



HAL
open science

Nanofiltration organique appliquée à l'hydroformation des oléfines dans le toluène : étude expérimentale, conception et simulations de cascades

Antoine Lejeune

► **To cite this version:**

Antoine Lejeune. Nanofiltration organique appliquée à l'hydroformation des oléfines dans le toluène : étude expérimentale, conception et simulations de cascades. Chimie organique. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S148 . tel-01858634

HAL Id: tel-01858634

<https://theses.hal.science/tel-01858634>

Submitted on 21 Aug 2018

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.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1
Mention : Chimie

Ecole doctorale Matière, Molécules et Matériaux

Antoine LEJEUNE

Ingénieur ENSIACET

Préparée à l'unité de recherche
« Institut des Sciences Chimiques de Rennes » UMR CNRS 6226
Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés

**Nanofiltration
organique appliquée
à l'hydroformylation
des oléfines dans le
toluène.
Etude expérimentale,
conception et
simulations de
cascades**

**Thèse soutenue à Rennes
Le 21 Novembre 2017**

devant le jury composé de :

Eric Favre

Professeur, Université de Lorraine, Nancy / Rapporteur

Bart Van der Bruggen

Professeur, KU Leuven, Belgique / Rapporteur

Pierre Aimar

Directeur de Recherche CNRS, Université Paul Sabatier,
Toulouse / Examineur

Jean-Luc Dubois

Directeur de Recherche, CRRR ARKEMA, Pierre-Bénite /
Examineur

Jack Legrand

Professeur, Université de Nantes, Saint-Nazaire /
Examineur

Ivo Vankelecom

Professeur, KU Leuven, Belgique / Examineur

Thierry Renouard

Maitre de Conférences, Université Rennes 1 /
Co-encadrant

Murielle Rabiller-Baudry

Professeur, Université Rennes 1 / Directrice de thèse

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'UMR CNRS 6226 « Institut des Sciences Chimiques de Rennes » (ISCR) de l'université de Rennes 1 dans l'équipe Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP).

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements à mes encadrants de thèse, ma directrice de thèse Murielle Rabiller-Baudry, professeur à l'université de Rennes 1, et mon co-encadrant Thierry Renouard, maître de conférences à l'université de Rennes 1, pour m'avoir permis d'intégrer l'équipe CIP. Je les remercie pour les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues pendant ces 3 années, pour leur disponibilité, leur soutien, leur enthousiasme, leur exigence et la confiance qu'ils m'ont accordé pendant cette thèse. Je les remercie également de m'avoir permis de participer à plusieurs congrès scientifiques.

Je remercie le professeur Bart Van der Bruggen de l'université de Leuven en Belgique et le professeur Eric Favre du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés à Nancy pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également le professeur Ivo Vankelecom de l'université de Leuven d'avoir accepté de participer au jury de thèse et pour m'avoir permis de venir dans son laboratoire à l'Université de Leuven en Belgique pour réaliser une série d'expériences.

Je remercie Pierre Aimar, directeur de recherche CNRS au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, Jack Legrand, professeur au laboratoire Génie des Procédés Environnement et Agroalimentaire de Saint-Nazaire, et Jean-Luc Dubois, directeur de recherche à Arkema, d'avoir accepté de participer au jury de thèse.

Je remercie toutes les personnes qui ont participé à ce projet dans le cadre du projet ANR MemChem : Lucas Le Goanvic, Pr Jean-François Carpentier, Rim Makhoul, Frédéric Hild, Dr Cédric Fischmeister et Pr Christian Bruneau de l'équipe Organométallique : Matériaux et Catalyse de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes ; Mahbub Morshed, Dr Denis Roizard et Pr Eric Favre du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés à Nancy ; Dr Halima Alem-Marchand et Dr Gérard Henrion de l'Institut Jean Lamour à Nancy ; Jean-Luc Dubois et Jean-Luc Couturier de la société Arkema.

Je remercie le Dr Béatrice Balannec pour nous avoir apporté son aide lors de l'étude sur l'optimisation de procédés de nanofiltration et le Pr Dominique Wolbert pour les discussions et les réflexions sur le design de procédés de séparation.

Je remercie aussi Margot Lecot, Quentin Bigot et Erwan Bouchet, stagiaires du département chimie de l'IUT de Rennes que j'ai co-encadrés pour le travail consciencieux et très conséquent qu'ils ont réalisé dans le cadre de cette thèse en réalisant une partie des essais de nanofiltration organique sur les solutés modèles. Je remercie également Yatong Liu et Jonathann Augello, élève-ingénieurs de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes qui

ont participé à ce travail dans le cadre d'un projet de fin d'études et ont ainsi contribué aux nombreux calculs nécessaires pour réaliser les simulations de cascades de membranes.

J'exprime mes remerciements à tous les autres membres de l'équipe CIP et en particulier les membres du groupe membrane : Pr Anthony Szymczyk, Dr Lydie Paugam, Dr Patrick Louergue, Dr Jean-Luc Audic, Marina De Morel, Patrick Thomas. De plus, je remercie tous les doctorants et stagiaires de l'équipe : Hiba, Thi Vi Na, Lucie, Youcef, Yamina, Idyl, Amadou, Baptiste, Rafaël, Lou, Marina, Vincent, Dorian, Neus, Grant, Omar.

Je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai enseigné au sein du département Chimie de l'IUT de Rennes : Pr Abdeltif Amrane, Dr Florence Fourcade, Dr Floris Chevalier, Dr Pierre-François Biard, Dr Yann Leroux, Dr Isabelle Péron, Franck Rojas.

Table des matières

Liste des travaux publiés	
Liste des abréviations	
Liste des variables	
Introduction générale	1
I- Réaction d'hydroformylation	1
II- Problématique liée à la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile.....	5
III- Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation.....	10
IV- Contexte partenarial de la thèse : projet ANR MemChem.....	14
V- Objectifs de la thèse	15
Références	18
Chapitre 1 : Etude bibliographique	21
I- Généralités sur les procédés membranaires et les membranes.....	26
I.1. Principe de la filtration	26
I.2. Paramètres caractérisant la filtration	28
I.3. Hydrodynamique de la filtration	30
I.4. Modes de conduite des séparations membranaires.....	30
I.5. Diafiltration	32
I.6. Composition des membranes	32
I.7. Seuil de coupure	34
I.8. Membranes commerciales de nanofiltration organique	35
I.9. Géométrie des modules de filtration	38
II- Développement autour de la nanofiltration organique	39
II.1. Applications de la nanofiltration organique aux réactions catalytiques homogènes	40
II.1.1.OSN	40
II.1.2.Couplage réaction + OSN	50
II.2. Applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation.....	51
II.2.1.Vue d'ensemble des applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation.....	51
II.2.2.Intégration de l'OSN dans le procédé d'hydroformylation.....	55
III- Procédés de filtration.....	58

III.1. Cascades de membranes : principes et attentes	58
III.2. Cascades de membranes avec diafiltration	63
III.3. Couplage OSN avec d'autres procédés de séparation	65
III.4. Dimensionnement et simulation de procédés membranaires pour l'OSN.....	65
III.4.1. Dimensionnement d'un étage de nanofiltration	65
III.4.2. Consommation énergétique.....	67
IV- Maitrise des flux et mécanismes de transfert en OSN	68
IV.1. Mécanismes de transport en amont de la membrane.....	69
IV.2. Mécanismes de transfert dans la membrane	72
IV.2.1. Les modèles de thermodynamique irréversible (IT models)	73
IV.2.2. Modèle de solubilisation-diffusion (Solution-diffusion (SD) model)	75
IV.2.3. Modèle de solubilisation-diffusion basé sur l'équation de Maxwell-Stefan	77
IV.2.4. Modèles de convection (Pore-Flow (PF) models)	78
IV.2.5. Modèle de solubilisation-diffusion avec imperfections (SD+IM).....	80
IV.2.6. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes polymères	81
IV.2.7. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes céramiques.....	84
IV.2.8. Conclusion sur les mécanismes de transfert dans la membrane en nanofiltration organique.....	85
IV.3. Couplage des phénomènes de transfert en amont et dans la membrane	86
IV.4. Etat de la prise en compte des mécanismes de transfert pour le dimensionnement des cascades	86
V- Conclusion.....	88
Références	90
Chapitre 2 : Matériels et méthode	107
I- Membranes et conditionnement	110
I.1. Membranes	110
I.2. Pré-conditionnement et conditionnement des membranes.....	113
II- Solutés filtrés.....	113
III- Micro-pilotes et protocole de filtration	116
III.1. Montage MET.....	116
III.2. Cellule SEPA.....	117
III.3. Caractérisation hydrodynamique des montages de filtration	120

III.3.1. Cellule rectangulaire	121
III.3.2. Cellule circulaire	121
III.3.3. Nombre de Reynolds et vitesse d'écoulement	122
III.4. Protocole de filtration	123
IV- Analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC)	125
IV.1. Caractéristiques du chromatographe	125
IV.2. Démarche générale pour la mise au point des méthodes d'analyses	126
IV.3. Méthode d'analyse rapide pour déterminer des performances globales de séparations pour l'undecenitrile (substrat) et le 12-oxo-dodecanenitrile (produit)	127
IV.3.1. Analyse de l'undecenitrile	127
IV.3.2. Analyse du 12-oxo-dodecanenitrile	131
IV.3.3. Analyse du biphephos	131
IV.4. Méthode d'analyse longue pour déterminer des sélectivités de réaction ou de séparation	131
IV.5. Méthodes d'analyses pour les autres solutés	133
V- Analyses des pré-catalyseurs, catalyseurs et ligands en spectroscopie UV-Visible ...	133
VI- Conclusion	136
Références	137

Chapitre 3 : Potentialités de la nanofiltration organique pour l'intensification du procédé d'hydroformylation des oléfines	141
I- Choix de la membrane et étude de l'influence de la pression transmembranaire sur l'OSN du milieu post réactionnel	144
I.1. Choix de la membrane	144
I.1.1. Flux de perméat au toluène pur	145
I.1.2. Performances de filtration avec un mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM 147	
I.1.3. Sélection de la meilleure membrane pour l'application visée et comparaison avec la littérature	148
I.2. Influence de la pression transmembranaire avec la membrane Sulzer PERVAP 4060	148
I.3. Rétention de tous les solutés du milieu d'hydroformylation du 10-undecenitrile	150
I.4. Reproductibilité des résultats	152
I.4.1. Tests avec différents coupons de membranes	152
I.4.2. Durée de vie de la membrane	154

II-	Influence de la concentration et de la composition du milieu sur les performances de séparation	155
II.1.	Influence de la concentration	155
II.1.1.	Influence de la concentration sur le flux de perméat.....	155
II.1.2.	Influence de la concentration sur la rétention	158
II.2.	Influence de la composition du mélange	162
III-	Autres résultats d'OSN.....	163
IV-	Conclusion.....	164
	Références	166

Chapitre 4 : Etude des mécanismes de transfert en OSN..... 169

I-	Recherche de corrélations entre rétentions des solutés et certaines propriétés physico-chimiques des solutés	174
I.1.	Influence du volume molaire sur la rétention.....	175
I.2.	Influence des paramètres de solubilité sur la rétention	176
I.3.	Influence de la structure chimique du soluté sur la rétention.....	180
I.3.1.	Influence de la fonction alcène	180
I.3.2.	Influence des autres groupes fonctionnels.....	180
I.4.	Bilan de l'approche	181
II-	Etude des modèles de mécanismes de transfert appliqués aux solutés modèles.....	181
II.1.	Détails de la démarche dans le cas de l'acide 10-undecenoïque 1 M.....	181
II.1.1.	Remarque préliminaire	181
II.1.2.	Analyse des flux de perméat	183
II.1.3.	Autre méthode pour le calcul du coefficient de transfert de masse k.....	188
II.1.4.	Analyse des rétentions avec le modèle de solubilisation-diffusion.....	189
II.2.	Analyse des mécanismes de transfert des solutés à 0.1 M.....	190
II.2.1.	Paramètres du modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film pour tous les solutés	190
II.2.2.	Discussion autour de la perméabilité des solutés dans la membrane	190
III-	Impact des différences d'hydrodynamique dans les 2 micro-pilotes de filtrations.....	199
IV-	Conclusion.....	201
	Références	203

Chapitre 5 : Simulations et création d'un outil d'aide à la décision pour le design des cascades de membranes	207
I- On a graphical tool highlighting potentials of membrane cascades applied to Organic Solvent Nanofiltration of homogeneous catalyzed reaction media	212
Abstract	212
Keywords	212
I.1. Introduction.....	213
I.2. Graphical tool to appropriately design OSN membrane cascades.....	216
I.2.1. General consideration.....	216
I.2.2. Selected architecture of membrane cascades for OSN.....	218
I.2.3. Simulation range	220
I.2.4. Criteria highlighting membrane cascade performances	221
I.2.5. Justification of selected relationships for graphical tool conception	224
I.3. Calculations.....	225
I.3.1. Membrane cascades.....	225
I.3.1.1. Assumptions and nomenclature.....	226
I.3.1.2. Mass balances for a single-stage process (Figure 1a).....	226
I.3.1.3. Mass balances for a membrane cascade with recycling (Figure 3)	228
I.3.2. Multi-criteria optimization	230
I.4. Results and discussion	232
I.4.1. Meaning of 2D-maps constituting the graphical tool.....	233
I.4.2. Use of the graphical tool to design appropriate cascades according to different objectives facing OSN of catalytic media	239
I.4.2.1. Use of the tool to understand the reachable targets	239
I.4.2.2. Case study : very high catalyst C recovery (>99%) and moderate product A extraction (>70%)	240
I.5. Conclusion	244
Acknowledgements	245
Appendices	245
Appendix 1: integration of retentate concentration over a stage to get the abatement.....	245
Appendix 2: graphical tools at VRR = 8 and VRR = 10	248
References	256

II- Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: designs, simulations and systematic study of all configurations.....	259
Abstract	259
Keywords	259
II.1. Introduction	260
II.2. Chemical reaction of interest	261
II.3. Theoretical approach of the design and modelling of membrane cascades.....	262
II.3.1. Designs of membrane cascades	262
II.3.1.1. Basic configuration	262
II.3.1.2. Recycling “-1” configuration or counter-current recycle.....	263
II.3.1.3. Other recycling configurations	264
II.3.2. Modelling of membrane cascades.....	264
II.3.2.1. Assumptions	264
II.3.2.2. OSN parameters	265
II.3.2.3. Mass balances for a single-stage process	266
II.3.2.4. Mass balances for a membrane cascade with recycling	266
II.4. Experimental.....	267
II.4.1. OSN experimental data	267
II.4.1.1. Rejections	267
II.4.1.2. Permeate fluxes	268
II.4.2. Scope of the simulations and calculation details	268
II.4.2.1. Scope	268
II.4.2.2. Calculations	269
II.4.2.3. Criteria to quantify the membrane cascade performances	271
II.5. Results and discussion	272
II.5.1. First strategic approach of cascades: Influence of the recycling mode and the VRR	272
II.5.1.1. Influence of the recycling mode	272
II.5.1.2. Influence of the VRR	273
II.5.2. Systematic simulation of sophisticated cascades with recycling “-1”	274
II.5.3. Case studies depending on the objectives of the OSN treatment.....	276
II.5.3.1. Case study 1: 99% recovery of B and 95% extraction of A.....	276
II.5.3.2. Case study 2: 99% recovery of B and 80% extraction of A compatible with a limited global VRR	278

Conclusion.....	279
Acknowledgements	279
Appendix A	279
References	281
III- Vérification expérimentale des cascades de membranes	284
III.1. Fiabilisation / robustesse des données	284
III.2. Vérification étage par étage	285
III.3. Cascades à l'échelle du laboratoire	289
IV- Conclusion.....	292
Références du paragraphe III	294
Chapitre 6 : Méthode de McCabe-Thiele pour le design des cascades de membranes .	297
I- Design of membrane cascade thanks to the method of McCabe-Thiele: an organic solvent nanofiltration case study for olefin hydroformylation in toluene.....	302
Abstract	302
Keywords	302
I.1. Introduction	303
I.2. Theoretical part : Modelling and methodology of membrane cascade	306
I.2.1. Simplification related to the media to be filtered.....	306
I.2.2. General design of membrane cascade involving systematic intermediate recycling	308
I.2.3. Graphic method of McCabe-Thiele.....	309
I.2.3.1. Assumptions and first choices	309
I.2.3.2. Strategy of transposition of McCabe-Thiele graph used for distillation to membrane cascade application.....	311
I.2.3.3. Equations of McCabe-Thiele diagram for membrane cascades	314
I.2.3.4. Use of McCabe-Thiele diagram	320
I.3. Experimental : Calculations	322
I.3.1. Justification of first choices to design the cascades before calculations	323
I.3.1.1. Optimal TMP	323
I.3.1.2. Maximum VRR	323

I.3.2. Adaption to solutes in highly different proportions.....	324
I.3.3. Iterations	325
I.3.4. Final evaluation of the cascade design according to more or less complex goals. 325	
I.3.4.1. Goal expressed in terms of purity	326
I.3.4.2. Goal expressed in terms of recovery	327
I.4. Results and discussion.....	328
I.4.1. Sensitive analysis of the method according to choices of VRR and rejections.....	328
I.4.1.1. Influence of the VRR.....	329
I.4.1.2. Influence of the rejections	335
I.4.2. Case study.....	337
I.4.2.1. Case study 1: target expressed in terms of purity with constant VRRstage ...	337
I.4.2.2. Case study 2: target expressed in terms of recovery with constant VRRstage	340
I.5. Conclusion.....	343
Acknowledgements	344
References	345
II- Comparaison méthode de McCabe-Thiele et outil d'aide à la décision.....	350
II.1. Effort de calculs et mise en place de la méthode	350
II.2. Quantité d'informations obtenues	350
II.3. Complémentarité des 2 méthodes	351
II.4. Possibilités d'améliorations des 2 méthodes.....	351
II.4.1. Simulations et outil graphique d'aide à la décision.....	351
II.4.2. Méthode de McCabe-Thiele	352
III- Conclusion	353
Références du paragraphe II.....	354

Chapitre 7 : Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation	357
I- Bilan sur le procédé global d'hydroformylation	361
I.1. Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé global d'hydroformylation	
361	
I.1.1. Simulations complètes des performances de la cascade (+1 -2)	362
I.1.2. Simulation réaction + séparation	365
I.2. Comparaison avec le procédé de référence avec de la distillation uniquement	368
I.3. Réflexion sur le choix de la pression transmembranaire	369
I.4. Réflexion sur un milieu sans solvant	372
II- Conclusion	373
Références	374

Conclusion générale	377
----------------------------------	-----

Annexes	-1-
Annexe 1 : Analyse RMN ¹ H de l'undecenitrile	-3-
Annexe 2 : Intégration de l'OSN dans le procédé de métathèse des oléfines dans le toluène .	
-5-	
Annexe 3 : OSN avec des membranes prototypes issues de modifications de membranes	
commerciales	-19-
Annexe 4 : OSN avec différents systèmes catalytiques pour la réaction d'hydroformylation	
du 10-undecenitrile	-23-
Annexe 5 : Structure du fichier Excel pour les simulations de cascades de membranes avec	
rétentions constantes	-29-
Annexe 6 : Structure du fichier Excel pour les simulations de cascades de membranes avec	
rétentions variables	-31-

Résumé	
---------------------	--

Abstract	
-----------------------	--

Liste des travaux publiés

- **Articles dans des revues internationales à comité de lecture**

- 1) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Design of membrane cascades thanks to the method of McCabe-Thiele : an organic solvent nanofiltration case study for olefin hydroformylation in toluene, Submitted to Separation and Purification Technology in July 2017
- 2) T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade : designs, simulations and systematic study of all configurations, Submitted to Separation and Purification Technology in July 2017
- 3) A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, B. Balannec, Y. Liu, J. Augello, D. Wolbert, An original graphical tool easy to handle for decision making to design cascade of membranes of organic solvent nanofiltration for homogeneous catalyzed reactions, Submitted to Chemical Engineering Science in September 2017

- **Conférences orales internationales**

- 1) G. Nasser, T. Renouard, A. Lejeune, S. Shahane, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Intensification of ring closing olefin metathesis process through organic solvent nanofiltration, OSN2015, November 17-19, 2015, Antwerp, Belgium
- 2) A. Lejeune, G. Nasser, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Improving organic solvent nanofiltration through process engineering : an experimental and simulation study for olefin metathesis, IMSTEC 2016, December 5-8, 2016, Adelaide, Australia
- 3) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Adaptation of the method of McCabe-Thiele to design organic solvent nanofiltration membrane cascades, OSN2017, June 5-7, 2017, Saint-Petersburg, Russia
- 4) A. Lejeune, G. Nasser, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Improvement of olefin metathesis process thanks to organic solvent nanofiltration: a comparative study of membrane reactors and simulated membrane cascades, OSN2017, June 5-7, 2017, Saint-Petersburg, Russia
- 5) A. Lejeune, G. Nasser, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Experimental and simulation study of organic solvent nanofiltration applied to fine chemistry, ICOM 2017, July 29 – August 4, San Francisco, USA

- **Communications internationales par affiches**

- 1) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Simulations of membrane cascades for the separation of 2 solutes of intermediate retentions by organic solvent nanofiltration, OSN2017, June 5-7, 2017, Saint-Petersburg, Russia
- 2) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Conceptual methodology for membrane cascade design to separate solutes of intermediate retentions in highly different proportions thanks to a method inspired from that of McCabe-Thiele, ICOM 2017, July 29 – August 4, San Francisco, USA

- **Communication nationale par affiche**

- 1) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Reflexion sur le design d'une cascade de membranes en nanofiltration organique appliquée à la séparation de 2 solutés à rétentions intermédiaires : simulations et analyse de sensibilité, MemPro6, June 7-9, 2017, Saint-Malo, France

- **Communications orales à l'université de Rennes 1**

- 1) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, On the potential of membrane cascade to separate organic mixture by organic solvent nanofiltration, Journée des doctorants de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, October 18, 2016, Rennes, France – Premier prix communication orale

- **Communications à l'université de Rennes 1 par affiches**

- 1) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Increasing the performances of membrane processes through organic solvent nanofiltration cascade approach, Journée des doctorants de l'école doctorale SDLM, January 13, 2016, Rennes, France
- 2) A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Insights into the design of membrane cascades for organic solvent nanofiltration applications, Journée des doctorants de l'école doctorale SDLM, January 27, 2017, Rennes, France

Liste des abréviations

GC	Chromatographie en phase gazeuse
ICP	Inductive Coupled Plasma
IT	Irreversible Thermodynamic
MEB	Microscope électronique à balayage
MF	Microfiltration
MW	Molecular Weight ou masse molaire
MWCO	Molecular Weight Cut Off ou seuil de coupure
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
OSN	Organic Solvent Nanofiltration
PAA	poly(acrylic acid)
PAH	poly(allylamine hydrochloride)
PAN	polyacrylonitrile
PDDA	poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEEK	Poly Ether Ether Ketone
PES	Polyethersulfone
PI	Polyimide
PSS	poly(styrene sulfonate)
PTM	Pression TransMembranaire
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SD	Solution-diffusion
SD+IM	Solution-diffusion with imperfections
SRNF	Solvent Resistant NanoFiltration
TON	Turn Over Number
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolet

Liste des variables

A_{mb}	Aire de la membrane
Abt	Abattement
C_0	Concentration de la solution mère
C_{bulk}	Concentration dans le bulk
C_F	Concentration dans l'alimentation d'une cascade
C_i	Concentration composé i
C_{in}	Concentration dans le courant d'alimentation
C_m	Concentration à la membrane
$C_i^{membrane}$	Concentration en soluté i dans la membrane à l'interface solvant-membrane
$C_i^{toluène}$	Concentration en soluté i dans le solvant (toluène) à l'interface solvant-membrane
$C_p(t)$	Concentration dans le perméat au temps t
\bar{C}_p	Concentration moyenne dans le perméat
$C_R(t)$	Concentration dans le rétentat au temps t
$C_{R,i}$	Concentration dans le rétentat quittant l'étage i
\bar{C}_R	Concentration moyenne dans le rétentat
$\bar{C}_{R,tot}$	Concentration moyenne totale dans le rétentat
d	Diamètre de la canalisation d'alimentation sur le montage MET
D	Global desirability (-)
d_H	Diamètre hydraulique
D_i	Coefficient de diffusion du composé i dans le solvant
d_i	Individual desirability (-)
D_{iM}	Coefficient de diffusion du composé i dans la membrane
DO	Densité optique
e	Epaisseur de la couche active de la membrane
F	Paramètre intervenant dans les modèles de thermodynamique irréversible
f_c	Facteur correctif du modèle d'Hagen-Poiseuille
FRV	Facteur de réduction volumique
$FRV_{stage}(i)$	Facteur de réduction volumique de l'étage i
H	Hauteur de la veine liquide
I	Intensité de la lumière transmise
I_0	Intensité de la lumière incidente
J_0	Flux initial au solvant pur
J	Flux de perméat
J_i	Flux du composé i
J_{OSN}	Flux pendant la nanofiltration en présence de solutés
$J_{solvant}$	Flux au solvant
J_R	Flux au solvant après rinçage
k	Coefficient de transfert de matière
k_B	Constante de Boltzmann
K_{HP}	Constante du modèle de Hagen-Poiseuille
K_i	Constante de partage du soluté i à l'interface solution/membrane
k_{pol}	Constante de polarisabilité
l	Longueur du trajet optique
L	Largeur de la membrane utilisée sur le montage SEPA
$L_{channel}$	Largeur du canal d'écoulement
L_p	Perméance de la membrane

L_S	Perméabilité du solvant dans le modèle de solubilisation-diffusion
L_V^{IT}	Perméabilité du solvant dans les modèles de thermodynamique irréversible
Q_F	Débit d'alimentation de la cascade
$Q_{F,i}$	Débit d'alimentation de l'étage i
Q_P	Débit de perméat
Q_R	Débit de rétentat
$Q_{recirculation}$	Débit de recirculation
P_0	Pression compartiment rétentat/alimentation
P_{atm}	Pression atmosphérique
P_i^{IT}	Perméabilité du soluté dans les modèles de thermodynamique irréversible
P_P	Pression dans le perméat
$P_{s,i}$	Perméabilité du soluté i
$\dot{n}_F(X)$	Débit molaire du soluté X dans l'alimentation de la cascade
$\dot{n}_{F,i}(X)$	Débit molaire du soluté X dans l'alimentation de l'étage i de la cascade
$\dot{n}_{p,i}(X)$	Débit molaire du soluté X dans le perméat de l'étage i de la cascade
$\dot{n}_{R,i}(X)$	Débit molaire du soluté X dans le rétentat de l'étage i de la cascade
N_A	Nombre d'Avogadro
R	Constante des gaz parfait
r_i	Facteur modifiant l'importance de la variation d'un critère pour le calcul de la désirabilité individuelle
R_0	Concentration dans le rétentat à l'instant $t=0$
Re	Nombre de Reynolds
$Rét$	Rétention
$Rét_{obs}$	Rétention observée
$Rét_{réelle}$	Rétention réelle
R_f	Résistance due au colmatage
r_i	Rayon du soluté i
R_{irrev}	Composante irréversible de la résistance due au colmatage
R_m	Résistance de la membrane
r_p	Rayon des pores de la membrane
R_{rev}	Composante réversible de la résistance due au colmatage
R_{tot}	Résistance totale au transfert à travers la membrane
S	Section droite d'écoulement
Sc	Nombre de Schmidt
Sh	Nombre de Sherwood
t	Temps
T	Température
$t_{annuelle}^{opération}$	Durée annuelle de fonctionnement
Tr	Transmission
u	Vitesse d'écoulement du liquide en veine libre
V	Volume
V_F	Volume de l'alimentation
V_m	Volume molaire d'un soluté
V_p	Volume de perméat
VPR_i	Volume Permeation Ratio de l'étage i
VRR_i	Volume Reduction Ratio de l'étage i
w_i	Poids de la désirabilité individuelle i pour le calcul de la désirabilité globale
W_{OSN}	Consommation énergétique due aux pompes pendant l'OSN
x	Fraction molaire

x_F	Fraction molaire dans l'alimentation
$x_{F,stage,A}(i)$	Fraction molaire en soluté A dans l'alimentation de l'étage i
x_P	Fraction molaire dans le perméat
$x_{P,stage,A}(i)$	Fraction molaire en soluté A dans le perméat de l'étage i
x_R	Fraction molaire dans le rétentat
$x_{R,stage,A}(i)$	Fraction molaire en soluté A dans le rétentat de l'étage i
y	Fraction molaire en phase gaz
Y_c	Valeur cible d'un critère
Y_i	Valeur du critère
$Y_{i,min}$	Valeur limite basse pour calculer la désirabilité individuelle
$Y_{i,max}$	Valeur limite haute pour calculer la désirabilité individuelle
δ_d	Contribution des forces de dispersion au paramètre de solubilité de Hansen
δ_h	Contribution des forces dues aux liaisons hydrogène au paramètre de solubilité de Hansen
δ_p	Contribution des forces polaires au paramètre de solubilité de Hansen
$\Delta\pi$	Différence de pression osmotique
ΔP	Perte de charge
ε	Porosité de la membrane
$\varepsilon_{molaire}$	Coefficient d'extinction molaire
λ	Ratio rayon du soluté sur rayon du pore de la membrane
η	Viscosité de la solution
$\eta_{pompe} / \eta_{pump}$	Efficacité des pompes
$\eta_{toluène}$	Viscosité du toluène
τ	Tortuosité
γ_i	Coefficient d'activité du composé i
γ_C	Tension de surface critique
$\gamma_{solvant}$	Tension de surface du solvant
μ_i	Potentiel chimique du composé i
σ_i	Coefficient de réflexion du soluté i
π_i	Pression osmotique du soluté i
φ	Coefficient de sorption sur la membrane
ψ	Potentiel électrique
$\theta_{contact}$	Angle de contact
$\theta_{stage}(i)$	« Stage cut » à l'étage i
β	Taux de recyclage
χ	Taux de conversion
ρ_i	Masse volumique du composé i
Φ_m	Fraction volumique de membrane
$\Phi_{toluène}$	Fraction volumique de toluène

Introduction générale

Les procédés membranaires sont aujourd'hui largement utilisés dans l'industrie pour le traitement des eaux usées, le dessalement de l'eau ou dans l'industrie agro-alimentaire. Ils sont encore très peu utilisés dans le domaine de la chimie fine qui pourrait pourtant en tirer un large bénéfice par rapport aux procédés de séparation conventionnels qui représentent 70% du coût du procédé et 40% de la consommation énergétique. En effet, les séparations membranaires consomment peu d'énergie (contrairement à la distillation), ne nécessitent en général pas d'ajout supplémentaire de solvant (contrairement à l'extraction) et il n'y a pas de changement de phase (contrairement à la cristallisation et à la distillation). Pour des applications en chimie fine dans des solvants organiques, la méthode de séparation membranaire est la nanofiltration en milieu organique aussi appelée OSN pour Organic Solvent Nanofiltration ou SRNF pour Solvent Resistant NanoFiltration. Le développement et l'utilisation de l'OSN à l'échelle industrielle se heurtent à 2 difficultés majeures. Premièrement, il existe encore peu de membranes résistantes aux solvants organiques ce qui rend difficile le choix d'une membrane performante pour la séparation voulue. Il est encore plus difficile de trouver une membrane utilisable pour une large variété d'applications. Deuxièmement, les mécanismes responsables du transfert des molécules à travers la membrane ne sont pas encore bien compris d'où l'impossibilité à l'heure actuelle d'utiliser des modèles prédictifs fiables pour l'étude de la nanofiltration en milieu organique et le dimensionnement d'installations industrielles. De ce fait, des campagnes expérimentales fastidieuses sont nécessaires afin de trouver une membrane et des conditions opératoires performantes pour la séparation étudiée. C'est pourquoi des études sont encore nécessaires afin de montrer le potentiel réel de la nanofiltration organique.

Le recyclage de catalyseurs organométalliques homogènes (donc solubles) fait partie des applications potentielles de l'OSN en chimie fine. En effet, les catalyseurs sont généralement séparés du reste du milieu réactionnel par distillation ce qui conduit dans la plupart des cas à une dégradation et une désactivation du catalyseur dues à l'élévation de la température, le rendant impossible à recycler. La nanofiltration organique pourrait remédier à ce problème car elle permet de travailler à température ambiante.

Cette thèse a pour objectif de contribuer à intégrer la nanofiltration en milieu organique dans un procédé de chimie fine pour la séparation du système catalytique homogène et du produit de la réaction, afin de permettre le recyclage du catalyseur vers le réacteur de synthèse et d'ainsi optimiser le procédé global.

Le cas d'étude principal de cette thèse est l'hydroformylation d'oléfines fonctionnalisées qui conduit à convertir un alcène en aldéhyde. La réflexion menée est basée sur une réaction d'intérêt industriel et elle intègre les performances de séparation qui sont détaillées dans ce manuscrit et les performances de la réaction afin d'optimiser le procédé global.

I- Réaction d'hydroformylation

La réaction d'hydroformylation a été développée en 1938 par le chimiste allemand Otto Roelen à Ruhrchemie (Allemagne). La réaction d'un alcène avec du gaz de synthèse (mélange CO + H₂) en présence d'un catalyseur métallique approprié conduit à l'addition d'un hydrogène et

d'un groupement formyle sur la double liaison carbone-carbone de l'alcène (**Figure 0-1**). Ainsi, la fonctionnalisation d'une oléfine en aldéhyde peut être réalisée. Ce procédé est couramment appelé « procédé oxo ».

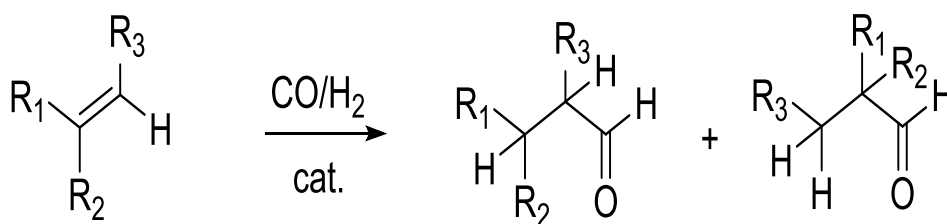


Figure 0-1 : Réaction d'hydroformylation des oléfines

Ce type de fonctionnalisation d'un alcène est une réaction clé en chimie. En effet, en partant d'oléfines qui sont directement disponibles à partir de ressources pétrolières, des aldéhydes sont obtenus qui peuvent ensuite être facilement convertis en une large variété de produits (**Figure 0-2**). De plus une liaison carbone-carbone supplémentaire est apportée par cette réaction.

