liquide et ainsi que celles du garnissage. Il propose la relation :

$$\frac{a_h}{a} = 1 - \exp\left(-1,45 \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_L}\right)^{0,75} \text{Re}_L^{0,1} \cdot \text{Fr}_L^{-0,05} \cdot \text{We}_L^{0,2}\right) \quad (\text{Eq. 61})$$

avec a_h : aire mouillée ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$)
 σ_c : tension superficielle du garnissage ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

$$\text{Re}_L = \frac{\rho_L \cdot U_L}{a \cdot \mu_L} \quad \text{nombre de Reynolds liquide}$$

$$\text{Fr}_L = \frac{U_L^2 \cdot a}{g} \quad \text{nombre de Froude liquide}$$

$$\text{We}_L = \frac{\rho_L \cdot U_L^2}{\sigma_L \cdot a} \quad \text{nombre de Weber liquide}$$

Les coefficients de transfert locaux coté liquide (k_L) et coté gaz (k_G) sont alors calculés à partir des relations suivantes :

$$\text{Sh}_L = 0,0051 \cdot \text{Re}_{L,h}^{4/3} \cdot \text{Sc}_L^{-1/2} \cdot (a \cdot d_p)^{0,4} \quad (\text{Eq. 62})$$

$$\text{Sh}_G = 5,23 \cdot \text{Re}_{G,h}^{0,7} \cdot \text{Sc}_G^{1/3} \cdot (a \cdot d_p)^{-2,0} \quad (\text{Eq. 63})$$

avec $\text{Sh}_L = \frac{k_L}{a \cdot D_L}$ $\text{Sh}_G = \frac{k_G}{a \cdot D_G}$: nombres de Sherwood du liquide et du gaz

$\text{Re}_{L,h} = \frac{\rho_L \cdot U_L}{a_h \cdot \mu_L}$ $\text{Re}_{G,h} = \frac{\rho_G \cdot U_G}{a_h \cdot \mu_G}$: nombres de Reynolds du liquide et du gaz modifiés

$\text{Sc}_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}$ $\text{Sc}_G = \frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G}$: nombres de Schmidt du liquide et du gaz

et D_L : coefficient de diffusion du toluène dans le liquide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 D_G : coefficient de diffusion du toluène dans le gaz ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

2.1.4.2. Modèle de Billet

Billet et Schultes^{31,32} ont développé un modèle permettant de déterminer les coefficients de transfert de matière coté gaz et liquide. Les corrélations proposées ont été établies à partir d'une banque de résultats expérimentaux de plus de 3500 données et mesurées dans des conditions de 46 systèmes différents.

Les équations proposées par Billet prennent en compte et définissent l'aire interfaciale réellement impliquée dans le transfert :

$$\frac{a_h}{a} = 1,5 \cdot (a \cdot d_h)^{-0,5} \cdot \text{Re}_L^{-0,2} \cdot \text{We}_L^{0,75} \cdot \text{Fr}_L^{-0,45} \quad (\text{Eq. 64})$$

$$k_L \cdot a_h = C_L \left(\frac{\rho_G \cdot g}{\mu_G}\right)^{1/6} \left(\frac{D_L}{d_h}\right)^{1/2} a^{2/3} U_L^{1/3} \left(\frac{a_h}{a}\right) \quad (\text{Eq. 65})$$

$$k_G \cdot a_h = C_G \frac{1}{(\varepsilon - h_T)^{1/2}} \frac{a^{3/2}}{d_h^{1/2}} \cdot D_G \left(\frac{U_G \cdot \rho_G}{a \cdot \mu_G}\right)^{3/4} \left(\frac{\mu_G}{\rho_G \cdot D_G}\right)^{1/3} \left(\frac{a_h}{a}\right) \quad (\text{Eq. 66})$$

avec $Re = \frac{\rho_L \cdot U_L \cdot d_h}{\mu_L}$: nombre de Reynolds liquide

$Fr_L = \frac{U_L^2}{g \cdot d_h}$: nombre de Froude liquide

$We_L = \frac{U_L^2 \cdot \rho_L \cdot d_h}{\sigma_L}$: nombre de Weber

et C_L, C_V : constantes expérimentales

Billet propose de prendre les valeurs $C_L = 1,577$ et $C_V = 0,390$ pour des anneaux Hiflow de diamètre nominal 25 mm.

2.1.4.3. Comparaison des modèles

L'approche de ces auteurs est semblable dans leurs modélisations. Ils corrént une aire interfaciale réellement mouillée a_h selon les propriétés physico-chimiques du système et déduisent les coefficients de transfert de matière coté gaz selon la vitesse de gaz et les coefficients de transfert de matière coté liquide selon la vitesse de liquide. Seules les formes de leurs formules diffèrent.

2.2. Matériels et méthodes

2.2.1. Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté sur la figure III-17.

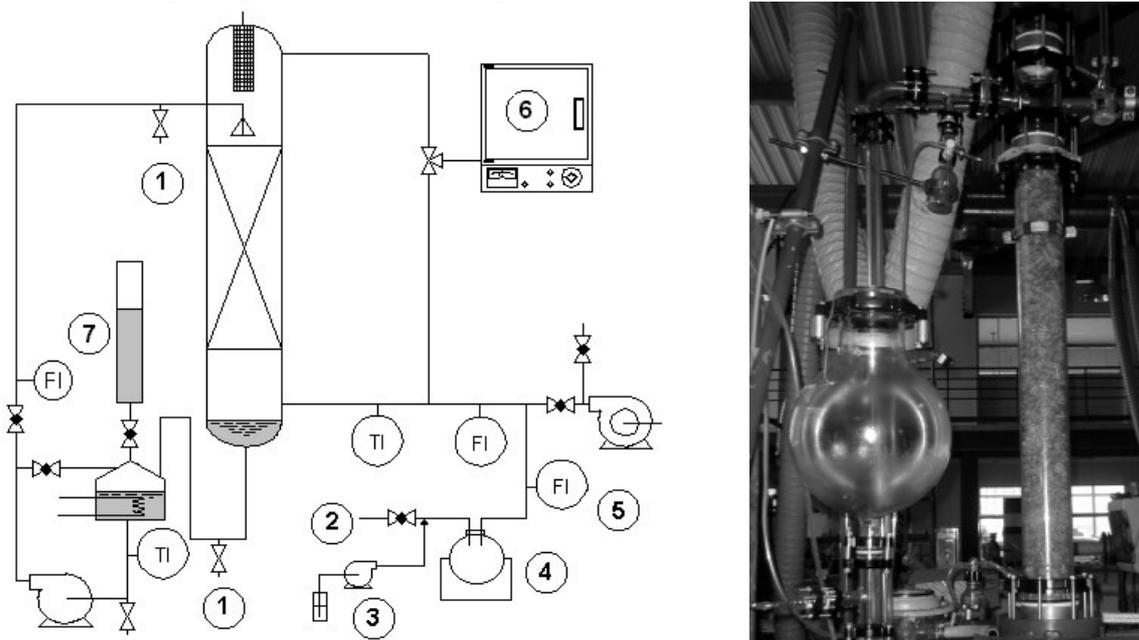


Figure III- 17 : Schéma de procédé et photo du pilote d'étude du transfert de matière

Le pilote fonctionne en circuit ouvert pour le gaz et fermé pour le liquide. Des points de prélèvement en tête et en pied de colonne permettent de récupérer des échantillons (1). Un dispositif de génération de toluène gazeux comprend une pompe micrométrique (3) d'injection de toluène dans un courant d'air comprimé (2). Le tout est envoyé dans un ballon chauffé (4) afin de s'assurer que le toluène est totalement volatilisé. Le flux d'air pollué est injecté dans le courant d'air principal d'alimentation dont le débit est mesuré par un anémomètre à fil chaud (5). Un mélangeur statique permet d'homogénéiser l'ensemble du courant gazeux avant introduction dans la colonne. Un chromatographe (6, HP 5890) permet d'analyser des échantillons d'air obtenus en tête et en pied de colonne. Un réservoir gradué (7) permet de remplir le pilote d'une quantité connue de solvant. Des vannes aux points bas du circuit de solvant permettent de vidanger complètement l'installation.

2.2.2. Protocole opératoire

Un volume connu de solvant est introduit dans le ballon thermostaté, et mis en mouvement dans le by-pass par la pompe centrifuge afin de travailler à température constante. Le serpentín d'eau dans le ballon permet d'équilibrer la chaleur fournie au fluide par la pompe centrifuge.

La pompe micrométrique est réglée afin de respecter une consigne d'injection de toluène établie en fonction du débit d'air et de la concentration désirée. On génère ainsi une concentration en $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'air, qu'il faut corriger en tenant compte de la température pour l'exprimer en $\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$. La mise en régime permanent nécessite environ 30 minutes. Le suivi par FID en sortie de colonne permet de s'assurer que le débit généré est stable et correspond à la valeur désirée.

Le temps $t = 0$ correspond à l'ouverture de la vanne permettant d'envoyer le DEHA en tête de colonne. Le débit est rapidement fixé à la valeur désirée à l'aide de cette vanne et de celle du by-pass. Le lavage commence, à partir de ce moment le liquide s'enrichit petit à petit en toluène. La concentration en sortie chute rapidement du fait du toluène absorbé par le DEHA, puis remonte vers sa valeur initiale au fur et à mesure que le DEHA devient saturé. Lorsqu'un palier apparaît, correspondant à la concentration d'entrée de la colonne, l'expérience est terminée. La durée des expériences peut atteindre 40 heures. La composition de la phase gaz est suivie par un FID toutes les secondes. Une moyenne permet d'obtenir un point par minute. Des petits prélèvements liquides passés en spectroscopie UV permettent de suivre le titre en toluène dans le DEHA.

2.2.3. Taux de mouillage minimal

Le transfert de matière du gaz vers le liquide est assujéti à la taille de la surface de contact entre les deux phases. Cette surface de contact provient du

liquide mouillant le garnissage et des gouttelettes formées par le liquide tombant.

Morris et Jackson³⁵ définissent le taux de mouillage comme étant le rapport :

$$M = \frac{u_L}{a} = \frac{L}{a \cdot \rho_L} \quad (\text{Eq. 67})$$

avec L : débit massique spécifique de liquide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

Selon les auteurs cette grandeur M , qui ne prend pas en compte les caractéristiques physico-chimiques du liquide de lavage, doit être supérieure à $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour que le garnissage soit suffisamment mouillé. Pour les anneaux Hiflow, cette relation préconise donc un débit de liquide minimal de $5,12 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ pour le DEHA.

2.2.4. Paramètres opératoires

Les expériences sont menées en batch avec 10 L de DEHA. La température de celui-ci est maintenue constante durant toute l'expérience. La température de l'air a varié entre 22°C et 31°C selon le jour d'expérience. Les concentrations en toluène, les débits d'air et de liquide expérimentés sont :

- concentrations : 500 ; 1 000 ; 5 000 $\text{mg} \cdot \text{Nm}^{-3}$
- débits de liquide : 120 ; 200 ; 300 ; 400 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ (3,9 ; 6,6 ; 9,9 ; 13,2 $\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
- vitesses de gaz : 0,42 ; 1 ; 1,5 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Ce qui correspond à des valeurs de L/G de 3 à 25.

Les concentrations ont été choisies en accord avec les objectifs fixés en début du travail de recherche. Les débits de gaz et de liquide ont été choisis à partir des résultats de l'étude hydrodynamique et pour explorer un domaine intéressant de valeurs L/G .

2.2.5. Méthode d'exploitation des résultats

Les valeurs $C_{G,S}(t)$ sont connues par intervalles d'une minute. Le système d'équations suivantes est résolu en posant un pas de temps égal à une minute.

Le bilan sur la colonne s'écrit :

$$Q_G \cdot (C_{G,e} - C_{G,s}(t)) = Q_L \cdot (C_{L,s}(t) - C_{L,e}(t)) \quad (\text{Eq. 68})$$

Le bilan dans le circuit de circulation du DEHA s'écrit :

$$C_{L,s}(t) = C_{L,e}(t) + V_{LAT} \frac{dC_{L,e}(t)}{dt} \quad (\text{Eq. 69})$$

avec V_{LAT} : volume latent de liquide (m^3)

La résolution de ce système d'équations conduit à la connaissance des concentrations en phase gaz et liquide à tout instant t . L'utilisation des équations 48 et 49 permet alors d'accéder aux valeurs de K_{Ga} et K_{La} .

2.3. Résultats et discussion

2.3.1. Résultats expérimentaux

2.3.1.1. Efficacités d'abattement

Deux observations intéressantes sont à mettre en évidence. Il s'agit de l'efficacité d'abattement initiale et son évolution lorsque le liquide devient saturé.

Il apparaît que les gammes de débit et les concentrations explorées conduisent à une efficacité initiale de 100% quelle que soit la configuration. Cela confirme l'intérêt du DEHA en tant qu'absorbant efficace.

Cependant, cette efficacité diminue très rapidement lorsque le liquide se charge en toluène. Les figures III-18 et III-19 présentent cette chute d'efficacité selon les débits de gaz ou de liquide employés.

L'influence du débit de gaz est très marquée, comme le montre la figure III-18 :

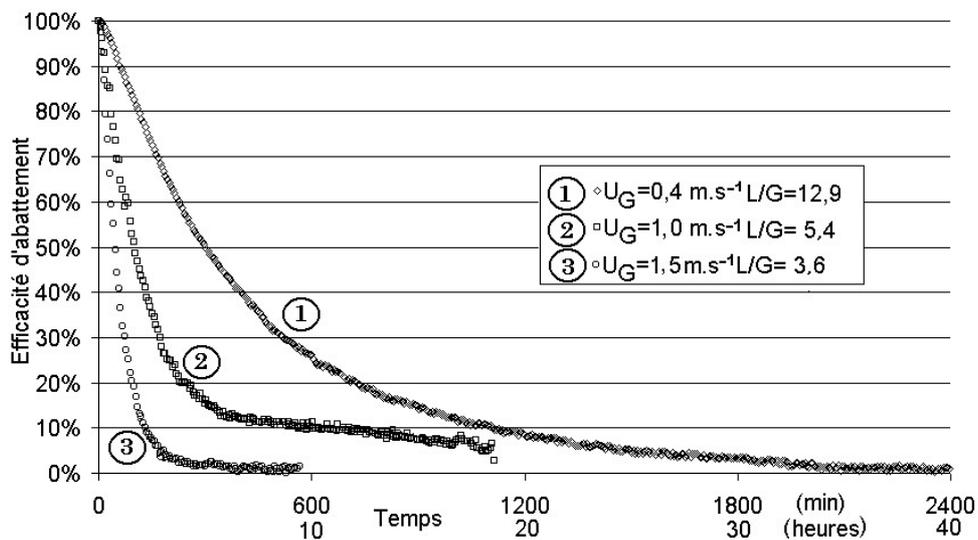


Figure III- 18 : Influence de la vitesse de gaz sur les courbes d'efficacité en fonction du temps ($L = 6,58 \text{ kg.s}^{-1}.m^{-2}$)

Les très bonnes efficacité d'abattement s'expliquent par des ratios $R = L/G.m$ élevés (tableau III-12). Cela entraîne par suite à un enrichissement rapide du liquide et donc une chute d'efficacité plus marquée.

Tableau III- 12 : Valeurs des rapports $L/G.m$ utilisés dans les expériences

L/G massique	L/G.m
12,9	82
5,4	34
3,6	23

Le débit de liquide montre une influence tout aussi marquée, comme le montre la figure III-19 :

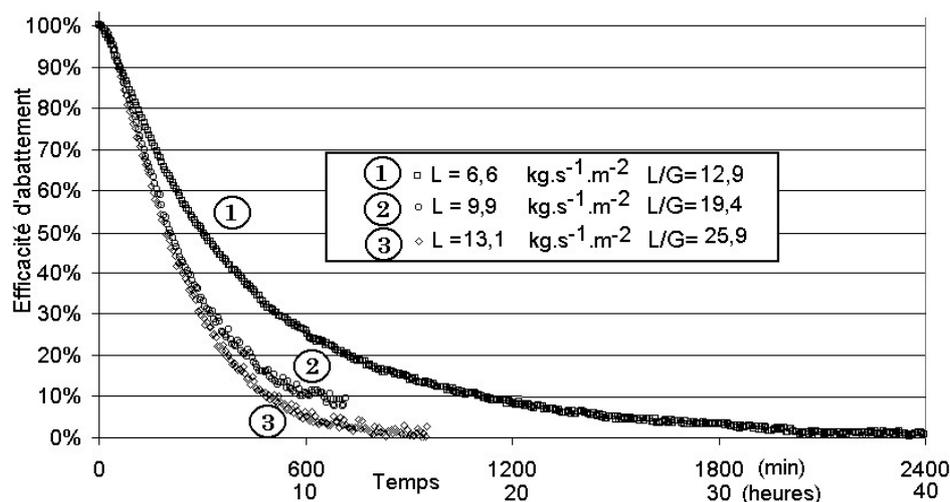


Figure III- 19 : Influence du débit de liquide sur les courbes d'efficacité en fonction du temps ($U_G = 0,42 \text{ m.s}^{-1}$)

Ces résultats qualitatifs ne permettent pas d'extrapolation. Il est donc nécessaire de calculer les constantes de transfert coté gaz et coté liquide.

2.3.1.2. Concentrations en pied de colonne

La concentration en pied de colonne est intéressante à connaître car elle sera un paramètre déterminant lors de la régénération. Cette concentration a été déterminée par deux méthodes différentes :

- une mesure expérimentale, en effectuant des petits prélèvements en pied de colonne et analysés par spectroscopie UV,
- une détermination par le calcul, en effectuant un bilan de matière sur la colonne.

La confrontation de ces deux séries de résultats a montré que les écarts absolus relatifs moyens par expérience étaient majorés par la barre de 8%.

De manière identique à ce qui a été fait au chapitre II, lorsque l'efficacité d'absorption devient nulle, le liquide de lavage est saturé. Nous pouvons donc quantifier l'équilibre de partage thermodynamique du toluène entre la phase gaz et la phase liquide (loi de Henry). La figure III-20 représente l'ensemble des données expérimentales obtenues avec le pilote ainsi que les résultats qui avaient

été obtenus avec le barboteur. Les deux expériences n'ont pas été conduites à la même température : 20°C pour le pilote et 25°C pour le barboteur.

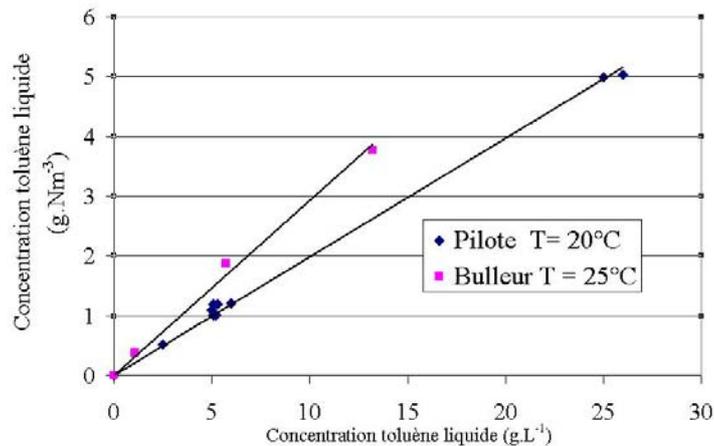


Figure III- 20 : Equilibre de partage du toluène entre les phases gaz et liquide

Nous pouvons alors accéder à la loi de Henry, la valeur calculée étant de $4,76.10^{-3} \text{ atm.L.mol}^{-1}$ à 20°C. Cette valeur peut être comparée aux résultats obtenus à 25°C (également reportés sur la figure III-18) lors des expériences en barboteur et qui conduisaient à $H_{pc} = 7,00.10^{-3} \text{ atm.L.mol}^{-1}$. L'effet de la température sur l'équilibre de partage est en accord avec la bibliographie. Par ailleurs, ces résultats nous permettent désormais de limiter le champ expérimental de l'étude de la régénération par pervaporation à des liquides dont la concentration en toluène ne dépassera pas 25 g.L⁻¹.

2.3.1.3. Constantes de transfert globales K_{La} et K_{Ga}

Les valeurs des coefficients de transfert de matière globaux ont été calculés selon la méthode indiquée précédemment et reportées sur le tableau III-13.

Tableau III- 13 : Résultats expérimentaux du transfert de matière dans la colonne garnie

Expérience	[toluene] (mg.Nm ⁻³)	L (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	G (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	$K_{L.a}$ (s ⁻¹)	$K_{G.a}$ (s ⁻¹)
1	1095	6,58	0,51	$2,55.10^{-4}$	1,31
5	1005	6,58	1,21	$2,38.10^{-3}$	13,8
6	1005	6,58	1,81	$2,43.10^{-3}$	12,1
7	520	6,58	1,16	$2,70.10^{-3}$	13,5
9	1193	9,87	0,51	$3,69.10^{-4}$	1,89
10	1205	13,16	0,51	$2,51.10^{-4}$	0,79
13	1193	3,95	0,51	$3,44.10^{-4}$	0,73
14	5038	6,58	0,51	$3,23.10^{-4}$	1,34
17	4990	13,16	0,51	$2,52.10^{-4}$	2,75

On note des différences de l'ordre d'un facteur 10 entre les différentes valeurs de K_{La} et un facteur 20 pour les K_{Ga} .

La figure III-21 reprend les courbes de rétention liquide telles qu'elles ont été présentées dans la partie hydrodynamique. Nous y avons reporté les zones représentant le régime de charge et l'engorgement de la colonne en couleurs grisées. Les parties hachurées correspondent aux domaines des conditions opératoires employées pour les expériences de transfert de matière. Les expériences 5, 6, 7 et 14 ont été placées sur la figure ce qui permet de comprendre rapidement les différences des valeurs de K_{La} calculées selon le régime hydrodynamique de la colonne. En effet, le point 14 qui ne se trouve pas en régime de charge présente le K_{La} le plus faible (de l'ordre de 10^{-4} alors que les points se trouvant en zone de charge présentent des K_{La} de l'ordre 10^{-3}).

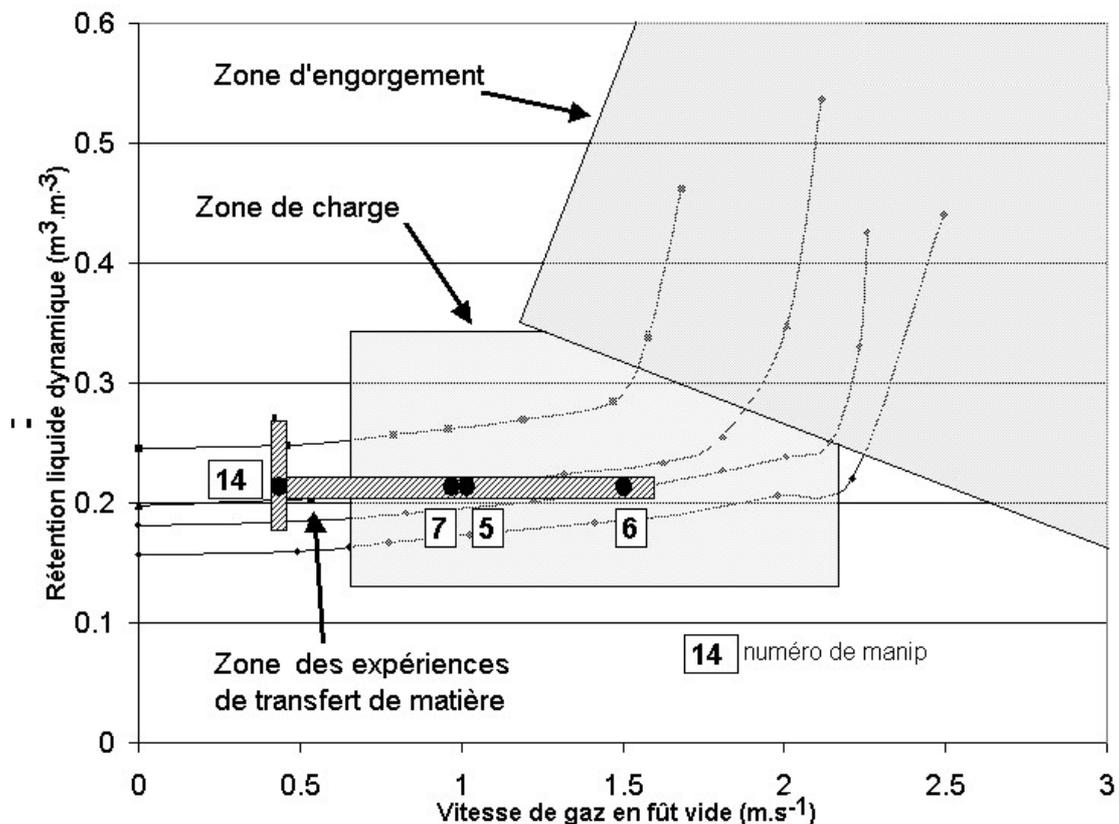


Figure III- 21 : Régime de fonctionnement hydrodynamique pour les différentes expériences de transfert de matière

2.3.1.4. Constantes de transfert locales k_{La} et k_{Ga}

Rappelons les relations :

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{m}{k_L}$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{m.k_G}$$

Les coefficients de diffusion du toluène dans le DEHA et dans l'air sont respectivement de $8,6.10^{-6}$ et de $8,7.10^{-2} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ à 25°C . Puisque le rapport entre ces deux grandeurs est de l'ordre de 10^4 et puisqu'il est admis que l'épaisseur de la couche limite est supérieure coté liquide que coté gaz, on peut considérer que la résistance au transfert de matière dans le gaz est négligeable devant celle du milieu liquide : $1/k_L \gg 1/k_G$. La détermination précédente de la constante de Henry à 20°C permet d'évaluer $m = 1,26.10^{-2}$. Nous avons ainsi $m/k_L \gg 1/k_G$ et $1/k_L \gg 1/m.k_G$, ; ce qui signifie que $k_L = K_L$.

