



HAL
open science

Étude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse

Etienne Berger

► **To cite this version:**

Etienne Berger. Étude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse. Génie chimique. Université de Lorraine, 2016. Français. NNT : 2016LORR0183 . tel-01526692

HAL Id: tel-01526692

<https://theses.hal.science/tel-01526692v1>

Submitted on 23 May 2017

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



THESE

Etude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse

Présentée et soutenue publiquement le 13 octobre 2016 pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité Génie des Procédés et des Produits

Par Etienne BERGER

Devant un jury composé de

M. Stéphane MARAIS, professeur Laboratoire PBS-Université de Rouen (rapporteur)

M. Jean-Henry FERRASSE, maître de conférences HDR Laboratoire M2P2-Aix-Marseille Université (rapporteur)

M. Patrick FIEVET, professeur Institut UTINAM-Université de Franche-Comté (examineur)

M. Olivier AUTHIER, ingénieur R&D chez EDF, Chatou (examineur)

M. Denis ROIZARD, directeur de recherche LRGP, Nancy (directeur de thèse)

M. Guillain MAUVIEL, maître de conférences LRGP-ENSIC, Nancy (co-directeur de thèse)

M. Anthony DUFOUR, chargé de recherches LRGP, Nancy (invité)

Table des matières

Remerciements	7
Introduction.....	8
Valorisation énergétique de la biomasse.....	8
Méthodes séparatives par membrane polymère dense	10
Spécificités de ce travail de thèse	12
I. La gazéification	14
I.1. Principe, intérêts, aspects technologiques.....	14
I.2. La problématique des goudrons, état de l'art des méthodes d'épuration	17
I.2.1. Classification des goudrons, voies de production et problèmes liés	17
I.2.2. Etat de l'art des méthodes d'épuration du syngaz.....	20
I.2.3. Cas d'étude retenus pour l'intégration d'un séparateur membranaire.....	25
I.2.4. Spécificité de l'épuration du syngaz du point de vue de la perméation membranaire	30
II. Etude des phénomènes de sorption d'hydrocarbures purs.....	43
II.1. Introduction.....	43
II.2. Matériels et méthodes	45
II.2.1. Sorption d'hydrocarbures liquides	45
II.2.2. Sorption de vapeurs pures d'hydrocarbures.....	47
II.2.3. Préparation des échantillons de PDMS.....	51
II.3. Résultats bruts des expériences de sorption d'hydrocarbures dans le PDMS.....	51
II.3.1. Sorption de toluène pur à 45°C et 90°C	51
II.3.2. Sorption de naphthalène pur à 120 et 90°C.....	54
II.3.3. Sorption de phénanthrène pur dans le PDMS à 90°C	55
II.4. Exploitation et interprétation des résultats de sorption d'hydrocarbures purs.....	55
II.4.1. Modèle de Flory-Huggins	55
II.4.2. Le modèle ENSIC.....	59
II.4.3. Evolution de la solubilité avec l'activité	61
III. Etude des phénomènes de sorption de mélanges d'hydrocarbures	64
III.1. Introduction.....	64
III.2. Matériels et méthodes	65
III.3. Résultats bruts.....	66
III.4. Interprétation des résultats	68
III.4.1. Considérations générales	68
III.4.2. Extension du modèle ENSIC au cas des mélanges.....	69
III.4.3. Considérations spécifiques au cas de l'épuration du syngaz	71

III.4.4. Limite du champ d'application de l'hypothèse de non-couplage	73
III.5. Production scientifique	75
IV. Etude des phénomènes de perméation des hydrocarbures purs	76
IV.1. Introduction	76
IV.2. Matériels et méthodes.....	80
IV.2.1. Spécifications et principes généraux de conception.....	80
IV.2.2. Dispositif réalisé	81
IV.3. Résultats bruts	83
IV.3.1. Perméation de vapeur d'eau.....	83
IV.3.2. Perméation de toluène	84
IV.3.3. Perméation de naphthalène	88
IV.4. Pistes d'amélioration du dispositif expérimental	89
IV.5. Obtention des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène par extrapolation de données de la littérature.....	90
V. Simulation de l'épuration du syngaz par perméation de vapeurs	92
V.1. Introduction	92
V.2. Valeurs de perméabilité retenues.....	93
V.3. Résultats de simulation	95
V.4. Enseignements des simulations concernant la capacité des membranes PDMS à atteindre les spécifications.....	101
V.5. Etude de détail du cas où la spécification « moteurs » est atteinte grâce à un vide de 30 mbar au perméat	102
V.6 Effets de la polarisation de concentration dans le cadre de l'épuration du syngaz par perméation dans une membrane en PDMS.....	106
V.6.1. Généralités sur le phénomène de polarisation de concentration	106
V.6.2. Considérations préliminaires	108
V.6.3. Calcul des perméances effectives	110
V.6.4. Conséquences sur les résultats et les conclusions.....	112
Conclusion générale	115
Epuration du gaz de synthèse : premières conclusions, limite de l'étude, perspectives.....	115
Bénéfices annexes en matière de perméation de vapeurs	118
Nomenclature.....	121
Références bibliographiques	123
Annexe A : article sur la sorption de toluène et de naphthalène purs et en mélange dans le PDMS ..	129
Annexe B : description de la membrane PERVAP™ 4060	142

Table des illustrations

Figure 1 : schéma illustrant le principe de la séparation par perméation membranaire ; la membrane représentée est plus perméable au composé rouge qu'au composé bleu ; la pression totale au rétentat est supérieure à la pression totale au perméat	11
Figure 2 : schéma simplifié du procédé OLGA [27]	24
Figure 3 : schéma de lit fluidisé double ; inspiré de [21].....	26
Figure 4 : schéma simplifié des cas d'étude	29
Figure 5 : surfaces de membranes requises dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	36
Figure 6 : proportion de la puissance calorifique du syngaz renvoyée vers le gazéifieur dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	37
Figure 7 : consommation électrique de la pompe à vide dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	38
Figure 8 : surfaces de membranes requises dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	39
Figure 9 : proportion de la puissance calorifique du syngaz renvoyée vers le gazéifieur dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	40
Figure 10 : consommation électrique de la pompe à vide dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	41
Figure 11 : montage de désorption à l'arrêt. Le PDMS est placé dans le tube oblique à gauche ; les espèces désorbées sont collectées dans le tube vertical au centre.	45
Figure 12 : montage de désorption représenté en fonctionnement	46
Figure 13 : schéma de l'installation de sorption de vapeurs pures d'hydrocarbures	49
Figure 14 : sorption de toluène dans le PDMS à 45°C ; comparaison de résultats expérimentaux (points) et de données de la littérature (ligne continue)	52
Figure 15 : sorption de toluène dans le PDMS à 90°C ; résultats en vapeur pure et en liquide pur et régression par le modèle ENSIC	53
Figure 16 : sorption de naphthalène dans le PDMS à 120 et 90°C ; résultats en vapeur pure et en liquide pur et régressions par le modèle ENSIC	54
Figure 17 : paramètre de Flory Huggins pour la sorption du toluène dans le PDMS à 45 et 90°C	57
Figure 18 : paramètre de Flory Huggins pour la sorption du naphthalène dans le PDMS à 90 et 120°C	57
Figure 19 : schéma descriptif du modèle ENSIC [64]	59
Figure 20 : solubilités du toluène et du naphthalène purs dans le PDMS à 90°C	62
Figure 21 : prise en masse du PDMS après immersion dans un mélange liquide toluène/naphthalène à 90°C ; résultats expérimentaux et prédictions réalisées sur la base des mesures en corps pur.	67

Figure 22 : fractions volumiques du PDMS, du toluène et du naphthalène lors de la sorption de mélanges toluène/naphthalène liquides à 90°C ; résultats expérimentaux et prédictions par le modèle ENSIC. Les volumes molaires utilisés sont ceux du Tableau 4.....	68
Figure 23 : sorption de mélanges liquides toluène/naphthalène dans le PDMS à 90°C ; résultats expérimentaux et régression par le modèle ENSIC étendu	70
Figure 24 : sorption de mélanges liquides toluène/naphthalène dans le PDMS à 90°C ; résultats expérimentaux et prédiction par le modèle ENSIC étendu. Les volumes molaires utilisés sont ceux du Tableau 4.	71
Figure 25 : schéma du dispositif d'étude des phénomènes de perméation de vapeurs	81
Figure 26 : Perméabilité du PDMS au toluène mesurée à 90°C en fonction de l'activité du toluène côté rétentat	87
Figure 27 : Diffusivité du toluène dans le PDMS mesurée à 90°C en fonction de l'activité du toluène côté rétentat	87
Figure 28 : logarithme des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène en fonction du logarithme de la diffusivité du toluène pour différents polymères. Données issues de Dole et al. [96]. Les courbes de tendance dont sont issues les 6 couples de points ci-dessus correspondent approximativement aux propriétés des polymères sont les suivants. 1 : PET en conditions sèches. 2 : PET au contact de l'éthanol. 3 : PA à 60% d'humidité relative. 4 : PP à 40°C. 5 : LDPE. 6 : PP à 70°C.....	90
Figure 29 : surface de membrane requise pour atteindre la spécification « moteurs » en fonction du niveau de vide au perméat, de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	95
Figure 30 : puissance consommée par la pompe à vide pour atteindre la spécification « moteurs » en fonction du niveau de vide au perméat, de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	97
Figure 31 : proportion de la puissance calorifique du syngaz passant au perméat en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	98
Figure 32 : surface de membrane requise en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	99
Figure 33 : puissance consommée par la pompe à vide en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	99
Figure 34 : production nette de pouvoir calorifique (calculée en déduisant la consommation de la pompe à vide multipliée par 2,5 de la puissance calorifique du syngaz pré-épuré par la membrane) en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.....	100
Figure 35 : taux de prélèvement de chaque espèce pour une membrane PDMS en fonction des perméabilités de la membrane aux goudrons (voir Tableau 16) et de la teneur en goudrons dans le syngaz brut. La membrane permet d'atteindre la spécification « moteurs » grâce à un vide de 30 mbar au perméat. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	102

Figure 36 : Composition hors goudrons au perméat d'une membrane atteignant la spécification « moteurs » grâce à un vide de 30 mbar au perméat ; en fonction des perméabilités de la membrane aux goudrons (voir Tableau 16) et de la teneur en goudrons dans le syngaz brut. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	103
Figure 37 : surface de membrane requise pour atteindre la spécification « moteurs » en créant un vide de 30 mbar au perméat en fonction des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16), des teneurs en goudrons dans le syngaz brut et du schéma d'écoulement dans les modules membranaires. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	105
Figure 38 : puissance consommée par la pompe à vide pour atteindre la spécification « moteurs » en créant un vide de 30 mbar au perméat en fonction des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16), des teneurs en goudrons dans le syngaz brut et du schéma d'écoulement dans les modules membranaires. Le débit entrant est de 10 000 Nm ³ _{sec} /h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.	105
Figure 39 : représentation des résistances au transfert d'une molécule dans le cas classique. Les résistances sont figurées par la largeur des rectangles. La résistance de la couche active est largement prédominante. La concentration de l'espèce perméante est figurée par la ligne rouge ; elle est homogène dans les deux phases gazeuses et ne varie que dans la couche active. Les sauts de concentration observables sur les deux faces de la membrane proviennent des phénomènes de sorption.	107
Figure 40 : représentation des résistances au transfert d'une molécule dans le cas d'une forte perméance de la couche active. Les résistances sont figurées par la largeur des rectangles. Aucune résistance ne prédomine par rapport aux deux autres. La concentration de l'espèce perméante est figurée par la ligne rouge ; les résistances dans les phases gaz diminuent la différence effective de concentration entre les deux faces de la couche active.	108

Remerciements

Pour commencer, je tiens à adresser mes remerciements aux personnels techniques et tout particulièrement à Hervé Simonaire mais également à Christian, Alain, Laurent, Yann, Charly, Franck et Pascal de l'atelier de mécanique, à David, Franck et Hakim du service électronique. Merci à eux pour leur aide très précieuse et pour la sympathie qu'ils m'ont témoigné tout au long de ma thèse. Merci également à Michel, Georges, François, Emilien, Steve, Gérard, Bruno, Fabrice et Richard pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Je tiens aussi à remercier les personnes du SAFIC au premier rang desquelles Véro mais également Anne-Gaëlle, Marie, Laurence, les Christine, Sylvie, Muriel, Natali, Nathalie et Malikh.

Merci bien sûr à Denis Roizard, Guillain Mauviel, Anthony Dufour et Eric Favre pour leur encadrement et pour ce qu'ils m'ont appris.

Un grand merci à mes collègues enseignants, au premier rang desquels Romain, Jean-Marc et François mais aussi Boris, Jean-François, Dimitrios, Valérie, Lucie, Rainier, Cécile, Alexandra. Les temps passés à leurs côtés comptent parmi mes meilleurs souvenirs de ces trois ans.

Et enfin, merci à mes jeunes collègues aux multiples statuts. Je remercie tout particulièrement François, Myriam, Camel, Clément, Elise, Airy, Laetitia, Yohann, Selven, Guillemette, Simon, Alice, Xavier, Hélène et Kevin. Mais aussi Riyad, Sabrina, Amy, Carole, Alvaro, David, David, Edouard, Marc, Riccardo, Anne, Nicolas, Tsilla, Julien, Yann, Jérémy, Jérémie, François, Billy, Chloé, Matthieu, Jean-Patrick, Wilmar, Daniela, Nicolas ainsi que Benjamin et Emile.

Introduction

Valorisation énergétique de la biomasse

L'augmentation des émissions de gaz à effet de serre nécessite d'envisager de nouvelles sources d'énergie, notamment la biomasse et plus particulièrement le bois [1]. Contrairement aux énergies fossiles, la biomasse est une source d'énergie a priori renouvelable. Elle possède un autre avantage : elle capte durant sa croissance une quantité de CO₂ équivalente à celle qui sera émise lors de son utilisation. Il faut toutefois prélever moins de bois que les forêts n'en produisent pour éviter une déforestation [1].

La biomasse peut être utilisée de plusieurs façons. La méthode la plus ancienne est la combustion pour le chauffage. D'autres méthodes plus récentes permettent une génération simultanée de chaleur et d'électricité à partir de la biomasse.

On peut brûler la biomasse et utiliser une partie de la chaleur pour évaporer de l'eau sous pression. La vapeur est ensuite détendue dans une turbine afin de produire de l'électricité. Sur ce point, le principe de fonctionnement est analogue à celui d'une centrale électrique à flamme (cycle combiné gaz, fioul ou charbon) classique. La chaleur qui n'est pas transformée en électricité peut être envoyée, aux pertes près, vers un réseau de chauffage urbain ou industriel. Le terme « cogénération » correspond à la production de ces deux formes d'énergie. Signalons que la cogénération peut également être réalisée avec un combustible fossile ce qui offre une certaine souplesse d'utilisation. A titre d'exemple, une unité de combustion-cogénération utilisant de la biomasse comme combustible a été mise en service à la centrale de Metz-Chambière en 2013. La puissance électrique produite est de 9,5 MW pour une puissance calorifique inférieure de biomasse entrante d'environ 45 MW. Le rendement électrique est de 21%. Le rendement cumulé {électricité + chaleur} est quant à lui de 80% [2].

Une autre voie de valorisation est la gazéification. On procède dans ce cas à une oxydation partielle de la biomasse à haute température (800 à 1000°C, en général) afin de générer un gaz de synthèse. Ce gaz est constitué principalement de H₂, CO, CO₂, CH₄, H₂O. Il peut ensuite être converti en combustibles de synthèse ou brûlé pour produire de l'électricité et de la chaleur. La combustion s'effectue alors dans une chaudière, dans un moteur ou dans une turbine [3]. Cette seconde voie de valorisation, bien qu'elle soit étudiée depuis plusieurs décennies est moins mature que la combustion. Pour l'heure, plusieurs technologies sont proposées pour la génération du gaz de synthèse (voir chapitre 1) mais plusieurs verrous technologiques tels que la production d'impuretés

(voir ci-dessous) sont encore présents et aucune des solutions proposées jusqu'ici n'est totalement satisfaisante sur le plan technico-économique. Sur les unités existantes, on relève des rendements électriques de 20 à 30% et des rendements cumulés {électricité + chaleur} de 65 à 85% d'après l'étude de Salomón *et al.* (2011) [4] portant sur les installations de Suède et de Finlande. La plupart de ces installations emploient un moteur pour la combustion du syngaz. A puissance égale et jusqu'à 10 MWe environ, le rendement électrique de la technologie gazéification + moteur serait un peu meilleur que celui de la combustion.

D'autres voies de valorisation thermo-chimiques existent et notamment la pyrolyse. Il s'agit d'une décomposition thermique en l'absence d'oxydant à des températures de 450 à 650°C. Cela permet de générer principalement du charbon et des huiles [5] ainsi qu'un peu de gaz. Ces huiles peuvent être utilisées comme combustibles liquides.

Ce travail de thèse portera spécifiquement sur la gazéification. La gazéification est un ensemble complexe de processus qui s'appliquent à une charge entrante elle-même complexe. Le bois est constitué de polymères (cellulose, lignine, hémicellulose) impliquant les éléments C, H et O mais également d'eau et d'éléments minéraux (N, K, Na, etc.). La gazéification produit donc un éventail large de produits. Parmi ces produits, certains ont un intérêt énergétique et chimique, notamment les gaz et tout particulièrement H₂ et CO. D'autres produits en revanche doivent être éliminés, notamment les impuretés minérales et des hydrocarbures aromatiques ou poly-aromatiques lourds appelés goudrons car ils compliquent ou limitent l'utilisation des gaz produits.

Diverses problématiques liées à la gazéification ont déjà été étudiées dans le cadre de travaux réalisés en partie ou en totalité au LRGP. J. François a réalisé, dans le cadre de sa thèse soutenue en 2014 [3], une étude d'ensemble de deux filières de cogénération (combustion vs. gazéification) à partir de biomasse forestière. Le périmètre de cette étude inclut les aspects de gestion forestière, les opérations de génie des procédés à proprement parler et les problématiques liées à la distribution de l'énergie. S. Baumlin (2006) [6] a quant à lui étudié la cinétique des réactions impliquant les vapeurs produites par pyrolyse et gazéification avec, en ligne de mire, l'élimination des goudrons. O. Authier (2010) a étudié la cinétique des phénomènes impliqués dans la gazéification en lit fluidisé double [7]. L. Abdelouahed *et al.* (2012) [8] ont quant à eux réalisé un travail de modélisation d'une unité de gazéification en lit-fluidisé double. Les travaux menés au LRGP abordent donc la filière de valorisation de la biomasse par gazéification dans sa globalité.

La séparation des gaz et des goudrons constitue la problématique de départ de ce travail de thèse. Un certain nombre de méthodes ont déjà été proposées dans la littérature pour épurer le gaz (condensation, adsorption, craquage thermique ou catalytique). Certaines ont fait l'objet de travaux

de recherche au LRGP. En particulier, les travaux de Masurel *et al.* (2015) [9] traitent de l'épuration du gaz de synthèse par absorption dans des solvants organiques. L'apport majeur de cette étude est une comparaison entre différentes familles de solvants. Il ressort de cette étude que l'oléate de méthyle serait un bon solvant à la fois en termes de solubilité des goudrons et de volatilité.

Cependant, l'utilisation d'un séparateur basé sur la perméation gazeuse pour la problématique de l'épuration du syngaz n'avait jamais fait l'objet d'études au laboratoire. A notre connaissance, aucune autre unité de recherche, ni en France, ni à l'étranger, n'a réalisé d'étude de ce type.

Méthodes séparatives par membrane polymère dense

Plusieurs techniques séparatives (pervaporation, perméation gazeuse, et plus récemment contacteur membranaire) sont basées sur les membranes dites denses par opposition aux membranes poreuses. Ces techniques de séparation ont pris leur essor au cours des années 1980 [10]. En pratique les membranes utilisées sont composées d'une fine couche dense, d'épaisseur comprise entre 0,1 et quelques microns, couche à l'origine de la sélectivité ; cette couche dense est supportée par une couche poreuse dont le rôle est purement mécanique. Si les deux couches sont constituées du même polymère, on parle de membrane asymétrique. Dans le cas contraire, on parle de membrane composite.

La plupart de ces techniques ont déjà fait l'objet de travaux au LRGP. Les contacteurs membranaires ont été étudiés notamment par C. Makhloufi (2013) [11] et P. T. Nguyen (2011) [12] dans le cadre de thèses portant sur la capture du CO₂ en post combustion. La thèse de C. Servel (2014) [13] portait sur la pervaporation. La perméation gazeuse a été étudiée lors de la thèse de G. Mauviel (2003) dans le cadre de séparations hydrogène/propane et hydrogène/butane [14]. Certains aspects de ce travail antérieur seront repris et rediscutés dans le cadre du présent travail. Nous nous intéresserons ici uniquement à la perméation gazeuse. Le principe général de cette méthode est de séparer un mélange de gaz en faisant traverser la membrane à une partie de ces gaz. Cette traversée s'effectue pour chaque gaz grâce à sa différence de pression partielle entre les deux côtés de la membrane. La faculté d'un matériau polymère à être traversé par un gaz donné est qualifiée de perméabilité. Si l'on envoie un flux composé de deux espèces que nous nommerons A et B vers une membrane qui est plus perméable à A qu'à B, alors le flux traversant la membrane (appelé perméat) se trouvera enrichi en A et le flux ne traversant pas la membrane (appelé rétentat) sera enrichi en B (voir Figure 1). Pour un matériau donné, le rapport entre la perméabilité à A et la perméabilité à B est appelé sélectivité.

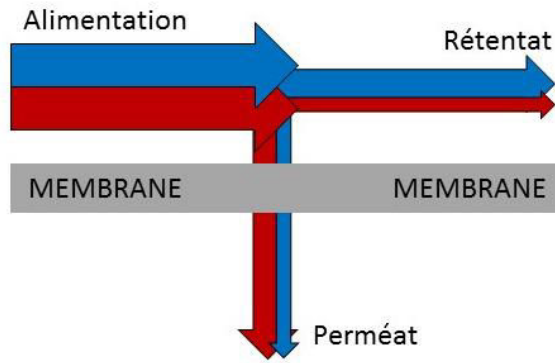


Figure 1 : schéma illustrant le principe de la séparation par perméation membranaire ; la membrane représentée est plus perméable au composé rouge qu'au composé bleu ; la pression totale au rétentat est supérieure à la pression totale au perméat

La perméabilité (souvent notée \mathcal{P}) d'un matériau à un gaz est généralement exprimée en Barrer.

$$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1} = 3,347 \times 10^{-16} \text{ mol}.\text{m}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$$

Il faut prendre garde à ne pas confondre la perméabilité d'un matériau avec la perméance d'une membrane constituée de ce matériau. La perméabilité telle que définie par Baker *et al.* (2010) [15] est le coefficient de perméation calculé sur la base du flux de matière traversant la membrane, normé en épaisseur et en force motrice (voir équation 1).

$$\mathcal{P}_i = \frac{F_i^{\text{perméat}}}{S} \frac{e}{p_i^{\text{rétentat}} - p_i^{\text{perméat}}} \quad 1$$

Où $F_i^{\text{perméat}}$ est le débit molaire d'espèce i traversant la membrane de surface S , d'épaisseur de couche dense (dite aussi couche active) e . $p_i^{\text{perméat}}$ (respectivement $p_i^{\text{rétentat}}$) est la pression partielle de l'espèce i au perméat (respectivement rétentat) de la membrane.

La perméance correspond à la perméation effective d'une membrane d'épaisseur inconnue (voir équation 2), ce qui est le cas le plus fréquent pour des membranes industrielles.

$$P_{e i} = \frac{\text{Permeabilité}_i}{e} = \frac{F_i^{\text{perméat}}}{S(p_i^{\text{rétentat}} - p_i^{\text{perméat}})} \quad 2$$

La perméance s'exprime souvent en GPU (pour *Gas Permeation Unit*).

$$1 \text{ GPU} = 10^{-6} \text{ cm}^3(\text{STP}).\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{cmHg}^{-1} = 3,348 \times 10^{-10} \text{ mol}.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$$

Pour mémoire, rappelons que 1 GPU correspond à la perméance d'une membrane qui aurait une perméabilité de 1 Barrer et une épaisseur de couche active de 1 micron.

La notion de perméabilité rend en réalité compte d'un processus en trois étapes. Pour traverser une membrane, une molécule de gaz commence par se sorber sur la face amont de la membrane puis diffuse à travers le polymère et finalement se désorbe au niveau de la face aval. Les étapes de sorption et de désorption sont régies par des équilibres thermodynamiques qui définissent la solubilité (souvent notée S) du gaz dans le polymère. L'étape de diffusion est régie par la diffusivité (souvent noté D) qui est liée aux phénomènes de transfert de matière. La perméabilité est le produit de la solubilité par la diffusivité.

Dans le cas où le matériau polymère est un élastomère et que les espèces mises en jeu sont des gaz permanents, les solubilités et les diffusivités sont indépendantes des pressions partielles des gaz. Les perméabilités sont donc elles aussi indépendantes des pressions partielles. Dans le cas de vapeurs condensables traversant un élastomère, S et D peuvent être variables. Les perméabilités dépendent donc des pressions partielles [10]. La perméabilité de la membrane à une vapeur peut même être affectée par la pression partielle d'une autre vapeur [14]. Dans un tel cas, il est souvent judicieux de découpler l'étude des phénomènes de sorption et l'étude des phénomènes de diffusion afin de réduire dans un premier temps la complexité du problème. Cette approche est celle utilisée durant cette thèse (voir chapitres ultérieurs).

Le cas des matériaux vitreux est plus complexe. Les perméabilités aux gaz permanents dépendent des pressions partielles et les vapeurs peuvent modifier les propriétés des membranes au cours du temps. Ce sont les phénomènes de plastification [10] et de relaxation.

Spécificités de ce travail de thèse

Ce travail de thèse concerne une problématique de séparation de type gaz permanent/vapeur condensable grâce à une membrane élastomère. Ce type de séparation a déjà été exploré par un certain nombre d'autres auteurs, parmi lesquels on peut citer notamment Singh *et al.* (1998) [16], ainsi que Degève *et al.* (2001) [17]. Ces séparations sont également réalisées à l'échelle industrielle par plusieurs entreprises et notamment MTR. Cependant la problématique mise en jeu ici est originale pour plusieurs raisons :

- Les gaz et vapeurs mis en jeu sont multiples, ce qui est plus complexe que les situations n'impliquant qu'un gaz et une vapeur. L'éventualité d'un couplage entre vapeurs doit être prise en compte et ne peut pas être négligée a priori.
- Certaines vapeurs présentes dans le flux à traiter (naphtalène, phénanthrène) sont beaucoup plus lourdes que celles habituellement traitées par des membranes. Il y a donc un déficit

d'informations au sujet de ces vapeurs. L'obtention de ces informations est l'un des principaux enjeux de cette thèse et sans doute l'un de ses aspects les plus difficiles.

- Des contraintes opératoires imposent d'employer les membranes à des températures inhabituellement élevées

- L'emploi de membranes dans les procédés de gazéification est pour l'heure anecdotique et se limite à l'ajustement du ratio H_2/CO , au retrait d'impuretés soufrées [18] et aux piles à combustible.

- Les teneurs en goudrons dans le gaz de synthèse brut peuvent être faibles et on cherche à obtenir une épuration poussée. Là encore, c'est une situation atypique puisque les membranes sont plutôt utilisées pour des séparations grossières. Les fractions molaires mises en jeu sont habituellement de l'ordre du pourcent ou de la dizaine de pourcent [10]. Dans le cas présent, les fractions molaires peuvent être de l'ordre de la dizaine de ppm.

Le but final de cette thèse est de réaliser une série de simulations permettant de juger de l'intérêt éventuel de la perméation gazeuse pour épurer le gaz de synthèse. Compte-tenu du manque de données dans la littérature, un travail expérimental préliminaire conséquent sera nécessaire pour comprendre en premier lieu les équilibres de sorption et en second lieu les phénomènes de diffusion.

I. La gazéification

I.1. Principe, intérêts, aspects technologiques

Le principe général de la gazéification est de transformer une charge solide (ou liquide) organique en gaz de synthèse (souvent appelé syngaz) en l'oxydant partiellement à haute température [19].

La charge peut être un charbon minéral, un résidu de pétrole, des déchets organiques (plastiques), mais nous nous intéresserons ici à la gazéification de la biomasse ligno-cellulosique (typiquement, du bois sous forme de plaquettes) [20]. La gestion des forêts ainsi que les filières de production du bois soulèvent elles-mêmes des questions complexes qui dépassent le cadre de cette étude et ne seront pas abordées.

L'agent oxydant de gazéification le plus employé est l'air. Il présente des avantages évidents (coût, facilité de manipulation). Il a pour inconvénient d'apporter une grande quantité d'azote inerte, lequel azote se trouve réémis dans le syngaz, ce qui abaisse son pouvoir calorifique. Cet inconvénient peut être pallié en employant de l'oxygène à la place de l'air. Cette solution est toutefois peu usitée car l'oxygène est plus coûteux que l'air et plus compliqué à manier car potentiellement dangereux en raison de son caractère oxydant. Certains gazéifieurs fonctionnent avec de la vapeur d'eau. Cette méthode permet d'apporter des atomes d'hydrogène et ainsi d'augmenter la production d' H_2 ce qui peut être utile selon les applications envisagées pour le gaz de synthèse. Il existe également quelques gazéifieurs fonctionnant au CO_2 [1]. Dans ces deux cas, la gazéification est endothermique ce qui implique d'apporter de la chaleur au gazéifieur. Ces deux oxydants sont en général utilisés dans des gazéifieurs à lit fluidisé double [21]. Les principes généraux de cette technologie seront exposés à la fin de cette section.

Le gaz de synthèse produit par un gazéifieur contient toujours, bien qu'en proportions variables, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone [22]. Ces deux espèces dotées d'un fort PCI apportent au syngaz l'essentiel de sa valeur énergétique, mais aussi sa valeur chimique puisque ce mélange peut potentiellement être transformé par voie catalytique en diverses molécules (méthane, méthanol, DiMéthylEther, diesel Fischer-Tropsch, ...). On trouvera également une proportion significative de vapeur d'eau. Celle-ci provient essentiellement de l'humidité du bois, laquelle est assez variable. Elle peut classiquement varier de 20 à 30%. Des processus chimiques interviennent également en consommant ou en produisant de l'eau. L'humidité du syngaz est donc très variable. Dans le cas d'une gazéification à l'air, on obtient de fortes teneurs d'azote. Un certain nombre de composés mineurs peuvent également être présents comme, par exemple, l'oxygène, le méthane ou le CO_2 .

Signalons que selon la technologie du gazéifieur, la teneur en CO₂ peut être très élevée (du même ordre de grandeur que le CO). Ce flux contient aussi diverses impuretés telles que des poussières, des impuretés inorganiques ou encore des goudrons [19], [22]. Ce point sera abordé ultérieurement. Le gaz de synthèse est généralement produit à une température comprise entre 700 à 1000°C ; il possède un PCI de l'ordre de 4 à 20 MJ/Nm³_{sec} [1], le principal facteur qui influence le PCI est le choix de l'agent oxydant [6].

La gazéification génère également des produits secondaires solides notamment des cendres volantes et des mâchefers qui contiennent l'essentiel des éléments minéraux, ainsi qu'une fraction de carbone résiduel qui varie selon la technologie. Une sortie secondaire de gaz est parfois présente (notamment dans le cas des lits fluidisés doubles). Dans ce cas, le gaz émis par cette sortie contient surtout des produits de combustion à commencer par du CO₂.

L'une des applications possibles pour le syngaz est son usage dans un moteur à combustion interne. Pour ce type d'application, le moteur est couplé à un alternateur produisant de l'électricité. Une partie de la chaleur du syngaz et des gaz de combustion est récupérée et peut être valorisée grâce à un réseau de chaleur destiné à l'industrie ou à l'habitat, à condition qu'un tel réseau existe. La production simultanée de ces deux formes d'énergie est appelée cogénération (en Anglais, *Combined Heat and Power*, souvent abrégé *CHP*). La puissance électrique produite par le procédé {gazéifieur + moteur} est assez variable et peut aller de quelques centaines de kW à une dizaine de MW [4]. Il faut d'ailleurs faire preuve de prudence lorsque l'on évoque la puissance de ces procédés puisque la puissance peut être celle de la charge du gazéifieur, celle du syngaz sortant du gazéifieur, celle de l'électricité produite ou encore celle de la chaleur. Il est donc nécessaire d'être attentif à comparer les différentes installations sur une même base. Le rendement de ces installations est de l'ordre de 20 à 30% pour l'électricité et de 40 à 60% pour la chaleur. Les pertes sont de l'ordre de 15 à 35% et correspondent à de la chaleur de bas niveau thermique évacuée essentiellement dans les fumées et par des aérorefrigérants [4].

Remarquons que la possibilité de réaliser des procédés à petite puissance ouvre la possibilité d'employer de telles installations « deux en un » pour alimenter en électricité et en chaleur, de façon autonome, des villages isolés se trouvant à l'écart des réseaux de distribution.

La cogénération de chaleur et d'électricité peut aussi être réalisée avec des turbines à combustion plutôt qu'avec des moteurs. Cette solution est toutefois moins répandue car les turbines à gaz pauvre ne sont généralement pas disponibles à des puissances intermédiaires de l'ordre du MW. Elles sont par ailleurs plus sensibles aux impuretés présentes dans le syngaz.

Le syngaz peut également être employé dans des procédés catalytiques de conversion chimique comme par exemple le procédé Fischer-Tropsch [23] qui permet de produire du carburant diesel de synthèse ou encore des procédés permettant de produire du gaz naturel de synthèse (souvent nommé SNG, acronyme anglophone de *Synthesis Natural Gas*) [24], [25].

Il existe un certain nombre de technologies de gazéificateurs généralement réparties en deux classes : les gazéificateurs où le lit de biomasse est « fixe » (mouvement du lit très lent) et ceux où il est fluidisé par un gaz. Quelle que soit la technologie, on observe quatre processus : le séchage de la biomasse, la pyrolyse de la biomasse, la réduction des produits de pyrolyse (c'est ainsi que l'on forme les gaz mentionnés plus haut) et l'oxydation du charbon formé lors des étapes précédentes. Les trois premières étapes sont endothermiques ; l'étape d'oxydation est donc nécessaire (mais pas toujours suffisante) pour assurer l'approvisionnement en chaleur requis. Les gazéificateurs à lit fixe sont comparables à des réacteurs pistons où chacun des processus se déroule à un emplacement spécifique. Inversement, les gazéificateurs à lit fluidisé ont un comportement se rapprochant d'avantage du réacteur parfaitement agité puisque plusieurs processus peuvent se dérouler au même endroit et au même moment.

Parmi les types de gazéificateurs les plus courants, on peut citer :

- Les lits fixes à contre-courant. Dans cette configuration, la biomasse est introduite en haut du gazéificateur alors que l'agent oxydant est introduit en bas du gazéificateur et suit un chemin ascendant (d'où le terme *updraft* utilisé en Anglais). Tous les gaz produits sortent en tête de gazéificateur [1], [26].
- Les lits fixes à co-courant. Là encore, la biomasse est introduite en haut du gazéificateur et descend lentement au fur et à mesure de sa consommation. Le gaz suit le même écoulement (d'où le terme anglophone *downdraft*) et est soutiré en pied de gazéificateur [1], [26].
- Les lits fluidisés. La biomasse et le gaz oxydant se trouvent mélangés dans une zone unique de fluidisation. De même que pour les lits fixes, la combustion du charbon a lieu dans la même enceinte que la gazéification proprement dite. Là encore, tous les gaz sont soutirés par la même sortie [1], [26].
- Les lits fluidisés doubles. Le séchage, la pyrolyse et la gazéification (sous vapeur d'eau) ont lieu dans une première enceinte. Le charbon formé est mélangé au matériau de lit (du sable ou un minéral possédant une activité catalytique). Il est très peu gazéifié par la vapeur d'eau et est ainsi transféré vers la seconde enceinte où l'on injecte de l'air pour permettre la combustion du charbon. La chaleur ainsi produite est ramenée vers la première enceinte par le solide circulant. Dans ce cas, il

Il y a deux soutirages de gaz, l'un pour le syngaz (non dilué par l'azote de l'air), l'autre pour les fumées de combustion [1], [26].

- Les lits entraînés ont la particularité de fonctionner avec de la biomasse finement divisée (taille de grains généralement inférieure à 100 μm). Le temps de séjour est de quelques secondes. La température varie de 1200 à 1500°C. Ce sont donc des conditions de forte sévérité qui donnent lieu à des processus physico-chimiques nettement plus rapides qu'avec les autres technologies de gazéification. L'agent oxydant peut être l'air ou l'oxygène pur [26].

D'autres types de gazéificateurs existent, notamment à l'échelle pilote. Leur fonctionnement ne sera pas détaillé ici. Le but de ce travail de thèse n'est pas d'étudier en détails les gazéificateurs, le fonctionnement de ceux-ci ne sera donc pas détaillé de façon exhaustive. Quelques informations supplémentaires seront données ultérieurement et discutées à la lumière des enjeux de la problématique de séparation.

1.2. La problématique des goudrons, état de l'art des méthodes d'épuration

Ce travail de thèse porte spécifiquement sur les problématiques liées aux goudrons qui sont émis avec le syngaz. Il sera donc désormais fait abstraction des autres polluants.

1.2.1. Classification des goudrons, voies de production et problèmes liés

La définition du terme « goudrons » est assez délicate car les espèces chimiques concernées sont variées et les problématiques qu'elles engendrent sont diverses. On admet en règle générale qu'il s'agit de toutes les espèces aromatiques ou poly-aromatiques produites par la gazéification et dont la masse molaire est strictement supérieure à celle du benzène [27]. Toutefois, tous les auteurs ne s'accordent pas sur cette définition et chaque article traitant des goudrons doit être lu et compris à la lumière de la définition retenue par les auteurs.

Les espèces qualifiées de goudrons sont très nombreuses et leurs propriétés physico-chimiques sont largement variables. Plusieurs auteurs ont donc cherché à classer les goudrons afin de faciliter leur étude. La première grande classification a été proposée en 1998 par Milne *et al.* [5]. Cette classification définit trois catégories basées sur les conditions de formation de goudrons. Elle se prête donc bien à une étude de la formation des goudrons, c'est-à-dire une étude focalisée sur les gazéificateurs. Remarquons que certaines espèces apparaissent dans plusieurs catégories.

La seconde grande classification est celle proposée par l'ECN (*Energy research Centre of the Netherlands*) [27]. Elle répartit les goudrons en cinq catégories sur la base de leur structure ; chaque catégorie est relativement homogène en termes de propriétés physico-chimiques. Compte-tenu du fait que notre étude porte sur des technologies d'épuration intervenant après le gazéifieur, cette classification sera utilisée de façon exclusive dans le présent document. Elle est présentée dans le Tableau 1.

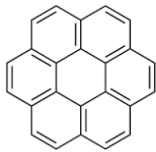
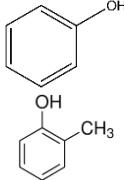
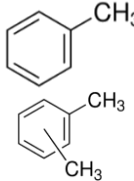
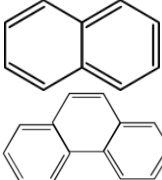
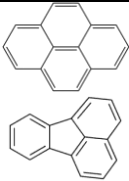
Classe	Nom de classe	Éléments caractéristiques	Exemples	Formules
1	indéetectables en GC	Polyaromatiques à 7 cycles ou plus	Coronène	
2	hétérocycliques	Aromatiques avec un ou des hétéroatomes ; très solubles dans l'eau	Phénol, crésol	
3	aromatiques légers	Aromatiques à un cycle sans hétéroatome ; généralement assez volatils	Toluène, xylènes	
4	polyaromatiques légers	Polyaromatiques à 2 ou 3 cycles ; moyennement condensables	Naphtalène, phénanthrène	
5	polyaromatiques lourds	Polyaromatiques à 4, 5 ou 6 cycles ; condensables même à haute température	Pyrène, fluoranthène	

Tableau 1 : classification ECN des goudrons [27]

La teneur en goudrons du syngaz ainsi que la nature de ces goudrons dépend de plusieurs facteurs et notamment de la technologie de gazéification. Cette dépendance sera décrite au travers de quelques exemples sans pour autant chercher à expliciter de façon exhaustive les liens de cause à effet mis en jeu.

Les gazéificateurs à contre-courant sont ceux qui produisent les plus fortes teneurs en goudrons, ces teneurs pouvant aller jusqu'à 100 g/Nm^3 [28], [29] soit environ 11% en masse. Ces goudrons appartiennent essentiellement à la classe 2 et dans une moindre mesure à la classe 3 [30].

Les gazéificateurs à co-courant sont au contraire ceux qui produisent les plus faibles teneurs en goudrons (environ 1 g/Nm^3 [26], [5]). La catégorie la plus représentée est la 3. Les catégories 4 et 5 sont plus présentes qu'avec les autres technologies de gazéification. Leurs teneurs peuvent sembler faibles mais elles ont néanmoins une influence décisive sur la température de rosée du syngaz [31].

Les gazéificateurs à lit fluidisé produisent des teneurs en goudrons comprises entre les deux extrêmes exposés ci-dessus. On avance généralement une valeur indicative maximale de 10 g/Nm^3 [26], [5] mais des teneurs inférieures ont pu être relevées [32]. Les espèces relevées sont globalement les mêmes que pour la gazéification à co-courant si ce n'est que les teneurs en espèces lourdes sont un peu plus faibles et que des goudrons de classe 2 peuvent être présents. La classe la plus représentée est la classe 3.

Remarquons que les teneurs sont exprimées en grammes par normaux mètres cubes en base sèche. Etant donné les fortes teneurs en eau du syngaz, cette précision a son importance.

Les goudrons peuvent être à l'origine de nombreux problèmes. Le problème le plus courant est lié au caractère condensable d'une partie des goudrons (principalement les classes 4, 5 et 1). Des problèmes de bouchage peuvent intervenir assez rapidement même à des températures de l'ordre de 80°C . Les problèmes de bouchage sont favorisés par la présence de poussières dans le syngaz. Ces problèmes peuvent bien sûr survenir dans les conduites mais aussi et surtout dans les unités destinées à consommer le syngaz (moteurs, turbines, etc.). Les spécifications sur la qualité du syngaz alimentant une unité (par exemple un moteur) ont longtemps été exprimées en termes de teneur massique globale en goudrons [26], [5], [29]. Cependant, cette convention est assez piègeuse [33]. En effet, un syngaz contenant 100 g/Nm^3 de toluène présentera un point de rosée d'environ 18°C , ce qui ne pose aucun problème de condensation ou cristallisation. En revanche, un syngaz contenant 1 g/Nm^3 de pyrène présentera un point de rosée de 132°C . Pour cette raison, certains fabricants de moteurs ont adopté des spécifications qui font la distinction entre les différents goudrons [6], [5]. Il devient également courant d'exprimer la qualité d'un syngaz en termes de température de rosée. On admet généralement une valeur limite proche de 40°C pour la température de rosée du gaz entrant dans un moteur à combustion interne [34].

Les applications faisant intervenir des catalyseurs sont elles aussi sensibles aux goudrons puisque ces derniers peuvent engendrer divers problèmes tels que le cokage [6], [23]. Remarquons que le benzène, bien qu'il ne soit généralement pas considéré comme un goudron, a un effet similaire ; il peut en effet être un précurseur du coke pyrolytique et catalytique [19]. Un catalyseur coké peut être régénéré par oxydation. Cependant, ce processus induit un surcoût et un supplément de complexité. L'opération de régénération est en effet assez délicate si l'on ne veut pas dégrader le catalyseur [19].

Il y a lieu de signaler que les impuretés inorganiques présentes dans le syngaz peuvent elles aussi nuire à l'efficacité des catalyseurs par le biais d'un empoisonnement [35]. Cet empoisonnement est quant à lui irréversible [19].

Des problèmes de corrosion peuvent également être engendrés par les goudrons de classe 2 [6], [5].

1.2.2. Etat de l'art des méthodes d'épuration du syngaz

Plusieurs méthodes d'épuration du syngaz ont été proposées. Les méthodes consistant à ajuster la conception des gazéificateurs de façon à réduire la teneur en goudrons produits sont qualifiées de méthodes primaires. Ces méthodes peuvent jouer sur de nombreux éléments de conception du gazéifieur tels que la température de fonctionnement, la nature de l'agent oxydant ou encore le schéma de circulation des différents flux de matière. Il semble que ces méthodes permettent effectivement une amélioration de la qualité du syngaz mais que cette amélioration ne soit pas suffisante pour pouvoir utiliser le syngaz en l'état [23]. Ces méthodes dépassent le cadre de cette étude et ne seront pas discutées en détail. Les méthodes dites secondaires consistent à intercaler une ou plusieurs opérations unitaires entre le gazéifieur et l'unité qui consomme le syngaz. Les méthodes secondaires sont classifiées en méthodes chimiques et en méthodes physiques.

Comme leur nom l'indique, les méthodes chimiques consistent à détruire les goudrons par le fait d'une réaction chimique. Il est à noter que dans certains cas, la distinction entre méthode primaire et méthode secondaire chimique peut être assez délicate. En effet, certaines réactions peuvent être mises en œuvre dans une zone dédiée juste avant la sortie du gazéifieur (ce sont alors des méthodes primaires) ou dans une unité dédiée juste après la sortie du gazéifieur (ce sont alors des méthodes secondaires).

La méthode la plus intuitive est le craquage thermique. Elle consiste à soumettre le syngaz à une température supérieure à 1100°C de façon à provoquer le craquage des cycles aromatiques [27], [5]. Ce craquage est en réalité une oxydation qui peut être due à diverses espèces et notamment le CO₂

présent dans le syngaz [29]. Ces réactions induisent une perte énergétique non négligeable. Srinivas *et al.* (2013) citent une valeur de 8% de perte sur le pouvoir calorifique du syngaz en raison des fortes températures requises [23]. Il est possible d'employer des catalyseurs tels que la dolomite ou le nickel qui réduisent la température requise [27] et permettent d'annuler la pénalité énergétique. En revanche, ils représentent un surcoût et peuvent être sujets à la désactivation, notamment par le fait des impuretés inorganiques présentes dans le syngaz [26]. Dans tous les cas, le craquage des goudrons, qu'il soit purement thermique ou catalytique est une assez bonne méthode pour réduire la teneur en goudrons légers [5], [36]. Cependant, les goudrons polycycliques sont plus réfractaires. Le craquage des goudrons légers conduit même à la formation de goudrons plus lourds [19], [6], [5] voire de suies [27], [5]. Or, les goudrons lourds sont plus condensables que les légers.

Ces méthodes chimiques peuvent être améliorées en injectant un oxydant afin de faciliter le reformage des goudrons. Cet oxydant peut notamment être de l'air ou de l'oxygène. Cet ajout d'oxydant permet de promouvoir la destruction des goudrons. Malheureusement, cela promeut également la formation de goudrons réfractaires [23] et cela abaisse le PCI du syngaz [6], [26]. On peut également utiliser de la vapeur d'eau (qui s'ajoute à celle déjà présente dans le syngaz). Là encore, cet ajout apporte une aide significative à la destruction des goudrons [37] ou permet du moins d'aboutir à des goudrons moins condensables [23]. La vapeur a également un impact important sur les gaz permanents [37] puisque elle peut occasionner la réaction de water-gas-shift qui consomme du CO pour produire H₂ et CO₂ [6]. Un phénomène de production de coke peut avoir lieu [19].

Les méthodes chimiques permettent donc d'aboutir à quelques résultats mais aucune d'entre elles ne semble réellement capable d'aboutir à un gaz respectant les spécifications imposées par les applications envisagées. Ces méthodes, bien qu'elles ne suffisent pas à elles seules à améliorer la qualité du syngaz, peuvent toutefois constituer une première étape améliorant l'efficacité d'une autre unité qui serait installée en aval.

Les méthodes physiques sont plus variées que les méthodes chimiques et reposent sur différents principes.

Un certain nombre de méthodes physiques sont des méthodes connues de séparations mécaniques ou des extensions de ces méthodes. Classiquement, il peut s'agir de filtration ou de précipiteurs électrostatiques. Ces méthodes possèdent une bonne capacité à retirer les particules liquides ou solides présentes dans un flux gazeux. A ce titre, elles sont utiles pour retirer les poussières présentes dans le syngaz (cette problématique, parallèle à celle des goudrons ne sera pas détaillée

dans ce document) et peuvent retirer les goudrons se trouvant en phase liquide, c'est-à-dire sous forme d'aérosols ou condensés sur des particules de poussières. En revanche, ces méthodes ne peuvent évidemment rien contre les goudrons se trouvant en phase vapeur. Signalons également que l'accumulation de poussières et de goudrons dans ces dispositifs peut générer une agglomération solide et liquide pouvant occasionner divers problèmes notamment d'encrassement [5]. De façon générale, l'utilisation de tels dispositifs pour retirer les goudrons est assez délicate et généralement insuffisante [5]. Ces méthodes sont inefficaces face aux goudrons légers et moyens car elles sont mises en œuvre à des températures relativement élevées (plus de 140°C) [26], températures auxquelles les goudrons légers se trouvent en phase vapeur et ne sont donc pas arrêtés par les séparateurs de particules.

L'adsorption de vapeurs organiques sur un lit de particules solides est une méthode de séparation courante en génie chimique. Elle a été envisagée pour faire face au problème des goudrons par Hassler et Nussbaumer (1999) [29] ainsi que Phuphuakrat *et al.* (2010) [37]. La première question est celle de l'adsorbant à employer. La solution la moins onéreuse serait d'employer pour cela les plaquettes de bois juste avant leur entrée dans le gazéifieur. Cependant, cette solution ne permet pas d'atteindre les spécifications [37], d'autant plus que les moteurs modernes sont plus exigeants que les anciens en termes d'épuration du syngaz [26].

L'autre option étudiée est celle impliquant l'emploi de charbon actif. Cependant, cette méthode ne semble pas donner de résultats très satisfaisants [29], surtout en ce qui concerne les goudrons les plus lourds [37]. En outre, la consommation de charbon actif induit un surcoût et complexifie quelque peu les questions de logistique et de chaîne d'approvisionnement. Quel que soit l'adsorbant, la présence de fortes teneurs en eau dans le syngaz brut est problématique en ce qu'elle a tendance à occuper une partie des sites d'adsorption lesquels ne sont alors plus disponibles pour les goudrons.

L'absorption dans un liquide est une autre possibilité. Sans grande surprise, l'eau apparaît comme l'une des options les plus étudiées. Il apparaît rapidement que l'eau ne possède qu'une faible capacité à absorber les goudrons aromatiques d'après Hassler et Nussbaumer [29], Bridgwater (1995) [38], Phuphuakrat *et al.* (2011) [39]. Signalons toutefois le cas particulier des gazéifieurs à contre-courant. Dans cette situation, les goudrons produits appartiennent majoritairement à la classe 2 (phénoliques) et l'eau peut parfois permettre une épuration efficace [27]. Cette méthode soulève néanmoins la question du retraitement de l'eau polluée [23].

Compte-tenu de la nature des goudrons, l'emploi de solvants organiques apparaît comme une meilleure option. Le diesel pourrait à première vue constituer une bonne option ; cependant, ce liquide contient de fortes teneurs d'espèces organiques volatiles assimilables à des goudrons de

classe 3. La teneur massique totale en goudrons peut donc se trouver augmentée par le lavage au diesel. Ce phénomène d'évaporation signifie également que le solvant de lavage est consommé et requiert donc un appoint significatif [39]. Les huiles étant moins volatiles, elles permettent de palier à cet inconvénient. Phuphuakrat *et al.* (2011) ont étudié l'huile végétale et l'huile pour moteurs. Leur capacité d'absorption est intéressante pour les goudrons de classe 3 mais semble plus faible dès lors que l'on considère des goudrons de classes supérieures, comme par exemple le naphthalène, surtout dans le cas de l'huile pour moteurs [39]. Dans tous les cas, il faut être attentif aux phénomènes de dégradation des solvants qui peuvent induire un surcoût et aussi générer des produits de dégradation toxiques [9].

L'ECN propose un procédé complet permettant d'épurer le syngaz grâce aux phénomènes d'absorption/désorption. Ce procédé nommé OPGA est basé sur trois colonnes (voir Figure 2). D'après ses concepteurs, ce procédé permet une épuration très aboutie du syngaz, laquelle épuration est suffisante pour toutes les applications connues à ce jour d'après Zwart *et al.* (2009) [35]. Ce procédé fonctionne grâce à une huile dont la composition n'a pas été révélée. Compte-tenu des problèmes liés aux solvants trop volatils (voir le cas du diesel évoqué ci-dessus), on peut supposer qu'il s'agit d'une huile minérale assez lourde. Ce procédé est conçu de façon à ne pas récupérer l'eau présente dans le syngaz ; il est donc possible de condenser cette eau en aval du procédé, l'eau ainsi condensée ne contenant probablement pas ou peu de goudrons, ce qui simplifie largement le problème du retraitement de cette eau. Le procédé OPGA doit également être complété en amont par un dispositif destiné à éliminer les poussières, comme d'ailleurs pour tous les procédés de séparation envisageables.