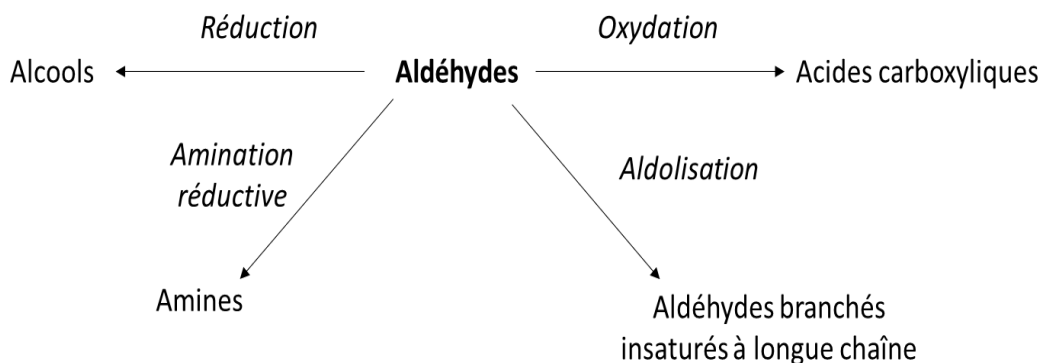


Figure 0-2 : Différentes utilisations des aldéhydes formés par hydroformylation

A part des alcènes réguliers, l'hydroformylation peut être réalisée sur différents substrats contenant la double liaison C=C comme les cyclooléfines [1], les oléfines substituées (par exemple **Figure 0-8**), les diènes [2], ou encore les alcynes [3].

Dans le cas d'un alcène terminal, en fonction de l'application visée pour le produit final de l'hydroformylation, la position de la fonction aldéhyde est un paramètre clé à contrôler. En effet, des aldéhydes linéaires (l) ou branchés (b) peuvent être synthétisés (**Figure 0-8**). Le ratio l/b (quantité d'aldéhyde linéaire par rapport à la quantité d'aldéhyde branché) obtenu en mélange à l'issue de la synthèse est le paramètre utilisé pour définir la régiosélectivité. En général, pour la production de produits chimiques courants, c'est la synthèse de l'aldéhyde linéaire qui est recherchée, ce qui veut dire que le rapport l/b doit être maximisé [4].

Des réactions secondaires peuvent se produire dans le milieu réactionnel. Ces réactions sont principalement l'isomérisation de la double liaison C=C qui migre en position interne, l'hydrogénation de la double liaison C=C sous l'action de la pression en hydrogène ainsi que l'oxydation en acide carboxylique ou la réduction en alcool de la fonction aldéhyde formée. La chimiosélectivité est généralement présentée comme le pourcentage d'aldéhyde synthétisé par

rapport à la quantité des autres sous-produits dans le milieu final. La **Figure 0-8** illustre le mélange qui peut être obtenu dans le cas de l'hydroformylation d'une oléfine substituée (le 10-undecenitrile) pour laquelle oxydation en acide carboxylique et réduction en alcool ne sont généralement pas observées.

L'hydroformylation est généralement réalisée dans des solvants organiques, principalement des hydrocarbures aromatiques comme le toluène. Les solvants chlorés sont à exclure car ils sont nocifs pour les catalyseurs. Il est également possible de réaliser la synthèse sans solvant, l'oléfine de départ liquide puis l'aldéhyde assurant alors le même rôle que le solvant en permettant la solubilisation de tous les constituants nécessaires à la réaction.

L'absence de solvant est un choix compatible avec les principes de la chimie verte. Cependant dans la suite de ce travail, la réflexion sur l'intégration de l'OSN dans le procédé d'hydroformylation ne sera étudiée que dans le cas d'un milieu avec solvant afin de bénéficier de volumes suffisants pour les expériences. En fonction des résultats les évolutions au milieu « sans solvant » pourront être discutées.

La réaction d'hydroformylation ne peut se produire sans l'intervention d'un catalyseur. Celui-ci est un complexe organométallique soluble (dit catalyseur homogène) qui se forme in-situ en présence du mélange de gaz de synthèse et d'un ligand soluble de type phosphine ou phosphite à partir d'un précurseur métallique qui est lui-même un complexe organométallique soluble.

La nature du système catalytique (précurseur métallique + ligand) est un facteur déterminant pour obtenir les régiosélectivité et chimiosélectivité désirées. L'essor de la réaction d'hydroformylation est d'ailleurs dû à l'étude par le groupe de Wilkinson de la réaction d'hydroformylation catalysée par des espèces au rhodium [5]. En effet, l'utilisation de précurseur métallique à base de rhodium permet d'obtenir des catalyseurs actifs stables. Le mécanisme de Wilkinson [6-7] est aujourd'hui la référence pour expliquer l'hydroformylation avec un catalyseur à base de rhodium et un ligand phosphoré (phosphine ou phosphite - **Figures 0-3 et 0-4**). Quand le précurseur au rhodium (par exemple $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ - **Figure 0-7**) est exposé au gaz de synthèse, un complexe hydridodicarbonyl $[\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)_2]$ (**I**) est formé. Le catalyseur actif est ensuite formé in situ par dissociation d'un ligand carbonyl (**II**). Cette étape est suivie par la coordination de l'oléfine (**III**). A partir de ce complexe Rh-oléfine, l'insertion de l'oléfine (**IV**) suivie par la coordination et l'insertion d'un CO se produit (**V**) et l'espèce formée réagit avec un hydrogène pour former l'aldéhyde désiré et régénérer l'espèce à base de rhodium (**II**). La formation de sous-produits non désirés se produit à différentes étapes de la réaction. La formation de l'aldéhyde branché se fait durant l'insertion migratoire de l'oléfine. Cette étape peut mener au complexe (**IVa**) et (**IVb**) qui engendre les aldéhydes linéaire et branché, respectivement. L'isomérisation de l'aldéhyde peut se produire via des insertions puis des éliminations successives des espèces (**III**) et (**IV**).

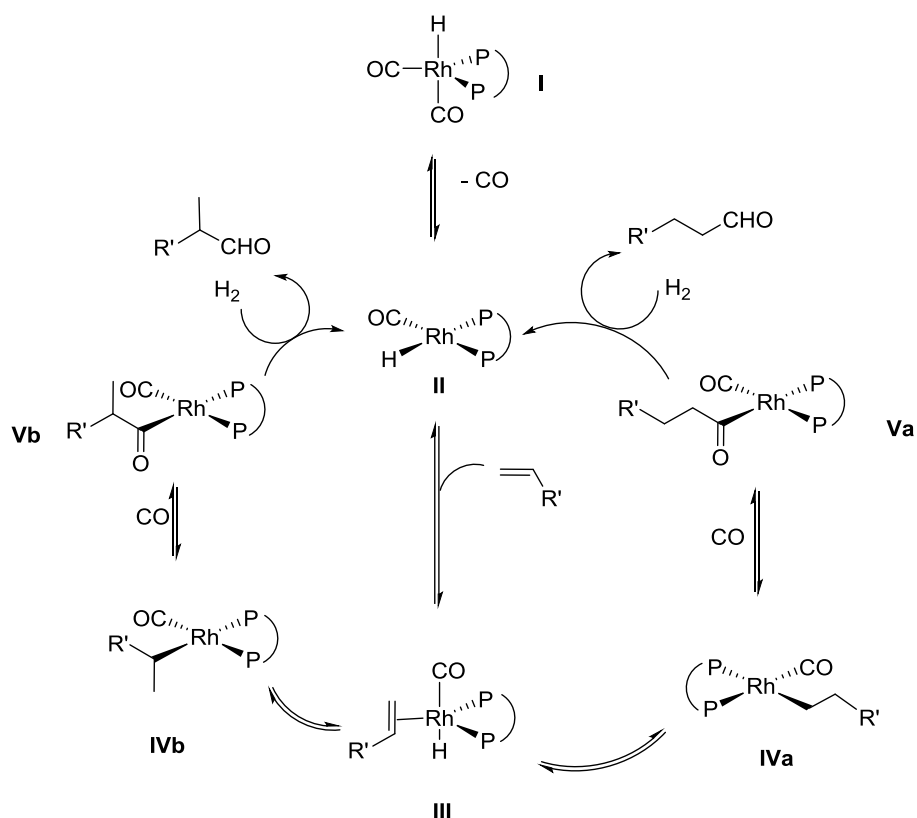


Figure 0-3 : Mécanisme réactionnel d'hydroformylation [7]

Comme déjà indiqué, les ligands utilisés en hydroformylation sont exclusivement à base de phosphore. L'environnement proche des atomes de phosphore a une influence directe sur le ligand, la sélectivité et l'efficacité. Si le ligand triphénylphosphine PPh_3 est aujourd'hui le plus utilisé, le ligand diphosphite Biphephos (**Figure 0-4**), breveté par Union Carbide en 1987, s'est progressivement installé comme une alternative très intéressante pour l'hydroformylation des oléfines. En effet, l'utilisation d'un système catalytique à base de biphephos et de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ mène à des réactions efficaces et très sélectives pour une grande variété de substrats [8–10]. Le biphephos peut être facilement préparé en une étape en partant d'un bisphénol substitué qui réagit avec des phosphorochloridites, en général en présence d'une base comme la trialkylamine, dans le toluène ou le THF. Cette préparation aisée explique le nombre important de dérivés du biphephos existants. La **Figure 0-4** présente le biphephos et certains de ces dérivés utilisés dans l'industrie.

Dans le cadre de cette thèse, c'est donc naturellement que le système $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2 + \text{biphephos}$ a été choisi initialement pour étudier l'OSN d'un milieu d'hydroformylation.

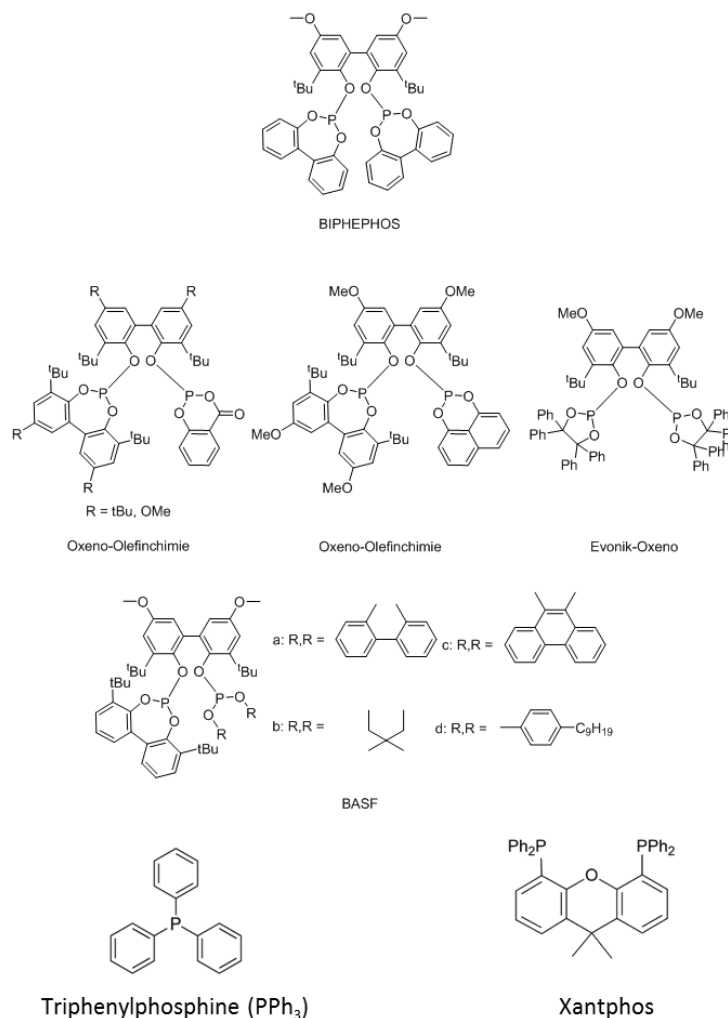
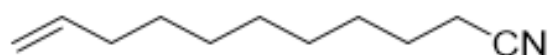


Figure 0-4 : Biphephos, ligands dérivés du biphephos [11], triphénylphosphine PPh₃ et xantphos

II- Problématique liée à la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile

De nos jours, de nombreuses études se focalisent sur les alcènes à longues chaînes (plus de 10 carbones) et/ou les alcènes fonctionnalisés, obtenus en particulier à partir de substrats bio-sourcés. Le substrat majoritairement utilisé dans cette étude est le 10-undecenitrile (**Figure 0-5**), une oléfine à chaîne longue (11 carbones) fonctionnalisée en bout de chaîne par une fonction nitrile. Ce substrat de départ est synthétisé par la société Arkema à partir de l'acide 10-undecenoïque qui provient de l'huile de castor. La composition de l'undecenitrile obtenu est 93-95% d'undecenitrile terminal et 5-7% d'undecenitrile interne.



10-undecenitrile

Figure 0-5 : Substrat de la réaction d'hydroformylation

Le 10-undecenitrile est un intermédiaire clé pour la production de polyamide 12 (**Figure 0-6**). Après une étape d'hydroformylation du 10-undecenitrile, l'oxydation de la fonction aldéhyde et la réduction de la fonction nitrile conduisent à un monomère difonctionnel (molécule (7) **Figure 0-6**) qui peut être polymérisé pour obtenir le polyamide 12. La sélectivité de la réaction d'hydroformylation pour obtenir l'aldéhyde linéaire (2) plutôt que l'aldéhyde branché (3) est primordiale puisque l'aldéhyde branché conduit à un monomère (8) qui affecte la qualité et la cristallinité du futur polyamide.

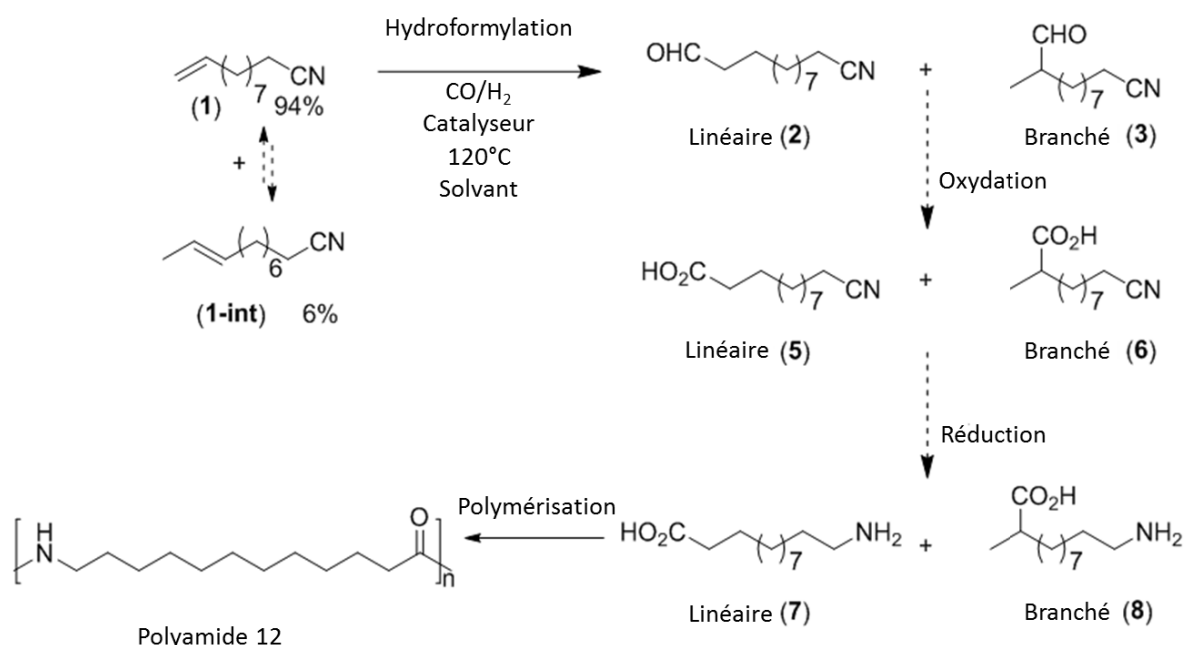


Figure 0-6 : Synthèse du polyamide 12 à partir du 10-undecenitrile

Un système catalytique efficace à base de rhodium (Rh) avait été identifié avant le début du projet pour majoritairement convertir le 10-undecenitrile en aldéhyde linéaire (12-oxododecanenitrile). L'efficacité de ce système catalytique a ensuite été confirmée pendant le projet. Il est composé du précurseur métallique Rh(acac)(CO)₂ et du ligand Biphephos (**Figure 0-7**) qui en présence du mélange de gaz de synthèse réagissent pour former le catalyseur actif (**Figure 0-3**). Cependant des quantités non négligeables de sous-produits sont aussi présentes en fin de réaction (aldéhyde branché, 10-méthyl-11-oxo-undecanenitrile (3); produit d'hydrogénation, undecanenitrile (4); produits d'isomérisation (1-int-x)) (**Figure 0-8**).

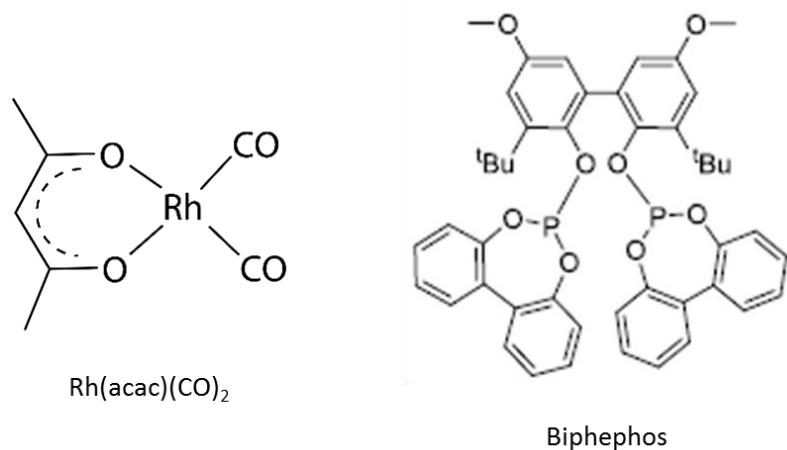


Figure 0-7 : Système catalytique pour la réaction d'hydroformylation composé du précurseur métallique Rh(acac)(CO)₂ et du ligand Biphephos

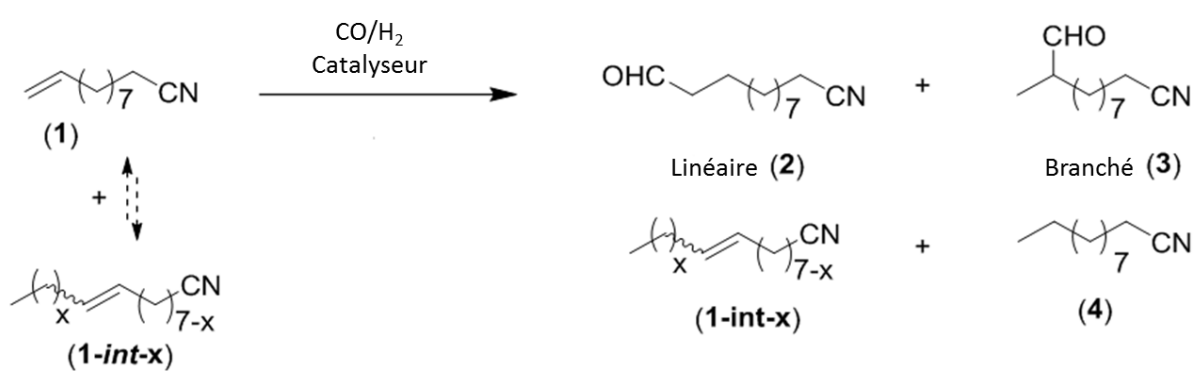


Figure 0-8 : Réaction d'hydroformylation du 10-undecynitrile

Le précurseur métallique est introduit à 0.05 mol% dans le mélange avec 20 équivalents de Biphephos (ligand en large excès pour garantir la bonne coordination et stabilisation de tout le rhodium). Dans ces conditions, le rapport du nombre de moles de substrat sur le nombre de moles de précurseur métallique est de 20 000 et le rapport du nombre de moles de substrat sur nombre de moles de ligand est de 1000. La réaction est typiquement menée sous une pression de 20 bar de gaz de synthèse (mélange CO:H₂ dans un ratio 1:1), à 120°C et à une concentration initiale en substrat de 1 M pendant 1.5 h. La réaction est réalisée dans le toluène.

Dans ces conditions optimisées, 68% d'aldéhyde (dont 99% d'aldéhyde linéaire et 1% d'aldéhyde branché qui est presque exclusivement le 10-méthyl-11-oxo-undecanenitrile) est obtenu dans le milieu final avec 25% d'undecynitrile interne, 1% d'undecynitrile terminal qui n'a pas réagi et 6% de produit d'hydrogénation ce qui fait une sélectivité de 74% en hydroformylation. L'undecynitrile interne ne se ré-isomériser pas en undecynitrile terminal (**Tableau 0-1**).

Tableau 0-1 : Caractéristiques du milieu à séparer après la réaction d'hydroformylation dans les conditions standards de la réaction avec le biphephos comme ligand et Rh(acac)(CO)₂ comme précurseur métallique

Substrat	Substrat 1	Sous-produit d'isomérisation 1- <i>int</i> -x	Aldéhyde linéaire plus branché 2+3	2/3	Sous-produit d'hydrogénation	Conversion en substrat 1	Sélectivité hydroformylation
	[%]	[%]	[%]		[%]	[%]	[%]
Undecenitrile	1	25	68	99/1	6	99	74

P=20 bar en gaz de synthèse (CO:H₂ dans un ratio 1:1)

T=120 °C

[Substrat]/[Précurseur métallique au Rh]=20 000

[Substrat]/[Ligand]=1 000

Solvant : toluène

Durée réaction : 1.5 h

L'efficacité du système catalytique pour l'hydroformylation de l'undecenitrile est très élevée, en particulier en termes de régiosélectivité (99% d'aldéhyde linéaire). Cependant, la quantité d'undecenitrile interne en fin de réaction est importante (environ 25%) et ce sous-produit de la réaction risque de s'accumuler dans le réacteur de synthèse limitant la possibilité d'ajouter des volumes de substrats frais à transformer. L'autre frein au développement industriel de ce procédé réside dans le prix élevé du système catalytique de l'ordre de 300 €.g⁻¹ pour le précurseur métallique et à peu près le même prix pour le biphephos qui est présent en quantité importante d'où un besoin de récupérer le système catalytique (biphephos et catalyseur actif) pour le recycler dans le réacteur de synthèse.

Jusqu'à présent la séparation des produits issus de la synthèse n'était envisagée que par distillation. Ainsi le procédé « classique » de référence considère plusieurs distillations après le réacteur (**Figure 0-9**). Une première distillation permet de séparer le solvant du reste du milieu réactionnel afin de réutiliser le solvant pour d'autres réactions. La seconde colonne à distiller vise à récupérer dans le distillat l'undecenitrile interne, le sous-produit d'hydrogénation et la majeure partie de l'aldéhyde synthétisé (environ 90%) et de récupérer dans le résidu le reste d'aldéhyde et le système catalytique qui serait plus ou moins fortement dégradé et donc plus ou moins recyclable. Il est donc important de prévoir une purge régulière et un ajout en catalyseur et ligand pour les autres réactions. Le reste du procédé consiste en deux autres colonnes à distiller : une première pour séparer l'undecenitrile interne et le sous-produit d'hydrogénation de l'aldéhyde et une seconde pour purifier l'aldéhyde des éventuelles impuretés « lourdes ».

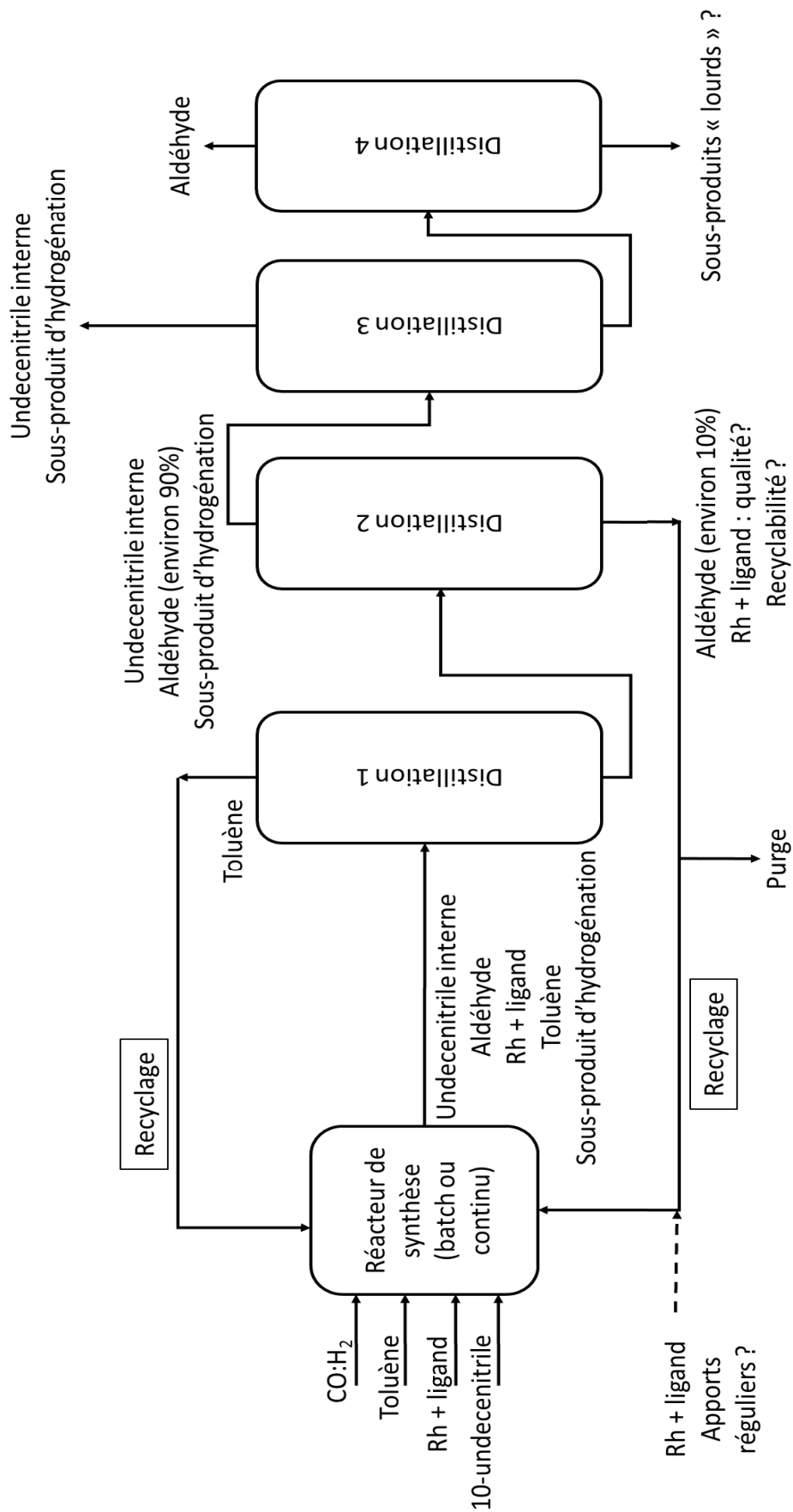


Figure 0-9 : Procédé « classique » de référence pour l'hydroformylation

III- Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation

Etant donné les critiques exposées au sujet du procédé « classique », il est logique de se tourner vers un procédé plus respectueux des molécules organiques : la nanofiltration organique, procédé de séparation à température ambiante et efficace à l'échelle moléculaire.

En termes de séparation, différentes possibilités d'intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation ont été proposées et discutées avec les partenaires tout au long du projet ANR MemChem (voir plus loin).

La première variante au procédé de référence consiste à remplacer la première colonne à distiller par une étape de nanofiltration en milieu organique (**Figure 0-10**). L'objectif de l'OSN est de retenir dans le rétentat le système catalytique (« Rh » + ligand) et un minimum d'undecenitrile interne qui sinon va s'accumuler inactif dans le réacteur de synthèse. Le perméat est ensuite traité par distillation pour séparer le toluène restant et le recycler vers le réacteur de synthèse. Il est à noter que l'opération unitaire de nanofiltration organique va aussi diminuer la quantité de toluène entrant dans la première colonne à distiller et diminuer le coût énergétique de la distillation. Le procédé est complété par les deux mêmes colonnes à distiller que précédemment.

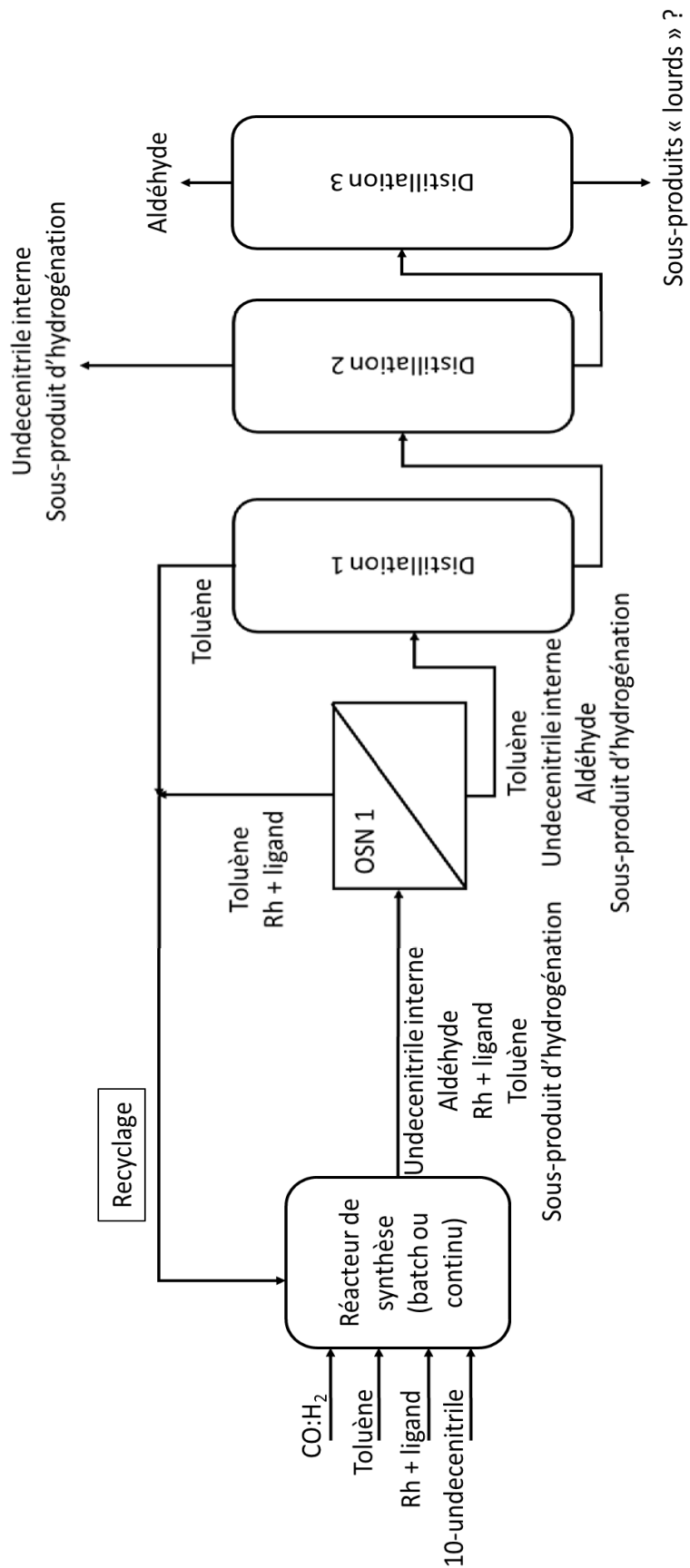


Figure 0-10 : Procédé d'hydroformylation intégrant une étape de séparation par nanofiltration organique

Une seconde option plus complexe a aussi été envisagée (**Figure 0-11**). Elle consiste à intégrer une première étape de nanofiltration, comme précédemment, pour récupérer dans le rétentat le système catalytique et le recycler vers le réacteur de synthèse. Mais cette fois, le perméat est ensuite traité par une deuxième étape de nanofiltration organique pour séparer l'undecenitrile interne et le sous-produit d'hydrogénation de l'aldéhyde, le perméat et le rétentat contenant du toluène. La faisabilité de l'une et/ou l'autre de ces alternatives (**Figure 0-10 et Figure 0-11**) est bien-sûr liée à la qualité des séparations en nanofiltration organique. Mais au démarrage de cette thèse nous ne disposions d'aucun résultat publié sur le sujet qui nous permettaient de discuter du réalisme de ces options. Ensuite deux colonnes à distiller permettent respectivement de récupérer le toluène présent dans le rétentat pour le recycler vers le réacteur et de purifier l'aldéhyde de ses impuretés « lourdes ». On peut noter qu'une troisième colonne à distiller (non montrée sur la **Figure 0-11**) pourrait être ajoutée pour retraiter le perméat de la seconde nanofiltration organique et recycler le toluène.

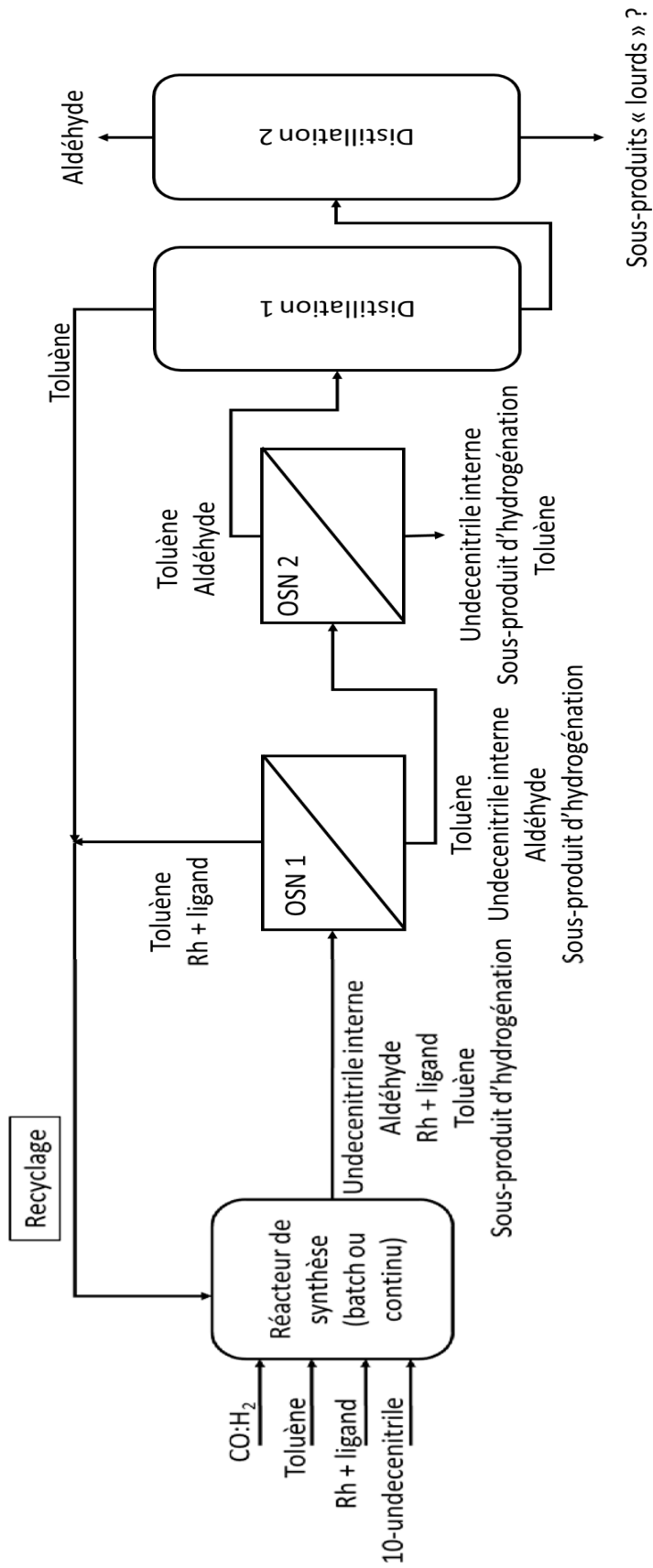


Figure 0-11 : Autre alternative pour le procédé d'hydroformylation intégrant 2 étapes de nanofiltration organique

IV- Contexte partenarial de la thèse : projet ANR MemChem

Cette thèse a été financée par le programme ANR MemChem n° 14-CE06-0022 et labélisée par les pôles de compétitivité IAR et Axelera. La coordinatrice est Murielle Rabiller-Baudry.