2.3.1.5. Comparaison avec d'autres absorbants

Il est intéressant de comparer les k_{LA} obtenus avec des données issues de la littérature. Le tableau III-14 propose quelques comparaisons :

Tableau III- 14 : Comparatif des valeurs de k_{LA}

Absorbant	Garnissage	$k_{LA} (\text{m}.\text{s}^{-1})$ (x 10^4)	Source
PEG 400	Anneaux Hiflow	1,4 – 5,5	Cotte et al. ²⁹
DEHA	Anneaux Hiflow	2,5 – 27	Ce travail
Eau	Anneaux Hiflow	78 - 83	Cotte et al. ²⁹

On constate que le DEHA occupe une position médiane entre le PEG 400 et l'eau. Le DEHA est ainsi plus efficace que le PEG 400 pour absorber le toluène. Cela confirme les résultats obtenus dans le bulleur (chapitre II) mais n'est pas surprenant si l'on compare certaines propriétés physico-chimiques :

Tableau III- 15 : Propriétés physico-chimiques et nombre de Schmidt de différents absorbants

Solvant	Eau	DEHA	PEG 400
Diffusivité ⁽¹⁾ ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)	$7,9.10^{-10}$	$8,6.10^{-10}$	$8,1.10^{-11}$
Viscosité (Pa.s)	1.10^{-3}	$11,4.10^{-3}$	$80,0.10^{-3}$
Masse volumique ($\text{kg}.\text{m}^{-3}$)	1000	930	1130
Nombre de Schmidt (Sc)	$0,14.10^4$	$1,43. 10^4$	$87,4..10^4$

(1) diffusivité du toluène dans le solvant considéré (voir chapitre II).

Le nombre de Schmidt liquide ($Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L}$) utilisé par Onda³³ pour prédire les coefficients de transfert de matière est un indicateur intéressant de la rapidité du transfert de matière dans un liquide. On note une différence de l'ordre de 100 entre le nombre de Schmidt pour le PEG 400 et le DEHA, ce qui traduit les meilleures aptitudes du DEHA que du PEG 400 dans l'absorption de toluène.

2.3.2. Modélisation des résultats expérimentaux

2.3.2.1. Modélisation des aires interfaciales mouillées

Onda³³ et Billet^{31,32} modélisent l'aire interfaciale réellement mouillée, a_h . Les prédictions de ces auteurs diffèrent notablement comme le montre la figure III-22.

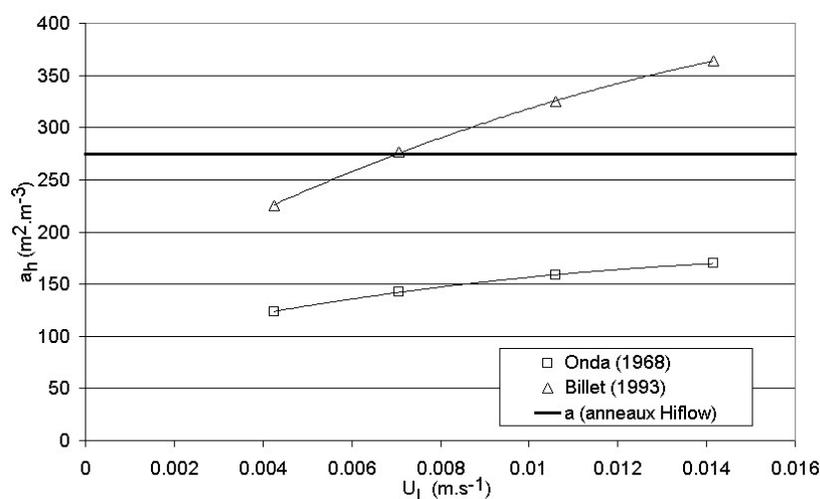


Figure III- 22 : Prédiction des aires interfaciales selon Billet et Onda

Cette grande différence traduit en fait l'évolution des garnissages qui a eu lieu entre 1968 et 1993. La grande fraction de vide et l'amélioration des formes ont permis aux garnissages modernes d'offrir des aires interfaciales bien plus étendues du fait de nombreuses gouttes et filets. La corrélation de Billet, établie sur des garnissages plus récents, est ainsi plus adaptée au garnissage employé dans cette étude.

2.3.2.2. Modélisation des constantes de transfert de matière

La figure III-23 place les prédictions de Onda³³ et Billet^{31,32} en rapport avec les résultats expérimentaux.

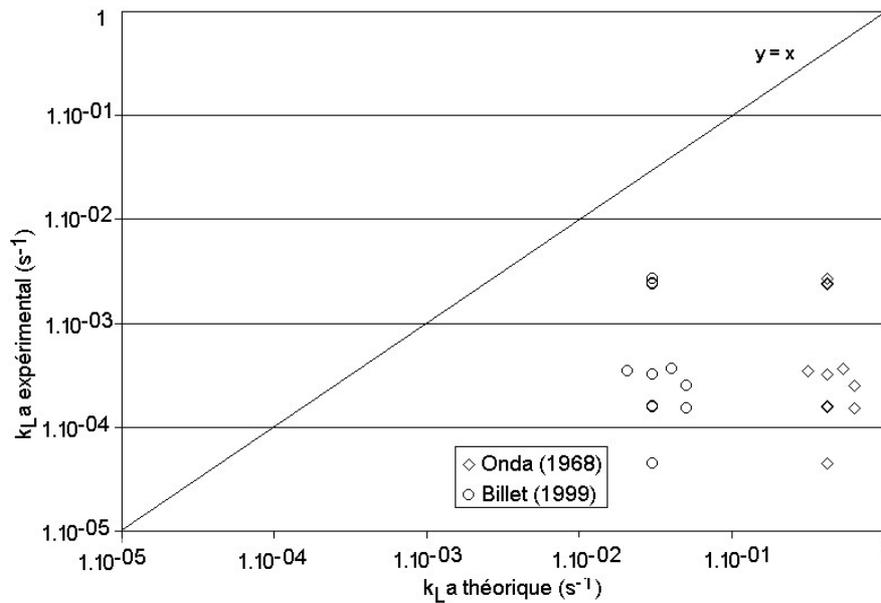


Figure III- 23 : Graphe de parité des relations de Onda et Billet

L'utilisation simple des corrélations de Onda donne des valeurs très éloignées des résultats expérimentaux, ce qui était attendu. La corrélation de Billet, plus récente, donne des prédictions plus proches de la réalité mais tout de même très éloignées et donc non valides pour une utilisation industrielle. Cette grosse imprécision s'explique du fait de la viscosité du DEHA qui sort du domaine des valeurs utilisées par Billet pour ajuster les corrélations. Le tableau III-16 résume les plages de paramètres opératoires des expériences exploitées par Billet et permet de situer notre système parmi ces plages.

Tableau III- 16 : Plages des paramètres opératoires de Billet et de notre travail

Grandeur		Domaines explorés par Billet	Domaines explorés dans ce travail
Facteur de capacité du gaz	F_G (Pa ^{1/2})	0,003 - 2,77	0,510 - 2,18
Vitesse de liquide	U_L (m.s ⁻¹) (x 10 ³)	0,071 - 32,77	4,24 - 14,1
Masse volumique liquide	ρ_L (kg.m ⁻³)	361 - 1237	930
Viscosité cinématique liquide	ν_L (m².s⁻¹) (x 10⁶)	0,14 - 1,66	15,5
Coefficient de diffusion ⁽¹⁾	D_L (m ² .s ⁻¹) (x 10 ⁻⁹)	0,29 - 6,50	0,86
Tension superficielle liquide	σ_L (N.m ⁻¹) (x 10 ³)	0,7 - 74,0	31
Masse volumique gaz	ρ_G (kg.m ⁻³)	0,07 - 97	1,18
Coefficient de diffusion ⁽¹⁾	D_G (m ² .s ⁻¹) (x 10 ⁶)	0,29 - 87,4	7,6
Viscosité dynamique gaz	μ_G (Pa.s) (x 10 ⁶)	0,14 - 126	15,4

(1) Coefficient de diffusion du toluène dans le milieu

Il apparaît que notre système se situe dans les valeurs explorées par Billet, sauf la viscosité cinématique du DEHA très supérieure à celle des liquides pris en compte par Billet. Ce pourrait donc expliquer les prédictions de la corrélation de Billet, qui surestime d'un facteur 10 à 50 les coefficients de transfert de matière coté liquide.

2.3.2.3. Proposition d'une corrélation empirique

Les deux corrélations de la littérature ne sont pas satisfaisantes pour modéliser notre système. Des manques de connaissances existent donc actuellement en ce qui concerne le transfert de matière dans les fluides visqueux. Nous allons donc proposer une corrélation permettant de prédire nos résultats dans une optique du dimensionnement industriel d'une colonne d'absorption.

L'examen des figures III-24 et III-25 montre que le k_{La} varie fortement en fonction de la vitesse de gaz et assez peu en fonction de la vitesse de liquide.

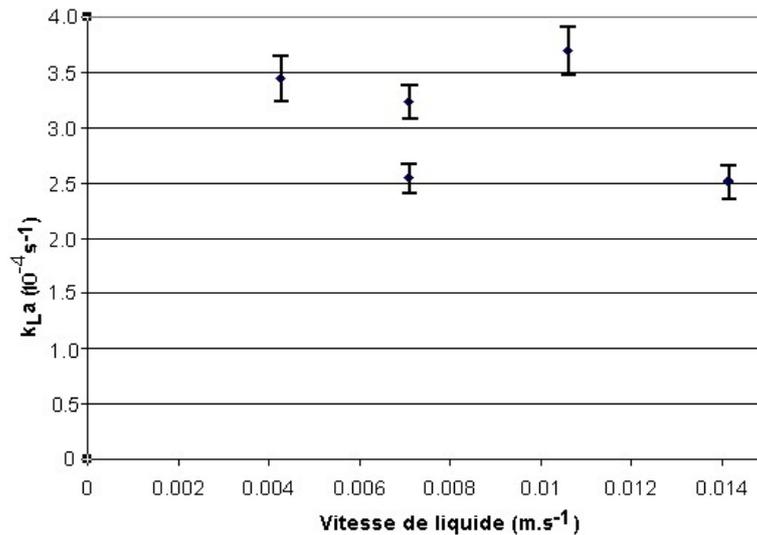


Figure III- 24 : Influence de la vitesse de liquide à débit de gaz fixé sur le k_{La}

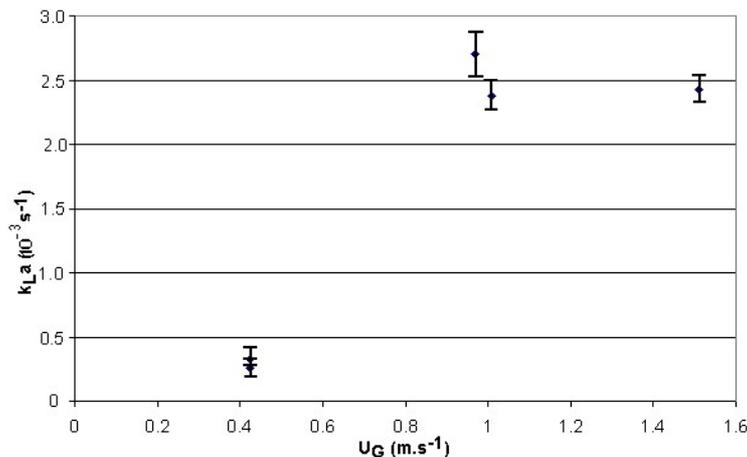


Figure III- 25 : Influence de la vitesse de gaz à débit de liquide fixé sur le k_{La}

Ce constat est tout à fait surprenant au vu des résultats décrits dans la littérature. En effet, la plupart des différents auteurs de la littérature s'accordent pour décrire le transfert de matière comme étant une grandeur dépendante de la vitesse de liquide et indépendante de la vitesse de gaz. C'est le cas des relations de Billet et de Onda utilisées dans ce travail.

Toutefois, ce comportement inédit de notre système a été également observé par deux auteurs récents. Cotte²⁹ a employé du PEG 400 ($\mu = 80$ mPa.s) pour absorber différents COV (acétone, toluène, dichlorométhane) et a observé que les k_{LA} déduits de ses expériences suivaient la loi $k_{LA} = 7,5 \cdot 10^{-4} \cdot U_G + 5,4 \cdot 10^{-5}$. Cotte n'a pas fait varier le débit liquide de ses expériences et n'a donc pas pris en compte ce paramètre. Delaloye³⁰ a étudié des solutions aqueuses dans lesquelles des ajouts d'alginate, de glycérol ou de PEG 3000 ont permis de réaliser des solutions dont la viscosité atteint 9,63 mPa.s. Il note deux phénomènes intéressants pour notre étude. Le premier résultat qu'il met en évidence est que la vitesse de gaz a une influence sur le k_{LA} dans la zone de charge, contrairement à ce qui était publié auparavant. Le deuxième constat est que l'augmentation de la viscosité conduit à réduire l'influence de la vitesse de liquide. Il montre que l'exposant du terme U_L diminue au fur et à mesure que la viscosité augmente.

L'ensemble de ces remarques montre le manque de connaissances relatives à la modélisation du transfert de matière dans des systèmes visqueux. Des travaux supplémentaires seraient nécessaires afin de rendre compte que l'influence de la viscosité du liquide lorsque celle-ci augmente.

Dans le cadre de cette étude, une corrélation empirique est proposée. En accord avec nos résultats expérimentaux, la forme retenue est $k_{LA} = a \cdot u_G^b$.

La régression linéaire donne les valeurs suivantes :

$$a = 0,00177 \quad b = 1,9769 \quad r^2 = 0,8911$$

L'EARM obtenu avec ces valeurs est de 30%, ce qui n'est pas très satisfaisant mais constitue tout de même un progrès en comparaison avec les relations de Onda et Billet.

2.3.3. Hauteurs d'unités de transfert

Les relations (57) et (59) permettent de calculer les hauteurs d'étage théorique. Le tableau suivant récapitule les résultats obtenus :

Tableau III- 17 : Hauteurs d'unités de transfert gaz et liquide

Expérience	L (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	G (kg.m ⁻² .s ⁻¹)	HUT _L (m)	HUT _G (m)
1	6,58	0,51	27,7	0,58
5	6,58	1,21	3,0	0,07
6	6,58	1,81	2,9	0,13
7	6,58	1,16	2,6	0,07
9	9,87	0,51	28,8	0,22
10	13,16	0,51	56,4	0,54
13	3,95	0,51	12,3	0,58
14	6,58	0,51	21,9	0,32
17	13,16	0,51	56,2	0,15

Les hauteurs d'unité de transfert coté liquide sont plus grandes que celles du coté gaz, ce qui confirme que la résistance au transfert se localisé coté gaz.

3. CONCLUSION

Cette partie de l'étude a consisté à examiner l'hydrodynamique et le transfert de matière d'une colonne garnie alimentée en DEHA pour éliminer le toluène d'un effluent gazeux moyennement concentré (0,5 – 5 g.Nm⁻³).

L'étude hydrodynamique a montré que la viscosité du DEHA ne posait pas d'obstacle technique à sa mise en oeuvre dans une colonne industrielle : les pertes de charges engendrées restent acceptables. Du point de vue modélisation, la synthèse bibliographique a mis en lumière de nombreux travaux et les travaux les plus récents ont été décrits. Les corrélations présentées se sont avérées satisfaisantes dans la prédictions des grandeurs hydrodynamiques (pertes de charge en colonne sèche, rétention liquide, pertes de charge en colonne arrosée). Nous préconisons l'emploi des corrélations proposées par Billet car elles sont précises et assez simples d'utilisation.

L'étude de l'absorption du toluène par le DEHA a montré l'efficacité de ce procédé (efficacité proche de 100% dans nos conditions expérimentales). Cependant, cette efficacité diminue rapidement lorsque le liquide de lavage s'enrichit en toluène. Une régénération efficace est donc indispensable afin de rendre le procédé viable techniquement.

Du point de vue de la modélisation, il a été montré que le transfert de matière est limité par la résistance coté liquide, ce qui semble légitime puisque le toluène est relativement faiblement soluble dans le DEHA et que la viscosité du DEHA est plutôt élevée (en comparaison avec des systèmes à résistance dans le gaz, comme le système ammoniac – eau). La revue bibliographique a montré que peu

de travaux récents se sont consacrés à la modélisation du transfert de matière gaz – liquide en colonne garnie. Billet est le seul auteur à s'être consacré récemment à l'élaboration d'une nouvelle théorie de prédiction des coefficients de transfert de matière (1999). Il a étayé son modèle sur une banque de données constituée à partir de nombreuses données de la littérature ce qui lui a permis de proposer une corrélation plus précise que celles des travaux antérieurs. Cependant, peu d'auteurs se sont intéressés au domaine des fluides visqueux et les corrélations de Billet ont montré peu de précision dans la prédiction des coefficients de transfert du toluène dans le cas du DEHA.

L'examen de nos résultats expérimentaux a révélé que le k_{LA} du système dépend fortement de la vitesse de gaz et très peu de la vitesse de liquide. Ce comportement a été observé par les rares auteurs ayant employé des fluides visqueux dans leur expériences, mais est en désaccord avec l'ensemble des auteurs ayant travaillé sur des fluides peu visqueux : habituellement, les auteurs corrélaient le k_{LA} par un terme croissant de la vitesse de liquide et ne tiennent pas compte de la vitesse de gaz. Il s'avère donc que l'influence de la viscosité sur le phénomène est important et que des travaux de recherche seront nécessaires pour mieux décrire ce domaine d'études. Une corrélation empirique a été proposée, ce qui permet de réduire l'erreur relative absolue moyenne de prédiction à 30% ce qui n'est pas très satisfaisant mais permet d'envisager un dimensionnement industriel.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE III

1. Kozeny J. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Klasse* 136271 (1927).
2. Burke S.P. & Plummer W.B. Gas flow through packed column. *Ind. Eng. Chem.* 201196 (1928).
3. Ergun S. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.* 48,2, 89-94 (1952).
4. Takahashi T., Akagi Y. & Ueyama K. A new correlation for pressure drop in packed columns. *Journal of Chemical Engng of Japan* 12,5, 341-346 (1979).
5. Miyahara T., Ogawa K., Hirade A. & Takahashi T. Flow dynamics in low height packed columns having large fractional void space. *Chem Eng. Sci.* 47,13/14, 3323-3330 (1992).
6. Billet R., S. M. Modelling of pressure drop in packed columns. *Chem Eng. Technol.* 14,2, 89-95 (1991).
7. Billet R., S. M. Relation between pressure drop and mass-transfer in two-phase countercurrent flow columns. *Fat. Sci. Technol.* 4,94, 138-144 (1992).
8. Mackowiac J. Pressure drop in irrigated packed columns. *Chem. Eng. Prog.* 2993-105 (1991).
9. Schulman H.L., Ullrich C.F. & Wells N. Performance of packed columns. I. Total, static and operating holdup. *AIChE Journal*,1, 247-253 (1955).
10. Coulson J.M. & Richardson J.F. *Chemical Engineering, volume ,ème édition* (Pergamon Press, Oxford GB,, 1991).
11. Sherwood T.K. Flooding velocities in packed columns. *Ind. Eng. Chem.* 30765-769 (1938).
12. Lobo W.E., Friend L., Hashmall F. & Zenz F. Limiting capacity of dumped tower packings. *Trans Am. Inst. Chem. Engrs* 41693-710 (1945).
13. Leva M. Flow through irrigated dumped packings : pressure drop, loading, flooding. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.* 50,10, 51-59 (1954).
14. Sawitowski H. Flooding velocities in packed columns operating at reduced pressures. *Chem Eng. Sci.* 6138-140 (1957).
15. Prahl H. Pressure drop in packed columns. *Chem Eng.* 4425-36 (1969).
16. Eckert J.S. No mystery in packed columns. *Oil & Gas Journal* 2459-64 (1970).
17. Zenz F.A. in *Handbook of Separation techniques for Chemical Engineers* (ed. McGraw-Hill) (Sxhwitzer P.A., New York, 1979).
18. Otake T. & Okada K. Liquid holdup in packed towers : operating holdup without gas flow. *Chem. Eng. Japan*,17, 176-184 (1953).
19. Kolar V., Broz Z. & Tichy J. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 353344 (1970).
20. Elgin J.C. & Weiss F.B. Liquid holdup and flooding in packed towers. *Ind. Eng. Chem.* 31,4, 435-445 (1939).
21. Buchanan J.E. Pressure gradient and liquid holdup in irrigated packed towers. *I&EC Fundamentals* 8,3, 502-511 (1969).
22. Billet R., S. M. Contribution to design and scale up of packed columns. *Fat. Sci. Technol.*,9, 361-370 (1990).

23. Mackowiac J. Determination of flooding gas velocity and liquid hold-up at flooding in packed columns for gas/liquid systems. *Chem. Eng. Technol.* 13184-196 (1990).
24. Billet R. in *4th Inter. Symp. on Environmental Techniques Development* 163-182 (Dong A University, Pusan, Korea, 1984).
25. Bemmer G.G. & Kalis G.A.J. A new method to predict hold-up and pressure in packed columns. *Trans IChemE* 56,3, 200-204 (1978).
26. Blass E. & Kurtz R. *Vt Verfahrenstechnik* 1144-48 (1977).
27. Fanlo J.L. Transfert et transformation d'hydrogène sulfuré en réacteurs biotiques. Application à la désodorisation par biolavage et biofiltration. Thèse, Montpellier II - Ecole des Mines d'Alès, (1994).
28. Mao Z.S., Xiong T.Y. & Chen J.Y. Theoretical prediction of static liquid holdup in trickle bed reactors and comparison with experimental results. *Chem Eng. Sci.* 482697 (1993).
29. Cotte F. Absorption en colonne garnie et en tour à atomisation. Application au traitement de composés organiques volatils. Thèse, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Alès, (1996).
30. Delaloye M. The influence of viscosity on the liquid-phase mass transfer resistance in packed columns. *Chem. Eng. J.* 4751-61 (1991).
31. Billet R. & Schultes M. Predicting mass transfer in packed columns. *Chem. Eng. Technol.* 161-9 (1993).
32. Billet R. & Schultes M. Prediction of mass transfer columns with dumped and arranged packings. *Trans IChemE* 77498-504 (1999).
33. Onda U., Takeuchi H. & Okumoto Y. Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns. *Journal of Chemical Engng of Japan* 1,56, (1968).
34. Bornhutter K. & Mersmann A. Calculation of mass transfer efficiency of packed columns with regard to the structure of liquid flow. *Inzyniera Chemicza Procesowa* 1313-324 (1990).
35. Perry R.H. & Green D.W. *Perry's chemical engineers' handbook* (ed. McGraw-Hill) (New York, 1999).

Partie IV

Régénération par pervaporation

La pervaporation est un procédé de séparation membranaire auquel il est intéressant de recourir pour fractionner certains mélanges liquides difficiles à séparer. Le mécanisme impliqué dans la séparation permet d'obtenir de grandes sélectivités de séparation, mais avec des débits relativement faibles ce qui réserve cette technique à des applications spécifiques.

La séparation de composés organiques par pervaporation a généré une grande effervescence scientifique dans le domaine de la séparation organique – aqueux. Plus tard, des recherches se sont consacrées à la séparation organique – organique et ont montré l'intérêt de la pervaporation dans ce type de séparation.

Ce procédé semble adapté à notre étude, l'élimination de composés organiques dissous dans un absorbant organique. Ce chapitre se propose ainsi d'étudier la régénération des absorbants étudiés précédemment et contenant du toluène . Après une revue bibliographique, plusieurs points vont être examinés successivement afin de déterminer le choix de la membrane la plus intéressante dans notre utilisation, de qualifier sa perméabilité au toluène et aux absorbants étudiés précédemment. Puis sa perméabilité et sa sélectivité vis à vis d'un mélange faiblement concentré de toluène sera étudiée. Enfin, les axes de recherche pour optimiser le procédé seront proposés.

TABLE DES MATIERES

1. BIBLIOGRAPHIE.....	135
1.1. Pervaporation de composés organiques.....	135
1.2. Membranes adaptées à la séparation de mélanges organiques.....	135
1.3. Caractérisation du transfert de matière.....	137
1.4. Description du transfert de matière	138
1.5. Modélisation du transfert de matière	140
1.5.1. Modèle solution diffusion.....	140
1.5.2. Modèle des résistances en série	142
1.5.3. Autres modèles.....	144
1.6. Influence des conditions et paramètres opératoires	144
1.6.1. Concentration du mélange liquide à traiter	144
1.6.2. Pression	144
1.6.3. Température	145
1.6.4. Vitesse de circulation.....	145
1.7. Phénomène de polarisation	145
2. Choix de la membrane	147
2.1. Paramètres de solubilité.....	147
2.2. Coefficients de diffusion	148
2.3. Affinité du toluène et du DEHA envers les polymères	149
2.4. Choix du polymère.....	151
3. Matériels et méthodes.....	151
3.1. Montages expérimentaux	151
3.1.1. Schéma de montage	151
3.1.2. Le module plan.....	152
3.1.2. Le module tubulaire.....	153
3.2. Protocole expérimental.....	154
4. Résultats et discussion.....	154
4.1. Pervaporation de toluène pur	154
4.2. Pervaporation des différents absorbants.....	156
4.3. Pervaporation des solutions d'absorbant enrichies en toluène.	157
4.4. Influence des paramètres extérieurs	157
4.4.1. Influence de la concentration en toluène.....	157
4.4.2. Influence de la température	158
4.4.3. Influence de la vitesse de liquide	159
4.4.4. Conclusion	161
4.5. Résistance dans la couche limite liquide	161
4.5.1. Modèle des résistances en série	161
4.5.2. Estimation des flux théoriques sans couche limite	162
5. Conclusion	163
BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE IV.....	163

1. BIBLIOGRAPHIE

1.1. Pervaporation de composés organiques

L'extraction de composés organiques par pervaporation a été étudiée dans le cas de solutions aqueuses contenant des molécules organiques devant être récupérées ou éliminées : récupération d'arômes dans l'industrie agroalimentaire^{1,2}, récupération de produits issus de fermentations³⁻⁵, élimination de polluants organiques de l'eau⁶⁻¹⁵, production de bière¹⁶ ou de vin¹⁷ à titre réduit en alcool.