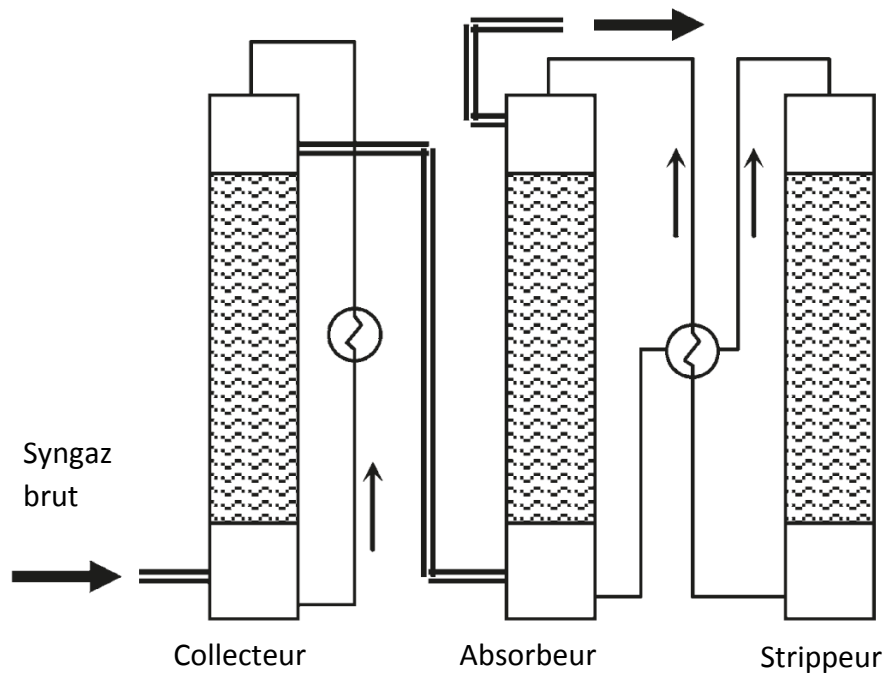


Figure 2 : schéma simplifié du procédé OLGA [27]

Une première colonne appelée « collecteur » a pour fonction d’abattre les goudrons les plus lourds ainsi qu’une partie des poussières. Cette colonne fonctionne semble-t-il avec la même huile que les deux autres colonnes. Le collecteur fonctionne à une température telle que les goudrons les plus lourds (essentiellement les classes 1 et 5) condensent mais que les goudrons plus légers ainsi que l’eau restent à l’état de vapeur. La température de fonctionnement du collecteur est probablement de l’ordre de 100 à 140°C. Le devenir du mélange huile/goudrons lourds n’est pas explicité par les auteurs. Peut-être est-il directement envoyé au gazéifieur pour être remplacé par de l’huile fraîche ? Ou alors une séparation est effectuée afin de recycler une partie de l’huile et de limiter l’appoint ?

Les colonnes 2 et 3 constituent un ensemble d’absorption-désorption qui, sur le principe, est très classique. La colonne 2 (« absorbeur ») vise à retirer les goudrons légers (c’est-à-dire principalement les classes 2, 3 et 4) mais pas l’eau. Elle fonctionne donc à une température supérieure à la température de rosée de l’eau. On peut donc envisager une température d’utilisation d’environ 70 à 90°C. L’huile est régénérée dans la colonne 3 par contact avec un gaz chaud (« strippeur »). Ce gaz peut être de l’air, auquel cas, il servira directement dans le gazéifieur. Ce gaz peut également être de la vapeur d’eau ; dans ce second cas, sa réutilisation dans le gazéifieur dépend de la technologie retenue.

Les principaux coûts opératoires proviennent de la chaleur nécessaire à la désorption, de l’énergie électrique permettant la circulation des fluides et de l’appoint en huile. Selon Boerrigter *et al.* (2005)

ce procédé possède de bonnes performances pour toutes les classes de goudrons [40]. Les résultats avancés ne prennent pas en compte le toluène ni le benzène. En termes de point de rosée, cette approximation ne pose aucun problème puisque ces composés sont très volatils. On pourrait cependant émettre une réserve a priori sur cette approximation dans l'optique d'utilisations chimiques du syngaz (SNG, Fischer-Tropsch). Toutefois, les expériences menées par l'ECN semblent indiquer que le benzène et le toluène restants n'ont pas d'effet décisif sur l'activité des catalyseurs [40]. Cette constatation justifie a posteriori l'approximation réalisée.

Les concepteurs précisent que ce procédé pourrait être pris en défaut dans certains cas particuliers de composition du syngaz, notamment si le syngaz est très chargé en goudrons ou si le rapport entre la teneur en goudrons légers et celle en goudrons lourds est atypique mais ils ne précisent pas les limites exactes du domaine de bon fonctionnement du procédé [40].

1.2.3. Cas d'étude retenus pour l'intégration d'un séparateur membranaire

Ces cas d'étude sont basés sur le cas d'un gazéifieur à lit fluidisé double fonctionnant à la vapeur d'eau (voir Figure 3), à l'image du pilote construit à Güssing, en Autriche [25], [26].

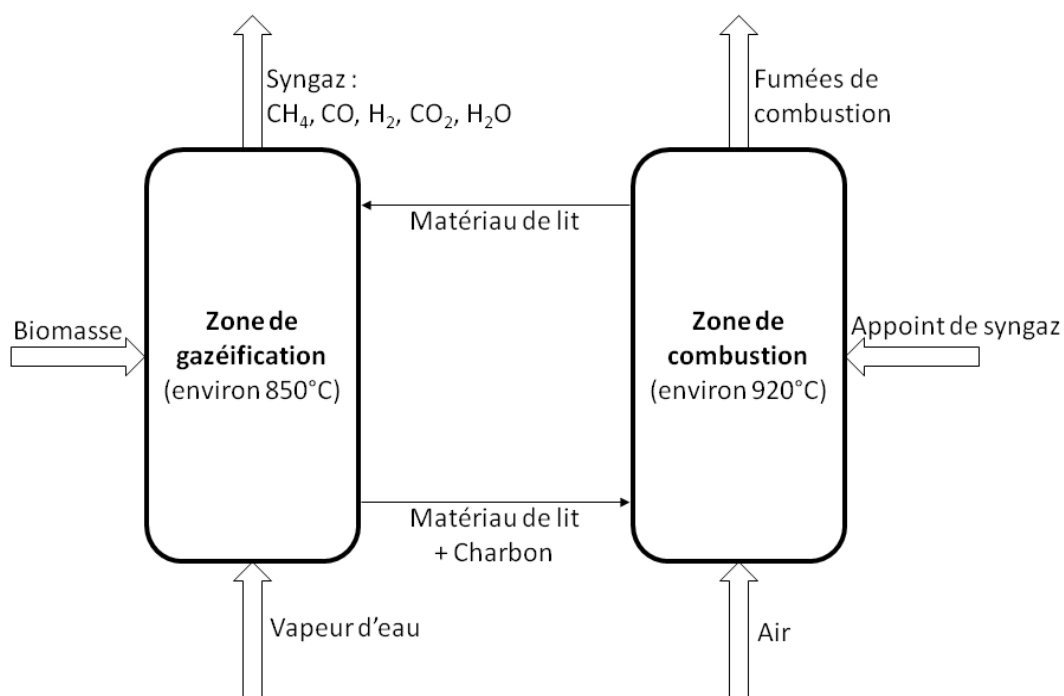


Figure 3 : schéma de lit fluidisé double ; inspiré de [21]

Dans le cas présent, la biomasse est gazéifiée par de la vapeur d'eau dans un premier réacteur. Ce choix technologique permet de ne pas introduire d'azote dans le gaz de synthèse et donc de ne pas diluer le pouvoir calorifique [25]. Cela permet également de promouvoir la production d'hydrogène. La fluidisation est effectuée grâce à un solide granulaire (par exemple du sable ou de l'olivine). Ce solide est ensuite envoyé dans un second réacteur, cette fois de combustion, dans lequel on introduit de l'air afin d'oxyder le charbon. Contrairement à la gazéification, cette étape est exothermique. Le solide granulaire est ensuite renvoyé vers le gazéifieur afin d'apporter de la chaleur. Les gaz de combustion sont évacués par une sortie secondaire ce qui permet là encore de ne pas diluer le pouvoir calorifique du syngaz avec le CO_2 produit par la combustion. Remarquons toutefois que le gaz de synthèse contient tout de même un peu de CO_2 produit par des réactions se déroulant dans le gazéifieur.

Il y a lieu de remarquer que l'énergie dégagée par la combustion est parfois insuffisante pour compenser la consommation induite par la gazéification à la vapeur d'eau. Il est donc parfois nécessaire de recycler une partie du syngaz produit vers la zone de combustion [21], [25]. La question de ce recyclage est assez délicate et peut prêter à confusion car certains gazéifieurs

ressemblant à celui du présent cas d'étude impliquent eux aussi un recyclage de syngaz mais pour d'autres raisons [34], [8]. Par ailleurs, il faut être conscient que le taux d'humidité de la biomasse entrante peut aisément varier de 20 à 30% [41], or l'évaporation de l'eau est un phénomène très endothermique. Par conséquent, la quantité de syngaz à recycler dépend de l'humidité de la biomasse entrante. On peut trouver un exemple où cet appoint d'énergie est réalisé avec un combustible liquide [21]. La puissance de cet appoint d'énergie représente environ le quart de la puissance du syngaz produit.

Cet aspect de fonctionnement du procédé n'est pas anodin car il rend moins contraignante l'exigence de sélectivité du procédé de séparation membranaire envisagé. En effet, il est probable qu'une part non négligeable des gaz permanents traversera la membrane avec les goudrons. Dans un procédé classique, cela représenterait un handicap sérieux. Dans le cas du lit fluidisé double, cela ne pose pas de problème tant que cette fraction des gaz est inférieure ou égale à la quantité de gaz nécessaire à l'appoint thermique du gazéifieur, c'est-à-dire 25% en termes de pouvoir calorifique, dans le cas de l'article évoqué ci-dessus.

L'idée de départ est de remplacer les colonnes 2 et 3 du procédé OLGA par une membrane. On considère donc que l'on conserve le collecteur, lequel est placé en amont de la membrane. On fait l'hypothèse simplificatrice que le collecteur retire en totalité les goudrons des classes 1 et 5, ainsi que les poussières et les impuretés inorganiques résiduelles. La membrane n'aurait donc à retirer que des goudrons appartenant aux classes 3 et 4. Le fait de conserver le collecteur permet d'éviter que le déficit d'information à son sujet ne fausse d'éventuelles comparaisons entre le procédé OLGA classique et la technologie basée sur un séparateur membranaire.

Dans un but de simplification, notamment pour limiter le nombre d'expériences requises, on ne prendra en compte que trois espèces de goudrons. Le phénanthrène pour représenter tous les goudrons à 3 cycles aromatiques, le naphthalène pour représenter tous les goudrons à 2 cycles aromatiques et le toluène pour représenter l'ensemble des mono-aromatiques, y compris le benzène. Ce dernier choix peut surprendre car le benzène n'est pas considéré comme un goudron. Cependant, il peut nuire aux catalyseurs (pour les applications de type SNG ou Fischer-Tropsch) au même titre que le toluène ; il est donc logique de le prendre en compte, d'autant plus qu'il est présent en quantités très élevées. Pour ce qui est de la température de rosée, toluène et benzène sont tous deux très volatils et n'interviennent pas de façon significative ; l'approximation réalisée n'occasionnera donc pas d'erreur importante. En outre, cette approximation permet d'éviter de nombreuses manipulations expérimentales avec le benzène qui est une espèce notoirement cancérigène. On considère également qu'aucun goudron de classe 2 n'est présent.

La composition du flux arrivant aux modules membranaires est détaillée dans le Tableau 2. Elle est inspirée des travaux de Rhyner *et al.* (2014) [32] et de Pfeifer *et al.* (2009) [21]. Etant donné la forte variabilité des teneurs en goudrons, deux séries de teneurs seront retenues. La publication de Rhyner *et al.* [32] fait également intervenir du pyrène mais nous considérons dans le cas présent qu'il est entièrement retenu par le collecteur.

Espèce	Teneur cas « bas »	Teneur cas « haut »
H ₂	40 % _{sec}	
CO	29,1 % _{sec}	
CO ₂	17,5 % _{sec}	
CH ₄	13,4 % _{sec}	
H ₂ O	33,2 % _{sec}	
Toluène	800 ppm _v soit 3,0 g/Nm ³ _{sec}	2000 ppm _v soit 7,6 g/Nm ³ _{sec}
Naphtalène	80 ppm _v soit 0,46 g/Nm ³ _{sec}	200 ppm _v soit 1,1 g/Nm ³ _{sec}
Phénanthrène	8 ppm _v soit 0,064 g/Nm ³ _{sec}	20 ppm _v soit 0,16 g/Nm ³ _{sec}

Tableau 2 : Composition volumique retenue pour le flux arrivant aux modules membranaires

On considèrera un débit de 10 000 Nm³_{sec}/h soit une puissance d'environ 36 MW en termes de pouvoir calorifique du syngaz produit. On considèrera que le gazéifieur possède un rendement de 85% (valeur inspirée de [21]), c'est-à-dire que la puissance de la biomasse entrante est de 42 MW. En supposant un recyclage maximal de 25% de la puissance calorifique du syngaz, la puissance du syngaz envoyé vers les unités en aval est de 27 MW.

Pour ce qui est de l'objectif de séparation, on considère deux situations correspondant à deux usages différents du syngaz épuré.

La première situation correspond à une utilisation du syngaz dans un moteur. On visera donc un abaissement de la température de rosée à 40°C en base sèche. La température de rosée est calculée en base sèche car on procède ensuite à une déshydratation du gaz. Si l'on considère un rendement électrique du moteur de 40%, la production finale d'électricité est de 11 MW.

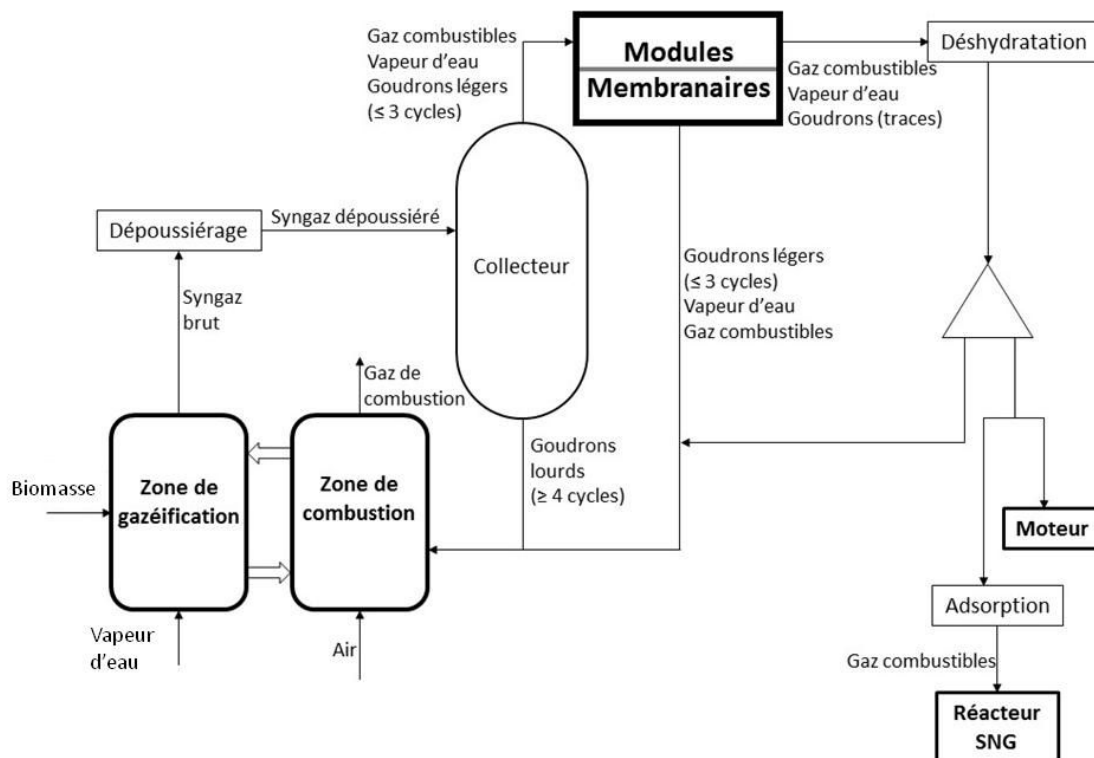


Figure 4 : schéma simplifié des cas d'étude

La seconde situation correspond à une utilisation dans un procédé catalytique, comme par exemple la production de SNG. Nous viserons une teneur en goudrons + benzène de $50 \text{ mg/Nm}^3_{\text{sec}}$. Cette teneur est totalement arbitraire et suppose qu'un lit d'adsorbant soit placé en aval de la membrane afin d'abaisser la teneur en hydrocarbures jusqu'à la véritable spécification, laquelle spécification est d'avantage de l'ordre de $0,1 \text{ mg/Nm}^3_{\text{sec}}$ [1]. On considère dans ce cas que le rôle de la membrane est d'initier le travail de séparation de façon à ne pas saturer trop vite le lit d'adsorbant.

Les cas d'étude envisagés ne prétendent pas représenter de façon exacte la diversité des situations possibles. Etant donné le caractère exploratoire de cette thèse, un degré d'exactitude très poussé ne serait pas forcément utile. Ces cas d'étude ont pour but d'une part d'être réalistes et d'autre part d'être suffisamment simples pour pouvoir être exploités et discutés grâce aux résultats expérimentaux obtenus. Il serait bien sûr irréaliste d'espérer apporter des réponses définitives grâce à ces quelques études de cas. Cependant, ces dernières peuvent déjà permettre de mettre en lumière quelques tendances et de dégager des lignes directrices en vue de recherches ultérieures.

1.2.4. Spécificité de l'épuration du syngaz du point de vue de la perméation membranaire

La perméation membranaire peut concerner un large éventail de situations, à la fois en termes de nature des espèces à séparer, de matériau membranaire employé, de pressions et de températures opératoires. Ces différentes situations ne sont pas toutes égales en termes de complexité ni en termes d'informations déjà disponibles. Une première étude rapide de la situation permet de situer le rôle attendu des membranes dans ce panorama et d'établir une stratégie de recherche pertinente.

La problématique de séparation, tout d'abord, nous apporte des informations d'intérêt. On cherche à retirer une petite fraction de vapeurs condensables d'un flux majoritairement composé de gaz permanents. Dans une telle situation, les élastomères peuvent constituer des membranes intéressantes. En effet, les élastomères sont généralement plus perméables aux vapeurs condensables qu'aux gaz permanents ; c'est ce que l'on appelle la sélectivité inverse par opposition à la sélectivité dite normale (souvent obtenue avec les polymères vitreux) où les espèces les moins volatiles sont généralement les moins rapides. La sélectivité inverse des élastomères est obtenue par le fait que, même si les espèces lourdes diffusent moins vite que les gaz permanents, ces espèces sont absorbées très préférentiellement aux gaz. L'avantage de la sélectivité inverse dans le cas présent est qu'elle permettrait a priori de conserver l'essentiel des gaz permanents au rétentat alors que les goudrons, espèces minoritaires, traverseraient préférentiellement la membrane. Les élastomères ont également l'avantage d'offrir des perméabilités généralement supérieures à celles des vitreux, qui, a priori seraient sélectifs aux gaz. Cela réduit donc la surface de membrane requise. On envisagera donc prioritairement l'emploi du Poly-Di-Méthyl-Siloxane réticulé (généralement abrégé en PDMS), c'est-à-dire le silicone. Il s'agit de l'élastomère le plus utilisé en perméation gazeuse, c'est donc l'élastomère pour lequel la littérature fournit le plus d'informations. En outre, il a déjà été mis en œuvre à l'échelle commerciale sous forme de membranes asymétriques, notamment par les sociétés Sulzer et MTR. Remarquons que la perméation membranaire a déjà été mise en œuvre pour des séparations gaz/vapeur avec de faibles teneurs en vapeurs [16], [42], c'est-à-dire des situations analogues à notre cas d'étude. Il est donc sensé d'envisager l'éventualité de recourir à la perméation membranaire pour épurer le syngaz.

Les avantages des procédés membranaires pour ce genre d'applications sont sensiblement les mêmes que pour les séparations gaz/gaz. On peut notamment citer des coûts d'investissement et d'opération modestes ainsi que de faibles consommations d'énergie et une complexité raisonnable [43]. Elle possède par ailleurs l'avantage de ne pas nécessiter la mise en jeu d'un tiers corps [44] comme par exemple l'huile utilisée dans le procédé OLGA. Cela simplifie les aspects logistiques puisqu'il n'est pas nécessaire de prévoir d'appoint en tiers corps. Cela élimine par ailleurs tous les risques de contamination ainsi bien sûr que toutes les éventuelles problématiques de sécurité

(inflammabilité, toxicité, etc.) liés à ce tiers corps. Les procédés membranaires présentent par ailleurs une certaine souplesse d'utilisation et un encombrement inférieur aux technologies traditionnelles [45]. Compte-tenu de ces avantages, un procédé membranaire pourrait, sous réserve que le matériau présente de bonnes propriétés (sélectivité, perméabilité, etc.), représenter un complément ou une alternative crédible au procédé OLGA.

En termes de température, certains aspects opératoires fixent d'ores et déjà un cadre à la situation. On a, comme pour le procédé OLGA, le souhait de ne pas condenser l'eau. Or, pour une pression de 1,013 bar, la température de rosée du mélange décrit dans le Tableau 2 est de 68°C. Une température opératoire de 90°C pourrait satisfaire à cette contrainte avec une marge de sécurité. Employer des températures plus élevées ne serait pas forcément pertinent car la sélectivité des membranes est généralement plus faible à haute température. Il y a lieu de remarquer qu'une température de 90°C est inhabituellement élevée pour une membrane polymère dense.

La forte teneur en eau limite également la pression opératoire. En effet, la fraction molaire d'eau dans le gaz entrant est d'environ 25% en base humide. Par conséquent, une pression absolue supérieure à 4 bar correspondrait à une pression partielle d'eau d'environ 1 bar et donc à une condensation. On ne comprimera donc pas le syngaz brut au-delà de 3 bar. Etant donné cette limite sur la pression au rétentat, il faut donc envisager de créer une dépression au perméat.

De même que pour l'eau, il n'est pas souhaitable de travailler dans des conditions proches du point de rosée des goudrons. Or, à 90°C, les pressions de saturation des trois goudrons considérés sont de 543 mbar pour le toluène [46], 16 mbar pour le naphthalène [46], [47], et moins de 1,5 mbar pour le phénanthrène [46]. Compte-tenu des fractions molaires exposées dans le Tableau 2, une pression totale de 3 bar ne pose aucun soucis à ce niveau. Les activités des trois goudrons étant toutes inférieures à 0,15.

En termes d'objectifs de séparation, la qualité attendue du rétentat est fixée par les spécifications exposées ci-dessus. Pour ce qui est du perméat (qui sera renvoyé vers le gazéifieur), la nécessité d'un appoint thermique au gazéifieur nous autorise à renvoyer une partie non négligeable du syngaz vers la zone de combustion du gazéifieur. Cette opportunité est bienvenue car elle permet de réduire la difficulté de l'objectif de séparation, lequel objectif est déjà relativement ambitieux.

Les applications habituelles de la perméation gazeuse cherchent à séparer des composés dont les teneurs sont comparables : par exemple la décarbonatation du gaz naturel implique des teneurs en CO₂ de l'ordre de 5 à 40% et des teneurs en CH₄ de l'ordre de 50 à 90%. Or, dans notre cas, les impuretés à retirer cumulent moins de 0,5% de fraction molaire, ce qui est exceptionnellement faible. Par ailleurs, les membranes denses sont souvent employées pour des séparations grossières

avec par conséquent une exigence de sélectivité raisonnable. Dans le cas présent, nous visons une épuration beaucoup plus poussée.

La nature des espèces mises en jeu nous donne également des informations sur ce que sera probablement leur comportement. Il est notoire que les vapeurs condensables ont, dans le silicone, une solubilité et une diffusivité variables selon leur concentration [16]. Les gaz permanents ont généralement une perméabilité constante à une température donnée. Cependant, la présence de vapeurs lourdes peut affecter les propriétés du PDMS et modifier le comportement des gaz permanents à la fois en termes de solubilité et de diffusivité comme l'a montré G. Mauviel [14]. Les expériences à venir nous indiqueront peut-être que des simplifications sont possibles mais il est impossible d'en juger a priori.

Quelques simulations ont été réalisées sous Aspen Plus afin d'orienter la suite des recherches. Les séparateurs membranaires sont simulés grâce au logiciel MEMSIC développé en interne et interfacé avec la suite Aspen grâce au standard Cape Open. Ces simulations n'ont aucune prétention à l'exactitude et visent seulement à déterminer des ordres de grandeur.

Pour les gaz permanents, on considère en première approche que leurs perméabilités ne sont pas affectées par la présence de vapeurs (eau et goudrons). Elles sont calculées sur la base de perméabilités mesurées à température ambiante et extrapolées grâce à une loi d'Arrhenius ; elles sont regroupées dans le Tableau 3.

Gaz	$\mathcal{P}(23^\circ\text{C})$ (Barrer)	Energie d'activation (kJ/mol)	$\mathcal{P}(90^\circ\text{C})$ (Barrer)	Source
H ₂	950	13,4	2600	[18]
CO	500	11,0	1100	[18]
CO ₂	3200	2,2	3800	[18]
CH ₄	1200 (à 25°C)	6,8 (régressé)	2000	[48]

Tableau 3 : Perméabilités du PDMS aux gaz permanents pour les simulations préliminaires

Dans le cas du méthane, la perméabilité à 90°C est extrapolée sur la base de mesures réalisées à des températures comprises entre -20 et 50°C. Pour les trois autres gaz, les mesures ont été réalisées en mélange avec des composés typiques du syngaz.

Pour ce qui est des vapeurs, l'obtention de données de la littérature est beaucoup plus délicate. Le naphthalène et le phénanthrène n'ont été que très peu étudiés et les données disponibles ne sont pas utilisables dans le cas présent car elles ont généralement été mesurées dans des situations où les hydrocarbures lourds se trouvaient dans des mélanges liquides et non sous forme de vapeur : White *et al.* (1995) [49], Chen *et al.* (1996) [50], Katarzynski et Staudt (2012) [51].

Pour le toluène, une perméabilité de $1,46 \times 10^6$ Barrer a été mesurée à 40°C par Blume *et al.* (1991) mais il s'agit de la perméabilité au toluène liquide [52]. Dans notre cas d'étude, le toluène est très dilué donc la valeur réelle pourrait être très différente.

De Bo *et al.* (2002) [53] proposent une valeur de 902 (rapport de concentrations entre la phase polymère et la phase gaz) pour la solubilité du toluène dans le PDMS à 30°C, c'est-à-dire environ $810 \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$. Cette valeur est mesurée pour des pressions partielles comparables à celles de nos deux cas d'étude. A cette même température et cette même gamme de pressions partielles, on peut trouver une diffusivité du toluène dans le PDMS de $2,3 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ mesurée par De Bo (2003) [54]. En combinant solubilité et diffusivité, on obtient une perméabilité de 246 000 Barrer à 30°C.

Boscaini *et al.* (2004) [55] proposent des perméabilités pour des températures allant de 25 à 65°C ; le toluène étant très dilué dans l'air. Après recalcul de ces perméabilités, on obtient une perméabilité de 250 000 Barrer à 25°C et 106 000 Barrer à 65°C. On peut réaliser une extrapolation à 90°C ; on obtient alors 70 000 Barrer.

Zhang *et al.* (2011) [56] proposent une valeur de $70 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \cdot \text{atm}^{-1}$ pour la solubilité du toluène à dilution infinie dans le PDMS à 80°C et une valeur de diffusivité de $1,2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ dans les mêmes conditions soit une perméabilité de 11 000 Barrer.

Si l'on fait abstraction de la mesure réalisée avec du toluène liquide, on remarque que la perméabilité du PDMS au toluène est, à 90°C, de l'ordre de 10^4 Barrer. Cependant, de grandes fluctuations apparaissent entre les travaux publiés.

La perméabilité du PDMS à l'eau est très élevée. En exploitant de la même façon que ci-dessus, les données de Zhang *et al.* (2012) [57], on aboutit à une perméabilité de 5 100 Barrer à 25°C. Scholes *et al.* (2013) [58] citent une valeur de 40 000 Barrer à 35°C. Naik *et al.* (2016) [59] ont mesuré une valeur de 32 000 Barrer. Zhuang *et al.* (2016) [60] ont mesuré une perméabilité de $0,88 \times 10^{-11} \text{ kmol} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ c'est-à-dire environ 26 000 Barrer. Quoi qu'il en soit, cette valeur n'a pas une si

grande importance étant donné que l'humidité n'intervient pas dans les spécifications. Nous retiendrons donc arbitrairement une perméabilité à l'eau de 40 000 Barrer à 90°C.

Pour ce qui est des goudrons (toluène, naphtalène et phénanthrène), nous utiliserons une valeur de perméabilité commune aux trois espèces. Nous testerons trois valeurs pour cette perméabilité commune : 20 000, 50 000 et 80 000 Barrer. L'écoulement hydrodynamique des flux le long de la membrane sera modélisé par un flux croisé (cross-flow en Anglais). On considère que la couche dense de la membrane possède une épaisseur de 2 μm . Il s'agit là d'une valeur assez courante. La membrane PERVAP™ 4060 produite par la société Sulzer a une épaisseur proche de 2 μm .

Dans les simulations préliminaires réalisées, on a fait abstraction des phénomènes de polarisation de concentration. En effet, dans notre cas, les perméances sont effectivement très élevées mais les rapports de perméabilités sont nettement inférieurs à 100. Or, d'après Mourgues et Sanchez (2005), fortes perméances (supérieures à 1000 GPU) et fortes sélectivités (supérieures à 100) sont généralement nécessaires pour que la polarisation de concentration modifie réellement les phénomènes de perméation [61].

La force motrice est créée soit en comprimant de 1 bar à 3 bars le flux alimentant la membrane, soit en créant une dépression au perméat de la membrane, soit en cumulant les deux options. La puissance électrique à fournir est calculée suivant un certain nombre d'approximations. On considère que le compresseur et la pompe à vide sont alimentés par un flux à 90°C et que la pompe à vide tolère la condensation. Les deux machines sont simulées avec des compresseurs mono-étagés ce qui constitue également une approximation forte. On considère enfin que le rendement isentropique des deux machines est de 80%. Compte-tenu de ces approximations, les puissances qui seront calculées n'ont valeur que d'ordres de grandeur et ne permettront de déduire que des tendances. Bien que cet aspect n'apparaisse pas dans les résultats exposés ci-dessous, il faut prendre en compte le fait que la création d'une dépression au perméat de la membrane nécessite des équipements d'autant plus coûteux (notamment en termes d'investissement) que la pression visée est faible. Une aspiration à 100 mbar peut être réalisée assez facilement. Une aspiration à 30 mbar est également réalisable bien qu'un peu plus complexe. Une pression de 10 mbar est proche de la limite du vide réalisable à l'échelle industrielle et nécessite des équipements complexes et coûteux.

Il est envisageable a priori de créer la force motrice en balayant le compartiment perméat des modules membranaires avec un gaz permanent. Étant donné que ce gaz sera réinjecté avec les goudrons dans la zone de combustion du gazéifieur, il ne serait pas pertinent d'employer un gaz inerte tel que l'azote car on pourrait alors étouffer la combustion. Employer l'air destiné à oxyder le charbon pourrait sembler une bonne idée. Malheureusement, cela représente un risque de

génération de mélanges explosifs avec les gaz combustibles du syngaz. De tels mélanges pourraient bien sûr se former au perméat en raison de la perméation de gaz combustibles mais également au rétentat car de l'oxygène pourrait traverser la membrane vers le rétentat. Sur la base de ces considérations liées à la sécurité, la perméation par balayage au perméat ne sera plus étudiée dans la suite du présent travail.

Pour ce qui est de la consommation électrique, il faut garder à l'esprit la valeur de la production électrique de l'ensemble {gazéifieur + moteur}. Cette valeur est dans le cas présent de 11 MW. La consommation électrique sera donc à comparer à ces 11 MW.

En premier lieu, les simulations réalisées avec la configuration sans aspiration du perméat conduisent à des surfaces très importantes (entre 950 et 2000 m² là où les autres configurations peuvent parfois descendre à environ 400 m²) et surtout un taux de recyclage de la puissance calorifique supérieur à 50%, quelles que soient les valeurs de perméabilité, la teneur initiale en goudrons ou la spécification à atteindre. Cette configuration ne semble donc pas viable (à moins qu'il y ait un avantage à récupérer le syngaz à 3 bars au lieu de 1 bar, ce qui peut être le cas pour les conversions catalytiques). Cette configuration ne semble donc pas adaptée à la problématique de séparation considérée.

A en juger par cette première série de résultats indicatifs obtenus par différentes simulations (en explorant les pressions aval de 100 à 10 mbar, les perméabilités aux goudrons de 20 000 à 80 000 Barrer et les deux spécifications), la consommation électrique peut aller de 0,9 à 3,2 MW ce qui représente une perte de 6 à 24% sur la production d'électricité dans le cas d'une application impliquant un moteur. Plus que la valeur absolue de ces chiffres qui est largement discutable, ce qui ressort est le rapport de 4 entre la consommation estimée la plus haute et celle estimée la plus basse. Un tel rapport indique qu'il y a là un enjeu important qui peut potentiellement condamner à lui seul l'utilisation du PDMS pour épurer le syngaz.

L'autre enjeu important est celui de la sélectivité de l'opération unitaire. Rappelons qu'un recyclage d'environ 25% de la puissance calorifique du syngaz est nécessaire (dans le cas rapporté à la section I.2.3). En d'autres termes, le passage au perméat d'une fraction de la puissance calorifique du syngaz inférieure ou égale à 25% ne pose aucun problème ; au-delà, le rendement du procédé est dégradé. Ce seuil de 25% nous permet de procéder à une première classification entre les situations méritant un supplément d'intérêt et celles se révélant d'emblée problématiques.

Intéressons-nous à une première situation. Dans ce cas, les performances du matériau sont considérées comme moyennes, c'est-à-dire que le PDMS offre une perméabilité de 50 000 Barrer aux goudrons. On considèrera par ailleurs que le rétentat est à pression atmosphérique. Trois cas seront étudiés. Premièrement, une épuration de qualité « moteur » à l'aide d'un vide de 100 mbar au perméat. Deuxièmement, une épuration là encore de qualité « moteur » mais cette fois à l'aide d'un vide de 30 mbar au perméat. Troisièmement, une épuration de qualité « catalyseur » à l'aide d'un vide de 30 mbar au perméat. Nous nous intéresserons à trois critères :

- La surface de membrane requise (voir Figure 5)
- Le taux de recyclage de syngaz (voir Figure 6)
- La consommation électrique de la pompe à vide (voir Figure 7)

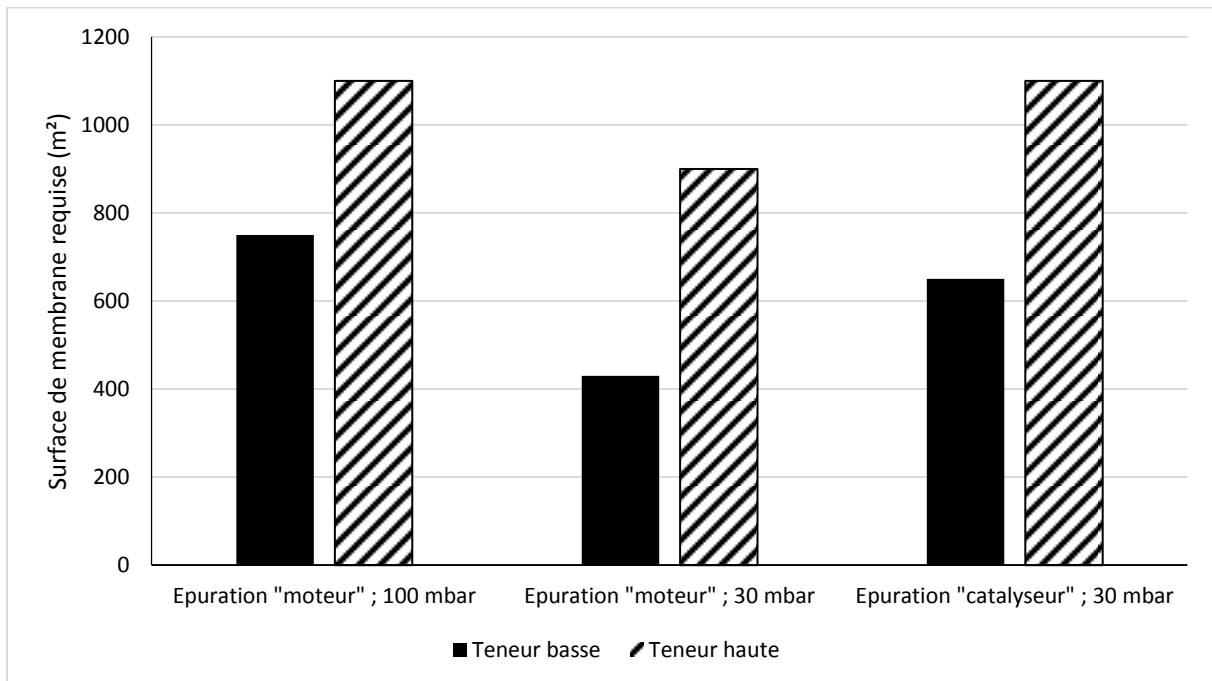


Figure 5 : surfaces de membranes requises dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm³_{sec}/h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

La principale constatation que l'on puisse tirer est que les surfaces requises dépendent fortement de la composition du flux entrant (les teneurs dites « hautes » cumulent environ 8,8 g de goudrons par Nm³ de gaz sec contre environ 3,5 pour les teneurs dites « basses »), tout particulièrement lorsque le vide au perméat est de 30 mbar. De façon logique, on constate également que, pour une

spécification donnée, la surface requise diminue lorsque l'on abaisse la pression au rétentat, en particulier lorsque le syngaz brut est peu chargé en goudrons. De façon analogue, pour une pression au perméat donnée, on constate que la surface requise est plus faible lorsque l'objectif de séparation est peu exigeant (abaissement de la température de rosée à 40°C en base sèche, pour l'utilisation en moteurs) que lorsqu'il est difficile (réduction de la teneur totale en goudrons à 50 mg/Nm³_{sec} dans le cas d'une spécification liée aux catalyseurs).

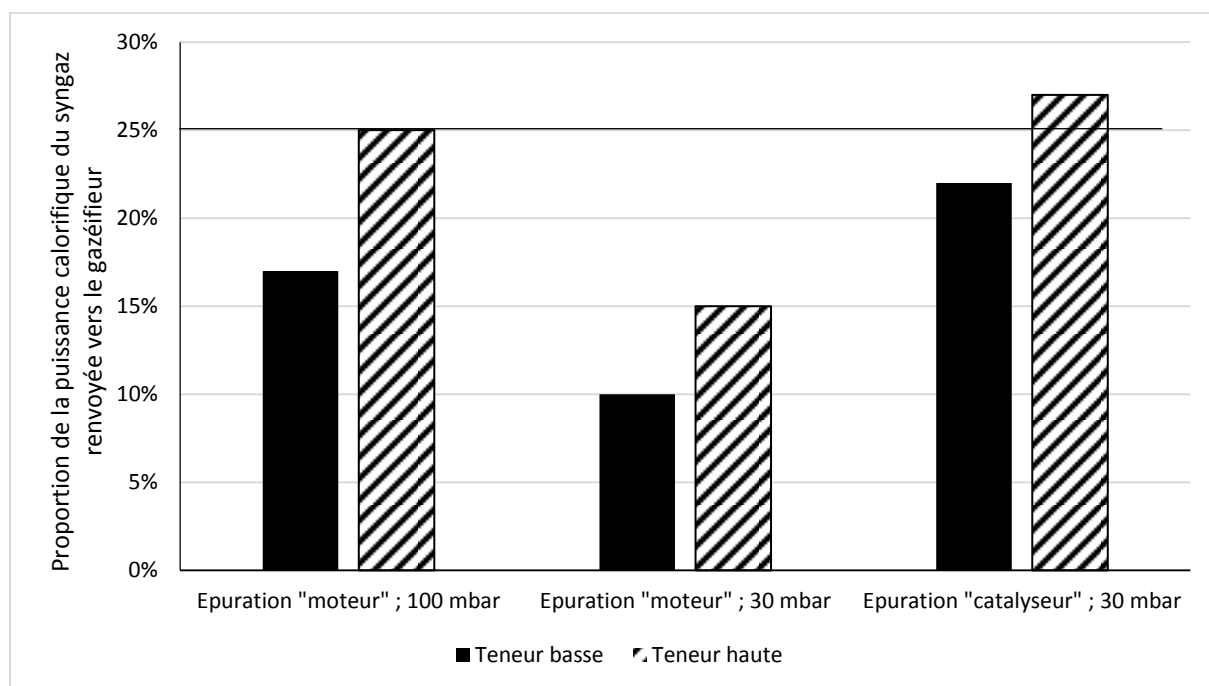


Figure 6 : proportion de la puissance calorifique du syngaz renvoyée vers le gazéifieur dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de 10 000 Nm³_{sec}/h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

Pour ce qui est du taux de recyclage du syngaz, on peut remarquer que, dans ces trois cas, la limite de 25% n'est pas très problématique puisqu'elle n'est dépassée que si l'on cherche une épuration très poussée (pour une utilisation avec des catalyseurs) en partant d'un syngaz très chargé en goudrons. Il semble même que pour une utilisation du syngaz en moteur, un vide de 100 mbar suffise. Notons toutefois que ces résultats ont été obtenus en supposant des perméabilités aux goudrons de 50 000 Barrer. On remarque également que le taux de recyclage augmente avec la pression au perméat. Par conséquent, si l'on utilise une pression de 100 mbar au perméat, la spécification de catalyseurs ne peut être atteinte qu'en renvoyant plus de 25% de la puissance calorifique du syngaz vers le gazéifieur.

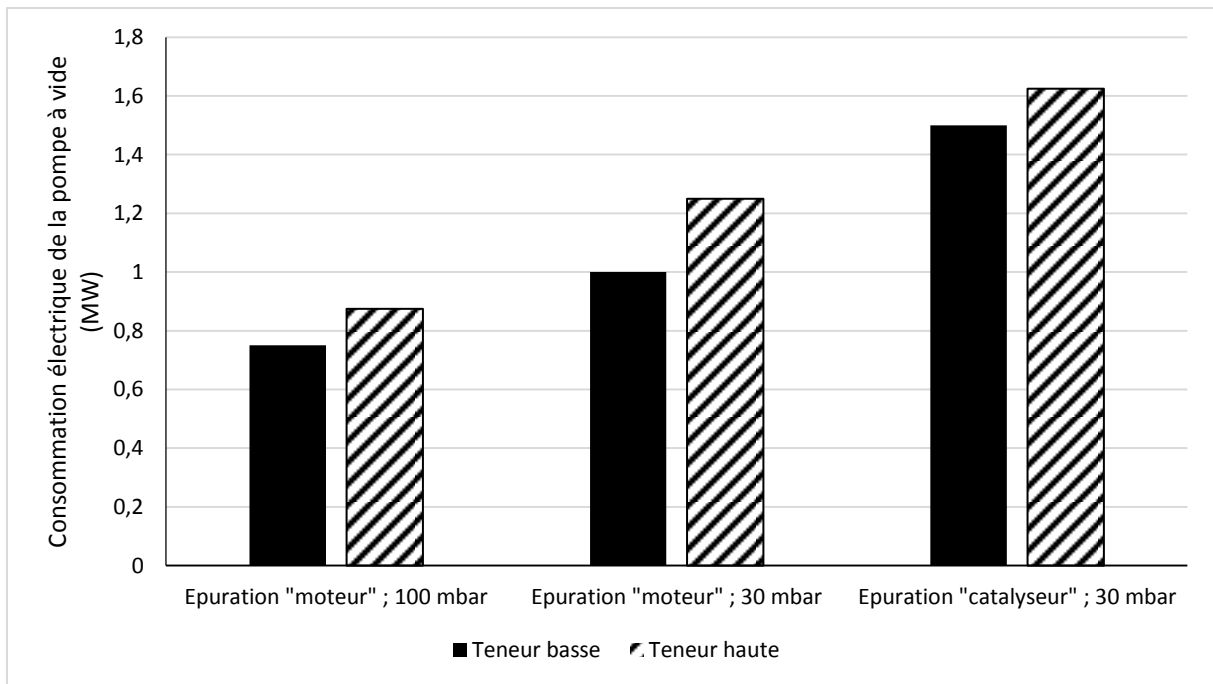


Figure 7 : consommation électrique de la pompe à vide dans différentes situations pour une perméabilité aux goudrons de 50 000 Barrer et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

On constate que les consommations électriques ne sont pas négligeables. Rappelons que la puissance du syngaz produit et non renvoyé vers le gazéifieur est de 27 MW. On peut remarquer que pour une spécification de moteur, passer d'un vide de 100 mbar à un vide de 30 mbar augmente d'un tiers la consommation électrique. On remarque également que pour un vide de 30 mbar, la spécification de catalyseur requiert plus d'électricité que la spécification de moteur ; c'est tout à fait logique car le débit traversant la pompe est plus important. Au niveau de ce troisième critère, la teneur initiale en goudrons n'a pas beaucoup d'influence, ce qui signifie que le débit total traversant la pompe à vide est peu affecté par la composition du syngaz brut.

Passons à présent à un second cas d'étude axé sur les performances du PDMS. Pour cela, on étudiera les mêmes critères que précédemment en considérant une aspiration au perméat à 30 mbar. Trois valeurs de perméabilité du PDMS aux goudrons seront testées : 20 000, 50 000 et 80 000 Barrer.

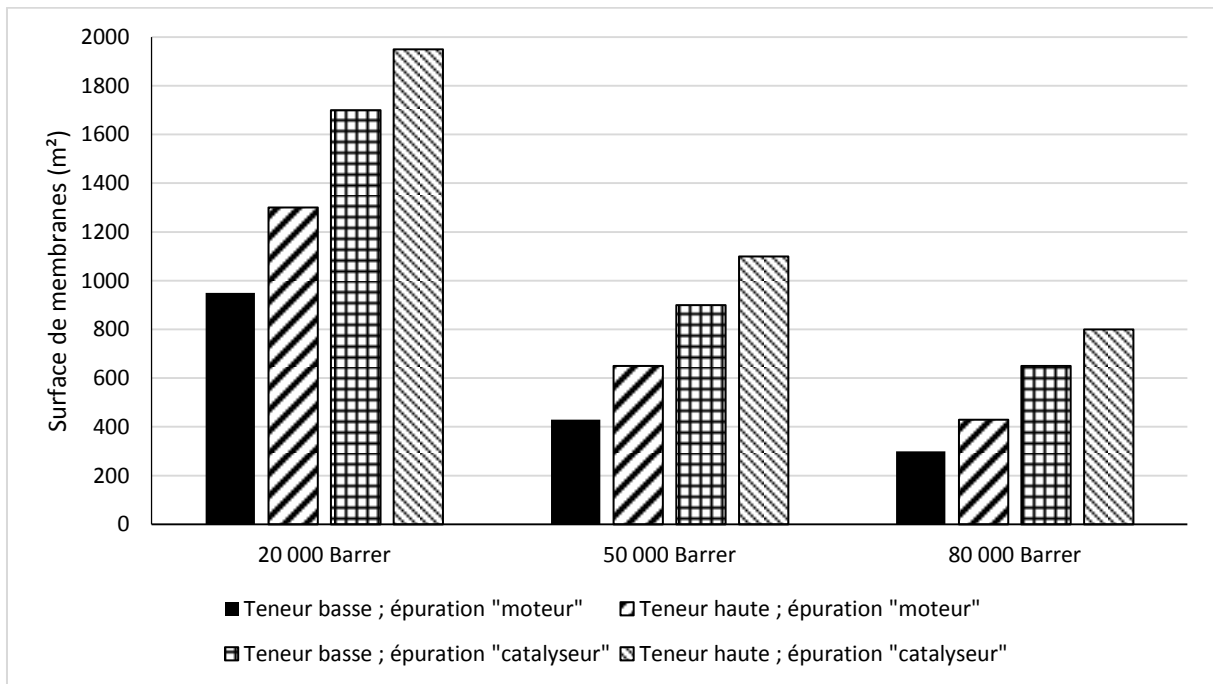


Figure 8 : surfaces de membranes requises dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de $10\,000 \text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

Au niveau des surfaces de membranes mises en jeu, les performances intrinsèques du matériau ont beaucoup plus d'impact que le choix de conditions opératoires (voir Figure 5). Dans tous les cas, les surfaces requises sont augmentées de façon significative quand la performance des membranes baisse.

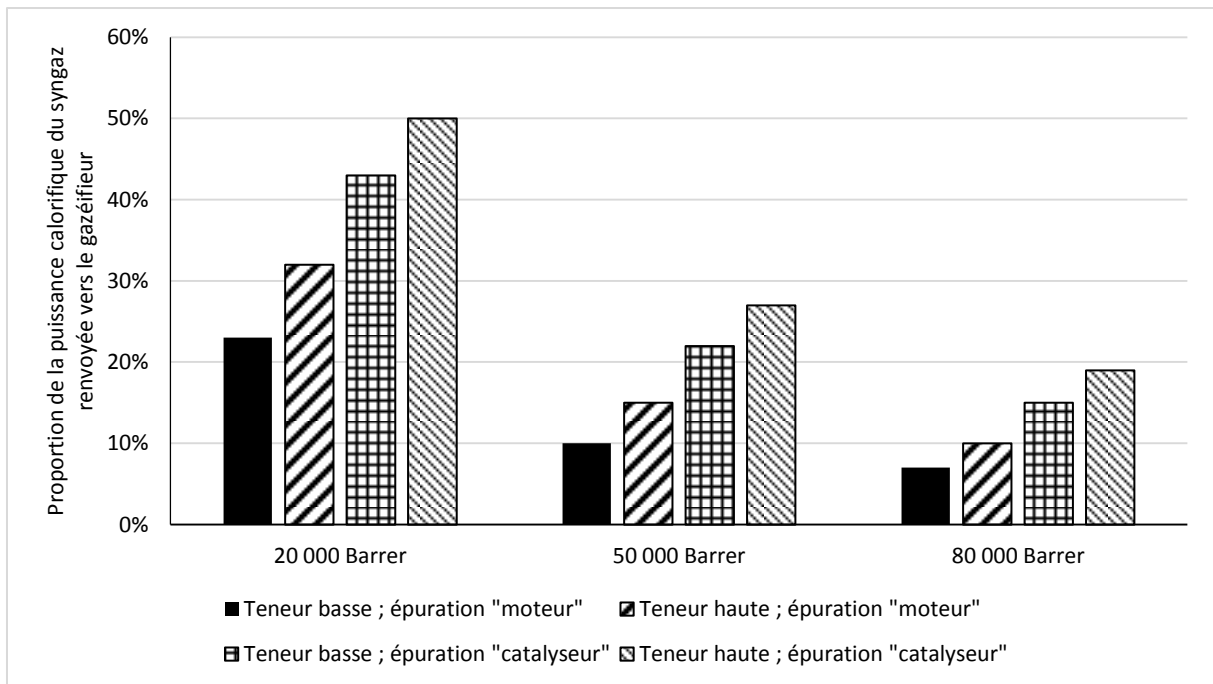


Figure 9 : proportion de la puissance calorifique du syngaz renvoyée vers le gazéifieur dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

Le critère du taux de recyclage donne quelques informations de valeur. Pour une perméabilité du PDMS aux goudrons de 20 000 Barrer, la sélectivité de la séparation est faible et la proportion de gaz combustibles renvoyés en combustion est inutilement élevée. En revanche, si cette perméabilité est de 50 000 ou 80 000 Barrer, ce problème disparaît.

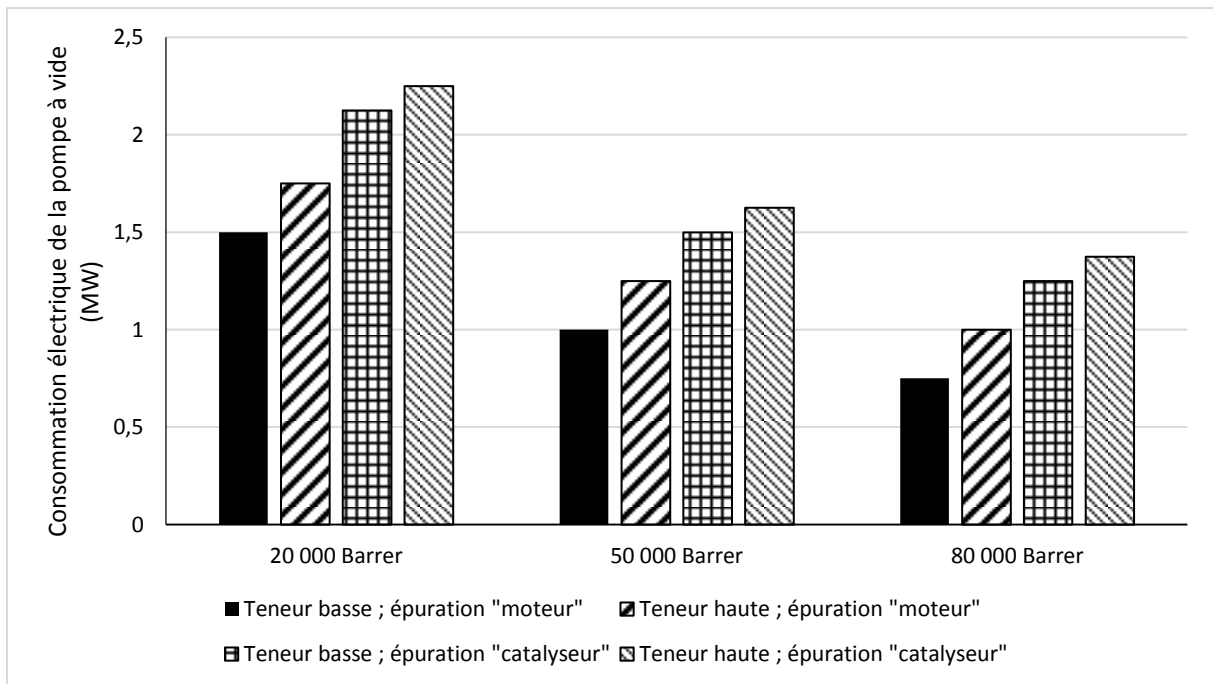


Figure 10 : consommation électrique de la pompe à vide dans différentes situations pour un vide de 30 mbar au perméat et une pression atmosphérique au rétentat. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

De même que pour les autres critères, on constate que la performance du matériau a un impact décisif.