L'objectif du projet ANR MemChem est de développer un procédé durable d'hydroformylation du 10-undécenitrile (**Figure 0-12**). Le projet est articulé autour de 3 « Work Packages » (WP) principaux qui étudient l'optimisation du réacteur de synthèse, les performances de la nanofiltration organique avec des membranes commerciales et la mise au point de membranes prototypes plus performantes que les membranes commerciales. Bien que des interactions existent entre les différentes Work Packages, chaque partenaire est plus principalement en charge de l'un d'eux et tous participent activement au Work Package 4 qui intègre l'ensemble des résultats et en fait la synthèse pour proposer une voie d'intensification du procédé global d'hydroformylation plus durable.

Le projet regroupe plusieurs partenaires dont le rôle est expliqué ci-dessous :

- Partenaire 1 : Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, UMR-CNRS 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Rennes. Il se focalise sur la nanofiltration organique en réalisant des tests sur le milieu réactionnel final et sur l'optimisation du procédé de séparation (WP2 et WP4). Cette thèse (supervisée par Pr Murielle Rabiller-Baudry et Dr Thierry Renouard) s'inscrit dans ces Work Packages.
- Partenaire 2 : Equipe Organométallique : Matériaux et Catalyse, UMR-CNRS 6226, Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR), Rennes. Son objectif est d'optimiser la réaction d'hydroformylation (WP1) (choix du précurseur métallique et du ligand, influence des conditions opératoires, etc.). Un doctorant (Lucas Le Goanvic supervisé par Pr Jean-François Carpentier) travaille sur ce sujet.
- Partenaire 3 : Equipe Membrane Séparation Procédés du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP), UPR 3349 CNRS, ENSIC, Nancy et Partenaire 4 : Institut Jean Lamour (IJL), UMR 7198, Nancy. Ensemble, ils s'intéressent à la fabrication de membranes prototypes par modification de membranes commerciales par des bicouches de polyélectrolytes (WP3). Un doctorant (Mahbub Morshed sous la direction de Dr Denis Roizard et Dr Halima Alem-Marchand) est en charge de la modification des membranes.
- Partenaire 5 : La société Arkema (Dr Jean-Luc Dubois et Dr Jean-Luc Couturier) apporte son expertise scientifique sur les procédés industriels de chimie fine et synthétise le substrat de la réaction utilisé par les autres partenaires (WP4).

Comme dit plus haut, des interactions existent entre les différents Work Packages du projet. En effet, la synthèse de nouveaux ligands pour améliorer les performances de la réaction doit être

réalisée en intégrant les performances de filtration pour son recyclage. Les membranes prototypes synthétisées doivent permettre d'améliorer la sélectivité de la séparation et elles doivent être résistantes dans les milieux organiques dans lesquels la réaction est menée. La nanofiltration organique doit intégrer la gestion des sous-produits incontournables qui sont formés au cours de la réaction.

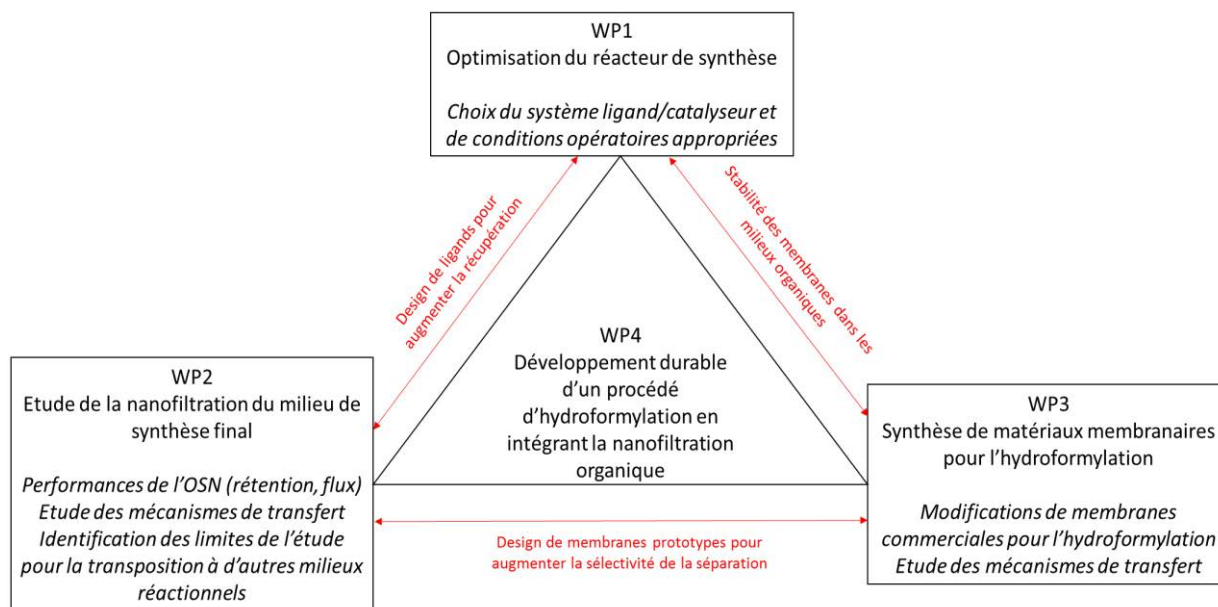


Figure 0-12 : Objectifs de chaque Work Package du projet MemChem et interactions entre les différents partenaires

V- Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le WP2 et le WP4 du projet ANR MemChem avec pour objectif la compréhension des possibilités de séparation par OSN des constituants du milieu final d'hydroformylation et l'analyse des options d'intégration de l'OSN (**Figure 0-10 et 0-11**) en fonction des performances atteintes ou atteignables par des membranes commerciales.

Ce mémoire se divise en 7 chapitres.

Le chapitre 1 est une étude bibliographique concernant la nanofiltration en milieu organique qui est d'abord présentée de manière générale (principe de la filtration, membranes commerciales disponibles en OSN) puis les stratégies de récupération des catalyseurs homogènes sont explicitées plus en détails. Enfin les procédés de filtration ainsi que les mécanismes de transfert connus en OSN sont présentés.

Le chapitre 2 est consacré à la description des matériels et méthodes. Il comprend la description des micro-pilotes de nanofiltration, les caractéristiques des membranes et des solutés, et le développement des techniques d'analyses.

Le chapitre 3 donne tous les résultats expérimentaux de nanofiltration concernant l'hydroformylation. Le choix de la membrane et des conditions opératoires permettant la séparation la plus efficace est explicité. L'influence de la concentration et de la composition du milieu sur les performances de séparation est aussi détaillée. Ces résultats expérimentaux seront ensuite utilisés dans les chapitres suivants pour les simulations.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude des mécanismes de transfert intervenant en nanofiltration organique dans le toluène avec une membrane commerciale à base de PDMS.

Dans le chapitre 5, des simulations systématiques de cascades de membranes, de complexité variable et basées sur les résultats expérimentaux du chapitre 3 qui ont montré que l'objectif de la séparation ne peut être atteint en une seule étape par OSN, sont décrites et un outil graphique d'aide à la décision pour le design des cascades de membranes est proposé. Ce chapitre est principalement composé de 2 articles soumis à des journaux internationaux à comité de lecture.

Le chapitre 6 présente une réflexion sur l'utilisation d'une autre méthode pour aborder le design des cascades de membranes qui s'inspire de la méthode de McCabe-Thiele couramment utilisée en distillation. Ce chapitre est principalement composé d'un article soumis à une revue internationale à comité de lecture.

Enfin, dans le chapitre 7, un bilan sur l'intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation des oléfines est discuté par rapport au procédé standard de distillation.

La **Figure 0-13** ci-dessous présente sous la forme d'un résumé graphique la démarche adoptée dans ce travail pour l'intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation des oléfines.

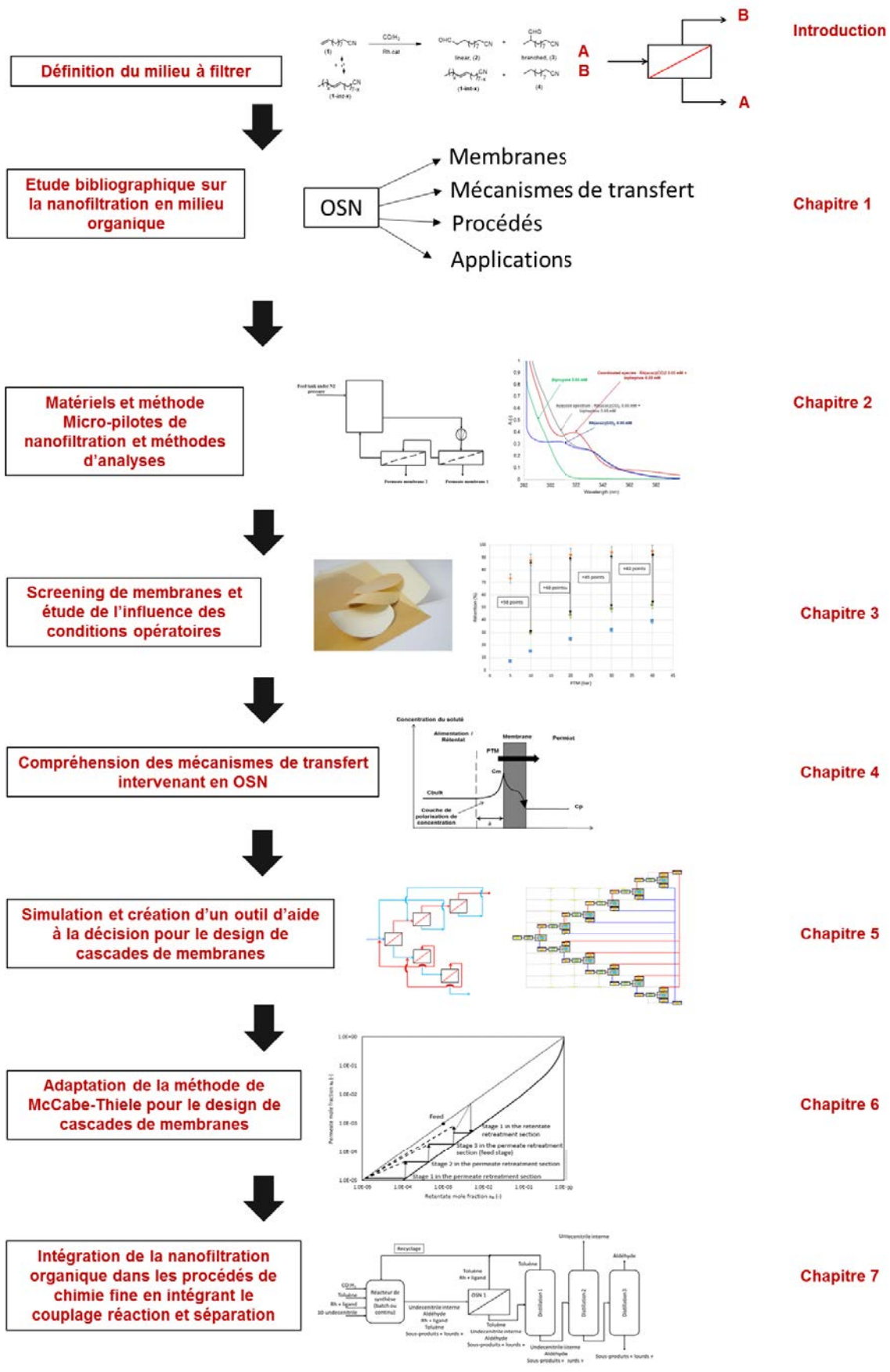


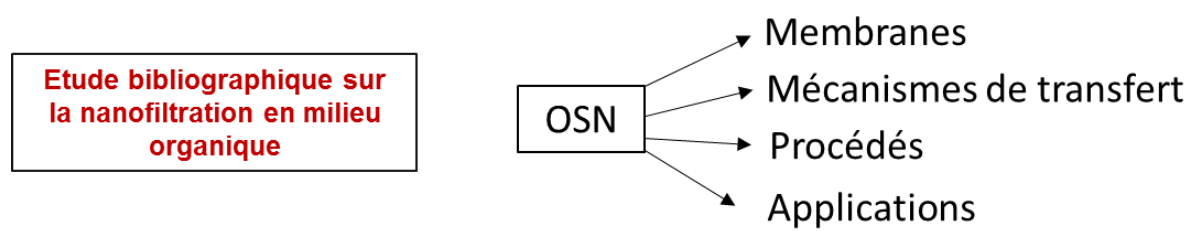
Figure 0-13 : Démarche pour le développement de procédés de séparation efficaces en nanofiltration organique

Références

- [1] Q. Wu, F. Zhou, X. Shu, L. Jian, B. Xu, X. Zheng, M. Yuan, H. Fu, R. Li, H. Chen, Synthesis and application of PNP pincer ligands in rhodium-catalyzed hydroformylation of cycloolefins, *RSC Adv.* 6 (2016) 107305–107309. doi:10.1039/C6RA24144A.
- [2] A.M. Trzeciak, J.J. Ziółkowski, 1,5-Hexadiene selective hydroformylation reaction catalyzed with $\text{Rh}(\text{acac})\{\text{P}(\text{O}Ph)_3\}_2/\text{P}(\text{O}Ph)_3$ and $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})(\text{PPh}_3) / \text{PPh}_3$ complexes, *J. Organomet. Chem.* 464 (1994) 107–111. doi:10.1016/0022-328X(94)87017-9.
- [3] Z. Zhang, Q. Wang, C. Chen, Z. Han, X.-Q. Dong, X. Zhang, Selective Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of Alkynes to α,β -Unsaturated Aldehydes with a Tetraphosphoramidite Ligand, *Org. Lett.* 18 (2016) 3290–3293. doi:10.1021/acs.orglett.6b01605.
- [4] S.H. Chikkali, J.I. van der Vlugt, J.N.H. Reek, Hybrid diphosphorus ligands in rhodium catalysed asymmetric hydroformylation, *Coord. Chem. Rev.* 262 (2014) 1–15. doi:10.1016/j.ccr.2013.10.024.
- [5] J.F. Young, J.A. Osborn, F.H. Jardine, G. Wilkinson, Hydride intermediates in homogeneous hydrogenation reactions of olefins and acetylenes using rhodium catalysts, *Chem. Commun. Lond.* (1965) 131–132. doi:10.1039/C19650000131.
- [6] D. Evans, J.A. Osborn, G. Wilkinson, Hydroformylation of alkenes by use of rhodium complex catalysts, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1968) 3133–3142. doi:10.1039/J19680003133.
- [7] V. Goldbach, P. Roesle, S. Mecking, Catalytic Isomerizing ω -Functionalization of Fatty Acids, *ACS Catal.* 5 (2015) 5951–5972. doi:10.1021/acscatal.5b01508.
- [8] L. Le Goanvic, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, Ruthenium-catalyzed hydroformylation of the functional unsaturated fatty nitrile 10-undecenitrile, *J. Mol. Catal. Chem.* 417 (2016) 116–121. doi:10.1016/j.molcata.2016.02.030.
- [9] J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, Rhodium-Catalyzed Tandem Isomerization/Hydroformylation of the Bio-Sourced 10-Undecenitrile: Selective and Productive Catalysts for Production of Polyamide-12 Precursor, *Adv. Synth. Catal.* 355 (2013) 3191–3204. doi:10.1002/adsc.201300492.
- [10] J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, Rhodium versus Iridium Catalysts in the Controlled Tandem Hydroformylation–Isomerization of Functionalized Unsaturated Fatty Substrates, *ChemCatChem.* 7 (2015) 513–520. doi:10.1002/cctc.201402783.
- [11] R. Franke, D. Selent, A. Börner, Applied Hydroformylation, *Chem. Rev.* 112 (2012) 5675–5732. doi:10.1021/cr3001803.

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Résumé graphique



I-	Généralités sur les procédés membranaires et les membranes.....	26
I.1.	Principe de la filtration.....	26
I.2.	Paramètres caractérisant la filtration.....	28
I.3.	Hydrodynamique de la filtration.....	30
I.4.	Modes de conduite des séparations membranaires.....	30
I.5.	Diafiltration.....	32
I.6.	Composition des membranes.....	32
I.7.	Seuil de coupure.....	34
I.8.	Membranes commerciales de nanofiltration organique.....	35
I.9.	Géométrie des modules de filtration.....	38
II-	Développement autour de la nanofiltration organique.....	39
II.1.	Applications de la nanofiltration organique aux réactions catalytiques homogènes....	40
II.1.1.	OSN.....	40
II.1.2.	Couplage réaction + OSN.....	50
II.2.	Applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation.....	51
II.2.1.	Vue d'ensemble des applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation.....	51
II.2.2.	Intégration de l'OSN dans le procédé d'hydroformylation.....	55
III-	Procédés de filtration.....	58
III.1.	Cascades de membranes : principes et attentes.....	58
III.2.	Cascades de membranes avec diafiltration.....	63
III.3.	Couplage OSN avec d'autres procédés de séparation.....	65
III.4.	Dimensionnement et simulation de procédés membranaires pour l'OSN.....	65
III.4.1.	Dimensionnement d'un étage de nanofiltration.....	65
III.4.2.	Consommation énergétique.....	67
IV-	Maitrise des flux et mécanismes de transfert en OSN.....	68
IV.1.	Mécanismes de transport en amont de la membrane.....	69
IV.2.	Mécanismes de transfert dans la membrane.....	72
IV.2.1.	Les modèles de thermodynamique irréversible (IT models).....	73
IV.2.2.	Modèle de solubilisation-diffusion (Solution-diffusion (SD) model).....	75
IV.2.3.	Modèle de solubilisation-diffusion basé sur l'équation de Maxwell-Stefan.....	77

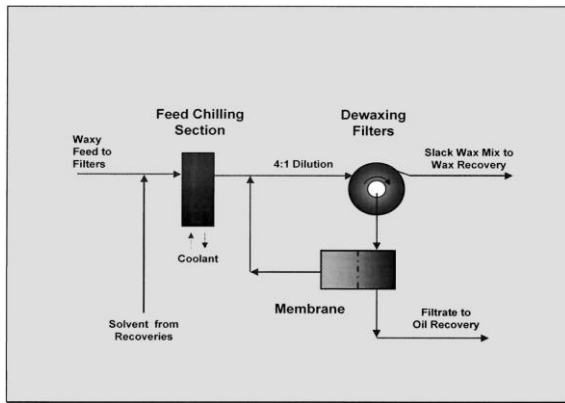
IV.2.4. Modèles de convection (Pore-Flow (PF) models)	78
IV.2.5. Modèle de solubilisation-diffusion avec imperfections (SD+IM).....	80
IV.2.6. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes polymères	81
IV.2.7. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes céramiques.....	84
IV.2.8. Conclusion sur les mécanismes de transfert dans la membrane en nanofiltration organique.....	85
IV.3. Couplage des phénomènes de transfert en amont et dans la membrane	86
IV.4. Etat de la prise en compte des mécanismes de transfert pour le dimensionnement des cascades	86
V- Conclusion.....	88
Références	90

Dans l'industrie chimique, les procédés conventionnels de séparation/purification représentent de 40% à 70% du coût opérationnel (hors coût des matières premières) et comptent pour 45% de la consommation énergétique totale nécessaire à l'élaboration des produits. De plus, ces opérations présentent certains inconvénients. Par exemple, l'extraction liquide-liquide, couramment utilisées dans l'industrie, est généralement suivie par une étape de précipitation qui peut mener à la désactivation de certains constituants durant le changement d'état (parmi lesquels les catalyseurs organométalliques). Elle peut également être suivies par des étapes de distillation qui sont gourmandes en énergie et mal adaptées aux molécules qui peuvent se dégrader à haute température. En outre, ces opérations produisent des quantités importantes d'effluents, parfois toxiques, qu'il est nécessaire de traiter en raison de leur impact négatif sur l'environnement. Ces opérations unitaires dans leur utilisation actuelle sont donc assez éloignées des principes de la chimie verte [1-2].

L'optimisation des étapes de séparations représente un challenge important pour développer des procédés respectueux de l'environnement et économiquement viables. Les procédés de séparations membranaires permettent de réaliser des séparations en phases liquides. Ils sont déjà couramment utilisés dans l'industrie en milieux aqueux mais émergent lentement pour des milieux organiques. Ils permettent de réaliser des séparations à l'échelle moléculaire, à température ambiante et sans changement d'état. Ils sont peu énergivores et ne nécessitent pas d'ajout supplémentaire de solvant (si la séparation est suffisamment efficace). Quand un ajout de solvant est nécessaire, comme pour des étapes de diafiltration (qui permettent d'augmenter l'extraction de composés faiblement retenus), le solvant ajouté peut a priori être récupéré par une étape supplémentaire de filtration et recyclé.

La nanofiltration organique (OSN pour Organic Solvent Nanofiltration aussi appelée Solvent Resistant NanoFiltration (SRNF)) s'est développée à partir du début des années 2000. Les deux appellations sont trouvées dans la littérature. Le terme OSN met en avant la particularité des solvants qui ici sont organiques par opposition à l'eau solvant historiquement utilisé en nanofiltration (NF). Le terme SRNF souligne plus particulièrement la difficulté de développer des matériaux membranaires qui résistent aux solvants qui sont alors implicitement décrits comme étant organiques uniquement. Dans ce document, le terme OSN sera utilisé. La nanofiltration organique est aujourd'hui mal maîtrisée car il existe encore peu de membranes commerciales et les mécanismes de transfert intervenant dans les milieux organiques sont méconnus. Son potentiel réel est encore à identifier d'où un nombre croissant de publications ces dernières années [3].

Des applications industrielles existent pourtant déjà pour le recyclage de solvants comme le procédé MAX-DEWAX développé par Exxon Mobil – Baumont (Texas, USA) [4]. Ce procédé pétrochimique, mis en route en 1998, permet de séparer le toluène du pétrole et du méthyl éthyle cétone (**Figure 1-1**). Des membranes en polyimide (Starmem, MET-Evonik, UK) sont utilisées sur une surface de 300 m² pour traiter 11 500 m³/jour de toluène. L'intégration de l'étape de nanofiltration organique dans le procédé a permis de diminuer la consommation énergétique de l'installation de 20% et d'augmenter la récupération du pétrole de 25%.



(a)



(b)

Figure 1-1: Procédé MAX-DEWAX [4] – a) Schéma de principe du procédé ; b) Procédé en fonctionnement

Dans l'industrie pharmaceutique, la nanofiltration en milieu organique est appliquée pour concentrer et purifier des molécules d'intérêts pharmaceutiques (APIs) [5] comme le fait la société GlaxoSmithKline [6] par exemple.

Ces applications constituent des premières garanties de la possibilité de transposer la nanofiltration organique à l'échelle industrielle. Cependant, l'utilisateur de l'OSN en chimie fine pour des séparations plus complexes n'avait, à notre connaissance, pas passer le cap de l'industrialisation au début de cette thèse.

L'étude bibliographique présentée dans ce chapitre se divise en plusieurs parties. Dans un premier temps, des généralités sur les procédés membranaires et les caractéristiques des membranes de nanofiltrations en milieu organique sont rappelés. Ensuite, les applications de l'OSN sont décrites en se focalisant en particulier sur les applications pour le recyclage de catalyseurs organométalliques homogènes. Les procédés de filtration (diafiltration, cascades de membranes) sont décrits dans une troisième partie. Enfin les mécanismes de transfert connus en OSN sont détaillés.

I- Généralités sur les procédés membranaires et les membranes

I.1. Principe de la filtration

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés depuis une soixantaine d'années en milieux aqueux. A l'échelle industrielle, on les utilise principalement pour le traitement de l'eau (potabilisation), le traitement des effluents urbains et industriels et dans l'industrie agro-alimentaire [7]. Ces techniques présentent l'avantage d'être très sélectives et de consommer peu d'énergie.

Le principe de ces procédés consiste à appliquer une surpression dans le compartiment en amont de la membrane par rapport au compartiment en aval de la membrane. Cette différence de pression est appelée pression transmembranaire (PTM) et c'est la force motrice du transfert des

molécules à travers la membrane. On parle parfois de procédé baromembranaire en référence à cette différence de pression. La séparation se fait grâce à un transfert sélectif des molécules à travers la membrane. L'alimentation est donc divisée en deux fractions : le rétentat qui correspond aux molécules retenues par la membrane et le perméat qui contient les molécules qui ont transférées au travers de la membrane (**Figure 1-2**). Le solvant est présent dans les deux fractions et il faut souligner que contrairement à la filtration conventionnelle, on ne pousse pas la séparation jusqu'à aller à sec du côté du rétentat.

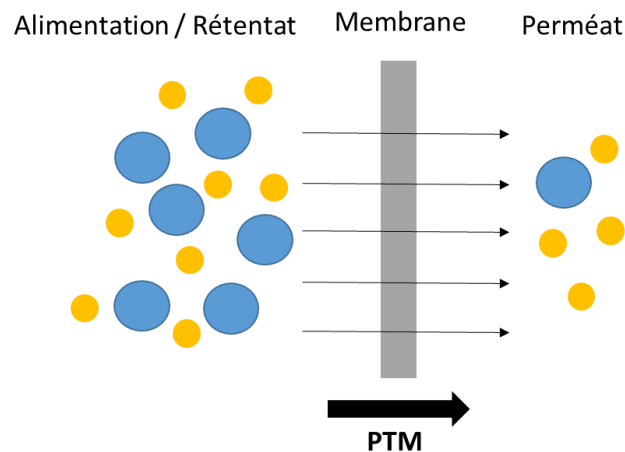


Figure 1-2: Principe de la séparation membranaire

Il existe différents procédés de séparation membranaire en phase aqueuse dont la force motrice est un gradient de pression. On distingue ainsi, par ordre décroissant de la taille des composés théoriquement retenus, la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (**Figure 1-3**). Outre l'utilisation d'un solvant non aqueux, la nanofiltration organique se situe quelque part entre la NF et l'OI. Les PTM appliquées se situent entre 5 et 40 bar en général.

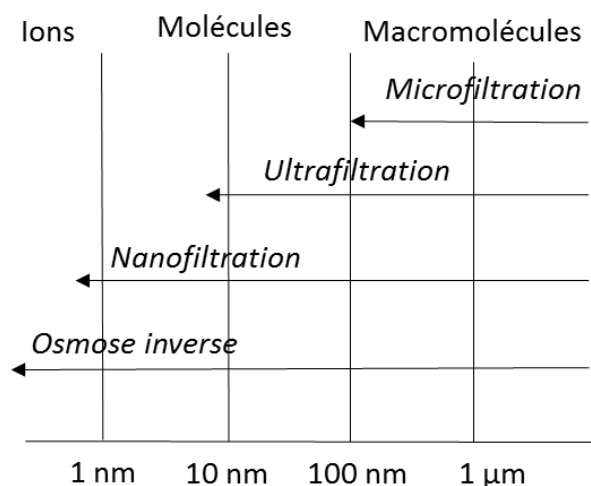


Figure 1-3: Différents procédés membranaires en milieux aqueux en fonction de la taille des composés retenus

1.2. Paramètres caractérisant la filtration

Les performances des procédés membranaires sont caractérisées par des paramètres spécifiques à la filtration.

- Flux de perméat :

Le flux de perméat (J) correspond au volume de solution (V_p) qui traverse la membrane par unité de temps (t) et de surface de membrane (A_{mb}). Il s'exprime en $L.m^{-2}.h^{-1}$ (équation 1-1) et il indique la productivité du procédé.

$$J = \frac{V_p}{A_{mb} \times t} \quad (1-1)$$

- Perméabilité / perméance de la membrane :

Le terme « perméabilité » est utilisé couramment dans la littérature de façon abusive. En effet, rigoureusement il faut distinguer la perméabilité et la perméance. La perméance ne prend pas en compte l'épaisseur de la membrane et s'exprime en $L.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$. La perméance de la membrane est le flux de perméat par unité de pression. La perméabilité, quant à elle, prend en considération le flux normé par rapport à l'épaisseur de la membrane. La perméabilité et la perméance sont reliées par la formule suivante (équation 1-2) :

$$\text{Perméance} = \text{Perméabilité} \times \text{Epaisseur membrane} \quad (1-2)$$

Dans la littérature, les perméances des membranes commerciales sont comparées car les épaisseurs exactes des membranes sont rarement données par les fournisseurs et sont susceptibles de varier avec les solvants (gonflement). D'un point de vue industriel, la perméance est le paramètre à privilégier car elle traduit la productivité de la membrane.

La perméance (L_p) de la membrane est un paramètre qui caractérise la membrane à une température donnée et dans un solvant donné. On la calcule d'après le flux de perméat et la pression transmembranaire avec la loi de Darcy (équation 1-3).

$$J = L_p \times \text{PTM} \quad (1-3)$$

En milieu organique, la loi de Darcy est applicable dans une certaine gamme de pressions. En effet, à pression élevée, il peut y avoir une limitation du gonflement dans le cas de membranes polymères si la pression appliquée est trop élevée (**Figure 1-4**). C'est une différence importante avec les milieux aqueux dans lesquels les membranes polymères gonflent peu.

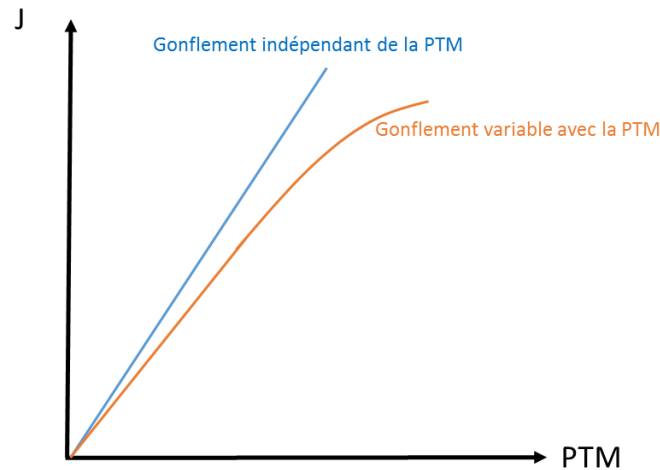


Figure 1-4: Flux d'un solvant pur en nanofiltration organique dans le cas d'une membrane à gonflement constant ou variable avec la PTM

La perméance dépend du gonflement de la membrane et de la viscosité du perméat qui la remplit η . Elle dépend donc de la température. Ces 2 paramètres sont reliés avec la résistance hydraulique de la membrane R_m qui se calcule avec la formule suivante (équation 1-4). Il est important de comprendre que R_m varie avec le gonflement de la membrane et donc avec le solvant utilisé pour une membrane donnée. R_m n'est donc pas un paramètre intrinsèque d'une membrane en OSN.

$$L_p = \frac{1}{\eta \times R_m} \quad (1-4)$$

- Rétention d'un soluté :

La rétention (Rét) ou rétention observée ($Rét_{obs}$) représente le pourcentage de molécules retenues par la membrane. C'est une donnée instantanée. On la calcule avec l'équation 1-5.

$$Rét(t) = \left(1 - \frac{C_P(t)}{C_R(t)}\right) \times 100 \quad (1-5)$$

Avec $C_P(t)$ concentration du soluté dans le perméat à l'instant t

$C_R(t)$ concentration du soluté dans le rétentat à l'instant t

Une rétention de 100% est obtenue si le soluté est totalement retenu par la membrane et la rétention est de 0% si le soluté est totalement transféré à travers la membrane (ce qui est aussi le cas du solvant).

- Transmission d'un soluté :

La transmission observée (Tr) correspond au pourcentage de soluté qui traverse la membrane (équation 1-6).

$$\text{Tr}(t) = \frac{C_P(t)}{C_R(t)} \times 100 = 1 - \text{Rét}(t) \quad (1-6)$$

I.3. Hydrodynamique de la filtration

On distingue 2 types de filtration : la filtration frontale et la filtration tangentielle (**Figure 1-5**). En filtration frontale, le débit d'alimentation est perpendiculaire à la membrane. Ce mode de filtration présente le désavantage de favoriser un colmatage important de la membrane ce qui diminue le flux de perméat.

En filtration tangentielle, le débit de circulation de l'alimentation est parallèle à la membrane (avec toujours le flux de perméat perpendiculaire à la membrane). La filtration tangentielle permet de limiter les problèmes de colmatage. A l'échelle industrielle, l'OI et la NF aqueuse sont conduites en filtration tangentielle alors que les deux modes sont utilisés en UF et MF selon les fluides filtrés.