La séparation organique-organique a été également étudiée dans l'optique d'une application en pétrochimie comme par exemple dans l'élimination de composés aromatiques des carburants¹⁸ ou des peintures¹⁹, ou la séparation benzène/cyclohexane lors de la fabrication des BTX (benzène, toluène, xylènes)¹⁹. De nombreuses recherches ont ainsi exploré les possibilités de séparation de différents polymères afin de séparer les aromatiques des aliphatiques¹⁹⁻⁴⁵ ou les isomères⁴⁶.

Ces séparations présentent deux difficultés supplémentaires du fait qu'il s'agit de séparer un mélange de composés organiques hydrophobes. D'une part, une sélectivité spécifique est requise puisqu'il ne s'agit plus de séparer des mélanges de molécules hydrophobes et hydrophiles, ce qui est facilité par le choix d'une membranes d'affinité correspondant à la catégorie des molécules à séparer, mais un mélange de molécules toutes hydrophobes. D'autre part, les polymères constituant les membranes subissent un gonflement important au contact de solutions organiques du fait d'une grande solubilisation des molécules au sein du polymère, diminuant fortement la sélectivité⁴⁷. Ce gonflement peut de plus nuire à la résistance mécanique de la membrane.

1.2. Membranes adaptées à la séparation de mélanges organiques

Les membranes utilisées pour la séparation de mélanges organiques doivent donc conserver leur sélectivité et leur intégrité par limitation du gonflement. Deux types de pistes sont possibles :

- l'utilisation de polymères à l'état vitreux, naturellement peu sujets à gonflement, tels le polyéthylène téréphtalate (PET), le polycarbonate, les polyimides⁴³, les polyuréthanes (PU), les polyméthacrylates,
- l'utilisation de polymères à l'état caoutchouteux : polydiméthylsiloxane (PDMS), polyéther-bloc polyimide (PEBA), polyétherimide (PEI), polyéthylène (PE).

Les polymères à l'état vitreux présentent l'inconvénient de conduire à des valeurs de flux faibles. Les polymères à l'état caoutchouteux, par le mécanisme de gonflement, permettent d'obtenir des flux plus élevés, mais la sélectivité est

moins grande. Les recherches se sont donc intéressées aux membranes à l'état caoutchouteux et ont visé à contrôler leur gonflement par diverses techniques :

- la copolymérisation, qui consiste à alterner de façon régulière des segments moléculaires souples ayant une forte affinité avec les espèces à séparer avec des segments moléculaires rigides (noyaux aromatiques, liaisons doubles) assurant l'intégrité de la structure et une limitation du gonflement^{9,11,12,18,25,30},
- la réticulation par zones, obtenue en greffant des groupes promoteurs de réticulation⁴³ réticulés ensuite par photo-réaction. Le comportement du polymère obtenu est similaire à celui des copolymères car les zones réticulées assurent la rigidité de la structure tandis que les zones non réticulées permettent le transport des perméants,
- L'ajout de composés inertes, tels des zéolithes, qui limitent l'adsorption des composés dans la membrane et réduisent donc son gonflement^{21,39}
- la technique récente du remplissage de pores. L'idée de cette technique est de contenir le polymère séparatif dans un support poreux. Ainsi cette polymérisation des monomères dans les pores permet d'élaborer des membranes hautement sélectives et stables au gonflement^{21,42,48}.

Le tableau IV-1 présente une sélection de quelques travaux significatifs de la littérature.

Tableau IV- 1 : Exemples de membranes de séparation aromatiques / non aromatiques

Polymère / copolymère	Séparation	Auteurs
Polyimide + acide 3,5 diaminobenzoïque	Toluène / isooctanes	Xu et al ¹⁸
Co-polyméthacrylate + phosphate carbamoylphosphonate	Benzène, toluène / i-octane, n octane, cyclohexane, n hexane	Wang et al ⁴¹
Polychlorure de vinyle + acétate d'éthylène-co-vinyl	Benzène / cyclohexane	An et al ³⁸
Polyéthylène + Glycidyl méthacrylate	Benzene / Cyclohexane	Wang et al ³⁹
Copolymères du diéthyl vinylbenzylphosphonate	Benzène, toluène / i-octane, n octane, cyclohexane, n-hexane	Wang et al ³¹
Polysulfone + Groupes carboxyles COOH	Benzene / cyclohexane	Yoshikawa et al ^{33,34,40}
Poly(etherurethane) / poly (esterurethane)	Toluène / n heptane	Roizard et al ⁴⁵
Poly (hexaméthylène sebacate)	Styrène / ethylbenzène	Cao et al ⁴⁴
Benzoylcellulose	Benzène / cyclohexane	Uragami ⁴⁰
Polyuréthane	Benzène, toluène / cyclohexane, cyclohexène	Enneking et al ²³ Cunha ¹⁹
Poly(acrylonitrile) + Acrylates	Toluène / n-heptane	Frahn ⁴²
Poly(methyl acrylate-co-acide acrylique	Toluène / i-octane)	Matsui et al ⁴³

Les modifications de membrane expérimentées par les auteurs apportent généralement des améliorations sensibles en termes de sélectivité, de réduction du gonflement de la membrane et de résistance. An³⁸ note que le mélange du polymère avec un copolymère à base d'acétate d'éthylène et de vinyle permet d'augmenter les valeurs de flux d'une membrane en PVC. Wang³¹ démontre que l'emploi de copolymères par blocs permet de contrôler le gonflement de la membrane et d'éviter une chute trop importante de la sélectivité. Yoshikawa³³ montre que le greffage de groupes carboxyle a des effets dépendants du degré de substitution pouvant même s'inverser par accroissement supplémentaire du nombre de groupes carboxyles.

Cependant, ces modifications conduisent à des diminutions en termes de flux de perméat⁴¹. Le choix d'un optimum permettant d'obtenir le meilleur compromis sélectivité/flux est donc nécessaire.

1.3. Caractérisation du transfert de matière

La séparation par pervaporation d'un mélange binaire ou plus complexe de molécules peut être caractérisée par deux grandeurs expérimentales : le flux de perméat J et une sélectivité α ou β . Pour une espèce i contenue dans un mélange à traiter, on définit ces grandeurs de la manière suivante⁴⁹ :

$$\text{Flux de perméat global : } J = \frac{\Delta m.}{\Delta t. S} \quad (\text{Eq. 1})$$

avec J : flux de perméat global ($g.h^{-1}.m^{-2}$)
 S_M : surface membranaire (m^2)
 Δt : durée de pervaporation (heure)
 Δm : masse de perméat ayant pervaporé durant le temps Δt (g)

$$\text{Sélectivités : } \begin{array}{l} \text{- facteur de séparation } \alpha : \end{array} \quad \alpha = \frac{\frac{Y_i^{\text{gaz}}}{(1-Y_i^{\text{gaz}})}}{\frac{X_i^{\text{liq}}}{(1-X_i^{\text{liq}})}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{- facteur d'enrichissement } \beta : \quad \beta = \frac{Y_i^{\text{gaz}}}{X_i^{\text{liq}}} \quad (\text{Eq. 3})$$

avec X_i^{liq} : titre massique de l'espèce i dans la phase amont (charge)
 Y_i^{gaz} : titre massique de l'espèce i dans la phase aval (perméat)

α est une grandeur très significative puisqu'elle traduit l'efficacité de séparation : α tend vers l'infini lorsque la membrane examinée devient parfaitement semi-perméable, c'est à dire lorsqu'elle ne laisse passer que le composé i . D'un autre côté, une valeur de 1 signifierait que la membrane n'a aucune capacité de séparation (perméat identique à la charge).

Le coefficient β a une signification non absolue (grandeur bornée selon la concentration dans la charge), il traduit l'enrichissement du perméat relativement à la charge traitée. Il sera d'autant plus grand que la séparation restera sélective pour des concentrations à traiter diminuantes. Ce coefficient

moins significatif présente cependant l'avantage d'être mathématiquement simple à utiliser.

1.4. Description du transfert de matière

La description du processus de pervaporation nécessite de prendre en compte 6 étapes physico-chimiques :

- ① - diffusion de la molécule du sein du liquide à l'interface membranaire. Cette étape met en oeuvre une résistance au transfert de masse liée au mécanisme bien connu de diffusion moléculaire au sein de la couche limite au voisinage de la membrane.

- ② - adsorption de la molécule dans le polymère constitutif de la membrane. Cette étape est décrite par la notion thermodynamique de solubilité.

- ③ - diffusion de la molécule au sein de la membrane, sous l'effet du gradient de concentration entre la phase amont et aval de la membrane. Cette étape met en oeuvre des phénomènes complexes d'interaction entre la molécule et la membrane et des phénomènes de couplage difficilement prévisibles si plusieurs espèces migrent lors de la pervaporation.

- ④ - désorption/vaporisation à la face aval, liée à l'équilibre de partage du perméant entre le polymère et la partie sous pression réduite. L'apport de chaleur est également déterminant afin de fournir l'enthalpie de vaporisation nécessaire.

- ⑤ - migration du perméant au travers du support poreux.

- ⑥ - transport convectif des perméants vers les pièges à froid.

La figure IV-1 représente le profil de concentration d'une espèce i lors du transport pervaporatif. Les différents étapes décrites précédemment n'ont pas la même importance car certaines étapes sont plus lentes et donc limitantes que d'autres. La désorption des perméants sur la face aval du polymère, la migration dans les pores du support et le transport convectif des perméants vers les pièges à froid ne sont généralement pas pris en compte car admis non limitants.

La plus grande partie des travaux effectués se consacre au transport dans la couche perméselective et dans la couche limite liquide.

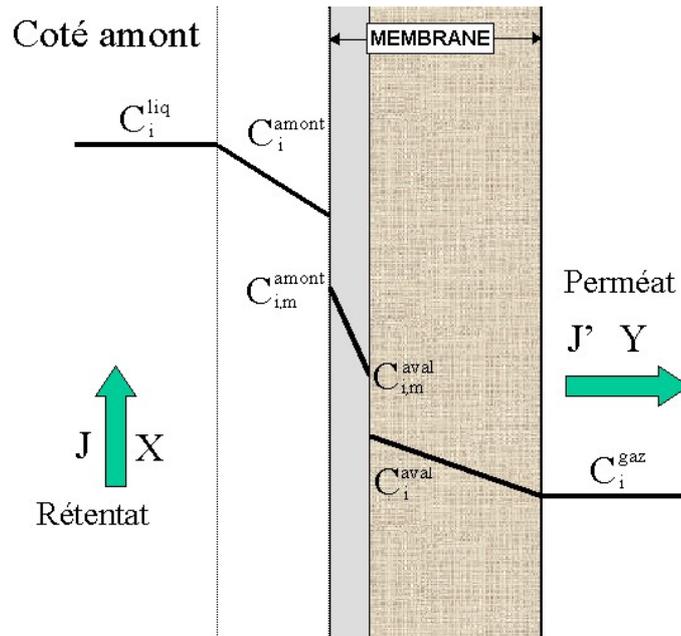


Figure IV- 1 : Profil de concentration du perméant lors du transport par pervaporation

La différence de nature des phases amont et aval a conduit les auteurs à l'emploi indifférent de la concentration ou de la pression partielle afin de modéliser le transport pervaporatif. La notion de pression partielle, ce qui revient à privilégier l'étape de désorption, est pratique à employer car les mesures de solubilité ou d'équilibre de partage des perméants dans le polymère sont expérimentalement déterminées en phase gazeuse. L'utilisation des résultats obtenus nécessite alors de prendre en compte une phase gazeuse fictive coté amont, dont la pression partielle en perméant est connue par l'utilisation de la loi de Henry (cas des solutions faiblement concentrées) ou de la loi de Raoult.

Cependant, lorsqu'il existe des phénomènes de polarisation au voisinage de la membrane, il est plus judicieux d'utiliser la concentration dans l'expression des flux de pervaporation.

Les équilibres de partage de chaque coté de la membrane s'écrivent :

$$C_{i,m}^{amont} = K_{amont} \cdot C_i^{amont} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec $C_{i,m}^{amont}$: concentration molaire dans le liquide à l'interface amont (mol.L^{-1})
 C_i^{amont} : concentration molaire dans le liquide en amont (mol.L^{-1})
 K_{amont} : coefficient de partage liquide – membrane (-)

De la même manière, l'équilibre de désorption aval s'écrit :

$$C_{i,m}^{aval} = K_{aval} \cdot C_i^{aval} \quad (\text{Eq. 5})$$

avec $C_{i,m}^{aval}$: concentration molaire dans la membrane à l'interface aval (mol.L^{-1})
 C_i^{aval} : concentration molaire dans le gaz en aval (mol.L^{-1})
 K_{aval} : coefficient de partage gaz – membrane (-)

1.5. Modélisation du transfert de matière

Plusieurs auteurs se sont attachés à modéliser le transfert de matière et plusieurs types d'approches ont abouti à des modèles différents. Un rappel du principe de ces modèles est donné ci dessous.

1.5.1. Modèle solution diffusion

Ce modèle est le plus utilisé en pervaporation. Il a été appliqué pour la première fois en 1961 par Binning. Ce modèle est décomposé en trois étapes :

- sorption du composé dans la membrane, coté alimentation,
- diffusion du composé au travers de la membrane,
- désorption du composé dans la phase gaz, en aval de la membrane.

Il suppose que le phénomène diffusionnel est le processus lent contrôlant le flux de matière^{50,51} et que l'équilibre thermodynamique est réalisé à chaque interface (égalité des potentiels chimiques).

- La solubilité peut être modélisée par des expressions empiriques des activités fondées sur la théorie thermodynamique de Flory-Huggins⁵² ou le modèle UNIQUAC^{53,54}.

- La diffusion dans la membrane est modélisée par la loi de Fick :

$$J_i = -D_{i,m} \cdot \nabla C_{i,m} \quad (\text{Eq. 6})$$

avec $D_{i,m}$: coefficient de diffusion de l'espèce i dans la membrane ($m^2 \cdot s^{-1}$)

$\nabla C_{i,m}$: gradient de concentration de l'espèce i dans la membrane ($mole \cdot m^{-1}$)

Ce qui s'écrit, dans une configuration plane :

$$J_i = \overline{D_{i,m}} \cdot (C_{i,m}^{\text{amont}} - C_{i,m}^{\text{aval}}) \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\text{avec } \overline{D_{i,m}} = \frac{\int_{\text{amont}}^{\text{aval}} D_{i,m} \cdot dC_{i,m}}{C_{i,m}^{\text{amont}} - C_{i,m}^{\text{aval}}}$$

$\overline{D_{i,m}}$ est appelé coefficient de diffusion intégral et vaut $D_{i,m}$ dans le cas où le coefficient de diffusion local est indépendant de la concentration en perméant. Cela est rarement le cas dans la pratique car la diffusion des perméants au travers des chaînes de polymère induisent un gonflement décroissant de la face amont vers la face aval de la membrane. Ce gonflement modifie par suite les propriétés de diffusion du système.

Cependant, ce travail n'étant pas orienté vers l'étude précise des mécanismes de diffusion dans la membrane, nous allons supposer que $\overline{D_{i,m}} = D_{i,m}$ et n'utiliseront que cette dernière notation.

On distingue deux états du polymère dans lesquels l'influence du gonflement s'exprime de façon différente :

- si la température opératoire est inférieure à la température de transition vitreuse T_g , le polymère est dans un **état vitreux** et la variation de $D_{i,m}$ en fonction de la concentration en perméant $C_{i,m}$ est plus exactement représentée par la fonction :

$$D_{i,m} = D_{i,m}' \frac{A \cdot C_{i,m}}{B + C_{i,m}} \quad (\text{Eq. 8})$$

- si la température opératoire est supérieure à la température de transition vitreuse T_g , le polymère est un **état caoutchouteux** et la variation de $D_{i,m}$ en fonction de la concentration en perméant $C_{i,m}$ est plus exactement représentée par la fonction⁵⁵ :

$$D_{i,m} = D_{i,m}' \cdot \exp(\gamma C_{i,m}) \quad (\text{Eq. 9})$$

A et B sont des coefficients dont la valeur dépend de l'écart entre la température opérationnelle et la température de transition vitreuse. Une valeur de γ positive traduit le fait que le gonflement de la membrane favorise la diffusion du perméant, on parle alors d'effet de plastification. $D_{i,m}'$ est la diffusivité intrinsèque du perméant, c'est à dire sa diffusivité extrapolée lorsque sa concentration dans la membrane est nulle.

En couplant les équations (1), (2) et (4) on obtient les expressions suivantes :

$$J_i = \frac{P_i^L}{e} \left(C_i^{\text{amont}} - \frac{p_i^{\text{aval}}}{H_{pc}} \right) \quad (\text{Eq. 10})$$

$$J_i = \frac{P_i^G}{e} (H_{pc} \cdot C_i^{\text{amont}} - p_i^{\text{aval}}) \quad (\text{Eq. 11})$$

avec H_{pc} : constante de Henry ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$)
 P_i^L : perméabilité dans la phase liquide ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 P_i^G : perméabilité dans selon la phase gaz ($\text{mol} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
 e : épaisseur de membrane (m)

Ces trois grandeurs sont reliées par la relation

$$P_i^L = P_i^G \cdot H_{pc} \quad (\text{Eq. 12})$$

Les grandeurs P_i^L et P_i^G peuvent être estimées à partir des propriétés physico-chimiques $D_{i,m}$, K_{amont} et K_{aval} :

$$P_i^L = K_{\text{amont}} \cdot K_i^L \quad (\text{Eq. 13})$$

$$P_i^G = K_{\text{aval}} \cdot K_i^G \quad (\text{Eq. 14})$$

La diffusion est quasi isotherme et isobare alors que les deux étapes d'adsorption et de diffusion sont fortement influencées par des phénomènes thermiques. Ainsi, lorsque la température de la membrane n'est pas trop basse

(ce qui est dans la pratique toujours vérifié), la vitesse de diffusion à travers un polymère peut être supposée relativement lente comparativement aux vitesses d'adsorption ou de désorption.

1.5.2. Modèle des résistances en série

Ce modèle est issu d'une volonté de simplifier le système et n'analyse pas les mécanismes moléculaires impliqués dans le transport dans la membrane. Cela entraîne l'impossibilité d'estimer par des propriétés physico-chimiques repertoriées ou expérimentales les performances d'une expérience de pervaporation. Cependant cette approche différente présente l'avantage de mettre en évidence l'influence de la diffusion dans la couche limite liquide.

Selon ce modèle, le flux global de perméat s'écrit :

$$J_i = \frac{1}{R_T} \cdot (C_i^{\text{liq}} - C_i^{\text{gaz}}) \quad (\text{Eq. 15})$$

R_T est la résistance au transfert de matière global, exprimé en m.s^{-1} . Cette résistance au transfert peut être décomposée selon trois contributions : une résistance au transfert en amont R_{amont} due à l'existence d'une couche limite, une résistance au transfert dans la membrane R_{membrane} et une résistance au transfert coté aval R_{aval} :

$$R_T = R_{\text{amont}} + R_{\text{membrane}} + R_{\text{aval}} \quad (\text{Eq. 16})$$

Résistance dans le liquide :

Dans la couche limite liquide, la loi de Fick s'écrit :

$$J_i = \frac{D_L}{\delta_L} (C_i^{\text{liq}} - C_i^{\text{amont}}) = k_i^L (C_i^{\text{liq}} - C_i^{\text{amont}}) \quad (\text{Eq. 17})$$

avec δ_L : épaisseur de couche limite (m)
 k_i^L : coefficient de transfert de matière dans la couche limite (m.s^{-1})

Les grandeurs δ_{liq} et k_i^L dépendent des conditions hydrodynamiques du liquide dans le module de pervaporation. Ce sont des grandeurs délicates à calculer car propres à chaque configuration géométrique du module. Les corrélations que l'on utilise habituellement seront donc approximatives.

En régime laminaire, k_L peut être calculé par l'intermédiaire du nombre de Sherwood avec la corrélation de Levêque modifiée^{56,57}. Dans le cas de tubes ou de cylindres cette loi s'écrit :

$$\text{Sh}_L = 1,62 \cdot \text{Re}_L^{1/3} \cdot \text{Sc}_L^{1/3} \cdot \left(\frac{d_h}{L} \right)^{1/3} \quad (\text{Eq. 18a})$$

Dans le cas de modules plans, il est conseillé d'utiliser la corrélation suivante⁵⁶ :

$$Sh_L = \left[49,03 + 4,17 \cdot Re_L \cdot Sc_L \cdot \left(\frac{d_h}{L} \right) \right]^{1/3} \quad (\text{Eq. 19b})$$

avec Sh_L : nombre de Sherwood $Sh_L = \frac{k_i^L d_h}{D_L}$

Re_L : nombre de Reynolds liquide $Re_L = \frac{\rho_L \cdot u_L \cdot d_h}{\mu}$

Sc_L : nombre de Schmidt $Sc_L = \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L}$

u_L : vitesse superficielle du liquide ($m \cdot s^{-1}$)

d_h : diamètre hydraulique du module (m)

L : longueur du module tubulaire (m)

Résistance dans la membrane :

La loi de Fick s'écrit :

$$J_i = \frac{\bar{D}_{i,m}}{e} (C_{i,m}^{\text{amont}} - C_{i,m}^{\text{aval}}) = k_i^{\text{mem}} (C_{i,m}^{\text{amont}} - C_{i,m}^{\text{aval}}) \quad (\text{Eq. 20})$$

Résistance dans le gaz :

La résistance au transfert dans la partie aval est souvent négligeable devant les autres. Elle prend de l'importance lorsque la pression augmente ou que la température d'expérience diminue et qu'un film de constituants condensables se forme sur la membrane, ou dans le cas de supports poreux très fins (de l'ordre de micromètre) avec des flux de pervaporation importants. De Bruijn ⁵⁸ a étudié l'influence du support sur la résistance au transfert globale. Il montre que dans le cas de déshydratations, l'efficacité des couches permsélectives permet d'obtenir des flux à partir desquels la résistance du support devient non négligeable.

$$J_i = k_i^{\text{aval}} (C_{i,m}^{\text{aval}} - C_i^{\text{aval}}) \quad (\text{Eq. 21})$$

Dans le cas des séparations organiques, de Bruijn note que les flux plus modérés sont principalement limités par l'efficacité des couches permsélectives.

Les équations 5, 6, 17, 18 et 19 permettent d'écrire :

$$\left(\frac{\delta_L}{D_{i,L}} + \frac{e}{D_{i,m} \cdot K_{i,\text{amont}}} + \frac{K_{i,\text{aval}}}{K_{i,\text{amont}} \cdot k_i^{\text{aval}}} \right) \cdot J_i = C_i^{\text{liq}} \frac{K_{i,\text{aval}}}{K_{i,\text{amont}}} \cdot C_i^{\text{gaz}} \quad (\text{Eq. 22})$$

Dans la pratique, il s'avère que C_i^{liq} est très supérieur à $\frac{K_{i,\text{aval}}}{K_{i,\text{amont}}} \cdot C_i^{\text{gaz}}$ et donc

$$J_i \approx \frac{1}{R_T} \cdot C_i^{\text{liq}} \quad (\text{Eq. 23})$$

1.5.3. Autres modèles

Le modèle de Stefan Maxwell² issu de la théorie mécanique des gaz parfaits a été adapté dans le cas de la diffusion dans les membranes. Les équations du modèle tiennent compte du couplage entre les différentes forces agissant sur les molécules transportées et les phénomènes de diffusion et de convection sont séparés.

La théorie relative à la thermodynamique des processus irréversibles² (TPI) a été appliquée par Katchalsky aux transferts à travers les membranes. Allouane² a utilisé ce modèle dans une séparation complexe d'eucalyptol et de linalol et, après avoir déterminé les coefficients phénoménologiques nécessaire à la modélisation, note un bon accord entre les prédictions de la corrélation et les mesures expérimentales. L'auteur conseille cette modélisation dans le cas de systèmes complexes.

1.6. Influence des conditions et paramètres opératoires

1.6.1. Concentration du mélange liquide à traiter

La sélectivité et la valeur du flux de pervaporation sont fonction de l'état de gonflement de la membrane, et donc de la concentration en perméat au sein du polymère constitutif de la membrane. Il est difficile de dégager des relations applicables à n'importe quel type de système membrane/liquide à traiter.

D'une manière générale, les auteurs s'accordent pour dire que l'augmentation de la concentration en perméant dans le liquide conduit à un gonflement accru de la membrane et par suite à une diminution de la sélectivité mais avec un accroissement du flux.

1.6.2. Pression

La pression amont ne joue pas de rôle tant qu'elle reste modérée (inférieure à 10 bar). Au delà, des fluages de la membrane dans les alvéoles du support peuvent entraîner des anomalies de résultats.

La pression aval joue un rôle fondamental dans le transfert de matière. En effet la pression aval est à l'origine du gradient d'activité nécessaire à l'établissement du transfert de matière. Une augmentation de celle-ci se traduit par une diminution du flux de transfert. Son effet sur la sélectivité est dépendant de la volatilité des différents constituants⁵⁹ :

- si le composé qui migre le plus rapidement est également le plus volatil, la sélectivité augmente avec la pression aval,

- si le composé qui migre le plus rapidement est également le moins volatil, la sélectivité diminue avec la pression aval.

Selon Néel⁶⁰, la sélectivité ne dépend pas de la pression aval tant que celle-ci reste inférieure à une certaine limite.

1.6.3. Température

Une élévation de température entraîne un accroissement sensible du flux de perméat. Néel⁵⁶ propose l'utilisation d'une loi de type Arrhénius :

$$J_i(T) = J_i^0 \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0}\right)\right] = A \cdot \exp\left[-\frac{E_i}{RT}\right] \quad (\text{Eq. 24})$$

avec :	$J_i(T)$:	flux à température T ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
	J_i^0	:	flux de pervaporation de référence à température T^0 ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
	A	:	constante expérimentale ($g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)
	E	:	énergie d'activation ($J \cdot mol^{-1}$)

En ce qui concerne la sélectivité, elle diminue légèrement avec la température⁵⁶.