Cette seconde étude de cas nous indique que les performances du matériau sont le paramètre majeur qui indiquera si la perméation membranaire peut ou non constituer une alternative ou un complément crédible au procédé OLGA. Or les performances du PDMS vis-à-vis des goudrons sont très peu renseignées, surtout à 90°C . L'étude bibliographique exposée plus haut révèle également que les rares valeurs disponibles sont sujettes à de fortes incertitudes. Il est donc impératif de procéder à des mesures spécifiques.

Il faudra en premier lieu affiner la compréhension du comportement du toluène à haute température. Il faudra également apporter des éléments de compréhension du comportement du phénanthrène et du naphthalène dans le PDMS.

Etant donné la nature de ces espèces, le recours à des modèles de perméabilité variable sera probablement nécessaire pour représenter correctement la perméation des goudrons. Il n'est d'ailleurs pas à exclure de devoir découpler l'étude des phénomènes de sorption de l'étude des phénomènes de diffusion. Le choix des modèles employés sera effectué sur la base des résultats

expérimentaux en étant attentifs à la précision de ces modèles mais également à leur facilité de mise en œuvre pour des travaux ultérieurs de simulation.

II. Etude des phénomènes de sorption d'hydrocarbures purs

II.1. Introduction

La problématique de séparation mise en jeu dans le cadre de cette thèse consiste à effectuer une séparation entre gaz permanents et vapeurs condensables à l'aide d'un élastomère à température relativement haute, entre 90 et 120°C.

Le comportement des gaz permanents dans les élastomères est bien renseigné dans la littérature Merkel *et al.* (2001) [18], Hägg (2000) [62] et de nombreux autres auteurs ont étudié le comportement des gaz courants tels que N₂, H₂, O₂ dans le PDMS à température ambiante. En l'absence de vapeurs, le comportement des gaz permanents dans le PDMS est assez simple puisque les élastomères offrent une perméabilité constante aux gaz [10]. En présence de vapeurs condensables, le comportement des gaz peut être plus compliqué car la sorption de fortes quantités de vapeur peut modifier le polymère et ses propriétés comme l'a montré G. Mauviel [14] dans le cadre d'études portant sur le propane et le butane ; ainsi la perméabilité du PDMS à l'hydrogène est augmentée de moitié en présence de propane à une activité de 0,6, notamment en raison de l'entraînement convectif de l'hydrogène par le propane. Toutefois, cela ne semble pas être systématique ; Singh *et al.* [16] constatent en effet que la présence d'acétone ne modifie pas les propriétés du PDMS vis-à-vis de l'azote et ce, même pour des activités de 0,7. Inversement, l'azote ne modifie pas les propriétés de la membrane vis-à-vis de l'acétone. Dixon-Garett *et al.* (2000) [63] font une constatation analogue dans le cas de l'éthylbenzène avec toutefois des activités plus faibles. Dans ces deux derniers cas, les études de perméation de mélanges ont été réalisées avec des teneurs en vapeurs qui correspondent à des fractions molaires d'hydrocarbures dans le PDMS inférieures à 10%. Quoi qu'il en soit, la compréhension de ces phénomènes nécessite en premier lieu une bonne description du comportement des vapeurs, notamment en matière de sorption. L'étude de la sorption des vapeurs du syngaz (toluène, naphthalène, phénanthrène) dans le PDMS sera donc le point de départ de ce travail.

Il est tout à fait possible que la sorption de mélanges de vapeurs donne lieu à des phénomènes d'interactions entre vapeurs. Si tel est le cas, les propriétés de sorption des différentes vapeurs seraient modifiées. Bien que cette éventualité doive être prise au sérieux, la priorité est avant tout

de décrire la sorption des vapeurs pures dans le PDMS (appelé indifféremment PDMS ou silicone dans ce manuscrit) à 90°C.

Il est généralement observé que la solubilité des vapeurs organiques dans les élastomères augmente avec l'activité en phase vapeur de l'espèce considérée [16], [63]. Ces phénomènes sont souvent décrits grâce au modèle de Flory Huggins ou à l'une de ses extensions. Ces modèles relient la fraction volumique de vapeur sorbée dans le PDMS (notée ϕ) à l'activité de cette espèce en phase vapeur (notée a). A faible pression, a peut être obtenue en divisant la pression partielle de l'espèce considérée par sa pression de vapeur saturante à la température d'étude.

L'équation 3 représente la version originelle du modèle. V_V (respectivement V_P) est le volume molaire de la vapeur (respectivement du polymère). Le paramètre χ rend compte de l'interaction entre la vapeur et le polymère.

$$\ln(a) = \ln(\phi) + \left(1 - \frac{V_V}{V_P}\right) \times (1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2 \quad 3$$

Le volume molaire du polymère étant toujours très supérieur à celui de la vapeur, on peut utiliser l'expression simplifiée de l'équation 4.

$$\ln(a) = \ln(\phi) + 1 - \phi + \chi(1 - \phi)^2 \quad 4$$

Remarquons que pour calculer ϕ à partir de a , il est nécessaire de résoudre une équation algébrique. Cet aspect n'est pas anodin si l'on souhaite calculer un grand nombre d'équilibres de sorption.

D'autres modèles de sorption existent. Certains sont spécifiquement dédiés aux vapeurs ; d'autres ont une portée plus universelle, notamment le modèle ENSIC de Favre *et al.* (1996) [64] que nous évoquerons ultérieurement.

Dans l'état actuel de la littérature, nous disposons d'informations relatives au toluène (voir section I.2.4.) mais très peu relatives au naphthalène et au phénanthrène. Les données à 90°C sont quasi introuvables. Il est par conséquent nécessaire de réaliser des études de sorption d'hydrocarbures purs à 90°C en essayant si possible de tester plusieurs valeurs d'activité. Par souci de cohérence avec les modèles classiques, les résultats seront exprimés en termes de fraction volumique dans le polymère (ϕ) en fonction de l'activité en phase vapeur (a).

II.2. Matériels et méthodes

II.2.1. Sorption d'hydrocarbures liquides

Il est assez facile de réaliser un test de sorption à une activité de 1, c'est-à-dire en phase liquide. Pour cela, on prend un morceau de PDMS de 0,2 à 2 grammes. Idéalement, on choisit un morceau présentant un rapport surface/volume le plus faible possible.

La première étape consiste à peser l'échantillon. Ensuite, celui-ci est immergé dans un flacon contenant l'hydrocarbure étudié. Le flacon et son contenu sont placés dans un four à la température souhaitée durant 20 à 25 heures. L'objectif est d'atteindre l'équilibre de sorption.

Au terme de ce délai, le PDMS est extrait, essuyé et pesé dans un flacon taré et fermé. Il est ensuite immergé à nouveau durant 1 à 2 heures et la séquence de pesée est répétée pour vérifier que l'équilibre de sorption est bien atteint. La pesée est ainsi réalisée 2 à 4 fois afin de minimiser les erreurs expérimentales. Le choix d'un morceau de PDMS doté d'un faible rapport surface/volume facilite l'essuyage et limite le flux de désorption qui s'opère entre l'extraction du PDMS et la fermeture du flacon de pesée. La dernière pesée est effectuée non pas dans un flacon mais dans un tube fermé faisant partie d'un appareil de désorption utilisé ultérieurement (voir Figure 11). Toutefois, cela ne modifie pas le principe de la pesée ni son résultat.



Figure 11 : montage de désorption à l'arrêt. Le PDMS est placé dans le tube oblique à gauche ; les espèces désorbées sont collectées dans le tube vertical au centre.

Le tube contenant le PDMS est ensuite refroidi à l'azote liquide afin de figer les phénomènes de désorption. Le PDMS est alors rapidement transféré vers son emplacement dans le montage de

désorption et le tube ayant servi à la pesée est installé sur le montage en tant que tube de collecte des espèces désorbées.

C'est alors que débute le processus de désorption. Le tube de collecte est refroidi à l'azote liquide et la zone contenant le PDMS est chauffée à 100-150°C. Un vide dynamique est créé dans le montage. Au bout de 4 à 6 heures, temps à ajuster selon l'épaisseur de l'échantillon et la quantité sorbée, le processus de désorption est arrêté, le silicone est extrait et pesé.



Figure 12 : montage de désorption représenté en fonctionnement

On considère que la masse du PDMS sec est celle relevée après désorption. En effet, des chaînes polymères courtes (de PDMS) non réticulées peuvent être initialement présentes (et donc apparaître lors de la pesée initiale) et être extraites par le contact avec l'hydrocarbure liquide. La masse d'hydrocarbure sorbée est donc calculée par différence entre la masse de l'échantillon avant et après désorption. On obtient la fraction volumique d'hydrocarbure dans le PDMS par l'équation 5.

$$\phi = \frac{\frac{m_{HC}^{sorbée}}{M_{HC}} \times v_{HC}}{\frac{m_{HC}^{sorbée}}{M_{HC}} \times v_{HC} + \frac{m_{PDMS}}{\rho_{PDMS}}} \quad 5$$

L'activité pour un composé liquide pur est bien sûr prise égale à 1.

Cette méthode, assez classique dans l'équipe, a déjà fait l'objet de publications par d'autres auteurs comme par exemple Randová *et al.* (2014) [65], Mandal et Pangarkar (2002) [66] ou encore Hesse et Sadowski (2012) [67]. Dans le cas de ce troisième article, les polymères étudiés sont des polyimides, ce qui requiert des temps d'équilibrage très importants pour de faibles prises en masse. Les auteurs étudient également la dissolution du polymère dans le solvant.

Dans le cas du phénanthrène, l'échantillon de silicone est enfoui dans du phénanthrène solide finement divisé dès lors que la température d'étude est inférieure au point de fusion (environ 100°C) du composé.

II.2.2. Sorption de vapeurs pures d'hydrocarbures

Etudier des phénomènes de sorption sur une large gamme d'activité est plus compliqué que pour une activité de 1. Des méthodes basées sur la chromatographie inverse permettent une étude pour les faibles activités. Price et Guillet (1987) [68] ont employé cette technique pour étudier la sorption de quelques vapeurs dont le toluène dans le PDMS à 25°C. Zhang *et al.* [56] ont utilisé la même technique à 80°C pour tester des polymères synthétisés à base de PDMS avec plusieurs vapeurs dont le toluène et le benzène. De même, la calibration en phase vapeur (souvent abrégée VPC) est dédiée aux faibles activités. De Bo *et al.* [53] ont utilisé cette technique pour étudier la sorption de diverses espèces dans le PDMS à 30°C. Boscaini *et al.* [55] ont réalisé un dispositif permettant la mesure simultanée de la solubilité (présentée sous forme d'un coefficient de partition) et de la diffusivité de nombreuses espèces aromatiques ou oxygénées dans le PDMS. Le principe de ce dispositif ressemble à celui du temps-retard (*time lag* en Anglais) également connu sous le nom de méthode à volume constant et pression variable. Dans ce cas, le vide est remplacé par un balayage de gaz, ce qui permet une analyse en ligne. L'étude a été réalisée pour des teneurs en vapeurs très faibles (de l'ordre du ppm voire du ppb). Les mesures ont été réalisées à plusieurs températures allant de 25 à 65°C, ce qui permet une évaluation de l'effet de la température. Par ailleurs, certaines vapeurs ont une masse molaire de 120 g/mol, ce qui est plus élevé que les espèces habituellement étudiées. De façon générale, les méthodes présentées ci-dessus sont valides surtout lorsque la solubilité est constante, c'est-à-dire lorsque l'activité en phase vapeur est faible.

Il existe aussi des dispositifs basés sur la pesée et permettant effectivement de mener des essais sur une large gamme d'activité. Blume *et al.* [52] ont utilisé ce principe en créant un équilibre liquide vapeur à une température inférieure à la température d'étude puis en envoyant cette vapeur vers une cellule à la température d'étude contenant le polymère. La sorption est suivie par pesée en continu. Leur étude porte principalement sur des vapeurs chlorées avec une gamme d'activité allant de 0,2 jusqu'à la saturation. Singh *et al.* [16] ont utilisé une méthode similaire (la technique de génération de la vapeur n'est pas détaillée) pour étudier la sorption de l'acétone dans le PDMS à 28°C. La gamme d'activité balayée est très large. Dans les deux cas, la solubilité de la vapeur augmente avec son activité. Lin *et al.* (2012) [69] ont également étudié la sorption des vapeurs organiques dans le PDMS mais pour des alcanes linéaires (C5 à C7) et à 3 températures différentes

allant de 20 à 50°C. Selon les situations, la gamme d'activité balayée peut être large ou étroite. Des contraintes pratiques liées à l'appareillage (basé sur des mesures de pression et non sur des pesées) sont sans doute en cause. Les courbes de solubilité en fonction de la pression ont une allure inhabituelle. Elles sont en effet quasi affines même pour des activités supérieures 0,5 alors que les auteurs ayant réalisé des études similaires obtiennent généralement des courbes concaves. Friess *et al.* (2013) [70] ont réalisé une intéressante comparaison de différentes méthodes destinées à l'étude des phénomènes de sorption. Leurs expériences concernent la sorption de toluène et d'heptane dans le LDPE à 25°C. Ils parviennent notamment à balayer une gamme d'activité allant de 0,05 à 0,95 ; les résultats ainsi obtenus sont en cohérence avec les résultats obtenus par VPC à très faible activité et présentés dans ce même article. En revanche, les auteurs notent un écart entre les résultats de sorption de liquide et la tendance dessinée par la sorption de vapeurs. Ils imputent cet écart au paradoxe de Schroeder. Ce phénomène lié à la sorption de certains liquides dans des polymères est notamment décrit par Vallières *et al.* (2006) [71].

De façon générale, on remarque que ces méthodes ont généralement été utilisées pour des températures inférieures ou égales à 70°C et pour des espèces dont la masse molaire excède rarement 100 g/mol. Notre but est d'obtenir des données à 90°C pour des espèces dont certaines sont plus lourdes que les vapeurs couramment étudiées. Autre spécificité : le naphthalène a une température de fusion d'environ 80°C et le phénanthrène, une température de fusion de 100°C environ. Cela soulève de grosses contraintes d'ordre pratique puisque le moindre point froid peut devenir un point de cristallisation. Signalons aussi que les pressions de vapeur mises en jeu à 90°C peuvent être très faibles : environ 16 mbar pour le naphthalène et moins de 0,3 mbar pour le phénanthrène.

Pour ces raisons, il s'est avéré préférable de concevoir et de construire un dispositif expérimental dédié spécifiquement adapté à la situation. Le principe directeur de ce dispositif est de piloter l'activité de la vapeur en jouant sur le temps de mise en contact entre le PDMS et la source de vapeur plutôt que sur la température du générateur de vapeur.

L'installation est schématisée en Figure 13.

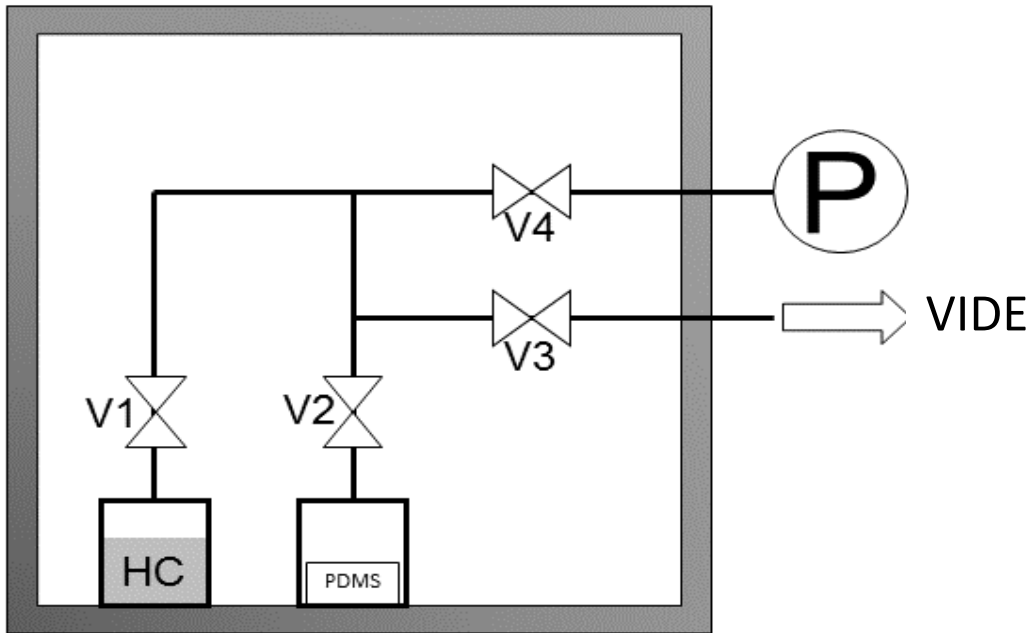


Figure 13 : schéma de l'installation de sorption de vapeurs pures d'hydrocarbures

La jauge de pression est chauffée afin d'éviter tout risque de condensation ou de cristallisation au niveau de la cellule. L'enceinte est à la température d'étude (souvent 90°C).

Le PDMS est initialement pesé puis placé dans son compartiment.

Dans un premier temps, seule la vanne V1 est fermée afin de dégazer le reste de l'installation. Cette phase prend 16 à 24 heures.

Dans un deuxième temps, V3 est fermée afin d'évaluer le taux de fuites de l'installation. Cette évaluation nécessite environ 8 heures. V3 est rouverte quelques minutes afin de refaire le vide.

Ensuite, V4 et V3 sont fermées. V1 est ouverte pour un temps allant de quelques secondes à plusieurs heures afin de mettre en contact l'hydrocarbure et le polymère. Le temps de mise en contact permet de jouer sur l'activité de la vapeur d'hydrocarbure à l'équilibre. Toutefois, ce contrôle est très approximatif et l'activité doit être mesurée a posteriori.

V1 est ensuite fermée afin d'observer un temps d'au moins 14 heures au cours duquel l'équilibre de sorption pourra s'établir. Ce délai est effectivement suffisant en raison du fait que les résultats étaient indépendants de la masse et de la géométrie des échantillons de PDMS, ce qui indique que l'équilibre de sorption était atteint. Un calcul approximatif de temps retard permet de confirmer cette hypothèse. En retenant une demi-épaisseur de 0,5 cm (ce qui est légèrement supérieur aux demi-épaisseurs utilisées lors de nos expériences) et une diffusivité de 10^{-6} cm²/s, on obtient un

temps-retard de moins de 12 heures. Ce calcul ayant été réalisé en négligeant les effets de bords, le délai réel est encore inférieur.

Au terme de ce délai, V2 est fermée afin de ne pas fausser l'équilibre de sorption pendant que V3 et V4 sont ouvertes quelques minutes.

V3 est ensuite refermée et V2 ouverte afin de mesurer la pression totale au contact du polymère afin de déterminer l'activité de vapeur.

Le polymère est ensuite extrait et pesé dans un flacon fermé et taré.

La fraction volumique d'hydrocarbure sorbé dans le PDMS est calculée de la même manière que pour la sorption de liquide. La pression partielle d'hydrocarbure au contact du PDMS à l'équilibre est obtenue en corrigeant la pression mesurée d'un facteur lié à la détente qui s'opère lors de l'ouverture de V2 et en retirant la pression partielle imputable aux fuites. Ce facteur a été déterminé dans le cas présentant les plus fortes volatilités et diffusivités (c'est-à-dire le toluène à 90°C) en comparant les résultats obtenus à l'issue de 3 ou 4 manœuvres de V2 à ceux obtenus à l'issue d'une manœuvre unique. Sa valeur était alors de $1,17 \pm 0,05$. Dans le cas du toluène à 45°C et du naphthalène à 120°C, la valeur de ce facteur a été arbitrairement estimée à $1,10 \pm 0,04$ (car la volatilité est plus faible). Dans le cas du naphthalène à 90°C (cas de volatilité la plus faible), ce paramètre a été pris égal à $1,07 \pm 0,04$. Les fortes incertitudes sur la valeur de ce paramètre proviennent du caractère rudimentaire de la méthode de détermination.

Dans le cas du phénanthrène, les pressions de vapeur mises en jeu à 90°C (moins de 0,2 mbar) sont trop faibles au regard des incertitudes de lecture et des pressions de fuites (généralement de l'ordre d'une dizaine de mbar) pour espérer aboutir à un résultat lisible.

Les données physiques utilisées pour l'exploitation et l'interprétation des résultats se trouvent dans le Tableau 4.

Paramètre	Valeur et source
Densité du PDMS	1,05 g.cm ⁻³ [72]
Volume molaire du toluène à 45°C	109 cm ³ .mol ⁻¹ [46]
Volume molaire du toluène à 90°C	115 cm ³ .mol ⁻¹ [46]
Volume molaire du naphthalène à 90°C	132 cm ³ .mol ⁻¹ [46]
Volume molaire du naphthalène à 120°C	135 cm ³ .mol ⁻¹ [46]
Volume molaire du phénanthrène à 100°C	109,7 cm ³ .mol ⁻¹ [73]
Pression de vapeur saturante du toluène à 45°C	74 Torr soit 99 mbar [46]
Pression de vapeur saturante du toluène à 90°C	407 Torr soit 543 mbar [46]
Pression de vapeur saturante du naphthalène à 90°C	11,9 Torr soit 15,9 mbar [46]
Pression de vapeur saturante du naphthalène à 120°C	42,1 Torr soit 56,1 mbar [46]
Pression de vapeur saturante du phénanthrène à 60°C	0,95 Pa soit 0,0095 mbar [74]
Pression de vapeur saturante du phénanthrène à 90°C	15 Pa soit 0,15 mbar extrapolé de [74]

Tableau 4 : données physiques du PDMS, du toluène, du naphthalène et du phénanthrène

II.2.3. Préparation des échantillons de PDMS

Le silicone employé est le RTV 141 qui a été gracieusement fourni par la société Bluestar Silicones. Le RTV 141 se présente sous la forme de 2 précurseurs A et B qu'il faut mélanger dans une proportion de 10 : 1 en masse. Il faut ensuite dégazer le mélange sous vide et le laisser réticuler quelques heures à haute température. Dans le cas de nos expériences, le PDMS a été préparé par séries d'une vingtaine de grammes.

II.3. Résultats bruts des expériences de sorption d'hydrocarbures dans le PDMS

II.3.1. Sorption de toluène pur à 45°C et 90°C

Les mesures réalisées à 45°C ont pour but d'évaluer la pertinence des résultats fournis par le nouveau dispositif en les comparant à ceux publiés par Petri *et al.* (1995) [75]. Dans cet article, les auteurs ont décrit les équilibres de sorption en termes de valeur du paramètre de Flory-Huggins (χ) en fonction de la fraction volumique de PDMS dans l'échantillon à l'équilibre ; c'est-à-dire $1-\phi$. Par commodité, ces données ont été transcrites sous forme de ϕ en fonction de l'activité. La comparaison entre les données de la littérature et nos résultats expérimentaux se trouve en Figure 14.

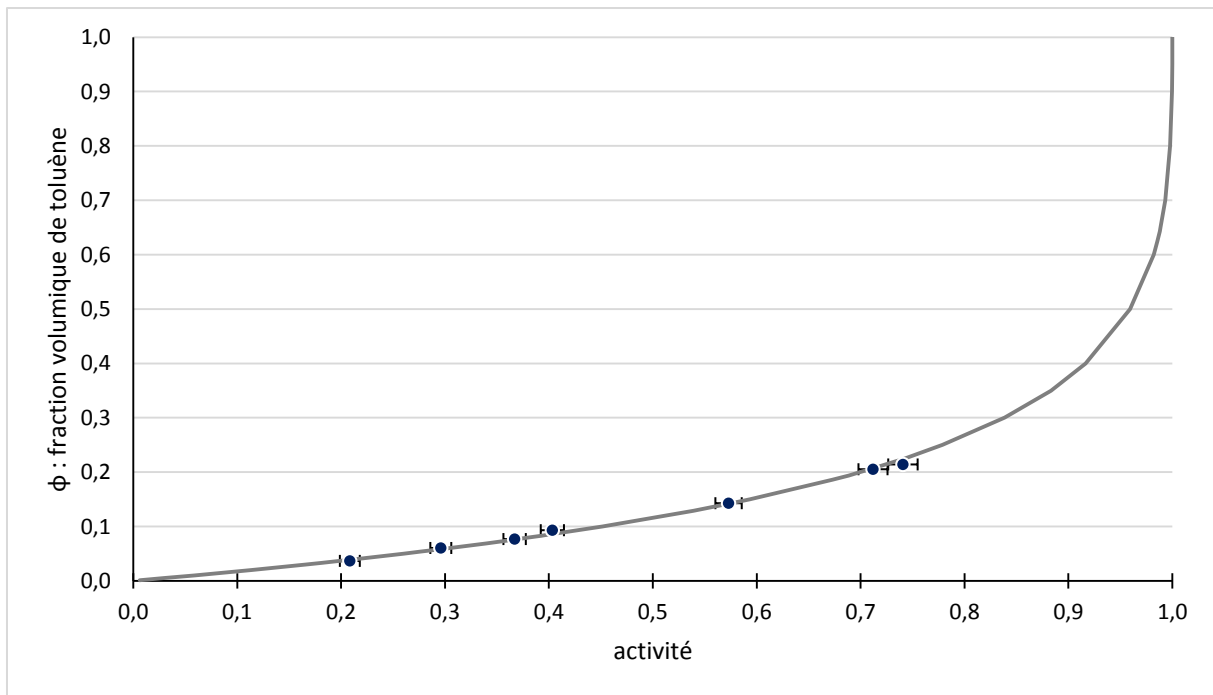


Figure 14 : sorption de toluène dans le PDMS à 45°C ; comparaison de résultats expérimentaux (points) et de données de la littérature (ligne continue)

On peut constater une très bonne adéquation entre les résultats de nos expériences et les valeurs calculées sur la base de la littérature. Le dispositif expérimental donne donc des résultats pertinents.

Passons à présent à des mesures réalisées à 90°C, c'est-à-dire la température a priori nécessaire pour l'épuration du syngaz. Les résultats sont représentés sur la Figure 15. La régression des résultats expérimentaux par le modèle ENSIC figure sur ce graphe mais sera discutée ultérieurement.

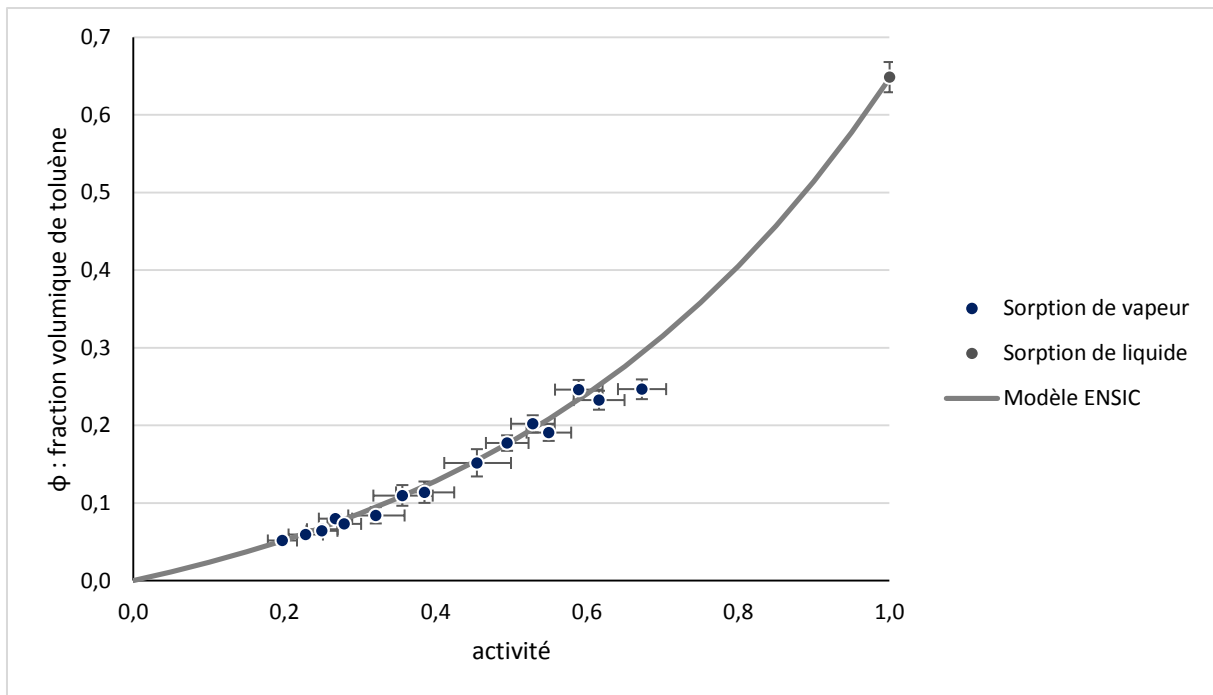


Figure 15 : sorption de toluène dans le PDMS à 90°C ; résultats en vapeur pure et en liquide pur et régression par le modèle ENSIC

On observe une relation de tendance analogue à celle observée à 45°C avec toutefois des quantités sorbées plus fortes à 90°C, surtout pour des activités de l'ordre de 0,6.

Quelques données relatives au toluène peuvent être trouvées dans la littérature. Blume *et al.* [52] ont mesuré une prise en masse de 115% pour le toluène liquide dans le PDMS à 40°C. Ben Soltane *et al.* (2013) [76] ont mesuré une prise en masse de 114% pour le même couple polymère/solvant à 20°C. Nos mesures réalisées à 90°C débouchent sur des prises en masse de 120 à 140% ce qui n'est pas si éloigné. Signalons que le terme PDMS n'est que le nom du polymère et que d'un article à l'autre, le matériau peut être différent notamment en termes d'inclusions (volontaires ou non) et de taux de réticulation ce qui peut avoir une forte influence sur les résultats obtenus pour les gonflements aux fortes activités.

De Bo *et al.* [53] ont mesuré une solubilité de $902 \text{ g.cm}^{-3}/\text{g.cm}^{-3}$ à faible activité à 30°C. On peut ré-exprimer cette valeur comme $813 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$. Nos mesures réalisées à 90°C donnent des solubilités d'environ $100 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$ pour des activités de 0,2 – 0,25. Il y a donc un écart significatif bien que les ordres de grandeur soient comparables. Cet écart s'explique par la différence de température entre les deux séries d'expériences.

Boscaini *et al.* avancent des solubilités allant de $1802 \text{ g.cm}^{-3}/\text{g.cm}^{-3}$ à 25°C (soit environ $1650 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$) à $625 \text{ g.cm}^{-3}/\text{g.cm}^{-3}$ à 65°C (soit environ $505 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$) [55] ; pour de

faibles activités. Ces résultats confirment que la température influence fortement la solubilité du toluène dans le PDMS. Il est donc logique que les solubilités mesurées à 90°C soient inférieures à celles mesurées à température ambiante.

Zhang *et al.* [56] ont mesuré une solubilité d'environ $70 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$ à faible activité à 80°C. On retrouve donc les ordres de grandeur de nos expériences.

II.3.2. Sorption de naphthalène pur à 120 et 90°C

La série de mesures réalisée à 120°C n'a qu'un rapport indirect avec l'application de séparation envisagée. Toutefois, elle permet de juger de l'influence de la température sur les équilibres de sorption. Elle permet également une entrée en matière pour le naphthalène avec des pressions de vapeurs nettement supérieures à celles observées à 90°C ce qui permet d'obtenir une première série de résultats plus fiables permettant d'observer des tendances.

Pour faciliter les comparaisons, les deux séries seront représentées sur le même graphe (Figure 16). De même que pour le toluène, les régressions par le modèle ENSIC apparaissent sur le graphe.

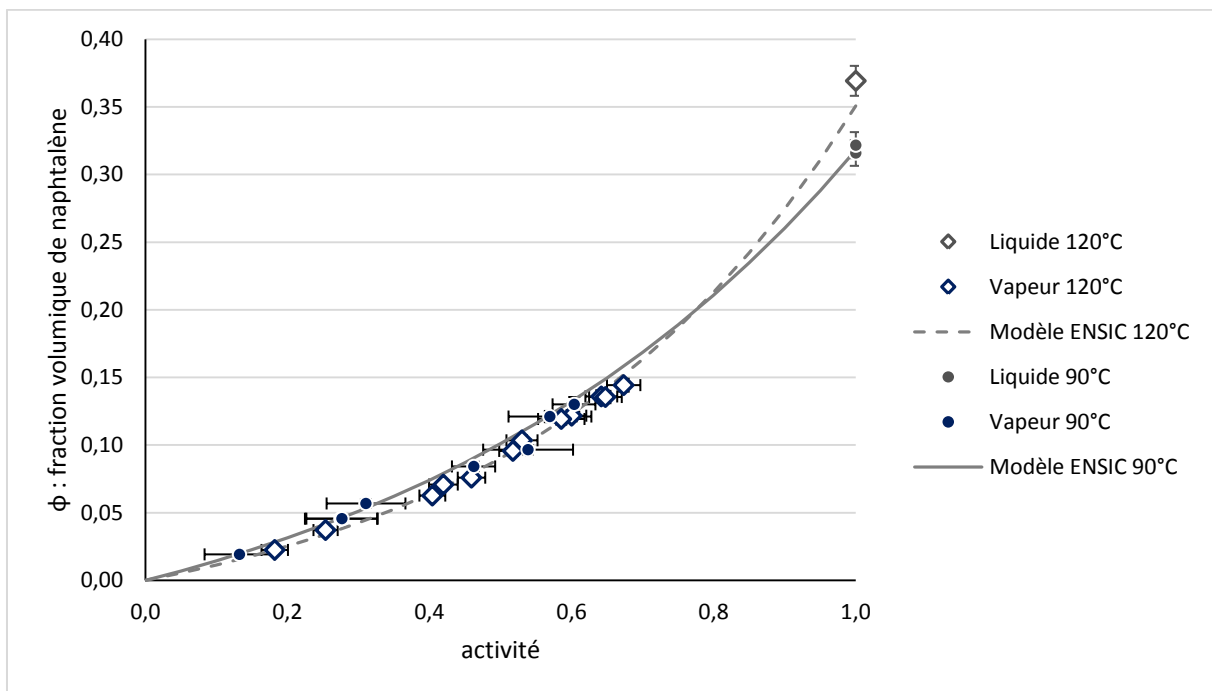


Figure 16 : sorption de naphthalène dans le PDMS à 120 et 90°C ; résultats en vapeur pure et en liquide pur et régressions par le modèle ENSIC

Hormis pour les essais avec des hydrocarbures liquides, l'impact de la variation de température entre 90 et 120°C semble assez faible. On peut constater pour les expériences à 90°C que l'incertitude sur

l'activité est assez importante. Cela est dû aux faibles pressions de vapeur mises en jeu. Les sources d'incertitudes sont, en valeur absolue, similaires à celles relevées à 120°C. Cependant, elles deviennent beaucoup plus importantes dès lors qu'elles sont rapportées à la pression partielle de naphthalène à l'équilibre.

Si l'on compare le cas du toluène et le cas du naphthalène à 90°C, on constate des tendances similaires. Toutefois, pour une activité donnée, la fraction volumique de toluène est systématiquement similaire à celle du naphthalène. Le rapport de fractions volumiques toluène/naphthalène évolue régulièrement de 1,6 à faible activité jusqu'à 2 à saturation.

II.3.3. Sorption de phénanthrène pur dans le PDMS à 90°C

Seule une expérience en vapeur saturante a pu être réalisée. Cette vapeur est générée par un équilibre de sublimation avec des cristaux placés au contact du PDMS. Les pesées sont espacées de plusieurs heures. Pour cette expérience on obtient une fraction volumique de phénanthrène dans le PDMS de 3,5%.

II.4. Exploitation et interprétation des résultats de sorption d'hydrocarbures purs

II.4.1. Modèle de Flory-Huggins

Le modèle de Flory-Huggins est l'un des modèles les plus couramment utilisés pour décrire la sorption d'hydrocarbures apolaires ou peu polaires dans des élastomères. Nous commencerons donc par interpréter nos résultats à la lumière de ce modèle.

Le modèle de Flory-Huggins est basé sur un unique paramètre ajustable (noté χ). Il est donc possible de calculer la valeur de ce paramètre pour chaque point de données expérimentales grâce à l'équation 6, déduite de l'équation 4. Ces résultats sont reportés sur la Figure 17 et la Figure 18.

$$\chi = \frac{\ln(a) - \ln(\phi) - 1 + \phi}{(1 - \phi)^2} \quad 6$$

Il est également possible de calculer la valeur de χ pour la sorption de liquide pur grâce aux paramètres de solubilité de Hansen (équation 7).

$$\chi_{HC/PDMS} = \frac{v_{HC}}{R \times T} \times (\delta_{HC} - \delta_{PDMS})^2 + \beta \quad 7$$

Dans cette expression, v_{HC} est le volume molaire de l'hydrocarbure exprimé en $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$. R est la constante des gaz parfaits, c'est-à-dire $8,314 \text{ J}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. T est la température exprimée en K. δ_{HC} resp. δ_{PDMS} est le paramètre de solubilité de l'hydrocarbure resp. du PDMS exprimé en $\text{J}^{1/2}.\text{cm}^{-3/2}$ ou en $\text{MPa}^{1/2}$. β est une constante dont la valeur est de 0,45 pour le PDMS d'après Favre *et al.* (1993) [77].

Le paramètre de solubilité d'une espèce donnée est généralement calculé sur la base de trois paramètres qui rendent compte de trois contributions différentes aux forces d'interaction. Ces paramètres sont δ_D pour les forces de dispersion, δ_p pour les interactions dipolaires et δ_H pour les liaisons hydrogène. Les valeurs de ces paramètres pour les espèces considérées sont reportées dans le Tableau 5

	Source	Unité	δ_D	δ_p	δ_H	δ
PDMS	[78]	$\text{MPa}^{1/2}$				14,9
Toluène	[79]	$\text{MPa}^{1/2}$	18,0	1,4	2,0	18,16
Naphtalène	[79]	$\text{MPa}^{1/2}$	19,2	2,0	5,9	20,19
Phénanthrène	[73]	$\text{J}^{1/2}.\text{cm}^{-3/2}$				18,78

Tableau 5 : valeurs des paramètres de solubilité de Hansen pour le PDMS, le toluène, le naphtalène et le phénanthrène

On aboutit aux valeurs du Tableau 6. Dans le cas du phénanthrène, la valeur du volume molaire liquide utilisée pour calculer χ_{Hansen} est celle mesurée à la température de fusion c'est-à-dire environ 100°C . Il y a donc une certaine imprécision. Les valeurs du Tableau 6 sont également reportées sur la Figure 17 et la Figure 18.

	χ_{Hansen}	$\chi_{\text{Mesures en liquide}}$
Toluène à 45°C	0,85	0,66
Toluène à 90°C	0,89	0,67
Naphtalène à 90°C	1,67	1,00
Naphtalène à 120°C	1,61	0,92
Phénanthrène à 90°C	1,00	2,56

Tableau 6 : paramètre de Flory Huggins pour la sorption de liquides purs dans le PDMS ; valeurs théoriques et expérimentales

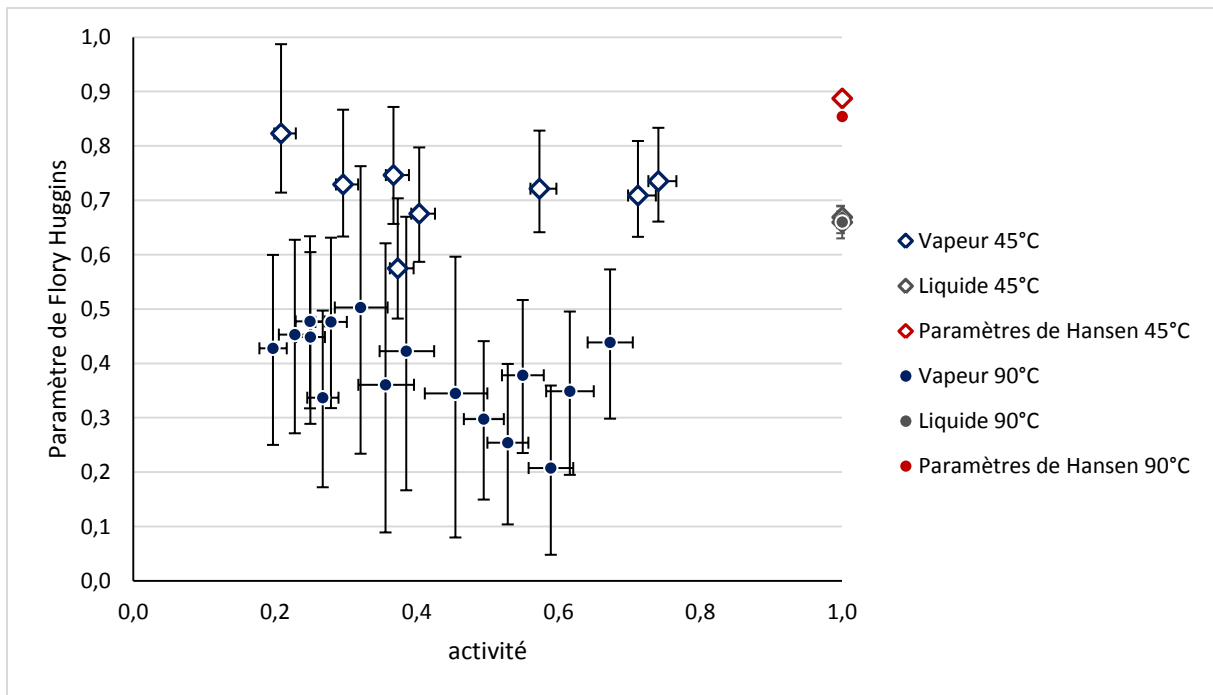


Figure 17 : paramètre de Flory Huggins pour la sorption du toluène dans le PDMS à 45 et 90°C

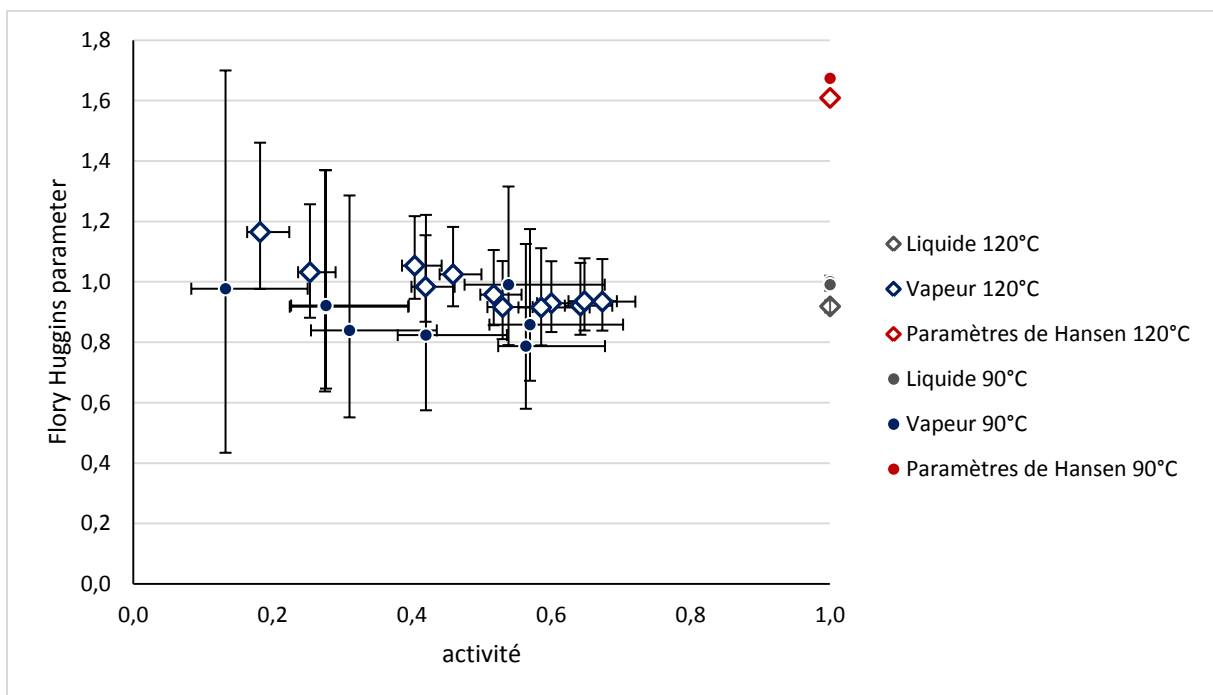


Figure 18 : paramètre de Flory Huggins pour la sorption du naphthalène dans le PDMS à 90 et 120°C

On remarque de façon générale que les incertitudes sur la valeur de χ sont importantes. Cette constatation est logique étant donné que les valeurs de a et de ϕ interviennent pour la

détermination de χ . Les deux variables apportent donc chacune leur incertitude, laquelle incertitude est amplifiée par les fonctions logarithme (voir équation 6).

Dans le cas du toluène à 90°C, la cohérence entre les mesures en vapeur, les mesures en liquide et les prédictions grâce aux paramètres de Hansen n'est pas du tout évidente. Étonnamment, c'est la série de mesures du toluène et non du naphthalène qui est la moins précise, peut-être en raison d'erreurs systématiques liées à la forte volatilité du toluène à 90°C. Les mesures en vapeur ne sont d'ailleurs pas toujours cohérentes entre elles.

A 45°C, on voit une tendance se dessiner (si l'on fait abstraction d'un point). La valeur de χ semble en effet décroître lorsque l'activité augmente jusqu'à se stabiliser autour d'une valeur qui est celle mesurée avec du toluène liquide. Cette tendance est en cohérence avec les mesures réalisées avec le toluène liquide et est comparable aux tendances relevées par d'autres auteurs, notamment G. Mauviel [14] et Singh *et al.* [16]. En revanche, il y a un écart important entre la valeur de χ mesurée avec le toluène liquide et celle prédite grâce aux paramètres de Hansen.

Les étrangetés relevées avec le toluène peuvent aussi être imputables à une limite du modèle de Flory-Huggins. Ce modèle repose en effet sur l'hypothèse que le polymère est non-réticulé. Or, le RTV 141 est réticulé. Cette approximation n'est pas problématique tant que les quantités sorbées sont faibles. En revanche, pour des quantités sorbées supérieures, la réticulation a pour effet de réduire la quantité de toluène sorbé pour une activité donnée et donc d'augmenter la valeur du paramètre de Flory-Huggins. On considère généralement que l'hypothèse de non-réticulation devient limitante si χ est inférieur à 0,5 [10]. Or, les valeurs de χ relevées pour le toluène à 90°C sont pour la plupart inférieures à 0,5. De même, l'expérience de sorption de toluène liquide met en jeu de fortes prises en masse (plus de 130%). Les incohérences de résultats peuvent donc être liées à cette limitation du modèle.

Le naphthalène donne lieu à des résultats plus cohérents entre eux. On note toutefois que les valeurs de χ mesurées à saturation sont très loin de celles prédites grâce aux paramètres de Hansen. Par contre, elles sont dans la continuité des tendances qui se dessinent avec les mesures en vapeur. Pour ce qui est des mesures en vapeur, on remarque à 120°C une allure à deux segments (pour les activités inférieures à 0,5, χ décroît quand l'activité augmente ; pour les activités supérieures à 0,5, χ est quasi-constant) similaire à celle observée pour le toluène à 45°C. A 90°C, le paramètre de Flory-Huggins pour la sorption du naphthalène semble quasi-constant mais les incertitudes expérimentales sont fortes, il faut donc être prudent.

Il ressort donc de cette exploitation des données que le paramètre de Flory-Huggins n'est pas constant (du moins pas pour les deux situations, où l'on peut raisonnablement tirer des conclusions).

De telles constatations ont déjà été effectuées par Merkel *et al.* (2000) [80] qui évoquent une expression de χ variable en fonction de ϕ . Cette expression est basée sur 3 paramètres constants. Le modèle se trouve donc sensiblement complexifié. Cette complexité constitue un inconvénient qui s'ajoute aux limitations observées pour les cas de forte solubilité dans un polymère réticulé. Nous allons donc nous intéresser à un autre modèle plus facile d'utilisation.

Dans le cas particulier du phénanthrène, on constate un grand écart entre la valeur de χ mesurée et celle prédite grâce aux paramètres de Hansen. Cet écart n'est pas surprenant car les données thermodynamiques du phénanthrène liquide ont été mesurées à 100°C alors que l'expérience a été menée à 90°C. Par ailleurs, le modèle de Flory-Huggins concerne des hydrocarbures liquides ou sous forme de vapeurs mais n'est pas conçu pour les solides. Ce serait donc utiliser ce modèle à contre-emploi qui de chercher à interpréter les phénomènes de sorption du phénanthrène grâce à lui.

II.4.2. Le modèle ENSIC

Outre le modèle de Flory-Huggins et ses extensions, de nombreux modèles (Sanchez-Lacombe, UNIQUAC, etc.) existent pour décrire la sorption de vapeurs dans les élastomères. Nous faisons le choix de nous intéresser plus particulièrement au modèle ENSIC de Favre *et al.* [64].

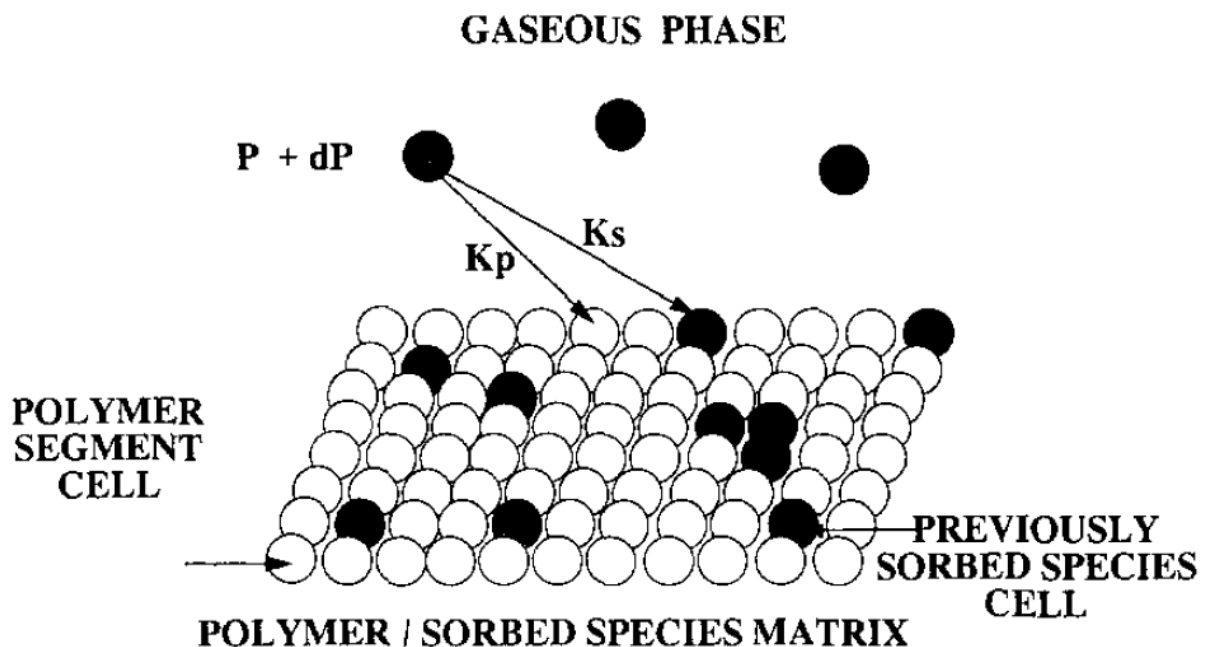


Figure 19 : schéma descriptif du modèle ENSIC [64]

Ce modèle est basé sur une représentation du polymère et des espèces sorbées sous forme de matrice (voir Figure 19). Chaque cellule de la matrice peut être occupée soit par une unité de réplication du polymère soit par une molécule sorbée d'hydrocarbure. Dans le cas de la sorption d'un hydrocarbure, on note arbitrairement n_p le nombre de cellules occupées par le polymère et n_{HC} le nombre de cellules occupées par l'hydrocarbure sorbé. Une augmentation infinitésimale de la pression en phase vapeur entrainera la sorption d'une molécule d'hydrocarbure, laquelle peut s'absorber soit dans une cellule occupée par du polymère soit dans une cellule occupée par une molécule d'hydrocarbure identique. La probabilité pour la molécule arrivante de s'absorber sur l'un ou l'autre type de cellule est régie par deux paramètres d'interaction que nous noterons k_p et k_{HC} (la Figure 19 emploie l'indice S pour solvant) et qui rendent compte respectivement de l'affinité de la vapeur d'hydrocarbure pour le polymère et pour l'hydrocarbure déjà sorbé. L'augmentation infinitésimale de pression (dP) entrainera donc une augmentation infinitésimale du nombre de cellules occupées par l'hydrocarbure c'est-à-dire n_{HC} . Ces considérations se trouvent résumées dans l'équation 8 [64].

$$dn_{HC} = (k_p n_p + k_{HC} n_{HC}) dP \quad 8$$

Par intégration, on obtient l'expression 9 reliant ϕ à a .

$$\phi = \frac{e^{(k_{HC}-k_p)a}-1}{\frac{k_{HC}-k_p}{k_p}} \quad 9$$

C'est sous la forme de l'équation 9 que l'on utilise généralement le modèle. Cette forme d'équation a l'avantage de relier ϕ à a par une formule explicite ce qui allège nettement les problématiques mathématiques et numériques mises en jeu. On remarque aisément que ce modèle met en jeu 2 paramètres constants contre 1 ou 3 (selon les situations) pour le modèle de Flory-Huggins.