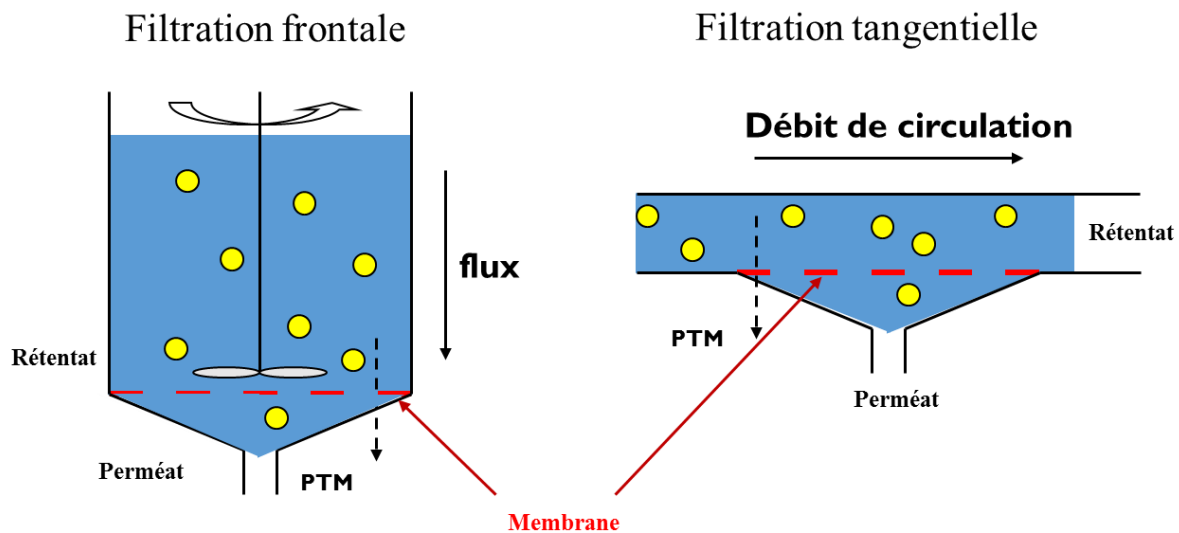


Figure 1-5: Différents modes de filtration par membrane

I.4. Modes de conduite des séparations membranaires

Sur les schémas de procédés, on représente une membrane par un trait oblique dans un rectangle comme sur la **figure 1-6** ci-dessous.

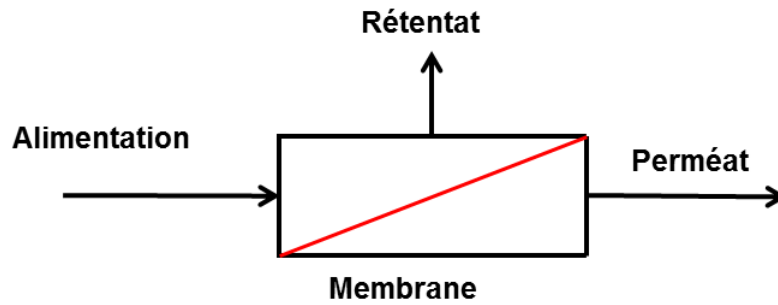


Figure 1-6: Représentation schématique d'une membrane

On distingue différents modes de conduite des procédés membranaires (Figure 1-7). Nous en distinguons plus particulièrement deux qui seront utilisés au cours de cette étude : (i) la concentration d'un batch par extraction continue de perméat (Figure 1-7-a) et (ii) la filtration en continu c'est-à-dire que qu'on a un débit continu d'alimentation, de perméat et de rétentat (Figure 1-7-b).

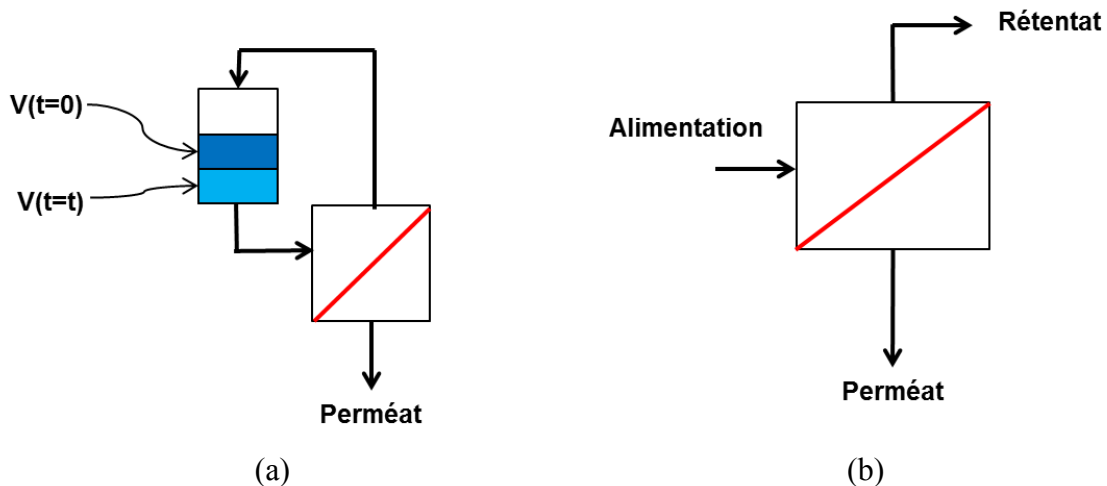


Figure 1-7: Deux modes de conduite des procédés membranaires – a) Concentration d'un batch par extraction continue du perméat – b) Alimentation, extraction rétentat et perméat en continu

- Lorsque la filtration est une concentration par extraction continue du perméat, le volume de l'alimentation diminue progressivement. On définit alors le facteur de réduction volumique (FRV) qui correspond au volume initial de l'alimentation divisé par le volume final de l'alimentation (équation 1-7).

$$FRV = \frac{\text{Volume initial de l'alimentation}}{\text{Volume final de l'alimentation}} = \frac{V(t = 0)}{V(t = t_{\text{final}})} \quad (1-7)$$

Avec V le volume de l'alimentation à l'instant initial ($t = 0$) ou en fin de filtration ($t = t_{\text{final}}$)

- Lorsque la filtration se fait en continu (Figure 1-7-b), le facteur de réduction volumique correspond au débit d'alimentation Q_F (F pour Feed) divisé par le débit d'extraction de rétentat Q_R (équation 1-8).

$$FRV = \frac{Q_F}{Q_R} \quad (1-8)$$

Quel que soit le mode de conduite du procédé, plus le FRV est élevé plus le volume extrait dans le perméat est grand.

I.5. Diafiltration

La diafiltration consiste à ajouter du solvant en cours de filtration afin d'améliorer l'extraction de composés faiblement retenus (**Figure 1-8**). Cette opération est très utilisée pour purifier un soluté totalement retenu en extrayant les autres solutés qui ne sont que partiellement retenus. Elle est fortement consommatrice de solvant et est plus efficace en continu qu'en discontinu.

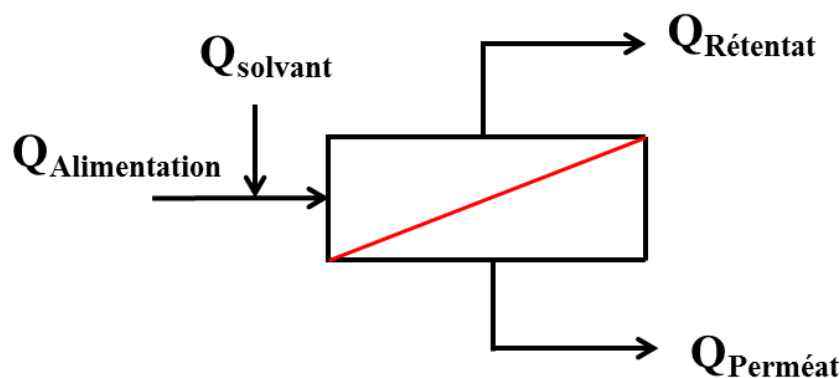


Figure 1-8: Schéma de principe d'une diafiltration continue

I.6. Composition des membranes

L'un des enjeux principaux de la nanofiltration organique concerne le développement de membranes résistantes dans les milieux organiques, ne présentant pas de gonflement trop important et adaptables pour différentes applications. Un panel de membranes existe déjà pour des applications OSN. Ces membranes diffèrent par leur composition ou leur capacité « théorique » à retenir des molécules de tailles variables.

Il existe 2 types de matériaux pour les membranes de filtration qui peuvent être en céramique ou en polymères. Les membranes peuvent être poreuses (pores créés lors de la fabrication de la membrane) ou denses (absence de pore).

Les membranes céramiques sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées des couches d'oxydes minéraux (ZrO_2 , TiO_2 ...). Ces couches de faibles épaisseurs assurent la sélectivité de la membrane alors que le support assure la résistance mécanique. Les membranes céramiques présentent une bonne résistance chimique mais une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé). Elles sont généralement poreuses et pour abaisser la taille des pores tout en compatibilisant la surface avec des solvants organiques on réalise des modifications par greffage de composés carbonés.

La plupart des membranes utilisées en nanofiltration organique sont des membranes polymères. Après une première génération de membranes « toutes en peau » (« integrally skinned »), ce sont de plus en plus souvent des matériaux composites possédant une structure asymétrique en trois parties :

- Une couche (peau) active dense de faible épaisseur qui détermine les propriétés de la membrane (flux, rétention) et assure la sélectivité des séparations.
- Une ou plusieurs sous-couches mésoporeuses intermédiaires qui peuvent être constituées du même matériau que la peau active. Elles font le lien entre la peau active et la troisième couche.
- Un support macroporeux assurant la résistance mécanique de la membrane. Sans cette couche, la membrane se dégraderait sous l'effet de la pression.

C'est donc plus particulièrement à la couche active à laquelle on s'intéresse pour décrire les membranes. Deux matériaux polymères sont majoritairement utilisés pour les membranes de nanofiltration organique : les polyimides (PI) ou le polydiméthylsiloxane (PDMS), deux matériaux utilisés pour fabriquer également les membranes pour la séparation de gaz.

Le PDMS est constitué de fonctions siloxanes (**Figure 1-9**) qui lui confèrent une bonne stabilité thermique et une bonne flexibilité. C'est un matériau hydrophobe qui est stable dans la plupart des solvants organiques mais il présente l'inconvénient de gonfler fortement dans les solvants organiques apolaires ou polarisables comme le toluène.

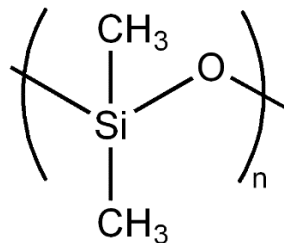


Figure 1-9: Formule chimique du polydiméthylsiloxane (PDMS)

Les polyimides sont constitués de fonctions imides cycliques qui leur confèrent une bonne stabilité chimique et thermique. Les polyimides les plus utilisés sont le Lenzing P84 (**Figure 1-10-a**) et le Matrimid 5218 (**Figure 1-10-b**) qui sont stables dans la majorité des solvants organiques et en particulier dans le toluène.

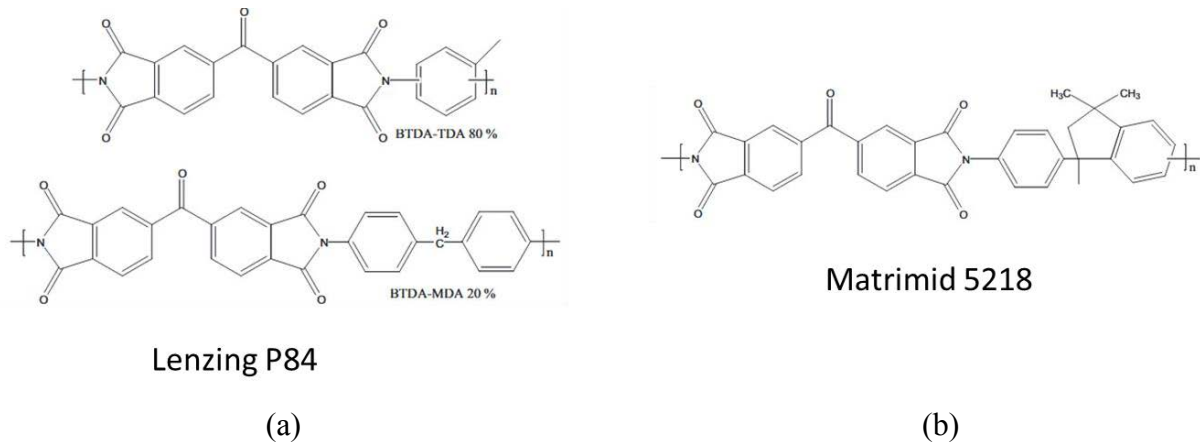


Figure 1-10: Différents types de polyimide utilisés pour la fabrication de membranes de nanofiltration organique – a) Lenzing P84 – b) Matrimid 5218

Selon les générations, les membranes sont plus ou moins réticulées. Les problèmes récurrents que l'on rencontre avec les membranes de nanofiltration organique sont la déformation, le gonflement de la membrane et la dissolution. Tarleton et al. [8] ont observé un gonflement de 170% de membranes en PDMS dans certains alcanes. Il a été démontré que le gonflement suit des mécanismes complexes et peut être influencé par la pression, ce qui explique qu'une compaction de la membrane à pression élevée peut apparaître. Par ailleurs, même s'il n'y a pas de dommage apparent sur la membrane, ses propriétés peuvent parfois changer : existence et taille des volumes interstitiels, caractère hydrophile/hydrophobe. Néanmoins ces modifications de membranes en polymère ne sont pas systématiques [9].

On peut aussi constater des différences de performances de filtration entre différents échantillons d'une même membrane dues à une hétérogénéité du matériau. Le **Tableau 1-1** indique différentes perméances d'une membrane Starmem 122 (MET-Evonik, UK, en polyimide) dans le toluène à température ambiante. On constate que la perméance varie d'un rapport 3 entre la valeur minimale et maximale.

Tableau 1-1: Perméance d'une membrane Starmem 122 dans du toluène à température ambiante

Référence	Perméance L_p ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$)
[10]	0.92
[11]	2.80
[12]	1.00
[13]	1.85 (première semaine d'utilisation) 1.25deuxième semaine d'utilisation)

1.7. Seuil de coupure

Mise à part les matériaux qui la constitue, le seuil de coupure (Molecular Weight Cut Off (MWCO)) permet, en première approche, d'appréhender les performances d'une membrane. Il est défini comme la masse molaire du plus petit soluté retenu à 90% par la membrane et il s'exprime donc en $g \cdot mol^{-1}$ ou en Dalton (Da). Cette notion permet d'avoir une estimation grossière des performances d'une membrane et doit être considérée avec prudence. Les

caractéristiques qu'il reflète dépendent étroitement des interactions entre le soluté, le solvant et la membrane et des conditions opératoires (pression transmembranaire, concentration en soluté...) même en l'absence de colmatage. Une même membrane polymère aura ainsi des seuils de coupure différents dans des solvants différents (**Figure 1-11**). Mais il faut souligner aussi que dans un solvant donné, le MWCO déterminé pour une membrane dépendra des solutés utilisés pour sa détermination.

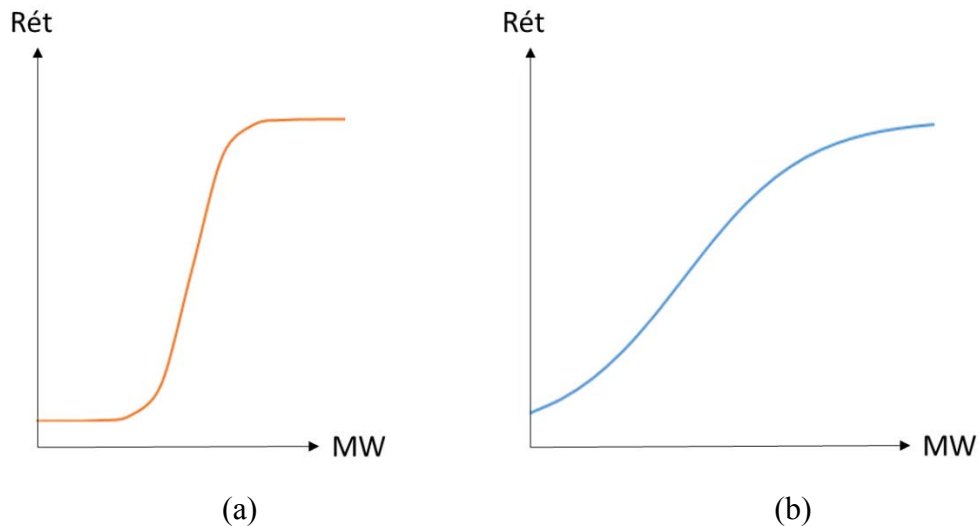


Figure 1-11: Evolution de la rétention en fonction de la masse molaire (MW) du soluté – a) solvant qui induit un faible gonflement de la membrane - b) solvant qui induit un gonflement important de la membrane

1.8. Membranes commerciales de nanofiltration organique

Différentes sociétés commercialisent des membranes de nanofiltration organique. SolSep (The Netherlands) commercialise des membranes en PDMS alors que MET-Evonik (UK) est le principal fournisseur de membranes en polyimide. Les **Tableaux 1-2** et **1-3** récapitulent les membranes commerciales de nanofiltration organique et les fournisseurs, respectivement. Les matériaux, seuils de coupures et les solvants dans lesquels les membranes sont stables sont indiqués. Pour la stabilité dans les solvants, seules les informations données par les fabricants et certaines données de la littérature sont recensées, ce qui n'implique pas forcément que les membranes ne soient pas stables dans les autres solvants.

Tableau 1-2 : Membranes commerciales de nanofiltration organique

Référence de la membrane	Fournisseur	MWCO (g.mol ⁻¹) Données fabricant (solvant) ou Données publication si référence (solvant)	Matériau	Stabilité dans les solvants							
				Alcools	Alcanes	Aromatiques	Acétonitrile	Solvants chlorés	Ethers	Esters	Cétones
MPF-44	Koch	250 (méthanol) (retiré du marché)	PDMS	x	x	x	x		x	x	x
MPF-50		700 (méthanol) (retiré du marché)	PDMS	x	x	x	x		x	x	x
MPF-60		400 (méthanol) (retiré du marché)	PDMS	x	x	x	x		x	x	x
NF010206	Solsep	1000 (acétone)	PDMS	x	x	x		x		x	x
NF010306		1000 (acétone)	PDMS	x	x	x		x		x	x
UF010705		20 000 (-)	PDMS	x		x		x		x	x
NF030306		500 (acétone, éthanol)	PDMS	x	x	x		x		x	x
NF030306F		500 (acétone, éthanol)	PDMS	x	x	x		x		x	x
NF030705		500 (alcools)	PDMS	x							
NF080105		500 (éthanol)	PDMS	x					x		
NF070706		250 (heptane)	PDMS	x	x	x		x		x	x
Inopor nano	Inopor	600 (-)	SiO ₂ (taille moyenne des pores = 1 nm)								
Inopor nano		750 (-)	TiO ₂ (taille moyenne des pores = 1 nm)								
Inopor nano		450 (-)	TiO ₂ (taille moyenne des pores = 0.9 nm)								
GMT-oNF-1	Borsig Membrane Technology GmbH	-	PDMS	x	x	x			x	x	x
GMT-oNF-2		327 (isopropanol) [14]	PDMS	x	x	x			x	x	x
GMT-NC-1		-	PDMS	x	x	x			x	x	x

PERVAP 4060	Sulzer	-	PDMS			x		x	x	x	x		
Starmem 120	MET-Evonik	200 (toluène)	PI	x	x	x	x		x	x			
Starmem 122		220 (toluène)	PI	x	x	x	x		x	x			
Starmem 228		280 (toluène)	PI	x	x	x	x		x	x			
Starmem 240		400 (toluène)	PI	x	x	x	x		x	x			
Duramem 150		150 (acétone)	PI	x			x				x		
Duramem 200		200 (acétone)	PI	x			x				x		
Duramem 300		300 (acétone)	PI	x			x				x		
Duramem 500		500 (acétone)	PI	x			x				x		
Duramem 900		900 (acétone)	PI	x			x				x		
Puramem 280		280 (toluène)	PI		x	x					x	x	
Puramem S600		600 (toluène)	PI		x	x					x	x	
NanoPro S-3012		AMS Technologies	180 (-)	Composite	x	x	x	x	x			x	x
NanoPro S-3014	400 (-)		Composite	x	x	x	x	x			x	x	
NanoPro SX-3014	-		Composite (silicone)	x	x	x				x	x	x	
NanoPro SX-3016	-		Composite (silicone)	x	x	x				x	x	x	
UltraPro S-1801	10 000 (-)		Composite	x	x	x	x	x				x	x
UltraPro S-U301	2 500 (-)		Composite	x	x	x	x	x				x	x
POL-oNf-M1_1	PolyAn	400 – 450 [15]	PDMS	x	x	x				x	x	x	
FunMem [16]	VITO	-	Céramique modifiée à base de TiO ₂	x									
PEEK-PI 300 [17]	Novamem	-	-									x	

Tableau 1-3 : Fournisseurs de membranes commerciales de nanofiltration organique

Koch	Koch Membrane Systems, USA
SolSep	SolSep BV, Apeldoorn, The Netherlands
Inopor	Inopor, Germany
Borsig Membrane Technology GmbH	Borsig Membrane Technology GmbH, Germany
Sulzer	Sulzer Chemtech, Switzerland
MET-Evonik	Membrane Extraction Technology, UK
AMS technologies	AMS Technologies, Israel
PolyAn	PolyAn Molecular Surface Engineering, Germany
VITO	VITO NV, Belgium
Novamem	Novamem LLC, Switzerland

fonctionnement, le nettoyage, la maintenance et le remplacement des membranes. Le coût de l'installation dépend fortement de la surface filtrante à mettre en œuvre. Les modules à grande surface filtrante permettent de simplifier considérablement une installation. Pour le coût d'investissement, il faut aussi tenir compte de l'équipement annexe comme les cuves, les pompes, les vannes, la tuyauterie, la régulation et l'instrumentation.

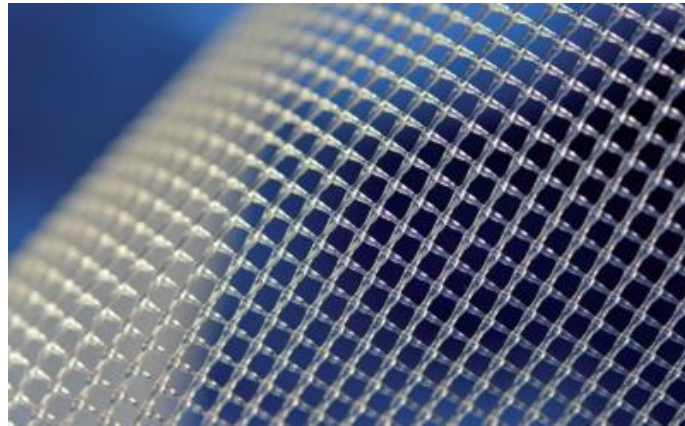


Figure 1-13: Photo d'un espaceur rétentat

II- Développement autour de la nanofiltration organique

Pour développer un procédé membranaire au niveau industriel, on peut définir plusieurs étapes clés [22] :

- Définir la séparation d'intérêt et les performances de séparation voulues
- Identifier une membrane capable de répondre aux objectifs (proof-of-concept)
- Démontrer la faisabilité de la séparation à l'échelle du laboratoire
- Tester la membrane sur un module pilote
- Montrer la stabilité de l'opération sur le long-terme
- Développer le procédé complet et construire l'installation

Les principales difficultés interviennent au niveau de la démonstration de la faisabilité de la séparation. Mais le choix, encore restreint, de membranes qui plus est performantes, rend difficile l'obtention de séparations efficaces en particulier pour le fractionnement de mélanges de molécules en solutés individuels. Une étude complète doit ainsi être conduite pour chaque nouvelle séparation à étudier.

Depuis le début des années 2000 et le développement de membranes commerciales résistantes aux solvants organiques, des applications en nanofiltration organique sont apparues. Si les procédés industriels sont encore peu répandus, les études à l'échelle du laboratoire se sont multipliées que ce soit pour des applications dans le secteur pétrochimique, pharmaceutique, en biotechnologies ou encore en chimie fine pour le recyclage de catalyseurs homogènes. L'essentiel des connaissances accessibles actuellement relève donc de travaux réalisés à

l'échelle du laboratoire publiés ces dernières années [5]. On peut distinguer 3 applications principales :

- Les procédés de concentration (enrichissement du rétentat en soluté et/ou récupération de solvant dans le perméat). La nanofiltration organique est une bonne alternative à la distillation car elle permet de travailler dans des conditions douces de température. Par exemple, une application classique des procédés membranaires dans le milieu pharmaceutique concerne la récupération et la concentration d'antibiotiques contenus dans des milieux organiques ou hydro-organiques. Shi et al. [23] ont développé une membrane prototype en polyimide pour la concentration de l'antibiotique spiramycine que l'on obtient par extraction avec du butyl acétate. La membrane a montré une stabilité sur le long terme et des performances de séparation excellentes avec 99% de rétention de l'antibiotique.
- L'échange de solvant dont l'objectif est d'appauvrir une solution en solvant A pour l'enrichir en solvant B. Comme l'OSN permet de travailler à température ambiante, on peut passer d'un solvant ayant une température d'ébullition élevée à un solvant ayant une température d'ébullition faible ce qui est rarement possible en distillation car le soluté est souvent également entraîné lors de la distillation. Par exemple, Sheth et al. [24] ont utilisé du méthanol pour réduire la teneur en éthyle acétate dans une solution contenant de l'érythromycine avec des membranes MPF-50 et MPF-60 (Koch, USA). Lin et Livingston [25] ont aussi étudié l'échange de solvant (passage du méthanol au toluène) en proposant une cascade de membranes à contre-courant fonctionnant en continu. Ils ont comparé les résultats de ces expériences à des simulations. Ses résultats expérimentaux ont donné des rendements d'échange de solvant de 47.8%, 59.2% et 75.3% pour respectivement 1, 2 ou 3 étages d'opérations membranaires et les simulations donnent des valeurs très proches à 50.0%, 66.6% et 75.0%.
- La purification et le fractionnement de solutés avec applications pour des produits pharmaceutiques. Par exemple, Székely et al. [26] se sont intéressés à la purification d'un produit pharmaceutique (le Mometasone furoate) en comparant la cristallisation, la chromatographie flash et la nanofiltration organique. Ils ont conclu que la nanofiltration organique est le procédé avec lequel la perte de produit d'intérêt est minimale.

De nombreux efforts sont réalisés autour de l'OSN des milieux issus de réactions catalytiques que nous détaillons davantage ici.

II.1. Applications de la nanofiltration organique aux réactions catalytiques homogènes

II.1.1. OSN

L'intérêt de l'utilisation de la nanofiltration organique pour des milieux avec des catalyseurs homogènes (donc solubles) a progressé ces dernières années comme l'illustre la **Figure 1-14** et on recense aujourd'hui plus de 70 publications à ce sujet. Le **Tableau 1-4** récapitule toutes les

publications sur la nanofiltration organique de milieux avec un catalyseur homogène que nous avons trouvé.

Tableau 1-4 : publications concernant le recyclage de systèmes catalytiques homogènes par OSN

Année	Référence	Membrane(s) utilisée(s)	Réaction(s)	Solvant(s) utilisé(s)	Catalyseur(s)
2017	Keraani et al. [27]	Starmem 228 - Starmem 122	métathèse	CH ₂ Cl ₂	Catalyseurs de Grubbs-Hoveyda II commercial et catalyseurs prototypes modifiées à partir du catalyseur commercial
2017	Peddie et al. [28]	Starmem 240	hydroformylation et hydrogénation	Bulk	hydroformylation: HRh(CO)(PPh ₃) ₃ ; hydrogenation: Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃
2017	Dreimann et al. [29]	POL-oNF-M1_1	hydroformylation	DMF	Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique) - biphephos (ligand)
2016	Ormerod et al. [30]	membranes en céramique Inopor: 0.9 nm TiO ₂ et 1.0 nm TiO ₂ - membranes modifiées avec chaîne alkyl C5 ou C8	couplage de Suzuki	éthanol - isopropanol	2 catalyseurs commerciaux à base de Pd et 2 autres catalyseurs prototype à base de Pd
2016	Peeva et al. [31]	Duramem 150 (test d'autres membranes prototypes mais utilisation Duramem 150 principalement)	réaction de Heck puis réduction	réaction de Heck: DMF - réduction: Ethanol	Pd(Oac) ₂
2016	Dreimann et al. [32]	GMT-oNF-2	hydroformylation	toluène	Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique) - biphephos - xantphos - triphenylphosphine (ligand)
2016	Dreimann et al. [33]	GMT-oNF-2	hydroformylation	toluène	Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique) - biphephos - xantphos - triphenylphosphine (ligand)
2016	Guerra et al. [34]	Solsep NF080105	3 réactions photochimiques modèles: phosphine free Appel reaction, reductive opening of chalcone epoxide, azide reduction	mélange Acétone / DMF	G2-PANAM(Ru) ₁₆ (PF ₆) ₃₂

2015	GroBeheil mann et al. [35]	Duramem 200 - Duramem 300	réaction d'une quinine avec un acide chlorydrique	éthanol	3 catalyseurs à base de quinine
2016	Dreimann et al. [36]	GMT-oNF-2	hydroformylation	toluène	Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique) - biphephos, xantphos, triphenylphosphine (ligand)
2015	Xie et al. [37]	Puramem (sans doute 280)	hydroformylation	toluène	Rh-P-PDMS (catalyseur au rhodium avec ligand élargi avec PDMS)
2014	O'Neal et al. [38]	Membrane prototype en PEEK (poly(ether ether) ketone)	hydrogénation assymétrique de cétone	Toluène - ter-butanol	ruthenium diphosphine/diamine
2015	GroBeheil mann et al. [39]	Duramem 150 - Duramem 200 - Duramem 300 - Duramem 500	synthèse de carbonate cyclique	éthanol - acétone - butylène carbonate	différents catalyseurs à base de phosphore
2014	Schmidt et al. [40]	Puramem 280 - GMT-oNF-2	hydroformylation	mélange toluène/n- hexanal	ligand de type Rh-PPh ₃
2014	O'Neal et al. [41]	Puramem 280	métathèse	toluène	catalyseur Grubbs- Hoveyda II
2014	Güven et al. [42]	membrane en céramique Inopor TiO ₂ (pore 0.9 nm)	hydroformylation	toluène	Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique) - tris(2,4-di-tert- butylphenyl)phosphite (ligand)
2013	Peeva et al. [43]	Membrane prototype en PEEK (poly(ether ether) ketone)	couplage de Heck	Diméthyl fomamide (DMF) avec triéthylamin e	Pd(Oac) ₂ + bis(diphenylphosfino) propane
2013	Xie et al. [44]	Puramem 280	hydroformylation	toluène	PPh ₃ (ligand) - Rh(acac)(CO) ₂ (précurseur métallique)
2013	Peeva et al. [45]	Duramem 300 - membranes prototypes : APTS cross-liked PI, cross-linked PBI, PEEK	couplage de Heck	DMF	Pd(OAc) ₂
2013	Siew et al. [46]	Duramem 300 - Duramem 500	réaction de Michael	THF	organocatalyseur à base de quinidine
2013	Ormerod et al. [47]	Duramem 200 - Inopor 0,9 nm TiO ₂ - Inopor modifié 1nm TiO ₂	métathèse	CH ₂ Cl ₂ - acétone - toluène	catalyseur Hoveyda- Grubbs de 1ère génération et Umicore M2, M41 et M 51
2013	Fahrenwal dt et al. [48]	Duramem 150, 200, 300, 500	réaction énantiosélective de Henry	THF	4 organocatalyseurs différents à base de quinidine

2013	Kajetanowicz et al. [49]	Starmem 228 et 240 - Duramem 500 - Puramem 280	métathèse	Toluène - dichlorométhane	catalyseur de Grubbs avec POSS ajouté
2013	Razak et al. [12]	Starmem 122 et 240	hydroformylation	toluène - acétate d'éthyle	HRh(CO)(PPh ₃) ₃
2013	Nasser et al. [11]	Starmem 122	métathèse	toluène	Calalyseur de Grubbs-Hoveyda II + 3 autres cata élargis
2013	Rabiller-Baudry et al. [50]	Starmem 122	métathèse	toluène	Calalyseur de Grubbs-Hoveyda II + 3 autres prototypes de pré-catalyseurs
2012	Shaharun et al. [51]	Duramem 200 et 500	hydroformylation	acétate d'éthyle	HRh(CO)(PPh ₃) ₃
2012	Peeva et al. [52]	Starmem 228, 240 - Puramem 280 - Duramem 500	métathèse	milieu post réactionnel	catalyseur à base de Ru avec élargissement POSS
2012	Tsoukala et al. [53]	Duramem 150, 200, 300	couplage de Heck	acétone	[Pd ₀ (PPh ₃)Oac]
2011	Fang et al. [54]	Starmem 120, 122 et 240	hydroformylation	toluène	différents catalyseurs à base de Rh avec polymère pour élargir le complexe
2011	Long et al. [55]	membrane prototype en polydicyclopentadiène	dihydrogénation	CH ₂ Cl ₂	Ru-BINAP
2010	Priske et al. [56]	Starmem 122 et 240	hydroformylation	dodécène - octène	catalyseur à base de rhodium pour l'hydroformylation
2010	Keraani et al. [57]	Starmem 288 - Starmem 228 modifié avec liquide ionique	metathèse	toluène	Catalyseur de Grubbs-Hoveyda II modifié avec liquide ionique
2010	Van der Gryp et al. [58]	Starmem 120, 122, 228, 240	métathèse	mélange de 1-octène, 7-tétradécène et 1-tétradécène	5 catalyseurs de Grubbs différents (4 commerciaux et un laboratoire qui a été encombré)
2010	Janssen et al. [59]	membrane en céramique (couche support: Al ₂ O ₃ et couche active TiO ₂)	hydroformylation	toluène	catalyseur à base de Rh avec ligand phosphine (PPh ₃) élargi (POSS)
2010	Cano-Odena et al. [60]	membrane prototype en polyimide	cycloaddition	DMF - THF	catalyseur à base de Cu(I)
2009	Schoeps et al. [61]	membrane en PDMS	métathèse	toluène	complexes de type Grubbs II et Grubbs-Hoveyda