1.6.4. Vitesse de circulation

La vitesse de circulation est un paramètre déterminant du phénomène de polarisation. En effet, le régime hydrodynamique conditionne la résistance au transfert de matière dans la couche limite liquide. Dans l'extraction de COV hydrosolubles de l'eau, le régime est le plus souvent turbulent et le phénomène de polarisation de concentration n'apparaît généralement pas⁴⁹. Cependant, dans certaines conditions, les performances du procédé peuvent chuter rapidement⁶¹ par suite de l'apparition du phénomène de polarisation.

1.7. Phénomène de polarisation

Plusieurs auteurs ont mis en évidence un phénomène de polarisation de concentration résultant de la combinaison de plusieurs facteurs⁶¹⁻⁶⁴ :

- une diffusion nettement préférentielle d'un composé au travers de la membrane, caractérisée par une valeur de flux et une sélectivité élevées, qui entraîne un épuisement poussé du composé préférentiellement pervaporé à proximité de la membrane,
- une diffusion lente des espèces dans la couche limite, consécutive à des gradients faibles (solutions diluées), une couche limite importante (régime hydrodynamique défavorable) et une diffusion lente dans la couche (coefficients de diffusion faibles).

Un gradient de concentration se met en place le long de la membrane (figure IV-2).

Le modèle est développé à partir d'un bilan de matière au sein de la couche limite :

$$J_i \cdot Y_i^{\text{aval}} = J_i \cdot X_i^{\text{amont}}(x) + \rho_L \cdot D_L \frac{dX_i^{\text{amont}}(x)}{dx} \quad (\text{Eq. 25})$$

avec x : abscisse au sein de la couche limite (m)

En intégrant l'équation 24, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{Y_i^{\text{gaz}} - X_i^{\text{amont}}}{Y_i^{\text{gaz}} - X_i^{\text{liq}}} = \exp\left(\frac{J_i \cdot \delta_L}{\rho_i \cdot D_L}\right) \quad (\text{Eq. 26})$$

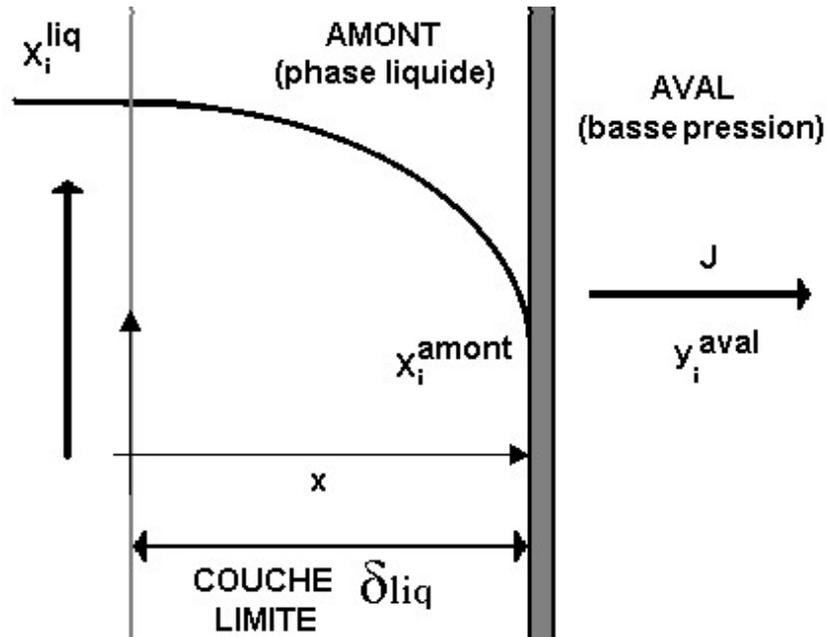


Figure IV- 2 : Influence de la couche limite sur le transport pervaporatif

La grandeur $\frac{J_i \cdot \delta_L}{\rho_L \cdot D_L}$ correspond au nombre de Péclet de l'espèce i.

On définit le module de polarisation par la relation $\gamma = \frac{X_i^{\text{amont}}}{X_i^{\text{liq}}}$

Ce rapport correspondant au rapport entre les concentrations de l'espèce i au voisinage immédiat de la membrane et au sein du mélange traité. Ce rapport est égal à 1 lorsque le phénomène de polarisation n'existe pas et tend vers zéro au fur et à mesure de l'accroissement de l'effet limitant de la couche limite.

Par ailleurs, suivant la définition du facteur d'enrichissement β , on peut définir un facteur d'enrichissement en l'absence de couche de polarisation β_0 . Ce rapport se définit par la relation :

$$\beta_0 = \frac{Y_i^{\text{gaz}}}{X_i^{\text{amont}}}$$

Cette grandeur peut être évaluée par les données expérimentales et la relation :

$$\beta_0 = \frac{\beta}{\beta + (1 - \beta) \cdot \exp(\text{Pe})} \quad (\text{Eq. 27})$$

Avec ces nouvelles définitions, l'équation 21 peut s'écrire :

$$\ln\left(\frac{\beta-\gamma}{\beta-1}\right)=Pe \quad (\text{Eq. 28})$$

Par suite,
$$\gamma = \frac{\exp(Pe)}{1+\beta_0(\exp(Pe)-1)}$$

La grandeur P définie par la relation $P=1-\gamma$ et représentant l'amplitude de l'effet de polarisation, est souvent préférée à γ . En effectuant un développement limité de la relation 27 au premier ordre, on aboutit à la formulation approchée :

$$P = (1-\gamma) = (\beta-1) \frac{J_i \delta_L}{\rho_L D_L} \quad (\text{Eq. 29})$$

Cette expression montre effectivement que le phénomène de polarisation est d'autant plus important que

- la membrane est sélective (β élevé)
- le flux de perméation est plus intense (J_i élevé)
- la diffusivité du perméant est faible dans le liquide (D_L faible)
- la couche limite est plus épaisse (δ_L important)

2. Choix de la membrane

Le choix d'un polymère susceptible de séparer le mélange absorbant-toluène peut être guidé par la connaissance de deux grandeurs issues de la littérature : les paramètres de solubilité et les coefficients de diffusion.

2.1. Paramètres de solubilité

La solubilité des perméants dans la membrane joue un rôle important dans la sélectivité et la valeur de flux lors de la pervaporation. La complexité des phénomènes de gonflement dans les polymères a conduit les recherches à estimer la solubilité des perméants dans les membranes par une grandeur représentative des forces intermoléculaires. Des paramètres de solubilité ont donc été introduits à partir de la notion d'énergie cohésive, qui traduit le fait que la solubilité d'un polymère est liée étroitement à sa chaleur de mélange avec lui. Ces paramètres de solubilité sont définis par la relation :

$$\delta_L = \sqrt{\frac{\Delta U_{LG} - RT}{V_L}} \quad (\text{Eq. 30})$$

avec ΔU_{LG} : chaleur latente de vaporisation du liquide étudié (cal.mol^{-1})
 V_L : volume molaire du liquide à la température T ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)

Deux liquides caractérisés par des paramètres de solubilité voisins doivent être complètement miscibles l'un à l'autre. Selon Néel⁵⁶, le **paramètre de solubilité du toluène est estimé à $\delta_{\text{toluène}} = 8,9 \text{ (cal.cm}^{-3})^{1/2}$** .

En émettant l'hypothèse qu'un polymère amorphe se comporte comme un liquide, l'estimation des paramètres de solubilité constitue donc une méthode pour choisir une membrane adaptée. Dans le cas des matériaux membranaires, nous nommerons ce paramètre δ_M . Une liste de ces paramètres pour des polymères employés en pervaporation a été tirée de la littérature^{56,65} (tableau IV-2).

Tableau IV- 2 : Paramètres de solubilité de différents polymères (25°C)⁵⁶

Polymère	δ_M (cal.cm ⁻³) ^{1/2}	Polymère	δ_M (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
Polyvinylalcool (PVA)	12,7	Polychlorure de vinyle (PVC)	9,7
Polyacrylonitrile (PAN)	13,0	Polypropylène (PP)	8,2
Nylon 6-6	13,5	Polyacrylate d'éthyle	9,4
Polytetrafluoroéthylène (PTFE)	6,2	Polytétrahydrofurane	8,6
Polyisobutène (PIB)	7,9	Polysulfures (PS)	9,2
Polyéthylène (PE)	7,9	Polydiméthylsiloxane (PDMS)	9,1
Polyacrylate de méthyle	9,8	Polyméthacrylate de butyle	8,8

Les paramètres de solubilité δ_S peuvent être calculés pour les différents solvants expérimentés dans le chapitre II par l'emploi de l'équation (29). Des modèles thermodynamiques⁶⁵ permettent de calculer les volumes molaires⁶⁶ et les chaleurs latentes de vaporisation^{67,68}. L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau IV-3.

Tableau IV- 3 : Paramètres de solubilité des différents absorbants envisagés

Solvant	Volume molaire ⁶⁶ (cm ³ .mol ⁻¹)	Enthalpie de vaporisation ^{67,68} (J.mol ⁻¹)	Paramètre de solubilité (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
DEHA	407,164	1,15.10 ⁵	8,1
DIBP	267,811	9,34.10 ⁴	9,0
DIDP	462,480	1,37.10 ⁵	8,3
PEG 400	369,00	1,06.10 ⁵	10,1

2.2. Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion du toluène dans la membrane conditionnent également la valeur de flux de pervaporation pouvant être obtenu. Celui dépend

de l'état du polymère (vitreux ou amorphe), et ainsi donc la température de transition vitreuse T_g est un paramètre déterminant.

Une recherche bibliographique a permis de répertorier les coefficients de diffusion du toluène et des températures de transition T_g de différents polymères. Ces valeurs sont reportées dans le tableau IV-4.

Tableau IV- 4 : Coefficients de diffusion du toluène de différents polymères à 25°C ^{56, 69, 19}

Polymère	T_g (°C)	Coefficient de diffusion ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	Auteur
Polyméthacrylate d'éthyle	+65°C	$7,00.10^{-9}$	Néel ⁵⁶
Polyéthylène	-115°C	$1,81.10^{-8}$	Néel ⁵⁶
Polyuréthane ¹	----	$3,01.10^{-9}$	Cunha ¹⁹
Polydiméthylsiloxane	-123°C	$1,10.10^{-6}$	Han ⁶⁹

(1) Commercial polyurethane provided by Cofade, Brazil.

2.3. Affinité du toluène et du DEHA envers les polymères

Le calcul de $\Delta = (\delta_{\text{toluène}} - \delta_M)^2$ des différents systèmes perméat-membrane permet de choisir la membrane la plus perméable pour le toluène (tableau III-5).

Tableau IV- 5 : Comparaison des paramètres de solubilité du toluène et du DEHA dans différents polymères

Polymère	$\sqrt{\Delta}$ (cal.cm^{-3}) ^{1/2}
Polyméthacrylate de butyle (PMAB)	0,10
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	0,20
Polysulfures (PS)	0,30
Polytétrahydrofurane	0,30
Polyacrylate d'éthyle	0,50
Polypropylène (PP)	0,70
Polychlorure de vinyle (PVC)	0,80
Polyacrylate de méthyle	0,83
Polyéthylène (PE)	1,00
Polyisobutène (PIB)	1,00
Polytetrafluoroéthylène (PTFE)	2,70
Polyvinylalcool (PVA)	3,80

Polyacrylonitrile (PAN)	4,10
Nylon 6-6	4,60

Selon ces résultats, le toluène serait très soluble dans plusieurs polymères, en premier lieu le polyméthacrylate de butyle et le polydiméthylsiloxane. On pourrait également envisager une membrane à partir de polysulfures ou de polytétrahydrofurane. Il faut néanmoins vérifier que le solvant lourd constituant la phase liquide à régénérer ne présente pas lui même de forte solubilité dans le matériau membranaire (tableau IV-6).

Tableau IV- 6 : Valeur de Δ pour les différents couples solvant - polymère

Valeurs de $\sqrt{\Delta}$ (cal.cm ⁻³) ^{1/2}				
Polymère	DEHA	DIBP	DIDP	PEG 400
Polyméthacrylate de butyle	0,64	0,28	0,41	1,34
Polydiméthylsiloxane (PDMS)	0,99	0,07	0,76	0,99
Polysulfures (PS)	1,09	0,17	0,86	0,98
Polytétrahydrofurane	0,49	0,43	0,26	1,49
Polyacrylate d'éthyle	1,29	0,37	1,06	0,69
Polypropylène (PP)	0,09	0,83	0,14	1,89
Polychlorure de vinyle (PVC)	1,59	0,67	1,36	0,39
Polyacrylate de méthyle	1,62	0,70	1,39	0,36
Polyéthylène (PE)	0,21	1,13	0,44	2,19
Polyisobutène (PIB)	0,21	1,13	0,44	2,19
Polytetrafluoroéthylène (PTFE)	1,91	2,83	2,14	3,89
Polyvinylalcool (PVA)	4,59	3,67	4,36	2,61
Polyacrylonitrile (PAN)	4,89	3,97	4,66	2,91
Nylon 6-6	5,39	4,47	5,16	3,41

Il apparaît que ces valeurs de $\Delta^{1/2}$ sont dans l'ensemble plus élevées que celles du couple toluène – polymère (pour un polymère de membrane donné). Cela montre une affinité moindre des matériaux membranaire pour ces solvants, ce qui laisse présager d'une séparation effective par différence d'affinité.

Dans le cas du couple DEHA – polymère, le PDMS présente moins d'affinité que le méthacrylate de butyle pour le DEHA, ce qui oriente le choix du matériau membranaire vers le PDMS.

A noter que les autres solvants envisagés lors du choix du solvant présentent également des valeurs de $\Delta^{1/2}$ supérieures à celle du couple toluène – PDMS, sauf dans le cas du DIBP pour lequel cette valeur est quasiment égale à celle du couple toluène – PDMS. Cette séparation aurait probablement plus difficile.

2.4. Choix du polymère

Ces estimations théoriques, ainsi que la valeur plus élevée du coefficient de diffusion du toluène dans le PDMS (tableau IV-4), conduisent à sélectionner le PDMS pour notre travail. De plus, le PDMS constitue un choix industriellement intéressant puisque c'est un polymère stable, de technique de fabrication sous forme de film bien maîtrisée et qui a fait ses preuves dans des applications industrielles antérieures.

En réalité, le phénomène est bien plus complexe et ne se résume pas à ces calculs théoriques car le gonflement de la membrane consécutive à la solubilisation du toluène et les effets de couplage entre perméants peut induire des effets imprévisibles sur les valeurs caractérisant le transport par pervaporation. L'expérience est indispensable.

3. Matériels et méthodes

Deux modules de pervaporation vont être utilisés pour mener les expériences : un module plan et un module tubulaire.

3.1. Montages expérimentaux

L'un ou l'autre module de pervaporation peut être utilisé sur un montage expérimental commun par simple changement de branchement des tuyaux.

3.1.1. Schéma de montage

Le montage expérimental est schématisé sur la figure IV-3. Une préparation d'absorbant enrichi à une concentration fixée de toluène est thermostaté dans un réservoir à double enveloppe (3). Ce liquide est entraîné par une pompe centrifuge (2) vers le module de pervaporation (1).

La partie aval est mise sous vide à l'aide d'une pompe à palettes (4). Des pièges à froid (5) permettent de récupérer alternativement les perméats condensés à l'air liquide. Un piège à froid supplémentaire (6) permet de protéger la pompe à vide. Une vanne de régulation (7) permet de fixer le degré de vide et de le casser en fin de manipulation. Deux vannes à trois voies (8) permettent de casser le vide dans les pièges à froid en vue de leur pesage.

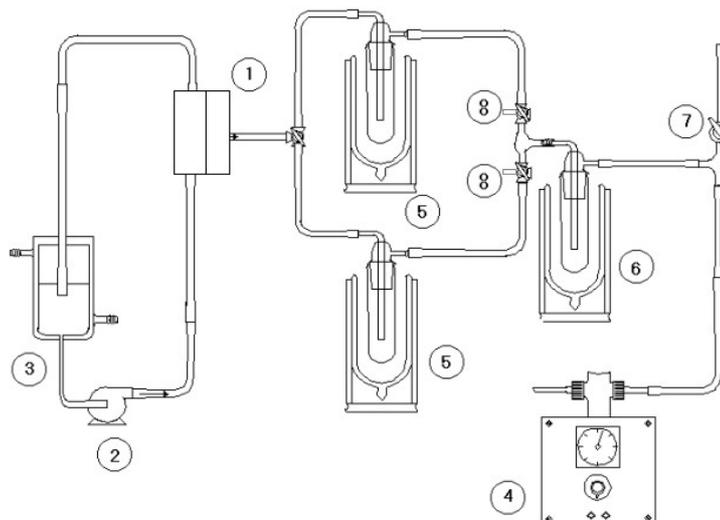


Figure IV- 3 : Schéma de montage des expériences de pervaporation

La récupération du pervaporat est donc réalisé en batch, avec une alternance sur deux pièges à froid. La quantité collectée est pesée et analysée par spectroscopie UV ou IRTF.

3.1.2. Le module plan

La cellule de pervaporation est le modèle QFZ30 de la marque SEMPASS (Allemagne) (figure IV-2). Elle est constituée de deux compartiments séparés par la membrane.

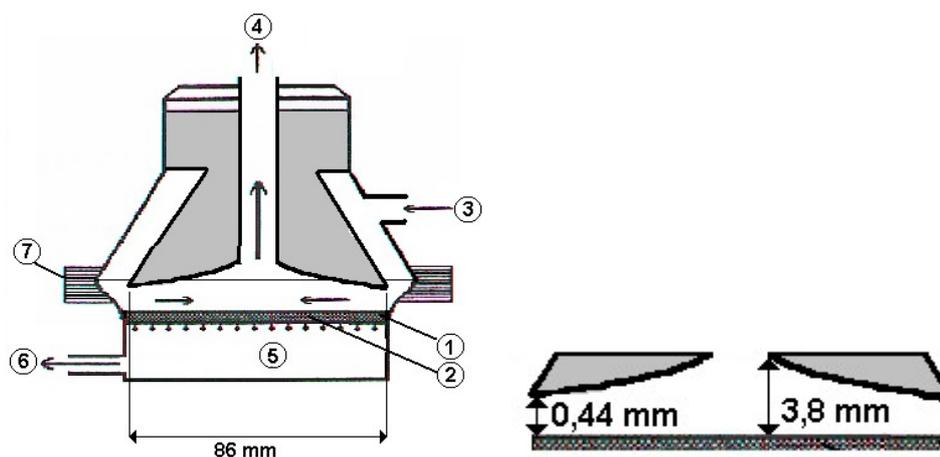


Figure IV- 4 : Module de pervaporation plan Sempass

La membrane (1) de 55 cm² repose sur un support métallique poreux (2) d'épaisseur 5 mm avec des pores de 100 µm. Le flux d'alimentation (3) s'écoule de manière radiale dans la cavité de pervaporation et le solvant est récupéré sur le dessus du module (4). La partie inférieure du module (5) est mise sous vide et le pervaporat est récupéré sur le côté (6). Le module peut être séparé en deux parties afin de changer la membrane, l'étanchéité étant assurée par un joint Viton et un serre joint circulaire. Il faut noter que la cavité de pervaporation est

délimitée sur sa partie supérieure par une face métallique de profil hyperbolique, permettant de conserver une vitesse tangentielle constante quelle que soit la position radiale considérée sur la membrane. La configuration particulière du module (symétrie radiale, épaisseur variable) ne permet pas de calculer le diamètre hydraulique selon la manière habituelle. Le constructeur donne un diamètre hydraulique de 1,1 mm et indique que la formule donnant la vitesse tangentielle en fonction du débit s'écrit :

$$u_L = 8580 \cdot Q_L$$

La membrane utilisée est une feuille plane Sulzer 1060 ChemTech constituée de deux parties :

- une couche active en polydiméthylsiloxane (PDMS) que l'on mettra directement en contact avec l'arrivée de la charge à traiter. C'est cette partie qui assure la sélectivité et donc la séparation solvant/toluène. Dans notre cas, elle a une épaisseur de 20 μm .
- un support macroporeux en polyacrylonitrile (PAN) d'une épaisseur de 250 μm qui assure la tenue mécanique de la membrane

3.1.2. Le module tubulaire

Le module tubulaire (figure IV-4) est le modèle PVM-250-10-1-250 RPV/G de Pervatech BV (Pays-Bas). Une couche séparative de PDMS (1) est déposée sur la face d'un support tubulaire céramique à base de silice (2). Le flux de liquide à traiter (3), (4) s'écoule dans le tube d'un diamètre intérieur de 7 mm et une longueur de 250 mm ce qui fait une surface active de 55 cm^2 . Le carter du tube (5) est mis sous vide par le biais d'un orifice latéral (6). Le module peut également fonctionner selon le principe du balayage par un gaz vecteur inerte, qui pénètre alors dans le carter par un second orifice (7) qui a été obturé hermétiquement durant nos essais.

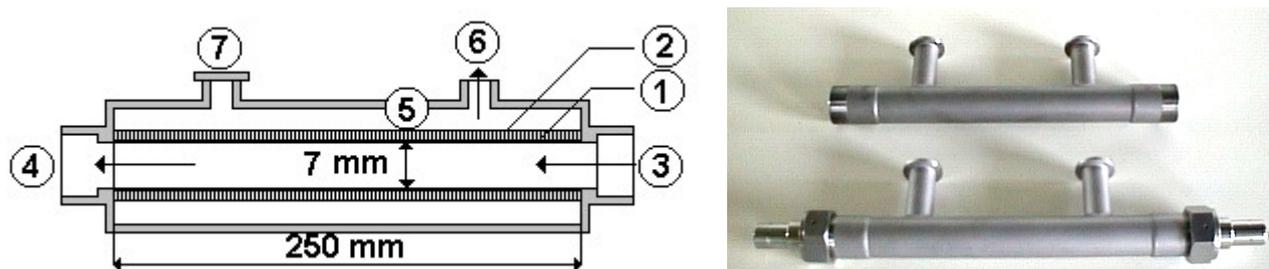


Figure IV- 5 : Module de pervaporation tubulaire

La formule donnant la vitesse tangentielle en fonction du débit s'écrit :

$$u_L = 25984 \cdot Q_L$$

Le fabricant indique que la membrane est composée d'une succession de 4 couches déposée sur un support :

- support : couche de 1,5 mm composé d'alumine $\alpha\text{-AlO}_2$, diamètres de pores de 3 microns,

- 1ère couche de 50 microns, composée d'alumine $\alpha\text{-AlO}_2$, diamètres de pores de 0,5 microns,
- 2ème couche de 30 microns, composée d'alumine $\alpha\text{-AlO}_2$, diamètres de pores de 0,1 microns,
- 3ème couche de 2 microns, composée d'alumine $\alpha\text{-AlO}_2$, diamètres de pores de 2 microns,
- 4ème couche, la barrière sélective de PDMS de 2 microns.

Le choix de ces deux géométries se justifie par le souhait de couvrir une large gamme de vitesses tangentielles et de pouvoir ainsi étudier la résistance au transfert de matière en amont de la membrane.

3.2. Protocole expérimental

Différentes étapes sont respectées lors de chaque manipulation :

- préparation et mise dans le réservoir thermostaté de la solution à traiter puis fermeture de l'ouverture,
- mise en route de la pompe et de la circulation de liquide de chauffe dans la double enveloppe,
- après stabilisation de la température, mise sous vide des 2 pièges de pervaporation,
- une fois le vide établi, les pièges sont immergés dans les pièges à froid remplis d'azote liquide (-196°C), les niveaux d'azote sont complétés après mise à température des pièges à froid,
- ouverture de la vanne de mise sous vide du module, début du chronomètre.

Les pièges sont changés régulièrement à l'aide des vannes à trois voies (8) et immédiatement fermés par du Parafilm, puis laissés revenir à température ambiante, essuyés et pesés. Les échantillons contenus dans les pièges sont lavés avec une masse connue d'éthanol afin de récupérer tout les condensats dans des flacons hermétiques.

Les échantillons conservés au froid sont analysés une semaine au plus tard par analyse UV et IRTF.

4. Résultats et discussion

Pour chacune des parties suivantes, le flux de pervaporation est suivi sur une période de temps supérieure à une heure et une moyenne est calculée pour chaque expérience.

4.1. Pervaporation de toluène pur

Pour chacune des membranes, une expérience de pervaporation à partir de toluène pur a été effectuée. Les flux obtenus sont représentés sur la figure IV-5.

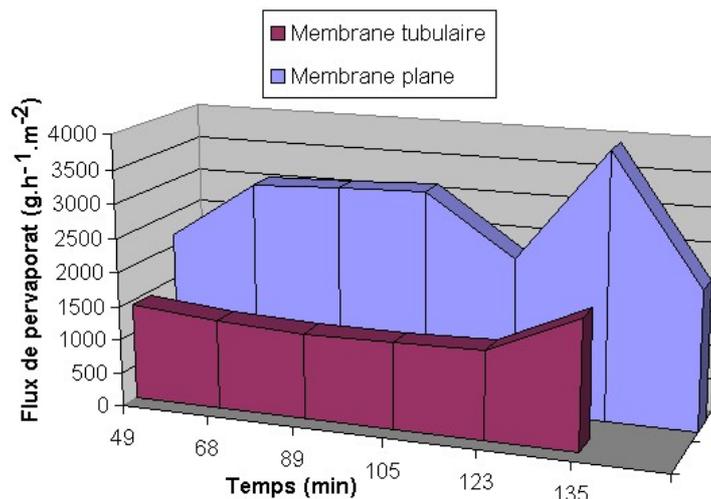


Figure IV- 6 : Flux de toluène lors de la pervaporation de toluène pur pour différentes membranes (25° , $P_{aval} = 1 \text{ mbar}$)

On observe une grande différence en terme de valeurs de flux, de manière inversement proportionnelle à ce qui était attendu suite à la différence d'épaisseur des couches de PDMS des deux membranes testées. En effet la membrane tubulaire possédant une couche active 10 fois plus fine de matériau sélectif conduit à des flux deux fois moins importants.