Pour chaque série de points expérimentaux, il est possible d'ajuster la valeur de k_p et k_{HC} de façon à représenter au mieux les résultats. Cette démarche a été réalisée pour le toluène à 90°C ainsi que pour le naphthalène à 90 et 120°C. Les valeurs des paramètres régressés sont regroupées dans le Tableau 7. Les courbes de régression apparaissent également sur les graphes de résultats expérimentaux (Figure 15 et Figure 16).

	k_p	k_{HC}
Toluène 90°C	0,180	2,36
Naphtalène 90°C	0,134	1,66
Naphtalène 120°C	0,101	2,22

Tableau 7: paramètres ENSIC pour la sorption du toluène et du naphtalène dans le PDMS

Dans les trois situations, on constate que la valeur de k_{HC} est nettement supérieure à celle de k_p . En d'autres termes, le toluène (resp. le naphtalène) en phase vapeur est attiré plus fortement par le toluène (resp. le naphtalène) déjà sorbé que par le polymère. Les goudrons étudiés sont donc moins solubles dans un polymère vierge que dans un polymère où du goudron est déjà sorbé. Cela explique donc l'allure convexe des courbes $\phi(a)$.

On peut constater visuellement sur les graphes (Figure 15 et Figure 16) que le modèle ENSIC propose une bonne capacité d'ajustement dans les trois situations. Compte-tenu de la précision des résultats expérimentaux, il n'est pas utile de recourir à un modèle plus précis.

Le modèle ENSIC sera donc le modèle de référence pour décrire les phénomènes de sorption de corps purs dans la suite de cette étude.

II.4.3. Evolution de la solubilité avec l'activité

Il est également possible de représenter chaque point expérimental en termes de solubilité. Cette clé de lecture des résultats permettra quelques rapides comparaisons entre le comportement de sorption des goudrons et celui des gaz permanents. Ces comparaisons peuvent permettre de tirer quelques conclusions préliminaires sur l'intérêt éventuel d'utiliser des membranes en PDMS à 90°C pour séparer les goudrons des gaz permanents du syngaz. Les solubilités mesurées à 90°C sont représentées sur la Figure 20.

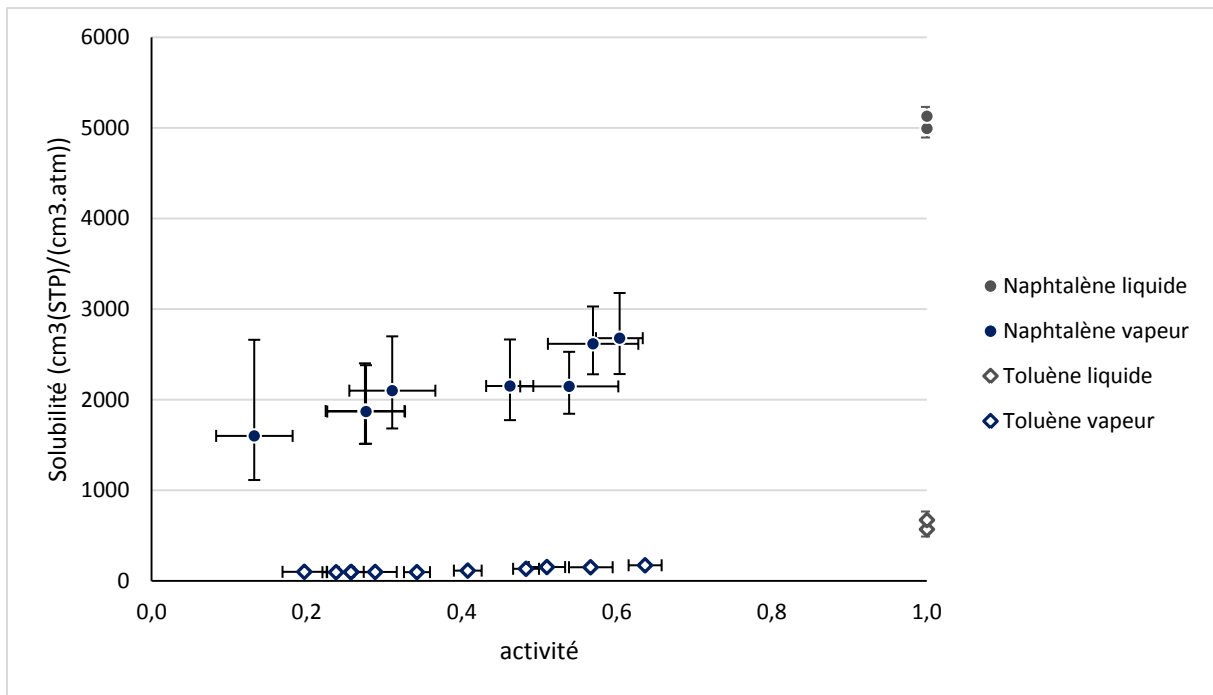


Figure 20 : solubilités du toluène et du naphthalène purs dans le PDMS à 90°C

Les valeurs de solubilité vont, pour le toluène, de 100 cm³(STP)/(cm³.atm) pour les points à faible activité à environ 600 cm³(STP)/(cm³.atm) pour la sorption de liquide. Dans le cas du naphthalène, la gamme va de 1600 à 5000 cm³(STP)/(cm³.atm).

Si l'on considère que le syngaz sec se trouve à une pression de 1 bar, l'application envisagée met en jeu de très faibles pressions partielles (0,8 à 2 mbar pour le toluène et 0,08 à 0,2 mbar pour le naphthalène) donc des activités très faibles (moins de 0,004 pour le toluène et environ 0,01 pour le naphthalène). Ce sont donc des activités nettement inférieures à celles pour lesquelles ont été réalisées les mesures. Nous allons réaliser une estimation des solubilités à faible activité grâce au modèle ENSIC dont les paramètres ont été régressés sur la base des résultats expérimentaux.

Pour de faibles valeurs de a , on peut réaliser l'approximation suivante (équation 10) :

$$e^{(k_{HC}-k_P)a} - 1 \approx (k_{HC} - k_P)a \quad 10$$

L'équation du modèle ENSIC devient donc :

$$\phi = k_P a = k_P \frac{P_{HC}}{P_{HC}^{Sat}} \quad 11$$

D'un point de vue physique, il est logique que k_{HC} n'intervienne pas étant donné que nous traitons d'une situation où les quantités sorbées sont très faibles.

Pour de faibles quantités sorbées, on peut également faire l'hypothèse que

$$\phi \approx \frac{n_{HC}v_{HC}}{V_{PDMS}} \quad 12$$

On aboutit donc au résultat suivant (équation 13) :

$$S = \frac{n_{HC}}{V_{PDMS}P_{HC}} = \frac{k_P}{v_{HC}P_{HC}^{Sat}} \quad 13$$

On obtient donc les solubilités suivantes :

Pour le toluène $S = 2,89 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{mbar} = 66 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$

Pour le naphtalène $S = 6,40 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{mbar} = 1\,450 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$

Ces valeurs sont logiques au vu des tendances observables sur la Figure 20. On constate même que les solubilités à dilution infinie sont finalement assez proches des solubilités mesurées pour des activités de l'ordre de 0,1 – 0,2. En d'autres termes, le toluène et le naphtalène ont une solubilité quasi-constante dans le PDMS dès lors qu'ils n'ont qu'une faible activité.

L'expérience menée sur la sorption du phénanthrène sublimé correspond à une solubilité de $50\,700 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$ pour une activité de 1. Pour des activités inférieures, la solubilité du phénanthrène sera sans doute moins importante mais tout de même élevée.

A titre comparatif, Merkel *et al.* [80] proposent des valeurs de l'ordre de 0,01-0,1 $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$ pour la solubilité de gaz tels que N_2 et H_2 dans le PDMS à 35°C. En supposant que la solubilité des gaz permanents est plus faible à 90°C qu'à 35°C, on peut espérer avoir des solubilités de goudrons dans le PDMS qui seraient 2 à 4 ordres de grandeur plus élevées que celles des gaz permanents. Les sélectivités de sorption vapeurs/gaz pourraient donc être très hautes ce qui serait prometteur pour l'application envisagée.

Bien sûr, cette conclusion partielle n'est valide qu'à condition que le comportement réel des espèces mises en jeu soit proche des comportements observés lors des expériences relatées ci-dessus.

III. Etude des phénomènes de sorption de mélanges d'hydrocarbures

III.1. Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que, selon l'analyse des résultats à la lumière du modèle ENSIC, la sorption d'une molécule d'hydrocarbure dans un polymère pouvait être due à l'attraction de cette molécule par une chaîne de polymère ou par une molécule d'hydrocarbure déjà sorbée. Nous avons également vu que cette vision de la situation permet de modéliser la sorption du toluène et du naphthalène purs dans le PDMS à haute température. Cette modélisation est assez précise, ne requiert que 2 paramètres ajustables et met en jeu une expression mathématique simple.

Dans le cas de mélanges, la situation est plus complexe. Prenons l'exemple de la sorption simultanée de toluène et de naphthalène. Une molécule de toluène en phase vapeur arrivant au contact d'une matrice de PDMS contenant déjà du toluène et du naphthalène peut potentiellement être attirée non seulement par le polymère et par le toluène mais également par le naphthalène. Le modèle ENSIC original n'aurait donc de validité que si le naphthalène n'exerce aucune attraction sur le toluène et que les deux espèces n'interagissent pas. Rien ne permet de faire cette hypothèse a priori.

Des études de sorption de mélanges ont déjà été réalisées par d'autres auteurs. Randová *et al.* [65] ont étudié la sorption de mélanges de liquides organiques dans le LDPE à température ambiante. Ils ont noté des effets de synergie entre l'hexane et les espèces aromatiques légères. Friess *et al.* [70] ont eux aussi noté des phénomènes de croisement lors de la sorption simultanée du toluène et de l'heptane dans le LDPE. Ils proposent de modéliser ces phénomènes grâce à une version du modèle de Flory-Huggins étendue aux systèmes ternaires (1 polymère et 2 solvants).

Signalons que plusieurs auteurs ont étudié l'effet des vapeurs condensables sur le comportement en sorption et/ou perméation des gaz permanents. Mauviel [14] a réalisé une étude de ce type pour la séparation de l'hydrogène et du propane par le PDMS. Toutefois, la majorité de ce type d'étude porte sur l'impact des hydrocarbures condensables sur la séparation de gaz permanents avec des polymères vitreux, notamment par le phénomène de plastification. L'exemple typique de cette situation est la décarbonatation du gaz naturel (assimilée à une séparation CO_2/CH_4) par une membrane en polyimide. White *et al.* [49] ont constaté que les performances de la membrane peuvent être affectées même par de faibles teneurs d'hydrocarbures.

Faute d'informations sur le cas du toluène et du naphthalène, des expériences seront réalisées afin de constater, et le cas échéant, de quantifier les phénomènes de croisement mis en jeu dans nos cas d'étude.

III.2. Matériels et méthodes

Le principe de cette expérience est assez semblable à celui de la sorption de liquide pur.

On pèse l'échantillon de PDMS sec puis on l'immerge dans un mélange de toluène et naphthalène à 90°C. Après 16 à 24 heures d'attente, on prélève quelques μL du mélange liquide pour analyse ultérieure et on pèse le PDMS en flacon fermé et après essuyage (de façon similaire aux expériences en liquides purs ; section II.2.). La manœuvre de prélèvement de liquide et de pesée est réalisée 2 à 4 fois de façon à améliorer la fiabilité du résultat.

Comme pour la sorption de liquide pur, la dernière pesée est effectuée dans un tube appartenant à l'appareillage de désorption (tube vertical sur la Figure 11). Cette astuce pratique est destinée à faciliter la suite des opérations mais ne modifie ni le principe ni le résultat de la pesée.

Après cette pesée, le tube est refroidi. Le PDMS et le tube sont installés à leurs emplacements normaux sur le montage de désorption (sans changement par rapport à la sorption de liquides purs). La désorption est alors réalisée durant 4 à 6 heures par chauffage et création d'un vide dynamique.

Au terme de ce délai, trois séries d'opérations sont effectuées en parallèle.

L'échantillon de PDMS est pesé afin de pouvoir calculer les prises en masse associées à chaque pesée. Cette information permet également de déterminer la masse totale d'hydrocarbures désorbés. Signalons que l'échantillon de PDMS est conservé d'une expérience à l'autre, le problème des chaînes polymères courtes (voir section II.2.) est donc résolu après la première expérience. La pesée de l'échantillon au début et à la fin de l'expérience est donc une simple vérification.

Le tube de collecte des hydrocarbures est retiré, bouché et pesé. Puis, on ajoute quelques mL d'isopropanol afin de dissoudre le naphthalène cristallisé sur les parois du tube. 50 à 100 μL de cette solution sont prélevés pour analyse ultérieure en vue d'une quantification des espèces désorbées. Le tube et le bouchon sont ensuite rincés à l'acétone et séchés à chaud. Le tube et son bouchon sont finalement pesés. On obtient, par différence, la masse d'hydrocarbures collectés dans le tube.

Compte-tenu de sa faible volatilité, du naphthalène cristallise souvent sur la zone fixe du montage de désorption. Il est récupéré par dissolution dans l'acétone. Après évaporation de l'acétone, on pèse le naphthalène ainsi récupéré.

Lors des ouvertures de l'appareillage de désorption, des fuites de vapeur ont lieu. Etant donné les pressions de vapeur du toluène et du naphthalène, il est logique de considérer que ces fuites sont constituées presque exclusivement de toluène. On estime leur masse par différence entre la masse totale désorbée (obtenue par la double pesée du PDMS) et la somme des masses collectées (dans le tube de collecte et sous forme de naphthalène récupéré).

Les prélèvements de liquide sont analysés en GCx/FID, en solution dans l'isopropanol, généralement dans les 12 heures qui suivent leur prélèvement. L'analyse des prélèvements du mélange toluène/naphthalène au contact du PDMS permet de déterminer les fractions molaires de chacun des composés. Etant donné que les deux espèces sont apolaires et ont des paramètres de solubilité proches ($18,16 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le toluène et $20,19 \text{ MPa}^{1/2}$ pour le naphthalène), on peut considérer que l'activité de chaque espèce est égale à sa fraction molaire. L'analyse de la solution de toluène et de naphthalène dans l'isopropanol obtenue à la fin de la désorption permet de déterminer les proportions massiques toluène/naphthalène dans le tube de collecte. Il est donc possible de connaître la masse de toluène et la masse de naphthalène collectées.

III.3. Résultats bruts

Les résultats sont exprimés en termes de prise en masse. Ils sont reportés sur la Figure 21.

L'absence de résultats expérimentaux pour des fractions molaires en toluène entre 1 et 30% est liée à une contrainte opératoire. En effet, pour de tels mélanges, la proportion de naphthalène est forte et induit des problèmes de cristallisation, principalement dans la seringue servant à l'échantillonnage.

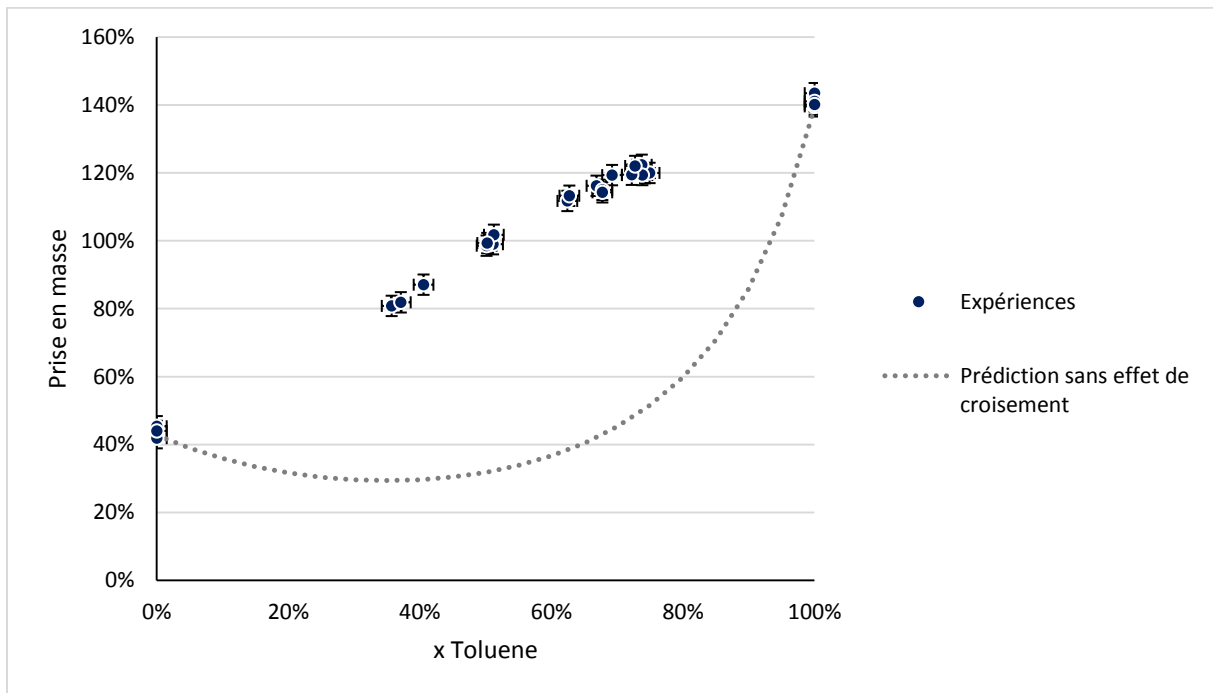


Figure 21 : prise en masse du PDMS après immersion dans un mélange liquide toluène/naphtalène à 90°C ; résultats expérimentaux et prédictions réalisées sur la base des mesures en corps pur.

La prise en masse sans effet de croisement a été prédite grâce au modèle ENSIC dont les paramètres ont été obtenus au chapitre précédent. Elle est la somme des prises en masse prédites pour le toluène et pour le naphtalène.

On constate d'emblée un très net écart entre les prédictions et les mesures, surtout lorsque les deux espèces sont présentes à des teneurs d'au moins 5%.

Il aurait théoriquement été possible de déterminer les quantités sorbées pour chaque espèce. C'était initialement le but de la manœuvre de désorption. Cela n'a finalement pas été possible car les résultats présentaient de fortes incertitudes (Figure 22). Ces incertitudes sont probablement imputables à un biais aléatoire lors de la quantification du naphtalène déposé sur la zone fixe du montage de désorption. Ce biais aléatoire fausse évidemment l'estimation de la quantité de naphtalène sorbée mais également la quantité de toluène puisque la masse de toluène évaporé est déterminée par différence entre la masse totale désorbée d'une part, la masse collectée et la masse de naphtalène récupérée d'autre part.

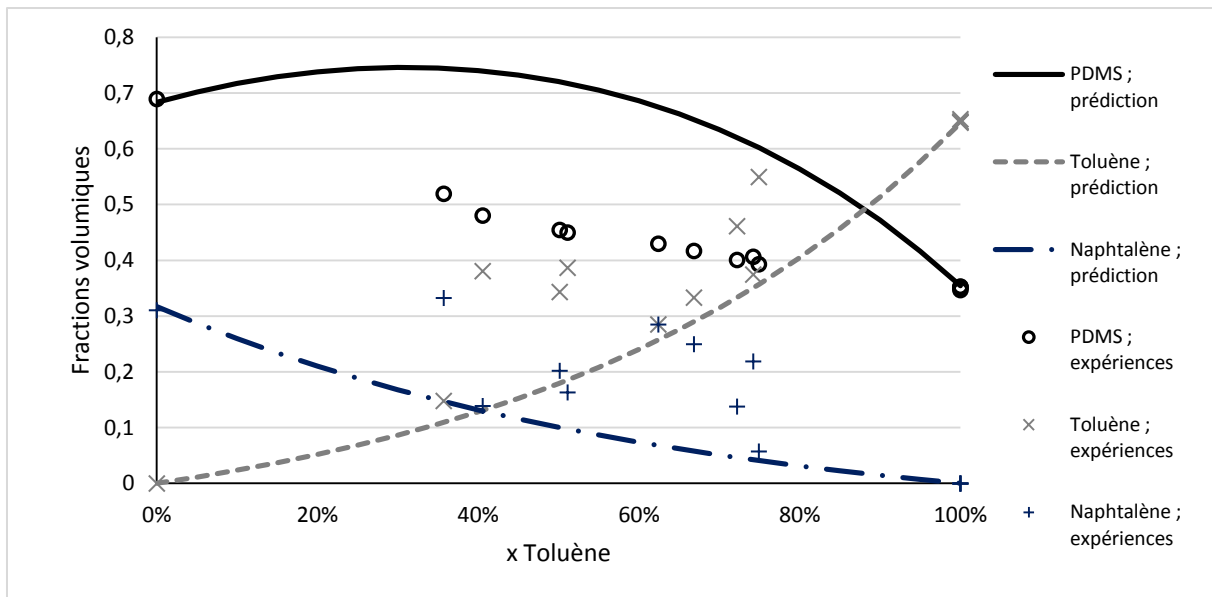


Figure 22 : fractions volumiques du PDMS, du toluène et du naphtalène lors de la sorption de mélanges toluène/naphtalène liquides à 90°C ; résultats expérimentaux et prédictions par le modèle ENSIC. Les volumes molaires utilisés sont ceux du Tableau 4

La seule conclusion que l'on puisse raisonnablement tirer de ces résultats est que les effets de croisement relevés précédemment augmentent les quantités sorbées des deux espèces.

III.4. Interprétation des résultats

III.4.1. Considérations générales

On constate que l'hypothèse selon laquelle le toluène et le naphtalène n'interagissent pas conduirait à une forte sous-estimation de la prise en masse du silicone (voir Figure 21). C'est particulièrement vrai pour des mélanges équimolaires. Friess *et al.* [70] ont obtenu des tendances similaires avec des mélanges toluène/heptane dans le LDPE à 25°C.

Il existe une extension du modèle de Flory-Huggins permettant de prendre en compte de tels phénomènes. Cette extension fait intervenir un paramètre supplémentaire qui reflète les interactions entre les deux vapeurs. Ce paramètre peut être évalué sur la base de données d'équilibres liquide-vapeur impliquant ces deux espèces. D'après Favre *et al.* (1995) [81], on peut ainsi prédire de façon correcte le comportement de certains systèmes impliquant un élastomère et deux espèces organiques apolaires ou peu polaires. En revanche, ce modèle étendu est pris en défaut pour les polymères vitreux et les vapeurs polaires. Cette limitation n'est pas surprenante car le modèle initial a les mêmes faiblesses.

Notre cas d'étude, basé sur le PDMS et sur des espèces apolaires pourrait donc à première vue être modélisé par la théorie de Flory-Huggins étendue aux mélanges. Cependant, cette démarche nécessite d'abord une bonne détermination des paramètres d'interaction vapeur pure/PDMS à 90°C et donc de bons résultats expérimentaux en sorption de corps-purs. Or, la Figure 18 révèle que le paramètre naphthalène/PDMS ne peut pas être déterminé très précisément, et ce, à cause d'erreurs expérimentales. Le cas du toluène est encore plus problématique (voir Figure 17) car, étant donné les fortes quantités sorbées, le modèle de Flory-Huggins est pris en défaut. Il serait imprudent d'employer une extension d'un modèle inadapté. Il faut donc recourir à un autre modèle.

III.4.2. Extension du modèle ENSIC au cas des mélanges

Le modèle ENSIC consiste à décrire la sorption d'une vapeur dans un polymère comme étant l'attraction de cette vapeur par le polymère et par les molécules de cette vapeur déjà sorbées. Son extension au cas de plusieurs vapeurs consiste donc à décrire la sorption de la première vapeur dans le polymère comme étant l'attraction de cette vapeur par le polymère, par les molécules de cette vapeur déjà sorbées et par les molécules déjà sorbées de la seconde vapeur. L'équation 8 se trouve donc remplacée par l'équation 14.

$$dn_{HC1} = (k_{P/HC1}n_P + k_{HC1/HC1}n_{HC1} + k_{HC2/HC1}n_{HC2}) \times dP_{HC1} \quad 14$$

Où $k_{P/HC1}$ est le paramètre d'interaction entre le polymère et l'hydrocarbure 1, $k_{HC1/HC1}$ est le paramètre d'interaction entre l'hydrocarbure 1 et lui-même, $k_{HC2/HC1}$ est le paramètre d'interaction entre l'hydrocarbure 1 et l'hydrocarbure 2. On peut évidemment imaginer l'équation symétrique pour décrire la sorption de l'hydrocarbure 2.

Contrairement au cas d'une vapeur unique (ou du moins d'une vapeur n'interagissant pas avec les autres espèces), il n'est pas possible d'intégrer analytiquement le système différentiel. Il faut donc recourir à une méthode numérique comme par exemple la méthode d'Euler.

On peut appliquer cette technique dans le cadre des expériences de sorption de mélanges liquides toluène/naphthalène dans le PDMS à 90°C. Les paramètres décrivant l'interaction d'un hydrocarbure avec le PDMS ou avec lui-même sont ceux déterminés en sorption de corps-purs (voir Tableau 7). En prenant un paramètre de croisement commun $k_{\text{toluène/naphthalène}} = k_{\text{naphthalène/toluène}}$ et en ajustant sa valeur à 2,45, on obtient le résultat représenté en Figure 23.

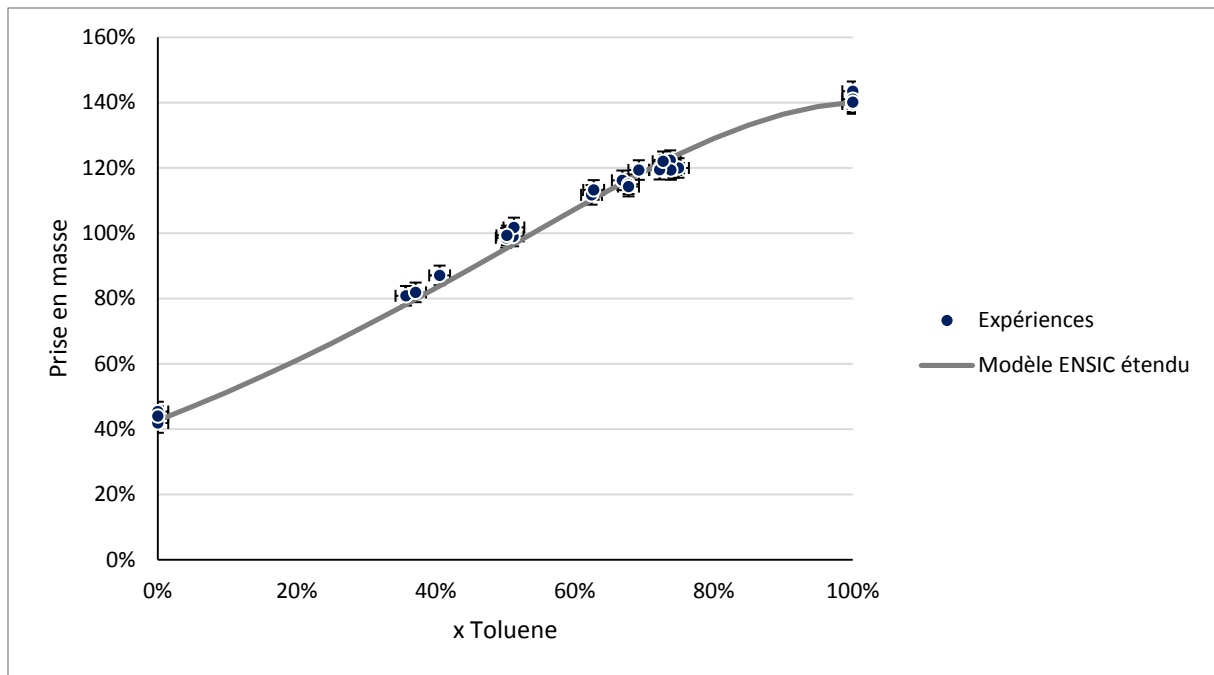


Figure 23 : sorption de mélanges liquides toluène/naphtalène dans le PDMS à 90°C ; résultats expérimentaux et régression par le modèle ENSIC étendu

On remarque que l'emploi d'un paramètre supplémentaire améliore largement la cohérence entre les résultats expérimentaux et le modèle. La valeur du paramètre d'interaction toluène/naphtalène est du même ordre de grandeur que celle des paramètres toluène/toluène et naphtalène/naphtalène. Cela signifie qu'à fraction volumique comparable, le toluène et le naphtalène sorbés exerceront à peu près la même force d'attraction sur les molécules de vapeur, que ces molécules soient du toluène ou du naphtalène. Etant donné que le toluène et le naphtalène sont des espèces assez similaires, cette constatation est logique.

Si l'on s'intéresse à la fraction volumique de chaque espèce (voir Figure 24), on remarque que le modèle étendu permet de prédire les tendances qui semblent se dessiner au niveau des fractions volumiques sorbées de toluène et de naphtalène. Bien sûr, la portée de cette conclusion est limitée par la précision des résultats expérimentaux.

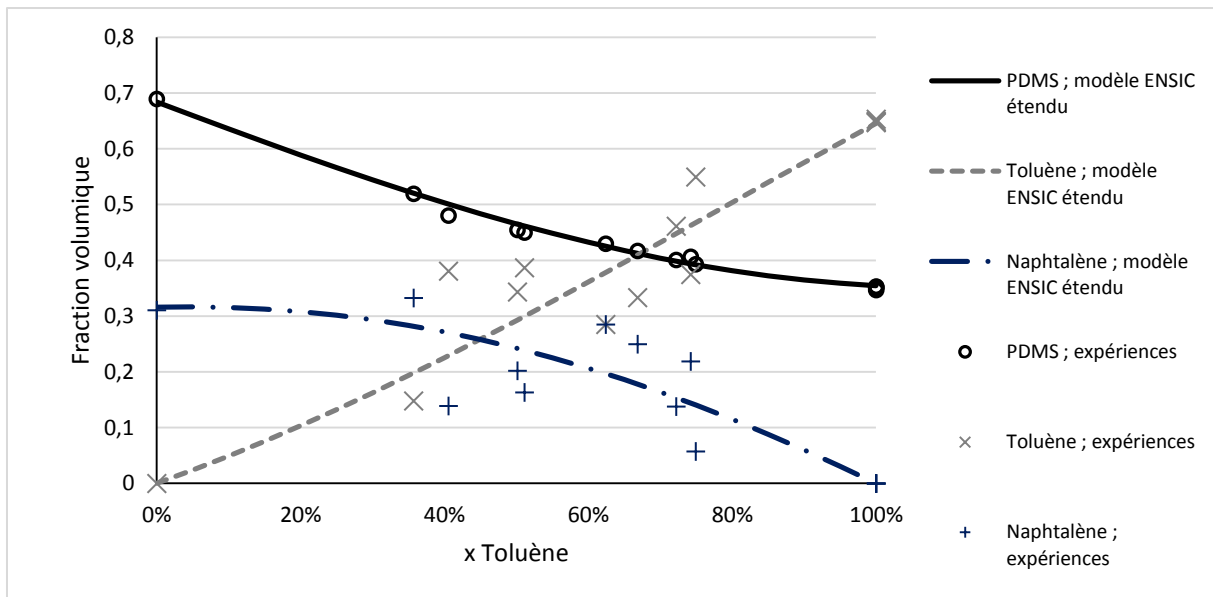


Figure 24 : sorption de mélanges liquides toluène/naphtalène dans le PDMS à 90°C ; résultats expérimentaux et prédiction par le modèle ENSIC étendu. Les volumes molaires utilisés sont ceux du Tableau 4.

III.4.3. Considérations spécifiques au cas de l'épuration du syngaz

Notre cas d'étude présente toutefois une particularité : pour toutes les espèces lourdes mises en jeu, les activités sont faibles voire très faibles.

On peut donc s'attendre à de faibles fractions volumiques d'hydrocarbures sorbés dans le PDMS. Cela signifierait que l'attraction du toluène par le naphtalène sorbé serait insignifiante car la fraction volumique de naphtalène serait très faible en comparaison de celle du polymère. La présence de naphtalène n'aurait donc pas d'impact significatif sur la solubilité du toluène et inversement.

De façon plus quantitative, nous pouvons calculer les fractions volumiques de toluène et de naphtalène prédites par l'extension du modèle ENSIC et celles prédites par le modèle ENSIC ne prenant pas en compte les interactions toluène/naphtalène. Pour cela nous considérerons une activité de 0,015 pour le naphtalène et 0,004 pour le toluène. Il s'agit approximativement des activités en entrée du module d'épuration du syngaz dans l'hypothèse d'une forte teneur en goudrons dans le syngaz brut. Il s'agit donc des activités maximales pouvant intervenir dans le module membranaire. Il est aussi possible de faire ce calcul en ne considérant que l'attraction des vapeurs par le polymère (modèle dit « ENSIC simplifié ») ce qui revient à utiliser les solubilités déterminées dans la section II.4.3.

Le modèle ENSIC simple utilise les paramètres du Tableau 7. Le modèle ENSIC étendu utilise les mêmes paramètres ainsi que le paramètre d'interaction toluène/naphtalène calculé dans la section précédente. Les fractions volumiques sorbées ainsi calculées sont regroupées dans le Tableau 8.

	Modèle ENSIC simplifié	Modèle ENSIC original	Modèle ENSIC étendu
$\phi_{\text{Toluène}}$	0,072%	0,072%	0,073%
$\phi_{\text{naphtalène}}$	0,201%	0,203%	0,205%

Tableau 8 : pourcentages volumiques sorbés prédits par le modèle ENSIC simple et par le modèle ENSIC étendu

On constate certes un léger écart entre les prédictions des trois modèles. Toutefois, cet écart est minime (surtout au regard des incertitudes sur les expériences ayant permis de déterminer les paramètres d'interaction) et peut aisément être négligé. Remarquons que le pourcentage volumique de PDMS est supérieur à 99,5%. On retrouve donc les considérations exposées précédemment.

Ce raisonnement est analogue à celui mené dans la section II.4.3. au sujet de l'influence d'une vapeur sur sa propre solubilité et en constitue le prolongement. Il s'avère que si toutes les vapeurs n'ont qu'une faible activité, alors la fraction volumique de polymère reste très proche de 1. La sorption de chaque vapeur n'est donc réellement régie que par son interaction avec le polymère. Les solubilités sont donc quasi constantes.

Il faut remarquer que faute de résultats expérimentaux précis, il n'a pas été possible d'étendre cette étude au phénanthrène. Toutefois, si l'on considère la fraction molaire maximale (20 ppm) mentionnée dans le Tableau 2 et une pression totale du syngaz sec égale à 1 atm, on obtient une pression partielle de 2×10^{-5} atm, c'est-à-dire une activité de 0,135 d'après les données du Tableau 4. Si l'on considère la solubilité de $50\,700 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$ mesurée à saturation (donc probablement supérieure à celle que l'on aurait pour une activité de 0,135), on obtient une concentration sorbée de $1,04 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$; c'est-à-dire une fraction volumique sorbée de 0,0051 si l'on considère le volume molaire mentionné dans le Tableau 4. En considérant cette valeur approximative, on aurait tout de même une fraction volumique de PDMS supérieure à 0,99 en entrée de module membranaire (donc dans la zone de plus forte activité de vapeur) c'est-à-dire un matériau peu modifié par les espèces sorbées.

Ces constatations sont précieuses pour la suite de cette étude car elles justifient le fait de négliger les effets de couplage entre espèces. Cela permettra d'employer les résultats obtenus en perméation de corps purs pour modéliser le comportement du mélange complexe qu'est le syngaz. Il n'est donc pas indispensable de procéder à des expériences de perméation de mélanges.

L'hypothèse de non-couplage simplifiera également la simulation du procédé de séparation. Elle permettra d'employer des modèles plus simples que prévu ce qui améliorera la robustesse numérique des calculs et réduira les temps de résolution.

III.4.4. Limite du champ d'application de l'hypothèse de non-couplage

A 90°C, les activités du toluène et du naphthalène sont très faibles et donnent donc lieu à des phénomènes de couplage négligeables. Il n'est pas sûr que cette constatation reste valide si les activités des hydrocarbures augmentent. Or, rien n'empêche a priori de réaliser l'épuration du syngaz à une température inférieure à 90°C.

Si on considère une pression partielle de toluène de $2,14 \times 10^{-3}$ atm, une pression partielle de naphthalène de $2,35 \times 10^{-4}$ atm et une pression partielle de phénanthrène de $2,0 \times 10^{-5}$ atm, on obtient les activités mentionnées dans le Tableau 9. Ces pressions partielles correspondent approximativement au cas du syngaz fortement chargé en goudrons présenté dans la Tableau 2 : Composition volumique retenue pour le flux arrivant aux modules membranaires

dans l'éventualité où la pression de gaz sec serait de 1 atm (c'est-à-dire une pression totale d'environ 1,3 atm).

	60°C	70°C	80°C	90°C
Toluène	0,0117	0,00798	0,00558	0,00399
Naphtalène	0,0699	0,0405	0,0243	0,0151
Phénanthrène	condensation	0,799	0,320	0,135

Tableau 9 : activités du toluène, du naphthalène et du phénanthrène à 60, 70, 80 et 90°C. Pressions de vapeur saturante du toluène et du naphthalène calculées d'après le handbook de Perry [46] ; pressions de vapeur saturante du phénanthrène tirées ou extrapolées de Fonseca *et al.* (2011) [74]

La cristallisation du phénanthrène interdit de descendre en dessous de 70°C.

Or, à 70°C, la pression de vapeur saturante de l'eau est de 0,312 bar [46]. Si l'on considère une pression totale de syngaz sec de 1 atm, la pression partielle d'eau est de 0,336 bar. Il y a donc condensation. Quand bien même la pression partielle de l'eau serait légèrement inférieure, il serait imprudent de réaliser la séparation à une température de moins de 80°C.

Les températures d'étude seront donc 80 et 90°C. En l'absence de données précises sur la sorption du phénanthrène, nous commençons par restreindre les calculs au toluène et au naphthalène. Dans le cadre de ces calculs (présentés en Tableau 10), on fera l'hypothèse que les paramètres du modèle ENSIC ne varient pas avec la température. D'après les valeurs du Tableau 7 et les résultats de la Figure 16, cette hypothèse n'est pas aberrante.

		Modèle ENSIC simplifié	Modèle ENSIC original	Modèle ENSIC étendu
80°C	$\phi_{\text{Toluène}}$	0,100%	0,101%	0,103%
	$\phi_{\text{naphtalène}}$	0,321%	0,328%	0,330%
90°C	$\phi_{\text{Toluène}}$	0,072%	0,072%	0,073%
	$\phi_{\text{naphtalène}}$	0,201%	0,203%	0,205%

Tableau 10 : comparaison des prédictions des trois niveaux du modèle ENSIC pour la sorption du toluène et du naphtalène dans le PDMS pour différentes températures

On constate que les écarts de prédiction sont plus élevés à 80°C qu'à 90°C. De la même manière, le cumul des fractions volumiques des hydrocarbures est plus élevé à 80°C qu'à 90°C. Cependant, même à 80°C, les prédictions du modèle le plus simple sont du même ordre de grandeur que celles du modèle le plus perfectionné. L'écart de prédiction est d'ailleurs raisonnable au vu de certaines incertitudes expérimentales (voir Figure 16). On remarque également que la fraction volumique de PDMS reste supérieure à 0,99, même à 80°C.

Si l'on considère une solubilité du phénanthrène dans le PDMS à 80°C de 87 000 cm³(STP)/(cm³.atm) (il s'agit de la valeur mesurée pour une activité de 1 ; en pratique, l'activité est de 0,32, la solubilité pourrait donc être inférieure), on aurait une concentration sorbée de 1,7 cm³(STP)/cm³ ; c'est-à-dire un pourcentage volumique sorbé de 0,85% si l'on considère le volume molaire mentionné dans le Tableau 4. Le pourcentage volumique de PDMS tombe donc à environ 98,5%. Le pourcentage volumique de PDMS est 116 fois supérieur à celui du phénanthrène. Dans l'hypothèse où le paramètre d'interaction toluène/phénanthrène (*resp.* naphtalène/phénanthrène) serait 10 fois supérieur au paramètre d'interaction toluène/PDMS (*resp.* naphtalène/PDMS), le phénanthrène sorbé exercerait une attraction sur le toluène (*resp.* le phénanthrène) 11,6 fois inférieure à celle exercée par le PDMS. La présence de phénanthrène à une pression partielle de 2 Pa pourrait donc augmenter la solubilité du toluène et du naphtalène d'environ 9% au maximum.

Cet écart à l'idéalité est significatif. Toutefois, il faut être conscient que cette valeur de 9% représente un maximum qui n'interviendrait qu'à l'entrée d'un module devant traiter un syngaz fortement chargé en goudrons. Après les premiers mètres carrés de membrane, la teneur en phénanthrène se trouve réduite. La fraction volumique de phénanthrène dans le PDMS se trouve donc elle aussi réduite. La contribution du phénanthrène à la solubilité du toluène et du naphtalène diminue elle aussi. En résumé, il n'est pas tout à fait exact d'affirmer qu'il n'y a aucun effet de synergie de sorption. Cependant, il est très probable que l'impact de ces synergies sur l'ensemble du module membranaire soit négligeable même pour un syngaz fortement chargé en goudrons. A plus forte raison, pour un syngaz faiblement chargé en goudrons.

III.5. Production scientifique

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre et dans le chapitre précédent a été publiée en août 2016 dans la revue *Industrial & Engineering Chemistry Research* sous le titre *Investigation of the Sorption of Heavy Aromatic Compounds in Polymers: Application to the Cleaning of Synthesis Gas* [82]

Une copie de cet article se trouve en annexe A de ce manuscrit.

IV. Etude des phénomènes de perméation des hydrocarbures purs

IV.1. Introduction

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les faibles teneurs en goudrons dans le syngaz donneront lieu à de faibles fractions volumiques dans le PDMS. Le polymère sera donc peu modifié et ses propriétés liées à la perméabilité ne seront pas notablement affectées. On peut donc faire l'approximation que la perméation d'une espèce donnée ne sera pas affectée par la perméation des autres espèces. Cette approximation signifie que la perméation du syngaz dans son ensemble peut être représentée comme la juxtaposition des phénomènes de perméation de chaque composé pris isolément des autres. Ainsi, étudier la perméation du toluène, du naphthalène et du phénanthrène purs nous fournira les informations suffisantes pour modéliser un module membranaire servant à l'épuration du syngaz.

De même que pour la sorption, la perméation de vapeurs est un phénomène abondamment étudié dans la littérature. Le PDMS en particulier a fait l'objet de nombreuses expériences. Remarquons d'ailleurs que de nombreux articles présentent à la fois des résultats de sorption et des résultats de perméation (et/ou de diffusion). On constate donc, comme pour la sorption, que les résultats publiés au sujet de la perméation portent principalement sur des espèces légères (souvent moins de 100 g/mol) mises en œuvre à des températures souvent inférieures à 60°C.

La méthode de génération de la vapeur constitue là encore un point délicat puisque certains auteurs ne parviennent pas à explorer de larges gammes d'activité. Pourtant, il s'agit là d'un point important étant donné que la perméabilité d'un polymère à une vapeur peut fortement varier avec l'activité de cette vapeur [10].

Blume *et al.* [52] ont étudié les propriétés du PDMS à 40°C, notamment en termes de perméabilité à des solvants courants (eau, éthanol, toluène) à l'état liquide, c'est-à-dire à une activité de 1. La perméabilité au toluène liquide est de 1,46 millions de Barrer. Cet article est avant tout consacré à l'étude de solvants chlorés. Pour ces espèces, la perméabilité du PDMS est déterminée non seulement à saturation mais également pour des activités de l'ordre de 0,15 à 0,45. Pour ces expériences, la vapeur est générée par ébullition du solvant à une température inférieure à 40°C. Le perméat de la membrane est maintenu sous vide. Aucun gaz porteur ne semble avoir été employé.

La même méthode est utilisée par Birgül Tantekin-Ersolmaz *et al.* (2001) [83] pour tester diverses membranes produites à partir de PDMS dans l'optique d'une séparation n-pentane/i-pentane.

Ponangi et Pintauro (1996) [84] ont mis en œuvre la perméation de diverses vapeurs à des activités de 0,92-0,95 à 23°C. La vapeur est générée par bullage d'azote dans le liquide organique et dilution à l'azote sec et/ou humide. La force motrice de la perméation est créée grâce à une pompe à vide. La priorité des auteurs était d'étudier des polymères qu'ils ont synthétisés (ainsi que le PDMS en guise de référence). Ils n'ont donc pas cherché à balayer une large gamme d'activités.

Mauviel *et al.* [72] ont étudié la perméation du propane au travers du PDMS à 20°C grâce à la méthode de volume constant et pression variable, dite aussi méthode du temps-retard (*time-lag*, en Anglais). La principale conclusion de cette étude est que la perméabilité du PDMS au propane (et par extension aux autres vapeurs) dépend à la fois de la pression au rétentat et de la pression au perméat.

Singh *et al.* [16] ont utilisé une méthode proche du *time-lag* pour étudier le comportement de l'acétone vis-à-vis du PDMS à 28°C. Ils ont également étudié la perméation simultanée de l'acétone et de l'azote : ils n'ont constaté aucun effet de mélange. Dixon-Garrett *et al.* [63] ont mené la même expérience avec de l'éthylbenzène à 35°C et sont parvenus aux mêmes conclusions. Dans les deux cas, la perméabilité du PDMS à la vapeur dépend de façon quasi-affine de l'activité de la vapeur. Les valeurs de perméabilité vont de quelques milliers de Barrer à quelques dizaines de milliers de Barrer.

Mauviel [14] a réalisé une étude sur la perméation d'hydrogène et de propane ou de butane au travers du PDMS. Il arrive à la conclusion qu'il existe des phénomènes non-négligeables de co-perméation lorsque les activités des hydrocarbures dépassent 5%.

Boscaini *et al.* [55] ont mis en œuvre un appareillage atypique qui évoque le *time-lag* par le fait qu'une mesure au fil du temps permet d'accéder à la solubilité et à la diffusivité. Toutefois, le recours au vide est remplacé par un balayage de gaz inerte sur la face aval de la membrane. Les vapeurs étudiées sont très diluées dans l'air, le polymère est le PDMS. Les résultats présentés sont originaux pour deux raisons. Premièrement, les expériences ont été réalisées pour plusieurs températures allant de 25 à 65°C, ce qui permet d'observer des tendances. Deuxièmement, certaines espèces étudiées ont des masses molaires allant jusqu'à 120 g/mol, ce qui est relativement élevé. Pour le toluène, la diffusivité va de $1,15 \times 10^{-6}$ à $1,76 \times 10^{-6}$ cm²/s en fonction de la température.

Pinnau et He (2004) [85] ont réalisé une série d'expériences de perméation avec le PDMS. Les espèces étudiées sont l'hydrogène et les hydrocarbures légers (jusqu'au n-butane). Ils ont réalisé premièrement des expériences de perméation de gaz et vapeurs purs. Le principe consiste à

appliquer une surpression de quelques bars côté rétentat (le perméat est à pression atmosphérique) et à mesurer le débit transmembranaire. Ces expériences sont réalisées entre -20 et 35°C. Ils constatent que le PDMS est plus perméable aux espèces lourdes qu'aux espèces légères et que l'écart est plus important aux faibles températures. Les expériences de perméation de mélanges méthane/butane révèlent que le butane peut modifier le PDMS ce qui augmente la perméabilité aux deux composés. La sélectivité est légèrement augmentée lorsque l'on passe de 0,05 à 0,38 pour l'activité du butane. Ces expériences sont réalisées avec une alimentation à 11 atm et un taux de prélèvement inférieur ou égal à 1%. Remarquons qu'à composition de l'alimentation inchangée, la sélectivité augmente lorsque la température diminue. Des expériences impliquant l'hydrogène et plusieurs vapeurs révèlent que la présence de vapeurs augmente la perméabilité du PDMS à l'hydrogène. Dans ces expériences, l'activité au rétentat du butane et du propane était de 6 à 10%.

Katarzynski et Staudt (2006) [86], [87] ont réalisé une étude de perméation à 150°C impliquant des membranes polyimides et des espèces telles que le naphthalène et le phénanthrène. Certains éléments de cet article sont communs avec le présent travail de thèse, en particulier les températures élevées et l'emploi d'hydrocarbures lourds. Toutefois, l'article relate des expériences de pervaporation qui peuvent donc difficilement être comparées à des cas de perméation de gaz et de vapeur à faible activité. Par ailleurs, le PDMS et les polyimides sont des polymères extrêmement différents.

Raharjo *et al.* [48] ont étudié la perméation du méthane et du butane à travers le PDMS. Ils ont balayé une gamme de températures allant de -20 à 50°C et ont effectué des tests de perméation de mélanges. Il s'avère que la présence de CH₄ n'affecte pas notablement la perméation du C₄H₁₀. En revanche, la perméabilité du butane pur augmente avec son activité et la perméabilité du méthane en mélange augmente avec l'activité du butane et dépend de façon affine de la concentration de butane dans le PDMS. Remarquons tout de même que ce phénomène de couplage est mis en évidence pour des concentrations en butane dans le PDMS de plusieurs dizaines de cm³(STP)/cm³. Dans nos cas d'étude, les concentrations maximales attendues sont d'environ 2 cm³(STP)/cm³ (voir III.4.4.).

Lue *et al.* (2008) [88] ont réalisé des études de perméation azote/vapeurs (dont le toluène) à travers le PDMS à 25°C. Le mélange azote/vapeurs est généré par bullage d'azote dans des bains de solvants et dilution à l'azote sec. La force motrice est créée grâce à un vide au perméat. Le mélange à l'alimentation et au rétentat est analysé en GC. Les solvants traversant la membrane sont piégés par refroidissement. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux prédictions d'un modèle considérant que la sorption suit le modèle UNIQUAC et que la diffusion suit la loi de Fick avec une

diffusivité décrite par la loi de Long. Ce modèle néglige toute interaction entre les espèces perméantes. Il y a une bonne concordance entre les prédictions et les mesures. Les auteurs concluent donc qu'il n'y a aucun effet de synergie de perméation entre les différentes vapeurs mises en jeu malgré des activités de vapeurs relativement élevées. Cet article est complété par une autre publication [89] qui est surtout orientée vers l'étude des conditions opératoires. Ce deuxième article expose également des mesures de solubilité et de diffusivité réalisées par la méthode gravimétrique. Ces dispositifs expérimentaux ont été réutilisés dans le cadre d'une étude de l'impact du taux de réticulation du PDMS [90]. Les résultats expérimentaux révèlent que le taux de réticulation n'a qu'une influence minime sur la solubilité et la diffusivité du toluène dans le PDMS. Les auteurs constatent également que la perméabilité du PDMS à l'azote est augmentée en présence de faibles activités (0,2-0,6) de toluène et diminuée en présence d'activités plus fortes. Les auteurs attribuent ce phénomène à une occupation des volumes libres du PDMS par des molécules de toluène.

Lee *et al.* (2010) [91] ont mené une étude au sujet de l'impact du toluène et de l'heptane sur le comportement en perméation de gaz permanents. Toutefois, cette étude porte sur le Matrimid. Les résultats ne peuvent donc pas être extrapolés au cas du PDMS.

Lin *et al.* [69] ont construit un appareil original destiné à étudier simultanément la sorption (voir II.2.2.) et la diffusion des vapeurs (C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) dans le PDMS par des mesures de pression. Les perméabilités sont obtenues en combinant les données de sorption et de diffusion. Les tendances obtenues sont surprenantes. En effet, la solubilité du pentane dans le PDMS augmente avec la pression de pentane pour les faibles pressions mais devient presque constante pour les plus hautes pressions. Une telle tendance est inhabituelle pour la sorption d'un hydrocarbure apolaire dans le PDMS. La méthode expérimentale et l'exploitation créent probablement des erreurs importantes.

Rebollar-Pérez *et al.* (2012) [92] ont réalisé des expériences sur la séparation de l'air et une ou plusieurs vapeurs légères (propylène, butadiène, toluène) à 23°C. La force motrice est créée grâce à un vide primaire au perméat. Le flux entrant est généré par mélange entre de l'air asséché et les vapeurs étudiées qui sont stockées en bouteilles (sauf pour le toluène qui est injecté liquide et évaporé). Le mélange est analysé en entrée et en sortie rétentat de module par chromatographie en phase gazeuse. Le débit perméant est mesuré. Pour le toluène, les activités mesurées vont environ de 0,15 à 0,5. Les auteurs constatent que le débit transmembranaire de toluène augmente avec l'activité du toluène à l'alimentation.

De même que pour leur étude de sorption, Zhang *et al.* [57] ont employé un montage de perméation inhabituel. Ce choix provient de l'application envisagée. L'appareil est basé sur une membrane plane à température ambiante. De l'air sec chargé en COV circule d'un côté pendant que de l'air humide

circule de l'autre côté à contre-courant. Le but est de représenter un système de ventilation pour logements. Plusieurs polymères sont étudiés, des hydrophiles et des hydrophobes comme le PDMS. Les auteurs obtiennent ainsi des résultats de perméabilité pour l'eau et certains COV dont le toluène. Les diffusivités sont calculées en combinant les perméabilités et les solubilités. Dans le cas du toluène, les teneurs étudiées sont d'environ 0,2 à 0,6 g/m³ ce sont donc de basses activités (0,8 à 2,6%). Les auteurs ont mesuré une diffusivité du toluène dans le PDMS d'environ 0,6x10⁻⁶ cm²/s.

Scholes *et al.* (2013) [93] ont réalisé une étude sur les effets de croisement gaz/gaz et gaz/vapeur en matière de perméation dans le PDMS. Pour cela ils ont employé un dispositif continu de perméation de mélanges où la force motrice est créée par balayage d'argon au perméat. Les auteurs concluent que l'hydrogène n'a pas d'influence sur la perméabilité de l'azote mais qu'il réduit la perméabilité du PDMS au CO₂. Une pression d'hydrogène de 1 bar réduit de 18% la perméabilité du PDMS au CO₂ à 35°C. L'article traite aussi de l'influence du toluène sur la perméation du CO₂ et du N₂, toujours à 35°C. Les auteurs considèrent que cette influence est imputable à l'effet de compétition évoqué précédemment ainsi qu'à la plastification du polymère par le toluène. La perméabilité au CO₂ se trouve augmentée de 20% pour une pression de toluène de 1,4 kPa (c'est-à-dire une activité de 22%). De la même façon, la perméabilité à l'azote augmente de 39% pour une activité de toluène de 6%. D'après les tendances liées à ces résultats, les activités de toluène mises en jeu dans nos cas d'étude n'auraient pas d'impact significatif.