2009	Mertens et al. [62]	membrane prototype en polyimide	oxydation des alcools en aldéhyde et cétone	DMF	catalyseur bimétallique Au-Pd (80%-20%)
2009	Ronde et al. [63]	MPF-50	substitution nucléophile (alkylation allylique et réaction d'amination)	THF - dichlorométhane	catalyseur de type [(allyl)PdCl] ₂ avec ligand pincé PCP
2009	Schoeps et al. [64]	membrane en PDMS sur PAN (polyacronitrile)	amination de Suzuki et de Buchwald-Hartwig	Isopropanol - THF	complexe de type Nolan (NHC)Pd(allyl)Cl
2009	Nair et al. [65]	Starmem 122	hydrogénation	méthanol	Ru-BINAP
2009	Janssen et al. [66]	Inopor TiO ₂ 0,9 nm	couplage de Suzuki-Miyaura	THF	phosphine dendritique 'click'
2008	Pink et al. [67]	Starmem 122	acylation - couplage de Suzuki	toluène - acétate d'éthyle	Pd(Oac) ₂ + PPh ₃
2008	Keraani et al. [10]	Starmem 228	métathèse	toluène - diméthyl carbonate - méthanol	catalyseur de Hoveyda II - catalyseurs modifiés
2007	Ferreira et al. [68]	Starmem 120	dihydroxylation asymétrique de Sharpless	mélange acétone/eau (75:25)	KsOsO ₂ (OH) ₄ + ligand DHQD) ₂ PHAL
2006	Aerts et al. [69]	Plusieurs membranes commerciales et prototypes	Dédoublent cinétique hydrolytique des époxydes	Et ₂ O ; - isopropanol - sans solvant	catalyseur de Jacobsen
2006	Wong et al. [70]	Starmem 122	hydrogénation	méthanol	Ru-BINAP
2006	Wong et al. [71]	Starmem 122	couplage de Suzuki	acétate d'éthyle	Pd ₂ (dba) ₃ -CHCl ₃ + PPh ₃
2006	Gevers et al. [72]	Desal-5-DK – membranes prototype en PDMS, PI et cellulose acetate - PERVAP-2200	oxydation de diol - peroxydation	oxydation de diol: eau - propanol - peroxydation : propanol	oxydation de diol: AU particles - peroxydation: prophyrin catalyst
2006	Roengpithya et al. [73]	Starmem 122	résolution cinétique dynamique (dynamic kinetic resolution DKR)	toluène	Ru cymène
2006	Chowdhury et al. [74]	zéolithe - γ-Al ₂ O ₃ ; 2 types de membrane selon taille des pores: γ-600 et γ-900	époxydation	toluène	catalyseur polyoxometallate comme Q ₁₂ [WZn ₃ (ZnW ₉ O ₃₄) ₂] avec Q=[MeN(n-C ₈ H ₁₇) ₃] ⁺

2005	Gevers et al. [75]	MPF-50 - membranes modifiées: zeolite-filled PDMS membranes	nd	toluène - acétate d'éthyle - Dichlorométhane - THF	catalyseur de Wilkinson
2005	Witte et al. [76]	Membranes à base de α -Al ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	epoxydation	toluène	catalyseur de type Q ₁₂ POM
2005	Mertens et al. [77]	membrane en PDMS	oxydation	2-propanol - tert-Butanol	catalyseur en or avec nanosols
2005	Chavan et al. [78]	MPF-50 – membrane prototype en PDMS - membrane prototype en PDMS modifié avec zéolithes	oxydation	chloroforme - isopropanol - mélange des 2	catalyseur pour photocatalyse avec dendrimère et porphyrin
2004	Aerts et al. [79]	COK M2	Dédoublent cinétique hydrolytique des époxydes	Et ₂ O	catalyseur de Co-Jacobsen
2004	Arink et al. [80]	membrane en silice	1,4-addition	Et ₂ O	aminoarenethiolatio copper(I) attaché à carbosilane dendrimer
2004	Gállego et al. [81]	zéolithe - γ -Al ₂ O ₃	Diels-Alder	CH ₂ Cl ₂	complexe Pd (II)
2003	Datta et al. [82]	PDMS avec couche surfacique en Poly(acrilonitrile) (PAN)	couplage de Heck, Sonogashira et Suzuki	toluène	Catalyseurs à base de Pd
2003	Van Klink et al. [83]	MPF-50 - MPF-60	double réaction de Michael	nd	différents catalyseurs à base de Pt (Pt NCN-pincer complexes)
2003	Goetheer et al. [84]	membrane céramique (Fournisseur ECN): couche support en alumine et couche active en silice amorphe (200 nm épaisseur), taille des pores: 0.5-0.8 nm	hydrogénation	dioxyde de carbone supercritique	catalyseur de Wilkinson fluoré
2003	Van Koten et al. [85]	MPF-50 - MPF-60	réaction de Michael	CH ₂ Cl ₂	complexes pincés à base de multi(NCN-Pd ou Pt)
2003	Dijkstra et al. [86]	MPF-50 - MPF-60	pas d'information	methylene chloride	complexes à base de Pd ou Pt (multi(NCN-Pd r rPt) complexes

2002	Scarpello et al. [87]	Starmem 122, 120, 240 - MPF-50 - Desal-5	Epoxydation (Jacobsen) ; liaison C-C asymétrique (Pd-BINAP) ; hydrogenation et réduction (Wilkinson)	dichlorométhane - tétrahydrofur - acétate d'éthyle	catalyseur de Jacobsen ; (Pd-BINAP) ; catalyseur de Wilkinson
2002	Luthra et al. [88]	MPF-50 - MPF-60 - Desal-5 - Starmem 122 - Starmem 120 - Starmem 240	substitution nucléophile	toluène	catalyseur par transfert de phase: TBABr ou TOABr
2002	De Groot et al. [89]	nd	substitution allylique	CH ₂ Cl ₂ - diéthylamine dans CH ₂ Cl ₂ - THF	complexes à base de Pd
2002	Nair et al. [90]	Starmem 122	couplage de Heck	mélange acétone / acétate d'éthyle (50:50)	Catalyseur à base de Pd
2002	Nair et al. [91]	Starmem 122 – MPF-60	Couplage de Heck	MeCN - THF	"Pd-phosphine", "Pd-imidazolodien", Pd-quat", "Pd-quat-MeCN"
2001	Nair et al. [92]	membrane en polyimide	couplage de Heck	acétate d'éthyle/acétone (50:50) - méthyl-tert-butyl éther/acétone (40:60) - tétrahydrofur - eau	catalyseur à base de Pd
2001	Wöltinger et al. [93]	nd	dihydroxylation de Sharpless	acétone / eau (3/1)	catalyseur à base d'osmate de potassium
2001	Dwars et al. [94]	YC05 ultrafiltration membrane (Fournisseur AMICON - matériau: cellulose régénérée)	hydrogénation asymétrique	eau	catalyseur à base de Rh (Rh-BPPM)
2001	Van den Broeke et al. [95]	membrane céramique en silice (200 nm d'épaisseur)	hydrogénation	dioxyde de carbone supercritique	catalyseur Rh
2001	Smet et al. [96]	MPF-60	hydrogénation	méthanol	Ru-BINAP et Ru-DUPHOS
2000	De Groot et al. [97]	MPF-60	hydroformylation	toluène - CH ₂ Cl ₂	catalyseur Rh avec ligand diphenylphosphine fonctionalisé avec dendrimer carbo-silane
2000	Kleij et al. [98]	MPF-50	Addition radicalaire (addition de Kharasch)	CH ₂ Cl ₂	catalyseur dendrimère à base de Ni

2000	Wijkens et al. [99]	SelRO nanofiltration membrane MPS-60	métathèse	C ₂ H ₄ Cl ₂	catalyseur dendrimère à base de Ru
1999	Hovestad et al. [100]	nd	hydrovinylation	CH ₂ Cl ₂	dendrimère à base de Pd avec ligands hemilabile P ₃ O
1999	Brinkmann et al. [101]	MPF-50 - Nadir UF-PA-5	Substitution allylique	CH ₂ Cl ₂	cata à base de Pd
1998	Giffels et al. [102]	nd	réduction des cétones avec borane	THF	oxazaborolidine avec polymère supporté
1997	Felder et al. [103]	nd	réduction des cétones avec borane	THF	oxazaborolidine avec polymère supporté
1997	Müller et al. [104]	membrane de nanofiltration en polyaramide	hydroformylation	eau - toluène	catalyseur à base de Rh
1996	Kragl et al. [105]	Nadir UF PA20	hydrogénation assymétrique	n-hexane	pas d'information
1997	Gosser et al. [106]	membrane en polyimide	carboalkoxylation	benzène - éthanol	catalyseur à base de Ru, Rh et Co

nd : non défini

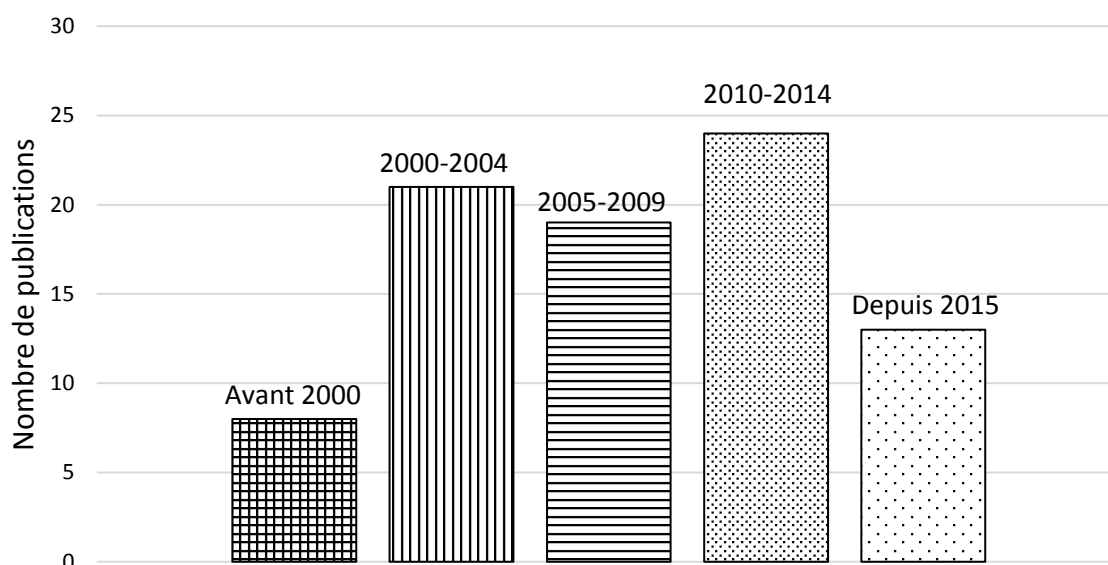


Figure 1-14: Nombre de publications sur la nanofiltration organique de milieux contenant des catalyseurs homogènes

Si l'objectif de la plupart de ces travaux est de séparer un système catalytique (en général un catalyseur organométallique à base de Ru, Rh ou Co) des autres solutés (produits de la réaction, sous-produit ou réactif qui n'a pas réagi), nombre de ces travaux ne concernent dans les premières années que la filtration du système catalytique seul en solution dans un solvant approprié. Parmi les réactions les plus étudiées, on trouve la métathèse (12 publications) et l'hydroformylation (16 publications) des oléfines et les réactions d'hydrogénation (10 publications). Ce sont des réactions qui ont un intérêt industriel important car elles peuvent permettre de synthétiser des intermédiaires importants de la chimie.

Les paramètres les plus étudiés pour optimiser la rétention du catalyseur ont été (**Figure 1-15**):

- Le choix de la membrane commerciales et/ou la fabrication de membranes prototypes [12,30,31,35,39-40,43,46-51,53,56,57,58,74-75,77-79,83,86-88,101]. L'influence du type de membrane est le paramètre le plus souvent étudié. Les membranes en polymères sont largement les plus utilisées. On retrouve principalement des membranes en PI de la gamme Starmem et Duramem et aussi quelques membranes en PDMS (MPF-50 et MPF-60). Seules de rares études utilisent des membranes en céramique qui ont pourtant montrées des performances intéressantes [59,66,74,76,81]. Avec des membranes en alumine γ , Witte et al. [76] sont parvenus à retenir et à réutiliser un catalyseur à base de zinc avec des rétentions supérieures à 98.6% sur 5 cycles « réaction + séparation ». Keraani et al. [57] ont aussi montré la possibilité d'immobiliser le catalyseur sur une membrane commerciale pour préparer un réacteur à membrane catalytique original. Pendant 2 cycles réaction + OSN, la conversion avec la membrane catalytique était supérieure à 98% avant de chuter par la suite.
Le screening de la membrane est très souvent basé sur la rétention du catalyseur uniquement [12,51,75,86,87] et l'importance du flux de perméat est rarement prise en compte pour le choix de la membrane. D'une manière générale, des informations sur le flux de perméat ne sont pas toujours données (données trouvées dans [10-12,33,35,39,41,43,44,48,50-51,53-54,56,60,61,63,65,67,72,74,76,77,79,86-88,90-92]) et il est très rare d'avoir des informations sur la comparaison du flux au solvant avant la filtration et après rinçage de la membrane avec le flux durant la filtration du catalyseur [11,35,48] afin d'apprécier les phénomènes de colmatage et/ou de polarisation de concentration.
- La sélection de la PTM la plus appropriée pour obtenir une rétention élevée avec un couple membrane/solvant donné [11,12,28,46,50-51,58,69,74,87,96,106].
- Le choix du catalyseur et /ou la modification chimique du catalyseur pour obtenir une structure conduisant à une rétention plus élevée [10-11,27,28,30,32,33,39,63,46-48,54,63,72,83,86,88-90,98,103,106]. Certaines études ont néanmoins montré que la taille du catalyseur ne permet pas toujours d'améliorer les performances de rétention. En effet, Keraani et al. [10] ont synthétisé une gamme de catalyseurs de type Grubbs-Hoveyda II pour la métathèse de masses molaires allant de 627 g.mol⁻¹ à 2195 g.mol⁻¹. La rétention maximale par la membrane Starmem 228 a été obtenue pour le catalyseur de masse molaire 887 g.mol⁻¹ illustrant bien que d'autres phénomènes interviennent en nanofiltration organique. De même, la recherche de structures présentant des caractères hydrophiles/hydrophobes différents en espérant jouer sur les mécanismes de transfert n'est pas toujours couronnée de succès [11].
- L'impact du choix du solvant quand il est possible de dissoudre le catalyseur et de réaliser les synthèses ciblées dans différents solvants [10,12,28,30,39,40,47,53,58,60,68-69,71-72,77-79,88,91,93,98]. Ainsi Keraani et al. [10] ont montré que la rétention de catalyseurs de métathèse de type Grubbs-Hoveyda II était la même dans le toluène (toxique) que dans le diméthyl carbonate (éco-compatible) avec une membrane

Starmem 228. Dans la pratique, les discussions sur le choix du solvant sont plutôt liées à la stabilité des membranes qu'aux performances de filtration à proprement parler. Les solvants les plus utilisés sont le toluène [10-12,27,29,32-33,37-38,41-42,44,49-51,54,57,59,61,67,73-76,82,88-89,104], le THF [46,48,60-61,63,66,87,91-92,102-103] et CH₂Cl₂ [27,47,55,81,86,89,97-98,100-101] qui sont des solvants couramment utilisés pour les synthèses de chimie fine. Le toluène est connu pour être un solvant difficile en OSN. Certaines filtrations ont aussi été menées en bulk [28,52,56,58] même si pour des raisons d'efficacité de réaction il est en général préférable de travailler dans un solvant approprié.

- Par contre l'influence de la concentration du catalyseur sur sa rétention a été peu étudiée [12,28,50,51,61,87,102] mais il est vrai que sa concentration est toujours très faible. Shaharun et al. [51] et Razak et al. [12] se sont intéressés uniquement à la rétention du catalyseur HRh(CO)(PPh₃)₃ à des concentrations allant de 0.2 à 1.3 mM dans du toluène et de l'acétate d'éthyle et avec différentes membranes en polymère. L'augmentation de la concentration initiale en catalyseur a permis d'augmenter la rétention de ce dernier.
- L'influence de la température sur la rétention a été peu abordée [30,54,69,75,87,96]. Fang et al. [54] ont par exemple utilisé des membranes Starmem jusqu'à 60°C et ils ont obtenu des rétentions supérieures à 95% de catalyseurs à base de rhodium. Néanmoins, aucune étude à température élevée sur le long terme n'a été menée. Une fois encore c'est davantage la stabilité de la membrane qui est la préoccupation que les mécanismes de transfert en lien avec la température.

Les études OSN qui traitent directement des mélanges à séparer et pas uniquement du catalyseur seul en solution sont moins nombreuses même si les travaux les plus récents abordent souvent ce sujet [10-11,27,31-34,36,38,41-47,49,50,53-54,57,59-62,65,68,78,84-85,104,106] et très peu de données sont disponibles sur la rétention du produit, du substrat qui n'a pas réagi et des éventuels sous-produits de la réaction. Pourtant, Rabiller-Baudry et al. [50] ont souligné l'importance de considérer dès le début de l'étude la rétention du catalyseur et du produit de la réaction. Dans l'exemple proposé, à une PTM de 40 bar et avec une membrane Starmem 122, la rétention d'un catalyseur Grubbs-Hoveyda II de métathèse était de 99.6%. Mais, la rétention du produit de la réaction à extraire n'était que de 75% d'où en réalité une séparation peu efficace entre le produit et le catalyseur et un recyclage du produit vers le réacteur de synthèse trop important pour éviter dans ce cas l'inhibition de la réaction par le produit.

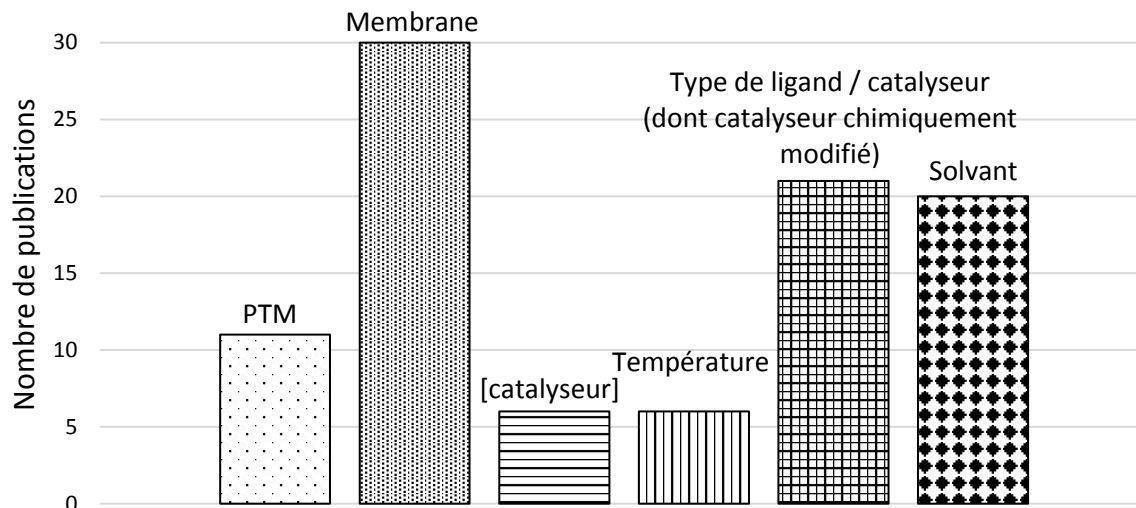


Figure 1-15: Domaines d'étude des publications sur la nanofiltration organique de milieux contenant des catalyseurs homogènes

II.1.2. Couplage réaction + OSN

Des études récentes se sont focalisées sur le couplage réaction et nanofiltration organique. Le couplage de ces 2 opérations a été réalisé de différentes manières dans la littérature :

- Les 2 opérations unitaires sont enchainées l'une après l'autre, c'est-à-dire que la réaction est menée dans un réacteur batch (**Figure 1-16-a**) et que le milieu post réactionnel est ensuite envoyé vers une unité de filtration avec recyclage éventuel du catalyseur [30].
- Les 2 opérations sont réalisées dans une boucle de filtration (composé en général d'un bac d'alimentation et de la cellule membranaire). On parle alors de réacteur à membrane puisque la réaction se fait au contact de la membrane et 2 modes de conduites peuvent être utilisés [50] : (i) en mode discontinu, la réaction est réalisée dans la boucle de filtration au contact de la membrane mais sans pression transmembranaire (donc sans flux de perméat). Quand la réaction est terminée, la pression est appliquée dans la boucle de filtration pour réaliser la séparation. Une fois la filtration terminée, le système est rechargé en substrat (et éventuellement avec un appoint en catalyseur) pour un nouveau cycle réaction + OSN (**Figure 1-16-b**); (ii) en mode continu, la réaction est réalisée sous pression dans la boucle de filtration avec un flux de perméat en continu et une alimentation en substrat qui peut se faire de manière continue aussi (**Figure 1-16-c**).

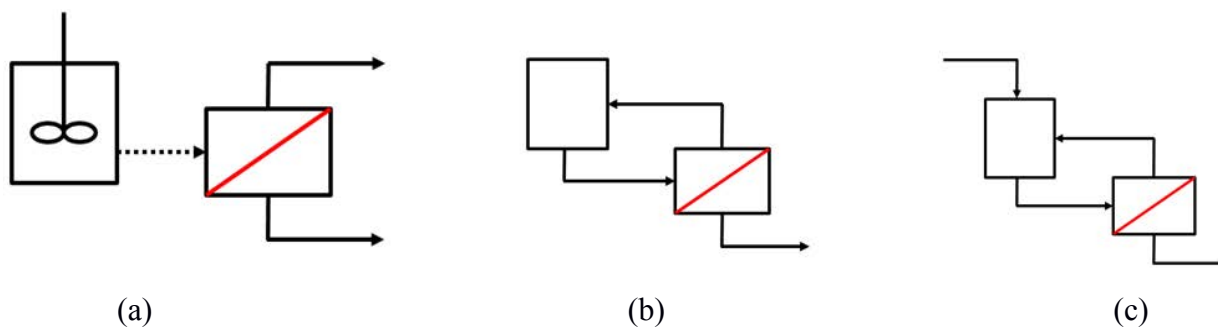


Figure 1-16 : Différents modes de conduite pour le couplage réaction + OSN – a) Réaction puis séparation – b) Réacteur à membrane discontinu – c) Réacteur à membrane continu

Bien que favorable en termes d'intensification du procédé de synthèse, l'utilisation d'un réacteur de synthèse à membrane dépend de la réaction. Par exemple, la réaction d'hydroformylation des oléfines nécessite la présence d'un gaz de synthèse à des pressions d'environ 20 bar en générale [28,56] ce qui induit donc une pression transmembranaire si le perméat est à pression atmosphérique. En outre il est improbable d'avoir une membrane stable à 120°C dans le toluène (cas de la réaction étudiée dans cette thèse) qui de plus présente les performances de séparation recherchées. Par contre, la réaction de métathèse se fait à pression atmosphérique [11,50] et les deux modes de conduites sont possibles dès lors que la température reste modérée [50].

Rabiller-Baudry et al. [50] ont comparé les performances d'un réacteur à membrane continu et discontinu pour une réaction de métathèse. Le réacteur à membrane continu ne permet pas d'atteindre des taux de conversion aussi élevés que le procédé discontinu mais son avantage réside dans la diminution de la consommation en solvant.

Il y a donc certaines limites pour réaliser la réaction au contact de la membrane :

- La membrane doit être stable dans les conditions opératoires (température, pression, résistances aux solvants, réactifs, produits)
- Le matériau membranaire doit être inerte vis-à-vis du catalyseur (un dépôt de catalyseur inactivé sur la membrane a été observé dans plusieurs études [34,50])
- Des problèmes de colmatage peuvent intervenir en cas de précipitation de solide pendant la réaction.

Le couplage de la réaction avec la nanofiltration organique offre plusieurs possibilités d'optimisation outre le mode de conduite. En effet, pour modifier le temps de séjour dans le réacteur à membrane (qui influe sur le taux de conversion [30]), il est possible de modifier le flux de perméat (en jouant sur la pression transmembranaire, la membrane ou éventuellement la température si cela n'affecte pas la réaction) ou le volume du réacteur à membrane.

Le cas de l'hydroformylation va être détaillé dans le paragraphe suivant.

II.2. Applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation

II.2.1. Vue d'ensemble des applications de l'OSN à la réaction d'hydroformylation

Sur les 16 publications recensées concernant l'application de la nanofiltration à un milieu d'hydroformylation des oléfines (**Tableaux 1-5, 1-6, 1-7**), 14 ont été publiées depuis 2010 ce qui témoigne de l'intérêt récent pour l'utilisation de l'OSN sur ces milieux. Cette thèse ayant elle-même débutée en décembre 2014.

Dans la plupart des publications, le solvant est le toluène et ce n'est qu'à partir de 2010 qu'apparaissent des filtrations sur des milieux sans solvants dans deux publications [28,56].

Le **Tableau 1-5** présente les deux seules études portant sur la nanofiltration de milieux complexes sans solvant.

Le **Tableau 1-6** regroupe les résultats obtenus lors de l'OSN de milieux complexes (systèmes catalytiques incluant le ligand, substrat et/ou produit) en solution

Le **Tableau 1-7** regroupe les filtrations réalisées sur des milieux contenant des systèmes catalytiques seuls en solution.

Tableau 1-5: Récapitulatif des rétentions des systèmes catalytiques (métal, ligand) utilisés en hydroformylation dans un milieu réactionnel complexe sans solvant

Année	Référence (mode de filtration)	Catalyseur	Substrat / Produit	Membrane	PTM (bar)	Rétention catalyseur
2017	Peddie et al. [28] (FF)	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	1-octène - 1-dodécène	Starmem 240 (PI)	10 – 20 – 30 – 40	>98%
		HRh(CO)(PPh ₃) ₃	1-nonanal - 1-undecenal	Starmem 240 (PI)	30	>98%
		Co(C ₅ H ₇ O ₂) ₃	1-octène - 1-dodécène	Starmem 240 (PI)	30	87.9%
2010	Priske et al. [56] (FF)	catalyseur à base de rhodium	dodécène - octène	Starmem 122 et 240 (PI)	25	Starmem 122 et octène: >97% Starmem 240 et dodécène: >98%

FF : filtration frontale

PI : polyimide

Tableau 1-6: Récapitulatif des rétentions des systèmes catalytiques (métal, ligand) utilisés en hydroformylation dans un milieu réactionnel complexe avec solvant

Année	Référence (mode de filtration)	Catalyseur	Solvant	Membrane	PTM (bar)	Rétention catalyseur (R) (Rh : rhodium – P : phosphore*)
2017	Dreimann et al. [29] (FT)	Rh(acac)(CO) ₂ + biphephos	DMF	POL-oNF-M1_1 (PDMS)	20	75 – 87%
2016	Dreimann et al. [32] (FT)	Rh(acac)(CO) ₂ + ligand (biphephos – xantphos – triphenylphosphine PPh ₃)	toluène	GMT-oNF-2 (PDMS)	20	PPh ₃ : R(Rh)=94% et R(P)=66% - biphephos: R(Rh)=97% et R(P)=98% - xantphos: R(Rh)=97% et R(P)=95%
2016	Dreimann et al. [33] (FT)	Rh(acac)(CO) ₂ + ligand (biphephos - xantphos – triphenylphosphine PPh ₃)	toluène	GMT-oNF-2 (PDMS)	20	En continu: PPh ₃ : R(Rh)=96.5% et R(P)=73.5% - biphephos: R(Rh)=96% et R(P)=93% - xantphos: R(Rh)=95% et R(P)=94.5%

2016	Dreimann et al. [36] (FT)	Rh(acac)(CO) ₂ + ligand (biphephos - xantphos – triphenylphosphine PPh ₃)	toluène	GMT-oNF-2 (PDMS)	20	> 90% biphephos >90% xantphos >70% PPh ₃ >80% Rh seul sans ligand
2015	Xie et al. [37] (FF)	Rh-P-PDMS (catalyseur au rhodium avec ligand élargi avec siloxane)	toluène	Puramem (PI)	30	nd
2014	Schmidt et al. [40] (FT)	ligand de type Rh-PPh ₃	mélange toluène / n-hexanal	Puramem 280 (PI) - GMT-oNF-2 (PDMS)	30	73,4% (Puramem dans n-hexanal pur) - 38,9% (GMT-oNF-2 dans n-hexanal pur) - 98% (Puramem dans mélange n-hexanal/toluène 80/20) – 65% (GMT-oNF-2 dans mélange n-hexanal/toluène 50/50)
2014	Güven et al. [42] (nd)	Rh(acac)(CO) ₂ + tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	toluène	membrane en céramique Inopor TiO ₂ (pore 0.9 nm)	20	nd
2013	Xie et al. [44] (FF)	PPh ₃ + Rh(acac)(CO) ₂	toluène	Puramem 280 (PDMS)	38	R(P)=95% R(Rh)=95.4%
2011	Fang et al. [54] (FF)	différents catalyseurs à base de Rh avec polymère pour élargir le complexe	toluène	Starmem 120, 122 et 240 (PI)	10 - 30	> 95% (10 bar) > 98% (30 bar)
2010	Janssen et al. [59] (FT)	catalyseur à base de Rh avec ligand phosphine élargi (POSS)	toluène	membrane en céramique (couche support: Al ₂ O ₃ et couche active TiO ₂)	20	99.96%
2000	De Groot et al. [97] (nd)	catalyseur Rh avec ligand diphenylphosphine fonctionalisé avec dendrimère carbosilane	toluène - CH ₂ Cl ₂	MPF-60 (PDMS)	nd	80% dans le toluène - 99.5% dans CH ₂ Cl ₂
1997	Müller et al. [104] (nd)	catalyseur à base de Rh	eau - toluène	membrane de nanofiltration en polyamide	16	eau: > 99% - toluène: R(Rh)=99% et R(ligand)=98%

*Rh ou P : dosage ICP pour déterminer la rétention du rhodium ou phosphore sinon espèce catalytique

FF : filtration frontale

FT : filtration tangentielle

nd : non défini

PI : polyimide

PDMS : polydiméthylsiloxane

Tableau 1-7: Récapitulatif des rétentions des systèmes catalytiques (métal, ligand) utilisés en hydroformylation dans un milieu avec solvant et le système catalytique seul en solution

Année	Référence (mode de filtration)	Catalyseur	Solvant	Membrane	PTM (bar)	Rétention catalyseur
2013	Razak et al. [12] (FF)	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	toluène - acétate d'éthyle	Starmem 122 et 240 (PI)	20	81% (Starmem 122 et toluène) - 74,5% (Starmem 122 et acétate d'éthyle) – 95% (Starmem 240 et toluène) – 81% (Starmem 240 et acétate d'éthyle)
2012	Shaharun et al. [51] (FF)	HRh(CO)(PPh ₃) ₃	acétate d'éthyle	Duramem 200 et 500 (PI)	20	93,3% (Duramem 200) 95,6% (Duramem 500)

FF : filtration frontale

PI : polyimide

Les rétentions du catalyseur et du ligand sont souvent exprimées comme étant celles du rhodium Rh et du phosphore P (dosage par ICP) et ne rendent alors pas compte des différentes formes sous-lesquelles se trouvent réellement les composés associés et s'ils sont ou non susceptibles d'être dégradés.

Trois idées majeures se dégagent de l'ensemble de ces travaux :

- Des efforts ont été réalisés en matière de chimie pour modifier le système catalytique en changeant le ligand libre traditionnel PPh₃ pour un plus encombré comme le silsesquioxane (POSS) par exemple [59], ou en lui greffant des polymères (MW=7000 – 10000 g.mol⁻¹) [54]. Cette approche de Fang et al. [54] a été un succès puisque les rétentions sont effectivement élevées mais il faut souligner que le flux de perméat lors de l'OSN d'un milieu d'hydroformylation du 1-octène est seulement 40% du flux initial au toluène pur en filtration frontale. Dreimann et al. [32-33,36] ont testé différents systèmes catalytiques pour l'hydroformylation (ligand biphephos, xantphos et PPh₃ – **Figure 0-4**). Avec une membrane GMT-oNF-2, les rétentions de toutes ces espèces catalytiques au rhodium étaient très élevées (>94%) avec différents milieux réactionnels. La rétention du précurseur métallique Rh(acac)(CO)₂ (MW=258 g.mol⁻¹) seul était élevée (85%) d'où des rétentions plus élevées après la coordination du ligand. Les auteurs soulignent aussi que le ligand seul est moins retenu que le métal complexé. Ce résultat témoigne qu'étudier la rétention du ligand uniquement permet d'estimer une rétention minimum espérées avec le vrai système catalytique au rhodium. Cependant comme la réaction d'hydroformylation est en général réalisée avec un excès de ligand libre [32-33,36], il est important de connaître également sa rétention propre.
- Des cycles réactions + OSN ont été réalisés dans des conditions très différentes. Par exemple en filtrant un milieu à 80°C avec une membrane céramique [59] ou un milieu sans solvant à 60°C avec des membranes polyimides (Starmem) [56]. Dreimann et al. [32-33,36] ont également étudié le cas d'un réacteur couplé à une membrane (GMT-oNF-2, PDMS) dans le cas de l'hydroformylation du 1-dodécène à 90°C dans le toluène. La filtration à 20 bar est conduite à température ambiante après transfert du milieu réactionnel chaud dans un bac tampon où il est refroidi. Le rétentat est recyclé dans le

réacteur de synthèse. Les auteurs comparent la gestion du réacteur de synthèse en utilisant PPh_3 (rétention 66%) ou le biphephos (rétention 97%). Cependant, le réacteur est réalimenté en précurseur métallique $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ à raison de 1.26 mgRh.h^{-1} et également en PPh_3 (20 mg.h^{-1}) et pas en biphephos. Les auteurs constatent que la cascade réacteur + OSN fonctionne convenablement avec PPh_3 et que les performances s'effondrent au-delà de 20 h avec le biphephos. Cependant ils ne discutent pas de l'origine de cette chute qui est vraisemblablement attribuable à la dégradation lente du biphephos, dégradation qui ne peut être discutée dans le cas de PPh_3 qui est largement renouvelé par un apport de ligand frais sur la même période.

- La troisième idée forte est également liée à la stabilité du catalyseur actif qui ne peut être garantie qu'en présence du ligand et du gaz de synthèse contrairement au mélange précurseur métallique $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ + ligand qui doit surtout être protégé d'une mise à l'air qui conduirait à des oxydations. Ainsi, lors d'études sur l'OSN à 60°C sur un milieu d'hydroformylation sans solvant, Priske et al. [56] ont mis l'accent sur l'intérêt de travailler avec du gaz de synthèse pendant la filtration. Les auteurs ont remarqué que les rétentions sont supérieures en absence de gaz de synthèse pendant la filtration (85-100% sans CO contre 68-99% avec CO dans le cas de l'hydroformylation du dodécène) et qu'en même temps une perte d'activité du catalyseur due à sa précipitation est observée (Figure 1-17). Au moins 3 cycles réaction + OSN sont possibles et seule une quatrième réaction finale a ensuite été testée. Dans le cas du dodécène, l'activité du catalyseur diminue entre la première et la quatrième réaction alors qu'avec l'octène l'inverse a été constaté. Cette différence d'activité du catalyseur est sans doute à associer aux conditions opératoires des 2 réactions : plus douces pour l'octène (120°C et 35 bar) que pour le dodécène (150°C et 260 bar).