Ces données permettent d'accéder à la perméabilité P_1^G de la membrane, puis à la valeur du coefficient de diffusion du toluène dans le PDMS. Pour cette deuxième grandeur, il est nécessaire de connaître la constante de partage du toluène au sein de la phase liquide et de la phase gaz K_{aval} . Selon De Bo⁷⁰, le coefficient de partage air-membrane du toluène, défini par l'équation $C_m = K.C_g$ est de 885 en rapport de concentrations massiques. Ce qui représente un K_{aval} égal à $0,357 \text{ mol.m}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$. Les perméabilités ainsi que les coefficients de diffusion du toluène dans le PDMS sont indiqués dans le tableau IV-7.

Tableau IV- 7 : Flux de toluène mesuré lors de la pervaporation de toluène pur

Membrane	Epaisseur de couche active e (μm)	Flux normalisé à $P_{aval} = 1 \text{ mbar}$ J ($\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Perméabilité P_1^G ($\text{mol.Pa}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$)	Coefficient de Diffusion D_m ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)
Plane 1060	20	2804.	$4,56.10^{-11}$	$1,28.10^{-6}$
Tubulaire céramique	2	1405	$2,29.10^{-12}$	$6,40.10^{-8}$

Ainsi la diffusivité du toluène dans le PDMS varie d'un facteur 20 entre les deux types de membranes. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence :

- des degrés de réticulation différents de la couche de PDMS séparative, impliquant des diffusivités différentes,

- des comportements au gonflement différents,
- une sous estimation de la diffusivité du toluène dans le PDMS par suite d'un effet limitant du support poreux, ce qui peut arriver lorsque les flux de pervaporation sont élevés⁵⁸. Les pores du support céramique sont plus petits que ceux du fritté de la membrane 1060.

Han⁶⁹ donne une diffusivité du toluène dans le PDMS égale à $1,10 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C. Cela concorde avec la valeur déterminée dans le cas de la membrane plane 1060.

4.2. Pervaporation des différents absorbants

Des expériences de pervaporation sont menées avec les différents absorbants purs afin de mesurer leur capacité à traverser la membrane. Ces expériences ont été menées avec la membrane plane 1060.

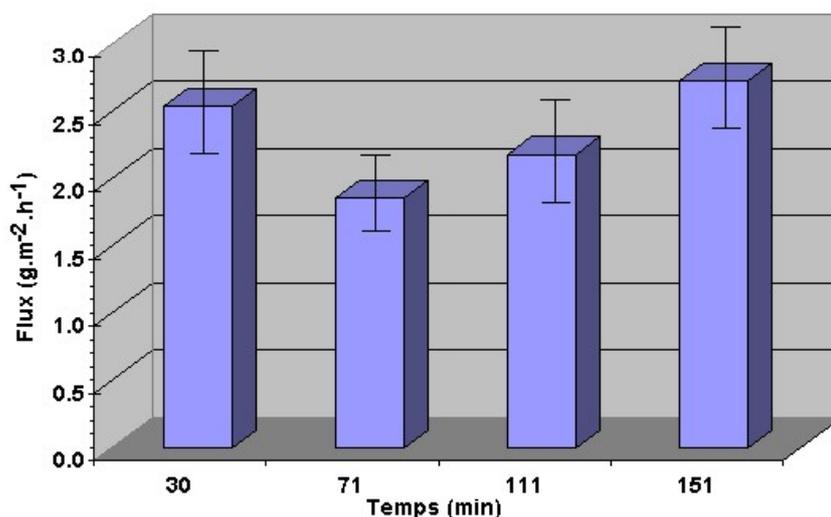


Figure IV- 7 : pervaporation du DEHA pur à 25°C (module plan)

Un flux moyen de $1,9 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ est mesuré pour la pervaporation du DEHA pur. Le tableau IV-8 récapitule les flux moyens obtenus pour le DEHA et 3 autres solvants :

Tableau IV- 8 : Flux de pervaporation des absorbants purs (module plan)

Absorbant	Flux moyen (g.m ⁻² .h ⁻¹)	$\sqrt{\Delta}$ (cal.cm ⁻³) ^{1/2}
DEHA	1,9	0,99
PEG 400	0*	0,99
DIBP	2,9	0,07
DIDP	1,4	0,76

* inférieur à la limite de détection

Ces résultats montrent donc que les absorbants ne traversent pas ou très peu la membrane 1060, ce qui est prometteur pour leur régénération par pervaporation. Les résultats concordent bien avec ce que le calcul des paramètres de solubilité indiquaient.

Il faut néanmoins vérifier les effets de couplage (entraînement ou compétition) entre le toluène et les différents absorbants.

4.3. Pervaporation des solutions d'absorbant enrichies en toluène.

Différentes solutions d'absorbants (PEG 400, DIBP, DEHA) enrichies en toluène sont réalisées et expérimentées avec la membrane plane 1060 afin de déterminer leur comportement lors de la régénération par pervaporation. Des préparations enrichies à 100 g.L⁻¹ en toluène sont expérimentées à 25°C. Les résultats sont présentés dans le tableau IV-9 :

Tableau IV- 9 : Comparaison des flux de toluène pour différents solvants (module plan, $P_{aval} = 1 \text{ mbar}$)

Absorbant	Concentration amont en toluène (g.L ⁻¹)	Température (°C)	Flux moyen de toluène (g.m ⁻² .h ⁻¹)
DEHA	100	25	159
DIBP	100	25	80
PEG 400	100	25	85

Les analyses ne détectent pas de présence de solvant dans les échantillons, ce qui indique que le gonflement de la membrane de PDMS ne conduit pas à un flux important de solvant au travers de la membrane. Si l'on regarde les valeurs de flux du toluène, il apparaît que le DEHA sera le solvant le plus facilement régénérable, avec un flux de toluène extrait très supérieur à ceux observés avec le DIBP et le PEG 400. Cependant, ces concentrations à 100 g.L⁻¹ ne se justifient que dans l'optique de montrer la faisabilité de séparer le toluène par pervaporation.

4.4. Influence des paramètres extérieurs

4.4.1. Influence de la concentration en toluène

Des expériences à 10 g.L⁻¹ ont été conduites afin de se rapprocher des valeurs de concentration pouvant être atteinte en pied de colonne de lavage.

Tableau IV- 10 : Comparaison des flux de toluène pour différents solvants (module plzn, $P_{aval} = 1 \text{ mbar}$)

Absorbant	Concentration amont en toluène (g.L ⁻¹)	Température (°C)	Flux moyen (g.m ⁻² .h ⁻¹)
DEHA	10	25	17
DIBP	10	25	5
PEG 400	10	25	3,5

On observe que les différences constatées pour des mélanges à 100 g.L⁻¹ se retrouvent lorsque la concentration passe à 10 g.L⁻¹ : le toluène est extrait plus facilement de l'absorbant dans le cas du DEHA. L'analyse des pervaporats ne révèle pas de présence d'absorbant.

4.4.2. Influence de la température

4.4.2.1. Cas du toluène pur

Du toluène pur est mis en pervaporation à différentes températures. Les résultats sont consignés sur la figure IV-8 :

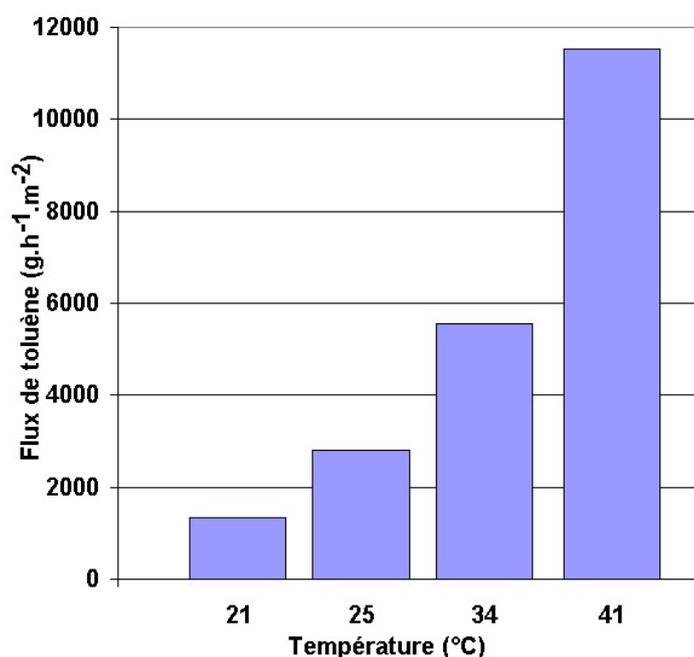


Figure IV- 8 : Pervaporation de toluène pur à différentes températures (module tubulaire, $P_{aval} = 1 \text{ mbar}$)

Le tracé de la quantité $\ln(J)$ en fonction de $1/RT$ permet de vérifier la relation d'Arrhénius (Eq 19) :

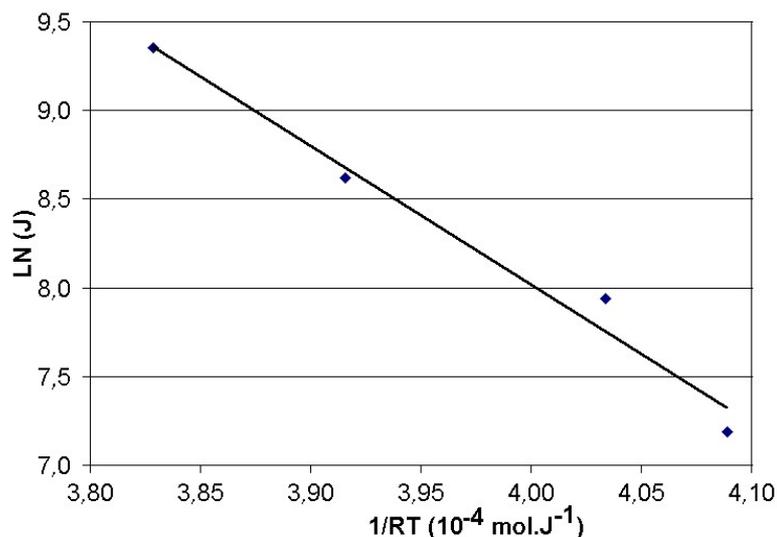


Figure IV- 9 : Vérification de la relation d'Arrhénius pour la pervaporation de toluène pur avec une membrane en PDMS.

On détermine ainsi une énergie d'activation E_i égale à 78 231 J.mol⁻¹, soit 18,71kcal.mol⁻¹.

4.4.2.2. Cas des mélanges toluène-DEHA

Lorsque l'on applique des variations de température à des mélanges DEHA-toluène, on observe que la valeur de l'énergie d'activation du flux de pervaporation du toluène dans le PDMS ne se retrouve pas. En effet, pour une concentration en toluène de 9 g.L⁻¹, on mesure une énergie d'activation de 23 025 J.mol⁻¹. La valeur moins élevée de l'énergie d'activation correspond à une influence moins favorable de l'élévation de température sur le flux de toluène lorsqu'il est en solution dans du DEHA. Deux explications sont possibles :

- la présence de DEHA dans le polymère modifie le comportement diffusif du toluène au sein de celui ci,
- le transfert du toluène n'est plus régi par la seule diffusion au sein de la membrane.

Nous avons vu que très peu de DEHA traverse le PDMS. Cependant, dans le cadre de ce travail il n'est pas possible d'affirmer que du DEHA dissout dans le polymère soit ou non responsable de la modification du comportement pervaporatif. Des recherches plus poussées sont nécessaires pour répondre à cette question.

4.4.3. Influence de la vitesse de liquide

Quatre essais à des vitesses différentes ont été réalisés avec le DEHA dans le module plan, à 100 g.L⁻¹. Les flux mesurés sont reportés dans le tableau IV-12 :

Tableau IV- 11 : Influence de la vitesse de cisaillement sur le flux de pervaporation (module plan)

Vitesse de cisaillement	Température	Concentration	Flux moyen
-------------------------	-------------	---------------	------------

(m.s ⁻¹)	(°C)	(g.L ⁻¹)	(g.m ⁻² .h ⁻¹)
0,04	25	100	27
0,09	25	100	42
0,34	25	100	80
1,33	25	100	159

On observe que l'augmentation de la vitesse de liquide se traduit par un accroissement du flux de pervaporation, ce qui met en évidence le rôle clef de la couche limite liquide. Le tableau IV-13 indique les valeurs de Reynolds correspondantes.

Tableau IV- 12 : Conditions hydrodynamiques dans le liquide (module plan, $d_h = 11\text{mm}$)

Vitesse tangentielle (m/s)	Nombre de Re	Régime hydrodynamique	$u_L^{1/3}$ (m ^{1/3} .s ^{-1/3})
0,04	3	Laminaire	0,34
0,09	7	Laminaire	0,45
0,34	28	Laminaire	0,70
1,33	109	Laminaire	1,10

Le régime est laminaire, même dans le cas des vitesses les plus élevées. Dans ce régime, l'équation 18 montre que le coefficient de transfert de matière dans la phase liquide est proportionnel à $u_L^{1/3}$. Le tracé du graphique $J_i = f(u_L^{1/3})$ (figure IV-10) devrait donc permettre de juger si le transfert de matière est limité par la couche limite dans les conditions des expériences.

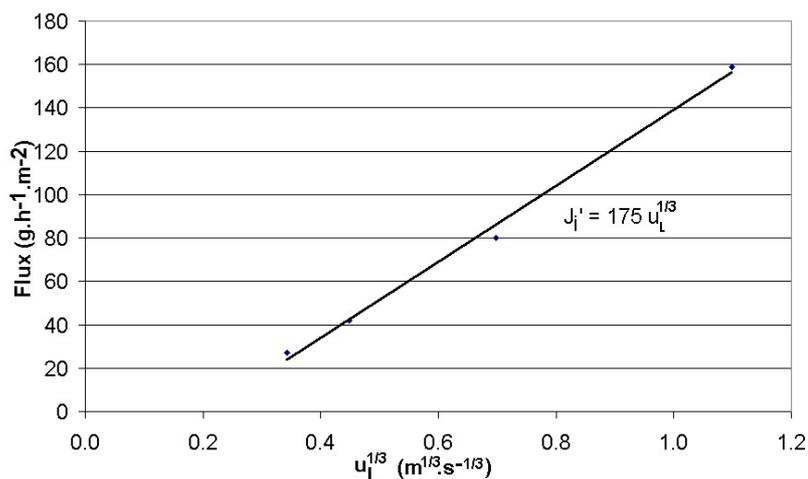


Figure IV- 10 : Mise en évidence de l'influence de la couche limite

La bonne corrélation des points confirme que les flux de pervaporation sont essentiellement limités par la couche limite laminaire.

4.4.4. Conclusion

Les différents paramètres régissant la séparation par pervaporation ont été explorés. Il a été montré que l'augmentation de température du système ainsi que le degré de vide en aval favorisent l'extraction de toluène. Dans le cas où le toluène est dissout dans du DEHA à 10 g.L^{-1} en toluène, les flux attendus pour une régénération seraient de l'ordre de $17 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Il s'agit d'une valeur peu élevée pour une application industrielle. Plusieurs observations ont permis de mettre en évidence le rôle déterminant de la couche limite liquide au voisinage de la membrane. La partie suivante se propose d'expliquer ce phénomène.

4.5. Résistance dans la couche limite liquide

4.5.1. Modèle des résistances en série

Le modèle des résistances en série permet de mettre en évidence les différences observées lors de la régénération des différents absorbants. Les résistances au transfert de matière sont calculées selon les relations 17,18b et 19 :

Tableau IV- 13 : Valeurs des résistances coté liquide et dans la membrane pour les différents systèmes toluène/absorbant/membrane plane PDMS

Solvant	Résistance dans la couche limite (s.m.^{-1})	Résistance dans la membrane (s.m.^{-1})
DEHA	$2,6.10^6$	$1,82.10^5$
DIBP	$5,3.10^6$	$1,82.10^5$
PEG 400	$1,3.10^7$	$1,82.10^5$

Les valeurs calculées montrent que dans tous les cas, la résistance au transfert de matière est localisée dans le film liquide. En effet, les résistances coté liquide sont nettement supérieures à celle qu'oppose la membrane.

Cependant, il faut être prudent avec ces valeurs. La corrélation employée (équation 18b) établie dans le cas de filtres presse n'est pas adaptée à la configuration très spéciale du module de pervaporation employé lors de nos expériences. Il reste cependant indiscutable que la résistance au transfert de matière se locale dans la couche limite liquide, comme le montre les valeurs des différentes résistances coté liquide qui s'accordent avec les résultats expérimentaux obtenus lors de la pervaporation des solutions toluène – solvant (tableau IV-15).

Tableau IV-14: Comparaison des valeurs de résistance dans le liquide avec les flux de pervaporation mesurés à 10 et 100 g.L⁻¹(25°C)

Absorbant	Résistance dans la couche limite (s.m. ⁻¹)	Flux moyen de toluène à 100 g.L ⁻¹ (g.m ⁻² .h ⁻¹)	Flux moyen de toluène à 10 g.L ⁻¹ (g.m ⁻² .h ⁻¹)
DEHA	2,6.10 ⁶	159	17,0
DIBP	5,3.10 ⁶	80	4,8
PEG 400	1,3.10 ⁷	85	3,5

4.5.2. Estimation des flux théoriques sans couche limite

L'augmentation du débit de liquide permet de minimiser l'effet de la couche limite. D'un point de vue totalement hypothétique, si l'on considère que la couche limite devient inexistante, on peut calculer les flux maximaux théoriquement possibles. Le tableau IV-17 présente ces chiffres.

Tableau IV- 156 : Flux maximaux possibles à 25°C, membrane plane PDMS

Concentration en toluène dans le solvant (g.L ⁻¹)	Flux maximal hypothétique (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flux réel DEHA (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flux réel DIBP (g.h ⁻¹ .m ⁻²)	Flux réel PEG 400 (g.h ⁻¹ .m ⁻²)
1	3	---	---	---
10	33	17	4,8	3,5
100	330	159	80	85

Au vu des résultats présentés dans la partie III, à savoir que les concentrations en pied de colonne sont de l'ordre de 10 g.L⁻¹, on peut déduire que les flux de toluène hypothétiques obtenus lors de la régénération du DEHA seraient inférieurs à 33 g.h⁻¹.m⁻².

5. Conclusion

Une bibliographie et une évaluation théorique préliminaire ont permis de choisir le PDMS dans la séparation du binaire toluène / absorbant, quel que soit l'absorbant. En effet, le PDMS possède une bonne affinité pour le toluène et une affinité moindre pour les différents absorbants. Le coefficient de diffusion dans le PDMS est également très intéressant.

La perméabilité du toluène a été vérifiée à 25°C et a confirmé l'intérêt du PDMS pour récupérer le toluène. Des essais avec les différents absorbants ont permis de mettre en évidence qu'une quantité minimale d'absorbant traverse la membrane. Le procédé est donc viable pour séparer le toluène de l'absorbant.

Puis, les résultats ont permis de conclure que le DEHA serait l'absorbant le plus facilement régénérable. Les flux de toluène extrait sont nettement supérieurs à ce qui a été mesurés avec le DIBP ou le PEG 400.

Il a été mis en évidence l'effet prépondérant de la couche limite liquide. En effet, le transport par pervaporation est limité par les propriétés du solvant (coefficient de diffusion du toluène dans le solvant, viscosité) et les conditions hydrodynamiques. La théorie des résistances en série a permis de quantifier l'impact de la couche limite en comparaison avec le transfert transmembranaire. Un facteur variant de deux à dix localise la résistance au transfert au sein du liquide.

Il aurait été très intéressant d'étudier l'hydrodynamique du liquide en amont de la membrane pour modéliser les effets de la couche limite liquide. Il semblerait que la promotion de turbulences dans le liquide permettrait de faire croître notablement les flux de pervaporation. Le module tubulaire avait été envisagé dans cette optique car la configuration cylindrique permet une approche simplifiée de l'hydrodynamique. Les expériences n'ont cependant pas pu être menées du fait de l'endommagement de celle-ci par un aléa expérimental.

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AU CHAPITRE IV

1. Sampranpiboon, P., Jiraratananon, R., Uttapap, D., Feng, X. & Huang, R. Y. M. Separation of aroma compounds from aqueous solutions by pervaporation using polyoctylmethyl siloxane (POMS) and polydimethyl siloxane (PDMS) membranes. *Journal of Membrane Science* 174,1, 55-65 (2000).
2. Allouane, T. Modélisation par la thermodynamique des processus irréversibles au transfert de matière en pervaporation : cas de mélanges liquides complexes. Thèse, Aix Marseille III, Marseille, (2001).
3. Lamer T. Extraction de composé d'arômes par pervaporation. Relation entre les propriétés physico-chimiques des substances d'arômes et leurs transferts à

- travers des membranes à base de polydiméthylsiloxane. Thèse, Université de Bourgogne, Dijon, (1993).
4. Bengston G. & Bödekker K.W. in *6th Int. Conf. Pervaporation Processes* (ed. Bakish, R.) 430-437 (Bakish Materials Corp., Englewood Cliffs, NJ, 1993).
 5. Groot W.J., Shoutens G.H., van Beelen P.N., van den Oever C.E. & Kossen N.W.F. Increase of substrate conversion by pervaporation in the continuous butanol fermentation. *Biotechnol. Lett.*, 6, 789-792 (1984).
 6. Schnabel, S., Moulin, P., Nguyen, Q. T., Roizard, D. & Aptel, P. Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices. *Journal of Membrane Science* 142,1, 129-141 (1998).
 7. Moulin, P., Allouane, T., Latapie, L., Raufast, C. & Charbit, F. Treatment and valorisation of an industrial effluent by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 197,1-2, 103-115 (2002).
 8. Yeom C.K., Kim H.K. & Rhim J.W. Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviour. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 601-611 (1999).
 9. Dutta B.K. & Sikdar S.K. Separation of volatile organic compounds from aqueous solutions by pervaporation using S-B-S block copolymer membranes. *Env. Sci. Technol.* 331709-1716 (1999).
 10. Jiang, J.-S., Vane, L. M. & Sikdar, S. K. Recovery of VOCs from surfactant solutions by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 136,1-2, 233-247 (1997).
 11. Krea M., Roizard D., Moulai-Mostefa N. & Sacco D. New copolyimide membranes with high siloxane content designed to remove polar organics from water by pervaporation. *Journal of membrane Science* 24155-64 (2004).
 12. Krea M., Roizard D., Moulai-Mostefa N. & Sacco D. Synthesis of polysiloxane-imide membranes - application to the extraction of organics from water mixtures. *Desalination* 163203-206 (2004).
 13. Schnabel S., Roizard D., Nguyen T., Lochon P. & Aptel P. Synthesis of novel block polymers for the removal of butanols from aqueous feed solutions. *Colloids and surfaces* 138335-343 (1998).
 14. Schnabel S., Moulin P., Nguyen Q.T., Roizard D. & Aptel P. Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices. *Journal of membrane Science* 142129-141 (1998).
 15. Roizard D., Clement R., Lochon P., Kerres J. & Eigenberger G. Synthesis, characterization and transport properties of a new siloxane-phosphagene copolymer. Extraction of n-butanol from water by pervaporation. *Journal of membrane Science* 113151-160 (1996).
 16. Kimmerle K. & Gudernatsch W. in *5rd Int. Conf. Pervaporation Processes* (ed. Bakish, R.) 291-307 (R. Bakish, Englewood Cliffs, NJ, 1998).

17. Escudier J.L., Le Bouar M., Moutounet M., Jouret C. & Barillere J.M. in *3rd Int. Conf. Pervaporation Processes* (ed. Bakish, R.) 387-397 (R. Bakish, Englewood Cliffs, NJ, 1998).
18. Xu W., Paul D.R. & Koros W.J. Carboxylic acid containing polyimides for pervaporation separations of toluene/iso-octane mixtures. *Journal of Membrane Science*, 219, 89-102 (2003).
19. Cunha V.S., Paredes M.L.L., Borges C.P., Habert A.C. & Nobrega R. Removal of aromatics from multicomponent organic mixtures by pervaporation using polyurethane membranes: experimental and modelling. *Journal of Membrane Science*, 203, 277-290 (2002).
20. Acharya, H. R., Stern, S. A., Liu, Z. Z. & Cabasso, I. Separation of liquid benzene/cyclohexane mixtures by perstraction and pervaporation. *Journal of Membrane Science* 37,3, 205-232 (1988).
21. Yamaguchi T., Nakao S. & Kimura S. Plasma-graft-filling polymerization : preparation of a new type of pervaporation membrane for organic liquid mixtures. *Macromolecules*, 24, 5522-5527 (1991).
22. Yamaguchi T., Nakao S. & Kimura S. Solubility and pervaporation properties of the filling-polymerized membrane prepared by plasma-graft polymerization for pervaporation of organic liquid mixtures. *Ind. Eng. Res.*, 31, 1914-1919 (1992).
23. Enneking L., Stephan W. & A., H. Sorption and diffusivity measurements of cyclohexane+benzene and cyclohexene+toluene mixtures in polyurethane membranes. Model calculations of the pervaporation process. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 97,7, 912-922 (1993).
24. Tanihara, N., Tanaka, K., Kita, H. & Okamoto, K.-i. Pervaporation of organic liquid mixtures through membranes of polyimides containing methyl-substituted phenylenediamine moieties. *Journal of Membrane Science* 95,2, 161-169 (1994).
25. Tanihara, N. et al. Pervaporation of organic liquid mixtures through poly (ether imide) segmented copolymer membranes. *Journal of Membrane Science* 104,1-2, 181-192 (1995).
26. Sun, F. & Ruckenstein, E. Sorption and pervaporation of benzene-cyclohexane mixtures through composite membranes prepared via concentrated emulsion polymerization. *Journal of Membrane Science* 99,3, 273-284 (1995).
27. Hao, J., Tanaka, K., Kita, H. & Okamoto, K. The pervaporation properties of sulfonyl-containing polyimide membranes to aromatic/aliphatic hydrocarbon mixtures. *Journal of Membrane Science* 132,1, 97-108 (1997).
28. Okamoto, K., Noborio, K., Jianqiang Hao, Tanaka, K. & Kita, H. Permeation and separation properties of polyimide membranes to 1,3-butadiene and n-butane. *Journal of Membrane Science* 134,2, 171-179 (1997).
29. Okamoto, K.-i. et al. Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through crosslinked membranes of polyimide with pendant phosphonate ester groups. *Journal of Membrane Science* 157,1, 97-105 (1999).