Dans le cadre de recherches sur la nano-filtration, Ben Soltane *et al.* (2013) [76] ont déterminé une diffusivité de 1,31 x10⁻⁶ cm²/s pour le toluène liquide dans le PDMS à 30°C.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Spécifications et principes généraux de conception

La principale spécificité du dispositif de perméation à concevoir est que, contrairement à la plupart des dispositifs présentés dans la littérature, il doit permettre l'étude d'espèces peu volatiles, ce qui interdit l'emploi de vapeurs en bouteilles pressurisées. Par ailleurs, certains hydrocarbures étudiés sont solides à température ambiante. Il n'est donc pas possible de recourir à des dispositifs de type mélangeur-évaporateur puisque ceux-ci ont une entrée de gaz et une entrée de liquide, toutes deux à débit contrôlé.

Compte-tenu des activités des hydrocarbures dans nos cas d'étude, le dispositif à concevoir doit être en mesure d'explorer les faibles activités. Cependant, un dispositif capable d'explorer également de

larges gammes d'activités constituerait un atout puisqu'il permettrait d'étudier les variations de perméabilité avec l'activité.

En ce qui concerne le volet analytique de ces expériences, on cherchera à privilégier la simplicité et la robustesse. A ce titre, une méthode efficace (et couramment utilisée en pervaporation) consiste à positionner des pièges froids sur les lignes dont on veut étudier le débit d'hydrocarbure. En pesant les pièges au début et à la fin d'un laps connu de temps, on peut calculer le débit de vapeur condensable. Toutefois, cette méthode perd de son intérêt si plusieurs espèces condensables sont présentes car il faut alors analyser le contenu des pièges. Une telle complication peut évidemment survenir lors d'expériences sur des mélanges (ce qui n'est pas le cas ici) mais aussi s'il existe sur le circuit une entrée non-souhaitée de vapeur condensable comme par exemple l'humidité de l'air si l'on travaille sous vide.

Le recours au vide pour créer la force motrice de la perméation est susceptible d'occasionner des fuites d'air de l'extérieur vers l'intérieur du circuit. Outre les problèmes liés à l'humidité et évoqués plus haut, cela occasionnerait aussi l'entrée d'oxygène dans un circuit contenant des vapeurs d'espèces inflammables à haute température. Cela soulève donc un problème de sécurité. Pour ces raisons, il semble préférable de générer des mélanges azote/hydrocarbure et de permettre la perméation des hydrocarbures en balayant la face aval de la membrane par un flux d'azote.

IV.2.2. Dispositif réalisé

Sur la base des idées avancées dans la section précédente, un dispositif de mesure a été conçu et construit. Il est représenté en Figure 25. Ce dispositif est construit autour de trois sections : une section de génération de vapeurs, une section de perméation proprement dite et une section de quantification.

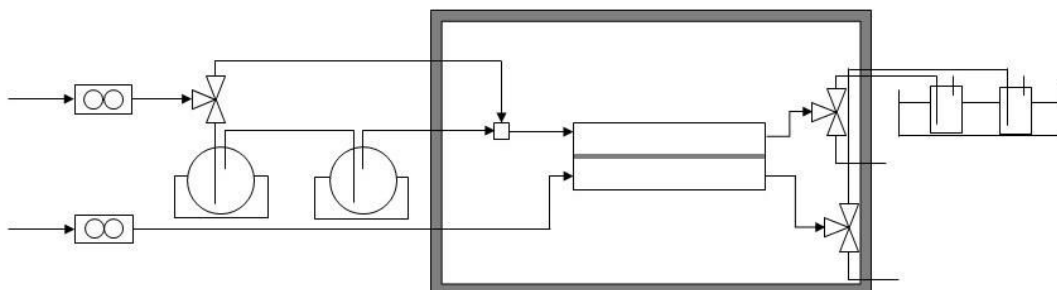


Figure 25 : schéma du dispositif d'étude des phénomènes de perméation de vapeurs

La génération de vapeurs est réalisée par circulation d'azote dans un ballon de solvant (pour l'eau, le toluène et le naphthalène à haute température) ou dans un lit d'hydrocarbures solide (pour le naphthalène à basse température et le phénanthrène) à température contrôlée. Le mélange azote/vapeur passe ensuite dans un ballon de condensation partielle dont la température est fixée quelques degrés en-deçà de la température du premier ballon. Cette seconde étape permet de stabiliser la teneur en vapeur en abattant d'éventuels aérosols. La température des ballons permet de contrôler la pression partielle de vapeur donc son activité lorsqu'elle arrivera au contact de la membrane.

La perméation s'effectue dans une cellule en acier inoxydable contenant une membrane plane et circulaire. La surface active est fixée par un joint de 6 cm de diamètre. Cette membrane repose sur un simple filet lui-même soutenu par une couronne en acier. Ce système évite l'emploi d'un fritté qui peut générer des phénomènes de polarisation de concentration au perméat. La force motrice est créée par le balayage d'un débit contrôlé d'azote au perméat. La cellule de perméation est placée dans une étuve afin de bien fixer la température.

Les sorties rétentat et perméat sont reliées chacune à un piège contenant des billes de verre et placé dans un bain à environ -15°C afin de condenser ou de cristalliser les vapeurs. Les pièges sont pesés au début et à la fin d'un délai connu afin de déterminer les débits partiels de vapeur aux sorties de la cellule de perméation.

Les débits d'azote au rétentat et au perméat sont mesurés au démarrage et/ou à l'arrêt de l'expérience en faisant circuler l'azote du circuit d'alimentation dans une section permettant de court-circuiter les ballons et donc de ne pas envoyer d'espèces condensables aux débitmètres. Signalons que lors des expériences impliquant des hydrocarbures, les débits d'azote mesurés au rétentat sont inférieurs aux débits fournis par le régulateur de l'alimentation. La source de ce problème semble provenir de fuites au niveau des ballons. L'action des hydrocarbures sur certains joints (ceux de la cellule notamment) est peut-être également en cause. Pour les expériences impliquant l'eau, ce problème n'a pas été relevé.

On fait l'hypothèse que la quantité d'azote qui traverse la membrane est négligeable ; en effet, étant donné que la perméabilité du PDMS à l'azote est de quelques centaines de Barrer (ce qui est faible en comparaison des perméabilités aux vapeurs) et que la différence de pression partielle d'azote entre les deux faces de la membrane est faible (moins d'une dizaine de mbar, en général). Cette hypothèse est tout à fait réaliste.

La connaissance des débits d'azote et de vapeur au rétentat et au perméat permet de calculer la fraction molaire de vapeur sur les deux faces de la membrane. Etant donné que les deux

compartiments de la cellule sont à pression atmosphérique, la pression partielle (exprimée en atm) de vapeur dans chaque compartiment est égale à sa fraction molaire. En combinant ces deux informations avec le débit de vapeur mesuré au perméat (F_{vap}^P) et avec les données géométriques de la membrane (épaisseur de la couche dense e , surface active S), on peut calculer la perméabilité de la membrane à la vapeur considérée dans les conditions de l'expérience d'après l'équation 15.

$$\mathcal{P}_{membrane/vap} = \frac{e F_{vap}^P}{S(P_{vap}^R - P_{vap}^P)} \quad 15$$

Pour les situations où les lois de sorption sont connues, on peut utiliser les pressions partielles de vapeur sur les deux faces de la membrane pour calculer les concentrations de vapeur sorbée sur les deux faces de la membrane et pour en déduire la diffusivité moyenne de la vapeur dans le polymère dans les conditions du test (équation 16).

$$D_{membrane/vap} = \frac{e F_{vap}^P}{S(C_{vap}^R - C_{vap}^P)} \quad 16$$

IV.3. Résultats bruts

Les expériences sont réalisées avec une membrane PERVAP™ 4060 produite par la société Sulzer. Il s'agit d'une membrane autosupportée dont la couche dense est en PDMS et possède une épaisseur d'environ 1,5 μm . L'épaisseur totale est d'environ 180 μm (l'essentiel de l'épaisseur provient du support microporeux). La surface active est, dans le cadre de nos expériences, de 28,3 cm^2 . Une vue au microscope électronique à balayage issue de la thèse d'H. Ben Soltane (2014) [94] est présentée en annexe B.

IV.3.1. Perméation de vapeur d'eau

Le PDMS est une membrane hydrophobe. Il n'a par conséquent pas été possible de réaliser des études fiables de sorption de l'eau dans ce polymère selon nos protocoles expérimentaux, la quantité d'eau pure sorbée étant très petite, inférieure à 1% massique. Il n'est donc pas possible de distinguer les contributions de la solubilité et de la diffusivité. Les résultats expérimentaux obtenus ne peuvent donc être interprétés qu'en termes de perméabilités.

Les quelques mesures réalisées l'ont été à 50 et 60°C avec des activités de l'eau côté rétentat allant de 35 à 53%. Pour l'ensemble de ces mesures les pressions partielles d'eau au rétentat et au perméat étaient extrêmement proches à tel point que l'écart entre ces deux pressions partielles (compris

entre -140 et 320 Pa) était inférieur aux incertitudes expérimentales. Il n'a donc pas été possible de déterminer de façon satisfaisante la perméabilité du PDMS à l'eau.

Cet insuccès apporte toutefois une information d'intérêt. Le fait que les pressions partielles d'eau des deux côtés de la membrane soient très proches indique que le PDMS est très perméable à l'eau. En effet, si l'on suppose une perméabilité du PDMS à l'eau de 5 000 Barrer et que l'on a un débit d'eau de $1,2 \cdot 10^{-4}$ mol/min (valeur comparable à celles relevées) au perméat d'une membrane identique à celle utilisée, on peut calculer la différence de pression partielle d'eau requise. Cette différence de pression partielle serait d'environ 640 Pa ce qui est largement supérieur aux valeurs mesurées. On peut donc affirmer qu'à 50 et 60°C la perméabilité du PDMS à l'eau, même si on ne peut pas la mesurer précisément, est nettement supérieure à 5 000 Barrer, ce qui est en cohérence avec la plupart des données issues de la littérature et mentionnées au chapitre 1 (Scholes et al. [58], Naik et al. [59], Zhuang et al. [60]). Cela conforte également les considérations (exposées au chapitre 1) selon lesquelles la perméabilité du PDMS à l'eau est très élevée.

IV.3.2. Perméation de toluène

La littérature contient beaucoup d'informations relatives à la perméation du toluène dans le PDMS. Des comparaisons sont donc possibles. Pour ce faire, deux tests ont été réalisés à 50°C avec des activités d'environ 40% (voir Tableau 11 : résultats expérimentaux pour la perméation du toluène dans le PDMS à 50°C. Le piégeage est supposé parfait Tableau 11). Les concentrations sorbées sont estimées sur la base des données de Petri *et al.* [75] dont on rappelle qu'elles sont très proches de nos résultats obtenus à 45°C.

$X_{\text{toluène}}^R$	$X_{\text{toluène}}^P$	$F_{\text{toluène}}^P$	$C_{\text{toluène}}^R$	$C_{\text{toluène}}^P$	$\mathcal{P}_{\text{PDMS/Toluène}}$	$D_{\text{PDMS/Toluène}}$
		(mol/s)	(mol/cm ³)	(mol/cm ³)	(Barrer)	(cm ² /s)
5,14%	4,91%	$1,52 \cdot 10^{-6}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$1,04 \cdot 10^4$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
5,18%	4,92%	$1,53 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^{-4}$	$9,1 \cdot 10^3$	$1,12 \cdot 10^{-7}$

Tableau 11 : résultats expérimentaux pour la perméation du toluène dans le PDMS à 50°C. Le piégeage est supposé parfait

Ce double test révèle plusieurs choses. Premièrement, les paramètres mesurables (fractions molaires et débits) varient très peu d'une fois sur l'autre. Les biais aléatoires sont donc faibles et le comportement du dispositif est très stable dans le temps. En revanche, le mode d'exploitation est très sensible aux variations des paramètres mesurables ce qui nuit à la reproductibilité en termes de résultat final.

Remarquons que ces résultats sont obtenus en supposant que le toluène condensé dans les pièges représente la totalité du toluène sortant de la cellule membranaire. Cette hypothèse est discutable étant donné le fait que le toluène est une espèce volatile et que la température de piégeage n'est que de -15°C . On peut effectuer une correction en supposant que la température des flux traversant les pièges est abaissée à -5°C et que l'azote sortant des pièges entraîne une teneur en toluène égale à la pression de vapeur saturante du toluène à -5°C , c'est-à-dire 6,5 mbar. On peut calculer la masse de toluène ainsi échappée et l'ajouter aux masses réellement mesurées (voir Tableau 12). Si l'on fait cette hypothèse, les résultats sont modifiés de façon significative en ce qui concerne la perméabilité. La diffusivité est en revanche peu affectée.

$x_{\text{toluène}}^{\text{R}}$	$x_{\text{toluène}}^{\text{P}}$	$F_{\text{toluène}}^{\text{P}}$	$C_{\text{toluène}}^{\text{R}}$	$C_{\text{toluène}}^{\text{P}}$	$\mathcal{P}_{\text{PDMS/Toluène}}$	$D_{\text{PDMS/Toluène}}$
		(mol/s)	(mol/cm ³)	(mol/cm ³)	(Barrer)	(cm ² /s)
5,72%	5,50%	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^4$	$1,31 \cdot 10^{-7}$
5,76%	5,50%	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^4$	$1,12 \cdot 10^{-7}$

Tableau 12 : résultats expérimentaux pour la perméation du toluène dans le PDMS à 50°C . La température des pièges est supposée être de -5°C

Plusieurs auteurs ont mesuré des diffusivités du toluène dans le PDMS. Notamment, Boscaini *et al.* [55] ont étudié la perméation du toluène à très faible activité dans le PDMS. Ils obtiennent des diffusivités environ 10 fois supérieures aux nôtres pour des températures de 45 et 55°C . Dans notre cas, l'activité était de 43 ou 47% (selon l'hypothèse de piégeage) côté rétentat et de 41 ou 45% côté perméat. De Bo *et al.* [54] obtiennent des diffusivités d'environ $2,3 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le toluène dans le PDMS à 30°C . Pour leurs expériences, ils ont employé du toluène dilué dans l'azote à faible activité. Au regard de ces deux articles, les diffusivités mesurées grâce à notre équipement apparaissent comme très faibles. Toutefois, d'autres auteurs ont mesuré des diffusivités inférieures à celles des deux articles cités ci-dessus. Lue *et al.* [95] ont étudié le comportement du toluène dans le PDMS semble-t-il à température ambiante. Pour des vapeurs saturantes, ils obtiennent – selon le mode d'exploitation – une diffusivité allant de $1,77 \cdot 10^{-7}$ à $3,20 \cdot 10^{-7}$ cm²/s. Zhang *et al.* [57] ont réalisé des mesures à 25°C et obtenu une diffusivité de $6,1 \cdot 10^{-7}$ cm²/s. Nos mesures à 50°C donnent des résultats légèrement inférieurs à ceux de ces deux articles.

L'essentiel des mesures a été réalisé à 90°C . Afin d'être en cohérence avec les cas d'étude présentés au chapitre 1, les activités explorées sont assez faibles. Elles s'étendent de 5,5 à 22% sur le côté amont de la membrane. Sur le côté aval, elles sont légèrement inférieures. Les résultats sont présentés dans le Tableau 13 pour l'interprétation supposant que le toluène est capturé en totalité

par les pièges et dans le Tableau 14 pour l'interprétation considérant que le flux traversant les pièges se trouve à une température de -5°C.

$x_{\text{toluène}}^R$	$x_{\text{toluène}}^P$	$F_{\text{toluène}}^P$	$C_{\text{toluène}}^R$	$C_{\text{toluène}}^P$	$\mathcal{P}_{\text{PDMS/Toluène}}$	$D_{\text{PDMS/Toluène}}$
		(mol/s)	(mol/cm ³)	(mol/cm ³)	(Barrer)	(cm ² /s)
3,15%	2,90%	$8,63 \cdot 10^{-7}$	$9,95 \cdot 10^{-5}$	$9,09 \cdot 10^{-5}$	$5,29 \cdot 10^3$	$5,31 \cdot 10^{-7}$
3,05%	2,70%	$8,04 \cdot 10^{-7}$	$9,61 \cdot 10^{-5}$	$8,44 \cdot 10^{-5}$	$3,61 \cdot 10^3$	$3,64 \cdot 10^{-7}$
4,71%	4,12%	$1,24 \cdot 10^{-6}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	$3,27 \cdot 10^3$	$3,07 \cdot 10^{-7}$
6,30%	5,58%	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$2,15 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$3,73 \cdot 10^3$	$3,25 \cdot 10^{-7}$
6,32%	5,45%	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$2,16 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^3$	$2,65 \cdot 10^{-7}$
11,19%	9,76%	$3,14 \cdot 10^{-6}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	$3,43 \cdot 10^3$	$2,37 \cdot 10^{-7}$

Tableau 13 : résultats expérimentaux pour la perméation du toluène dans le PDMS à 90°C. Le piégeage est supposé parfait

$x_{\text{toluène}}^R$	$x_{\text{toluène}}^P$	$F_{\text{toluène}}^P$	$C_{\text{toluène}}^R$	$C_{\text{toluène}}^P$	$\mathcal{P}_{\text{PDMS/Toluène}}$	$D_{\text{PDMS/Toluène}}$
		(mol/s)	(mol/cm ³)	(mol/cm ³)	(Barrer)	(cm ² /s)
3,76%	3,51%	$1,05 \cdot 10^{-6}$	$1,20 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-4}$	$6,52 \cdot 10^3$	$6,35 \cdot 10^{-7}$
3,66%	3,31%	$9,91 \cdot 10^{-7}$	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^3$	$4,42 \cdot 10^{-7}$
5,30%	4,71%	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,76 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$3,81 \cdot 10^3$	$3,47 \cdot 10^{-7}$
6,86%	6,15%	$1,91 \cdot 10^{-6}$	$2,38 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^3$	$3,55 \cdot 10^{-7}$
6,88%	6,03%	$1,86 \cdot 10^{-6}$	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$	$3,42 \cdot 10^3$	$2,90 \cdot 10^{-7}$
11,70%	10,28%	$3,33 \cdot 10^{-6}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$3,68 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^{-7}$

Tableau 14 : résultats expérimentaux pour la perméation du toluène dans le PDMS à 50°C. La température des pièges est supposée être de -5°C

On peut exprimer la perméabilité (Figure 26) et la diffusivité (Figure 27) en fonction de l'activité du toluène côté rétentat. Si on fait abstraction du point à activité 5,9% (ou 7,0% pour le piégeage à -5°C) qui est manifestement aberrant, on constate que la perméabilité varie assez peu sur le domaine d'activité étudié. La diffusivité, en revanche semble diminuer lorsque l'activité augmente. Ce genre de comportement a déjà été relevé par Singh *et al.* dans le cas de l'acétone [16].

Si on extrapole les tendances qui se dessinent (en faisant abstraction du point aberrant) on peut estimer aboutir, à dilution infinie, à une perméabilité de 3 500 Barrer (4 500 Barrer avec le piégeage à -5°C) et à une diffusivité de $3,9 \cdot 10^{-7}$ cm²/s (ou $4,9 \cdot 10^{-7}$ cm²/s avec la seconde hypothèse de piégeage). Zhang *et al.* [56] ont quant à eux mesuré une diffusivité d'environ $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s à dilution

infinie à 80°C. De même qu'à 50°C, nos diffusivités sont inférieures à celles de la littérature bien qu'elles se trouvent dans des ordres de grandeur similaires.

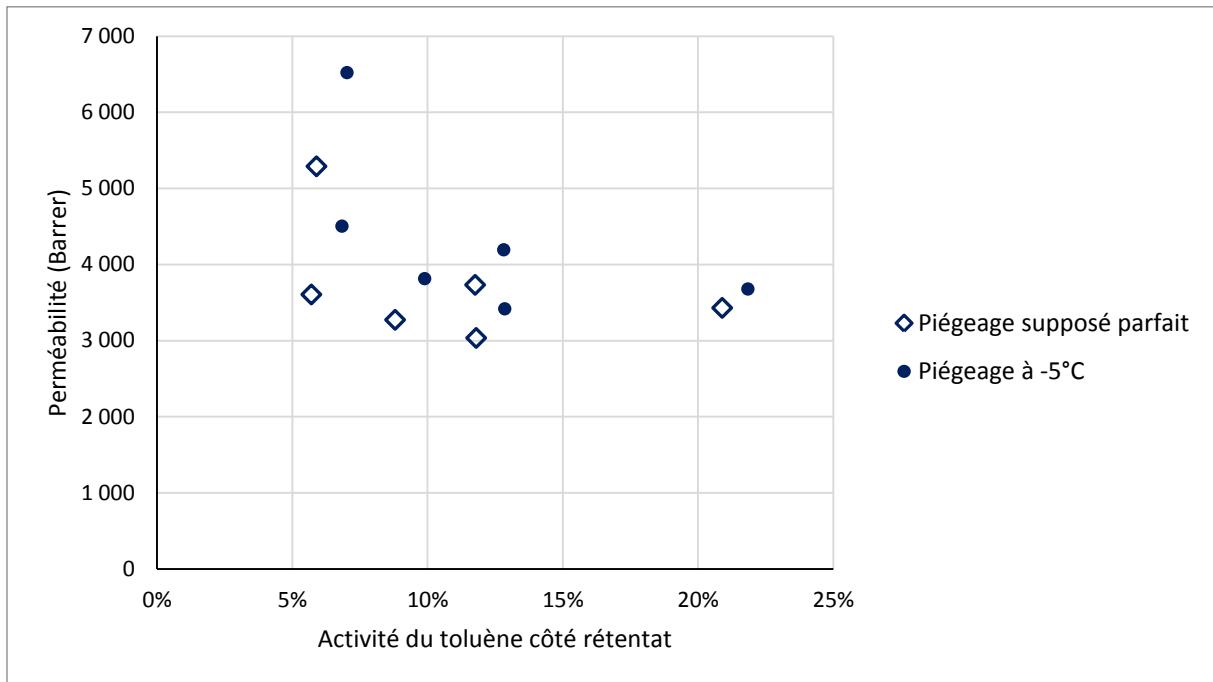


Figure 26 : Perméabilité du PDMS au toluène mesurée à 90°C en fonction de l'activité du toluène côté rétentat

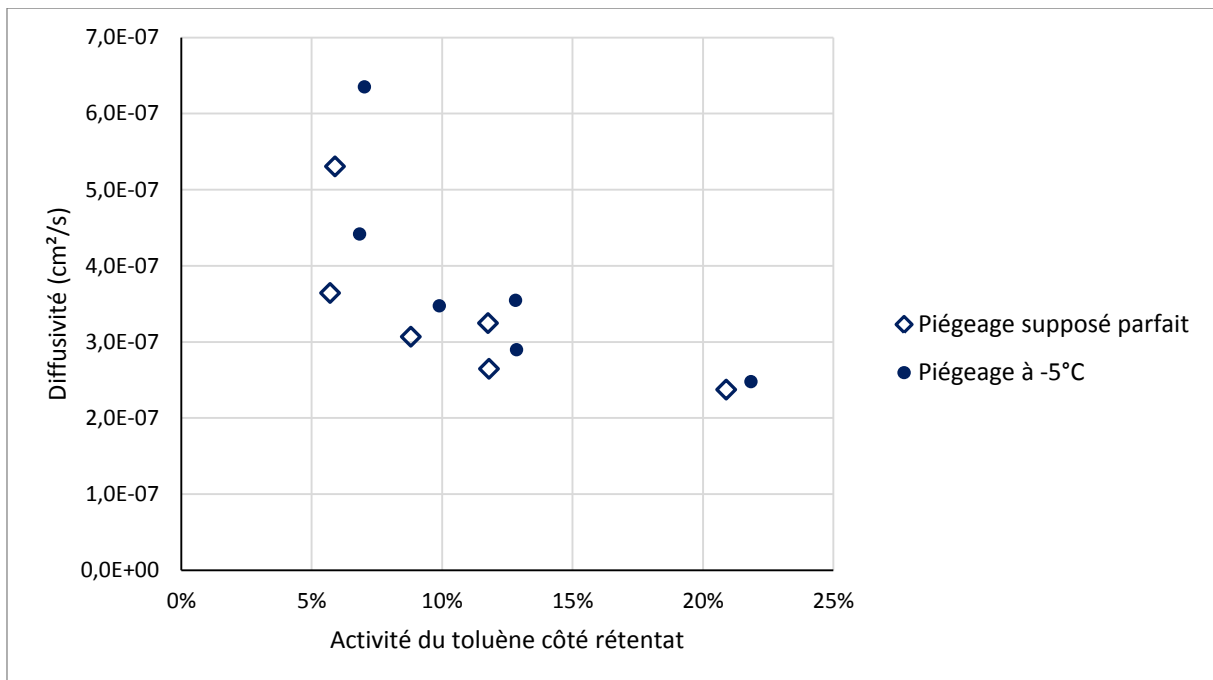


Figure 27 : Diffusivité du toluène dans le PDMS mesurée à 90°C en fonction de l'activité du toluène côté rétentat

Les mesures réalisées avec le toluène ont livré plusieurs enseignements d'intérêt. En premier lieu, le dispositif expérimental conçu et mis en œuvre permet de déterminer des diffusivités qui diffèrent des données de la littérature d'environ 1 ordre de grandeur. Par ailleurs, la reproductibilité des mesures s'est avérée satisfaisante à 50°C. Le cas du toluène à 90°C révèle qu'il est possible de faire varier notablement l'activité de la vapeur étudiée. Les activités présentées ici ne dépassent pas 25% mais rien n'empêche a priori d'explorer des activités plus hautes. Le principe du dispositif de mesure semble donc bon.

On constate cependant que la précision des résultats n'est pas pleinement satisfaisante. Cette limitation n'est pas surprenante étant donné que certaines fuites ont été constatées lors des expériences impliquant le toluène. Ces fuites concernent les septa assurant l'étanchéité des ballons ainsi, peut-être, que les joints assurant l'étanchéité de la cellule de perméation. Ces problèmes techniques ne remettent pas en cause le principe général de l'expérience. Cependant, ils nécessitent de modifier certains points de détail de la conception et de la réalisation du dispositif, notamment la problématique du piège à plus basse température des vapeurs issues du perméat à 50 et 90°C.

IV.3.3. Perméation de naphthalène

Les expériences de perméation de naphthalène ont débouché sur un échec en raison de problèmes hydrodynamiques apparemment liés au bouchage de certaines conduites par le naphthalène. Il semble que du naphthalène sublimé dans le premier ballon ait cristallisé dans le tube plongeant dans le second ballon car la température de ce tube était plus faible qu'attendu. Cet incident technique, cumulé à certaines défaillances d'équipements a empêché la réalisation de mesures avec le naphthalène.

Outre cet incident, rappelons que le maniement du naphthalène (et à plus forte raison du phénanthrène) soulève des problématiques complexes. En particulier, le caractère peu volatil des HAPs fait que les pressions de vapeur générées sont nécessairement faibles, a fortiori si l'on cherche à étudier de basses activités. Cela signifie que les débits d'hydrocarbures seront faibles (sauf si les débits d'azote sont importants) donc que les masses collectées seront faibles et pourront donc être difficiles à déterminer précisément. Il faudra par conséquent réaliser les expériences sur de longues durées. De façon analogue, les faibles pressions de vapeur entraîneront de façon inévitable de fortes incertitudes sur la valeur des pressions partielles d'hydrocarbures sur les deux faces de la membrane. La différence entre ces pressions partielles sera donc difficile à déterminer précisément ce qui peut se traduire par de fortes incertitudes sur les perméabilités déterminées.

IV.4. Pistes d'amélioration du dispositif expérimental

Les difficultés ainsi que les quelques succès rencontrés lors des premiers essais du dispositif indiquent que, malgré une conception générale pertinente, des incidents de détail ont empêché d'obtenir les résultats espérés. Certaines modifications sont donc nécessaires pour permettre d'obtenir des résultats de qualité et d'intérêt.

La priorité est naturellement de remédier aux défaillances d'équipements survenues lors des expériences impliquant le naphthalène.

L'autre priorité majeure est le traitement des fuites. Le système d'étanchéité des ballons basé sur des septa élastomère/Téflon s'est avéré efficace pour l'eau mais n'a pas donné satisfaction lors du passage au toluène. La défaillance peut être liée à l'action du toluène lui-même et/ou à des dommages survenus lorsque les ballons ont été manipulés pour les besoins du changement de solvant. Quoi qu'il en soit, un système d'étanchéité plus fiable et plus robuste est impératif. Il serait par exemple pertinent d'envisager l'emploi de septa faits uniquement de Téflon. Les joints assurant l'étanchéité de la cellule membranaire sont peut-être également en cause. Lors des expériences relatées, ils étaient en nitrile, un matériau qui peut être affecté par les vapeurs d'hydrocarbures. Des joints en Téflon pourraient être plus indiqués.

Les problèmes de cristallisation survenus dans le second ballon doivent eux aussi être résolus. Pour ce faire, la solution la plus immédiate serait de court-circuiter ce second ballon afin de retirer le point froid qu'il constitue. Le passage à un unique ballon ne serait pas dommageable pour le maniement des HAPs car le second ballon a vocation à abattre des aérosols, problème qui ne se pose qu'avec les liquides.

D'autres adaptations peuvent être à considérer même si elles ne répondent pas directement à des problèmes constatés.

La technique de piégeage peut constituer le talon d'Achille du dispositif dans le cas de faibles pressions partielles d'hydrocarbure. Prenons, par exemple, le cas d'un flux de 0,2 L(STP)/min d'azote contenant une pression partielle de naphthalène de 1,6 mbar (soit une activité de 10% à 90°C). Le débit massique de naphthalène est de 1,8 mg/min. La détermination de ce débit par mesure de la prise en masse d'un piège nécessite à la fois un temps de collecte important et l'emploi d'une méthode de pesée très précise. Il serait également possible d'envisager une autre méthode pour la détermination de la composition des flux quittant la cellule de perméation. On pourrait par exemple recourir à une quantification par chromatographie gaz en ligne ou hors ligne.

IV.5. Obtention des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène par extrapolation de données de la littérature

En raison des dysfonctionnements techniques exposés plus haut, il n'a pas été possible de mesurer la diffusivité du naphthalène et du phénanthrène dans le PDMS. Or, ces informations sont nécessaires pour pouvoir procéder à des simulations. Les diffusivités du naphthalène et du phénanthrène dans le PDMS à 90°C seront donc obtenues par extrapolation de données issues d'un article de Dole *et al.* (2006) [96]. Dans cet article, les auteurs présentent l'évolution de la diffusivité des espèces dans les polymères en fonction de leur masse molaire, et ce, pour différents polymères gonflés ou non et différentes températures. L'article contient une série de courbes de tendance $D=f(M)$. Sur ces courbes, il est possible de positionner des points pour des masses molaires de 92 g/mol (toluène), 128 g/mol (naphthalène) et 178 g/mol (phénanthrène). On peut donc relever la diffusivité des trois hydrocarbures étudiés pour chaque polymère. On remarque une bonne corrélation entre les logarithmes de la diffusivité du naphthalène et celle du toluène (voir Figure 28). Il en va de même de la diffusivité du phénanthrène et de celle du toluène.

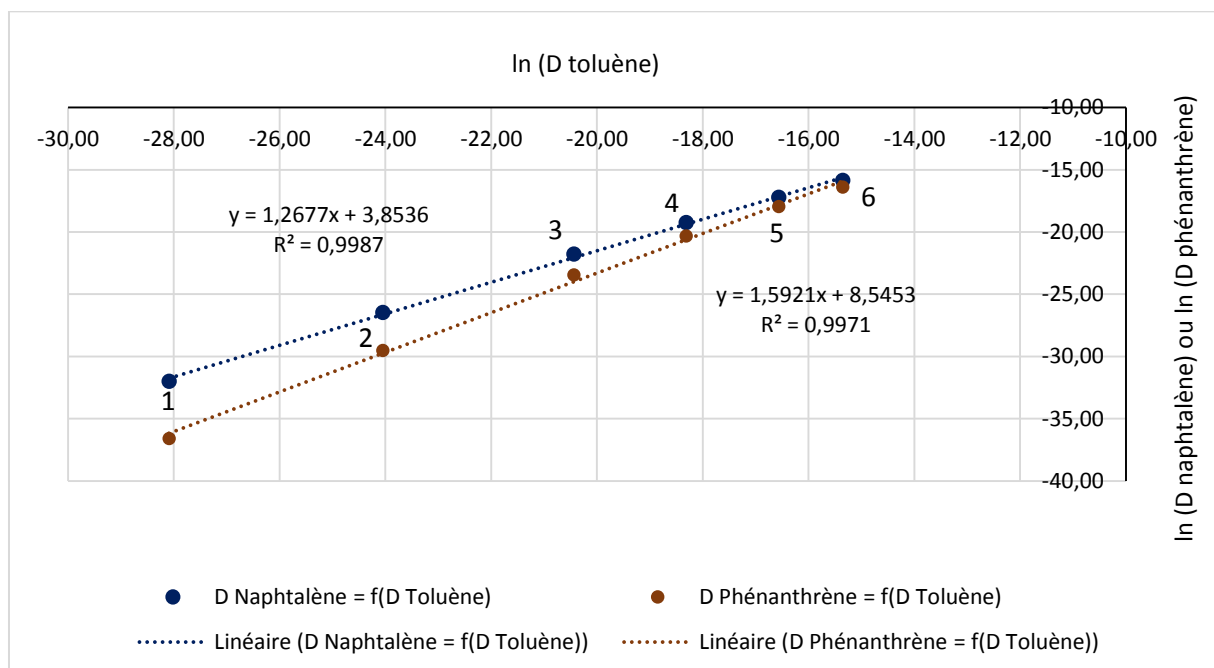


Figure 28 : logarithme des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène en fonction du logarithme de la diffusivité du toluène pour différents polymères. Données issues de Dole *et al.* [96]. Les courbes de tendance dont sont issues les 6 couples de points ci-dessus correspondent approximativement aux propriétés des polymères sont les suivants. 1 : PET en conditions sèches. 2 : PET au contact de l'éthanol. 3 : PA à 60% d'humidité relative. 4 : PP à 40°C. 5 : LDPE. 6 : PP à 70°C.

Par conséquent, si l'on connaît la diffusivité du toluène dans le PDMS, on peut obtenir par extrapolation une estimation des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène. Or, la diffusivité du toluène dans le PDMS nous est connue par deux moyens. Les mesures relatées dans la section IV.3.2. indiquent que la diffusivité du toluène infiniment dilué dans le PDMS à 90°C serait d'environ $3,9 \cdot 10^{-7}$ cm²/s. Nous retiendrons pour ces simulations une valeur de $3,8 \cdot 10^{-7}$ cm²/s. Par ailleurs, Zhang *et al.* [56] ont mesuré une diffusivité de $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s pour le toluène dans le PDMS à 80°C. D'après Boscaini *et al.* [55], la diffusivité du toluène dans le PDMS n'évolue que modérément avec la température, il est donc raisonnable de considérer que la diffusivité du toluène dans le PDMS à 90°C est proche de ce qu'elle est à 80°C. Grâce à ces deux valeurs de diffusivité du toluène, on peut déterminer deux jeux de diffusivités pour l'ensemble des trois goudrons étudiés (voir Tableau 15).

	D _{Toluène} (cm ² /s)	Ln(D _{Toluène})	Ln(D _{Naphtalène})	Ln(D _{Phénanthrène})	D _{Naphtalène} (cm ² /s)	D _{Phénanthrène} (cm ² /s)
Mesures	$3,8 \cdot 10^{-7}$	-14,78	-14,92	-14,99	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
Zhang <i>et al.</i> [56]	$1,2 \cdot 10^{-6}$	-13,63	-13,43	-13,16	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Tableau 15 : calcul des diffusivités du naphthalène et du phénanthrène par extrapolation des tendances exposées par Dole *et al.* [96]

Il ne semble pas physiquement logique que des espèces plus lourdes que le toluène aient une diffusivité supérieure. On considèrera donc que, pour le jeu de diffusivités basé sur les données de Zhang *et al.*, les trois espèces ont la même diffusivité de $1,2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s.

De façon commune aux deux situations, on peut s'étonner du fait que la diffusivité des espèces les plus lourdes soit si proche de celle du toluène. Cependant, il faut être conscient que le PDMS n'est pas un polymère qui génère des fortes sélectivités de diffusion, en particulier à haute température. Les données de Boscaini *et al.* [55] sont à ce titre très intéressantes car elles indiquent que la diffusivité du triméthylbenzène (de masse molaire 120 g/mol, c'est-à-dire proche du naphthalène) dans le PDMS est 3,8 fois inférieure à celle du toluène à 25°C. Or, à 65°C, le rapport de diffusivités n'est plus que de 1,4. Il n'est donc pas étonnant qu'à 90°C, les écarts de diffusivité entre les trois goudrons soient faibles.

V. Simulation de l'épuration du syngaz par perméation de vapeurs

V.1. Introduction

Les simulations présentées au chapitre 1 avaient pour but de dégager quelques tendances et notamment d'estimer quelles perméabilités aux goudrons seraient nécessaires pour obtenir de bonnes performances de séparation. Ces simulations préliminaires ont été réalisées en considérant que le PDMS avait la même perméabilité aux trois goudrons étudiés, ce qui était largement irréaliste. Les solubilités mesurées révèlent que les trois goudrons ont des comportements très différents vis-à-vis du PDMS (voir Tableau 16). Il est donc nécessaire de procéder à de nouvelles séries de simulations afin d'affiner les conclusions des simulations préliminaires.

Avant même de réaliser des simulations, on peut avancer quelques éléments de réflexion :

- l'épuration en vue d'une utilisation du syngaz dans un réacteur catalytique revient à abaisser la teneur totale en goudrons. Or, dans notre syngaz modèle, le toluène est de loin le goudron le plus abondant (en pratique, le benzène est plus abondant que le toluène mais nous le comptabilisons ici comme s'il s'agissait de toluène). La perméabilité du PDMS au toluène sera donc le paramètre clé dans l'optique de la spécification « catalyseurs ».

- inversement, l'utilisation du syngaz dans un moteur nécessite d'abaisser la température de rosée en base sèche du syngaz à 40°C, donc de retirer les goudrons les moins volatils. La perméabilité du PDMS au phénanthrène (et dans une moindre mesure au naphthalène) sera donc le paramètre clé pour atteindre la spécification « moteurs ».

Pour ce qui est de la spécification « catalyseurs », la teneur cible de 50 mg/Nm³_{sec} exposée au chapitre 1 est une valeur arbitraire. Elle est basée sur la supposition qu'un lit d'adsorbant sera placé en aval des modules membranaires afin de réduire encore la teneur en goudrons pour atteindre une valeur que l'on estime être de l'ordre de 0,1 mg/Nm³_{sec}. Dans cette situation, les membranes ont seulement vocation à « soulager » le lit d'adsorbant. Rien n'indique a priori que la teneur en entrée de lit d'adsorbant doit être de 50 mg/Nm³_{sec}. On envisagera donc plusieurs teneurs cibles (15, 50 et 200 mg/Nm³_{sec}) afin de pouvoir estimer l'impact de la spécification sur la difficulté de la séparation.

V.2. Valeurs de perméabilité retenues

Au chapitre précédent, nous avons déterminé deux jeux de diffusivités pour le toluène, le naphthalène et le phénanthrène. Cette détermination est réalisée par extrapolation de tendances publiées dans un article de Dole *et al.* [96] La diffusivité du toluène est obtenue à dilution infinie, c'est-à-dire dans des conditions proches de celles des cas d'étude. Dans le cas du naphthalène et du phénanthrène, on fait l'hypothèse que les diffusivités déterminées par extrapolation sont valides quelle que soit l'activité de ces deux espèces en phase vapeur. D'après Singh *et al.* [16] ainsi que Dixon-Garrett *et al.* [63], la diffusivité d'hydrocarbures (l'acétone et l'éthylbenzène, dans leur cas) dans le PDMS varie certes avec l'activité mais reste dans le même ordre de grandeur sur tout le domaine d'activité. L'imprécision engendrée par l'hypothèse de diffusivité constante est donc acceptable étant donné que les diffusivités obtenues par extrapolation ne revendiquent pas une grande précision.

Les diffusivités obtenues au chapitre 4 seront combinées aux solubilités mesurées (voir chapitre 2). Dans le cas du toluène et du naphthalène, les activités mises en jeu seront très faibles quel que soit le cas d'étude retenu. On peut donc utiliser les solubilités à dilution infinie qui sont de $66 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$ pour le toluène et de $1\,450 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$ pour le naphthalène.

Dans le cas du phénanthrène, la situation est un peu plus compliquée. En effet, dans le cas d'étude correspondant à un syngaz peu chargé en goudrons, l'activité du phénanthrène en entrée de séparateur membranaire est de 0,04 si l'on suppose que le gaz humide est à pression atmosphérique. Dans le cas d'un syngaz fortement chargé en goudrons, cette activité serait de 0,1. Ces activités seront amenées à diminuer au fur et à mesure de l'appauvrissement du syngaz en phénanthrène. Or, la solubilité mesurée au chapitre 2 (c'est-à-dire $50\,800 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$) l'a été à une activité de 1. Il est très probable que la solubilité dans les conditions d'étude soit sensiblement inférieure à cette valeur mesurée. A titre indicatif, dans le cas du toluène, la solubilité à activité de 0,2 est près de 7 fois inférieure à celle du toluène liquide. Pour ce qui est du naphthalène, la solubilité à activité de 0,13 est environ 3 fois inférieure à celle du naphthalène liquide. Il est donc raisonnable d'estimer que la solubilité du phénanthrène dans le PDMS dans les conditions d'étude est 2 à 5 fois inférieure à la valeur mesurée à saturation. On peut donc attendre une solubilité de $10\,100$ à $25\,400 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$. Afin d'explorer les différentes valeurs de perméabilité possibles pour le phénanthrène, la solubilité de $10\,100 \text{ cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3.\text{atm})$ sera combinée à la diffusivité la plus faible, c'est-à-dire $4,8.10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$; la solubilité la plus élevée sera combinée à la plus forte diffusivité ; c'est-à-dire $1,2.10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Les différentes associations solubilité/diffusivité et les perméabilités qui en découlent sont présentées dans le Tableau 16. Rappelons qu'au chapitre 1, les perméabilités retenues étaient communes aux trois goudrons et allaient de 20 000 à 80 000 Barrer selon les situations.

Grandeur	Diffusivités faibles (mesures et extrapolation)			Diffusivités fortes (littérature et extrapolation)		
	D	S	P	D	S	P
Unité	cm ² /s	cm ³ (STP)/(cm ³ .atm)	Barrer	cm ² /s	cm ³ (STP)/(cm ³ .atm)	Barrer
Toluène	3,8.10 ⁻⁷	66	3300	1,2.10 ⁻⁶	66	10000
Naphtalène	3,4.10 ⁻⁷	1 450	65 000	1,2.10 ⁻⁶	1 450	230 000
Phénanthrène	3,1.10 ⁻⁷	10 100	410 000	1,2.10 ⁻⁶	25 400	4 000 000

Tableau 16 : solubilités, diffusivités et perméabilités retenues pour les simulations

Pour ce qui est de la vapeur d'eau, on conserve la perméabilité arbitraire de 40 000 Barrer. Pour ce qui est des gaz permanents, on conserve les perméabilités exposées dans le Tableau 3 (chapitre 1). On remarque que la sélectivité toluène/hydrogène est faible (1,2-4 environ), que la sélectivité naphtalène/hydrogène est importante (25-90 environ) et que la sélectivité phénanthrène/hydrogène est très haute (160-1500 environ). Il est donc possible que des phénomènes de polarisation de concentration interviennent et diminuent la perméabilité effective au phénanthrène. Toutefois, d'après Mourgues et Sanchez [61], il semble que l'impact de ces phénomènes sur la composition du rétentat et du perméat soit moindre si le taux de prélèvement est faible. Or, dans le cas présent, nous nous attendons à de faibles taux de prélèvement. Il semble donc raisonnable de faire abstraction de la polarisation de concentration. Ce point sera rediscuté a posteriori. On fait également abstraction des phénomènes de refroidissement liés à la détente de Joule-Thomson.

Comme au chapitre 1, on considère que l'écoulement est en piston croisé et que l'épaisseur de la couche active de la membrane est de 2 µm. De la même façon, on considère que le rétentat est à pression atmosphérique. Pour ce qui est du perméat, on considèrera trois niveaux de vide : 100, 30 et 10 mbar.

V.3. Résultats de simulation

V.3.1. Cas de la spécification « moteurs »

Quelle que soit la situation en termes de niveau de vide au perméat, de teneur en goudrons à l'alimentation et de valeurs de perméabilités du PDMS aux goudrons, la puissance calorifique du gaz passant au perméat est inférieure à 12% de la puissance calorifique à l'alimentation du séparateur membranaire. Par conséquent, la limite de 25% avancée au chapitre 1 est largement respectée.

En termes de surface de membrane requise, les résultats sont reportés sur la Figure 29. On constate qu'à niveau de vide égal, les surfaces de membrane requises sont nettement plus faibles que celles calculées dans les simulations préliminaires (voir Figure 5). Ce n'est pas étonnant car les perméabilités du PDMS au naphthalène et surtout au phénanthrène sont supérieures à celles envisagées au chapitre 1. On remarque aussi que les surfaces requises sont raisonnables même avec un vide de 0,1 bar bien que l'emploi d'un vide plus poussé permette une réduction nette des surfaces requises.

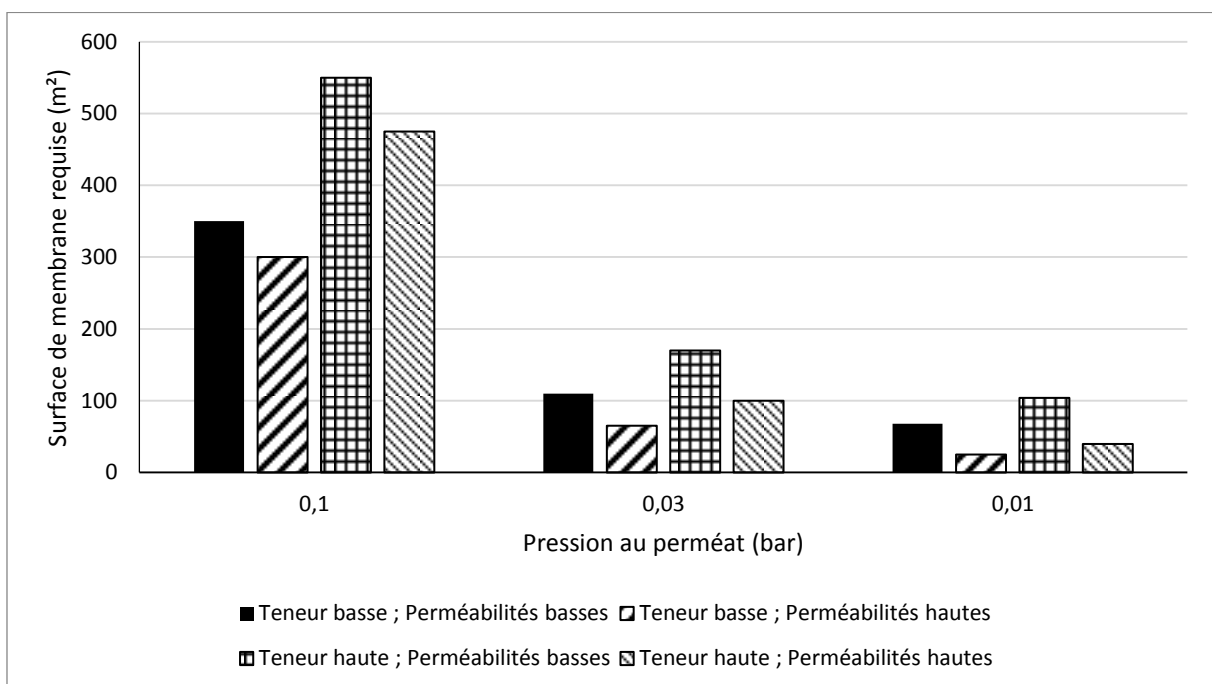


Figure 29 : surface de membrane requise pour atteindre la spécification « moteurs » en fonction du niveau de vide au perméat, de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

On remarque également qu'avec un vide de 0,1 bar, la valeur des perméabilités du PDMS aux goudrons a un impact minime sur les surfaces requises. Pour des vides plus poussés, l'impact de ce

paramètre augmente mais reste faible. Rappelons qu'entre les deux jeux de perméabilités, la perméabilité au phénanthrène (le goudron le plus important vis-à-vis de l'objectif de séparation) varie presque du simple au décuple. La surface requise ne varie que d'un facteur d'environ 2,5 dans le cas où la sensibilité à la perméabilité est la plus forte. Cette information est précieuse car elle nous indique que les fortes incertitudes sur les perméabilités réelles du PDMS au phénanthrène n'ont finalement pas une si grande importance quant à l'efficacité de séparation du module membranaire.

Dans la continuité des conclusions du chapitre 1, on constate que la teneur en goudrons du flux entrant dans les modules membranaires a une influence importante sur la surface de membrane requise.

En termes de puissance consommée par la pompe à vide, on remarque que les valeurs vont de 0,14 à 0,58 MW (voir Figure 30), c'est-à-dire 1 à 5% de la puissance attendue sur l'arbre du moteur. La pénalité énergétique serait donc raisonnable.

De façon étonnante, on remarque que la consommation énergétique diminue avec la pression au perméat. Cela s'explique par l'amélioration du facteur de séparation qu'engendre le recours à un vide plus poussé. Cette amélioration du facteur de séparation diminue le débit de gaz permanents traversant la pompe à vide et donc la consommation énergétique. On peut aussi remarquer que ce phénomène est plus marqué lorsque les perméabilités aux goudrons sont élevées, c'est-à-dire que la sélectivité du matériau est élevée. Inversement, avec de faibles sélectivités de matériau, la puissance consommée varie peu avec la pression au perméat. De même que pour la surface de membrane, la teneur en goudrons du syngaz brut a une influence significative sur la puissance consommée. De façon générale, il faut être conscient que les consommations électriques ont été calculées en supposant que la pompe à vide possède un rendement de 80% quel que soit le niveau de vide. Cette hypothèse peut être discutable.

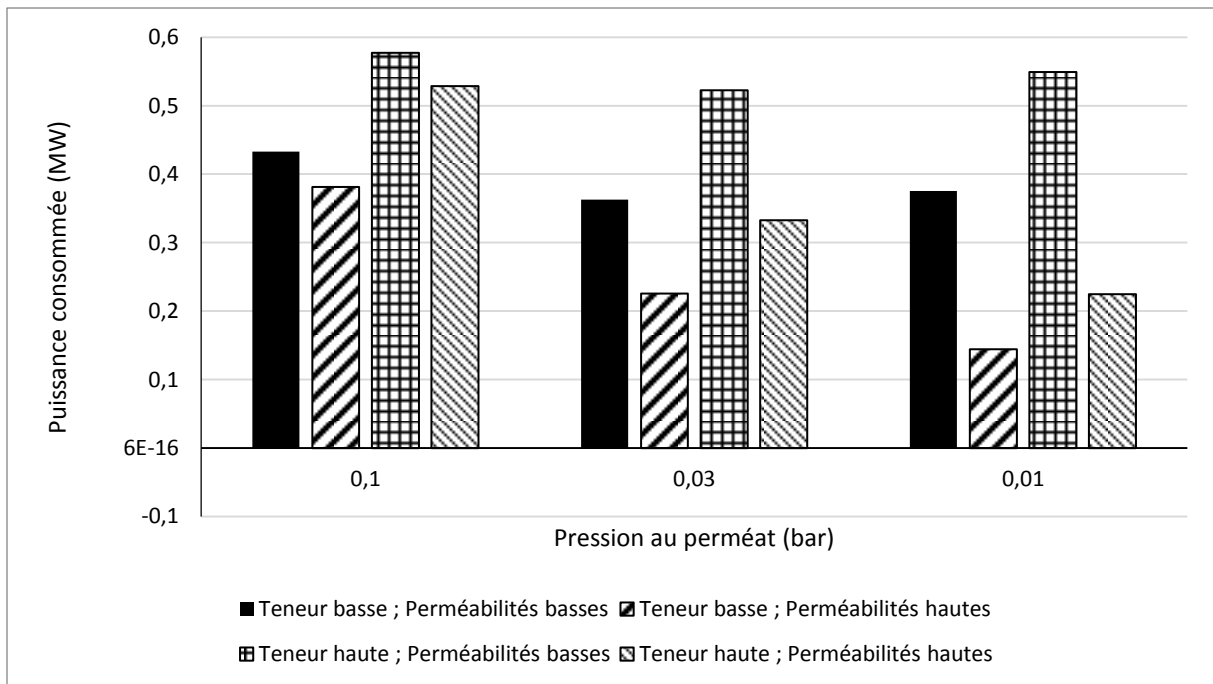


Figure 30 : puissance consommée par la pompe à vide pour atteindre la spécification « moteurs » en fonction du niveau de vide au perméat, de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

Si on considère une pression au perméat de 30 mbar, la température de rosée de 40°C en base sèche peut être atteinte avec 65 à 170 m^2 de surface membranaire (c'est-à-dire 2 à 5 modules) et $0,23$ à $0,52\text{ MW}$ de consommation énergétique (soit 2,1 à 4,7% de la puissance produite par le moteur). Dans cette situation, la perméation de vapeurs au travers d'une membrane en PDMS semble être une possibilité crédible pour épurer le gaz de synthèse en vue d'une utilisation en moteur à combustion.

V.3.2. Cas de la spécification « catalyseurs »

Dans ce second cas, la puissance calorifique passant au perméat de la membrane est de 49% dans le cas le plus favorable et supérieure à 70% dans la plupart des situations. Le seuil de 25% est donc largement dépassé dans tous les cas. En d'autres termes, l'épuration par membrane PDMS présente un déficit de sélectivité qui débouche sur la perte de plus de la moitié de la puissance calorifique normalement produite. Dans le cas des perméabilités basses, le taux de prélèvement de puissance calorifique est supérieur à 86%, ce qui signifie que le rendement du procédé {gazéification + épuration} est très faible. Dans la suite de cette section, on ne considèrera plus que le cas où les perméabilités du PDMS aux goudrons sont hautes.