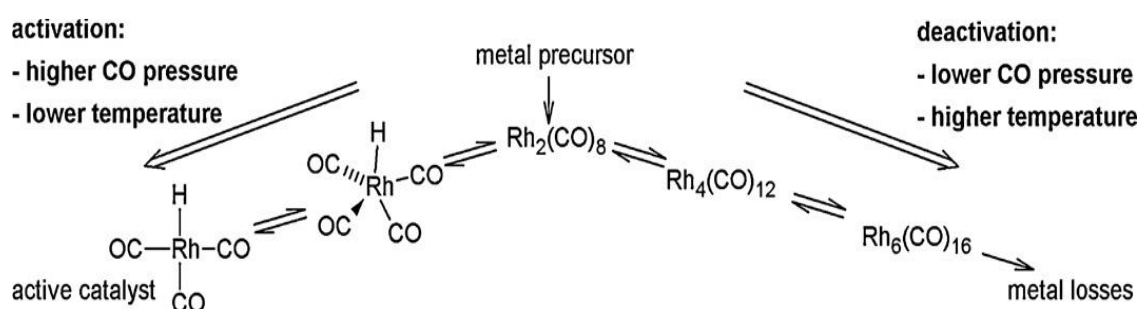


Figure 1-17 : Activation et désactivation du catalyseur de la réaction d'hydroformylation [56]

II.2.2. Intégration de l'OSN dans le procédé d'hydroformylation

Des réflexions sur l'intégration de la nanofiltration organique dans un procédé de chimie fine ont déjà été décrites dans la littérature. En particulier, à partir de 2013 Schmidt et al. [13,40] ont proposé une méthodologie d'étude et des cartes conceptuelles pour optimiser les conditions opératoires de tels procédés. Pour illustrer leur méthode en quatre étapes, ils prennent l'exemple de l'hydroformylation.

- Etape 1 : définition des objectifs de séparation

- Etape 2 : pré-sélection de la membrane et du solvant à l'aide d'une base de données préétablie [13]
- Etape 3 : validation expérimentale
- Etape 4 : modélisation du procédé et optimisation

La lourdeur de cette procédure qui en garantie sans doute aussi la robustesse est qu'elle nécessite d'avoir une base de données conséquentes sur les performances de séparations de différentes membranes avec différents solvants et mélanges de solvants pour l'étape 2. Par ailleurs l'étude des conditions opératoires de filtration (PTM, FRV...) n'est pas explicitement mentionnée bien que nécessaire.

Si la définition des objectifs de l'étape 1 peut sembler a priori banale, il n'en est rien en réalité. Car ceux-ci peuvent être exprimés sous des formes très variées oscillant entre la qualité (pureté, rendements de récupération) du produit ciblé et le coût économique de sa production (qui est une donnée plus fluctuante potentiellement). Les auteurs conjuguent les deux aspects en calculant le coût du procédé avec l'équation 1-9 [40] :

$$\text{Coût total} = (1 - \text{Rét}) \times W_{\text{prod}}^{\text{aldéhyde}} \times \text{Coût}_{\text{Rh}} \times C_{\text{Rh}} + \frac{W_{\text{prod}}^{\text{aldéhyde}} \times \text{Coût}_{\text{membrane}}}{\text{PTM} \times t_{\text{annuel}}^{\text{opération}} \times L_p} \quad (1-9)$$

Avec

$W_{\text{prod}}^{\text{aldéhyde}}$ la production annuelle d'aldéhyde

Coût_{Rh} le coût du rhodium

C_{Rh} la concentration en rhodium

$\text{Coût}_{\text{membrane}}$ le coût de la membrane

$t_{\text{annuel}}^{\text{opération}}$ la durée annuelle de fonctionnement

Dans le cas de la production de l'n-hexanal, cette étude économique a permis de montrer que l'influence de la rétention du catalyseur est supérieure à celle de la perméance sur le coût du procédé. En conclusion, ils se sont imposés une rétention de 99.9% du rhodium comme critère de faisabilité économique du procédé. Avec une membrane Puramem 280 pour séparer PPh_3 de l'hexanal (aldéhyde issu de l'hydroformylation) dans du toluène, la rétention du ligand n'est que de 73.4% à 30 bar. Trois étages de filtrations ont donc été recommandés pour optimiser le procédé de filtration. Cependant les auteurs ne commentent pas la qualité du produit ni son rendement de récupération.

Dans le cas de la production de 1-nonanal ou 1-undecenal, mais cette fois sans solvant et en changeant de catalyseur et de membrane, Peddie et al. [28] atteignent 98% de rétention du catalyseur en une seule étape. Ils comparent alors le coût de l'OSN à celui de la distillation en reprenant l'équation 1-9 proposée par Schmidt et al. [40] et concluent que l'OSN permettrait de baisser de 85% la consommation énergétique et de 75% le coût de séparation du procédé global.

Seifert et al. [107] ont étudié la possibilité d'intensifier le procédé d'hydroformylation produisant du butyraldéhyde avec la nanofiltration organique. Le procédé de référence (**Figure**

1-18) comprend un réacteur, une séparation gaz-liquide flash, un recyclage du gaz de synthèse et un train de 4 colonnes à distiller. Il est proche du procédé de référence proposé en introduction dans ce projet (**Figure 0-9**). Deux améliorations ont été proposées pour l'intensification du procédé (**Figure 1-19**). La technologie du réacteur a été modifiée au profit d'un réacteur « jet loop » qui permet d'améliorer le transfert du gaz de synthèse dans le milieu liquide pour passer d'une conversion de 75% à 90%. La seconde modification a été de remplacer la séparation flash par une unité de nanofiltration organique pour le recyclage du catalyseur. Cette modification a permis de supprimer un compresseur du procédé de référence ce qui diminue le coût énergétique du procédé. L'unité de nanofiltration organique était composée d'une cascade de membrane à 3 étages avec retraitement perméat sans recyclage (voir plus loin dans la thèse l'explication de ce type de cascade). La rétention du produit de la réaction était de 10% et celle du catalyseur n'était que de 75% à chaque étage ce qui suffisait à rendre cette opération unitaire compétitive par rapport à la séparation flash proposée en référence. L'un des principaux avantages de la séparation membranaire résidait dans sa flexibilité. En effet, les auteurs soulignent qu'il est possible d'ajouter au besoin des modules de filtration si la production augmente. L'autre avantage de la séparation membranaire est que le prix d'investissement en membrane est moins élevé que celui de l'autre technologie proposée.

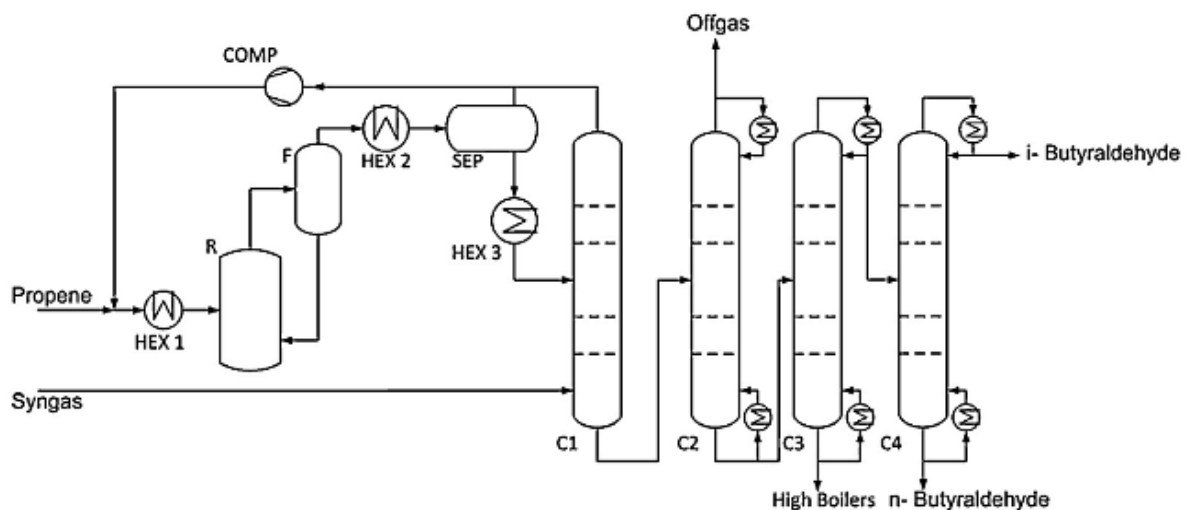


Figure 1-18 : Procédé de référence pour l'hydroformylation du propène [107]

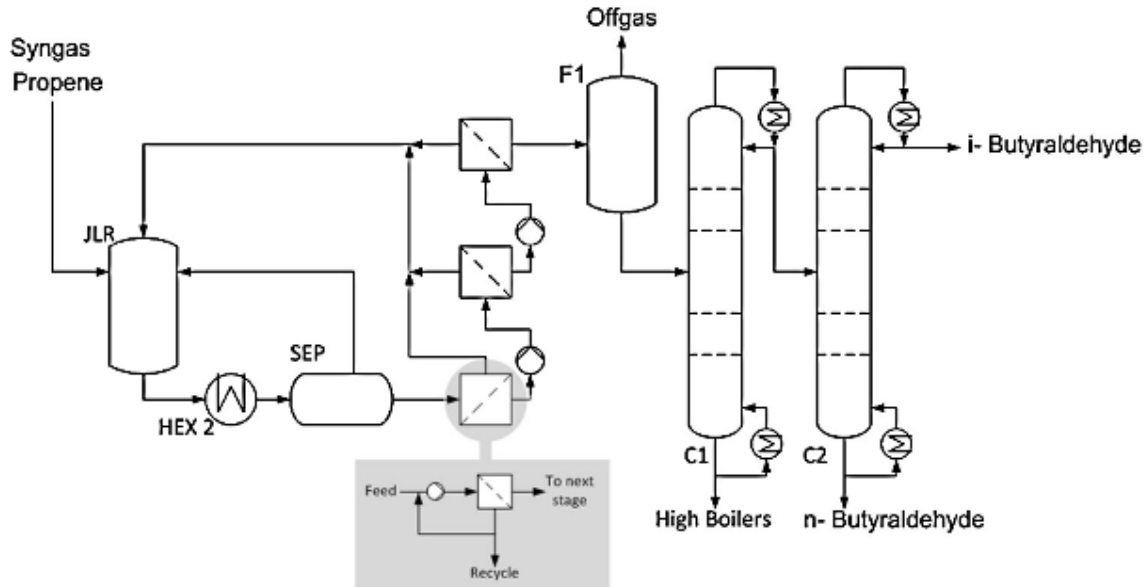


Figure 1-19 : Proposition d'intensification du procédé d'hydroformylation du propène [107]

III- Procédés de filtration

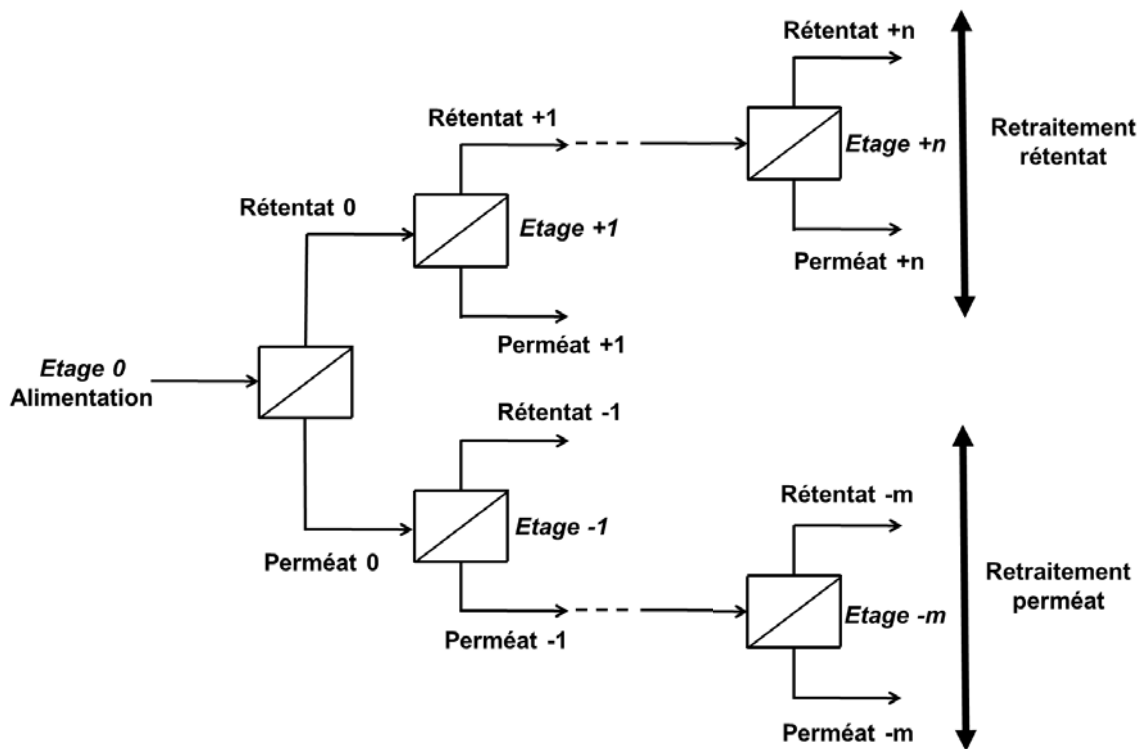
Les études présentées dans le paragraphe précédent ont montré que les performances des membranes commerciales n'étaient pas toujours au niveau nécessaire pour assurer le recyclage du système catalytique (catalyseur métallique + ligand) en une seule étape de filtration. Nous reviendrons dans la dernière partie de ce chapitre bibliographique sur ce qui est connu des mécanismes de transfert en OSN et l'origine de ce manque de sélectivité mais pour l'instant nous nous focalisons sur la mise en œuvre de séparations membranaires en cascade afin de compenser le manque de sélectivité des membranes.

III.1. Cascades de membranes : principes et attentes

Les cascades de membranes sont des procédés multi-étagés. Le schéma basique consiste à connecter des membranes « en série » (**Figure 1-20-a**). En partant d'un étage que l'on nommera par la suite étage 0 (alimentation du procédé), il est possible d'ajouter des étages pour retraiter le rétentat de l'étage 0, ou d'ajouter des étages pour retraiter le perméat de l'étage 0, ou d'associer les deux. Dans la cascade, trois zones sont à distinguer (i) l'étage d'alimentation, (ii) la zone de retraitement du rétentat (étages notés positivement) qui est parfois appelée « multi-stage section » [108] ou zone de stripping en référence à la distillation [109], (iii) la zone de retraitement du perméat (étages notés négativement) qui est aussi appelée « multi-pass section » [108] ou zone d'enrichissement en référence à la distillation [109].

Des cascades de membranes avec recyclages entre deux étages consécutifs peuvent aussi être utilisées (**Figure 1-20-b**). Elles sont parfois appelées cascades à contre-courant [110]. On

distingue les trois mêmes zones que dans le cas précédent. Pour la zone de retraitement du rétentat, c'est le perméat d'un étage qui est recyclé vers l'alimentation de l'étage précédent. Pour la zone de retraitement du perméat, c'est le rétentat d'un étage qui est recyclé vers l'alimentation de l'étage précédent. Les recyclages entre deux étages consécutifs permettent de minimiser les pertes énergétiques dues à l'entropie de mélange [111-112]. Si on les compare à des recyclages classiques réalisés entre des étages plus éloignés les uns des autres, les recyclages des perméats peuvent être considérés comme des pseudo diafiltrations continues dans la mesure où le solvant recyclé entre les étages n'est pas pur. Chaque courant recyclé rejoint un mélangeur (non montré sur la **Figure 1-20-b**) où il rejoint l'alimentation issue de l'étage précédent pour alimenter la membrane d'un étage. Par soucis de simplification nous appellerons ces configurations « cascades avec recyclages » par la suite sans plus de précision. Avec ce type de cascades, il y a une alimentation et seulement deux sorties du procédé : le rétentat final (+n) et le perméat final (-m) (**Figure 1-20-b**). Il existe aussi des cascades pour lesquelles les recyclages ne se font pas uniquement vers l'étage précédent (recyclage de l'étage n vers l'étage n-2 par exemple) [113].



(a)

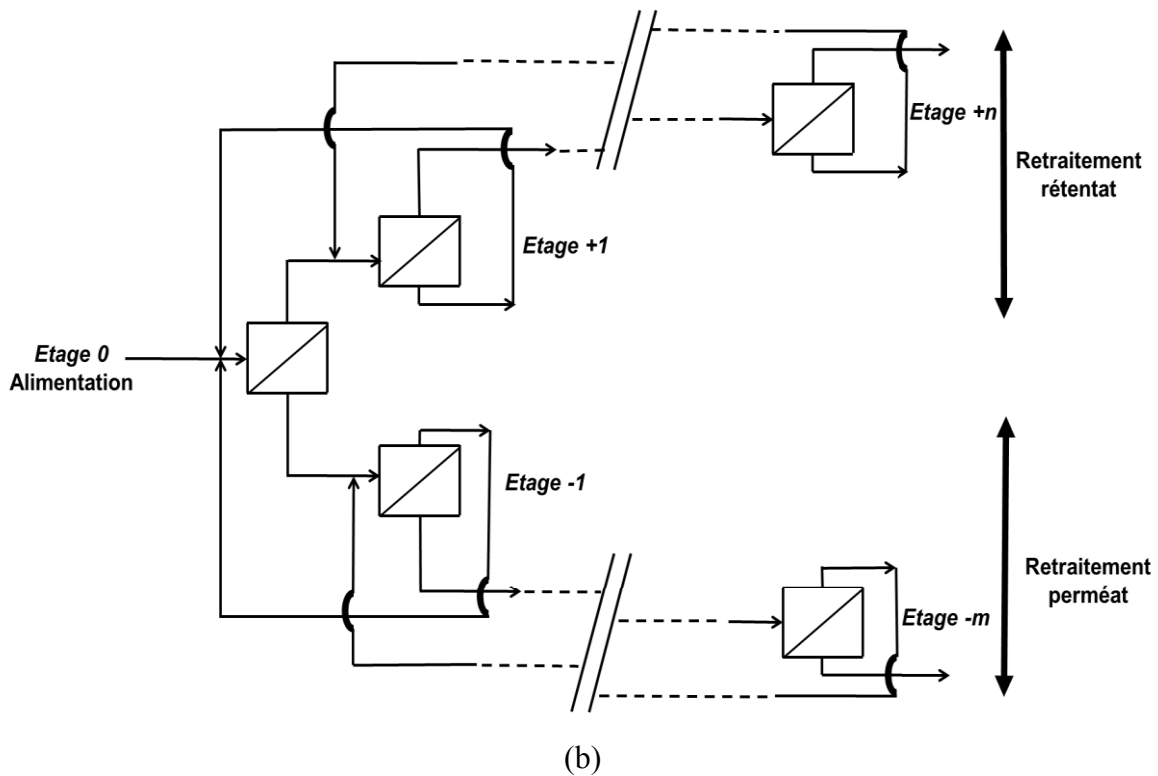


Figure 1-20 : Cascades de membranes – a) cascade avec retraitement rétentat et perméat sans recyclages – b) cascade avec retraitement perméat et rétentat et avec recyclages d'un étage sur le précédent

Une difficulté importante pour étudier les performances des cascades de membranes est liée à la grande difficulté de réalisation d'études expérimentales aussi bien à l'échelle laboratoire que de pré-pilote industriel. On a donc recours en première approche à des études par simulation numérique. Un des obstacles majeurs de la simulation numérique est l'incapacité actuelle à simuler de façon prédictive les performances (flux, sélectivité) d'une membrane face à une séparation complexe.

Ainsi pour simuler et discuter valablement les performances de différents « designs » de cascades il faut fonder les calculs sur des lois de comportement déduites généralement de très nombreuses expériences. C'est la démarche classiquement adoptée [17,40,108-111,114-116, 117-125]. Quelques illustrations concrètes sont présentées ci-dessous. Nous commenterons également quelques exemples en milieux aqueux car la littérature sur les cascades est peu abondante quelques soient les milieux filtrés.

Le **Tableau 1-8** récapitule les principales caractéristiques des publications sur les cascades de membranes (sans ajout de solvant) en continu en OSN.

Tableau 1-8: Récapitulatif des publications sur les cascades de membranes en continu en OSN

Référence	Simulation	Expérience	Zone de traitement rétentat	Zone de traitement perméat	Nombre maximum d'étages	FRV maximum par étage	FRV maximum atteint sur une cascade
Abejón et al. [108]	x		x	x	5 (+2 étages recyclage solvant)	10	244
Lin and Livingston [25]		x	x		3	nd	nd
Siew et al. [109]	x	x	x	x	3	100 (simulation) et 3 (expérience)	2 (expérience)
Peeva et al. [114]	x	x (1 étage)		x	2	58.5	58.5
Adi et al. [115]	x			x	3	10	1.1
Geens et al. [117]	x	x (1 étage)		x	2	5	4.2
Schmidt et al. [40]	x	x (1 étage)		x	5	nd	nd

nd : non déterminé

Caus et al. [110] expliquent en détails le principe et l'intérêt d'une cascade de membranes avec et sans recyclage en s'appuyant sur des simulations appliquées à la séparation du xylose et du maltose dans l'eau. Les cascades simulées ne possèdent que la zone de traitement perméat. En partant des résultats d'un seul étage, un deuxième puis un troisième étage sont d'abord ajoutés sans recyclage. Cela permet de diminuer la perte en soluté le plus retenu et d'augmenter la pureté de l'autre soluté dans le perméat. Ensuite des recyclages sont ajoutés d'un étage vers le précédent ce qui permet d'augmenter l'extraction du soluté le moins retenu sans pour autant beaucoup diminuer la récupération dans le rétentat de l'autre soluté. L'influence du FRV est aussi étudiée et plus le FRV est grand à chaque étage plus l'extraction dans le perméat est élevée en particulier pour le soluté le moins retenu. Ce résultat est logique puisque l'augmentation du FRV implique un plus grand volume de perméat extrait.

Abejón et al. [108] simulent des cascades avec des zones de traitement perméat et rétentat avec recyclages. Les rétentions sont supposées constantes avec la concentration mais leur variation avec la pression est intégrée au calcul en utilisant le modèle de Kedem-Katchalsky dont les paramètres ont été déterminées à partir de données expérimentales. L'objectif est d'extraire le plus de soluté (produit pharmaceutique) à valoriser tout en ayant une pureté supérieure à 90%. Les variables d'optimisation étudiées sont : le nombre d'étages dans chaque zone de traitement, le FRV à chaque étage (FRV=10 au maximum) et la pression (ie : la rétention) à chaque étage. Le meilleur compromis obtenu selon des critères économiques est un procédé à 5 étages avec l'alimentation sur l'étage du milieu et 2 étages dans la zone de traitement rétentat et 2 étages dans le zone de traitement perméat. Deux étages supplémentaires après le perméat final peuvent être ajoutés pour purifier le solvant autorisant ainsi son recyclage.

Schmidt et al. [40] proposent une cascade à 3 étages avec recyclages avec une zone de retraitement perméat pour récupérer dans le rétentat un catalyseur homogène afin de le recycler vers un réacteur de synthèse. Des reflux sont insérés au niveau de chaque recyclage rétentat, c'est-à-dire que le rétentat peut être recyclé à la fois sur l'étage précédent mais aussi partiellement sur le même étage. L'optimisation des conditions opératoires (en intégrant la possibilité d'un ajout de solvant pour améliorer la rétention en ligand et/ou le flux de perméat) et des taux de reflux a été proposée sur des bases économiques.

Siew et al. [109] ont aussi étudié une cascade avec un reflux mais celui-ci est différent du précédent : seule une partie du rétentat final est recyclée vers le dernier étage de la cascade. L'utilisation de ce reflux permet d'augmenter la pureté dans le rétentat final. Les résultats expérimentaux obtenus sont en bon accord avec ceux des simulations. Il est précisé que le contrôle de la cascade est délicat (débit suffisant sur chaque étage) et qu'il faut 20 h pour que le système se stabilise. Lin et Livingston [25] ont conduit une étude expérimentale d'une cascade de membranes en nanofiltration organique à 3 étages avec uniquement une zone de retraitement rétentat et l'ont comparé à un procédé de diafiltration (pas d'information sur le volume de diafiltration). Dans les 2 cas, l'impureté (rétention > 99%) n'est presque pas présente dans le perméat mais l'avantage de la cascade est qu'il n'y a pas d'ajout de solvant et que l'opération se fait en continu contrairement à la diafiltration discontinue proposée.

Certains auteurs s'interrogent sur les rendements des cascades. C'est le cas d'Adi et al. [115] qui ont simulé une séparation d'hydrocarbures en recherchant une pureté élevée dans le perméat qui ne peut malheureusement être atteinte qu'avec un rendement d'extraction inférieure à 6% ce qui ne saurait être satisfaisant.

D'autres auteurs réfléchissent au choix de la meilleure PTM pour concevoir une cascade efficace. Vanneste et al. [116] soulignent qu'il faut s'appuyer sur la différence de rétention entre les 2 solutés à séparer pour trouver la meilleure membrane et les meilleures conditions opératoires de filtration. A cela, il faut aussi ajouter un critère sur le flux de perméat qui a un impact sur le coût d'investissement dû à l'achat des membranes. Cette question est bien-sûr liée à la sélectivité des membranes face à une séparation mais pose également la question du choix des équations pour exprimer cette sélectivité qui est souvent le rapport de deux transmissions. Ainsi dans le cas de deux composés A retenu à 99% et B retenu à 90%, respectivement, en ciblant l'extraction de B dans le perméat la sélectivité (sélectivité = $\text{Tr}(B)/\text{Tr}(A)$) est égale à 10, alors que si les rétentions sont 90% pour A et 30% pour B la sélectivité est égale à 7, et pourtant la séparation est plus facile dans le second cas.

En termes de conduite de la filtration, la détermination du FRV maximum à chaque étage comme du FRV maximum global sur la cascade est délicat. La plupart des auteurs préconisent de ne pas dépasser un FRV de 10 à chaque étage [108,110,115] car des problèmes de pertes de charge peuvent apparaître ou parce que le FRV est limité par le volume mort de l'installation (pour des applications en ultrafiltration de protéines, les volumes morts des installations sont de l'ordre de 3 m³ pour environ 200 m² de membranes [126]). Par contre aucune indication n'est donnée sur le FRV maximum atteignable sur une cascade de membranes ce qui est logique

car la valeur dépendra beaucoup du fluide filtré et des augmentations de viscosité lors de la concentration.

III.2. Cascades de membranes avec diafiltration

Pour augmenter les performances, certains auteurs proposent de coupler le principe des cascades de membranes avec celui de la diafiltration. Siew et al. [118] proposent d'utiliser une cascade de diafiltration à contre-courant en continu (**Figure 1-21**). Pour séparer deux solutés dont les rétentions sont 99% et 90%. Le soluté le plus retenu l'est presque totalement, il n'est donc pas nécessaire d'ajouter une zone de retraitement perméat pour mieux le retenir. La diafiltration doit permettre d'améliorer l'extraction du soluté le moins retenu. Le solvant nécessaire pour la diafiltration est ajouté en haut de la cascade (étage opposé à celui de l'alimentation avec les solutés). L'intérêt de cette mise en œuvre par rapport à la diafiltration continue classique est d'augmenter la récupération en soluté à extraire en utilisant moins de solvant par contre des pompes supplémentaires seront nécessaires pour imposer les débits sur les différents étages de la cascade.

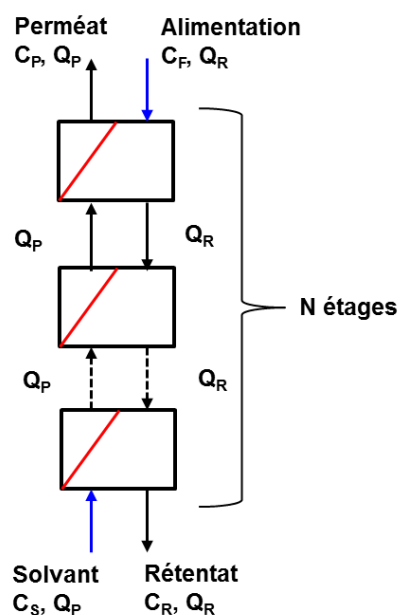


Figure 1-21: Cascade de diafiltration à contre-courant (Figure adaptée de [118])

Deux variables permettent d'optimiser le procédé, le nombre d'étages et le nombre de diavolumes (ou débit pour un procédé continu). Des performances élevées sur l'extraction du soluté le moins retenu ont été obtenus mais il n'y a aucune information sur le soluté le plus retenu (comme sa rétention est de 99%, l'attention n'a pas été portée sur ce soluté même s'il peut être significativement perdu si on augmente trop le nombre d'étages et/ou le débit de solvant de diafiltration).

D'autres études se focalisent sur des procédés discontinus avec diafiltration. Kim et al. [119] proposent d'utiliser une cascade de membranes à 2 étages retraitement perméat qui fonctionne dès le départ avec diafiltration continue. Avec ce procédé, le rendement de récupération est

passé de 59% à 94%. Deux paramètres influent sur la qualité de la séparation : la pression transmembranaire à chaque étage (qui influe sur la rétention) et le FRV sur le premier étage (indiqué comme le taux de recyclage dans la publication) qui peut aussi servir à contrôler le procédé.

Afin de pallier l'inconvénient de la forte consommation de solvant, Kim et al. [120] proposent un recyclage in situ du solvant en ajoutant une seconde membrane pour traiter le perméat de la première. Le solvant très pur récupéré est alors recyclé vers l'alimentation de la première membrane pour servir de solvant de diafiltration. Le soluté le plus retenu est isolé dans le bac d'alimentation et la boucle de recirculation de la première membrane alors que le soluté le moins retenu est isolé dans la boucle de recirculation de la seconde membrane. Pour utiliser ce type de procédé, deux membranes différentes doivent être utilisées sur les étages puisque la seconde membrane doit retenir le soluté transmis par la première membrane. Utiliser des membranes différentes sur chaque étage pourrait aussi être une possibilité d'optimisation des cascades de membranes continues présentées précédemment. Schaeperstoens et al. [17] ont adopté le même principe qui consiste à ajouter un étage pour le recyclage interne du solvant mais dans leur exemple la cascade était composée de 2 étages plus l'étage de recyclage du solvant.

Le **Tableau 1-9** est un résumé des différents types de cascades qui met en avant dans quel cas ils sont adaptés à la séparation de deux solutés notés A et B. Les différents cas proposés ne sont pas exhaustifs mais ils constituent une première indication sur le design possible du procédé.

Tableau 1-9 : Agencement du procédé de séparation membranaire en fonction des rétentions des solutés

	1 étage	1 étage avec diafiltration	1 ou 2 étage(s) avec diafiltration continue et recyclage interne du solvant * [17-120]	2 étages avec diafiltration continue [119]	Cascades de membranes continues [108-110]	Cascades de membranes continues avec diafiltration [118]
Rét(A)=100% Rét(B)=0%	X	X				
Rét(A)=100% Rét(B) > 85%		X	X			
Rét(A)=100% Rét(B) < 85%		X				
Rét(A) > 90% Rét(B) < 20%				X	X	
Rét(A)=80% Rét(B)=30%					X	
Rét(A)=99% Rét(B)=90%						X
Rét(A)=60% Rét(B) < 10%					X	

*la membrane utilisée pour le recyclage du solvant doit avoir des performances différentes de la membrane servant à fractionner le mélange de solutés en solutés individuels (performances indiqués dans le tableau) [120]

III.3. Couplage OSN avec d'autres procédés de séparation

Les approches décrites ci-dessus envisagent des procédés de séparation uniquement basés sur des membranes. Il est certainement raisonnable de réfléchir aussi à d'autres couplages.

Dreimann et al. [29] ont couplé l'OSN avec une « diafiltration par un solvant aux propriétés spécifiques » (« Thermomorphic multicomponent solvent »). Il s'agit d'extraire les composés grâce à un mélange monophasique de solvants à chaud qui évoluera en mélange diphasique en refroidissant, couplant les avantages de l'OSN à ceux d'une extraction liquide-liquide. La première étape utilisant la séparation par « Thermomorphic multicomponent solvent » a permis d'abaisser la teneur en rhodium d'un milieu d'hydroformylation de 30 ppm à 3 ppm puis à moins de 1 ppm dans le perméat de nanofiltration.

Peeva et al. [114] ont simulé plusieurs cascades de membranes pour la purification d'un composé pharmaceutique. Des problèmes de solubilités ont été observés lorsque le FRV est trop élevé puisque le soluté retenu se concentre dans le rétentat. Un ajout de solvant permet de contourner ce problème de limite de solubilité. Pour recycler le solvant, une colonne d'adsorption a été couplée à la nanofiltration organique.

La nanofiltration organique a aussi été couplée avec un procédé de chromatographie à contre-courant [127] avec pour objectif le traitement de solvant de l'étape de chromatographie pour le réutiliser ensuite. Le couplage OSN + chromatographie à contre-courant a permis de réduire la consommation en solvant de 56% ce qui démontre que la nanofiltration organique peut aussi être un outil intéressant pour une meilleure maîtrise des procédés de chromatographie dans l'industrie.

III.4. Dimensionnement et simulation de procédés membranaires pour l'OSN

Les structures possibles pour les cascades, avec et sans recyclage, ont été présentées dans les paragraphes ci-dessus. Il reste cependant à aborder les choix nécessaires pour les calculs. Sans rentrer dans trop de détails autour des bilans de matières classiques (qui seront abordés dans les chapitres de résultats le moment venu) nous soulignons ici les points de discussion qui nous sont apparus lors de l'analyse du faible nombre d'articles consacrés à ce sujet spécifique que nous avons trouvés.

Ainsi deux points vont être abordés :

- L'utilisation des données expérimentales de rétention.
- La détermination de la consommation énergétique.

III.4.1. Dimensionnement d'un étage de nanofiltration

Selon les auteurs, l'utilisation des données expérimentales pour les simulations est différente. Si les tendances prédites restent les mêmes quelle que soit la méthode de calcul, le résultat numérique des simulations change et cela peut éventuellement influencer sur le choix du design de la cascade de membranes recommandée suite aux calculs. Les résultats expérimentaux dont

l'utilisation est à discuter sont les rétentions obtenues en général à partir d'essais en module plan avec des surfaces de membranes de faibles dimensions. Dans ces petites configurations les rétentions et les concentrations ne varient pas le long de la membrane. Mais, au plan conceptuel, les rétentions sont plutôt des données instantanées ou locales qui vont évoluer sur un étage et ce d'autant plus que celui-ci aura une grande surface qui permettra une variation importante du FRV.

Le bilan sur l'étage complet doit alors plutôt être formulé sous la forme d'un abattement qui traduit une performance globale (équation 1-10).

$$Abt = 1 - \frac{\overline{C_P}}{C_F} \quad (1-10)$$

Avec $\overline{C_P}$ la concentration moyenne dans le perméat

On peut distinguer trois cas de figures pour les simulations de cascades publiées dans la littérature :

- Certains auteurs [108,110,121-124] utilisent la rétention avec les concentrations du perméat (C_P) et de l'alimentation (C_F) ce qui entraînerait potentiellement un biais par rapport aux performances que l'on pourrait avoir sur un module industriel.
- D'autres auteurs [109,114,118] utilisent la valeur numérique de la rétention comme abattement (en général pour être en accord avec leurs expériences dans lesquels des modules de filtrations frontales sont utilisés et pour lesquels la concentration est homogène dans tous le compartiment rétentat).
- Enfin dans de rares études, c'est l'abattement qui est utilisé [116-117].