30. Fang J., Tanaka K., Kita H. & K.I., O. Pervaporation properties of ethynyl-containing copolyimide membranes to aromatic/non-aromatic hydrocarbons mixtures. *Polymer* 403051-3059 (1990).
31. Wang H., Hirakawa S., Tanaka K., Kita H. & Okamoto K.-E. Pervaporation properties of aromatic/nonaromatic hydrocarbons of crosslinked membranes of copolymers based on diethyl vinylbenzylphosphonate. *Journal of Applied Polymer Science* 872177-2185 (2003).
32. Kusakabe, K., Yoneshige, S. & Morooka, S. Separation of benzene/cyclohexane mixtures using polyurethane-silica hybrid membranes. *Journal of Membrane Science* 149,1, 29-37 (1998).
33. Yoshikawa M., Tsubouchi K., Guiver M. & Robertson G.P. Modified polysulfone membranes. III. Pervaporation separation of benzene-cyclohexane mixtures through carboxylated polysulfone membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 74407-412 (1999).
34. Yoshikawa M., Tsubouchi K., Guiver M.D. & Robertson G.P. Modified polysulfone membranes. Part II. Pervaporation separation of benzene-cyclohexane mixtures through carboxylated polysulfones membranes. *Journal of Applied Polymer Science* 74407-412 (1999).
35. Yoshikawa M., Tsubouchi K. & Kitao T. Specialty polymeric membranes. Part VIII. Separation of benzene from benzene/cyclohexane mixtures with nylon-6-graft-poly(butyl methacrylate) membranes. *Sep. Sci. Technol.* 34403-422 (1999).
36. Inui K., Noguchi T., Miyata T. & Urugami T. Pervaporation characteristics of methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer membranes ionically cross-linked with metal ions for a benzene/cyclohexane mixture. *Journal of Applied Polymer Science* 71233-241 (1999).
37. Kai, T., Tsuru, T., Nakao, S.-i. & Kimura, S. Preparation of hollow-fiber membranes by plasma-graft filling polymerization for organic-liquid separation. *Journal of Membrane Science* 170,1, 61-70 (2000).
38. An, Q. F. et al. Compatibility of PVC/EVA blends and the pervaporation of their blend membranes for benzene/cyclohexane mixtures. *Journal of Membrane Science* 222,1-2, 113-122 (2003).
39. Wang, H., Tanaka, K., Kita, H. & Okamoto, K.-i. Pervaporation of aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures through plasma-grafted membranes. *Journal of Membrane Science* 154,2, 221-228 (1999).
40. Urugami T., Tsukamoto K., Miyata T. & Heinze T. pervaporation characteristics for benzene/cyclohexane mixtures through benzoylcellulose membranes. *Macromol. Chem Phys.* 2001985-1990 (1999).
41. Wang, Y. et al. Pervaporation properties to aromatic/non-aromatic hydrocarbon mixtures of cross-linked membranes of copoly(methacrylates) with pendant phosphate and carbamoylphosphonate groups. *Journal of Membrane Science* 199,1-2, 13-27 (2002).

42. Frahn, J., Malsch, G., Matuschewski, H., Schedler, U. & Schwarz, H.-H. Separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by photo-modified poly(acrylonitrile) membranes. *Journal of Membrane Science* 234,1-2, 55-65 (2004).
43. Matsui S. & Paul D.R. Pervaporation separation of aromatic/aliphatic hydrocarbons by a series of ionically crosslinked poly(n-alkyl acrylate) membranes. *Journal of Membrane Science* 21367-83 (2003).
44. Cao B., Hinode H. & T., K. Permeation and separation of styrene/ethylbenzene mixtures through cross-linked poly(hexamethylene sebacate) membranes. *Journal of Membrane Science* 15643-47 (1999).
45. Roizard D., Nilly A. & Lochon P. Preparation and study of crosslinked polyurethane films to fractionate toluène-n-heptane mixtures by pervaporation. *Separation and purification technology* 23-2345-52 (2001).
46. Chen H.L., Wu L.G., Tan J. & Zhu C.L. PVA membrane filled and beta-cyclodextrin for separation of isomeric xylènes by pervaporation. *Chem Ing J*,78, 159-164 (2000).
47. Brun J.P., Larchet C., Bulvestre G. & Auclair B. Sorption and pervaporation of dilute aqueous solutions of organic compounds through polymer membranes. *Journal of Membrane Science* 25 55-100 (1985).
48. Yamaguchi T., Miyazaki Y., Nakao S.-I., Tsuru T. & Kimura S. Membrane design for pervaporation or vapor permeation separation using a filling-type membrane concept. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37177-184 (1998).
49. Bödekker K.W. Terminology in Pervaporation. *Journal of Membrane Science*,51, 259-272 (1990).
50. Wijmans J.G. & Baker R.W. The solution-diffusion model : a review. *Journal of Membrane Science* 1071-21 (1995).
51. Wijmans J.G. & Baker R.W. A simple predictive treatment of the permeation process in pervaporation. *Journal of Membrane Science* 79101-113 (1993).
52. Kargupta, K., Datta, S. & Sanyal, S. K. Quantitative approach for the prediction of preferential sorption in the case of pervaporation of a physico-chemically similar binary mixture. *Journal of Membrane Science* 124,2, 253-262 (1997).
53. Heintz, A. & Stephan, W. A generalized solution--diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part I. Prediction of mixture solubilities in the dense active layer using the UNIQUAC model. *Journal of Membrane Science* 89,1-2, 143-151 (1994).
54. Heintz, A. & Stephan, W. A generalized solution--diffusion model of the pervaporation process through composite membranes Part II. Concentration polarization, coupled diffusion and the influence of the porous support layer. *Journal of Membrane Science* 89,1-2, 153-169 (1994).
55. Long R.B. Liquid permeation through plastic films. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4,445, (1965).

56. Neel J. *Pervaporation* (ed. Lavoisier) (Paris, 1997).
57. Peng M. & Liu S.X. Profiling concentration gradient in a tubular membrane pervaporation module: a modeling approach. *Int. Comm. Heat Mass Transfer* 30,6, 755-764 (2003).
58. de Bruijn, F. T., Sun, L., Olujić, Z., Jansens, P. J. & Kapteijn, F. Influence of the support layer on the flux limitation in pervaporation. *Journal of Membrane Science* 223,1-2, 141-156 (2003).
59. Néel J. Basic aspects of pervaporation. *Desalination*,53, 297-326 (1985).
60. Néel J. in *Pervaporation membrane separation processes* (ed. R.Y.M., H.) 1-109 (Elsevier, Amsterdam, 1991).
61. Baker R.W. et al. The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science* 137159-172 (1997).
62. Lipnizki F., Hausmanns S., Ten P.-K., Field R.W. & Laufenberg G. Organophilic pervaporation : prospects and performance. *Chemical Engineering Journal* 73113-129 (1999).
63. Feng, X. & Huang, R. Y. M. Concentration polarization in pervaporation separation processes. *Journal of Membrane Science* 92,3, 201-208 (1994).
64. Wijmans, J. G. et al. The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation*1. *Journal of Membrane Science* 109,1, 135-146 (1996).
65. Van Krevelen D.W. *Properties of Polymers* (ed. Elsevier) (Amsterdam, 1990).
66. Gun R.D. & Yamada T. Saturated liquid molar volumes. The Rackett' equation. *AIChE Journal* 18,2, 234-266 (1973).
67. Thek R.E. & Stiel L.I. A new reduced vapor pressure equation. *AIChE Journal*,12, 3, 599-602 (1966).
68. Thek R.E. & Stiel L.I. Erratum to reference [67]. *AIChE Journal*,13, 626 (1967).
69. Han S., Puech L., Law R.V., Steinke J.H.G. & A., L. Selection of elastomeric membranes for the separation of organic compounds in acidic media. *Journal of Membrane Science*,199, 1-11 (2002).
70. De Bo I., Van Langenhove H. & J., D. K. Application of vapour phase calibration method for determination of sorption of gases and VOC in polydimethylsiloxane membranes. *Journal of Membrane Science* 20939-52 (2002).

Partie V

Etude de la faisabilité du couplage

Les procédés d'absorption et de pervaporation ont été étudiés séparément. Les paramètres influents ont été dégagés et des corrélations ont été proposées. Il est maintenant important de confronter tous ces résultats obtenus afin d'étudier le couplage proprement dit.

Du côté de l'absorption, l'extrapolation à l'échelle industrielle est envisageable du fait que les colonnes d'absorption présentent un comportement similaire quelque soit l'échelle et que de nombreux outils de dimensionnement existent. De plus, les corrélations ont été validées sur une installation de taille pilote.

Du côté de la pervaporation, l'extrapolation est plus délicate. Les essais ont été menés sur des modules de pervaporation de laboratoire de petite taille. La comparaison entre un module de pervaporation de 55 cm² et une installation industrielle de plusieurs centaines de mètres carrés de surface laisse émettre nombre de réserves quant à la validité des résultats, et ce d'autant plus qu'il a été mis en évidence que l'hydrodynamique dans le liquide joue un rôle primordial.

Ainsi, bien qu'il soit intéressant d'évaluer économiquement le procédé hybride et de le comparer économiquement avec les autres procédés de traitement d'air, cela ne peut pas être fait de manière convenable dans le cas de la présente étude. Le couplage peut cependant être analysé d'un point de vue mathématique et un dimensionnement peut être proposé en posant certaines hypothèses. Des réponses seront proposées afin de comprendre la dynamique du système.

TABLE DES MATIERES

1. ANALYSE DU COUPLAGE.....	171
1.1. Les grandeurs couplantes.....	171
1.1.1. Concentration du liquide de lavage.....	171
1.1.2. Température du liquide de lavage.....	173
1.1.3. Débit du liquide de lavage.....	174
1.1.4. Conclusion de l'analyse du couplage.....	175
1.2. Mise en équations du procédé.....	177
1.3. Découplage du procédé.....	180
1.3.1. Température.....	180
1.3.2. Débit de liquide et concentration.....	181
1.4. Conclusion sur le couplage.....	182
2. Dimensionnement d'une installation industrielle.....	183
2.1. Exemple choisi.....	183
2.2. Diamètre de colonne.....	184
2.3. Résultats.....	185
2.3.1. Relation entre hauteur de colonne et surface membranaire.....	185
2.3.2. Influence du débit de liquide sur l'efficacité d'épuration.....	187
2.4. Conclusion.....	188
3. Positionnement du procédé - comparaisons.....	189
3.1. Comparaison avec d'autres procédés de traitement d'air.....	189
3.2. Comparaison de la régénération par pervaporation et de la régénération par distillation sous vide.....	189
4. Conclusion.....	192

1. ANALYSE DU COUPLAGE

Le couplage s'effectue par le biais de **grandeurs communes** qui créent l'interdépendance des procédés d'absorption et de pervaporation. Considérons le cas du couplage le plus élémentaire, le couplage direct tel que représenté sur la figure V-1.

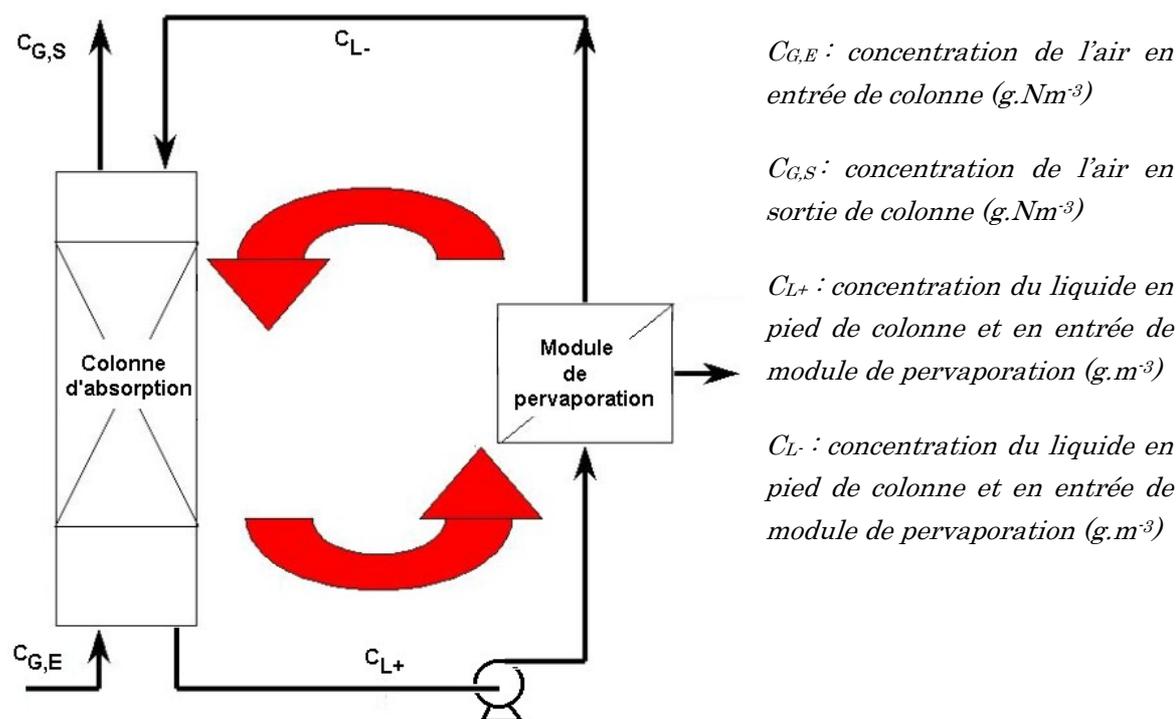


Figure V- 1 : Schéma de procédé du couplage direct

1.1. Les grandeurs couplantes

Les grandeurs couplantes sont au nombre de trois :

- **concentration en phase liquide**
- **température du liquide**
- **débit de liquide**

Ces grandeurs sont analysées ci dessous.

1.1.1. Concentration du liquide de lavage

Parmi les trois grandeurs couplantes, la concentration en polluant du liquide est la seule qui ne soit pas un paramètre directement ajustable. Elle est la résultante physique de tous les transferts opérant dans le système hybride. Elle n'est pas constante au cours de sa boucle de circulation : elle est

maximale en sortie de colonne (C_{L+}) et minimale en sortie du module de pervaporation (C_{L-}) (courbes indicatives sur la figure V-2).

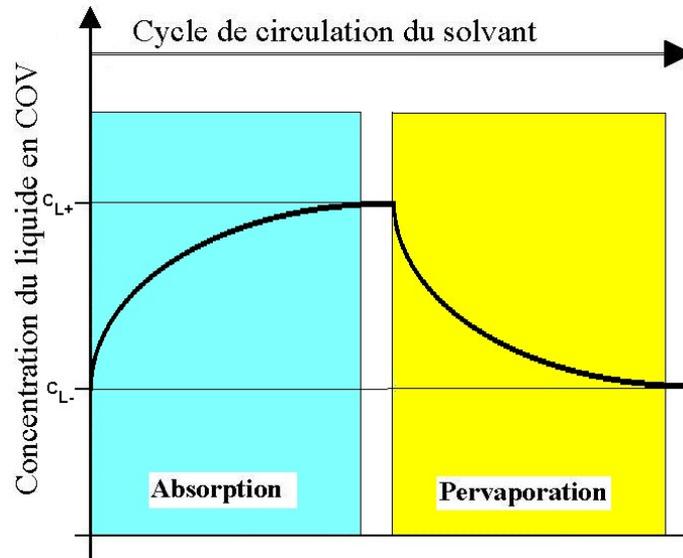


Figure V- 2 : Evolution de la concentration dans la boucle du procédé

Dans le cas idéal de la colonne infiniment haute et de la surface membranaire infiniment étendue, nous aurions l'équilibre thermodynamique entre les phases, c'est à dire :

$$C_{L+} = \frac{C_{G,E}}{H_{cc}} \text{ et } C_{L-} = 0.$$

avec H_{cc} : constante de la loi de Henry (-)

Dans la réalité, la concentration C_{L+} est inférieure à cette valeur d'équilibre et C_{L-} n'est pas nulle. La valeur de ces concentrations dépend de l'efficacité et du dimensionnement des équipements utilisés.

Les équations régissant la concentration en phase liquide sont :

- **coté absorption**, l'équation du transfert de matière s'écrit :

$$\Phi = Q_G(C_{G,E} - C_{G,S}) = K_L a \cdot V \cdot \Delta C_L^{ML} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{où } \Delta C_L^{ML} = \frac{\left(\frac{C_{G,E}}{H_{cc}} - C_{L+} \right) - \left(\frac{C_{G,S}}{H_{cc}} - C_{L-} \right)}{\ln \left(\frac{\frac{C_{G,E}}{H_{cc}} - C_{L+}}{\frac{C_{G,S}}{H_{cc}} - C_{L-}} \right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

- **coté pervaporation**, l'équation bilan s'écrit :

$$\Phi = Q_L(C_{L+} - C_{L-}) = K_L^M \cdot S \cdot \Delta C_L^{ML} \quad (\text{Eq. 3})$$

avec Φ : débit de toluène transféré ($g.h^{-1}$)
 K_{La} : coefficient de transfert de matière (s^{-1})
 Q_G : débit d'air dans la colonne ($m^3.h^{-1}$)
 Q_L : débit d'absorbant dans la boucle ($m^3.h^{-1}$)
 V : volume de colonne (L)
 K_L^M : coefficient de transfert de matière dans la couche limite du module ($m.h^{-1}$)
 S : surface membranaire (m^2)

1.1.2. Température du liquide de lavage

Au niveau de l'étape d'absorption, il est connu qu'une température basse favorise l'absorption du fait d'un équilibre thermodynamique plus favorable (loi de Henry). Cette loi s'écrit :

$$\ln(H_{cc}) = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 4})$$

avec A, B : constantes expérimentales
 R : constante de gaz parfait ($8,31441 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
 T : température absolue (K)

Une augmentation de celle ci dégrade considérablement les capacités d'absorption du procédé de lavage.

En pervaporation, l'augmentation de la température permet d'apporter la chaleur nécessaire à la vaporisation des polluants et permet surtout d'accélérer sensiblement le processus de transport des polluants dans la membrane.

$$J_T = J_{T^0} \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 5})$$

avec J_T : flux à température T
 J_{T^0} : flux de référence ($g.h^{-1}.m^{-2}$)
 E : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)

Cette expression globale traduit l'augmentation du transfert de matière par diffusion au sein du matériau membranaire.

Les mécanismes de transfert dans la phase liquide (dans la colonne d'absorption ou dans le module de pervaporation) sont dans les deux cas favorisés par une augmentation de la température. La température a donc des effets opposés sur chaque partie du procédé ce qui entraîne un dimensionnement accru (tendances données sur la figure V-3).

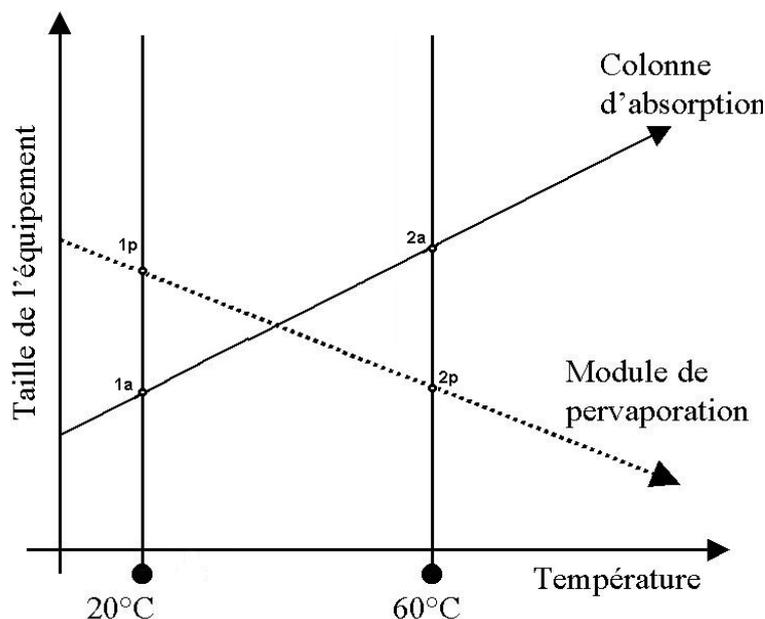


Figure V- 3 : Influence de la température sur le couplage de la colonne d'absorption et du module de pervaporation

Pour une température modérée (20°C), l'étape d'absorption sera favorisée au détriment de la pervaporation, d'où une hauteur de colonne plus faible (figure V-3, point 1a) mais une surface membranaire plus importante (figure V-3, point 1p).

Inversement, une température plus élevée (60°C) favorisera la régénération au détriment de l'absorption. Ainsi le module de pervaporation sera plus petit (figure V-3, point 2p) mais la colonne nécessitera une hauteur plus importante (figure V-3, point 2b).

1.1.3. Débit du liquide de lavage

Le débit du liquide de lavage intervient de plusieurs manières dans le procédé. **Coté absorption**, il influe directement sur l'efficacité du transfert de matière du fait de l'hydrodynamique de la colonne. On a toujours intérêt à se placer dans un domaine proche de 60% de l'engorgement, car cette zone correspond à la meilleure mise en contact du gaz et du liquide (aire interfaciale maximale).

Il faut remarquer que l'écriture du bilan de matière montre que l'augmentation du débit conduit à une diminution de la concentration en pied de colonne (pour une concentration liquide en tête de colonne et des concentrations de la phase gaz données) :

$$Q_L(C_{L+}-C_{L-})=Q_G(C_{G,E}-C_{G,S}) \text{ donc } C_{L+}=C_{L-}+\frac{Q_G}{Q_L}(C_{G,E}-C_{G,S}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Concernant la régénération par pervaporation, l'influence du débit de liquide entraîne deux effets antagonistes. Les résultats expérimentaux obtenus lors des essais de pervaporation ont montré que le flux de pervaporation dans le module plan augmente avec la vitesse de liquide (courbe 1 figure V-4). Mais d'un autre côté, l'augmentation de la vitesse de liquide entraîne également une diminution du temps de séjour (courbe 2 figure V-4) limitant ainsi le temps de régénération et donc l'appauvrissement. Pour savoir quel effet l'emporte, la relation déterminée dans le cas du module plan est rappelée :

$$J=175.u_L^{1/3} \quad (\text{Eq. 7})$$

Le bilan matière sur le module s'écrit :

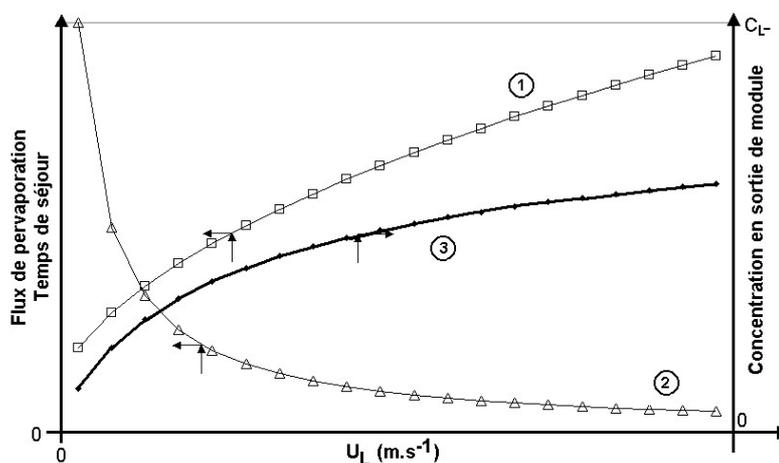
$$Q_L(C_{L+}-C_{L-}) = J.S = 175.S.u_L^{1/3} \quad (\text{Eq. 8})$$

Ce qui s'écrit également :

$$C_{L-} = C_{L+} - \frac{175.S.u_L^{1/3}}{\Omega.u_L} = C_{L+} - 175.\frac{S}{\Omega}.u_L^{-2/3} \quad (\text{Eq. 9})$$

avec Ω : section de passage du liquide dans le module (m^2)

Ainsi, la concentration en sortie de module de pervaporation augmente défavorablement lorsque le débit de liquide augmente (courbe 3 figure V-4).



(1) flux de pervaporat (2) temps de séjour (3) concentration en sortie de module

Figure V- 4 : Influence du débit de liquide sur le couplage de la colonne d'absorption et du module de pervaporation

1.1.4. Conclusion de l'analyse du couplage

L'étude des grandeurs couplantes montre que le procédé hybride dépend des paramètres T et Q dont les effets peuvent entraîner des conséquences

opposées sur les performances de chaque opération. Le tableau V-1 récapitule les effets dégagés.

Tableau V- 1 : Récapitulatif des effets des variations de différents paramètres sur les performances des procédés de pervaporation et d'absorption

	Effet sur la :			
	Concentration en sortie de colonne C_{L+}	Quantité horaire de toluène absorbé dans la colonne	Concentration en sortie de module C_{L-}	Quantité horaire de toluène désorbé dans le module
Objectifs	Maximiser la concentration	Maximiser le débit	Minimiser la concentration	Maximiser le débit
Si on augmente le débit ↗	↘	Pas de tendance monotone	↗	↗
Effet de la variation sur le procédé	Négative	Pas de conclusion	Négative	Positive
Si on augmente la température ↗	↘	↘	↘	↗
Effet de la variation sur le procédé	Négative	Négative	Positive	Positive

Compromis

Ainsi, les variations de température entraînent des effets opposés sur le fonctionnement des procédés de pervaporation et d'absorption. Un compromis se révèle nécessaire.

Les variations de débit ne conduisent pas à des conclusions évidentes. La partie suivante s'attache à modéliser le système afin de pouvoir préciser cela.