En faisant cette hypothèse, on peut relier le taux de prélèvement de puissance calorifique à la teneur en goudrons du syngaz brut et à l'objectif de séparation (Figure 31).

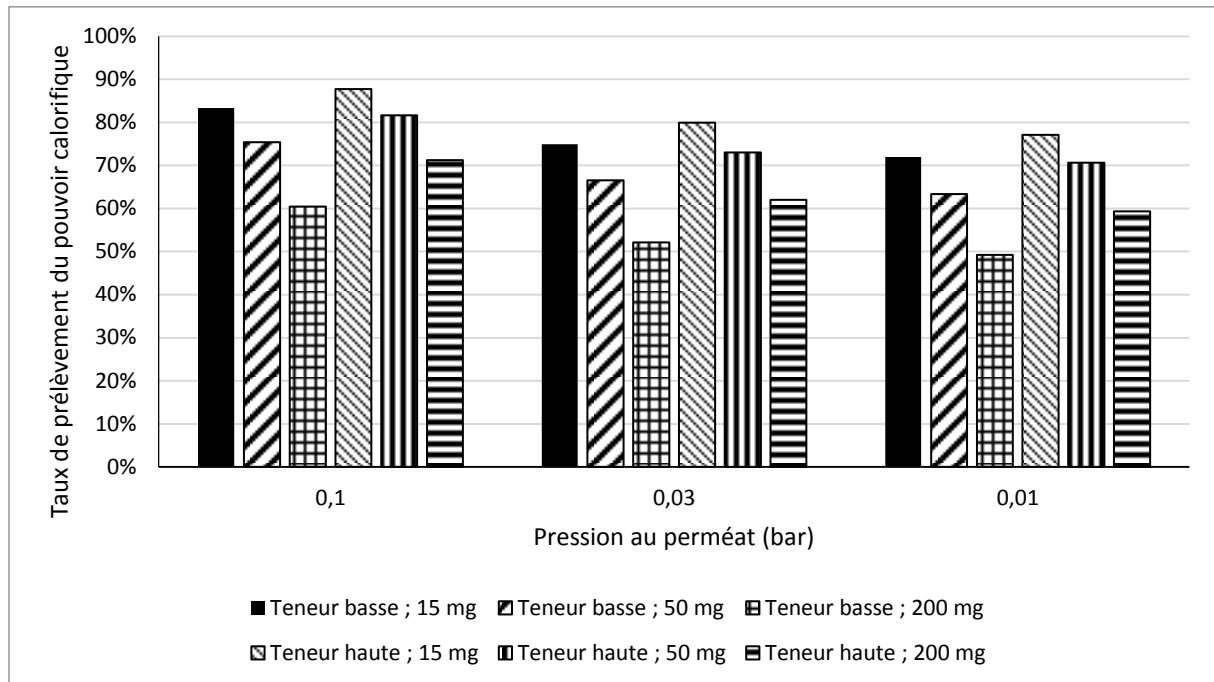


Figure 31 : proportion de la puissance calorifique du syngaz passant au perméat en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

On constate que pour un objectif de $15\text{ mg}/\text{Nm}^3_{\text{sec}}$, la proportion de pouvoir calorifique renvoyée au gazéifieur pour être brûlée est systématiquement supérieure à 70%, ce qui est énorme. On constate également que le passage d'un vide de 100 mbar à un vide de 30 mbar permet d'économiser 8 à 9 points sur la proportion de pouvoir calorifique renvoyée au gazéifieur ; et ce, dans toutes les configurations. Le passage à un vide de 10 mbar permet un gain supplémentaire de quelques points. De ce point de vue, les choix techniques qui pourraient éventuellement avoir un intérêt seraient de combiner un vide de 30 ou 10 mbar avec un objectif de 50 ou $200\text{ mg}/\text{Nm}^3_{\text{sec}}$. Un vide de 100 mbar ou un objectif de $15\text{ mg}/\text{Nm}^3_{\text{sec}}$ conduiraient à des pertes trop importantes.

En termes de surfaces de membrane requises, on débouche sans surprise sur des surfaces beaucoup plus importantes que celles estimées pour une spécification « moteurs » (voir Figure 32). Il y a également lieu de noter que les surfaces mises en jeu sont sensiblement les mêmes que la pression au perméat soit de 10 ou de 30 mbar.

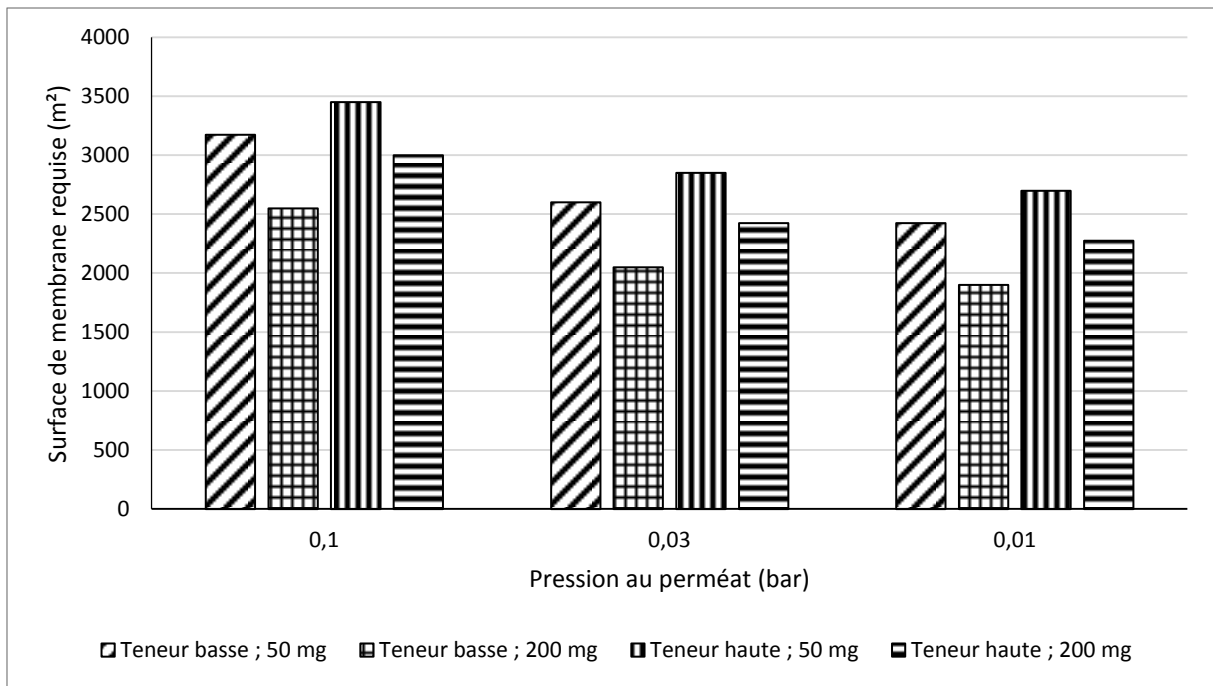


Figure 32 : surface de membrane requise en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\ 000\ \text{Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

En termes de puissance consommée par la pompe à vide, on obtient là encore des valeurs nettement plus importantes que pour une spécification « moteur » (voir Figure 33).

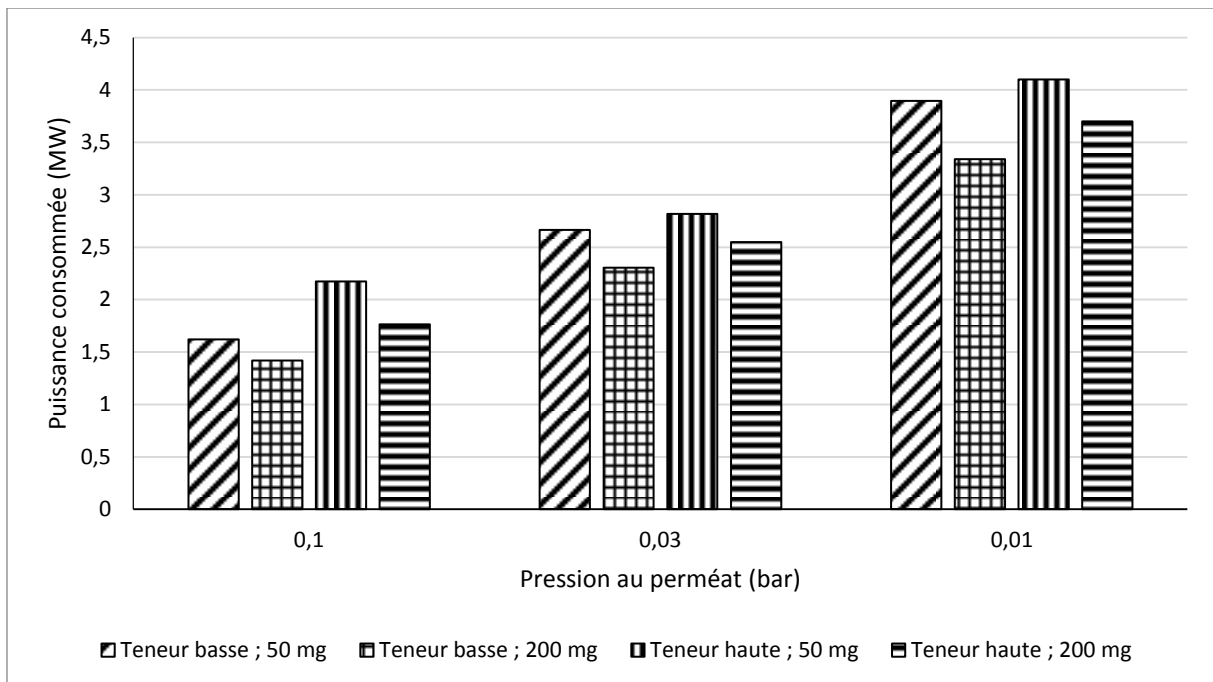


Figure 33 : puissance consommée par la pompe à vide en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\ 000\ \text{Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

C'est particulièrement vrai lorsque l'on recourt à des vides de 10 ou 30 mbar au perméat de la membrane. Rappelons que la puissance calorifique du syngaz entrant dans les modules membranaires est de 36 MW et que, compte-tenu des taux de prélèvement exposés sur la Figure 31, la puissance calorifique sortant des modules membranaires côté rétentat est de l'ordre de 10 à 18 MW.

En comparant la dépense énergétique de la pompe à vide à la production de syngaz pré-épuré, il faut être conscient que l'électricité ou la puissance mécanique consommée par la pompe à vide est une énergie « noble » alors que le pouvoir calorifique du syngaz correspond à de l'énergie thermique donc « dégradée ». En d'autres termes, pour produire les 2,3 à 4,1 MW consommés par la pompe à vide, il faudrait envisager la dépense de 5,8 à 10,3 MW de puissance calorifique en supposant que la transformation ait un rendement de 40%. Si l'on déduit cette dépense de la puissance calorifique sortant au rétentat des modules membranaires, on peut calculer une sorte de production nette de puissance calorifique pour chaque configuration technologique envisagée (voir Figure 34). On remarque que la production nette est très faible en comparaison des 27 MW normalement produits, y compris dans le cas le plus favorable.

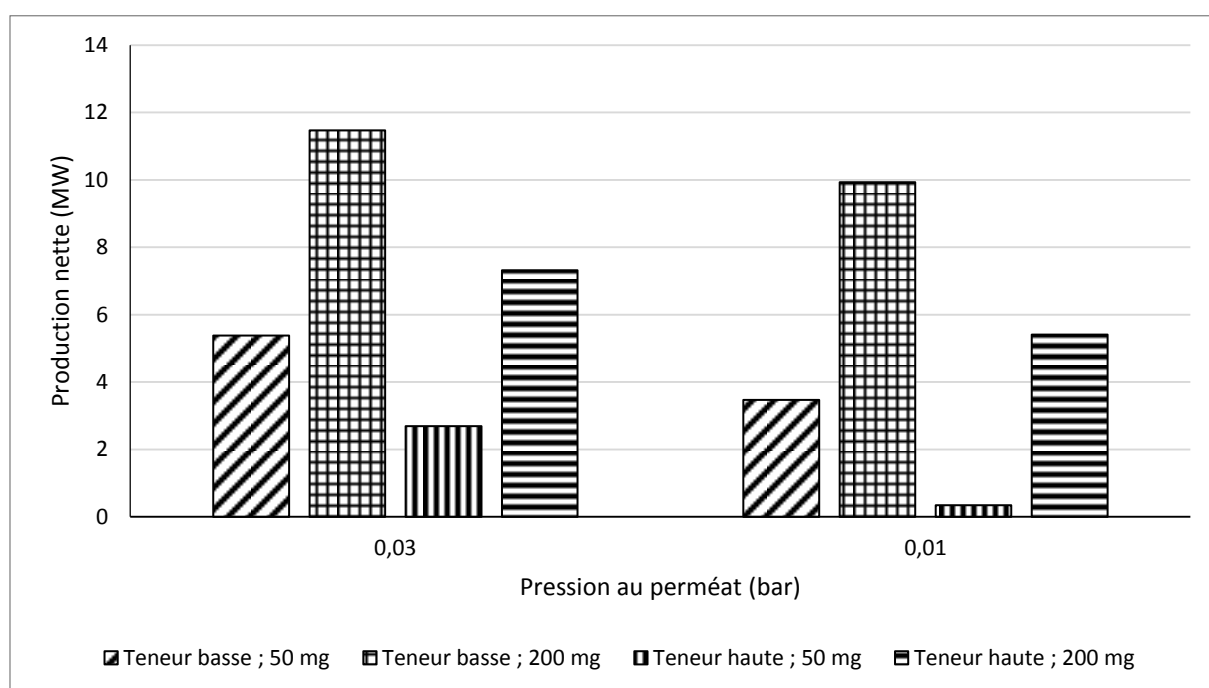


Figure 34 : production nette de pouvoir calorifique (calculée en déduisant la consommation de la pompe à vide multipliée par 2,5 de la puissance calorifique du syngaz pré-épuré par la membrane) en fonction de la teneur en goudrons dans le syngaz brut et de l'objectif de séparation. Les perméabilités aux goudrons sont supposées hautes (voir Tableau 16). Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

Il apparaît donc qu'une membrane PDMS, même supposée hautement perméable aux goudrons, n'est en mesure de réaliser une pré-épuración du syngaz qu'au prix d'un très faible rendement même en retenant des hypothèses favorables. Cette conclusion n'est pas surprenante car, à 90°C, la sélectivité du PDMS entre le toluène et l'hydrogène est faible. Il en va de même de la sélectivité entre le toluène et les autres gaz permanents.

V.4. Enseignements des simulations concernant la capacité des membranes PDMS à atteindre les spécifications

Ces simulations révèlent que la problématique du retrait des goudrons présents dans le syngaz se décline en fait en deux problématiques distinctes selon l'application envisagée en aval de la membrane. Contrairement à l'hypothèse arbitraire faite au chapitre 1, le PDMS ne présente pas du tout la même perméabilité aux différents goudrons ce qui induit une différence nette entre la problématique de l'épuration en vue d'une combustion en moteur et la problématique de la pré-épuración en vue d'une utilisation dans un réacteur catalytique précédé d'un lit d'adsorbant.

Les premières conclusions qui ressortent de ces simulations indiquent que, dans le cadre des hypothèses réalisées, la perméation gazeuse est une idée crédible pour abaisser la température de rosée du syngaz à 40°C en base sèche. En effet, les surfaces membranaires envisagées ne sont pas très grandes et la consommation énergétique de la pompe à vide ne représente que quelques pourcents de la puissance mécanique produite par le moteur alimenté par le syngaz. Ces conclusions ne sont bien sûr pas définitives car elles reposent sur un certain nombre d'hypothèses. En effet, bien que les résultats ne semblent pas très sensibles à la valeur de la perméabilité du PDMS au phénanthrène et au naphthalène, il serait préférable de disposer de valeurs expérimentales et non de valeurs extrapolées. De la même façon, la valeur retenue pour le rendement de la pompe à vide peut être sujette à correction, surtout pour des vides poussés.

Au contraire, dans le cas d'une pré-épuración en vue d'une utilisation en réacteur catalytique, la sélectivité du PDMS est trop limitée (même en supposant des perméabilités aux goudrons élevées) et l'opération de séparation induit une pénalité énergétique rédhibitoire y compris dans le cas d'un objectif de séparation raisonnable et d'un syngaz brut peu chargé en goudrons.

V.5. Etude de détail du cas où la spécification « moteurs » est atteinte grâce à un vide de 30 mbar au perméat

Les simulations décrites plus haut indiquent qu'une membrane en PDMS n'est pas une solution crédible pour atteindre la spécification « catalyseurs », même dans le cadre d'une simple pré-épuration. En revanche, la spécification « moteurs » peut être atteinte, par exemple en créant un vide de 30 mbar au perméat. Nous allons donc explorer plus en détails ce cas spécifique.

Il est notamment intéressant d'analyser les taux de prélèvement de chaque espèce (voir Figure 35). On constate sans surprise que le taux de prélèvement du phénanthrène est très élevé. En revanche, il y a des situations où le taux de prélèvement de naphtalène n'est pas extrêmement élevé, ce qui peut surprendre car cet hydrocarbure apporte une légère contribution à l'élévation de la température de rosée. Pour ce qui est du toluène, on peut presque considérer qu'il se comporte comme les gaz permanents, c'est-à-dire qu'il reste majoritairement au rétentat de la membrane. Cela confirme la conclusion dégagée précédemment : retirer le phénanthrène (pour une utilisation en moteur) et retirer le toluène (pour une utilisation en réacteur catalytique) sont deux opérations de difficulté très différente.

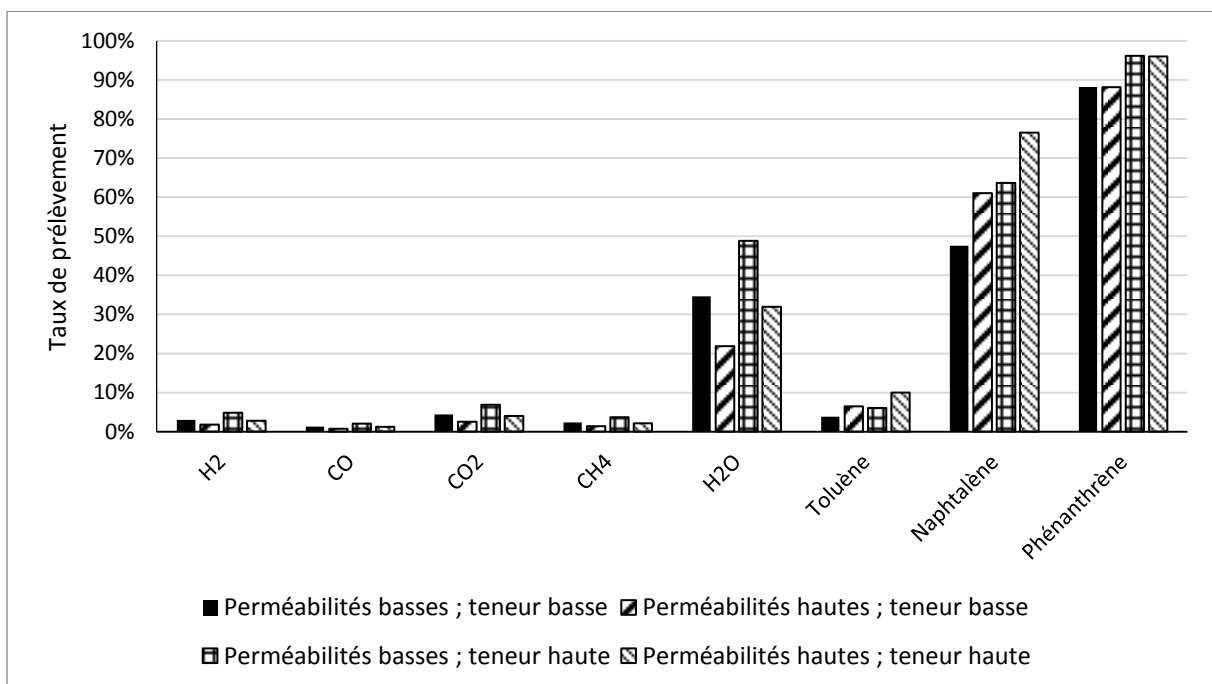


Figure 35 : taux de prélèvement de chaque espèce pour une membrane PDMS en fonction des perméabilités de la membrane aux goudrons (voir Tableau 16) et de la teneur en goudrons dans le syngaz brut. La membrane permet d'atteindre la spécification « moteurs » grâce à un vide de 30 mbar au perméat. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

La proportion de gaz permanents passant au perméat est très faible, ce qui est en cohérence avec le fait que seule une faible proportion du pouvoir calorifique du syngaz passe au perméat. On remarque enfin qu'une part significative de l'eau présente dans le syngaz passe au perméat de la membrane et est renvoyée dans la zone de combustion du gazéifieur. Ce point apparaît plus clairement lorsque l'on se penche sur les fractions molaires hors goudrons (les fractions molaires des goudrons sont très faibles) des espèces présentes au perméat de la membrane (voir Figure 36). On constate que l'eau est très majoritaire dans le flux sortant au perméat de la membrane. En pratique, ce flux sera mélangé à un flux de syngaz propre prélevé en aval du rétentat ; le flux arrivant à la zone de combustion n'aura donc qu'une fraction molaire d'eau de quelques dizaines de pourcent. Toutefois, ce flux non négligeable d'eau peut affecter les réactions intervenant dans la zone de combustion du gazéifieur. La détermination de cet impact dépasse le cadre de cette thèse mais il est bon de garder à l'esprit que ce recyclage d'eau abaisse probablement la température de combustion. Remarquons que le flux entre dans la pompe à vide à une température de 90°C. Par ailleurs, il sera chauffé lors de la montée en pression. Par conséquent, l'eau de ce flux ne condensera pas dans la pompe à vide.

L'eau restant au rétentat peut elle aussi générer des difficultés car, si on cherche à la condenser, on risque de condenser également une partie du toluène (dont on rappelle qu'il sort majoritairement au rétentat) et donc de polluer cette eau ce qui rendra difficile son retraitement.

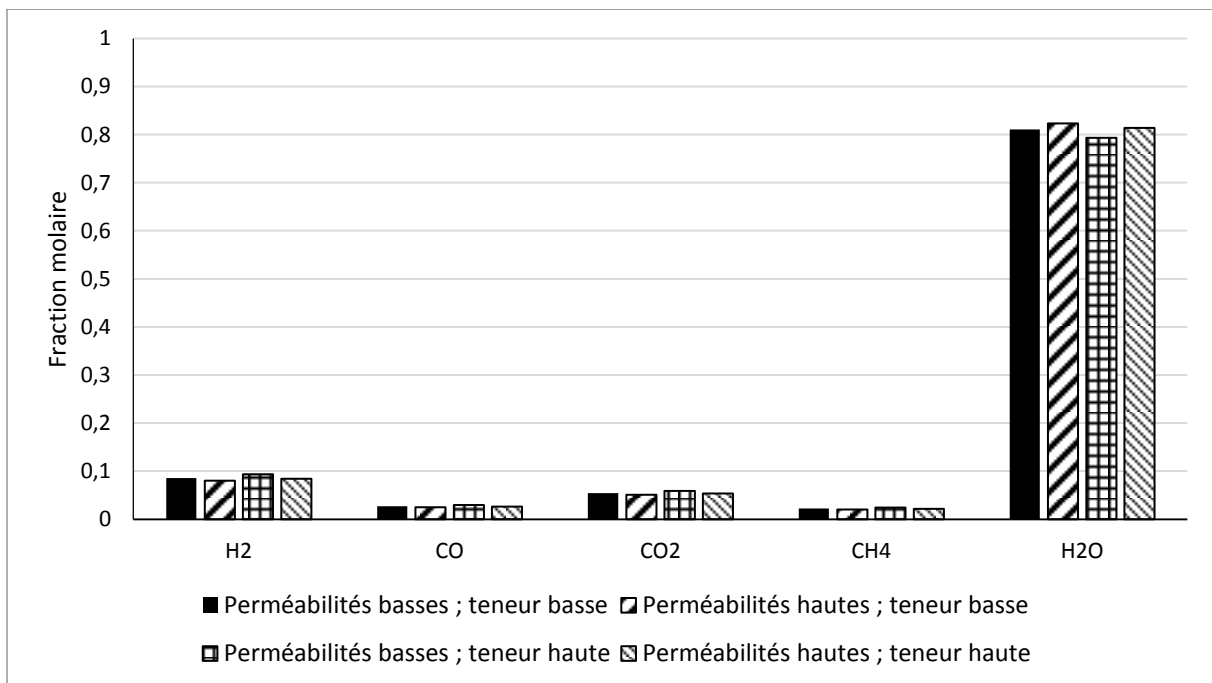


Figure 36 : Composition hors goudrons au perméat d'une membrane atteignant la spécification « moteurs » grâce à un vide de 30 mbar au perméat ; en fonction des perméabilités de la membrane aux goudrons (voir Tableau 16) et de la teneur en goudrons dans le syngaz brut. Le débit entrant est de 10 000 Nm³_{sec}/h. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

La fraction molaire des goudrons n'apparaît pas sur la Figure 36 car elle ne serait pas lisible. Elle est en effet inférieure à 0,0015 dans chacune des 4 configurations. Cette donnée est intéressante car elle indique que le flux de goudrons traversant la membrane sera très dilué dans les gaz et la vapeur d'eau. Il est donc logique de considérer, comme nous l'avons fait a priori (en utilisant les perméabilités mesurées en corps-purs), qu'il n'y a pas d'entraînement convectif d'un goudron par un autre goudron ni d'entraînement convectif d'un gaz permanent par un goudron. Par ailleurs, cette composition du flux traversant la membrane nous indique que, comme les goudrons sont très minoritaires, le risque de créer un épuisement local en goudrons à proximité de la face amont de la couche dense (c'est-à-dire une polarisation de concentration) est faible. Cela corrobore l'hypothèse faite au sujet des goudrons. Les données de la Figure 35 et de la Figure 36 nous indiquent également que le taux de prélèvement global est faible. Il est donc probable que la polarisation de concentration n'affecte pas notablement les compositions du rétentat et du perméat. Pour ce qui est de l'eau, la validité de cette hypothèse peut être discutable. Toutefois, rappelons que la sélectivité eau/gaz permanents est inférieure à 40 ce qui est assez faible.

Jusqu'à présent, toutes les simulations ont été réalisées en supposant que l'écoulement des gaz dans les modules membranaires suivait un schéma de type piston croisé. Cette hypothèse est assez réaliste étant donné qu'elle se prête bien à la description des cas où la force motrice est créée par aspiration du perméat. On peut toutefois s'interroger sur l'impact de cette hypothèse sur les résultats. Pour ce faire, les simulations de l'épuration du syngaz pour une utilisation en moteur (grâce à un vide de 30 mbar au perméat des membranes) ont été refaites en supposant cette fois un écoulement à contre-courant.

On remarque qu'en termes de surface membranaire requise (Figure 37), le schéma d'écoulement a une légère influence dans les cas où les perméabilités du PDMS aux goudrons sont basses. Dans les cas où les perméabilités sont hautes, le passage à un écoulement à contre-courant engendre une diminution sensible des surfaces membranaires requises. En termes de puissance consommée par la pompe à vide (Figure 38), les conclusions sont analogues. Pour de faibles perméabilités aux goudrons, le gain est léger ; pour de fortes perméabilités aux goudrons, il est beaucoup plus sensible. En résumé, si le PDMS est peu perméable aux goudrons, le schéma d'écoulement n'a qu'une faible importance. En revanche, dans le cas de fortes perméabilités aux goudrons, le passage à un écoulement à contre-courant permet de bonifier nettement les résultats déjà encourageants obtenus avec un écoulement à piston croisé.

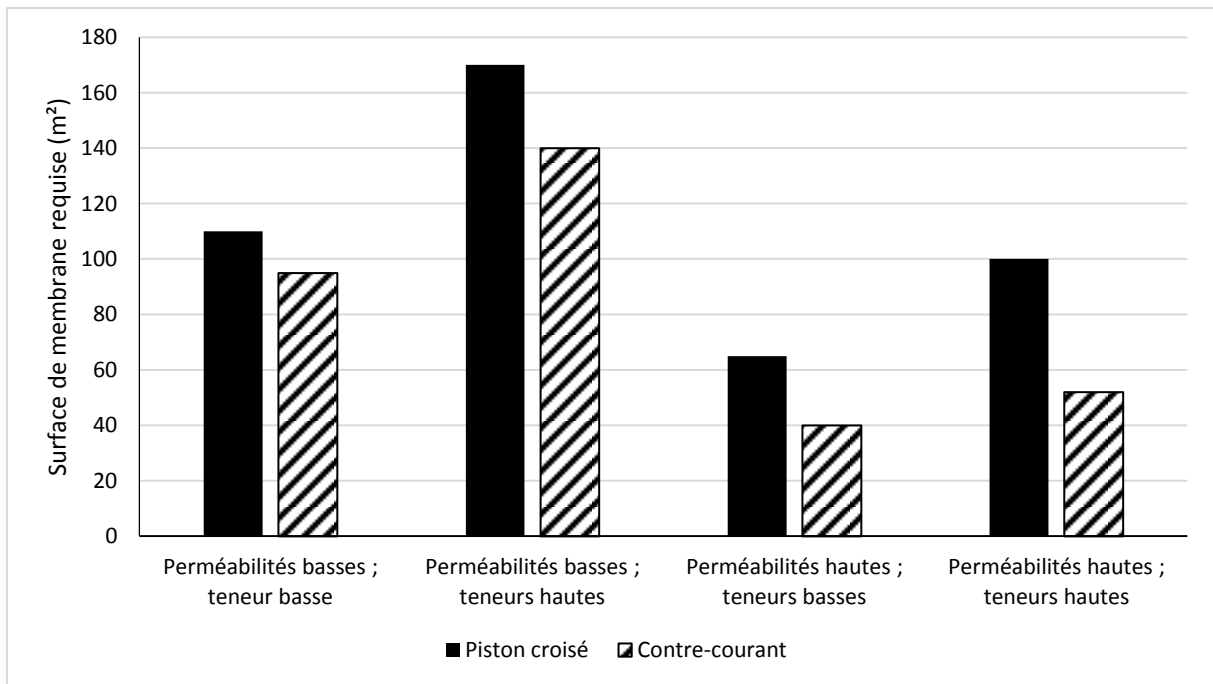


Figure 37 : surface de membrane requise pour atteindre la spécification « moteurs » en créant un vide de 30 mbar au perméat en fonction des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16), des teneurs en goudrons dans le syngaz brut et du schéma d'écoulement dans les modules membranaires. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

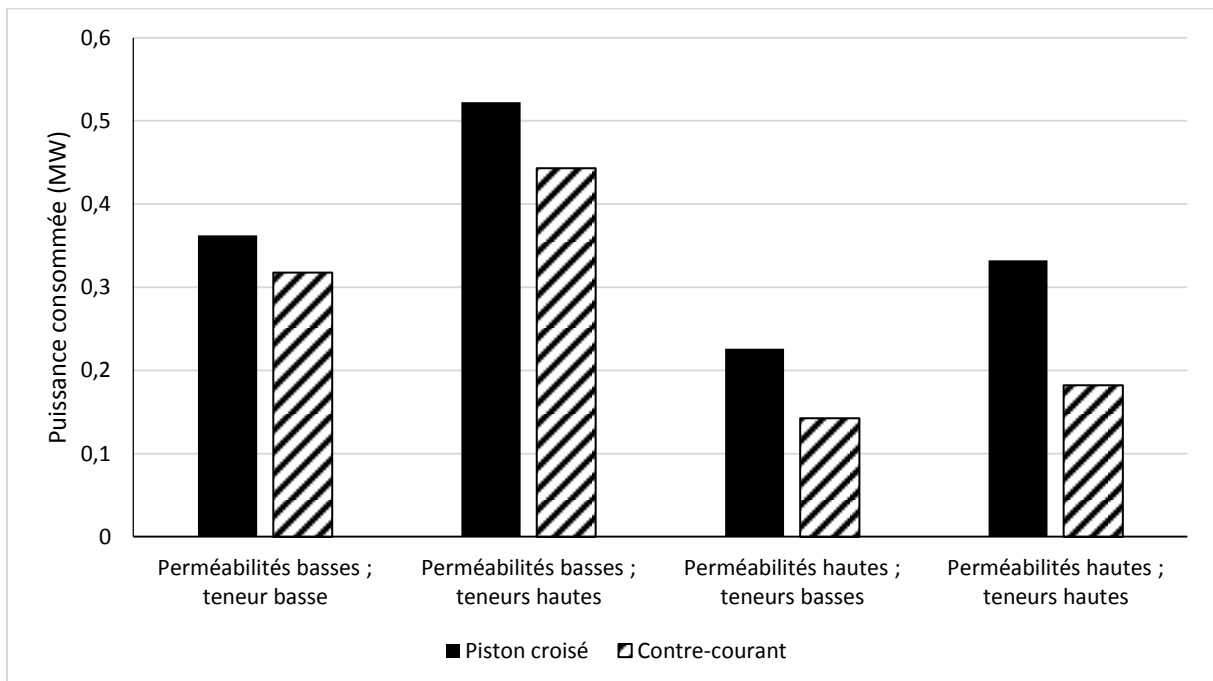


Figure 38 : puissance consommée par la pompe à vide pour atteindre la spécification « moteurs » en créant un vide de 30 mbar au perméat en fonction des perméabilités du PDMS aux goudrons (voir Tableau 16), des teneurs en goudrons dans le syngaz brut et du schéma d'écoulement dans les modules membranaires. Le débit entrant est de $10\,000\text{ Nm}^3_{\text{sec}}/\text{h}$. Les compositions du flux entrant sont détaillées dans le Tableau 2.

V.6 Effets de la polarisation de concentration dans le cadre de l'épuration du syngaz par perméation dans une membrane en PDMS

Les simulations exposées précédemment dans ce chapitre ont été réalisées en négligeant les phénomènes de polarisation de concentration. Cette hypothèse est courante en perméation gazeuse et incontournable dans la plupart des logiciels de simulation. Dans le cas présent, cette hypothèse simplificatrice devait être vérifiée en raison du jeu de performances très larges de notre système complexe, allant de gaz peu perméables à des COV bien au contraire extrêmement perméables et de concentrations variées. C'est pourquoi, cette section se propose d'étudier plus en détails le phénomène de polarisation de concentration afin d'en estimer les conséquences sur les résultats et l'analyse simplificatrice précédente.

V.6.1. Généralités sur le phénomène de polarisation de concentration

Le transfert d'une molécule du rétentat vers le perméat d'une membrane rencontre en réalité trois résistances :

- la première résistance provient du fait que la molécule perméante doit traverser la phase gaz présente au rétentat avant d'atteindre la couche active de la membrane. Cette traversée est effectuée par diffusion.
- la deuxième résistance est liée à la couche active de la membrane. Cette résistance est régie par les phénomènes de sorption, diffusion dans le polymère et désorption. Dans le cadre de cette section, ces trois phénomènes sont regroupés en un unique phénomène de perméation.
- la troisième résistance correspond à la traversée du gaz présent dans le support poreux destiné à supporter la couche active. Là encore, il s'agit de phénomènes de diffusion d'un gaz dans un autre gaz.

En règle générale, la résistance opposée par la couche active prédomine largement sur les deux autres résistances (Figure 39). On néglige donc les deux résistances présentes au rétentat et au perméat. Ces deux milieux gazeux sont par conséquent considérés comme parfaitement homogènes.

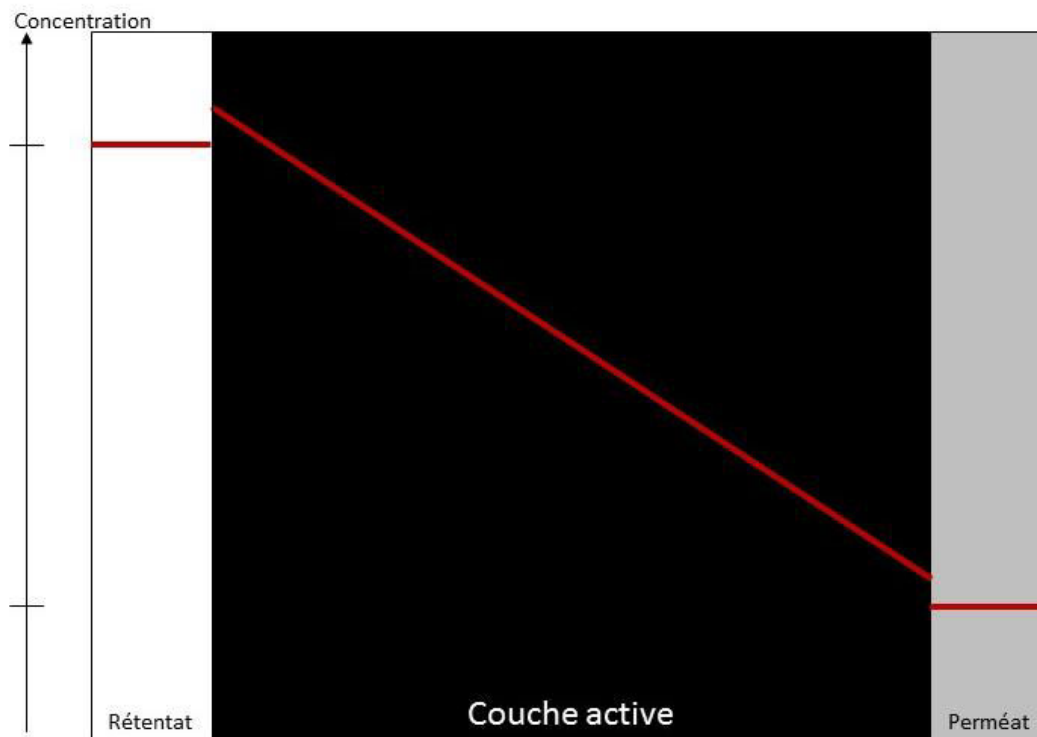


Figure 39 : représentation des résistances au transfert d'une molécule dans le cas classique. Les résistances sont figurées par la largeur des rectangles. La résistance de la couche active est largement prédominante. La concentration de l'espèce perméante est figurée par la ligne rouge ; elle est homogène dans les deux phases gazeuses et ne varie que dans la couche active. Les sauts de concentration observables sur les deux faces de la membrane proviennent des phénomènes de sorption.

Il est toutefois possible que la membrane offre une très forte perméabilité à l'un des composés présents dans le mélange à séparer. Dans un tel cas, la résistance liée à la couche dense peut être comparable, voire inférieure à l'une des deux autres résistances (voire aux deux), comme l'illustre la Figure 40. La phase gaz présentant une résistance significative au transfert de ce composé ne présentera donc pas une composition homogène. C'est le phénomène de polarisation de concentration.

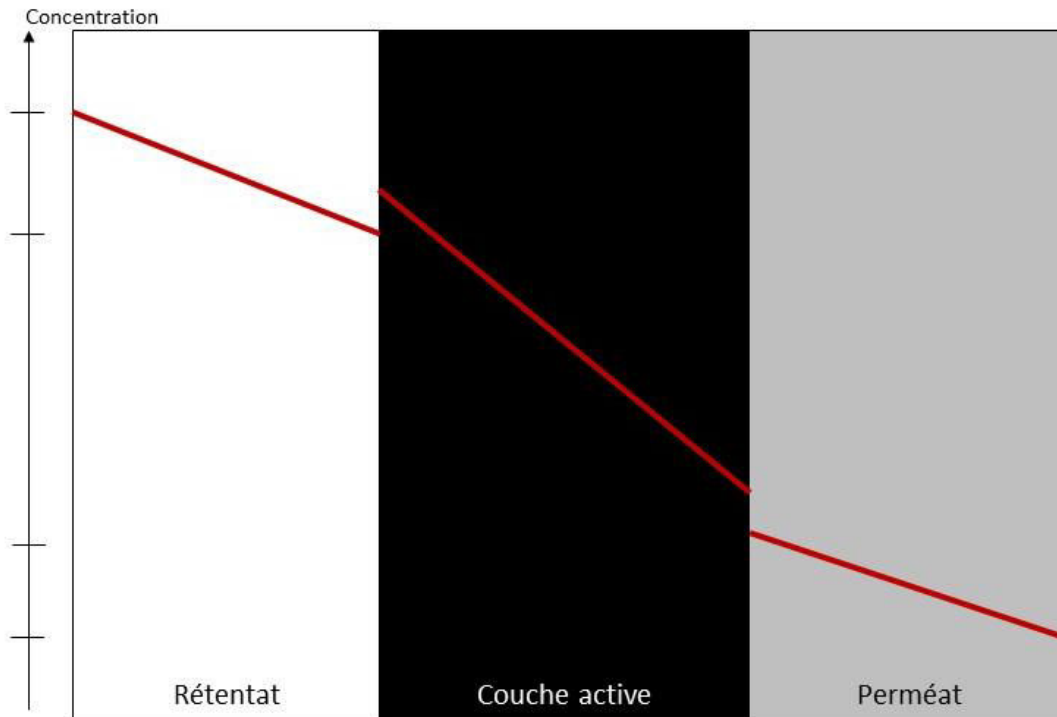


Figure 40 : représentation des résistances au transfert d'une molécule dans le cas d'une forte perméance de la couche active. Les résistances sont figurées par la largeur des rectangles. Aucune résistance ne prédomine par rapport aux deux autres. La concentration de l'espèce perméante est figurée par la ligne rouge ; les résistances dans les phases gaz diminuent la différence effective de concentration entre les deux faces de la couche active.

La prise en compte de ces résistances affecte surtout les espèces auxquelles la membrane présente une forte perméabilité. Pour les espèces auxquelles la membrane est moins perméable, ces deux résistances supplémentaires n'ont pas de réelle influence car la résistance de la couche active reste prédominante. Par conséquent, la polarisation de concentration dégrade uniquement la perméance effective de la membrane aux espèces rapides ; ce phénomène dégrade donc la sélectivité effective de la membrane.

V.6.2. Considérations préliminaires

Dans nos cas d'étude, le rétentat est à pression atmosphérique alors que le perméat est en dépression (10 à 100 mbar ; 30 mbar dans le cas de l'étude de détails). Or, la théorie cinétique des gaz indique que la diffusivité d'un gaz dans un autre gaz est inversement proportionnelle à la pression. Par conséquent, les diffusivités des gaz au perméat seront très largement supérieures à celles des gaz au rétentat. On peut donc négliger la résistance au perméat devant la résistance au rétentat si l'on considère que la présence d'un support poreux ne dégrade pas excessivement la

diffusivité effective ; cette hypothèse est acceptable en première approche. Pour une étude précise en revanche, cette troisième résistance au transfert devrait être prise en compte.

Notre étude se limitera donc aux deux premières résistances, c'est-à-dire celle liée à la couche active de la membrane et celle liée à la diffusion côté rétentat.

On considère pour la suite des calculs que la membrane est mise en œuvre sous forme de module à fibres creuses. Le diamètre hydraulique côté rétentat est pris égal à 150 μm . Si la couche dense se trouve à l'intérieur des fibres (cas très théorique car non réalisé en pratique avec du PDMS), cela correspond à un diamètre interne de fibre de 150 μm . Si la couche dense se trouve à l'extérieur des fibres, le diamètre hydraulique dépend de la géométrie du module et notamment de sa compacité. La valeur de 150 μm ici envisagée correspond à la géométrie d'un module membranaire à forte compacité.

Dans notre cas d'étude, la membrane en PDMS présente de fortes perméabilités au phénanthrène et au naphthalène. Ces deux espèces sont donc les plus susceptibles d'être affectées par la polarisation de concentration. Il est donc nécessaire d'estimer leur diffusivité dans le syngaz. Par la théorie cinétique des gaz, on peut estimer grossièrement que ces deux gaz ont, à 90°C et sous une pression de 1 atm, une diffusivité dans le syngaz proche de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$. Cette valeur permettra par la suite de calculer la résistance de la phase gaz.

On considère que, côté rétentat, la couche limite de concentration est totalement développée. Cette hypothèse est facilement vérifiable via le calcul du nombre de Graetz (si l'on suppose que la longueur des fibres est de l'ordre du mètre et que la vitesse moyenne du gaz au rétentat est de l'ordre du mètre par seconde, $Gz \ll 10$). Dans le cadre de cette hypothèse, le nombre de Sherwood peut être considéré comme constant, égal à 3,67.

On peut donc calculer k , le coefficient de transfert dans le gaz puisque

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = 3,67 \quad 17$$

Avec d_h , le diamètre hydraulique (pris égal à 150 μm) et D la diffusivité (estimée égale à $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)

D'où

$$k = 3,67 \frac{D}{d_h} = 0,24 \text{ m/s} \quad 18$$

V.6.3. Calcul des perméances effectives

Un flux de matière rapporté à une surface de passage peut être vu à la fois comme le produit d'un coefficient de transfert par une différence de concentration (notée ΔC ci-dessous) et comme le produit d'une perméance par une différence de pression (notée ΔP).

En d'autres termes, la couche limite située au rétentat peut être vue comme une pseudo-membrane dont la perméance se calculerait ainsi

$$Pe_{couche\ limite} = k \frac{\Delta C}{\Delta P} = kRT \quad 19$$

En effet, d'après l'équation d'état des gaz parfaits (avec $R=8,314\text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ et $T=363\text{K}$)

$$\Delta P = \Delta CRT \quad 20$$

La perméance de la couche limite au naphthalène et au phénanthrène à 90°C serait donc de $8,1 \times 10^{-5}\text{ mol}/(\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, c'est-à-dire environ 242 000 GPU.

Rappelons que, pour nos cas d'étude, l'épaisseur de couche dense est prise égale à $2\ \mu\text{m}$ et les perméabilités au PDMS (lorsqu'elles sont supposées hautes, c'est-à-dire estimées sur la base des données de la littérature) sont de 230 000 Barrer pour le naphthalène et 4 000 000 Barrer pour le phénanthrène ; soit des perméances de 115 000 et 2 000 000 GPU, respectivement.

La couche limite de gaz située au rétentat offre donc une perméance au phénanthrène largement inférieure à celle offerte par la couche active de la membrane. La résistance au passage du phénanthrène induite par la couche limite est donc bien plus forte que celle induite par la couche active de PDMS. Dans le cas du naphthalène, les deux résistances sont comparables.

Il y a donc un très net effet de polarisation de concentration.

On peut, en additionnant les deux résistances, calculer une perméance équivalente effective de l'ensemble {couche active en PDMS + couche limite gaz} pour chacune des espèces mises en jeu selon la formule de l'équation 21.

$$\frac{1}{Pe_{effective}} = \frac{1}{Pe_{PDMS}} + \frac{1}{Pe_{gaz}} \quad 21$$

Pour les gaz légers, on utilisera la même valeur de Pe_{gaz} que pour les goudrons lourds. Cette valeur est sans doute légèrement sous-estimée (car la diffusivité des gaz permanents est sans doute supérieure à celle des goudrons lourds) mais cela ne modifiera pas réellement la perméance effective car la résistance du PDMS au passage de ces espèces est prédominante.

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	Toluène	Naphtalène	Phénanthrène
Pe PDMS	1 300	550	1 900	1 000	20 000	5 000	115 000	2 000 000
Pe gaz	242 000							
Pe eff	1 293	549	1 885	996	18 473	4 899	77 955	215 879

Tableau 17 : perméances effectives (exprimées en GPU) de l'ensemble {couche active + couche gaz} aux différentes espèces. Les perméances du PDMS aux goudrons correspondent à la série haute.

On remarque dans le Tableau 17 que, pour les gaz permanents ainsi que le toluène, la polarisation de concentration ne modifie pas sensiblement la perméance. C'est d'autant plus vrai qu'en réalité, la pseudo-perméance des gaz serait encore plus élevée.

Dans le cas de l'eau, on peut noter une réduction de la perméance effective de près de 10%.

Pour ce qui est du naphtalène, bien que l'ordre de grandeur reste le même, on note une variation déjà significative de l'ordre de 30%.

La situation du phénanthrène montre quant à elle une chute drastique de la perméance effective d'un ordre de grandeur en raison de la polarisation de concentration.

On peut effectuer un calcul analogue avec les perméances dites basses et calculées à partir des mesures de diffusivités du toluène dans le PDMS (voir Tableau 18).

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	Toluène	Naphtalène	Phénanthrène
Pe PDMS	1 300	550	1 900	1 000	20 000	1 650	32 500	205 000
Pe gaz	242 000							
Pe eff	1 293	549	1 885	996	18 473	1 639	28 652	110 984

Tableau 18 : perméances effectives (exprimées en GPU) de l'ensemble {couche active + couche gaz} aux différentes espèces. Les perméances du PDMS aux goudrons correspondent à la série basse.

Dans le cas du toluène et du naphtalène, on remarque que la polarisation de concentration n'a pas un effet très significatif. Ce qui est logique car la résistance liée à la couche dense est beaucoup plus importante qu'avec les perméances hautes.

Pour ce qui est du phénanthrène, la résistance de la phase gaz et celle du support sont quasi-égales. La perméance effective est donc environ deux fois inférieure à celle de la couche active de PDMS.

On remarque sans surprise que, lorsque la membrane offre de plus faibles perméances aux goudrons, l'impact de la polarisation de concentration se trouve diminué.

Rappelons que les perméances basses ont été déterminées sur la base d'un résultat expérimental sujet à caution (cf. chapitre sur la perméation). Elles sont donc moins fiables que les perméances hautes. Seules ces dernières seront considérées dans la suite de cette section.

V.6.4. Conséquences sur les résultats et les conclusions

Dans le cas des hautes perméances du PDMS aux goudrons, la perméance effective de la membrane au phénanthrène est largement modifiée par la polarisation de concentration. Toutefois, on peut s'interroger quant aux répercussions de ce phénomène sur les résultats d'ensemble (surface de membrane requise, consommation de la pompe à vide, proportion de puissance calorifique du syngaz renvoyée en combustion).

Commençons par comparer les perméances effectives aux perméances basses (celles déterminées sur la base des résultats expérimentaux) utilisées en parallèle des perméances hautes (celles déterminées sur la base des diffusivités de la littérature) pour les simulations de ce chapitre. Cette comparaison est exposée dans le Tableau 19.

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	Toluène	Naphtalène	Phénanthrène
Pe basses	1 300	550	1 900	1 000	20 000	1650	32 500	205 000
Pe eff	1 293	549	1 885	996	18 473	4 899	77 955	215 879

Tableau 19 : comparaison entre les perméances basses utilisées dans les simulations de ce chapitre et les perméances effectives calculées en ajoutant l'effet de la polarisation de concentration aux perméances hautes. Toutes les valeurs sont exprimées en GPU.

Pour ce qui est de l'eau et des gaz permanents, les perméances de la série basse étaient identiques aux perméances de la série haute. Il n'y a donc rien de nouveau à remarquer. Pour le toluène et le naphtalène, les perméances effectives sont nettement supérieures à celles de la série basse.

Dans le cas du phénanthrène, la perméance dite effective est légèrement supérieure à la perméance dite basse.

On sait par ailleurs que la sélectivité phénanthrène/gaz permanents est la clé pour atteindre la spécification « moteurs ». On peut donc conclure que les résultats des simulations impliquant la spécification « moteurs » et basées sur les perméances effectives (tenant compte de la polarisation de concentration) seront très proches sinon légèrement inférieurs de ceux obtenus avec les perméabilités dites basses, à la fois en termes de surface de membrane requise et de consommation de la pompe à vide. Les conclusions établies sur la base de ces résultats ne sont donc pas remises en cause.

Pour ce qui est des simulations visant une spécification « catalyseurs », les simulations réalisées sans tenir compte de la polarisation de concentration révélaient déjà un net déficit de sélectivité

toluène/gaz permanents. Par conséquent, la diminution de cette sélectivité (diminution légère si l'on se réfère au Tableau 17) occasionnée par la polarisation de concentration ne peut que renforcer nos conclusions initiales.

Dans le cas particulier exposé ci-dessus, les perméances ont été calculées en considérant que l'épaisseur de couche active de la membrane était de 2 μm . On pourrait s'interroger sur l'intérêt d'utiliser une épaisseur de couche active plus importante, par exemple 5 μm . Les perméances de ces deux membranes et les perméances effectives sont exposées dans le Tableau 20.

	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	Toluène	Naphtalène	Phénanthrène
Pe PDMS 2 μm	1 300	550	1 900	1 000	20 000	5 000	115 000	2 000 000
Pe eff 2 μm	1 293	549	1 885	996	18 473	4 899	77 955	215 879
Pe PDMS 5 μm	520	220	760	400	8 000	2 000	46 000	800 000
Pe eff 5 μm	519	220	758	399	7 744	1 984	38 653	185 797

Tableau 20 : perméances de la couche active et perméances effectives (exprimées en GPU) pour une membrane en PDMS possédant les perméabilités hautes aux goudrons et dont l'épaisseur est de 2 ou 5 μm

On remarque que la perméance effective à 5 μm au phénanthrène ne diminue que de 14% (par rapport à Pe eff 2 μm) malgré la nette augmentation d'épaisseur de la membrane. Dans le cas de l'hydrogène, en revanche, la perméance effective diminue de 60%. La sélectivité effective phénanthrène/hydrogène passe donc de 167 à 358 moyennant une perte en perméance assez légère. Nous sommes donc face à un cas particulier où le fait de disposer d'une couche active d'épaisseur supérieure induit un avantage de sélectivité très important.

Ce cas d'étude est très intéressant car il donne lieu à une forte polarisation de la concentration du phénanthrène au rétentat. Dans le cas présent, la résistance au rétentat est près de dix fois supérieure à celle liée à la couche active de la membrane. La sélectivité effective de la membrane se trouve donc réduite d'un facteur 10. Toutefois, malgré cette perte très importante sur les performances de la membrane, le résultat final (en termes de surface de membrane et de puissance à la pompe à vide requises pour atteindre la spécification), n'est affecté qu'à hauteur de 60 à 80%. Le résultat final est donc moins sensible qu'on aurait pu le croire aux performances effectives de la membrane.