Les équations exprimant l'abattement dépendent du type d'installation. En effet, il existe deux types d'installation [128] : soit la solution à filtrer passe une seule fois sur la membrane (**Figure 1-22-a**), soit il y a recirculation d'une partie du rétentat qui passe donc plusieurs fois sur la même membrane (**Figure 1-22-b**).

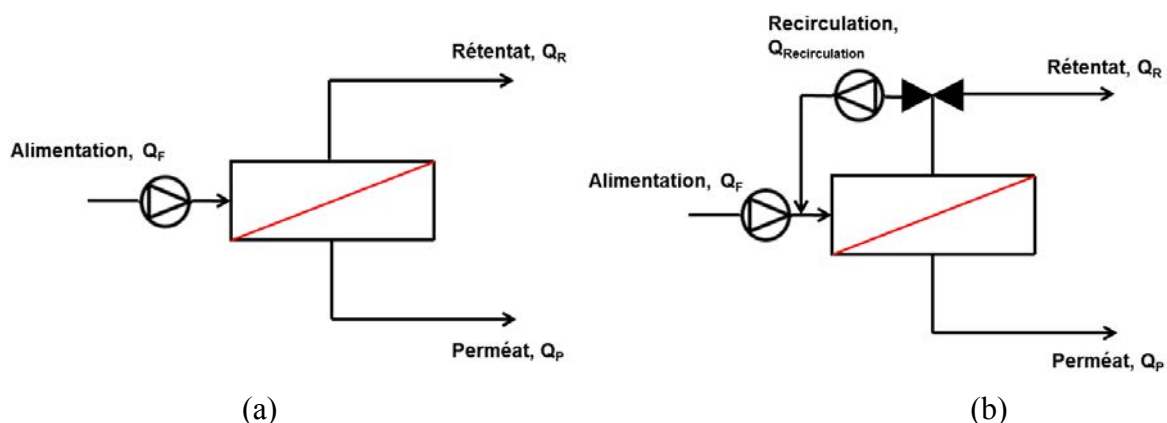


Figure 1-22 : Différents types d'installation de filtration – a) Installation avec 1 seul passage sur la membrane – b) Installation avec recyclage interne d'une partie du rétentat et plusieurs passages sur la membrane

- Si la solution ne passe qu'une fois sur la membrane (**Figure 1-22-a**) : la concentration augmente tout au long du module et c'est un calcul global d'abattement qu'il est

nécessaire d'utiliser pour rendre compte de l'évolution de concentration. Dans le cas d'une rétention constante, l'équation est la suivante (équation 1-11) [129] :

$$Abt = 1 - \frac{\bar{C}_P}{C_F} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{FRV}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{FRV} \right)^{(1-Rét)} \right] \quad (1-11)$$

- Si le rétentat est en partie recyclé (**Figure 1-22-b**) : la concentration en entrée de module dépend de la concentration en sortie du module et du taux de recyclage β de la solution. Dans le cas d'une rétention constante l'équation est alors (équation 1-12) [116,128]

$$Abt = 1 - \frac{\bar{C}_P}{C_F} = 1 - \frac{(1+\beta)^{(1-Rét)} - 1}{\left(1 - \frac{1}{FRV}\right) \times (1+\beta)^{(1-Rét)} - \left(1 - \frac{1}{FRV}\right) \times (1+\beta) + \beta} \quad (1-12)$$

Avec β le taux de recyclage donné par l'équation 1-13.

$$\beta = \frac{\text{Débit de perméat}}{\text{débit de rétentat qui quitte le module}} = \frac{Q_P}{Q_R + Q_{\text{Recirculation}}} \quad (1-13)$$

Dans l'équation 1-12, si le débit de recirculation du rétentat $Q_{\text{Recirculation}}$ est grand devant le débit d'alimentation, l'abattement tend vers la rétention.

Les équations 1-11 et 1-12 doivent être adaptées si la rétention varie avec le FRV.

Les avantages et inconvénients des types de configuration sont expliqués par les équipementiers [128]. Les modules sans recirculation sont bien adaptés lorsque le colmatage de la membrane est faible (osmose inverse pour le dessalement de l'eau par exemple où le problème majeur réside dans la différence de pression osmotique, certaines nanofiltrations pour lesquelles la diminution du flux de perméat est due à la polarisation de concentration uniquement) alors que les modules avec recirculation sont plus adaptés lorsqu'il y a un colmatage important (en ultrafiltration pour le traitement de fluides alimentaires par exemple).

III.4.2. Consommation énergétique

Des calculs énergétiques sont parfois réalisés pour comparer le coût énergétique de l'OSN avec celui de la distillation par exemple [6,28]. La dépense énergétique est dûe aux pompes de mises sous pression et aux éventuelles pompes de recirculation (équation 1-14).

$$W_{\text{OSN}} = \frac{Q_F \times PTM}{\eta_{\text{pompe}}} + \frac{Q_{\text{recirculation}} \times \Delta P}{\eta_{\text{pompe}}} \quad (1-14)$$

Avec W_{OSN} l'énergie nécessaire à l'OSN dans le module membranaire ou sur l'étage

ΔP la perte de charge

η_{pompe} le facteur d'efficacité des pompes

La pompe de recirculation sert à compenser la perte de charge ΔP dans l'installation qui est estimée en général autour de 0.5 bar [6]. Cette estimation est en accord avec les calculs de Shi et al. [130] qui ont déterminé la perte de charge pour des membranes spirales PuraMem S600 de 3 tailles différentes (1.8" x 12" ; 2.5" x 40" ; 1.4" x 40") fonctionnant dans l'acétate d'éthyle. Cependant ΔP peut être bien plus élevée dans des modules de plus grandes dimensions et selon la vitesse de circulation. Ainsi au laboratoire, la circulation d'eau (25°C-50°C) à 10-12 m³.h⁻¹ dans un module 4.3" x 3" (6.7 m²) d'UF induit une perte de charge de 2 bar.

η_{pompe} est le facteur d'efficacité des pompes. Plusieurs publications préconisent une valeur de 0.3 [6,28] mais cette valeur paraît faible car les pompes industrielles sont généralement utilisées jusqu'à 80% de leur capacité. Une efficacité des pompes autour de 0.7 paraît plus adaptée [116].

Pour le calcul énergétique du procédé de distillation, trois contributions sont sommées : l'énergie pour chauffer le milieu, l'énergie de vaporisation et l'énergie de condensation (prise égale à celle de la vaporisation [6]). Szekely et al. [6] ont calculé que la nanofiltration organique avec 1 étage consomme beaucoup moins d'énergie que la distillation. Selon le solvant distillé, le rapport de la consommation énergétique en distillation sur celui en nanofiltration organique varie de 5 000 à 20 000.

IV- Maitrise des flux et mécanismes de transfert en OSN

La plupart des études de dimensionnement des procédés de nanofiltration organique sont des boîtes noires quant aux propriétés de transport des molécules [116,118,121] et les données de rétention et de flux sont issues d'expériences dans les conditions opératoires de la simulation. Ce choix s'explique par la difficulté de prédire les performances de séparation en nanofiltration organique avec les modèles existants jusqu'à présent qui sont plutôt des modèles de connaissance que des modèles prédictifs.

Avec le développement de nouvelles membranes plus sélectives, la compréhension et la description des mécanismes de transfert intervenant en nanofiltration organique reste l'un des principaux enjeux comme pour les filtrations en milieux aqueux d'ailleurs [5].

La discussion des phénomènes de transport conduit à distinguer 3 zones :

- Le compartiment rétentat en amont de la membrane, dans lequel la vitesse d'écoulement tangentielle du fluide à filtrer et la PTM jouent un rôle majeur
- La membrane en incluant les phénomènes aux interfaces
- Le compartiment perméat en aval de la membrane, dans lequel est récolté le perméat. Le transport dans cette zone n'est que peu étudié à part pour la conception des modules membranaires, en particulier les modules spirales pour lesquels il convient de

s'interroger sur l'impact de l'écoulement du perméat le long de la membrane dans son mouvement vers l'axe collecteur central (**Figure 1-12**).

Les transports en amont et dans la membrane impactent le flux global de perméat (solvant + soluté(s)). Les transports dans la membrane (en incluant les interfaces) reflètent les affinités entre solvant et membrane d'une part et entre soluté et membrane d'autre part (thermodynamique) couplées à la convection (quand elle peut exister) et la diffusion dans la structure de la membrane. On peut imaginer que des forces d'interactions physico-chimiques faibles (électrostatiques, hydrophobes, liaisons hydrogène, Van der Waals) pourront également être impliquées dans le transport dans la membrane en fonction de la nature chimique de la membrane, du soluté mais aussi du solvant qui permettra ou au contraire occultera leurs expressions. Si on se focalise plus spécifiquement sur les descriptions des mécanismes en OSN, la zone en amont de la membrane est rarement discutée dans les publications (environ 5% des publications [5]) au contraire de la description dans la membrane (**Figure 1-23**).

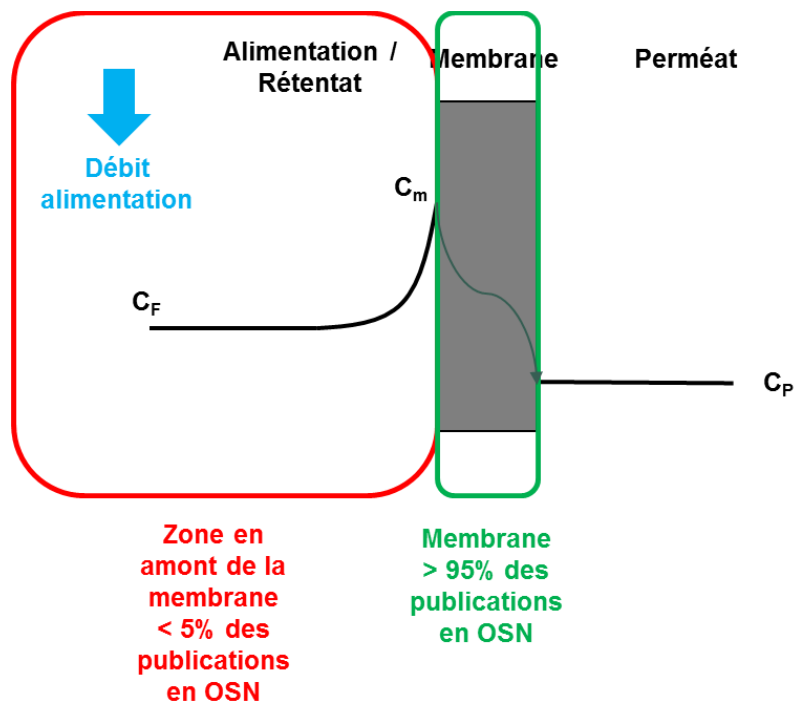


Figure 1-23: Schéma des 2 zones à considérer pour l'étude des mécanismes de transfert

Cette situation est logique puisque le transport en amont de la membrane a été largement décrit dans les milieux aqueux, en particulier avec le modèle du film que nous rappelons ci-dessous avant de discuter des phénomènes dans la membrane.

IV.1. Mécanismes de transport en amont de la membrane

Sous l'action de la PTM qui joue le rôle de force motrice du transport, le solvant et le soluté sont transportés vers la membrane.

Quel qu'en soient les raisons, le solvant traverse librement la membrane. Par contre la membrane peut constituer une barrière physique vis-à-vis du soluté qui peut alors s'accumuler

en amont de la membrane. Ce phénomène est appelé polarisation de concentration et existe sur une épaisseur δ de quelques microns.

Le modèle du film décrit les phénomènes dans la « couche de polarisation » dans laquelle la concentration en soluté est supérieure à la concentration dans le bulk (**Figure 1-24**) et où la concentration en solvant diminue.

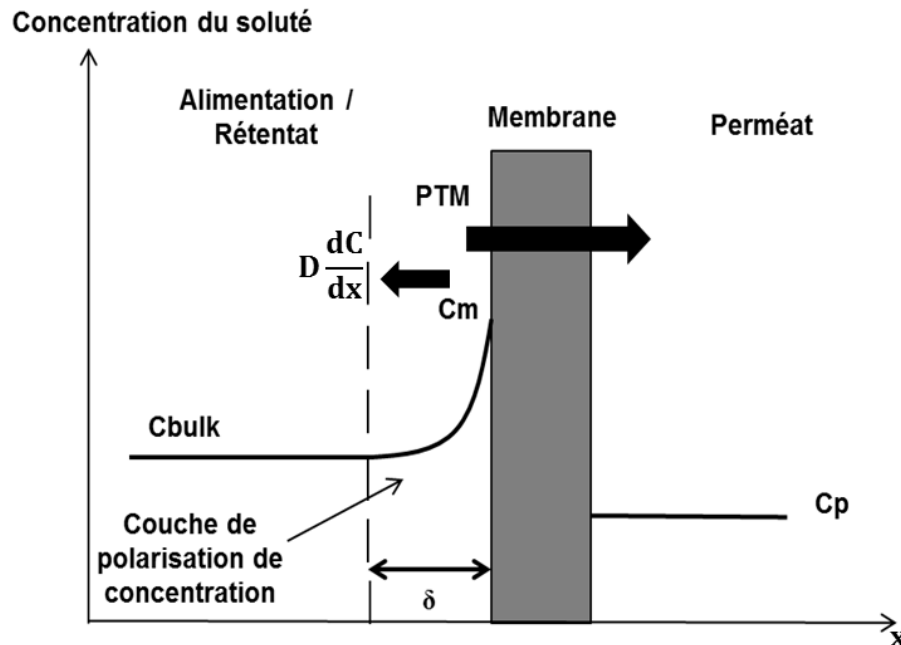


Figure 1-24: Polarisation de concentration et rétro-diffusion

Cette différence de concentration induit un phénomène de rétro-diffusion du soluté de la membrane vers le bulk dilué qui tend à équilibrer (sans forcément à y parvenir) les concentrations. Ce phénomène peut être décrit par la première loi de Fick (équation 1-15).

$$J_i = -D_i \times \frac{dC_i}{dx} \quad (1-15)$$

Avec J_i le flux du soluté i

D_i le coefficient de diffusion de i

C_i la concentration de i , variable dans la couche de polarisation

Le modèle du film exprime le bilan du transport en considérant la membrane comme une boîte noire et l'équation de bilan de matière qui permet de déterminer la concentration immédiatement en amont de la membrane (C_m) est la suivante (équation 1-16).

$$J_{\text{solvant}} \times C_i - D_i \times \frac{dC_i}{dx} = J_{\text{solvant}} \times C_p \quad (1-16)$$

Avec J_{solvant} le flux du solvant apporté par convection

Après intégration sur l'épaisseur de la couche de polarisation et en introduisant k , le coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation ($k = \frac{D_i}{\delta}$), on obtient l'équation 1-17 [131].

$$C_m = (C_{\text{bulk}} - C_p) \times \exp\left(\frac{J_{\text{solvant}}}{k}\right) - C_p \quad (1-17)$$

Avec C_m la concentration du soluté à la membrane
 C_p la concentration du soluté dans le perméat
 C_{bulk} la concentration du soluté dans le bulk

Il est possible de réarranger l'équation 1-17 en introduisant la rétention observée (équation 1-5) et la rétention réelle $\left(\text{Rét}_{\text{réelle}} = \left(1 - \frac{C_p}{C_m}\right)\right)$ pour obtenir l'équation 1-18.

$$\frac{1 - \text{Rét}_{\text{obs}}}{\text{Rét}_{\text{obs}}} = \frac{1 - \text{Rét}_{\text{réelle}}}{\text{Rét}_{\text{réelle}}} \times \exp\left(\frac{J_{\text{solvant}}}{k}\right) \quad (1-18)$$

La rétention observée et le flux du solvant étant accessibles expérimentalement (en milieu dilué, ce qui est le cas de la plupart de nos études, $J_{\text{solvant}} \approx J_{\text{perméat}}$) il sera facile de déterminer k . Notons que différentes corrélations empiriques existent pour le calcul du coefficient de transfert de matière k [132-133] en fonction des conditions hydrodynamiques de l'écoulement (turbulent ou laminaire) et de la géométrie du module de filtration. Ces corrélations dépendent du nombre de Reynolds et du nombre de Schmidt.

L'existence de la couche de polarisation implique une diminution du flux de perméat à travers la résistance qu'elle apporte au transfert de matière. L'augmentation de la vitesse de recirculation tangentielle limite en général la polarisation de concentration. Dans certains cas, l'augmentation de la concentration pourra conduire à l'établissement d'un colmatage plus ou moins durable de la membrane.

Le colmatage est l'un des problèmes principaux des séparations membranaires.

On distingue le colmatage réversible qui disparaît lorsqu'on arrête la filtration ou après un rinçage avec le solvant pur (action mécanique) et le colmatage irréversible pour lequel un nettoyage chimique spécifique est nécessaire pour le faire disparaître et qui peut être dû à des phénomènes physico-chimiques (adsorption) ou mécanique (blocage des pores par des molécules de taille voisine à celle des pores de la membrane en ultrafiltration ou microfiltration principalement).

La polarisation de concentration est souvent intégrée dans le colmatage réversible lorsqu'on utilise le modèle des résistances en série. On définit une résistance totale (R_{tot}) au transfert qui est la somme de la résistance hydraulique (R_m) et de la résistance due au colmatage (fouling) notée R_f (équation 1-19).

$$R_{\text{tot}} = R_m + R_f \quad (1-19)$$

R_f peut être décomposée en ses composantes réversibles (R_{rev}) et irréversibles (R_{irrev}) (équation 1-20).

$$R_f = R_{rev} + R_{irrev} \quad (1-20)$$

Dans la pratique, au cours de ce travail, nous n'avons jamais observé de colmatage irréversible (voir chapitre de résultats).

Une conséquence de la polarisation de concentration est l'augmentation de la pression osmotique à la paroi amont de la membrane ($\pi_{réelle}$) par rapport à la pression osmotique dans le cœur de la solution ($\pi_{observée}$). Il sera alors nécessaire de distinguer (si on utilise la loi de Van't Hoff pour les exprimer) :

$$\pi_{réelle} = R \times T \times C_m \quad (1-21)$$

$$\pi_{observée} = R \times T \times C_{bulk} \quad (1-22)$$

Avec R la constante des gaz parfait

T la température

Cette différence impactera alors la valeur de la différence de pression osmotique $\Delta\pi$ entre le rétentat et le perméat qui s'opposera à la PTM conduisant à une pression efficace égale à (PTM- $\Delta\pi$) et sera prise en compte lors du transfert dans la membrane.

IV.2. Mécanismes de transfert dans la membrane

De nombreux modèles ont été développés pour décrire le transfert des molécules dans les membranes en nanofiltration organique. Ces modèles diffèrent principalement par la représentation qui est faite de la membrane (dense, poreuse) ce qui influe sur la description mathématique du transfert des molécules dans la membrane (en particulier la possibilité d'avoir, ou non, une part convective).

Les principaux modèles existants, inspirés des modèles utilisés en nanofiltration aqueuse et osmose inverse, sont les suivants :

- Modèle de « thermodynamique irréversible » (Irreversible Thermodynamics (IT) models) : la membrane est considérée comme une boîte noire sans prendre en compte ses propriétés.
- Modèles de type solubilisation-diffusion (Solution-Diffusion SD) : la membrane est dense et le transfert des molécules se fait par diffusion provoquée par un gradient de concentration à travers l'épaisseur de la membrane.
- Modèles de convection (Pore-Flow), la membrane est poreuse et le transfert des molécules se fait par convection dans les pores de la membrane.
- Enfin de nombreux modèles semi-empiriques ont aussi été développés pour intégrer les interactions physico-chimiques qui se développent dans le système membrane-solvant-soluté.

IV.2.1. Les modèles de thermodynamique irréversible (IT models)

Dans ce type de modèle, le transfert est considéré comme un processus irréversible durant lequel de l'énergie est continuellement dissipée et de l'entropie produite. Des équations phénoménologiques sont utilisées et la membrane est considérée comme une boîte noire. Ses propriétés structurelles et électriques ne sont donc pas prises en compte. Le transport par convection et par diffusion est possible a priori dans ce type de modèle. Ils sont applicables à des systèmes solvant plus soluté mais ils nécessitent de préciser quelle espèce chimique est le solvant et quelle espèce est le soluté. Enfin ils sont utilisables dans le cas de plusieurs solutés dont le transport n'est pas couplé. Ce sont les modèles historiques de l'osmose inverse aqueuse proposés par Kedem-Katchalsky en 1958 [134] et de Spiegler-Kedem en 1966 [135].

- Dans le modèle de Kedem-Katchalsky, les transports du solvant (équation 1-23) et du soluté (équation 1-24) sont décrits respectivement de la manière suivante :

$$J_{\text{solvant}} = L_V^{\text{IT}} \times (\text{PTM} - \sigma_i \times \Delta\pi) \quad (1-23)$$

$$J_i = P_i^{\text{IT}} \times \Delta C_i + (1 - \sigma_i) \times J_{\text{solvant}} \times \bar{C}_i \quad (1-24)$$

Avec J_{solvant} le flux du solvant

J_i le flux du soluté i

L_V^{IT} la perméabilité du solvant

P_i^{IT} la perméabilité du soluté i

σ_i le coefficient de réflexion du soluté i

\bar{C}_i la concentration moyenne du soluté i dans la membrane

ΔC_i le gradient de concentration de i à travers la membrane

Dans l'équation 1-24 décrivant le transport du soluté, le premier terme correspond à la diffusion et le second souligne l'influence du flux de solvant sur le flux de soluté suggérant ainsi un transport possible par convection dans la membrane. La structure de la membrane n'étant pas prise en compte, il n'y a pas d'incohérence intrinsèque dans le modèle.

Cependant, une partie du nœud du problème est là, en OSN avec des membranes polymères dites « denses » qui de plus vont être gonflées par du solvant, y-a-t-il, ou non, place pour un peu de convection ? Il est vraisemblable qu'il n'y ait pas de réponse unique à cette question, la vérité résidant dans la compréhension fine de la structure du polymère gonflé qui dépend forcément de la nature chimique du polymère et de celle du solvant.

Le coefficient de réflexion correspond à la limite de rétention quand le phénomène de convection dépasse la diffusion. Cela s'apparente à la rétention du soluté à convection (pression) infinie.

$\Delta\pi$ est la différence de pression osmotique. En effet, lors de filtrations en présence d'un ou plusieurs solutés qui ont des rétentions non nulles, il y a une différence de concentration de part et d'autre de la membrane ce qui induit l'existence d'une différence pression osmotique entre

les compartiments perméat et rétentat. Elle s'oppose à la pression transmembranaire et a pour effet de diminuer le flux de perméat.

La loi de Van't Hoff simplifiée pour des solutions diluées permet d'exprimer la pression osmotique π_i en présence d'un soluté i (équation 1-25).

$$\pi_i = R \times T \times C_i \quad (1-25)$$

Avec R la constante des gaz parfait

T la température

C_i la concentration en soluté i (exprimé sous forme d'osmolalité)

La différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane correspond à la pression osmotique du rétentat moins la pression osmotique du perméat (équation 1-26).

$$\Delta\pi_i = \pi_{i \text{ rétentat}} - \pi_{i \text{ perméat}} \quad (1-26)$$

En présence de plusieurs solutés, les différences de pression osmotique dues à chacun d'eux s'ajoutent (équation 1-27).

$$\Delta\pi = \sum_i \Delta\pi_i \quad (1-27)$$

L'apparition de la pression osmotique conduit à une diminution du flux de perméat selon l'équation 1-28, comme déjà évoqué plus haut.

$$J = L_p \times (PTM - \Delta\pi) \quad (1-28)$$

- Dans le modèle de Spiegler-Kedem, le flux du solvant s'exprime de la même manière que précédemment mais l'expression du flux du soluté diffère de l'expression précédente (équation I-24) puisque la valeur de la concentration en soluté est discrétisée dans l'épaisseur de la membrane (épaisseur de la couche active) (équation 1-29).

$$J_i = -P_i^{IT} \times e \times \left(\frac{dC_i}{de} \right) + (1 - \sigma_i) \times J_{\text{solvant}} \times \bar{C}_i \quad (1-29)$$

Avec e l'épaisseur de la couche active de la membrane

A partir de ces modèles, on peut calculer la rétention avec les formules suivantes (équations 1-30 et 1-31).

$$\text{Rét}_i = \frac{(1 - F) \times \sigma_i}{1 - F \times \sigma_i} \quad (1-30)$$

$$F = \exp\left(- (1 - \sigma_i) \times \frac{J_{\text{solvant}}}{P_i^{IT}}\right) \quad (1-31)$$

Aucun des termes ne pouvant être calculé a priori pour chacun de ces deux modèles, trois paramètres sont à déterminer à partir de données expérimentales (**Tableau 1-10**).

Tableau 1-10: Paramètres à déterminer pour les modèles de thermodynamique irréversible

Paramètre	Méthode de détermination
L_V^{IT}	Flux en fonction de la pression transmembranaire du solvant seul
P_i^{IT}	Rétention en fonction du flux
σ_i	Rétention en fonction du flux

Par exemple, Robinson et al. [136] ont utilisé le modèle de Spiegler-Kedem pour des membranes d'OSN en PDMS présentant différents taux de réticulation. Quel que soit le gonflement de la membrane, le modèle permet de bien représenter la perméation du solvant et des solutés, il s'agissait d'ajuster le modèle aux résultats expérimentaux via des paramètres ajustables ce qui ne permet pas vraiment de progresser sur la compréhension fine des phénomènes.

En s'appuyant sur l'équation donnant la rétention (équations 1-30 et 1-31), on remarque que si la convection est grande devant la diffusion alors le rapport $J_{\text{solvant}}/P_i^{IT}$ est grand [137]. Ainsi la rétention tend vers la valeur de σ_i (équation 1-30) et la rétention doit donc être constante à convection (pression) élevée. A l'inverse, si la diffusion est grande devant la convection (c'est le cas à de faibles pressions transmembranaires) alors le rapport $J_{\text{solvant}}/P_i^{IT}$ est petit et F tend vers 1 (équation 1-31). La rétention est donc une fonction du flux du solvant et comme le flux augmente avec la pression, la rétention augmente aussi avec la pression.

IV.2.2. Modèle de solubilisation-diffusion (Solution-diffusion (SD) model)

Le modèle de solubilisation-diffusion est apparu il y a une vingtaine d'années pour expliquer le transport en dialyse, en osmose inverse, en perméation de gaz et en pervaporation. Dans le modèle de solubilisation-diffusion, la pression dans la membrane est considérée uniforme et il y a un gradient de potentiel chimique à travers la membrane qui est dû à un gradient de concentration. Ce modèle est habituellement utilisé pour des membranes denses en admettant qu'il n'y a pas de convection possible dans la membrane puisqu'il n'y a pas de gradient de pression. Le transport est alors uniquement assuré par diffusion et le flux diffusif à travers la membrane est décrit par la loi de Fick (équation 1-32).

$$J_i = -D_{iM} \times \frac{dC_i}{dx} \quad (1-32)$$

Avec D_{iM} est le coefficient de diffusion du soluté i dans la membrane (forcément plus faible que dans la solution extérieure)

La perméation des molécules se fait en trois étapes consécutives [138]. D'abord la molécule est « dissoute » dans la membrane (solubilisation, ou en d'autres termes le soluté est d'abord adsorbé sur la membrane selon un équilibre thermodynamique traduit par une constante appelée

coefficient de partage), ensuite elle est transportée dans la membrane gonflée de solvant par diffusion qui dépend d'interactions physico-chimiques complexes entre la molécule et le matériau membranaire, et enfin, elle est désorbée de l'autre côté de la membrane. Dans le modèle de solubilisation-diffusion « classique », il n'y a pas de distinction dans l'expression du flux du soluté et du solvant et le transfert est décrit par le même type d'équations (équations 1-33 et 1-34).

$$J_i = \frac{D_{iM} \times K_i}{e} \times \left(C_{i,in} - C_{i,out} \times \exp\left(\frac{-V_{m,i} \times (P_0 - P_p)}{R \times T}\right) \right) \quad (1-33)$$

$$J_i = P_{S,i} \times \left(C_{i,in} - C_{i,out} \times \exp\left(\frac{-V_{m,i} \times (P_0 - P_e)}{R \times T}\right) \right) \quad (1-34)$$

Avec D_{iM} le coefficient de diffusion du soluté i dans la membrane gonflée

K_i le coefficient de partage à la membrane

$C_{i,in}$ la concentration à la surface intérieure de la membrane du côté du compartiment rétentat

$C_{i,out}$ la concentration à la surface intérieure de la membrane du côté compartiment perméat

$V_{m,i}$ le volume molaire du composé i

P_0 est la pression côté rétentat

P_p la pression côté perméat

$P_{S,i}$ la perméabilité du composé i dans la membrane

Ces dernières équations peuvent être simplifiées [139] si on exprime le transfert du solvant sous l'effet du gradient de pression efficace (équation 1-35) et le transfert du soluté par diffusion avec un gradient de concentration uniquement (équation 1-36). Cela conduit au modèle de solubilisation-diffusion « simplifié ».

$$J_{\text{solvant}} = L_S \times (PTM - \Delta\pi) \quad (1-35)$$

$$J_i = \frac{D_{iM} \times K_i}{e} \times (C_{i,in} - C_{i,out}) = P_{S,i} \times \Delta C_i \quad (1-36)$$

Avec L_S la perméabilité du solvant

ΔC_i la différence de concentration entre l'amont et l'aval (intérieur) de la membrane

Il n'y a qu'un seul paramètre à déterminer pour chaque espèce dans ce modèle ($P_{S,i}$).

Ce modèle simplifié ne permet pas de décrire des rétentions négatives sauf si on imagine une très forte affinité du soluté pour la membrane conduisant à une valeur $C_{i,in}$ très grande par rapport à C_{bulk} et que néanmoins cette très forte affinité ne bloque pas la diffusion dans la membrane.

White et al. [140] ont utilisé le modèle de solubilisation-diffusion pour décrire le transport de différents alcanes en solution dans du toluène avec une membrane en polyimide. Ils ont réussi

à déterminer des paramètres du modèle par régression pour chacun des composés et ont remarqué que les alcanes aromatiques diffusent mieux que les alcanes linéaires.

Au laboratoire, nous avons des résultats expérimentaux montrant la rétention négative du soluté C₁₉ dans l'heptane avec une membrane Starmem 122 [141] mais pas avec le composé de même masse molaire présentant des phényles condensés.

IV.2.3. Modèle de solubilisation-diffusion basé sur l'équation de Maxwell-Stefan

Des études ont montré que le modèle de solubilisation-diffusion classique présente des limitations en OSN. En effet, il ne permet pas de décrire les résultats d'une même séparation dans différents solvants ce que certains attribuent à la non prise en compte du couplage entre les flux du soluté et du solvant. Paul [142] a adapté les équations classiques du modèle de solubilisation-diffusion pour y ajouter des effets de couplage (par friction ou convection). Pour cela il a utilisé les équations de Maxwell-Stefan pour décrire les coefficients de diffusion mutuels. En fait il fait l'hypothèse d'un équilibre entre la force motrice d'une espèce *i* et la force totale de friction entre *i* et les autres espèces *j*.

Toutes les équations de ce modèle sont explicitées en détails par Gevers et al. [143]. Dans ce travail, les auteurs étudient la perméation de colorants dans des solutions alcooliques à travers des membranes denses et ils mesurent le coefficient de partage du soluté entre la solution et la membrane en immergeant des échantillons de membranes en PDMS dans une solution contenant un colorant. La quantification de la quantité de soluté sur la membrane se faisait ensuite par UV. Ces mesurent ont permis de conclure que la charge des solutés a un rôle important sur le coefficient de partage (même en milieu organique) au contraire de la taille des solutés. Les auteurs ont aussi montré que durant la perméation des solutés à travers la membrane, la charge reste importante pour les solutés de petites tailles mais des effets stériques prédominent pour les solutés de plus grande taille.

Le **Tableau 1-11** récapitule les domaines d'études de travaux en OSN utilisant le modèle de solubilisation-diffusion avec l'équation de Maxwell-Stefan.

Tableau 1-11 : Références des travaux en OSN utilisant le modèle de solubilisation-diffusion avec l'équation de Maxwell-Stefan

Référence	Solvant	Soluté	Régression / prédiction
[144]	Pentane	Décane-dodécane	Régression
[145]	Toluène – propanol – éthanol – acétate d'éthyle	Pas de soluté	Régression et prédiction
[146]	Solvant pur : méthanol – isopropanol – toluène Mélange de solvant : isopropanol/toluène – méthanol/toluène	Alcanes linéaires	Régression
[143]	Méthanol - isopropanol	Différents colorants	Régression

IV.2.4. Modèles de convection (Pore-Flow models)

Clairement ces modèles font l'hypothèse d'une membrane de structure poreuse. Les modèles de convection s'appuient sur l'hypothèse que les concentrations du solvant et du soluté sont constantes dans la membrane et que le gradient de potentiel chimique est dû à un gradient de pression dans les pores de la membrane. Dans ce type de modèle, la séparation se fait d'après la taille des molécules.

Pour le flux du solvant, le modèle d'Hagen-Poiseuille est couramment utilisé (équation 1-37).

$$J_{\text{solvant}} = \frac{\varepsilon \times r_p^2}{8 \times e \times \tau} \times \frac{\text{PTM}}{\eta} = K_{\text{HP}} \times \frac{\text{PTM}}{\eta} \quad (1-37)$$

Avec ε la porosité de la membrane

r_p le rayon des pores de la membrane

τ la tortuosité

η la viscosité du solvant dans les pores

K_{HP} le paramètre d'Hagen-Poiseuille

La viscosité η est le seul paramètre du solvant influençant la perméation. K_{HP} est le seul paramètre à déduire de ce modèle.

Robinson et al. [147] ont appliqué le modèle d'Hagen-Poiseuille pour différents solvants (hexane, heptane, cyclohexane et xylène) avec une membrane en PDMS. Pour des pressions transmembranaires supérieures à 3 bar, le modèle a très bien décrit les flux observés. Par contre, pour des PTM inférieures à 3 bar, le modèle faillit à bien décrire le flux et un autre mécanisme devrait être pris en compte (diffusion). Nous nous contenterons d'observer que ces travaux existent et que certains auteurs réfutent l'existence possible de pores dans des membranes denses en PDMS même fortement gonflées par du toluène par exemple [148-149].