1.2. Mise en équations du procédé

Nous considérons toujours le cas du procédé continu monotherme. Les équations dégagées précédemment sont :

- le bilan matière global :

$$Q_L(C_{L+} - C_{L-}) = Q_G(C_{G,E} - C_{G,S}) \quad (\text{Eq. 10})$$

- le transfert de matière dans la colonne :

$$\frac{\left(\frac{C_{G,E} - C_{L+}}{H}\right) - \left(\frac{C_{G,S} - C_{L-}}{H}\right)}{\ln\left(\frac{\frac{C_{G,E} - C_{L+}}{H}}{\frac{C_{G,S} - C_{L-}}{H}}\right)} = Q_G(C_{G,E} - C_{G,S}) \quad (\text{Eq. 11})$$

- le transfert de matière dans le module de pervaporation :

$$\Phi = Q_L(C_{L+} - C_{L-}) = K_L^M \cdot S \cdot \Delta C_L^{ML} \quad (\text{Eq. 12})$$

Si l'on considère que la résistance au transfert de matière est entièrement contrôlée par la couche limite liquide, on peut supposer que la concentration en polluants à la surface de la membrane est quasi nulle (résistance au transfert de matière le matériau membranaire négligeable devant celle de la couche limite). Ainsi, on peut écrire :

$$\Delta C_L^{ML} = \frac{C_{L+} - C_{L-}}{\ln\left(\frac{C_{L+}}{C_{L-}}\right)} \quad (\text{Eq. 13})$$

Et l'équation devient :

$$\ln\left(\frac{C_{L+}}{C_{L-}}\right) = \frac{K_L^M \cdot S}{Q_L} \quad (\text{Eq. 14})$$

Le problème consiste donc en la résolution du système d'équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} K_L a \cdot V \cdot \frac{\left(\frac{C_{G,E} - C_{L+}}{H}\right) - \left(\frac{C_{G,S} - C_{L-}}{H}\right)}{\ln\left(\frac{\frac{C_{G,E} - C_{L+}}{H}}{\frac{C_{G,S} - C_{L-}}{H}}\right)} = Q_G(C_{G,E} - C_{G,S}) \\ Q_L(C_{L+} - C_{L-}) = Q_G(C_{G,E} - C_{G,S}) \\ \ln\left(\frac{C_{L+}}{C_{L-}}\right) = \frac{K_L^M \cdot S}{Q_L} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 15})$$

Si l'on introduit les grandeurs adimensionnelles X_+ et X_- telles que $X_+ = \frac{H \cdot C_{L+}}{C_{G,E}}$ et $X_- = \frac{H \cdot C_{L-}}{C_{G,S}}$, on obtient le système suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{K_{La} \cdot V}{H} \frac{(1-X_+) - \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}}(1-X_-)}{\ln\left(\frac{1-X_+ \cdot \frac{C_{G,E}}{C_{G,S}}}{1-X_- \cdot \frac{C_{G,E}}{C_{G,S}}}\right)} = Q_G \left(1 - \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}}\right) \\ H \cdot Q_L (X_+ - \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}} X_-) = Q_G \left(1 - \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}}\right) \\ \ln\left(\frac{X_+ \cdot \frac{C_{G,E}}{C_{G,S}}}{X_- \cdot \frac{C_{G,E}}{C_{G,S}}}\right) = \frac{K_L^M \cdot S}{Q_L} \end{array} \right. \quad (\text{Eq. 16})$$

En introduisant

$$A = \frac{H \cdot Q_G}{K_{La} \cdot V}$$

$$P = \frac{K_L^M \cdot S}{Q_L}$$

$$S = \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}}$$

$$R = \frac{H \cdot Q_L}{Q_G}$$

On obtient le système :

$$\left\{ \begin{array}{l} A \cdot (1-C) \cdot \ln\left(\frac{1-X_+}{S(1-X_-)}\right) = (1-X_+) - S(1-X_-) \\ X_+ - S X_- = \frac{(1-S)}{R} \\ \ln\left(\frac{X_+}{S \cdot X_-}\right) = P \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq. 17a}) \\ (\text{Eq 17b}) \\ (\text{Eq 17c}) \end{array}$$

Le système peut se simplifier pour l'équation (17a) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln\left(\frac{1-X_+}{S(1-X_-)}\right) = \frac{R-1}{A \cdot R} \\ X_+ - S X_- = \frac{(1-S)}{R} \\ \ln\left(\frac{X_+}{S \cdot X_-}\right) = P \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (\text{Eq. 18a}) \\ (\text{Eq 18b}) \\ (\text{Eq 18c}) \end{array}$$

Le problème se résume ainsi à la résolution de ce système libre de 3 équations à 4 paramètres :

- A est un paramètre représentatif de l'étape d'absorption ($A \geq 0$)
- P est un paramètre représentatif de l'étape de pervaporation ($P \geq 0$),
- S représente la concentration en sortie de procédé ($0 \leq S \leq 1$),
- R est le taux d'absorption,

Plus les deux inconnues X^- et X^+ . Il faut noter que X^- et X^+ sont compris dans l'intervalle $]0 ; 1[$.

Etant donné que ce système libre compte 3 équations pour seulement deux inconnues, un des paramètres devient nécessairement une inconnue. Selon la nature du problème, un des 4 paramètres pourra être choisi indifféremment :

- si pour une colonne donnée, on se fixe un objectif d'épuration et une valeur du taux d'absorption, les équations permettront de connaître **la surface de membrane nécessaire (P devient une inconnue)**,
- si la colonne et la surface membranaires sont fixées, **l'efficacité d'épuration** pourra être prédite selon le taux d'absorption (**S devient une inconnue**),
- si la colonne et la surface membranaires sont fixées, et qu'un objectif d'épuration est obligatoire, les équations donneront le **taux d'absorption** à appliquer (**R devient une inconnue**),
- enfin, si on se fixe a priori un taux d'absorption pour une efficacité d'épuration donnée, avec surface membranaires donnée, on pourra calculer la **hauteur de colonne nécessaire (A devient une inconnue)**.

Les solutions du système sont proposées selon le type de résolution. La constante $K = \frac{R-1}{AR}$ est introduite afin d'alléger les écritures.

Pour déterminer X^- , X^+ et P :

La résolution du système donne les égalités suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} X^- = \frac{RSK - R + 1 - S}{RS(K-1)} \\ X^+ = \frac{RS \cdot \exp(K) - R + K(1-S)}{R(K-1)} \\ \ln(B) = 1 + \frac{[K-1](1-S)}{R(SK-1) + 1 - S} \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 19})$$

Pour déterminer X⁻, X⁺ et A :

La résolution du système donne les égalités suivantes :

$$\left. \begin{aligned} X^- &= \frac{(1-S)}{RS[\exp(P)-1]} \\ X^+ &= \frac{(1-S)\exp(P)}{R[\exp(P)-1]} \\ A &= \frac{R-1}{R \cdot \ln \left[\frac{\exp(P)[R-1+S]-R}{RS\exp(P)-RS-1+S} \right]} \end{aligned} \right\} \quad (\text{Eq. 20})$$

Dans les deux autres cas :

La résolution analytique est complexe et les solutions proviennent d'une résolution numérique.

1.3. Découplage du procédé

Les points précédents ont montré que les grandeurs couplantes peuvent avoir des influences opposées sur l'efficacité de l'une ou autre opération du procédé. Il peut alors être intéressant de découpler ces grandeurs dans un procédé industriel.

1.3.1. Température

La température peut être découplée par l'utilisation d'échangeurs de chaleur, l'un pour refroidir le fluide avant la colonne, l'autre pour le réchauffer avant le module de pervaporation (figure V-5). De plus, un récupérateur de chaleur pourrait permettre d'optimiser le rendement global.

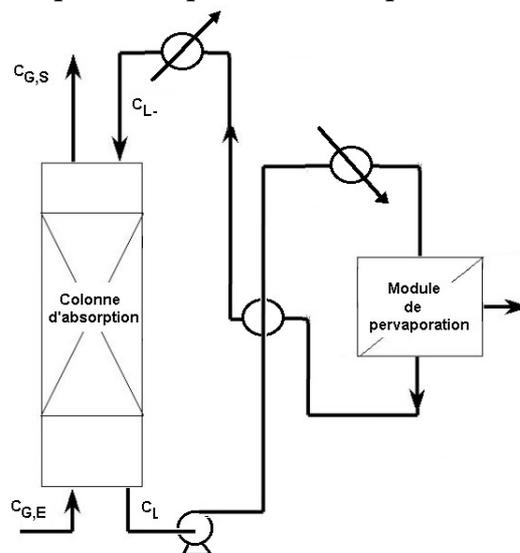


Figure V- 5 : Schéma de principe du procédé ditherme

Si l'on complète la figure V-6, on constate que la taille des équipements serait donc plus réduite pour chaque étape (3a et 3p).

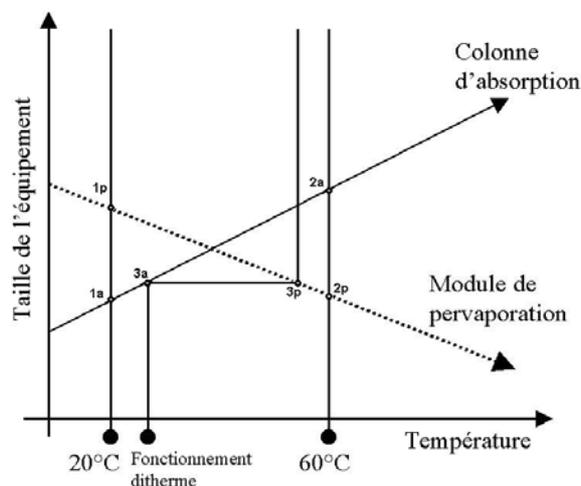


Figure V- 6 : Illustration du fonctionnement ditherme du procédé

Si le gain en termes de taille d'équipement est évident, il faut néanmoins prendre en compte le coût des échangeurs supplémentaires et des frais de fonctionnement supplémentaires de ceux-ci.

1.3.2. Débit de liquide et concentration

Le débit de liquide peut être découplé par l'utilisation de deux pompes supplémentaires et d'un réservoir qui fera office de volume tampon (figure V-8). Ainsi, le débit de liquide dans la colonne pourrait être ajusté selon les conditions hydrodynamiques dans le garnissage alors que le débit de liquide dans le module de pervaporation pourrait rester constant. A noter que la pompe de pied de colonne pourrait être supprimée si les conditions permettent un écoulement gravitaire.

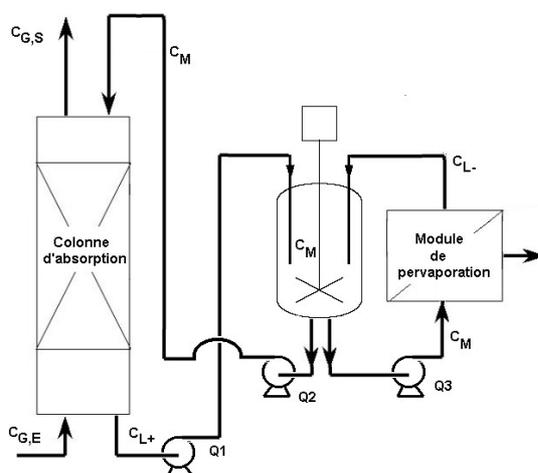


Figure V- 7 : Schéma de principe du procédé avec réservoir tampon

Par ailleurs, l'utilisation du volume tampon permet d'envisager un fonctionnement séquentiel intéressant du procédé hybride. En effet, lors de l'arrêt du rejet des effluents gazeux à traiter, la colonne d'absorption pourra être mise en attente de fonctionnement pendant que le module de pervaporation pourra continuer la régénération, afin de purifier davantage le liquide de lavage ou alors pour le régénérer lors de périodes où le coût de fonctionnement est moindre (la nuit par exemple).

Le découplage direct des concentration intervient lors du découplage des débits de liquide. Cependant, ce découplage ne se fait pas de façon favorable à l'utilisateur.

En effet, il faut considérer que les effets de dilution par le volume tampon sont néfastes au fonctionnement général. Un simple bilan matière montre que la concentration du volume tampon sera inférieure à celle du pied de colonne, et que de même la concentration du volume tampon sera supérieure à celle du liquide fraîchement régénéré par le module de pervaporation :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_1.C_{L+} + Q_3.C_{L-} = Q_3.C_M + Q_2.C_M + \frac{dV.C_M}{dt} \\ Q_1 + Q_3 = Q_2 + Q_3 + \frac{dV}{dt} \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 21})$$

Dans le cas du régime permanent, on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_M = \frac{Q_1}{Q_2 + Q_3} C_{L+} + \frac{Q_3}{Q_2 + Q_3} C_{L-} \\ Q_1 = Q_2 \end{array} \right\} \quad (\text{Eq. 22})$$

$$\text{et ainsi, } C_M = \frac{Q_2}{Q_2 + Q_3} C_{L+} + \frac{Q_3}{Q_2 + Q_3} C_{L-} \quad (\text{Eq. 23})$$

Puisque tous les termes de cette équation sont positifs, $C_{L-} \leq C_M \leq C_{L+}$

Les deux équipements fonctionneront donc dans des conditions moins favorables au transfert de matière.

1.4. Conclusion sur le couplage

Les éléments précédents ont montré que le dimensionnement d'une unité de traitement d'air hybride absorption – pervaporation de taille industrielle nécessite de faire des choix préalables. Le bon sens ne suffit pas pour répondre aux questions soulevées en introduction de ce chapitre. Les équations proposées précédemment ne montrent pas toute la complexité du problème, car dans les paramètres adimensionnels A (absorption) et P

(pervaporation) interviennent les $K_{L,a}$ et $K_{L,M}$ dépendant eux même des débits par le biais de formules complexes.

Pour un problème donné, plusieurs solutions sont possibles, le choix se fera donc en termes de coûts. Une optimisation numérique basée sur les équations de transfert, les bilans de matière et les coûts matériels et d'énergie peut répondre de manière claire à ces questions.

Le travail effectué dans ce mémoire ne permet pas d'envisager une telle optimisation afin d'aboutir à un chiffrage réaliste des coûts d'investissement et de fonctionnement d'une unité répondant à des spécifications données. Les raisons proviennent de l'étape de pervaporation : en effet, si la faisabilité a été démontrée et si les paramètres déterminants ont été mis en évidence, le manque de connaissances selon deux axes reste à combler. Il s'agit :

- de l'étude de l'hydrodynamique amont et de sa modélisation en regard avec le transfert au sein de la couche limite,
- des effets de couplage dans la membrane si le gaz à traiter ne comporte pas que du toluène.

Cependant, des calculs basés sur nos résultats peuvent permettre de se faire une idée sur la réalité d'un procédé hybride de traitement d'air. La partie suivante se propose cet objectif à partir d'un exemple de taille industrielle.

2. Dimensionnement d'une installation industrielle

Le dimensionnement va se baser sur le cas d'une émission continue d'air chargé en toluène. Il pourrait s'agir d'un atelier de vernissage par exemple.

2.1. Exemple choisi

L'effluent d'air à traiter gazeux possède les spécificités suivantes :



Débit volumique : $Q = 10\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Concentration en toluène en entrée : $5 \text{ g} \cdot \text{Nm}^3$

Température ambiante : 25°C

Cahier des charges :

- Le décret régulant les émissions gazeuse fixe la limite de rejet à 110 mg.Nm⁻³ de carbone organique total, soit **120 mg.Nm⁻³ de toluène**.
- L'atelier de vernissage de possédant pas d'utilités de chauffage (vapeur d'eau) l'idée retenue est un **procédé monotherme**. Le vernissage étant continu, une cuve tampon est jugée superflue et le procédé est choisi dans sa version la plus simple.
- Pour l'absorption une **colonne garnie remplie d'anneaux Hiflow** a été décidée. Suite aux résultats publiés de ce travail, il a été décidé d'utiliser **un module de pervaporation plan** équipé de membranes en **PDMS**.
- Le procédé de pervaporation opère à un vide de 1 mbar. Ceci est une hypothèse nettement optimiste, puisque les installations industrielles opèrent à des pression aval de 100 mbar. Néanmoins, cette pression aval de 1 mbar sera gardée afin de pouvoir employer les résultats de cette étude.

2.2. Diamètre de colonne

Les débits et concentration de l'air en sortie et en entrée de colonne sont connus. Par l'utilisation de la loi de Henry, nous pouvons connaître les concentrations en phase liquide en équilibre thermodynamique ($C_{L,E}^*$ et $C_{L,S}^*$) avec la phase gaz :

- $C_{G,S} = 0,12 \text{ g.Nm}^{-3}$ ce qui donne $C_{L,S}^* = 425 \text{ g.m}^{-3}$ (0,50 g.L⁻¹)
- $C_{G,E} = 5 \text{ g.Nm}^{-3}$ ce qui donne $C_{L,E}^* = 17\,710 \text{ g.m}^{-3}$ (17,71 g.L⁻¹)

La quantité horaire de toluène à récupérer est de 48 800 g.h⁻¹.

Afin de déterminer le diamètre de colonne, nous prenons arbitrairement un débit de liquide tel que $R = 5$, ce qui est une valeur médiane. On se plaçant à 60% de l'engorgement, les calculs indiquent qu'un diamètre de colonne de 130 cm est nécessaire. La vitesse de gaz en fût vide sera donc de 2,09 m.s⁻¹, et le débit superficiel de liquide de 3,03.10⁻³ m.s⁻¹. Avec ces valeurs, le K_{La} dans la colonne est de 7,6.10⁻³ s⁻¹.

2.3. Résultats

Les résultats des résolutions numériques vont être présentés selon différents points de vue. Pour chaque résolution, une variable sera mise en lumière et les valeurs des variables X^- et X^+ seront données. Les valeurs réelles des concentrations pourront être déduite à partir des valeurs de $\frac{C_{G,E}}{H_{CC}}$ et $\frac{C_{G,S}}{H_{CC}}$.

2.3.1. Relation entre hauteur de colonne et surface membranaire

La valeur du paramètre S est fixée à $0,0024$ ($C_{G,E} = 5 \text{ g.Nm}^{-3}$ et $C_{G,S} = 0,12 \text{ g.m}^3$). R est choisi comme paramètre, A est la variable tandis X^- , X^+ et P sont les solutions déterminées à l'aide des équations proposées précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure V-8.

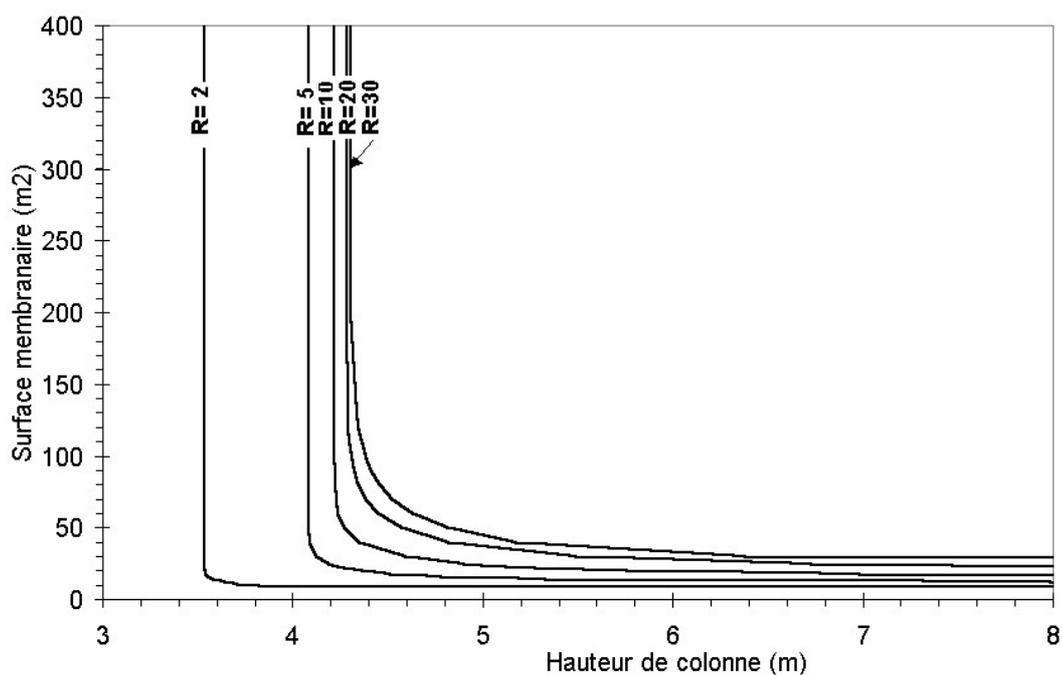


Figure V- 8 : Relation entre hauteur de colonne et surface membranaire

Les lignes continues représentent le lieu des solutions des équations 18a, 18b et 18c en fonction de la hauteur de colonne (terme A) et du débit liquide (pris en compte dans le taux d'absorption R).

De nombreuses informations peuvent être tirées de cette figure :

1. L'augmentation de surface membranaire permet de diminuer la hauteur de colonne (la réciproque est vraie également),

2. pour un débit donné il existe une surface membranaire à partir de laquelle toute augmentation supplémentaire de surface est superflue. Le procédé est limité par l'absorption,
3. pour un débit donné il existe une hauteur de colonne à partir de laquelle toute augmentation supplémentaire de hauteur est superflue. Le procédé est limité par la pervaporation,
4. pour une surface membranaire donnée, la hauteur de colonne nécessaire à l'épuration de l'effluent pollué augmente si le débit de liquide augmente,
5. pour une hauteur de colonne donnée, la surface de membrane nécessaire à la régénération augmente si le débit de liquide augmente.

La remarque 1 s'explique facilement du fait que si la régénération est très efficace (surface étendue de membrane), le liquide est très appauvri et la colonne fonctionnera dans des conditions plus favorables d'où une hauteur moindre. La réciproque s'explique du fait qu'une hauteur de colonne importante conduira à un enrichissement important du liquide et sera alors plus facile à régénérer.

Ces observations peuvent s'expliquer et se compléter par l'examen des valeurs des grandeurs X^+ et X^- (figure V-9)

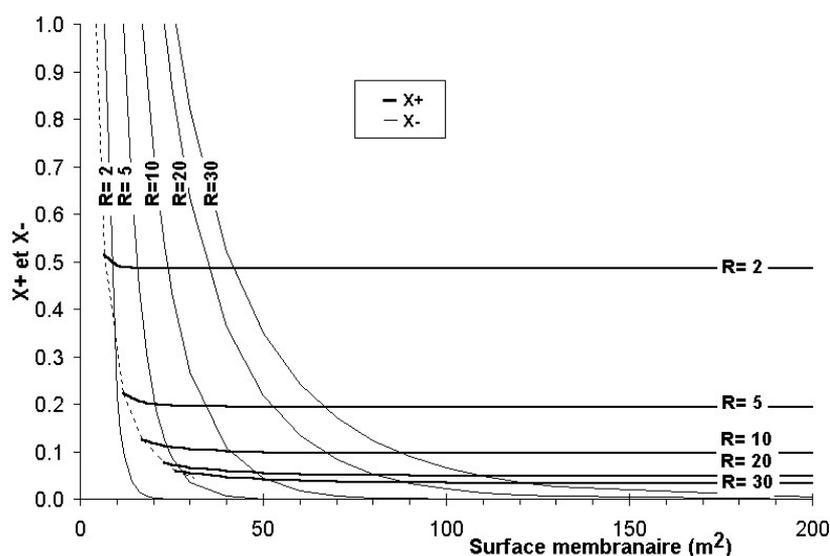


Figure V- 9 : Influence de la surface membranaire sur les paramètres X^- et X^+

Il ressort que l'augmentation du débit de liquide (augmentation du paramètre R) est défavorable au couplage car la concentration en sortie de module augmente (lignes minces) et la concentration en pied de colonne diminue (lignes épaisses).

2.3.2. Influence du débit de liquide sur l'efficacité d'épuration

Selon les calculs précédents, un équipement composé d'une colonne de 5 m et d'un module de pervaporation de 150 m² est retenu. L'influence du débit de liquide sur la grandeur S est montrée sur la figure V-10 :

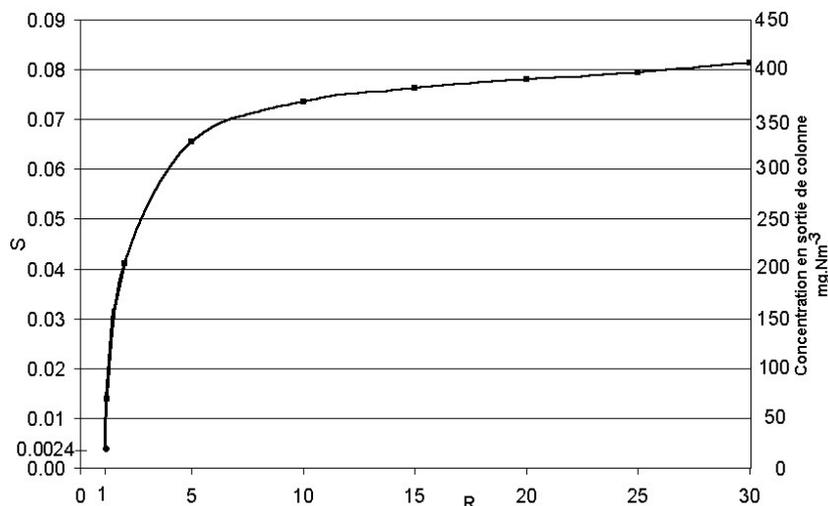


Figure V- 10 : Concentration en sortie de colonne en fonction du taux d'absorption

En rappelant que l'efficacité d'épuration est définie dans ce travail comme le rapport $S = C_{G,S}/C_{G,E}$, cette figure montre que la concentration en sortie de colonne augmente défavorablement lorsque le débit de liquide augmente. Cette information importante est tout à fait contraire aux constats effectués sur une colonne alimentée en liquide pur pour laquelle l'abattement est meilleur lorsque le taux d'absorption augmente. Pour comprendre cet effet contraire, observons les concentrations en phase liquide.