La réflexion sur l'épaisseur de la couche active débouche elle aussi sur une conclusion qui n'est pas intuitive. Il s'avère en effet que, dans le cas présent, une augmentation de l'épaisseur de la couche active de la membrane permettrait d'augmenter largement la sélectivité effective moyennant une

faible réduction de la perméance effective au phénanthrène. On cherche habituellement à obtenir une épaisseur de PDMS la plus basse possible afin d'augmenter les perméances et de réduire les surfaces de membrane requises. Ce raisonnement, pertinent si la polarisation de concentration est négligeable, se trouve ici pris en défaut en raison de la forte polarisation de concentration qui affecte le phénanthrène. Remarquons également qu'une membrane dont la couche active est plus épaisse présente quelques avantages annexes comme par exemple une meilleure résistance mécanique et une meilleure facilité de fabrication.

Conclusion générale

Epuration du gaz de synthèse : premières conclusions, limite de l'étude, perspectives

Ce cas de séparation diffère des cas habituels de séparation gaz/vapeur par membrane PDMS en ce qu'il met en jeu des espèces très lourdes ($M \geq 120 \text{g/mole}$), des températures élevées (90 à 120°C) et, surtout, des activités de vapeurs très faibles (moins de 0,01 pour certaines vapeurs). Nos études de sorption ont montré que, compte-tenu de ces conditions atypiques, les quantités sorbées d'hydrocarbures sont très faibles. En d'autres termes, le PDMS exposé au syngaz n'est pas très différent du PDMS vierge. Ses propriétés vis-à-vis des gaz et vapeurs mis en jeu ne sont donc pas notablement affectées par les vapeurs en présence, comme l'illustre l'étude sur la sorption simultanée du toluène et du naphthalène.

C'est là une conclusion inattendue car un certain nombre d'articles s'accordent à dire que le PDMS présente une perméabilité variable aux vapeurs et une perméabilité aux gaz permanents qui peut être affectée par la présence d'hydrocarbures. Toutefois, les situations décrites dans ces articles impliquent de fortes activités d'hydrocarbures. Nos études de sorption montrent que dans des situations comparables à celles de ces articles, la solubilité des vapeurs dans le PDMS est effectivement très variable et que de puissantes synergies de sorption peuvent intervenir, ce qui corrobore le propos de ces articles. En revanche, dans nos cas d'étude, les activités des vapeurs sont très faibles, ce qui autorise à faire abstraction de ces écarts à l'idéalité. On peut donc, dans le cas présent, recourir à un modèle impliquant des perméabilités constantes.

Sur la base de cette première constatation, il a été possible de réaliser une série de simulations en combinant les solubilités mesurées à des diffusivités principalement issues de la littérature. Le but de ces simulations était d'estimer la capacité pour une membrane en PDMS d'épurer un syngaz modèle jusqu'à atteindre les spécifications autorisant l'utilisation de ce syngaz soit dans un moteur à combustion, soit dans un réacteur catalytique destiné à la production de gaz naturel de synthèse.

La spécification liée au moteur à combustion implique d'abaisser à 40°C la température de rosée du syngaz donc de retirer en priorité les goudrons lourds, c'est-à-dire le phénanthrène et le naphthalène, étant donné que l'on considère que les goudrons encore plus lourds sont intégralement retirés par une étape de condensation/absorption en amont de la membrane. Or, le PDMS présente de fortes sélectivités phénanthrène/gaz permanents (entre 160 et 1500) et naphthalène/gaz permanents (entre

25 et 90). Il est donc possible, en première approche, d'atteindre la spécification moyennant de faibles surfaces de membranes et une dépense énergétique raisonnable. Ces conclusions sont très encourageantes. Toutefois, elles doivent être affinées et confirmées pour être réellement fiables. Rappelons que les diffusivités des goudrons dans le PDMS ont été obtenues par extrapolation ; des données expérimentales seraient sans doute plus fiables. Le mode de calcul de la dépense énergétique liée à l'aspiration du perméat doit lui aussi être affiné. Enfin, il faut prendre en considération le fait que, compte-tenu de la forte perméabilité du PDMS à l'eau (plusieurs dizaines de milliers de Barrer), une part non négligeable de l'humidité du syngaz brut est renvoyée avec les goudrons lourds vers la zone de combustion du gazéifieur. Cette question se pose également dans une moindre mesure avec le CO₂. Il faudrait s'assurer que ce flux d'inertes ne dégrade pas les conditions de la combustion et donc le fonctionnement d'ensemble du gazéifieur.

La spécification liée aux catalyseurs de SNG, implique une approche différente car elle requiert d'abaisser drastiquement (plus de 95%) la teneur d'ensemble en goudrons et benzène. Or, le goudron de loin le plus abondant dans notre syngaz modèle est le toluène (qui représente en fait tous les aromatiques monocycliques dont le benzène). La séparation toluène/gaz permanents constitue donc le pivot de cette épuration. Il s'avère qu'à 90°C, les sélectivités toluène/gaz permanents sont faibles (inférieures à 4). La spécification ne peut donc être atteinte qu'au prix de dépenses énergétiques et de pertes en syngaz très importantes (la production nette d'énergie est réduite au moins de moitié). Pour cette application, les performances du PDMS à 90°C sont nettement insuffisantes. Ce n'est pas totalement surprenant car, à une telle température, le PDMS offre de grandes perméabilités aux gaz permanents (1000 à 3000 Barrer) alors même que la solubilité des vapeurs (en particulier des vapeurs légères comme le toluène) se trouve largement réduite par rapport à ce qu'elle serait pour des températures inférieures. Une clé d'amélioration simple consisterait à effectuer la séparation à une température inférieure à 90°C. Toutefois, cette possibilité se trouvera rapidement limitée par la température de rosée de l'eau et du phénanthrène. L'autre option consisterait à envisager un autre matériau plus sélectif, par exemple un polymère vitreux qui laisserait passer les gaz permanents et l'eau tout en retenant les goudrons. Cet hypothétique matériau doit présenter, outre une bonne sélectivité, une résistance aux températures élevées et une résistance à l'action de l'eau et des hydrocarbures. Ces deux derniers critères sont contraignants surtout vis-à-vis des polymères vitreux.

L'étude du phénomène de polarisation de concentration révèle que ce phénomène dégrade nettement la sélectivité phénanthrène/H₂ d'une membrane fine en PDMS. Toutefois, cette dégradation ne suffit pas à remettre en cause les premières conclusions qui indiquent que la spécification de moteurs pourrait être atteinte moyennant une dépense énergétique raisonnable

grâce à une membrane en PDMS. Pour ce qui est de la spécification de catalyseurs, la polarisation de concentration ne modifie pas les conclusions car elle ne fait que légèrement dégrader la sélectivité toluène/H₂ qui était déjà largement insuffisante.

Bénéfices annexes en matière de perméation de vapeurs

Etude de composés lourds à haute température

Outre l'étude de l'épuration du syngaz, et les conclusions exposées ci-dessus, ce travail de thèse a mené à un certain nombre de résultats annexes intéressants, notamment en matière de sorption d'hydrocarbures lourds.

En particulier, le dispositif d'étude de la sorption de vapeurs surchauffées (voir chapitre 2) a permis d'atteindre des températures jusqu'ici peu usitées et d'étudier des espèces sensiblement plus lourdes que celles classiquement étudiées. Pour ce faire, il a fallu surmonter deux obstacles principaux. En premier lieu, les espèces lourdes ont de faibles pressions de vapeur même à haute température, ce qui rend difficile la détermination de ces pressions et ce qui peut poser des problèmes de transfert de matière si des gaz inertes sont présents. En second lieu, des espèces telles que le naphthalène sont solides à température ambiante, ce qui pose un certain nombre de problèmes pratiques. Ces deux obstacles ont été surmontés et notre dispositif expérimental est en mesure de balayer une gamme d'activité large (de l'ordre de 0,2 à 0,7), ce qui permet d'observer la dépendance de la solubilité à l'activité en phase vapeur. Par ailleurs, le fait de balayer des activités moyennes constitue un complément intéressant aux méthodes de sorption de liquide (qui permettent d'étudier le cas d'une activité égale à 1), de calibration en phase vapeur et de chromatographie inverse (qui permettent d'étudier le cas des très faibles activités).

Rien n'empêche a priori d'utiliser le dispositif présenté au chapitre 2 pour d'autres polymères, tout particulièrement s'il s'agit d'élastomères. D'autres vapeurs peuvent également être mises en jeu. Le principal facteur limitant est la gamme de pressions de vapeur mise en jeu. Il faut en effet que la pression de vapeur à l'équilibre soit au moins comparable à la pression d'air liée aux fuites. Dans le cas de notre installation, cette pression d'air était de l'ordre de 10 - 20 mbar. C'était assez peu pour étudier le naphthalène à 90°C (pressions de vapeur de l'ordre de 2 - 10 mbar) mais beaucoup trop pour étudier le phénanthrène à 90°C (pressions de vapeur inférieures à 0,15 mbar).

D'un point de vue théorique, cette étude a montré que le modèle de Flory-Huggins, bien que couramment recommandé pour décrire de telles situations, pouvait se heurter à plusieurs obstacles. En premier lieu, la détermination expérimentale du paramètre d'interaction peut être difficile car elle est très sensible aux incertitudes expérimentales. Remarquons que la détermination de ce paramètre grâce aux paramètres de Hansen est elle aussi sujette à méfiance. En second lieu, il s'avère que le paramètre de Flory-Huggins peut dépendre de l'activité de la vapeur ; il faut donc trois paramètres constants au lieu d'un seul pour décrire les phénomènes de sorption sur tout le domaine d'activité.

Enfin, le modèle de Flory-Huggins peut être pris en défaut lorsque les quantités sorbées sont importantes ; il faut alors recourir au modèle de Flory-Rehner mais cela induit un supplément de complexité. Le modèle ENSIC, en revanche, a démontré une bonne capacité à représenter nos résultats moyennant deux paramètres ajustables constants.

Etude des phénomènes de co-sorption

L'étude de la sorption simultanée du toluène et du naphthalène (voir chapitre 3) constitue une nouveauté de par la température mise en jeu et la présence d'une espèce lourde comme le naphthalène. En revanche, le principe de cette expérience avait déjà été employé avec succès par d'autres personnes plusieurs années auparavant. L'expérience de sorption simultanée telle qu'elle a été réalisée a permis de mettre en lumière de puissantes synergies de sorption dans le cas du toluène et du naphthalène. Cette expérience pourrait être mise en œuvre avec d'autres espèces, d'autres températures et d'autres polymères à la seule condition que les espèces soient miscibles à la température d'étude et à température ambiante.

L'expérience de désorption jumelée à l'expérience précédente n'a pas apporté tout le succès attendu en raison de difficultés pratiques liées à la différence de volatilité entre le toluène et le naphthalène. Elle semble tout de même indiquer que les synergies de sorption constatées au niveau de la prise en masse totale affectent les solubilités des deux espèces. Remarquons par ailleurs que ce dispositif expérimental pourrait sans doute rencontrer plus de succès si les deux espèces mises en jeu présentaient des volatilités comparables car la récupération et la quantification s'en trouveraient largement facilitées.

Au niveau théorique, la sorption simultanée du toluène et du naphthalène a pu être décrite d'une façon relativement précise grâce à une extension simple du modèle ENSIC. Cette extension présente malheureusement deux limitations. Premièrement, elle implique un paramètre supplémentaire pour chaque couple d'espèces sorbées. La valeur de ce paramètre ne peut pas être déterminée a priori et doit être régressée. Deuxièmement, l'expression du modèle se trouve complexifiée et, contrairement au cas du modèle ENSIC initial, elle ne peut pas être intégrée analytiquement. Il faut donc recourir à une méthode numérique. Ce modèle étendu permet de décrire les synergies de sorption observées lorsque les deux espèces ont chacune une activité supérieure à 5%. Mais ce modèle a également permis de montrer que les synergies de sorption étaient négligeables lorsque les deux espèces n'ont que de faibles activités.

Simulation de la séparation membranaire dans le cadre d'un procédé complet

Le présent travail de thèse a été l'occasion de contribuer au projet collectif d'élaboration de l'outil de simulation MEMSIC qui a été utilisé pour les simulations rapportées aux chapitres 1 et 5. Cet outil se présente sous la forme d'une opération unitaire (réalisée au standard Cape-Open) qui peut être intégrée dans un environnement de simulation de procédés tel qu'Aspen Plus, Pro II ou Pro Sim. Son apport majeur est de proposer à l'utilisateur plusieurs modèles de sorption et de diffusion en plus du modèle à perméabilités constantes. Cet outil propose également plusieurs schémas d'écoulement des flux gazeux au sein du module membranaire. Dans le prolongement des travaux spécifiques à cette thèse, les modèles de sorption ENSIC et de Flory-Huggins ont été ajoutés à ceux proposés par MEMSIC.

Ces considérations sont exposées plus en détails dans un article de Bounaceur *et al.* 2017 [97] dédié à la présentation de cet outil de simulation.

Nomenclature

Caractères latins

F_i	: débit molaire de l'espèce i , souvent exprimé en mol/s
C_i	: concentration molaire sorbée de l'espèce i , souvent exprimée en mol/m ³
S	: solubilité, souvent exprimée en cm ³ (STP)/(cm ³ .atm)
D	: diffusivité, souvent exprimée en cm ² /s
Gz	: nombre de Graetz, adimensionnel
\mathcal{P}	: perméabilité, souvent exprimée en Barrer (1 Barrer = 3,347x10 ⁻¹⁶ SI)
P_e	: perméance, souvent exprimée en GPU (1 GPU = 3,348x10 ⁻¹⁰ SI)
a	: activité en phase liquide ou vapeur, adimensionnelle
e	: épaisseur de la couche active de la membrane
P	: pression totale
P_i	: pression partielle de l'espèce i
P_i^{sat}	: pression de vapeur saturante de l'espèce i
v_i	: volume molaire de l'espèce i , souvent exprimé en cm ³ /mol
R	: constante des gaz parfaits, égale à 8,314 J/(K.mol)
T	: température
k_p adimensionnel	: paramètre du modèle ENSIC décrivant l'attraction polymère/sorbant, adimensionnel
k_{HC} adimensionnel	: paramètre du modèle ENSIC (parfois noté k_s) décrivant l'attraction sorbant/sorbant, adimensionnel

Caractères grecs

χ	: paramètre du modèle de Flory-Huggins
ϕ_i	: fraction volumique de l'espèce i
δ_i	: paramètre de solubilité de Hansen de l'espèce i

Sigles

PDMS	: Polydiméthylsiloxane
LDPE	: Polyéthylène basse densité

PP : Polypropylène
PA : Polyamide
PET : Poly(éthylène-téréphtalate)
SNG : Gaz naturel de synthèse, pour *Synthetic Natural Gas*
CHP : Cogénération d'électricité et de chaleur, pour *Combined Heat and Power*

Références bibliographiques

- [1] X. Deglise et A. Donnot, « Bois énergie », *Tech. Ing.*, juill. 2004.
- [2] « Centrale Biomasse de Metz-Chambière Dossier de Presse ». 2013. Site visité août 2016 : http://groupe.uem-metz.fr/UserFiles/Image/medias/_images_contenu/decouvrir/centrale-biomasse/DP_Centrale_Biomasse_de_Metz-Chambiere_Janvier13.pdf
- [3] Thèse de J. Francois, « Modélisation et évaluation environnementale des filières de cogénération par combustion et gazéification du bois », Université de Lorraine, 2014. <http://www.theses.fr/2014LORR0071>
- [4] M. Salomón, T. Savola, A. Martin, C.-J. Fogelholm, et T. Fransson, « Small-scale biomass CHP plants in Sweden and Finland », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, n° 9, p. 4451-4465, déc. 2011.
- [5] T. A. Milne, N. Abatzoglou, et R. J. Evans, *Biomass gasifier« tars »: their nature, formation, and conversion*. National Renewable Energy Laboratory Golden, CO, 1998.
- [6] Thèse de S. Baumlin, « Craquage thermique des vapeurs de pyrolyse-gazéification de la biomasse en réacteur parfaitement auto-agité par jets gazeux », Thèse de Doctorat, LSGC, INPL Nancy, 2006. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2006_BAUMLIN_S.pdf
- [7] Thèse de O. Authier, « Etude découplée des phénomènes physicochimiques impliqués dans les réacteurs de gazéification de la biomasse. Application au cas d'un lit fluidisé double. » Thèse de doctorat, INPL, 2010. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2010_AUTHIER_O.pdf
- [8] L. Abdelouahed, O. Authier, G. Mauviel, J. P. Corriou, G. Verdier, et A. Dufour, « Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus », *Energy Fuels*, vol. 26, n° 6, p. 3840-3855, juin 2012.
- [9] E. Masurel, O. Authier, C. Castel, et C. Roizard, « Screening method for solvent selection used in tar removal by the absorption process », *Environ. Technol.*, vol. 36, n° 20, p. 2556-2567, oct. 2015.
- [10] E. Favre, « Polymeric Membranes for Gas Separation », in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Oxford:Academic Press., vol. 2, E. Drioli et L. Giorno, Éd. 2010, p. 155-212.
- [11] Thèse de C. Makhloufi, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO2 en postcombustion par l'ammoniaque à l'aide de contacteurs membranaires : du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption. », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2013. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2013_0318_MAKHLOUFI.pdf
- [12] Thèse de P. T. Nguyen, « Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de captage du CO2 en postcombustion par l'ammoniaque à l'aide de contacteurs membranaires : du matériau à l'évaluation de l'intensification de l'absorption. », thèse de doctorat, INPL, 2011. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL/2011_NGUYEN_P_T.pdf
- [13] Thèse de C. Serval, « Potentialités de la pervaporation dans les procédés hybrides de séparation », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2014_0234_SERVEL.pdf
- [14] Thèse de G. MAUVIEL, « Transport multi-composants dans les polymères: Séparation hydrocarbures/hydrogène par membrane à sélectivité inverse », thèse de doctorat, INPL, 2003. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL_T_2003_MAUVIEL_G.pdf
- [15] R. W. Baker, J. G. Wijmans, et Y. Huang, « Permeability, permeance and selectivity: A preferred way of reporting pervaporation performance data », *J. Membr. Sci.*, vol. 348, n° 1-2, p. 346-352, févr. 2010.
- [16] A. Singh, B. D. Freeman, et I. Pinnau, « Pure and mixed gas acetone_nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS] », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 36, n° 289-301, 1998.

- [17] Degreève, Everaert, et Baeyens, « The use of gas membranes for VOC-air-separation », *Filtr. Sep.*, p. 49-54, 2001.
- [18] T. C. Merkel, R. P. Gupta, B. S. Turk, et B. D. Freeman, « Mixed-gas permeation of syngas components in poly (dimethylsiloxane) and poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures », *J. Membr. Sci.*, vol. 191, n° 1, p. 85-94, 2001.
- [19] Thèse de D. N. Bangala, « Synthèse et applications de catalyseurs conçus pour le reformage à la vapeur des goudrons (HAPs; PCDD/F, BPC) présents dans les gaz issus de traitements thermochimiques de la biomasse. », Sherbrooke, 1996.
- [20] J. W. Lee, T. U. Yu, J. W. Lee, J. H. Moon, H. J. Jeong, S. S. Park, W. Yang, et U. D. Lee, « Gasification of Mixed Plastic Wastes in a Moving-Grate Gasifier and Application of the Producer Gas to a Power Generation Engine », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 4, p. 2092-2098, avr. 2013.
- [21] C. Pfeifer, B. Puchner, et H. Hofbauer, « Comparison of dual fluidized bed steam gasification of biomass with and without selective transport of CO₂ », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, n° 23, p. 5073-5083, déc. 2009.
- [22] I. De Bari, D. Barisano, M. Cardinale, D. Matera, F. Nanna, et D. Viggiano, « Air Gasification of Biomass in a Downdraft Fixed Bed: A Comparative Study of the Inorganic and Organic Products Distribution », *Energy Fuels*, vol. 14, n° 4, p. 889-898, juill. 2000.
- [23] S. Srinivas, R. P. Field, et H. J. Herzog, « Modeling Tar Handling Options in Biomass Gasification », *Energy Fuels*, vol. 27, n° 6, p. 2859-2873, juin 2013.
- [24] C. M. van der Meijden, H. J. Veringa, et L. P. L. M. Rabou, « The production of synthetic natural gas (SNG): A comparison of three wood gasification systems for energy balance and overall efficiency », *Biomass Bioenergy*, vol. 34, n° 3, p. 302-311, mars 2010.
- [25] R. Rauch, J. Hrbek, et H. Hofbauer, « Biomass gasification for synthesis gas production and applications of the syngas: Biomass gasification for synthesis gas production », *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.*, vol. 3, n° 4, p. 343-362, juill. 2014.
- [26] F. Lettner, H. Timmerer, et P. Haselbacher, « Biomass gasification—State of the art description », *Intell. Energy Eur. Austria*, 2007.
- [27] L. P. L. M. Rabou, R. W. R. Zwart, B. J. Vreugdenhil, et L. Bos, « Tar in Biomass Producer Gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) Experience: An Enduring Challenge », *Energy Fuels*, vol. 23, n° 12, p. 6189-6198, déc. 2009.
- [28] D. T. Pedroso, E. B. Machín, J. L. Silveira, et Y. Nemoto, « Experimental study of bottom feed updraft gasifier », *Renew. Energy*, vol. 57, p. 311-316, sept. 2013.
- [29] P. Hasler et T. Nussbaumer, « Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification », *Biomass Bioenergy*, vol. 16, p. 385-395, 1999.
- [30] W. L. Van de Kamp, P. J. De Wild, H. A. M. Knoef, J. P. A. Neeft, et J. H. A. Kiel, « Tar measurement in biomass gasification, standardisation and supporting R&D », *Res. Cent. Neth. Rep. ECN-C—06-046*, 2006.
- [31] C. A. Jordan et G. Akay, « Occurrence, composition and dew point of tars produced during gasification of fuel cane bagasse in a downdraft gasifier », *Biomass Bioenergy*, vol. 42, p. 51-58, juill. 2012.
- [32] U. Rhyner, P. Edinger, T. J. Schildhauer, et S. M. A. Biollaz, « Experimental study on high temperature catalytic conversion of tars and organic sulfur compounds », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 10, p. 4926-4937, mars 2014.
- [33] A. Gómez-García, J. Sánchez-Prieto, A. Soria-Verdugo, et D. Santana, « Moving bed syngas conditioning: Modelling », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 62, n° 2, p. 809-822, janv. 2014.
- [34] J. Francois *et al.*, « Detailed process modeling of a wood gasification combined heat and power plant », *Biomass Bioenergy*, vol. 51, p. 68-82, avr. 2013.
- [35] R. W. R. Zwart, A. Van der Drift, A. Bos, H. J. M. Visser, M. K. Cieplik, et H. W. J. Könnemann, « Oil-based gas washing-Flexible tar removal for high-efficient production of clean heat and power as well as sustainable fuels and chemicals », *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 28, n° 3, p. 324-335, oct. 2009.

- [36] Y. Zhang, Y. Luo, W. Wu, S. Zhao, et Y. Long, « Heterogeneous Cracking Reaction of Tar over Biomass Char, Using Naphthalene as Model Biomass Tar », *Energy Fuels*, vol. 28, n° 5, p. 3129-3137, mai 2014.
- [37] T. Phuphuakrat, T. Namioka, et K. Yoshikawa, « Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption », *Appl. Energy*, vol. 87, n° 7, p. 2203-2211, juill. 2010.
- [38] A. G. Bridgwater, « The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation », *Fuel*, vol. 74, n° 5, p. 631-653, 1995.
- [39] T. Phuphuakrat, T. Namioka, et K. Yoshikawa, « Absorptive removal of biomass tar using water and oily materials », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 2, p. 543-549, janv. 2011.
- [40] H. Boerrigter, S. V. B. Van Paasen, P. C. A. Bergman, J. W. Könemann, R. Emmen, et A. Wijnands, « OLGA tar removal technology », 2005.
- [41] C. Pfeifer et H. Hofbauer, « Development of catalytic tar decomposition downstream from a dual fluidized bed biomass steam gasifier », *Powder Technol.*, vol. 180, n° 1-2, p. 9-16, janv. 2008.
- [42] R. W. Baker, J. G. Wijmans, et J. H. Kaschemekat, « The design of membrane vapor-gas separation systems », *J. Membr. Sci.*, vol. 151, n° 1, p. 55-62, 1998.
- [43] A. Javaid, « Membranes for solubility-based gas separation applications », *Chem. Eng. J.*, vol. 112, n° 1-3, p. 219-226, sept. 2005.
- [44] L.-M. Sun et J.-Y. Thonnellier, « Perméation gazeuse », *Tech. Ing.*, 2004.
- [45] J. Charpin et J.-P. Agostini, « Perméation gazeuse », *Tech. Ing.*, 1991.
- [46] R. H. Perry, D. W. Green, et J. O. Maloney, Éd., *Perry's chemical engineers' handbook*, 7th ed. New York: McGraw-Hill, 1997.
- [47] C. G. De Kruif, T. Kuipers, J. C. Van Miltenburg, R. C. F. Schaake, et G. Stevens, « The vapour pressure of solid and liquid naphthalene », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 13, n° 11, p. 1081-1086, 1981.
- [48] R. D. Raharjo, B. D. Freeman, D. R. Paul, G. C. Sarti, et E. S. Sanders, « Pure and mixed gas CH₄ and n-C₄H₁₀ permeability and diffusivity in poly(dimethylsiloxane) », *J. Membr. Sci.*, vol. 306, n° 1-2, p. 75-92, déc. 2007.
- [49] L. S. White, T. A. Blinka, H. A. Kloczewski, et I. -fa. Wang, « Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams », *J. Membr. Sci.*, vol. 103, n° 1, p. 73-82, 1995.
- [50] Y. Chen, P. Vayumhasuan, et L. E. Matheson, « Prediction of flux through polydimethylsiloxane membranes using atomic charge calculations: application to an extended data set », *Int. J. Pharm.*, vol. 137, n° 2, p. 149-158, 1996.
- [51] Katarzynski et Staudt, « Temperature-dependent separation of naphthalene/n-decane mixtures using 6FDA-DABA-copolyimide membranes », *J. Membr. Sci.*, n° 348, p. 84-90, 2010.
- [52] I. Blume, P. J. F. Schwering, M. H. V. Mulder, et C. A. Smolders, « Vapour sorption and permeation properties of poly (dimethylsiloxane) films », *J. Membr. Sci.*, vol. 61, p. 85-97, 1991.
- [53] I. De Bo, H. Van Langenhove, et J. De Keijser, « Application of vapour phase calibration method for determination of sorption of gases and VOC in polydimethylsiloxane membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 209, n° 1, p. 39-52, 2002.
- [54] I. De Bo, « Investigation of the permeability and selectivity of gases and volatile organic compounds for polydimethylsiloxane membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 215, n° 1-2, p. 303-319, avr. 2003.
- [55] E. Boscaini, M. L. Alexander, P. Prazeller, et T. D. Märk, « Investigation of fundamental physical properties of a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTRMS) », *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 239, n° 2-3, p. 179-186, déc. 2004.
- [56] Q. G. Zhang, B. C. Fan, Q. L. Liu, A. M. Zhu, et F. F. Shi, « A novel poly(dimethyl siloxane)/poly(oligosilsesquioxanes) composite membrane for pervaporation desulfurization », *J. Membr. Sci.*, vol. 366, n° 1-2, p. 335-341, janv. 2011.

- [57] L.-Z. Zhang, X.-R. Zhang, Q.-Z. Miao, et L.-X. Pei, « Selective permeation of moisture and VOCs through polymer membranes used in total heat exchangers for indoor air ventilation: Selective permeation of moisture and VOCs », *Indoor Air*, vol. 22, n° 4, p. 321-330, août 2012.
- [58] C. A. Scholes, J. Bacus, G. Q. Chen, W. X. Tao, G. Li, A. Qader, G. W. Stevens, et S. E. Kentish, « Pilot plant performance of rubbery polymeric membranes for carbon dioxide separation from syngas », *J. Membr. Sci.*, vol. 389, p. 470-477, févr. 2012.
- [59] P. V. Naik, S. Kerkhofs, J. A. Martens, et I. F. J. Vankelecom, « PDMS mixed matrix membranes containing hollow silicalite sphere for ethanol / water separation by pervaporation », *J. Membr. Sci.*, vol. 502, p. 48-56, mars 2016.
- [60] X. Zhuang, X. Chen, Y. Su, J. Luo, S. Feng, H. Zhou, et Y. Wan, « Surface modification of silicalite-1 with alkoxysilanes to improve the performance of PDMS/silicalite-1 pervaporation membranes: Preparation, characterization and modeling », *J. Membr. Sci.*, vol. 499, p. 386-395, févr. 2016.
- [61] A. Mourgues et J. Sanchez, « Theoretical analysis of concentration polarization in membrane modules for gas separation with feed inside the hollow-fibers », *J. Membr. Sci.*, vol. 252, n° 1-2, p. 133-144, avr. 2005.
- [62] M.-B. Hägg, « Membrane purification of Cl₂ gas I. Permeabilities as a function of temperature for Cl₂, O₂, N₂, H₂ in two types of PDMS membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 170, p. 173-190, 2000.
- [63] S. V. Dixon-Garrett, K. Nagai, et B. D. Freeman, « Ethylbenzene solubility, diffusivity, and permeability in poly (dimethylsiloxane) », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, n° 11, p. 1461-1473, 2000.
- [64] E. Favre, Q. T. Nguyen, R. Clément, et J. Néel, « The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers », *J. Membr. Sci.*, vol. 117, p. 227-236, 1996.
- [65] A. Randová, L. Bartovská, K. Friess, Š. Hovorka, et P. Izák, « Fundamental study of sorption of pure liquids and liquid mixtures into polymeric membrane », *Eur. Polym. J.*, vol. 61, p. 64-71, déc. 2014.
- [66] S. Mandal et V. G. Pangarkar, « Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon », *J. Membr. Sci.*, vol. 201, n° 1, p. 175-190, 2002.
- [67] L. Hesse et G. Sadowski, « Modeling Liquid-Liquid Equilibria of Polyimide Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, n° 1, p. 539-546, janv. 2012.
- [68] G. J. Price et J. E. Guillet, « The use of gas chromatography to study solubility in polymeric systems », *J. Solut. Chem.*, vol. 16, n° 8, p. 605-613, 1987.
- [69] D. Lin, Z. Ding, L. Liu, et R. Ma, « Experimental study of vapor permeation of C₅C₇ alkane through PDMS membrane », *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, n° 11, p. 2023-2033, nov. 2012.
- [70] K. Friess, J. C. Jansen, O. Vopička, A. Randová, V. Hýnek, M. Šípek, L. Bartovská, P. Izák, M. Dingemans, J. Dewulf, H. Van Langenhove, et E. Drioli, « Comparative study of sorption and permeation techniques for the determination of heptane and toluene transport in polyethylene membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 338, n° 1-2, p. 161-174, août 2009.
- [71] C. Vallières, D. Winkelmann, D. Roizard, E. Favre, P. Scharfer, et M. Kind, « On Schroeder's paradox », *J. Membr. Sci.*, vol. 278, n° 1-2, p. 357-364, juill. 2006.
- [72] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallières, D. Roizard, et E. Favre, « Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model », *J. Membr. Sci.*, vol. 266, n° 1-2, p. 62-67, déc. 2005.
- [73] C. L. Yaws, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. William Andrews, 2008.
- [74] J. M. S. Fonseca, O. Pfohl, et R. Dohrn, « Development and test of a new Knudsen effusion apparatus for the measurement of low vapour pressures », *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, n° 12, p. 1942-1949, déc. 2011.
- [75] H.-M. Petri, N. Schuld, et B. A. Wolf, « Hitherto Ignored Effects of Chain Length on the Flory-Huggins Interaction Parameters in Concentrated Polymer Solutions », *Macromolecules*, vol. 28, p. 4975-4980, 1995.

- [76] H. Ben Soltane, D. Roizard, et E. Favre, « Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study », *J. Membr. Sci.*, vol. 435, p. 110-119, 2013.
- [77] E. Favre, Q. T. Nguyen, P. Schaetzel, R. Clément, et J. Néel, « Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1.—Validity and limitations of Flory–Huggins and related theories », *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, n° 24, p. 4339–4346, 1993.
- [78] X. Xu, Z. Xu, P. Chen, X. Zhou, A. Zheng, et Y. Guan, « Preparation of Fluorosilicone Random Copolymers with Properties Superior to Those of Fluorosilicone/Silicone Polymer Blends », *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, vol. 25, n° 5, p. 1267-1276, sept. 2015.
- [79] C. M. Hansen, *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [80] T. C. Merkel, V. I. Bondar, K. Nagai, B. D. Freeman, et I. Pinnau, « Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane) », *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 38, n° 3, p. 415–434, 2000.
- [81] E. Favre, Q. T. Nguyen, R. Clément, et J. Néel, « Application of Flory-Huggins theory to ternary polymer-solvents equilibria: a case study », *Eur. Polym. J.*, vol. 32, n° 3, p. 303-309, 1995.
- [82] E. Berger, G. Mauviel, H. Simonaire, E. Favre, et D. Roizard, « Investigation of the Sorption of Heavy Aromatic Compounds in Polymers: Application to the Cleaning of Synthesis Gas », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 55, n° 33, p. 9028-9039, août 2016.
- [83] Ş. Birgül Tantekin-Ersolmaz, L. Şenorkyan, N. Kalaonra, M. Tatlier, et A. Erdem-Şenatalar, « n-Pentane/i-pentane separation by using zeolite–PDMS mixed matrix membranes », *J. Membr. Sci.*, vol. 189, n° 1, p. 59–67, 2001.
- [84] R. P. Ponangi et P. N. Pintauro, « Separation of volatile organic compounds from dry and humidified nitrogen using polyurethane membranes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 35, n° 8, p. 2756–2765, 1996.
- [85] I. Pinnau et Z. He, « Pure- and mixed-gas permeation properties of polydimethylsiloxane for hydrocarbon/methane and hydrocarbon/hydrogen separation », *J. Membr. Sci.*, vol. 244, n° 1-2, p. 227-233, nov. 2004.
- [86] D. Katarzynski et C. Staudt, « Permeation properties of different aromatic substances in multicomponent aromatic/aliphatic pervaporation experiments », *Desalination*, vol. 200, n° 1-3, p. 23-25, nov. 2006.
- [87] D. Katarzynski et C. Staudt-Bickel, « Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes », *Desalination*, vol. 189, n° 1-3, p. 81-86, mars 2006.
- [88] S. J. Lue, W. W. Chen, S. Y. Wu, L. D. Wang, et C. H. Kuo, « Vapor permeation modeling of multi-component systems using a poly(dimethylsiloxane) membrane », *J. Membr. Sci.*, vol. 311, n° 1-2, p. 380-389, mars 2008.
- [89] S. J. Lue, W. W. Chen, et S. F. Wang, « Vapor Permeation of Toluene, m-Xylene, and Methanol Vapors on Poly(Dimethylsiloxane) Membranes », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 44, n° 14, p. 3412-3434, oct. 2009.
- [90] S. J. Lue, C. L. Tsai, D.-T. Lee, K. P. O. Mahesh, M. Y. Hua, C.-C. Hu, Y. C. Jean, K.-R. Lee, et J.-Y. Lai, « Sorption, diffusion, and perm-selectivity of toluene vapor/nitrogen mixtures through polydimethylsiloxane membranes with two cross-linker densities », *J. Membr. Sci.*, vol. 349, n° 1-2, p. 321-332, mars 2010.
- [91] J. S. Lee, W. Madden, et W. J. Koros, « Antiplasticization and plasticization of Matrimid® asymmetric hollow fiber membranes. Part B. Modeling », *J. Membr. Sci.*, vol. 350, n° 1-2, p. 242-251, mars 2010.
- [92] G. Rebollar-Pérez, E. Carretier, N. Lesage, et P. Moulin, « Vapour permeation of VOC emitted from petroleum activities: Application for low concentrations », *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 18, n° 4, p. 1339-1352, juill. 2012.

- [93] C. A. Scholes, G. W. Stevens, et S. E. Kentish, « Modeling syngas permeation through a poly dimethyl siloxane membrane by Flory–Rehner theory », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 116, p. 13-18, sept. 2013.
- [94] Thèse de H. Ben Soltane, « Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : Application au fractionnement de solutions diluées », thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/DDOC_T_2014_0056_BEN_SOLTANE.pdf
- [95] S. J. Lue, S. F. Wang, L. D. Wang, W. W. Chen, K.-M. Du, et S. Y. Wu, « Diffusion of multicomponent vapors in a poly(dimethyl siloxane) membrane », *Desalination*, vol. 233, n° 1-3, p. 277-285, déc. 2008.
- [96] P. Dole, A. E. Feigenbaum, C. D. L. Cruz, S. Pastorelli, P. Paseiro, T. Hankemeier, Y. Voulzatis, S. Aucejo, P. Saillard, et C. Papaspyrides, « Typical diffusion behaviour in packaging polymers – application to functional barriers », *Food Addit. Contam.*, vol. 23, n° 2, p. 202-211, févr. 2006.
- [97] R. Bounaceur, E. Berger, M. Pfister, A. A. Ramirez Santos, et E. Favre, « Rigorous variable permeability modelling and process simulation for the design of polymeric membrane gas separation units: MEMSIC simulation tool », *J. Membr. Sci.*, vol. 523, p. 77-91, févr. 2017.

Annexe A : article sur la sorption de toluène et de naphthalène purs et en mélange dans le PDMS

L'article présenté ci-après a été publié en août 2016 dans le journal *Industrial & Engineering Chemistry Research*. Il reprend une partie des résultats exposés dans les chapitres II et III.

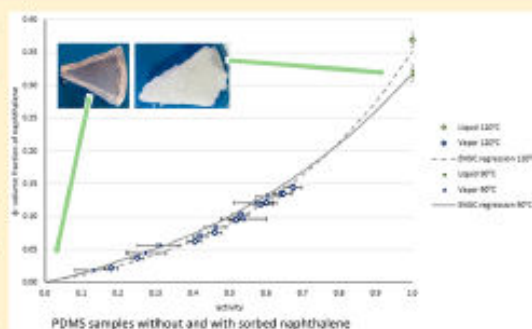
Investigation of the Sorption of Heavy Aromatic Compounds in Polymers: Application to the Cleaning of Synthesis Gas

Etienne Berger, Guillaïn Mauviel, Hervé Simonaire, Eric Favre, and Denis Roizard*

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), CNRS, Université de Lorraine, ENSIC, 1 rue Granville, 54001 Nancy, France

S Supporting Information

ABSTRACT: Syngas from gasification contains heavy aromatic hydrocarbons, which must be removed because of condensation hazards. This work addresses the sorption of toluene and naphthalene in cross-linked poly(dimethylsiloxane) to explore the potential of vapor permeation to clean syngas. This topic is unusual for permeation in terms of temperature and heavy vapors and has never been investigated. The sorption of pure hydrocarbons was studied with vapor and liquid over the entire range of activities. The sorption of their mixtures was also investigated to explore synergetic effects. It was shown that the solubility of naphthalene is high and strongly variable with activity. However, the sorbed amounts of naphthalene were lower than those with toluene for the same activity. The isotherms were fitted with Flory–Huggins and ENSIC models. In the case of mixture sorption, strong coupling effects were revealed. A modified ENSIC model using a binary parameter of interaction between the hydrocarbons was developed to model these effects.



PDMS samples without and with sorbed naphthalene

1. INTRODUCTION

The permeation of gases, vapors, or even liquids through dense membranes is a promising technology for several applications, such as natural gas sweetening, CO₂ capture, aromatic/aliphatic separations,^{1–3} and recovery of volatile organic compounds (VOCs).⁴ In some of these applications, condensable vapors or liquid hydrocarbons can be present.

Because the permeation of species through dense polymeric membranes is governed by sorption and diffusion phenomena,⁵ it is of fundamental interest to understand the sorption behavior of hydrocarbons, particularly when they are mixed. The hydrocarbons can be present at high activities in the case of applications such as VOC recovery. For example, hydrocarbon storage tanks are swept with nitrogen, and the hydrocarbon-saturated nitrogen is vented. In such cases, membranes can be used to recover hydrocarbons and to prevent them from being spread into the atmosphere.⁶ The activity of the hydrocarbon vapors is close to 1 when entering the membrane unit and then decreases while flowing along the membrane.

VOCs can also be present at low activities in fluxes that are mainly composed of permanent gases. For example, raw natural gas contains CH₄ and CO₂ but also water and larger hydrocarbons as minor compounds. Another possible application is the cleaning of the syngas produced by biomass gasification. The gasification of biomass produces gases such as H₂, CO, CO₂, and CH₄, as well as water vapor and heavier organic molecules called tars. Tars are aromatic hydrocarbons such as toluene, naphthalene, or larger polycyclic aromatic

hydrocarbons (PAHs). They present a condensation hazard that could cause fouling of pipes, filter clogging, and other troubles. Heavy tars can be removed using a condensation/absorption unit, and lighter tars such as toluene and naphthalene can be removed using a poly(dimethylsiloxane) (PDMS) membrane operated at 90 °C to avoid condensation of water. According to Rhyner et al.,⁷ the toluene mole fraction (in a representative model gas) ranges between 500 and 2500 ppm, and the naphthalene mole fraction ranges between 50 and 250 ppm. At a total pressure of 1 atm, the activities of toluene and naphthalene are below 0.015.

Even in low-activity situations, the amount of hydrocarbons that are sorbed into a membrane could be important despite their low mole fraction in the gas. This elevated amount of sorbed hydrocarbons can modify the permeability of the membrane to other species, including permanent gases.⁸

Unlike permanent gases, hydrocarbon vapors have a strongly variable solubility in polymers depending on their partial pressure,⁹ that is, their activity. Such situations are generally described by models that link a vapor's activity to the volume fraction of sorbed vapor in the polymer. Investigating these phenomena for various activities is not trivial. However, it is necessary to describe the entire range of possible situations and to investigate a wide range of activities. Several sorption studies

Received: June 12, 2016

Revised: August 2, 2016

Accepted: August 3, 2016

have been conducted with a liquid hydrocarbon, that is, at a constant activity of 1. Mandal and Pangarkar¹⁰ as well as Randova et al.¹¹ used the gravimetric technique: A polymer sample was weighed before and after being immersed in a liquid hydrocarbon for a long time. Some authors have also performed studies at infinite dilution. Zhang et al.¹² used the inverse chromatography technique to study the sorption of several hydrocarbons (including toluene) in several polymers at infinite dilution and 80 °C. Price and Gullett¹³ performed a similar study at 25 °C. De Bo et al.¹⁴ used vapor phase calibration (VPC) to study the sorption of low-activity vapors of several VOCs in PDMS at 30 °C.

Some authors have successfully studied sorption phenomena over a wide range of vapor activities. However, these studies have generally been performed at ambient or medium temperatures and for relatively light vapors. For example, Lin et al.⁹ studied the sorption of C₅H₁₂, C₆H₁₄, and C₇H₁₆ in PDMS between 20 and 50 °C for several values of activity. Zhang et al.¹⁵ used an unusual method based on a sorption column that is comparable to a fixed adsorption bed. The apparatus allows for the variation of the activity of a vapor over a range of low activities. Singh et al.¹⁶ investigated the sorption of acetone in PDMS at 28 °C. The sorbed amount was determined by continuous weighing. The authors did not provide extensive details about the method for generating nonsaturated vapor, but they could explore a wide range of activities (from 0.1 to 0.85). The authors also performed a liquid sorption test using a method similar to that of Mandal and Pangarkar¹⁰ and that of Randova et al.¹¹ Dixon-Garrett et al.¹⁷ used a gravimetric method to study the sorption of ethylbenzene in PDMS at 35, 45, and 55 °C. The activities ranged from 0.1 to 0.8 at 35 °C but only from 0.3 to 0.75 at 45 °C. Friess et al.¹⁸ studied the sorption of toluene and heptane in LDPE at 25 °C. The authors used three sorption methods: vapor phase calibration for activities under 0.01, gravimetric sorption of vapor (same principle as previously) for activities between 0.05 and 0.95, and gravimetric sorption of liquid. The results yielded by VPC agree with the results yielded by the gravimetric sorption of vapor. However, the authors highlighted a gap between the results obtained at high activity and the results obtained for pure liquid, the so-called Schroeder's paradox.

To the best of our knowledge, no sorption study has been performed for species whose molar mass is greater than 120 g/mol, and few sorption studies have been conducted above 80 °C. This temperature limit can be partially explained by the drastic modification of properties that can affect some polymers at elevated temperatures. This modification is generally linked to glass-transition or melting phenomena. However, the properties of some polymers such as PDMS are not affected by such phenomena even at temperatures near 200 °C. Therefore, PDMS exhibits continuous properties from ambient to elevated temperatures.

An original experimental device was built to allow for the investigation of sorption phenomena for heavy vapors at medium and elevated temperatures. This device must take into account two major constraints: First, the vapor pressures of heavy vapors are low, even at elevated temperatures; second, some heavy compounds are solid at ambient and medium temperature.

The present study addresses the sorption of pure naphthalene in PDMS. Naphthalene is a very heavy vapor compared with ones that have previously been studied. The

operating temperatures are 90 and 120 °C. The sorption of pure toluene in PDMS was also studied.

This first set of studies was extended by a series of experiments to study the sorption phenomena of mixed toluene and naphthalene in PDMS. Experimental studies of sorption phenomena for mixtures do exist but are quite scarce, especially for heavy vapors. Friess et al.¹⁸ investigated the sorption of toluene/heptane mixtures in LDPE at 25 °C. They highlighted strong mixing effects between toluene and heptane. Randova et al.¹¹ obtained the same conclusion regarding the sorption of mixtures of hexane and light aromatic species in LDPE at ambient temperature. Lue et al.¹⁹ investigated mixing effects on sorption phenomena. They showed that the Flory–Huggins and UNIQUAC models provide a good fit when extended to mixtures, especially for toluene/*m*-xylene mixtures. The experimental results are discussed in the light of classical models, such as the Flory–Huggins and ENSIC models.

2. EXPERIMENTAL SECTION

Three types of experiments were performed to obtain the results presented in this article. For all the experiments, the PDMS used was Bluesil RTV141, which was kindly provided by BLUESTAR SILICONES. The so-called PDMS material was prepared by manually mixing 10 masses of subproduct A with 1 mass of subproduct B. The mixture was degassed under vacuum and placed in an oven for several hours.

The physical data used to implement the experimental results are presented in Table S1. They were obtained from Mauviel et al.²⁰ and from *Perry's Chemical Engineers' Handbook*.²¹

2.1. Sorption of Pure Liquids. For these experiments, a sample of PDMS was weighed and placed in a bottle of toluene or naphthalene. The bottle was placed in an oven overnight. On the next day, the sample was extracted from the liquid, wiped with paper, and weighed in a closed flask. This operation was performed several times every 1 or 2 h to improve the reliability of the measurements. Repeating the weighing procedure also allowed us to check that the mass was constant, that is, that sorption equilibrium was achieved during the 15–20 h of delay. The thickness of the samples was less than 1 cm. Therefore, the estimated time lag required to reach the center of the samples was less than 12 h with a diffusivity of 10^{−6} cm²·s^{−1}.

The PDMS was then placed under vacuum at elevated temperature to desorb the hydrocarbon and to ensure that the mass after desorption equaled the mass before sorption. The mass uptake provides the number of moles of sorbed hydrocarbon. The number of moles was calculated based on the mass of the PDMS sample before and after sorption and the molar mass of the considered hydrocarbon (see eq 1). The activity of the hydrocarbon was considered to be equal to 1.

$$n_{\text{HC}} = \frac{m^{\text{sorbed}} - m^{\text{dry}}}{M_{\text{HC}}} \quad (1)$$

The volume fraction of the hydrocarbon could be calculated based on its molar volume (v_{HC}) at the considered temperature. The excess molar volume was considered negligible.

$$\phi_{\text{HC}} = \frac{v_{\text{HC}} n_{\text{HC}}}{v_{\text{HC}} n_{\text{HC}} + \frac{m^{\text{dry}}}{\rho_{\text{PDMS}}}} \quad (2)$$

2.2. Sorption of Pure Vapors. The experiments were performed in the dedicated apparatus shown in Figure 1. The operating procedure involved four main sequences. During the

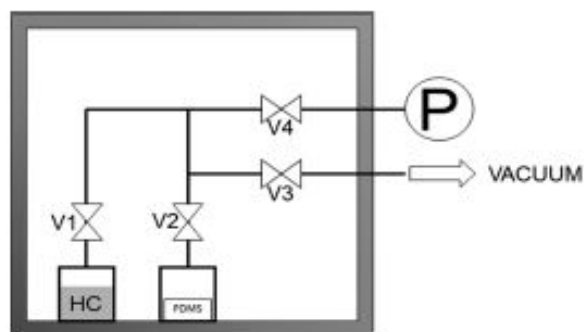


Figure 1. Schematic of the experimental apparatus used to study the sorption of nonsaturated vapors in PDMS.

four sequences, the oven was heated to the measurement temperature. During the first sequence, all valves except for V1 were opened to degas the apparatus. Then, V3 was closed to measure the pressure increase linked to leaks. At the end of this measurement, V3 was opened again. During the second sequence, V3 and V4 were closed, whereas V1 and V2 were opened to send some hydrocarbon vapor to the vessel containing the PDMS sample. The duration of this sequence had a decisive impact on the activity of the hydrocarbon vapor at the end of the experiment. During the third sequence, all valves except for V2 were closed, and sorption equilibrium was established between the PDMS and the surrounding atmosphere. At the end of this sequence, V2 was closed, V3 and V4 were opened, and V3 was closed after a few seconds. During the fourth and last sequence, V2 was opened to measure the pressure of the atmosphere in contact with the PDMS sample.

Similar to the previous experiment, the PDMS sample was weighed before and after the experiment. The volume fraction of sorbed hydrocarbon was calculated as previously indicated (see eqs 1 and 2).

The activity is calculated based on the saturation pressure of the hydrocarbon at the operating temperature.

$$a_{\text{HC}} = \frac{p_{\text{HC}}^{\text{measured}}}{p_{\text{HC}}^{\text{sat}}} \quad (3)$$

The measured pressure was corrected to take into account the expansion that occurs when opening V2 for the measurement of the final pressure. The corrective ratio was measured based on the expansion of air. This ratio depended on the volume of the pot containing the PDMS. In general, this ratio equals 1.21; in the case of the sorption of toluene at 90 °C, this ratio equaled 1.50. The contribution of leaks to the final pressure was calculated based on the measured pressure increase during the first sequence.

During the measurement of the pressure, the expansion led to the desorption of the hydrocarbon, which caused the mass uptake to be underestimated. This systematic error was estimated and corrected. The corrective ratio ranged from 1.07 for naphthalene at 90 °C to 1.17 for toluene at 90 °C. For toluene at 45 °C and naphthalene at 120 °C, this ratio equaled 1.10.

The values of the experimental uncertainties are reported in Table 1. The case of toluene at 90 °C is different from the others because it requires a specific vessel for the PDMS (this vessel is smaller than one typically used and leaks are stronger) and a specific pressure meter with a measurement range

Table 1. Experimental Uncertainties for the Sorption of Organic Vapors in Polymers

uncertainty on	C_7H_8 at 45 °C; $C_{10}H_8$ at 90 and 120 °C	C_7H_8 at 90 °C
final pressure	± 0.2 Torr	± 2 Torr
expansion ratio	± 0.01	± 0.02
leaks	± 0.02 Torr/h	± 0.15 Torr/h
mass-uptake corrective ratio	± 0.04	± 0.05

different than the one normally considered. In the case of naphthalene at 90 °C, two points were measured with the smaller vessel; the other points were measured with the usual vessel.

The experiments were made with PDMS but could be made with other polymers, especially rubbery ones since they generally exhibit high solubility. The selectivity of rubbery polymers is mainly based on solubility differences, so this type of experiment allows a first estimation of the separation ability of rubbery polymers. The experimental setup can also be used with solids in order to describe adsorption phenomena.

2.3. Sorption of Liquid Mixtures. The principle of these experiments is analogous to that of the experiments conducted for pure liquids. First, the dry PDMS sample was weighed (the mass was approximately 270 mg). Then, approximately 30 mL of a toluene/naphthalene mixture was prepared in a 100 mL bottle. Naphthalene is solid at room temperature; thus, it is necessary to heat the mixture for high naphthalene fractions. The PDMS was then immersed into the mixture, and the bottle was sealed. The bottle and its contents were placed in an oven at 90 °C overnight.

On the next day, the bottle was opened, and a liquid sample was retrieved for GCx/FID analysis with isopropanol (IPA) as the solvent at room temperature. The PDMS sample was then quickly extracted, wiped, and placed in a closed flask. The flask and its contents were weighed to determine the mass uptake of PDMS. The sampling and weighing procedures were repeated two or three times for each experiment. In the last repetition, the PDMS sample was transferred to a desorption apparatus operated under vacuum and at elevated temperature. The desorbed hydrocarbons were collected in a cold trap chilled with liquid nitrogen.

After approximately 5 h of desorption, desorbed toluene and naphthalene were dissolved into isopropanol and analyzed by GCx/FID. The naphthalene that had crystallized out of the cold trap was collected by dissolution in acetone and weighed after drying. A simple mass balance allowed for the determination of the respective amounts of toluene and naphthalene that were sorbed in the PDMS. The liquid samples allowed for the activities of toluene and naphthalene in the liquid at equilibrium to be determined. The activities were considered equal to the mole fractions in the liquid because the two species are not highly polar and are quite similar to each other. The PDMS sample was weighed after the desorption time to check the mass, similar to the pure liquids.

3. RESULTS

3.1. Case of Toluene at 45 °C. The goal of this case study was to test the accuracy of the apparatus designed to study the sorption of pure vapors. The compound and the temperature were chosen to allow a comparison with results reported in the literature.²² The experimental results are presented in Figure 2.

C

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02269
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX–XXX

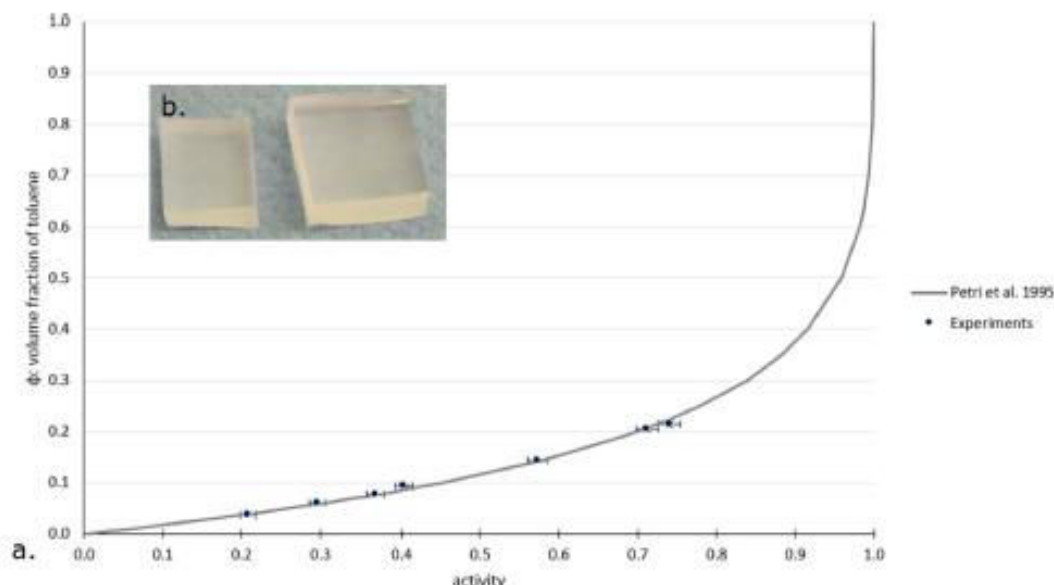


Figure 2. (a) Volume fraction of toluene in PDMS vs vapor activity at 45 °C; literature and experimental results. (b) Photograph of two similar samples of PDMS, a dry one (left) and a liquid-toluene-sorbed one (right).

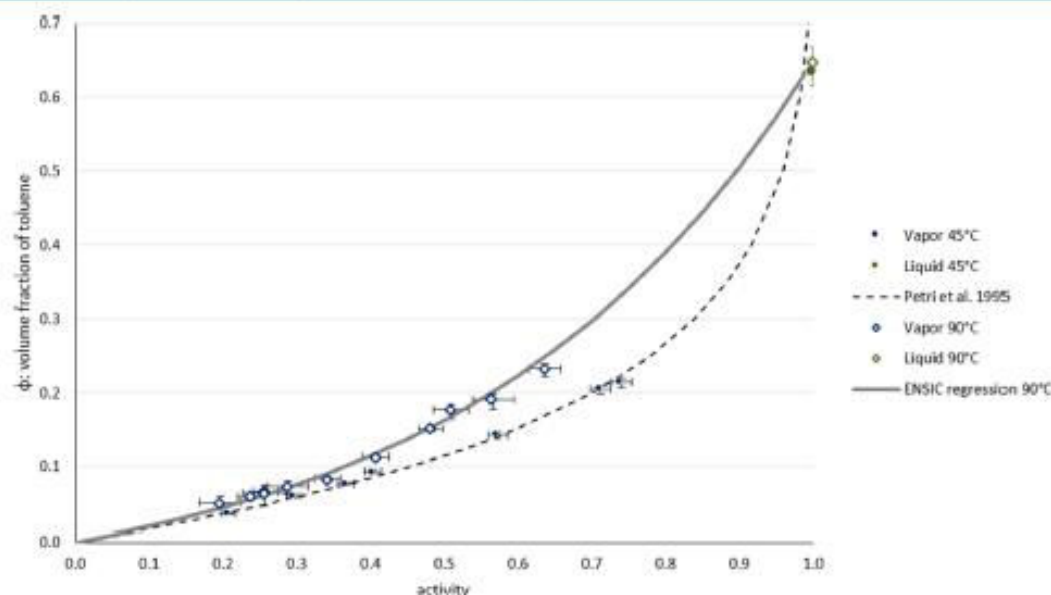


Figure 3. Volume fraction of toluene in PDMS vs activity at 45 and 90 °C; experimental results and ENSIC model regression results for 90 °C.

Our results are in agreement with the literature results. We can thus consider the results yielded by the innovative experimental apparatus to be reliable.

Surprisingly, Petri et al. obtained highly elevated volume fractions of sorbed toluene at elevated activities. These results can be realistic provided that the polymer is not cross-linked. In our case, we used cross-linked PDMS; the cross-linking limits mass uptake, especially at elevated activities.

3.2. Case of Toluene at 90 °C. This second series of experiments was more original than the first because 90 °C is an elevated temperature relative to the temperatures that are generally used. The experimental results are shown in Figure 3.

This figure presents experimental results and a regression conducted using the ENSIC model. This regression will be discussed later.

The results show comparable trends at 90 and 45 °C. The overall concave trend is not surprising because nonpolar hydrocarbons generally exhibit such sorption behavior in rubbery polymers. It can also be observed that the volume fractions do not depend very strongly on temperature at moderate activity. This finding is in agreement with the results of Petri et al.²³ Petri et al. performed measurements at 35, 45, and 55 °C, and the effect of temperature on volume fraction

D

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02269
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX–XXX

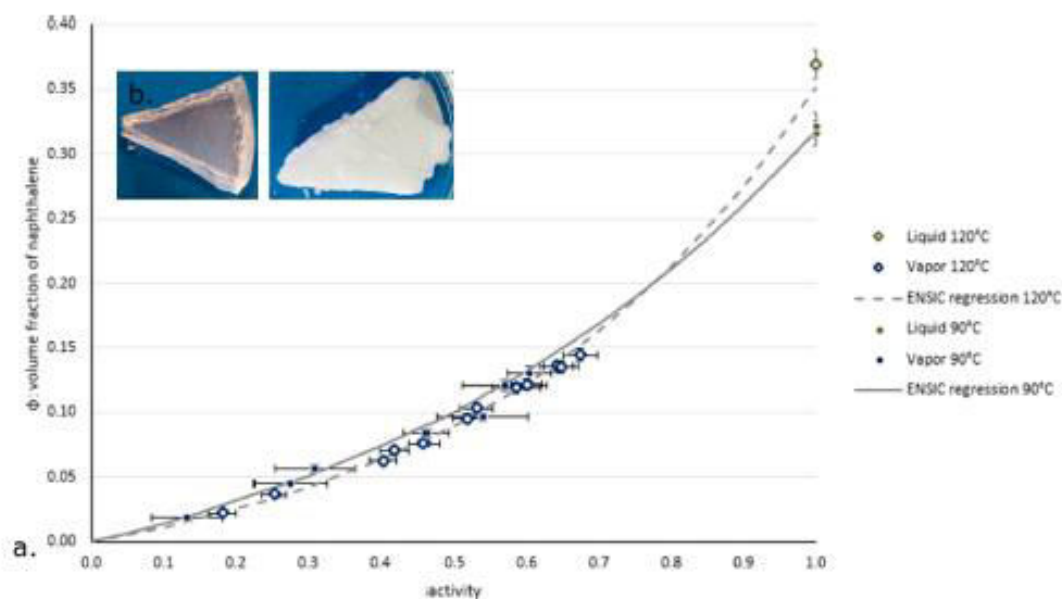


Figure 4. (a) Volume fraction of naphthalene in PDMS vs activity at 90 and 120 °C; experimental results and ENSIC model regression. (b) Photographs of PDMS samples before (left) and after (right) sorption of liquid naphthalene.

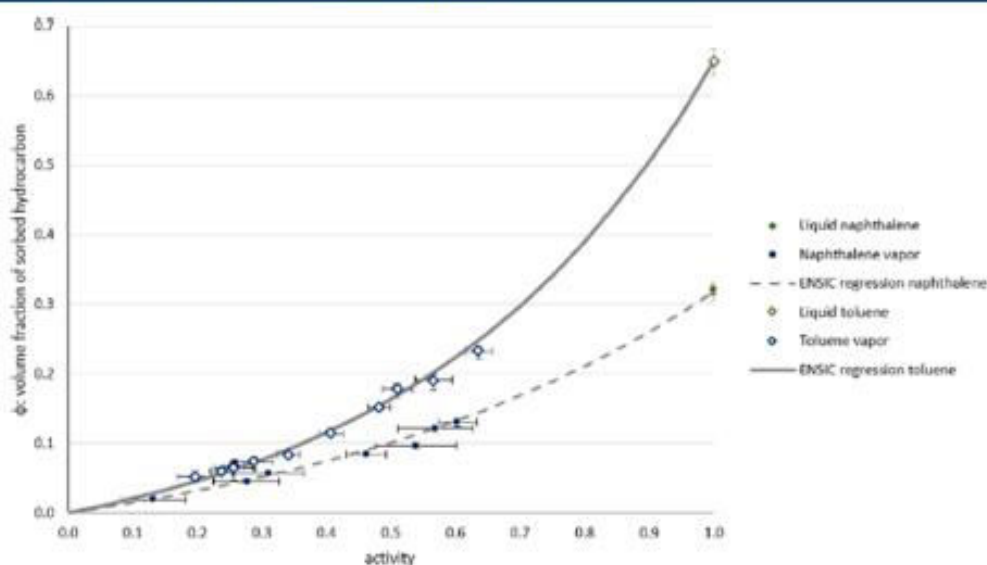


Figure 5. Volume fractions of toluene and naphthalene in PDMS at 90 °C vs activity.

(calculated based on the Flory–Huggins parameters that appear in the article) was not sensitive below an activity of 0.5.

3.3. Case of Naphthalene at 90 and 120 °C. These conditions are original for two reasons. First, naphthalene sorption in polymers has been scarcely studied. Second, 120 °C is a highly elevated temperature for studying sorption phenomena in polymers. The results are shown in Figure 4. The shapes of the curves are similar to those obtained for toluene. The 90 °C case is original because the vapor pressures at this temperature are very low (lower than 15 mbar). For this reason, the relative uncertainty in activity was quite elevated. It can be observed that in spite of the elevated level of uncertainty the reproducibility is good as indicated by the two points with

an activity just below 0.3. At 120 °C, the vapor pressures ranged from 20 to 30 mbar. The uncertainties were reduced.

For activities lower than 0.7, the effect of temperature was moderate, and the volume fraction of naphthalene was slightly higher at 90 °C than at 120 °C. Surprisingly, for the sorption of liquid naphthalene, the volume fraction of sorbed naphthalene was higher at 120 °C than at 90 °C. We offer no precise explanation for this phenomenon. Vapor-phase dimerization of naphthalene could occur due to the multiple aromaticity of this species. This vapor-phase dimerization could potentially affect the sorption of vapor.

Figure 5 shows that at the same temperature of 90 °C the volume fraction of toluene was for a given activity significantly

E

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02269
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX–XXX

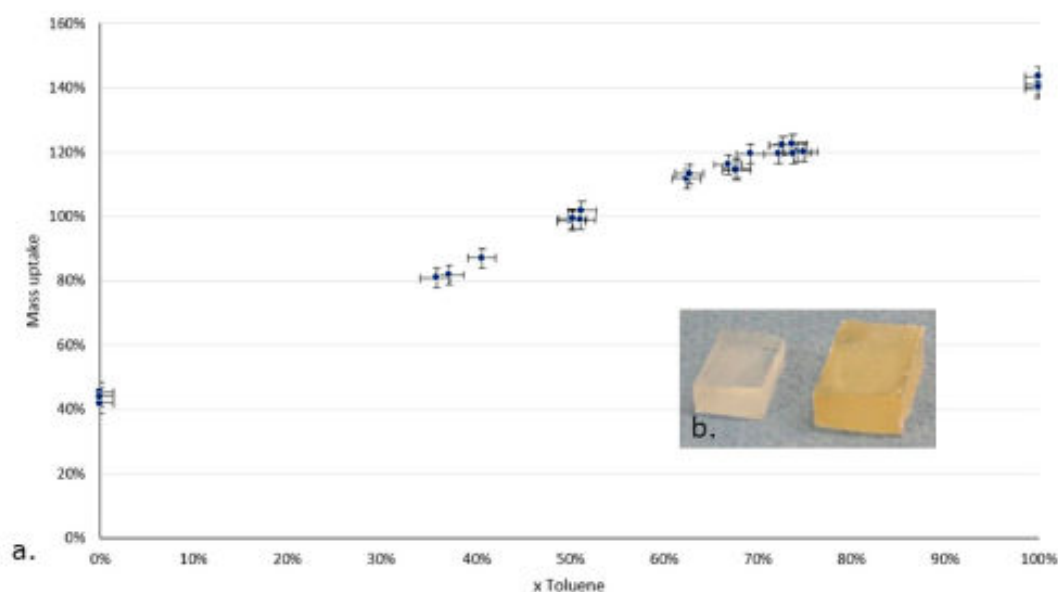


Figure 6. (a) Mass uptake of PDMS after immersion in a toluene/naphthalene liquid mixture vs toluene mole fraction in the liquid. (b) Photograph of two similar samples of PDMS, a dry one (left) and a liquid mixture sorbed one (right).

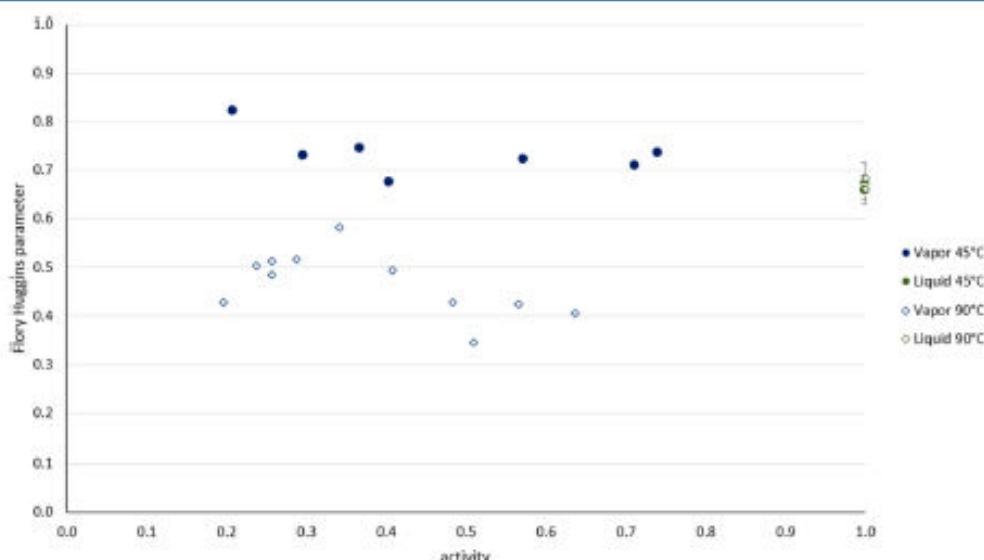


Figure 7. Flory–Huggins parameter of toluene in PDMS vs vapor activity at 45 and 90 °C.

higher than the volume fraction of naphthalene. This trend is valid for the entire range of explored activities. It can, however, be observed that the two curves have similar shapes. This similarity is linked to a higher affinity of PDMS for toluene than for naphthalene because the PDMS solubility parameter is closer to the toluene parameter than to the naphthalene parameter. The values of these parameters can be found in Table S2. They were taken from Xu et al.²³ and from Hansen.²⁴

3.4. Case of Toluene and Naphthalene Mixtures at 90 °C. The experimental results are plotted in Figure 6. For a toluene/naphthalene liquid mixture, we can consider that the activity of each compound equals its mole fraction because the two species are not highly polar and are quite similar. The

figure shows a linear increase in mass uptake from pure naphthalene to pure toluene.

4. DISCUSSION

4.1. Flory–Huggins Model for Pure Hydrocarbon Sorption: Experimental Results. The model of Flory and Huggins is generally used to describe the sorption of nonpolar organic vapors in rubbery polymers.²⁵ This phenomenon applies to our case studies. This model links the volume fraction of sorbed hydrocarbon to the vapor-phase activity of this hydrocarbon. This model requires only one adjustable parameter (specific to a hydrocarbon/polymer couple) that appears in the implicit eq 4.

F

DOI: 10.1021/acs.iecr.5b02269
Ind. Eng. Chem. Res. XXXX, XXX, XXX–XXX

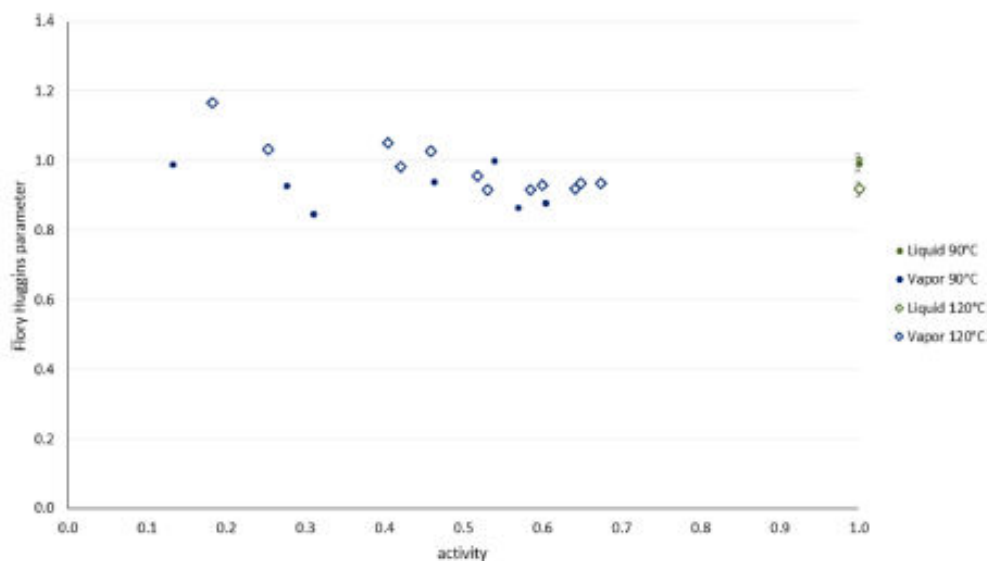


Figure 8. Flory–Huggins parameter of naphthalene in PDMS vs activity at 90 and 120 °C.

$$\ln(a) = \ln(\phi) + \left(1 - \frac{\bar{v}_{\text{HC}}}{\bar{v}_p}\right)(1 - \phi) + \chi(1 - \phi)^2 \quad (4)$$

where a is the activity, ϕ is the volume fraction of hydrocarbon in the polymer, χ is an adjustable parameter, and \bar{v}_{HC} (and, respectively, \bar{v}_p) is the liquid molar volume of the hydrocarbon (and, respectively, the polymer).

In general, \bar{v}_p is much higher than \bar{v}_{HC} ; this allows for the expression to be simplified, yielding eq 5.

$$\ln(a) = \ln(\phi) + 1 - \phi + \chi(1 - \phi)^2 \quad (5)$$

In our experiments, the values of a and ϕ were known for each data point. Therefore, it was possible to calculate the value of χ for each data point obtained with pure vapor. The results are plotted in Figures 7 and 8; the experimental data are the same as those shown in Figures 3 and 4.

In the case of toluene (see Figure 7), the effect of temperature was significant. In particular, the shape of the curve varied from one temperature to another. It can be observed that at 45 °C the results obtained with vapor are in good agreement with the ones obtained with liquid hydrocarbons. At 90 °C, the trend is less clear. It can also be observed that at 90 °C the measured values of χ are less than 0.5, that is, the solubility is very high. Flory–Huggins theory does not consider cross-linked polymers, whereas our polymer was cross-linked. This difference does not raise problems provided that χ is greater than 0.5.²⁶ This condition is not valid for the sorption of toluene vapors at 90 °C. Therefore, in this case, the Flory–Huggins model is invalid, which could explain the strange tendencies we observed. The results also show that the value of χ for liquid toluene at 90 °C did not agree with the values for toluene vapor. This paradox is due to the cross-linking of our PDMS. This cross-linking limits the total amount of sorbed toluene. Because of this limit, the volume fraction (and the Flory–Huggins parameter) of liquid toluene is the same at 45 and 90 °C. This upper bound on the volume fraction generates a lower bound on the value of χ , at least for liquid sorbents. In the case of toluene vapor, the sorbed amount

is much lower, and cross-linking does not limit the sorbed amount, that is, the value of χ has no lower bound.

Several articles have addressed the sorption of toluene in PDMS, and comparisons can be made between our results and data reported in the literature. Mandal and Pangarkar¹⁰ measured a value of 0.64 for χ with liquid toluene and PDMS at room temperature. This value is close to the one we measured. De Bo et al.¹⁴ measured a value of 0.59 for χ (with a Flory–Rehner model) at 30 °C and infinite dilution. Our results are of the same order of magnitude as this value but are slightly higher. Price and Guillet¹⁵ obtained a Flory–Huggins parameter of 0.71 for the sorption of infinitely diluted toluene in PDMS at 25 °C.

It can be observed that for naphthalene at 90 °C the adjustable parameter χ is quite constant at a value of approximately 1.0. We must, however, recognize that experimental uncertainties (mainly in the measurement of the final pressure) elevate the imprecision of the result especially for low activities, i.e., for low pressures. In this case, the Flory–Huggins model is very well adapted because it is able to account for the sorption phenomena observed over the entire range of activity with a single constant adjustable parameter.

At 120 °C, the situation is slightly different. The parameter remains rather constant for activities over 0.5, but a variation can be perceived at moderate activities. The shape of this curve is similar to that reported by Singh et al. for acetone.¹⁶ In this case, the Flory–Huggins model is more difficult to implement because the adjustable parameter depends on the activity, that is, several (generally three) constant parameters are required to model the phenomena instead of one when χ is constant.

It can be observed that for activities over 0.5 the effect of temperature is not highly significant. Even for activities under 0.5, the effect of temperature on the value of χ is moderate. This finding is useful in modeling sorption phenomena at a given temperature when only data gathered at another temperature are available. In this case, the parameter could be used without taking into account the temperature difference, provided that the temperature difference is not excessive.

4.2. Flory–Huggins Model for Pure Hydrocarbons Sorption: Hansen Solubility Parameters. The value of the Flory–Huggins parameter can also be obtained based on the Hansen solubility parameters.

$$\chi_{\text{HC/PDMS}} = \frac{v_{\text{HC}}}{RT} (\delta_{\text{HC}} - \delta_{\text{PDMS}})^2 + \beta \quad (6)$$

where v_{HC} is the mole volume of the hydrocarbon expressed in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, R is the ideal gas constant, whose value is $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T is the temperature expressed in K, δ_{HC} (and, respectively, δ_{PDMS}) is the solubility parameter of the hydrocarbon (and, respectively, PDMS) expressed in $\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ or in $\text{MPa}^{1/2}$, and β is a constant whose value is 0.45 for PDMS.²⁷

The solubility parameter of a given species is generally calculated based on three parameters that account for three different contributions to the interaction forces: δ_D accounts for dispersion forces, δ_P accounts for dipolar interactions, and δ_H accounts for hydrogen bonding. The values used in the present study can be found in Table S2. These calculations were performed for our four case studies. The results are presented in Table 2, which compares these theoretical calculations with our experimental measurements obtained with liquid hydrocarbon.

Table 2. Comparison between Calculated and Measured (with Pure Liquid Hydrocarbons) Flory–Huggins Parameters

hydrocarbon	T (°C)	χ from Hansen's parameters	χ from measurements
toluene	45	0.85	0.67
toluene	90	0.89	0.67
naphthalene	90	1.67	1.00
naphthalene	120	1.61	0.92

For the two hydrocarbons, the predicted effect of temperature is quite weak, in agreement with our experimental observations for high activities. In the case of toluene, there is a non-negligible discrepancy between our results and the values predicted based on the Hansen parameters. In the case of naphthalene, the gap between our results and the predictions is even more significant. With respect to the four situations we studied, the use of Hansen parameters to calculate the value of the Flory–Huggins parameter would lead to an overestimation of the value of χ and to an underestimation of solubility. The experimental values measured for the sorption of liquids in this study are in agreement with the values obtained for the sorption of vapors. These values represent an improvement in the accuracy with which the solubilities of toluene and naphthalene in PDMS are calculated. Favre et al.²⁷ also observed large discrepancies between measured values of χ and values predicted based on Hansen solubility parameters.

4.3. ENSIC Model for Pure Hydrocarbons Sorption. The Flory–Huggins model is not the only one that can be used to describe the sorption of hydrocarbons in polymers. Many other models that are more complex and more accurate exist, such as the Sanchez–Lacombe model or the UNIQUAC model. Several extensions to the Flory–Huggins model also exist. In particular, the Flory–Rehner model is specifically designed to overcome the constraints due to the cross-linking of polymers. This extension requires the same adjustable parameter invoked in the classical theory and the value of the

molar volume of polymer between two cross-linking points. The value of this molar volume is difficult to determine and can range from 1000 to 300 000 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.²⁸ This extended model requires two parameters: a variable one and one whose value is difficult to obtain. The use of this model for numerical calculation is even more complicated than the use of the original Flory–Huggins model. Thus, it appears that using another model with two constant parameters would be easier.

The ENSIC model was proposed by Favre et al.²⁹ This model is based on two constant parameters that link the volume fraction of a sorbed species to the gas-phase activity of the species. The ENSIC model represents a mechanistic approach which considers that when sorption equilibrium between a vapor and a polymer is reached the polymer and the sorbed vapor form a matrix. Then, a molecule of vapor that would arrive in the gas phase could be absorbed in a cell occupied by the polymer or in a cell occupied by the vapor that had already sorbed. This reasoning is captured by eq 7.

$$dn_S = (k_P n_P + k_S n_S) dP \quad (7)$$

where n_P (and, respectively, n_S) is the number of cells occupied by the polymer (and, respectively, the vapor). The adjustable parameters k_P and k_S represent the attraction of the vapor in the gas phase by the polymer and the attraction of the vapor by the previously sorbed vapor, respectively. The subscript S refers to the “solvent” because the original article on the ENSIC model concerned the sorption of solvents. After integration, eq 7 yields eq 8.

$$\phi_V = \frac{\exp((k_S - k_P)a_V) - 1}{\frac{k_S - k_P}{k_P}} \quad (8)$$

where ϕ_V is the volume fraction of the vapor in the polymer and a_V is the activity of the vapor in the gas phase.

The ENSIC model appears to provide a better fit than the Flory–Huggins model. In particular, the ENSIC model can be used without extension in the case of polar vapors.²⁹ The ENSIC model can also be used with nonrubbery polymers.¹⁸

In the present work, the ENSIC model was chosen among others because it represents a good compromise between accuracy and simplicity;³⁰ in particular, it does not require numerical methods to be solved or integrated. Therefore, it is easier to discuss our experimental results, especially in terms of trends.

Regarding the experiments previously discussed, the two ENSIC parameters were adjusted to fit the experimental results as well as possible. The fitting curves are presented in the figures showing the experimental results (Figures 3 and 4). The values obtained for the parameters are gathered in Table 3. Favre et al.²⁹ proposed a value of 0.081 for k_P and a value of 3.374 for k_S in the case of the sorption of toluene in PDMS at 25 °C. The ratio equals 41.65.

The figures suggest that the fitting ability is quite good despite the small number of adjustable parameters. The fitting

Table 3. Values of ENSIC Model Parameters Used for Fitting Experimental Results of Vapor Sorption

hydrocarbon	temperature (°C)	k_P	k_S	k_S/k_P
toluene	90	0.180	2.36	13.11
naphthalene	90	0.134	1.66	12.39
naphthalene	120	0.101	2.22	21.98

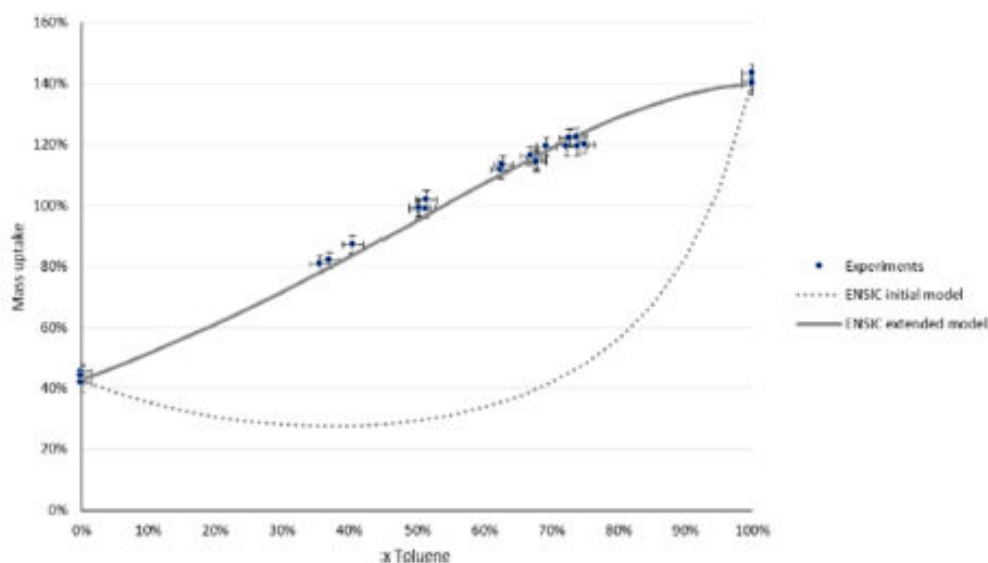


Figure 9. Mass uptake of a PDMS sample in a toluene/naphthalene mixture at 90 °C; experimental results and predictions obtained by initial and extended ENSIC models.

accuracy appears to be mainly limited by the experimental precision. This model provides a good representation of the behavior of pure vapors or liquids in terms of sorption.

The shape of $\phi(a)$ curves can be deduced from the values of the parameters. In our three case studies, the value of k_s was significantly higher than that of k_p , that is, the attraction of the hydrocarbon vapor by the polymer itself was weaker than the attraction by the previously sorbed hydrocarbon. This trend can be observed in the graphs because the slope of the curve increased with activity. It can be observed that for naphthalene the dependence of the parameters on temperature was not highly significant. However, the ratio of the two parameters depended strongly on temperature, in agreement with the results presented in Figure 4, which shows that for a given value of a the value of ϕ had only a weak dependence on temperature, whereas the curvatures of the two series were quite different.

Another interesting point is that at 90 °C the k_s/k_p ratio is roughly the same for toluene and naphthalene. Thus, the two curves have the same shape, and there is a proportional difference between them.

4.4. Sorption of Hydrocarbon Mixtures: Limits of Classical Models. The ENSIC model has shown a good ability to represent the behavior of a single hydrocarbon, regardless of its activity. In theory, it is possible to use this model to describe the sorption of two hydrocarbons by hypothesizing that the two hydrocarbons do not interact with each other. On the basis of this assumption, we can try to describe the sorption of toluene/naphthalene mixtures in PDMS at 90 °C. The volume fractions of sorbed hydrocarbons predicted based on this model are used to calculate the total expected mass uptake, which is plotted in Figure 9. It can immediately be observed that the predictions of this model deviate strongly from the experimental data, especially when the two components have an activity between 0.05 and 0.95.

This observation was made using the ENSIC model, but would be the same with any model that considers that the two vapors act independently of each other. The effect of

interactions between the two vapors is quite strong even though they are not highly polar. This phenomenon reveals a coupling effect. Such an effect has already been reported by Friess et al.¹⁸ for toluene and heptane in LDPE. The authors modeled this phenomenon using an extended Flory–Huggins model. This model implies a variable interaction parameter between toluene and heptane in addition to the pure vapor parameters.

It appears necessary to propose extensions to classical models to consider these coupling effects, which can dramatically modify the sorption behavior of numerous species, particularly vapors. Several models exist for this purpose, for example, the extended Flory–Huggins model or the UNIQUAC model. The use of the extended Flory–Huggins model is impossible in our case because the Flory–Huggins model is not adapted to the sorption of toluene in PDMS. In this study, we propose a simple extension to the ENSIC model. We chose the ENSIC model for simplicity.

The general idea underlying the extension is to represent the interaction between two vapors by adding a term to the classical k_s and k_p to take into account the attraction of one vapor by the other. In the case of two vapors (named 1 and 2), a molecule of vapor 1 can sorb not only in a polymer cell or in a vapor 1 cell, as in the classical ENSIC model, but also in a vapor 2 cell. This extension is taken into account in eq 9, which is derived from eq 7.

$$dn_1 = (k_{p1}n_p + k_{11}n_1 + k_{21}n_2) dP_1 \quad (9)$$

The symmetric equation for vapor 2 is

$$dn_2 = (k_{p2}n_p + k_{21}n_1 + k_{22}n_2) dP_2 \quad (10)$$

The interaction constant between the two vapors is the same in the two expressions. Therefore, the extended model requires five constant parameters instead of four for the initial ENSIC model to represent the sorption of two vapors.

Please note that as opposed to the initial ENSIC model, this extended model cannot be analytically integrated and requires

numerical integration. This integration can be performed with moderate complexity using Euler or Runge–Kutta methods.

If we consider the sorption of toluene and naphthalene in PDMS at 90 °C, then we can retain the previously measured values of the classical terms k_p and k_s (see Table 3). If we take a value of 2.45 for $k_{\text{toluene/naphthalene}}$, then we can obtain the curves plotted on Figure 9. It can be observed that the extension we propose provides a significant improvement in terms of accuracy. The value of the $k_{\text{toluene/naphthalene}}$ parameter is of the same order of magnitude as the $k_{\text{toluene/toluene}}$ and $k_{\text{naphthalene/naphthalene}}$ values (2.36 and 1.66 respectively). In other words, for similar volume fractions of toluene and naphthalene, the attraction of naphthalene (and, respectively, toluene) vapor by previously sorbed toluene (and, respectively, naphthalene) is of similar importance as the attraction by previously sorbed naphthalene (and, respectively, toluene). The coupling effect is highly significant.

The value of the coupling parameter is higher than that of the toluene/toluene and naphthalene/naphthalene parameters, that is, the coupling effect is strong and difficult to predict from first principles. Using a coupling parameter equal to the medium of $k_{\text{toluene/toluene}}$ and $k_{\text{naphthalene/naphthalene}}$ would lead to enormous errors. For example, for an equimolar mixture of toluene and naphthalene, a coupling parameter of 2.01 would lead to a predicted mass uptake of 72%, whereas an uptake of 99% was achieved experimentally. Because the coupling parameter cannot be predicted, experimental measurements are necessary.

4.5. Specificity of Syngas Cleaning. In this case, the activities of toluene and naphthalene are typically very low (0.004 for toluene and 0.015 for naphthalene); they are close to the so-called infinite dilution situation. Consequently, the volume fractions of toluene and naphthalene in PDMS are low, and the attraction of toluene vapor by naphthalene is very weak compared with the attraction by PDMS. Similarly, naphthalene vapor is mainly attracted by PDMS.

Using the extended model, we can predict the volume fractions of toluene and naphthalene. We can perform the same calculation while neglecting the mixing term, that is, with the original ENSIC model. We can also calculate these volume fractions by neglecting the attraction of toluene (and, respectively, naphthalene) vapor by the previously sorbed toluene (and, respectively, naphthalene), that is, with a constant solubility model. The results of these calculations are gathered in Table 4.

Table 4. Comparison of the Predictions of Three Models of Sorption in the Case of Syngas Cleaning at 90 °C

	ϕ_{toluene}	$\phi_{\text{naphthalene}}$
extended ENSIC model	0.073%	0.205%
original ENSIC model	0.072%	0.203%
constant solubility	0.072%	0.201%

It can be easily observed that in this specific situation the simplest model is almost as accurate as the most complex one. Our experimental results allow us to extrapolate solubility of toluene and naphthalene in PDMS at 90 °C at infinite dilution. The solubility of toluene is 66 cm³ (STP)·cm⁻³·atm⁻¹, and the solubility of naphthalene is 1450 cm³ (STP)·cm⁻³·atm⁻¹. At 80 °C, Zhang et al.¹² have measured a solubility just over 70 cm³ (STP)·cm⁻³·atm⁻¹ for infinitely diluted toluene in PDMS. Our values are in good agreement with the ones they have published.

These values of solubility are very high in comparison with the permanent gases' solubilities. According to Merkel et al.,³¹ the solubility of permanent gases (such as H₂, O₂, or N₂) in PDMS is approximately 0.1 cm³ (STP)·cm⁻³·atm⁻¹ at 35 °C. They would probably be even lower at 90 °C.

In terms of permeability, we can estimate the permeability of PDMS to permanent gases at 90 °C from Merkel et al.³² The permeability to H₂ is approximately 2600 Barrer, the permeability to CO approximately 1100 Barrer, and the permeability to CO₂ approximately 3800 Barrer.

We can estimate permeabilities to toluene using the data of Zhang et al.¹² They measured a diffusivity at 80 °C and infinite dilution of 1.2 × 10⁻⁶ cm²·s⁻¹. Combined with the solubility measured here, we obtain a permeability of 10 400 Barrer.

In the case of naphthalene, no data exist, but Boscaini et al.³³ tried three aromatic compounds with a molar mass of 120 g/mol (whereas $M_{\text{naphthalene}} = 128$ g/mol) at temperatures between 25 and 65 °C. The diffusivities increase from 0.30, 0.31, and 0.35 × 10⁻⁶ cm²·s⁻¹ at 25 °C to 1.16, 1.23, 0.79 × 10⁻⁶ cm²·s⁻¹ at 65 °C. We can roughly extrapolate a diffusivity for naphthalene around 10⁻⁶ cm²·s⁻¹. The resulting permeability is around 190 000 Barrer.

Judging by these estimates, we obtain a toluene/hydrogen selectivity of 4.0 and a naphthalene/hydrogen selectivity of 73. The use of a PDMS membrane could be an efficient way to remove naphthalene without removing too much hydrogen, but the removal efficiency of toluene looks poor. Thus, lowering the total mole fraction of tars will be complicated because the most abundant tar is toluene. In terms of condensation and crystallization hazards, the conclusion is different. Among toluene and naphthalene, naphthalene is by far the more crucial in terms of dew point. As a consequence, to lower the dew point of syngas, removing naphthalene is necessary (and the PDMS seems to be able to do so), but removing toluene is not mandatory. Thus, the lack of toluene/hydrogen selectivity is not critical.

5. CONCLUSIONS

The experiments that have been conducted show that it is possible to study the sorption of heavy vapors at high temperatures, even if the low vapor pressure can generate high uncertainties. In terms of results, naphthalene behaves like most nonpolar vapors, particularly toluene: The solubility increases with activity. The Flory–Huggins model can efficiently represent some situations with a single constant parameter, whereas other situations require a variable parameter. The experimental determination of the value of the Flory–Huggins parameter can be strongly influenced by experimental uncertainties. Our present experiments can only provide a rough estimate of this value.

The ENSIC model shows a good fitting ability because of its two constant parameters. The sorption mechanisms of mixtures can be very different from the ones of pure species. In the case of toluene and naphthalene, the solubility is strongly increased. This coupling effect can be modeled by an ENSIC model with one additional parameter. This additional parameter accounts for the attraction of one vapor by another. The stronger the interaction, the higher the parameter. In the case of toluene and naphthalene, the value of the parameter is higher than any value of pure vapor parameters. The coupling effect is strong and needs to be measured.

Concerning the cleaning of syngas, the removal of toluene appears complicated, and toluene and similar light hydro-

carbons are by far the most abundant species among tars. A PDMS membrane could likely not significantly lower the mole fraction of tars in syngas, unless a great loss of hydrogen is acceptable. This limitation prevents the use of membranes to clean a syngas that would be sent to a catalytic reactor because any tar (especially toluene) can deactivate the catalyst.

However, the main issue linked to tars is their condensing propensity, which induces pipe fouling, filter clogging, and so on. From this point of view, heavy tars such as naphthalene play a much greater role than light tars such as toluene, although their mole fraction is much lower. Thus, the good selectivity of PDMS to naphthalene could allow for a significant reduction in the dew point of syngas without losing too much hydrogen. Therefore, a PDMS membrane could potentially be used to treat a syngas that would be used in an engine. The combustion of syngas in engines is a promising technology for producing electricity and heat.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02269.

Thermodynamic data of PDMS, toluene and naphthalene; Hansen solubility parameters of PDMS, toluene, and naphthalene (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: denis.roizard@univ-lorraine.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank the French Ministry of Research for its financial support and Bluestar Silicones for having gratefully provided the material. We also thank Anthony Dufour, Olivier Herbinet, Abdelhakim Benhara, Laurent Rogy, and Emilien Giroit from LRGP (Nancy, France) for their scientific and technical contributions to the present work.

■ NOMENCLATURE

VOCs = volatile organic compounds
PAHs = polycyclic aromatic hydrocarbons
PDMS = poly(dimethylsiloxane)

■ REFERENCES

- (1) Katarzynski, D.; Staudt-Bickel, C. Separation of multi component aromatic/aliphatic mixtures by pervaporation with copolyimide membranes. *Desalination* 2006, 189, 81–86.
- (2) Katarzynski, D.; Pithan, F.; Staudt, C. Pervaporation of Multi Component Aromatic/Aliphatic Mixtures through Copolyimide Membranes. *Sep. Sci. Technol.* 2008, 43, 59–70.
- (3) Katarzynski, D.; Staudt, C. Temperature-dependent separation of naphthalene/n-decane mixtures using 6FDA-DABA-copolyimide membranes. *J. Membr. Sci.* 2010, 348, 84–90.
- (4) Baker, R. W.; Wijmans, J. G.; Kaschekkat, J. H. The design of membrane vapor-gas separation systems. *J. Membr. Sci.* 1998, 151, 55–62.
- (5) Wijmans, J. G.; Baker, R. W. The solution-diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.* 1995, 107, 1–21.
- (6) Nanaji, S. S.; Pope, K. L.; Sobota, R. R. Fuel Storage Tank Vent Filter System. U.S. Patent 5,464,466, 1995.

(7) Rhyner, U.; Edinger, P.; Schildhauer, T. J.; Biollaz, S. M. A. Experimental study on high temperature catalytic conversion of tars and organic sulfur compounds. *Int. J. Hydrogen Energy* 2014, 39, 4926–4937.

(8) White, L. S.; Blinks, T. A.; Kloczewski, H. A.; Wang, L. Properties of a polyimide gas separation membrane in natural gas streams. *J. Membr. Sci.* 1995, 103, 73–82.

(9) Lin, D.; Ding, Z.; Liu, L.; Ma, R. Experimental study of vapor permeation of C5C7 alkane through PDMS membrane. *Chem. Eng. Res. Des.* 2012, 90, 2023–2033.

(10) Mandal, S.; Pangarkar, V. G. Separation of methanol-benzene and methanol-toluene mixtures by pervaporation: effects of thermodynamics and structural phenomenon. *J. Membr. Sci.* 2002, 201, 175–190.

(11) Randová, A.; Bartovská, L.; Friess, K.; Hovorka, Š.; Izák, P. Fundamental study of sorption of pure liquids and liquid mixtures into polymeric membrane. *Eur. Polym. J.* 2014, 61, 64–71.

(12) Zhang, Q. G.; Fan, B. C.; Liu, Q. L.; Zhu, A. M.; Shi, F. F. A novel poly(dimethyl siloxane)/poly(oligosilsesquioxanes) composite membrane for pervaporation desulfurization. *J. Membr. Sci.* 2011, 366, 335–341.

(13) Price, G. J.; Guillet, J. E. The use of gas chromatography to study solubility in polymeric systems. *J. Solution Chem.* 1987, 16, 605–613.

(14) De Bo, L.; Van Langenhove, H.; De Keijser, J. Application of vapour phase calibration method for determination of sorption of gases and VOC in polydimethylsiloxane membranes. *J. Membr. Sci.* 2002, 209, 39–52.

(15) Zhang, L.-Z.; Zhang, X.-R.; Miao, Q.-Z.; Pei, L.-X. Selective permeation of moisture and VOCs through polymer membranes used in total heat exchangers for indoor air ventilation: Selective permeation of moisture and VOCs. *Indoor Air* 2012, 22, 321–330.

(16) Singh, A.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Pure and mixed gas acetone nitrogen permeation properties of polydimethylsiloxane [PDMS]. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1998, 36, 289–301.

(17) Dixon-Garrett, S. V.; Nagai, K.; Freeman, B. D. Ethylbenzene solubility, diffusivity, and permeability in poly(dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2000, 38, 1461–1473.

(18) Friess, K.; Jansen, J. C.; Vopička, O.; Randová, A.; Hýnek, V.; Šípek, M.; Bartovská, L.; Izák, P.; Dingemans, M.; Dewulf, J.; Van Langenhove, H.; Drioli, E. Comparative study of sorption and permeation techniques for the determination of heptane and toluene transport in polyethylene membranes. *J. Membr. Sci.* 2009, 338, 161–174.

(19) Lue, S. J.; Wu, S. Y.; Wang, S. F.; Wang, L. D.; Tsai, C. L. Modeling multi-component vapor sorption in a poly(dimethyl siloxane) membrane. *Desalination* 2008, 233, 286–294.

(20) Mauviel, G.; Berthiaud, J.; Vallières, C.; Roizard, D.; Favre, E. Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *J. Membr. Sci.* 2005, 266, 62–67.

(21) Perry, R. H.; Green, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*; McGraw-Hill: New York, 1997.

(22) Petri, H.-M.; Schulz, N.; Wolf, B. A. Hitherto Ignored Effects of Chain Length on the Flory-Huggins Interaction Parameters in Concentrated Polymer Solutions. *Macromolecules* 1995, 28, 4975–4980.

(23) Xu, X.; Xu, Z.; Chen, P.; Zhou, X.; Zheng, A.; Guan, Y. Preparation of Fluorosilicone Random Copolymers with Properties Superior to Those of Fluorosilicone/Silicone Polymer Blends. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 2015, 25, 1267–1276.

(24) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007.

(25) Lue, S. J.; Tsai, C. L.; Lee, D. T.; Mahesh, K. P. O.; Hua, M. Y.; Hu, C. C.; Jean, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y. Sorption, diffusion, and perm-selectivity of toluene vapor/nitrogen mixtures through polydimethylsiloxane membranes with two cross-linker densities. *J. Membr. Sci.* 2010, 349, 321–332.

- (26) Favre, E.; Drioli, E.; Giorno, L. Polymeric Membranes for Gas Separation. *Compr. Membr. Sci. Eng.* **2010**, *2*, 155–212.
- (27) Favre, E.; Nguyen, Q. T.; Schaezel, P.; Clément, R.; Néel, J. Sorption of organic solvents into dense silicone membranes. Part 1.— Validity and limitations of Flory–Huggins and related theories. *J. Chem. Soc., Faraday Trans* **1993**, *89*, 4339–4346.
- (28) Mauviel, G. Multicomponent transport in polymers: hydrocarbon/hydrogen separation by membranes with inverse selectivity. PhD thesis. Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 2003 (in French). http://docnum.univ-lorraine.fr/public/INPL_T_2003_MAUVIEL_G.pdf
- (29) Favre, E.; Nguyen, Q. T.; Clément, R.; Néel, J. The engaged species induced clustering (ENSIC) model: a unified mechanistic approach of sorption phenomena in polymers. *J. Membr. Sci.* **1996**, *117*, 227–236.
- (30) Jonquères, A.; Perrin, L.; Durand, A.; Arnold, S.; Lochon, P. Modelling of vapour sorption in polar materials: comparison of Flory–Huggins and related models with the ENSIC mechanistic approach. *J. Membr. Sci.* **1998**, *147*, 59–71.
- (31) Merkel, T. C.; Bondar, V. I.; Nagai, K.; Freeman, B. D.; Pinnau, I. Gas sorption, diffusion, and permeation in poly (dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 415–434.
- (32) Merkel, T. C.; Gupta, R. P.; Turk, B. S.; Freeman, B. D. Mixed-gas permeation of syngas components in poly (dimethylsiloxane) and poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) at elevated temperatures. *J. Membr. Sci.* **2001**, *191*, 85–94.
- (33) Boscaini, E.; Alexander, M. L.; Prazeller, P.; Märk, T. D. Investigation of fundamental physical properties of a polydimethylsiloxane (PDMS) membrane using a proton transfer reaction mass spectrometer (PTRMS). *Int. J. Mass Spectrom.* **2004**, *239*, 179–186.

Annexe B : description de la membrane PERVAP™ 4060

La membrane PERVAP™ 4060 est commercialisée par la société Sulzer. Sa couche active est constituée de PDMS réticulé.

On constate sur la figure B.1 que l'épaisseur de cette couche active est d'environ 1,5 μm . Cette vue provient de la thèse d'H. Ben Soltane (2014) [94]

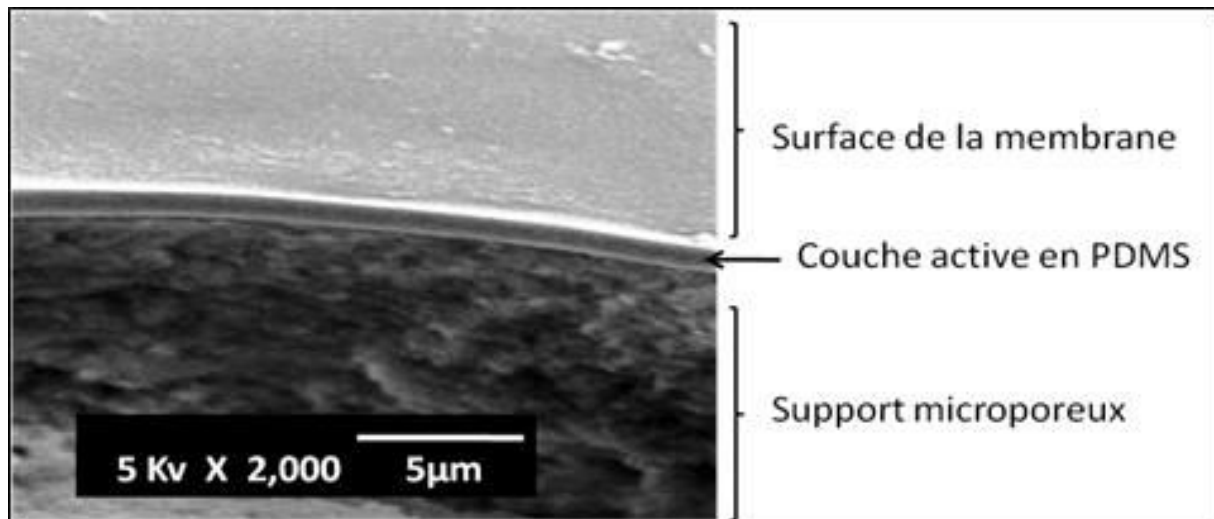


Figure B.1 : vue au microscope électronique à balayage (MEB) de la membrane PERVAP™ 4060

Etude de l'intégration des séparations membranaires dans les procédés de gazéification de la biomasse

Résumé

La gazéification permet de convertir la biomasse en gaz de synthèse composé principalement d' H_2 , de CO et de CO_2 . Ce gaz peut être utilisé comme combustible dans des moteurs ou pour produire du gaz naturel de synthèse. En plus du syngaz, la gazéification génère des espèces aromatiques lourdes qualifiées de goudrons, comme le toluène, le naphthalène et le phénanthrène. Ces espèces posent divers problèmes pratiques. Elles nuisent aux catalyseurs de SNG (surtout le toluène car plus abondant). Pour un emploi en moteur, les problèmes viennent des goudrons lourds qui sont condensables. L'épuration du syngaz est donc nécessaire pour permettre son utilisation.

La perméation de gaz dans une membrane polymère dense est une technologie employée pour diverses séparations. En particulier, les membranes en silicone (PDMS) sont plus perméables aux vapeurs organiques qu'aux gaz. Cette propriété est déjà utilisée à grande échelle pour retirer des vapeurs légères de flux d'air à température ambiante. La séparation envisagée dans cette thèse reprend cette idée mais avec des vapeurs inhabituellement lourdes et une température de $90^\circ C$, ce qui est élevé.

La perméation repose sur des lois de sorption et de diffusion. Les paramètres de sorption ont été mesurés, ceux de diffusion ont été tirés de la littérature afin de permettre des simulations. Ces dernières révèlent que l'emploi d'une membrane en PDMS est une technologie prometteuse pour l'épuration du syngaz en vue d'un emploi en moteur. En revanche, cette technologie semble incapable de séparer efficacement le toluène des gaz permanents (par manque de sélectivité), ce qui la rend inapte à épurer le syngaz en vue d'une application de type SNG.

Mots clés : biomasse, gazéification, goudrons, perméation de vapeurs, Flory-Huggins, simulation

Study of integration of the membrane separations in biomass gasification processes

Abstract

Gasification allows to convert biomass into a synthesis gas containing mainly H_2 , CO and CO_2 . This gas can be used as a fuel in engines or to produce synthesis natural gas (SNG). In practice, heavy aromatic species named tars (such as toluene, naphthalene, phenanthrene) are generated along with syngas. These species generate various practical problems. They damage the SNG catalysts (especially toluene since it's the most abundant). If syngas is used in a combustion engine, the problems are linked to the heaviest tars that can condense. Therefore, syngas upgrading is a key step to allow a good use.

Gas permeation across a dense polymer membrane is a technology that is used for several separations. In particular, silicone membranes (PDMS) are more permeable to organic vapors than to permanent gases. This property is ever used at high scale to remove light vapors from fluxes of air or of nitrogen at ambient temperature. The separation that is considered in this study uses this idea but the vapors are heavy and the temperature is $90^\circ C$; that is, quite a high level of temperature.

The permeation of species through a membrane is ruled by sorption and diffusion laws. The sorption parameters have been measured and the diffusion parameters have been obtained from literature in order to allow simulations. These simulations, show that the use of a PDMS membrane seems to be a promising technology to upgrade syngas for a use in an engine. On the other hand, this technology seems unable to efficiently separate toluene from permanent gases (because of a too low selectivity); that is, this technology is not able to upgrade syngas for use in SNG production.

Keywords: biomass, gasification, tars, vapor permeation, Flory-Huggins, simulation