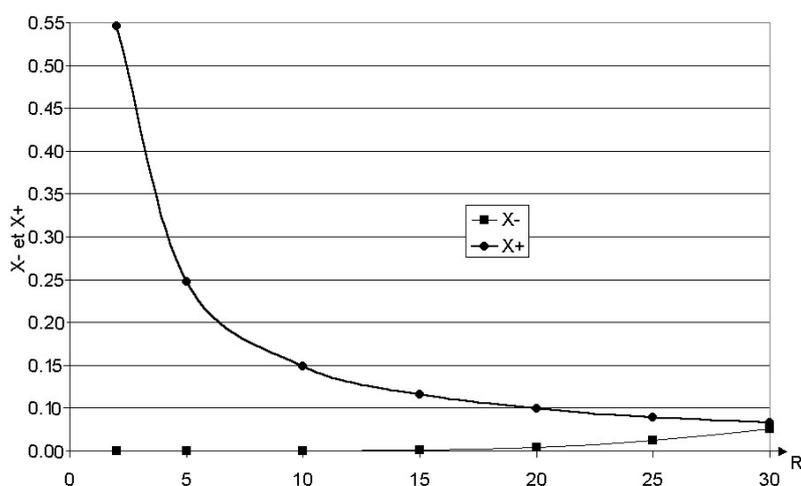


Figure V- 11 : Concentrations dans le liquide en fonction du taux d'absorption

Il apparaît que l'augmentation du débit, par effet de réduction du temps de passage, conduit à une diminution de la concentration en pied de colonne et une augmentation de concentration en sortie de colonne. Le toluène n'a plus le temps de s'absorber ou se désorber davantage. Le comportement limite du système est l'égalité des deux paramètres adimensionnels X^+ et X^- représentatifs des concentrations C_{L+} et C_{L-} .

2.4. Conclusion

Le travail réalisé a permis de mettre en équation le système hybride. Sa résolution a donné les outils nécessaires pour dimensionner les deux procédés impliqués. Certaines hypothèses ont été faites qu'il convient de souligner. En premier lieu, il a été supposé que les extrapolations des équations de transfert de matière dans la colonne et dans le module de pervaporation restent valables à l'échelle industrielle. Ceci est un point particulièrement important, car une configuration de module de pervaporation différente peut complètement biaiser les résultats présentés. Ensuite, il a été supposé que le comportement hydrodynamique dans la colonne (dimensionnée pour un taux de reflux $R = 5$) ne change pas lorsque le taux de reflux varie dans la plage [1-30] alors qu'un engorgement est susceptible de se produire à des valeurs de R si éloignées de la valeur initiale. Enfin, l'hypothèse de vide industriel de 1 mbar n'est pas réaliste, et une valeur de 100 mbar devrait être considérée. Une perte de débit de perméation devrait être attendue.

L'intérêt de cette modélisation était de montrer de faisabilité du procédé hybride. Les tailles raisonnables de colonne et de membrane calculées dans cette partie confirment que le procédé hybride est viable industriellement. Il a été montré qu'une infinité de possibilités est envisageable pour traiter un problème donné. Taille de colonne, surface membranaire : plusieurs compromis sont possibles. Pour décider le compromis le plus intéressant, il faudra procéder à une analyse économique basée sur le coût du mètre carré de membrane dans un module de pervaporation et le coût de la colonne d'absorption. Cela ne sera pas fait dans ce travail du fait du manque d'informations pouvant justifier cela. La suite se propose cependant de positionner le procédé parmi les autres procédés sans cette estimation économique.

3. Positionnement du procédé - comparaisons

3.1. Comparaison avec d'autres procédés de traitement d'air

Les points forts et points faibles du procédés peuvent être mis en évidence. Les points forts se dégagent en fait des limitations des autres procédés de traitement d'air :

- souplesse d'utilisation, possibilité de travail séquentiel ou continu,
- pas de génération de sous produit autre que les pervaporats,
- pas de température élevée, donc les risque d'explosion ou d'incendie sont faibles,
- possibilité de travailler en atmosphère humide,
- éventualité d'une revalorisation des pervaporats.

Cependant, certains points faibles doivent être présentés :

- durée de vie des membranes indéterminée qui peut augmenter le coût de l'installation de façon importante,
- nécessité d'étudier le comportement de la membrane avec chaque nouveau polluant et de prendre en compte les effets de couplage,
- si présence de poussières ou d'éléments solides dans le gaz à traiter, risque d'accumulation dans la boucle de circulation. Ce risque peut néanmoins être évité par dépoussiérage amont.

3.2. Comparaison de la régénération par pervaporation et de la régénération par distillation sous vide

La distillation sous vide est une solution technologique qui peut être envisagée pour la régénération de l'absorbant. Elle est donc directement concurrente du procédé de pervaporation. Si l'on suppose que les phases liquide et gazeuse sont idéales, la connaissances des pressions de vapeur saturante (issue de la banque de données component, chapitre II) permet de tracer les différentes courbes d'équilibre à pression constante.

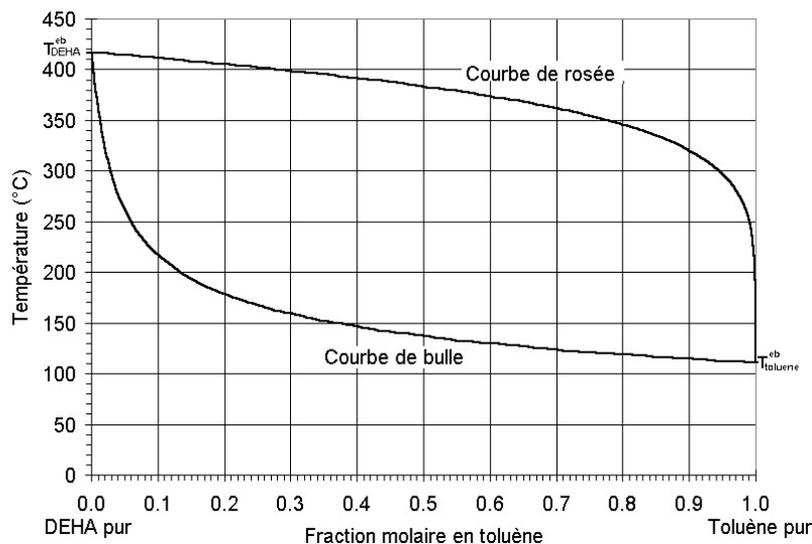


Figure V- 12 : Isobares d'équilibre liquide/vapeur du binaire toluène/DEHA ($P = 1$ atm)

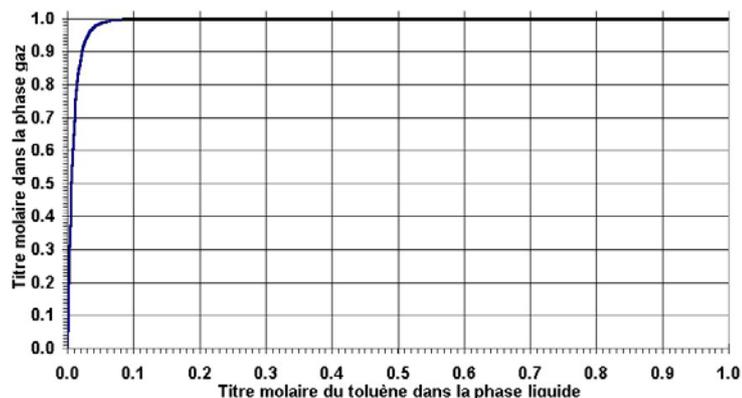


Figure V- 13 : Isobare d'équilibre liquide/vapeur Toluène-DEHA ($P = 1$ atm)

Les expériences d'absorption en colonne garnie ont montré que les concentrations en pied de colonne ne dépassent pas 20 g.L^{-1} , c'est à dire une fraction molaire en toluène de 0,083. Nous nous plaçons donc dans la partie incurvée de la courbe d'équilibre :

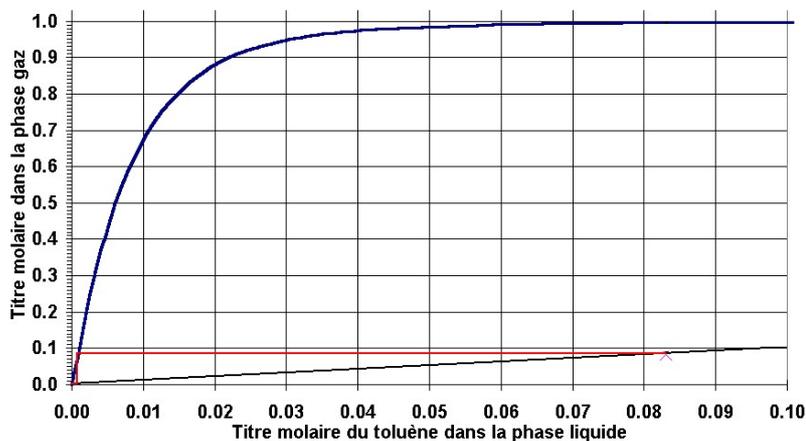


Figure V- 14 : Zone de travail de l'équilibre liquide vapeur du binaire toluène/DEHA ($P = 1$ atm)

Le nombre minimal de plateaux théoriques peut être calculé grâce à la relation de Fenske :

$$N_{\min} = \frac{\ln\left(\frac{x_D}{1-x_D} \frac{x_B}{1-x_B}\right)}{\ln\left(\frac{P_{\text{toluene}}^{\text{sat}}}{P_{\text{DEHA}}^{\text{sat}}}\right)} \quad (\text{Eq. 24})$$

avec x_D : fraction molaire au niveau du distillat
 x_B : fraction molaire au niveau du bouilleur

Si l'on prend un titre molaire en tête de colonne supérieur ou égal à 0,999 et un taux de purification de l'absorbant inférieur ou égal à 0,001 en toluène (0,23 g.L⁻¹), la formule de Fenske donne $N_{\min} = 2,42$.

La régénération du DEHA par distillation est donc tout à fait envisageable, avec la condition essentielle que le DEHA soit stable thermiquement. Des premiers essais à 100°C pendant 30 jours ont montré que l'indice de réfraction et la viscosité du DEHA restent inchangés durant le chauffage. Cependant une étude plus poussée à température plus élevée ou sous pression réduite est indispensable pour pouvoir envisager la distillation.

La comparaison entre la distillation et la pervaporation nécessite un travail d'analyse technico-économique qui ne sera pas réalisé dans ce travail pour des raisons similaires à celles qui ont été évoquées précédemment. Néanmoins, un point essentiel de cette comparaison est le mode de fonctionnement de l'installation : pour des raisons d'inertie thermique la distillation est plus rentable dans un fonctionnement continu alors que la pervaporation est envisageable aussi bien en régime continu qu'en régime séquentiel.

4. Conclusion

Il a été mis en évidence que le couplage des procédés d'absorption et de pervaporation se fait par l'intermédiaire de trois grandeurs communes. L'analyse de ces grandeurs a montré que leur variation peut entraîner des conséquences opposées en termes de performances de chaque étape. L'établissement d'un compromis est donc nécessaire.

La mise en équations du système et l'utilisation des corrélations étudiées dans les chapitres précédents (transfert de matière dans la colonne et dans le module de pervaporation) ont permis de mettre au point un modèle permettant de constater l'influence des différents paramètres sur le système global et de discuter le compromis colonne de lavage importante / surface membranaire étendue. Les résultats en terme de dimensionnement montrent a priori que le couplage est envisageable.

Des recherches supplémentaires seront nécessaires afin de réaliser l'analyse technico-économique du procédé et afin de le positionner parmi les techniques de traitement disponibles. Il s'agit essentiellement de l'étude d'un module de pervaporation de taille industrielle. Un couplage expérimental en laboratoire avec deux installations de taille pilote permettrait de valider des corrélations pour l'extrapolation mais aussi d'apporter un retour d'expérience semi industriel ce qui permettrait de convaincre un industriel de l'intérêt du procédé. La distillation reste également envisageable, des études en ce sens permettraient de valider la possibilité de régénérer l'absorbant usagé par ce procédé. Au final, une estimation économique permettrait de comparer ces deux procédés de séparation et de positionner le procédé hybride parmi les techniques habituelles.

Conclusion générale

Les composés organiques volatils figurent parmi les espèces chimiques impliquées dans les problèmes de pollution atmosphérique. Ils font à l'heure actuelle l'objet d'une réglementation visant à réduire leurs émissions. Cette démarche doit donc s'accompagner de la mise au point de procédés susceptibles de satisfaire aux nouvelles exigences en matière de rejets. C'est dans ce contexte général que s'est inscrit cette étude.

Le but de ce travail de recherche était de mettre au point un procédé de traitement d'air chargé en composés hydrophobes par le couplage de l'absorption et d'une régénération membranaire in-situ. L'approche s'est décomposée en plusieurs étapes. La première a consisté à rechercher un absorbant susceptible de convenir à une application industrielle. La deuxième concernait la caractérisation et la validation de l'absorption hydrophobe à l'aide d'une installation d'échelle pilote. La suivante a été consacrée à l'étude de la séparation toluène-absorbant à l'aide d'une membrane dense. Enfin, le travail s'est achevé par l'étude du couplage de l'étape d'absorption et de la régénération par pervaporation en employant l'absorbant retenu.

Choix d'une solution d'absorption

L'orientation dans le choix de l'absorbant a été guidée par un cahier des charges précis déterminé à partir des contraintes et des objectifs d'une installation de traitement d'air chargé en COV. Un algorithme de choix a permis de dégager 7 molécules répondant à des contraintes de sécurité et de prix essentielles. Un travail expérimental en réacteur semi-continu a permis de caractériser les équilibre liquide-vapeur du toluène (à 25°C) dans les différents absorbants. Les résultats obtenus se sont révélés suivre une loi linéaire de type Henry dans les gammes de concentration étudiées. Les constantes de Henry ont été calculées, de même que les coefficients d'activités. Des mesures de viscosité ont complété ces données pour aboutir au choix final. Le di(2-ethylhexyl)adipate (DEHA) s'est révélé un absorbant très efficace pour le toluène ce qui, avec une viscosité moins élevée et une valeur d'achat peu élevée ont justifié de le retenir dans la poursuite du travail de recherche.

Mise en œuvre du DEHA en colonne d'absorption

Le DEHA a été employé dans une colonne d'absorption d'échelle pilote. Le comportement hydrodynamique a été caractérisé et les résultats ont été confrontés aux corrélations proposées dans la littérature. Les corrélations les plus récentes (Billet, Mackowiac) se sont révélées précises dans la prédiction de la rétention liquide et des pertes de charges (précision des pertes de charge de 15% pour Mackowiac et de 8% pour Billet). Pour sa simplicité d'utilisation, la relation de Billet est préconisée.

Des expériences de transfert de matière en système semi-continu ont permis d'étudier l'efficacité du procédé dans le traitement d'air chargé en toluène (concentrations de 0,5 à 5 g.Nm⁻³). Des efficacités élevées ont été constatées lorsque la colonne est alimentée en liquide pur. Ces efficacités chutent rapidement lorsque l'absorbant s'enrichit en toluène, d'où la nécessité de régénérer l'absorbant. Les expériences ont permis de montrer que la résistance au transfert de matière se situe du côté liquide et ont également permis de calculer les constantes de transfert de matière côté liquide (k_{LA}). Il s'est avéré que les corrélations proposées dans la littérature ne permettent pas de prédire correctement les résultats expérimentaux, probablement du fait de la viscosité du DEHA plus élevée que celle des liquides employés par les auteurs de la permettre le dimensionnement industriel.

Régénération par pervaporation

La séparation organique par pervaporation est un sujet d'actualité qui donne lieu à de nombreux travaux. Les auteurs proposent des membranes sélectives à base de matériaux complexes, mais le choix s'est finalement porté sur le PDMS comme matériau membranaire pour séparer le toluène du DEHA. L'influence des différents paramètres opératoires (température, pression aval, débit) ont été expérimentés et répondent aux modèles de la littérature. Il a été mis en évidence que le phénomène limitant du procédé est la résistance dans la couche limite très supérieure à la résistance au sein du matériau membranaire. L'hydrodynamique dans la partie amont du module est ainsi la clef du procédé de régénération. Cette hydrodynamique de la couche limite et son impact sur le transfert de matière dans la couche limite n'ont pas pu être examinés pour des raisons expérimentales.

Couplage des deux procédés

Le procédé hybride est couplé selon trois grandeurs : débit, température, concentration. La concentration en toluène dans l'absorbant est déterminante sur l'efficacité du procédé dans son ensemble. Cependant, ce n'est pas un paramètre directement ajustable contrairement à la température et au débit. La température a un effet opposé sur l'efficacité des deux étapes du procédé, ce qui conduit à la notion de compromis, ou alors de fonctionnement ditherme (températures de la colonne d'absorption et du module de pervaporation différentes). Du fait d'un temps de séjour plus court, l'augmentation du débit conduit à une diminution l'enrichissement (pour l'absorption) ou de l'appauvrissement (pour la pervaporation) de l'absorbant en toluène.

La mise en équations du système et l'emploi des corrélations déterminées dans les parties précédentes a permis d'apporter des informations importantes. Il s'avère que pour traiter un effluent gazeux donné, de multiples compromis surface membranaire / hauteur de colonne sont capables de répondre au

problème posé. En effet, une augmentation de surface membranaire peut être compensée par une diminution de hauteur de colonne (fonctionnement en concentration globale en toluène faible dans la phase liquide). Réciproquement, une grande hauteur de colonne permet d'envisager une surface membranaire plus réduite (fonctionnement en concentration globale en toluène élevée dans la phase liquide). Des calculs d'investissement initial et de frais de fonctionnement permettraient de choisir le meilleur compromis hauteur de colonne/surface membranaire.

Une autre information importante que nos résultats ont dégagé est l'influence du débit de liquide sur le système hybride. Il a été mis en évidence que l'augmentation de débit de liquide conduit à une diminution de l'efficacité globale du procédé, contrairement à l'idée habituelle que l'augmentation du débit de liquide sur un procédé d'absorption simple conduit à une meilleure efficacité d'abattement. Cela s'explique par le fait que ce sont les concentrations de la phase liquide qui conditionnent l'efficacité globale du procédé. Une vitesse de liquide plus élevée conduit à un enrichissement plus faible (coté absorption) et un appauvrissement plus modéré (coté pervaporation) en termes de concentration du toluène du fait d'un temps de séjour plus court. La conséquence globale de ces effets est une efficacité moindre sur l'épuration de l'effluent gazeux.

Limitations de cette étude

Le champ de recherches de ce travail est vaste et les études ont dû être volontairement restreintes afin de mener la globalité de l'étude à son terme.

Pour la partie absorption, la problématique de l'absorption de COV par un fluide visqueux n'a pas été beaucoup étudiée dans la littérature. Les corrélations existantes ne s'avèrent pas suffisamment précises afin de prédire les constantes de transfert de matière et des travaux supplémentaires seraient utiles en ce sens. De la même manière, l'hydrodynamique de la couche limite en amont de membrane nécessiterait de plus amples investigations afin de préciser le comportement du transport diffusif et de valider des corrélations adaptées.

Ces deux limitations se retrouvent naturellement dans l'extrapolation des résultats obtenus au laboratoire lors du dimensionnement d'une unité industrielle. S'il est toujours délicat d'extrapoler des résultats obtenus à petite échelle dans une optique industrielle, cela est rendu plus délicat encore du fait que l'hydrodynamique d'un module de pervaporation de laboratoire n'a plus aucun rapport avec un équipement industriel. Des études appropriées sont donc indispensables afin de préciser ces éléments.

Le travail s'est conclu par une analyse mathématique du couplage et ne s'est pas attaqué à un chiffrage économique de frais d'investissement et de frais de fonctionnement. Nous avons jugé que les résultats de dimensionnement ne sont pas suffisamment validés pour avancer des chiffres permettant de situer le projet d'un point de vue économique.

Perspectives de cette étude

Ce travail a permis de proposer une nouvelle piste de débouché à la pervaporation et de solution au problème épineux de la régénération des absorbants usagés lors du traitement de COV hydrophobes par lavage. Les résultats obtenus sont encourageants malgré les limites énoncées précédemment. Des travaux supplémentaires permettraient d'apporter des réponses et des précisions utiles pour valider le procédé étudié. Il s'agit notamment des pistes suivantes :

- ouvrir l'horizon des COV à traiter à des molécules hydrophobes autres que le toluène, comme par exemple les dioxines et plus généralement les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques),
- quantifier l'influence de la température sur les coefficients de la loi de Henry des couple COV - DEHA,
- étudier la solubilité de l'eau dans la boucle de circulation et son impact sur l'efficacité globale,
- caractériser le transport des COV autres que le toluène dans la membrane et vérifier si la résistance au transfert se localise alors dans le film ou la membrane,
- effectuer un travail de recherche et de modélisation sur l'hydrodynamique dans les modules de pervaporation, ce qui peut impliquer le design de modules favorisant les turbulences,
- si après l'étude hydrodynamique de la couche limite il s'avère que la résistance au transfert de matière se situe dans la membrane, il serait intéressant de tester une des nombreuses membranes proposées par les auteurs travaillant sur les matériaux membranaires dans l'optique des séparations organiques,

La perspective la plus intéressante et immédiate de ce travail serait de tester d'un point de vue expérimental le couplage d'une colonne d'absorption et d'un module de pervaporation. Cela permettrait de valider ou invalider les résultats obtenus et de favoriser le soutien de recherches ultérieures sur ce sujet de recherche.

Nomenclature

S	section de la colonne (m^2)
S_M	surface membranaire (m^2)
t	temps d'expérience (h)
u	vitesse interstitielle ($m.s^{-1}$)
U	vitesse en fût vide ($m.s^{-1}$)
V_L	volume molaire du liquide à la température T ($cm^3.mol^{-1}$)
V	volume de colonne (m^3)
x	fraction molaire d'une espèce en solution (-)
y	fraction molaire d'une espèce en phase gaz (-)
X	fraction massique d'une espèce en solution (-)
Y	fraction massique d'une espèce en phase gaz (-)
Z	hauteur de lit (m)

Symboles grecs :

α	sélectivité de séparation (-)
β, β_0	sélectivités de séparation (-)
Φ	flux molaire de transfert de soluté ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
δ_G, δ_L	épaisseurs de couche limite(m)
δ_S	paramètre de solubilité du solvant ($cal.cm^{-3}$) ^{1/2}
δ_M	paramètre de solubilité de la membrane ($cal.cm^{-3}$) ^{1/2}
$\delta_{toluène}$	paramètre de solubilité du toluène ($cal.cm^{-3}$) ^{1/2}
φ	flux molaire de matière ($mol.m^{-2}.s^{-1}$)
ε	porosité, fraction de vide (-)
σ_L	tension de surface du liquide ($N.m^{-1}$)
α_i	coefficient de sélectivité (-)
β_i	coefficient d'enrichissement (-)
γ	coefficient d'activité (chap II) (-)
γ	module de polarisation (chap IV) (-)
ρ	masse volumique ($kg.m^{-3}$)
Ψ_0	coefficient de trainée du gaz sur le garnissage (-)
δ_L	épaisseur de couche limite (m)
μ	viscosité dynamique (Pa.s)
Ω	section de passage du liquide dans le module (m^2)

Indices :

E,S	entrée, sortie
G,L	gaz, liquide
i	relatif au constituant i
gaz	relatif à la phase gaz
liq	relatif à la phase liquide
amont	relatif à l'interface amont (coté alimentation)
aval	relatif à l'interface aval (coté perméat)
m	relatif à la membrane

Nombres adimensionnels :

$Re_G = \frac{d_0 \cdot U_G \cdot \rho_G}{\mu_G}$	nombre de Reynolds gaz	$Re_L = \frac{d_0 \cdot U_L \cdot \rho_L}{\mu_L}$	nombre de Reynolds liquide
$Ca = \frac{\mu_L \cdot u_L}{\sigma_L}$	nombre de capillarité	$M = \frac{g \cdot \mu_L^4}{\rho_L \sigma_L^3}$	nombre de Morton
$Fr = \frac{u_G^2}{g \cdot d_0}$	nombre de Froude	$Pe = \frac{J' \cdot \delta_{liq}}{\rho_i \cdot D_{i,liq}}$	nombre de Péclet
$Re = \frac{\rho \cdot u_L \cdot d_h}{\mu}$	nombre de Reynolds	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_L}$	nombre de Schmidt
$Sh = \frac{d_h}{\delta}$	nombre de Sherwood		

Grandeurs adimensionnelles définies dans ce travail :

$X_+ = \frac{H \cdot C_{L+}}{C_{G,E}}$	grandeur adimensionnelle représentative de la concentration en pied de colonne et en entrée de module de pervaporation
$X_- = \frac{H \cdot C_{L-}}{C_{G,S}}$	grandeur adimensionnelle représentative de la concentration en tête de colonne et en sortie de module de pervaporation
$S = \frac{C_{G,S}}{C_{G,E}}$	grandeur adimensionnelle représentative de l'objectif d'épuration
$R = \frac{H \cdot Q_L}{Q_G}$	taux d'absorption
$A = \frac{H \cdot Q_G}{K_L a \cdot V}$	grandeur adimensionnelle représentative de l'étape d'absorption
$P = \frac{K_L^M \cdot S}{Q_L}$	grandeur adimensionnelle représentative de l'étape de pervaporation

Liste des tableaux et figures

Figure V-1	Schéma de procédé du couplage direct	180
Figure V-2	Evolution de la concentration dans la boucle du procédé	181
Figure V-3	Influence de la température sur le couplage de la colonne d'absorption et du module de pervaporation	183
Figure V-4	Influence du débit liquide sur le couplage de la colonne d'absorption et du module de pervaporation	184
Figure V-5	Schéma de principe du procédé ditherme	189
Figure V-6	Illustration du fonctionnement ditherme du procédé	190
Figure V-7	Schéma de principe du procédé avec réservoir tampon	190
Figure V-8	Relation entre hauteur de colonne et surface membranaire	194
Figure V-9	Influence de la surface membranaire sur les paramètres X^- et X^+	195
Figure V-10	Concentration en sortie de colonne en fonction du taux d'absorption	196
Figure V-11	Concentration dans le liquide en fonction du taux d'absorption	196
Figure V-12	Isobares d'équilibre liquide/vapeur du binaire toluène/DEHA	199
Figure V-13	Isobares d'équilibre liquide/vapeur du binaire toluène/DEHA	199
Figure V-14	Zone de travail de l'équilibre liquide-vapeur du binaire toluène/DEHA	199

Annexes