Tsuru et al. [150] ont appliqué le modèle d'Hagen-Poiseuille pour des alcools avec différentes membranes en céramique dont il n'est pas contestable qu'elles soient poreuses. Pour des membranes ayant des tailles de pores supérieures à 70 nm, ce modèle donne de bons résultats mais pour des membranes ayant des pores de 1 à 5 nm, ce modèle ne permet pas de décrire correctement le flux des solvants.

Pour décrire la rétention des solutés dans ces membranes poreuses, de nombreuses équations semi-empiriques ont été développées.

Les modèles les plus simples pour décrire la rétention du soluté introduisent un coefficient de réflexion σ_i (comme dans les modèles de thermodynamique irréversible) (équations 1-38 et 1-39).

$$\sigma_i = f(\lambda) \quad (1-38)$$

$$\lambda = \frac{r_{\text{soluté } i}}{r_p} \quad (1-39)$$

Avec $r_{\text{soluté } i}$ le rayon du soluté i

Le coefficient de réflexion est fonction de la taille des pores de la membrane et de la taille du soluté. Différentes équations permettent de le déterminer (**Tableau 1-12**). Gibbins et al. [151] ont utilisé ces modèles pour décrire la rétention de sels quaternaires d'un bromure d'alkyl ammonium dans du méthanol. Merlet et al. [137] ont comparé le modèle classique de Ferry qui ne prend en compte que l'effet de la taille du soluté par rapport à la taille des pores de la membrane avec le modèle SHP (« Steric Hindrance Pore ») qui prend aussi en compte les forces attractives entre le soluté et la membrane, et le modèle de Verniory qui incorpore des forces de friction du soluté sur la surface des pores de la membrane. Ils concluent que l'ordre des rétentions prédites par ce modèle est le suivant : Rét(SHP) < Rét(Ferry) < Rét(Verniory).

Tableau 1-12 : Différents modèles pour le calcul du coefficient de réflexion

Modèle	Equation	
Ferry : pores uniformes cylindriques avec un profil parabolique de vitesse [137]	$\sigma_i = 1 - 2 \times (1 - \lambda)^2 - (1 - \lambda)^4$	(1-40)
SHP : prise en compte des forces attractives entre le soluté et la membrane [137]	$\sigma_i = 1 - H_F \times S_F$	(1-41)
	$H_F = 1 + \frac{16}{9} \times \eta^2$	(1-42)
	$S_F = (1 - \lambda)^2 \times [2 - (1 - \lambda)^2]$	(1-43)
Verniory : paramètre de réflexion dépend d'une force de résistance et des obstacles dans les pores [137]	$\sigma_i = 1 - g(\lambda) \times S_F$	(1-44)
	$g(\lambda) = \frac{1 - \left(\frac{2}{3}\right) \times \lambda^2 - 0,2 \times \lambda^5}{1 - 0,76 \times \lambda^5}$	(1-45)
	$S_F = (1 - \lambda)^2 \times [2 - (1 - \lambda)^2]$	(1-46)
Log-normal : distribution de la taille des pores [152]	$\sigma_i = \int_0^r \frac{1}{S_p \times \sqrt{2} \times \pi} \times \frac{1}{r} * \exp\left(-\frac{[\ln(r) - \ln(\bar{r}_p)]^2}{2 \times S_p^2}\right) dr$	(1-47)

Plusieurs modèles ont été développés à partir de l'équation de Nernst-Planck. Le transport des solutés est basé sur trois forces s'exerçant dans le pore de la membrane : la convection, la diffusion et l'électromigration. Ce dernier phénomène est généralement négligeable pour les solvants organiques.

Bowen et Welfoot [153] ont développé le Donnan Steric Pore-Flow model (equation 1-48) en milieu aqueux.

$$J_i = -K_{i,d} \times D_i \times \frac{dc_i}{de} - \frac{z_i \times C_i \times K_{i,d} \times D_i}{R \times T} \times F \times \frac{d\psi}{de} + K_{i,c} \times C_i \times J_{\text{solvant}} \quad (1-48)$$

Avec $K_{i,d}$ et $K_{i,c}$ les coefficients de diffusion et de convection dans le pore

z_i est la valence du soluté

ψ le potentiel électrique dans la membrane

Le premier terme correspond donc à la diffusion, le second aux interactions électrostatiques et le troisième terme à la convection. Le flux du solvant J_{Solvant} est décrit par le modèle d'Hagen-Poiseuille (équation 1-37).

Pour prendre en compte les interactions entre le soluté et la membrane, le « Surface Force Pore-Flow model » a été développé [139,154]. Dans ce modèle, une distribution du soluté à la surface de la membrane est considérée, ce qui implique la présence de forces interfaciales entre le soluté et la membrane.

D'autres modèles très proches du modèle « Surface Force Pore-Flow model » existent [139]. Le « Finely porous model » prend en compte les phénomènes de diffusion, convection, les interactions électrostatiques et les effets d'affinité électrostatique. Dans ce modèle la distribution du soluté est affectée par des effets stériques. Le « Modified Surface-Charge Pore-Flow » model considère les mêmes phénomènes mais cette fois-ci, c'est le profil radial et axial du flux du soluté qui est pris en compte. Enfin, dans le « Space Charge Pore-Flow model », les pores sont assimilés à des capillaires ayant des charges à leur surface et la distribution radiale des ions est affectée par leur potentiel électrique.

IV.2.5. Modèle de solubilisation-diffusion avec imperfections (SD+IM)

Pour prendre en compte le flux visqueux (convection), le modèle de solubilisation-diffusion a été modifié pour donner le modèle de solubilisation-diffusion avec imperfections. Ce dernier considère que le transport se fait par diffusion sauf dans des cavités (imperfections) de la membrane dans lesquelles il y a de la convection. Dans ce modèle, on fait la distinction entre le solvant et le soluté et les équations du modèle sont les suivantes (équations 1-49 et 1-50).

$$J_{\text{Solvant}} = L_V \times (PTM - \Delta\pi) + L_i \times PTM \quad (1-49)$$

$$J_i = P_{S,i} \times (C_{i,in} - C_{i,out}) + L_i \times C_{i,in} \times PTM \quad (1-50)$$

Avec L_V perméabilité du solvant due à la convection

L_i perméabilité du soluté due à la convection

$P_{S,i}$ perméabilité du soluté (due à la diffusion)

Fierro et al. [155] ont vérifié avec ce modèle l'effet de la température sur la perméation (en plus de prendre en compte la compaction de la membrane en PDMS sous l'effet de la pression). Ils en déduisent que le flux de perméat augmente quand la température augmente en raison de la diminution de la viscosité mais également d'une augmentation des volumes libres du polymère.

IV.2.6. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes polymères

Plusieurs modèles semi-empiriques ont été développés pour progresser dans la connaissance des mécanismes de transfert en OSN. Ces derniers décrivent le flux du solvant et du soluté avec différentes propriétés physico-chimiques du solvant, du soluté et/ou de la membrane.

- Bhanushali et al. [156] décrivent le flux du solvant en fonction du volume molaire du solvant V_m , de la viscosité η , de la sorption sur la membrane φ , et de la tension de surface du solvant représentant les interactions entre la membrane et le solvant γ_{solvant} (équation 1-51). Le modèle considère que le transfert se fait par diffusion.

$$J_{\text{solvant}} = K_{\text{BH}} \times \left(\frac{V_m}{\eta}\right) \times \left(\frac{1}{\varphi^n \times \gamma_{\text{solvant}}}\right) \quad (1-51)$$

Avec K_{BH} un paramètre empirique du modèle
 n un paramètre empirique du modèle

- Machado et al. [157] utilisent une approche de convection basée sur un modèle de résistance en série (équation 1-52). R_0^S est la résistance de surface pour entrer dans les pores de la membrane, R_η^1 et R_η^2 sont les termes de résistances visqueuses associés aux différentes couches de la membrane (UF et NF). Avec ce modèle, ils sont parvenus à simuler le flux de mélanges binaires acétone avec différents alcools et alcènes à travers des membranes Koch MPF-50 (PDMS).

$$J_{\text{solvant}} = \frac{\text{PTM}}{R_0^S + R_\eta^1 + R_\eta^2} = \frac{\text{PTM}}{\Phi_{\text{Machado}} \times [(\gamma_C - \gamma_{\text{solvant}}) + f_1 \times \eta] + f_2 \times \eta} \quad (1-52)$$

Avec f_1 paramètre caractéristique de la couche de nanofiltration
 f_2 paramètre caractéristique de la couche d'ultrafiltration
 Φ_{Machado} un paramètre du modèle lié au solvant
 γ_C la tension de surface critique
 γ_{solvant} la tension de surface du solvant

- D'autres approches prennent en compte les propriétés de la membrane en présence de solvant. Volkov et al. [158] introduisent l'épaisseur de la membrane ainsi que le volume de vide dans la membrane dans leur modèle. Miyagi et al. [159] ont développé un modèle semi-empirique basé sur la diffusion qui prend en compte la fraction volumique de polymère ainsi que le paramètre de solubilité de Hildebrand de la membrane et du soluté (équation 1-53).

$$J_i = \frac{D_{iM} \times (\text{PTM} - \Delta\pi)}{e} \times e^{\left(\frac{-\phi_m^2 \times V_m \times (\delta_{\text{membrane}} - \delta_i)}{R \times T}\right)} \quad (1-53)$$

Avec ϕ_m la fraction volumique de polymère

V_m le volume molaire du solvant

δ_{membrane} le paramètre de solubilité de Hildebrand de la membrane

δ_i le paramètre de solubilité de Hildebrand du composé i

Les paramètres de solubilité ont aussi été utilisés de manière plus qualitative afin de prédire des sens de variations de flux entre différents solvants pour une même membrane ou l'ordre de rétention des solutés avec une membrane et dans un solvant donné [159]. Plus le paramètre de solubilité entre 2 composés est proche et plus leur affinité sera forte. Ainsi, pour une membrane donnée, un solvant 1 avec un paramètre de solubilité plus proche de la membrane qu'un solvant 2 permettra d'avoir un flux de perméat plus élevé.

L'analyse des résultats de la littérature [160-161] a permis de donner une gamme approximative pour l'affinité entre 2 espèces :

- Affinité forte : $|\delta_1 - \delta_2| < 1-2 (\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$
- Affinité moyenne : $1-2 (\text{J.cm}^{-3})^{0.5} < |\delta_1 - \delta_2| < 4-5 (\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$
- Affinité faible : $|\delta_1 - \delta_2| > 4-5 (\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$

Pour prédire l'ordre de rétention des solutés, plusieurs cas sont à différencier selon la différence entre les paramètres de solubilité de la membrane, du solvant et du soluté parmi lesquelles certains sont regroupés dans les **Tableaux 1-13 à 1-16**.

Tableau 1-13 : Conditions pour avoir une rétention élevée avec une affinité moyenne entre la membrane et le solvant

Affinité	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	Rétention
Fort				élevée
Moyen	x		x	
Faible		x		

Tableau 1-14 : Conditions pour avoir une rétention moyenne avec une affinité moyenne entre la membrane et le solvant

Affinité	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	Rétention
Fort				moyenne
Moyen	x	x		
Faible			x	

Tableau 1-15 : Conditions pour avoir une rétention faible avec une affinité moyenne entre la membrane et le solvant

Affinité	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	$ \delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{soluté}} $ $(\text{J.cm}^{-3})^{0.5}$	Rétention
Fort		x		faible
Moyen	x		x	
Faible				

Tableau 1-16 : Conditions pour avoir une rétention moyenne avec une affinité faible entre la membrane et le solvant

Affinité	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{solvant}} $ (J.cm ⁻³) ^{0.5}	$ \delta_{\text{membrane}} - \delta_{\text{soluté}} $ (J.cm ⁻³) ^{0.5}	$ \delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{soluté}} $ (J.cm ⁻³) ^{0.5}	Rétention
Fort				moyenne
Moyen		x	x	
Faible	x			

Les paramètres de solubilité de molécules courantes comme les solvants sont disponibles dans la littérature [162] et ils ont été déterminés expérimentalement. Les techniques les plus courantes sont la chromatographie inverse en phase gazeuse pour les solvants et les petites molécules volatiles [163], mesures de viscosité intrinsèque [164] et mesures de gonflement pour les polymères [165].

Pour des molécules plus complexes, il existe des méthodes de contributions de groupes pour calculer les valeurs des paramètres de solubilité. Pour appliquer ces méthodes, il faut diviser la molécule en groupements fonctionnels et sommer ensuite la contribution de chaque groupement pour déterminer le paramètre de solubilité global. Les contributions de chaque groupement sont disponibles dans des tables. Les méthodes de contributions de groupes les plus utilisées sont celles de Fedors [166] et de Van Krevelen [167]. La méthode de Fedors permet d'obtenir à la fois le paramètre de solubilité et le volume molaire d'une molécule. La méthode de Van Krevelen permet de décomposer le paramètre de solubilité (de Hansen) global en 3 contributions (équation 1-54).

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1-54)$$

Avec δ_d les forces de dispersion

δ_p les forces polaires

δ_h qui correspond aux liaisons hydrogènes.

Cette méthode permet de décrire plus finement l'affinité entre la membrane et une molécule en fonction de leurs structures chimiques respectives. Néanmoins, la méthode de Van Krevelen nécessite de connaître le volume molaire de la molécule pour faire le calcul (volume molaire que l'on peut connaître avec la méthode de Fedors).

La méthode de Van Krevelen a plutôt été utilisée pour déterminer les paramètres de solubilité des membranes. La méthode de Fedors est généralement utilisée pour calculer le paramètre de solubilité des solutés et/ou solvant.

Des valeurs contradictoires pour les membranes en polyimide sont données dans la littérature (Tableau 1-17).

Tableau 1-17 : Comparaison des valeurs de la littérature des paramètres de solubilité de 2 polyimides

	Soroko et al. [168]	Bastin et al. [169]	Silva et al. [170]
δ (Matrimid 5218)	23.1 (J.cm ⁻³) ^{0.5}	32.0 (J.cm ⁻³) ^{0.5}	23.2 (J.cm ⁻³) ^{0.5}
δ (Lenzing P84)	27.0 (J.cm ⁻³) ^{0.5}	36.6 (J.cm ⁻³) ^{0.5}	26.8 (J.cm ⁻³) ^{0.5}

Pour des membranes en PDMS, le paramètre de solubilité est de 15.5 (J.cm⁻³)^{0.5} [162].

- Schmidt et al. [13] ont développé un modèle couplé dans lequel ils prennent en compte la diffusion et la convection pour les solvants et les solutés. Ils utilisent donc à la fois les équations du modèle de solubilisation-diffusion (indice SD dans les équations 1-55 et 1-56) et du modèle de convection (indice PF pour pore-flow dans les équations 1-55 et 1-56). A cela, il rajoute des termes de couplage entre les solutés et les solvants ainsi qu'une interaction solvant-membrane qui influence la taille des pores (**Figure 1-25**).

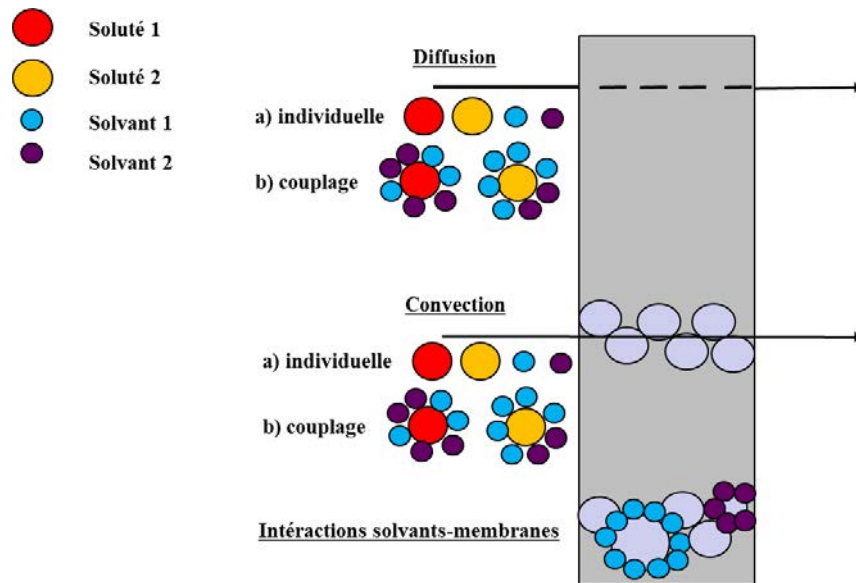


Figure 1-25: Description du modèle développé par Schmidt et al. [13]

$$J_{i,\text{soluté}} = J_{i,\text{soluté}}^{\text{SD}} + J_{i,\text{soluté}}^{\text{SD,couplage}} + J_{i,\text{soluté}}^{\text{PF}} + J_{i,\text{soluté}}^{\text{PF,couplage}} \quad (1-55)$$

$$J_{i,\text{solvant}} = J_{i,\text{solvant}}^{\text{SD}} + J_{i,\text{solvant}}^{\text{SD,couplage}} + J_{i,\text{solvant}}^{\text{PF}} + J_{i,\text{solvant}}^{\text{PF,couplage}} \quad (1-56)$$

IV.2.7. Modèles semi-empiriques développés pour les membranes céramiques

Buekenhoudt et al. [171] ont développé un modèle qui permet de déterminer le flux d'un solvant en fonction du flux à l'eau et des paramètres de solubilité de l'eau et du solvant (équation 1-57). Seul le paramètre noté C est à obtenir par régression de données expérimentales.

$$\frac{J_{\text{solvant}} \times \eta_{\text{solvant}}}{J_{\text{eau}} \times \eta_{\text{eau}}} = (1 - C) + C \times \frac{\delta_{\text{solvant}}}{\delta_{\text{eau}}} \quad (1-57)$$

Enfin, Marchetti et al. [172] ont adapté le modèle de Hagen-Poiseuille pour décrire le flux du solvant en introduisant un facteur correctif f_c qui dépend des propriétés de la membrane et du solvant (équations 1-58 et 1-59).

$$J_{\text{solvant}} = \frac{K_{\text{HP}} \times \text{PTM}}{\eta} \times (1 + f_c) \quad (1-58)$$

$$f_c = C_1 \times \frac{2 \times \gamma_{\text{solvant}} \times \cos\theta}{r_p} + C_2 \times |\delta_{\text{solvant}} - k_{\text{pol}}| + C_3 \times \left(\frac{r_{\text{solvant}}}{r_p}\right)^2 \quad (1-59)$$

Avec θ l'angle de contact du solvant sur la membrane

k_{pol} la constante de polarisabilité

C_1 , C_2 et C_3 les paramètres du modèle

IV.2.8. Conclusion sur les mécanismes de transfert dans la membrane en nanofiltration organique

Plusieurs mécanismes peuvent donc intervenir pour décrire les phénomènes de transfert à travers la membrane en nanofiltration organique. La principale complexité tient au fait que beaucoup de paramètres sont à prendre en compte : les caractéristiques intrinsèques du soluté, du solvant et de la membrane et les interactions soluté-solvant-membrane (**Figure 1-26**).

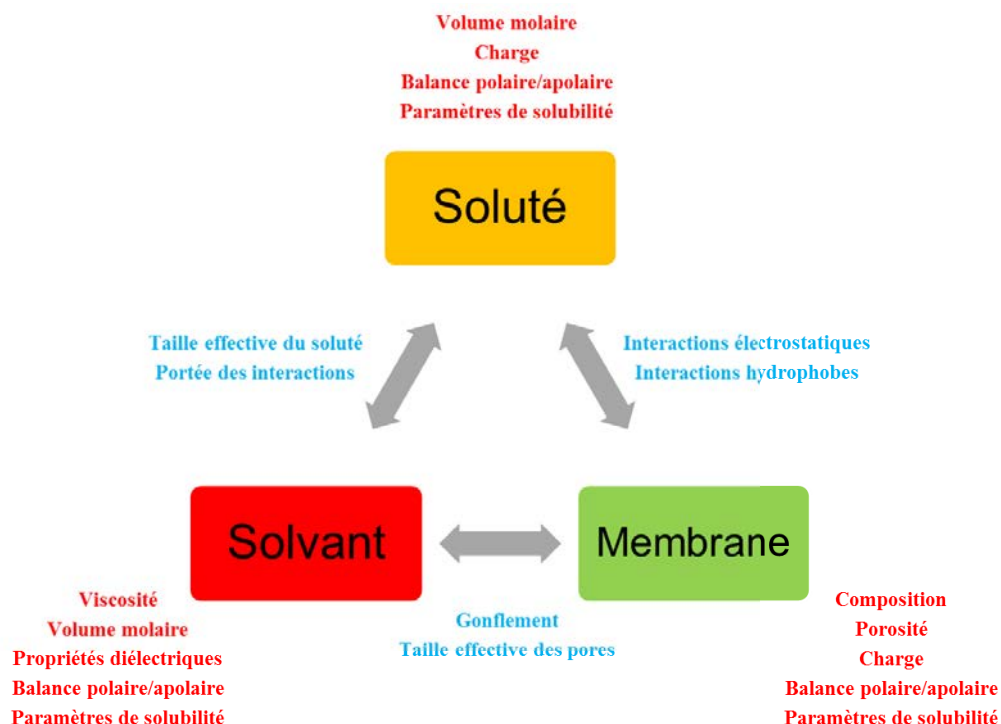


Figure 1-26: Paramètres de chacun des composants intervenant en nanofiltration organique et interactions entre ces différents composants

IV.3. Couplage des phénomènes de transfert en amont et dans la membrane

La théorie du film seule faillit parfois à expliquer l'augmentation de concentration en amont de la membrane lorsque la rétention réelle n'est pas constante avec la pression, c'est-à-dire qu'il n'est pas possible de déterminer un coefficient de transfert de matière k (équation 1-18). Pour prendre en compte la polarisation de concentration et déterminer la concentration à la membrane, il faut alors coupler la théorie du film à un modèle qui décrit le transfert dans la membrane [173–175]. Le modèle de solubilisation-diffusion simplifié peut être couplé à la théorie du film [173-174]. En effet, ce modèle peut s'exprimer sous la forme de l'équation 1-60.

$$\frac{\text{Rét}_{\text{réelle}}}{1 - \text{Rét}_{\text{réelle}}} = \frac{J_{\text{solvant}}}{P_{s,i}} \quad (1-60)$$

Avec $P_{s,i}$ donnée par l'équation 1-61.

$$P_{s,i} = \frac{D_{iM} \times K_i}{e} \quad (1-61)$$

Il est donc possible dans l'équation 1-18 de la théorie du film de remplacer le terme dépendant à la rétention réelle par son expression donnée par le modèle de solubilisation-diffusion ce qui mène à l'équation 1-62 [61].

$$\ln \left(J_{\text{solvant}} \times \frac{1 - \text{Rét}_{\text{obs}}}{\text{Rét}_{\text{obs}}} \right) = \ln(P_{s,i}) + \frac{J_{\text{solvant}}}{k} \quad (1-62)$$

On peut alors tracer la droite $\ln \left(J_{\text{solvant}} \times \frac{1 - \text{Rét}_{\text{obs}}}{\text{Rét}_{\text{obs}}} \right)$ en fonction du flux du solvant pour déterminer le coefficient de transfert k et la perméabilité du soluté $P_{s,i}$. Avec k , il est ensuite possible de recalculer la rétention réelle (équation 1-18) puis la concentration à la membrane.

La dérivée par rapport au flux du solvant de l'équation 1-62 permet de déterminer la rétention observée maximale (équation 1-63) [173]. Cette rétention est obtenue lorsque le flux est égal au coefficient de transfert de masse k .

$$\text{Rét}_{\text{obs max}} = \frac{1}{1 + \frac{\exp(1) \times P_{s,i}}{k}} \quad (1-63)$$

IV.4. Etat de la prise en compte des mécanismes de transfert pour le dimensionnement des cascades

Comme expliqué ci-dessus, nous sommes encore loin d'un accord sur les mécanismes de transfert en OSN.

Si dans le cas des membranes polymères le modèle de solubilisation-diffusion semble se dégager, il est clair que la prise en compte d'imperfections qui autoriseraient une part de convection ne fait pas l'unanimité.

Enfin la description fine du rôle de la physico-chimie n'est encore qu'ébauchée, mais les auteurs qui la prennent en considération adoptent presque tous des descriptions qui passent par les paramètres de solubilité de Hansen / Hildebrand.

Comment dans ces conditions, se saisir des connaissances actuelles dans la simulation de cascades de membranes ?

Récemment, Peshev et al. [176] ont proposé une opération de nanofiltration organique compatible avec les logiciels de simulations de procédés comme Aspen Plus, HYSYS ou ProSim. Le principe de l'« OSN Designer » est représenté sur la **Figure 1-27**.

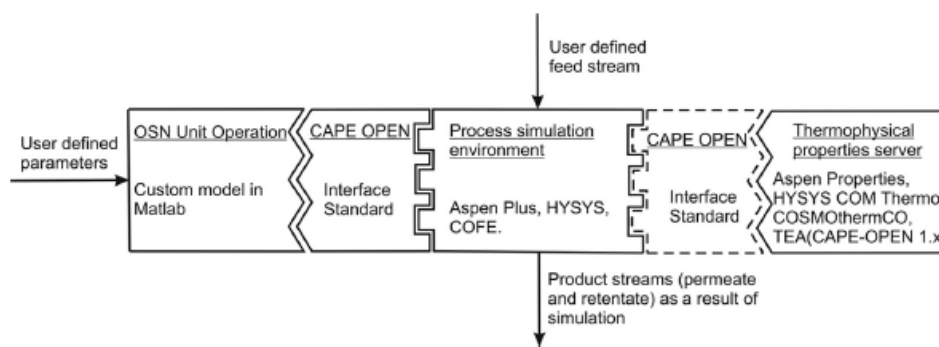


Figure 1-27: Représentation schématique des éléments de simulations de nanofiltration organique de l'OSN Designer et leurs interactions [176]

Un programme sous Matlab pour représenter le transport en amont et dans la membrane a été connecté à ASPEN Plus via CAPE OPEN. Différents modes de conduite du procédé sont proposés (concentration par extraction continu de perméat, diafiltration, procédé continu). Plusieurs modèles de transport dans la membrane sont aussi disponibles au choix : le modèle de convection (Pore-flow model), le modèle de solubilisation-diffusion (Solution-Diffusion model) et un modèle dit « simple » pour lequel la connaissance de la rétention et de la perméabilité est nécessaire. La théorie du film est utilisée pour décrire le transfert en amont de la membrane. Pour les propriétés des solvants et des solutés, une base de données des propriétés thermodynamiques est accessible. Elle permet de prendre en compte la non-idéalité des solutions organiques.

Le problème de ce genre d'outils à l'heure actuelle est qu'il n'y a pas un modèle qui s'impose pour décrire le transfert des solutés. Dans tous les cas, des études expérimentales sont nécessaires pour déterminer quel mécanisme de transfert intervient.

Le programme développé a été utilisé avec des données expérimentales d'un système « idéal » (acide rosmarinique dans de l'éthanol) et un système « non idéal » (TOABr dans le toluène). La prise en compte de la non-idéalité du milieu conduit à avoir un procédé 2 fois plus long à opérer. Les résultats ont ensuite été comparés au procédé classique d'évaporation sous pression réduite. L'utilisation de la nanofiltration organique pour cette application permet d'avoir un gain énergétique considérable (20%).

V- Conclusion

L'étude bibliographique montre que l'OSN est un procédé de séparation émergeant qui est cependant déjà utilisé à l'échelle industrielle pour la récupération de solvants organiques depuis le début des années 2000.

L'extension de l'OSN à des séparations plus fines est pertinente et son intégration dans des procédés de synthèse du domaine de la chimie fine est un axe envisageable.

Les études publiées en OSN soulignent l'intérêt des réactions catalysées par des complexes organométalliques solubles (catalyseurs homogènes) en bon accord avec les 12 principes de la chimie verte.

Les réactions d'hydroformylation des oléfines en présence d'un gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$ font partie des réactions à réel potentiel industriel. A notre connaissance les études à l'échelle du laboratoire ont porté sur des oléfines de C_6 à C_{10} dont les transformations pouvaient être réalisées à des températures inférieures à 100°C . Nous proposons d'étudier un cas légèrement différent en utilisant une oléfine substituée (le 10-undecenitrile) qui plus est d'origine biosourcée pour laquelle l'hydroformylation est conduite à 120°C dans le toluène. Ce solvant, toxique, fait partie des solvants connus pour être « difficile » en OSN, cependant il existe désormais des membranes (en polyimide, en PDMS et en céramiques plus ou moins modifiées) accessibles au plan commercial qui peuvent filtrer du toluène. Il faut préciser que sur ce dernier point la situation a notablement évolué ces dernières années et n'était pas aussi nette au démarrage de cette thèse. De plus, encore à l'heure actuelle, les membranes commerciales ne sont pas assez sélectives pour l'application visée.

Enfin, même si certaines tendances se dessinent il faut bien constater que les mécanismes de transfert intervenant dans les milieux organiques sont encore mal compris, en particulier avec les membranes organiques susceptibles de gonfler différemment avec divers solvants. Les changements de structure des membranes, consécutifs aux différents gonflements, induiraient logiquement différentes options pour décrire les transferts. Si la diffusion dans la membrane est largement admise, la part convective est sujette à de nombreuses controverses.

Comment aborder la question de l'intégration de l'OSN dans un procédé en chimie fine (tel que l'hydroformylation) ?

Dans la plupart des travaux, les auteurs se focalisent uniquement sur la rétention du catalyseur en omettant de mesurer la transmission du produit de la réaction dans le perméat. Il apparaît pourtant qu'un compromis doit être trouvé entre la récupération du catalyseur dans le rétentat et l'extraction du produit dans le perméat. De plus, le produit de la réaction étant en général beaucoup plus concentré que le catalyseur, son impact sur le flux de perméat, sur un éventuel colmatage et sur le transfert des autres molécules pourrait être important. C'est pourquoi des filtrations avec un vrai milieu réactionnel sont à privilégier ou à défaut avec un milieu complexe proche.

Certains auteurs ont plus spécifiquement étudié la mise en œuvre de réacteur à membrane immergée ou à boucle externe de filtration. Dans le cas de l'hydroformylation du 10-undecenitrile, la réaction à 120°C est incompatible avec la stabilité des membranes polymères (les plus sélectives semble-t-il à l'heure actuelle) à moins d'envisager un bac tampon

intermédiaire dans lequel le milieu refroidira avant filtration. Les études à conduire sont alors les mêmes que celles ne se focalisant que sur l'OSN à température ambiante.

La gestion du gaz de synthèse est également une question. Face à la complexité du sujet, nous avons fait le choix de traiter des milieux post-réactionnels exempts de gaz de synthèse. En fonction des résultats il faudra dans un second temps intégrer ce paramètre supplémentaire mais ceci est au-delà de l'objectif de cette thèse (faute de temps).

Finalement l'intensification du procédé de nanofiltration organique avec des cascades de membranes semble être à court / moyen termes une solution efficace pour obtenir des performances de séparation suffisantes pour des applications industrielles. Le design des cascades est étudié, en général, à partir de simulations numériques basées sur des données expérimentales de flux et de rétentions. L'optimisation des cascades est souvent réalisée par optimisation économique sans toujours montrer tout le potentiel de ce type d'agencement de procédé d'où le besoin de développer des méthodes conceptuelles pour le design des cascades de membranes.

C'est pourquoi dans cette thèse nous nous focaliserons principalement sur la simulation de cascades, mais pour ce faire il faudra au préalable acquérir les résultats expérimentaux nécessaires.

Référence

- [1] P. Anastas, N. Eghbali, *Green Chemistry: Principles and Practice*, *Chem Soc Rev.* 39 (2010) 301–312. doi:10.1039/B918763B.
- [2] M. Epicoco, V. Oltra, M. Saint Jean, Knowledge dynamics and sources of eco-innovation: Mapping the Green Chemistry community, *Technol. Forecast. Soc. Change.* 81 (2014) 388–402. doi:10.1016/j.techfore.2013.03.006.
- [3] D.L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T.J. Ainscough, P.M. Williams, A.W. Mohammad, N. Hilal, Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade, *J. Water Process Eng.* 19 (2017) 164–171. doi:10.1016/j.jwpe.2017.07.026.
- [4] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274. doi:10.1016/S0376-7388(00)00517-2.
- [5] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [6] G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, A.G. Livingston, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chem.* 16 (2014) 4440–4473. doi:10.1039/C4GC00701H.
- [7] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N.A. Darwish, A.W. Mohamma, M. Abu Arabi, A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy, *Desalination.* 170 (2004) 281–308. doi:10.1016/j.desal.2004.01.007.
- [8] E.S. Tarleton, J.P. Robinson, M. Salman, Solvent-induced swelling of membranes — Measurements and influence in nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 442–451. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.050.
- [9] B. Van der Bruggen, J. Geens, C. Vandecasteele, Influence of organic solvents on the performance of polymeric nanofiltration membranes, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 783–797. doi:10.1081/SS-120002217.
- [10] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, *ChemSusChem.* 1 (2008) 927–933. doi:10.1002/cssc.200800152.
- [11] G. Nasser, T. Renouard, S. Shahane, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Interest of the Precatalyst Design for Olefin Metathesis Operating in a Discontinuous Nanofiltration Membrane Reactor, *ChemPlusChem.* 78 (2013) 728–736. doi:10.1002/cplu.201300112.
- [12] Nur S. A. Razak, Maizatul S. Shaharun, Hilmi Mukhtar, Mohd F. Taha, Separation of hydridocarbonyltris(triphenylphosphine) rhodium (I)catalyst using solvent resistant nanofiltration membrane, *Sains Malays.* 42 (2013) 515–520.
- [13] P. Schmidt, T. Köse, P. Lutze, Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Membrane rejection maps and membrane

- selectivity maps for conceptual process design, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 103–120. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.031.
- [14] A.R.S. Teixeira, J.L.C. Santos, J.G. Crespo, Assessment of solvent resistant nanofiltration membranes for valorization of deodorizer distillates, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 138–147. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.032.
- [15] J.M. Dreimann, F. Hoffmann, M. Skiborowski, A. Behr, A.J. Vorholt, Merging Thermomorphic Solvent Systems and Organic Solvent Nanofiltration for Hybrid Catalyst Recovery in a Hydroformylation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1354–1359. doi:10.1021/acs.iecr.6b04249.
- [16] A. Buekenhoudt, K. Wyns, V. Meynen, B. Maes, P. Cool, Surface-modified inorganic matrix and method for preparation thereof, patent WO2010106167A1.
- [17] M. Schaepertoens, C. Didaskalou, J.F. Kim, A.G. Livingston, G. Szekely, Solvent recycle with imperfect membranes: A semi-continuous workaround for diafiltration, *J. Membr. Sci.* 514 (2016) 646–658. doi:10.1016/j.memsci.2016.04.056.
- [18] C.P. Koutsou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Direct numerical simulation of flow in spacer-filled channels: Effect of spacer geometrical characteristics, *J. Membr. Sci.* 291 (2007) 53–69. doi:10.1016/j.memsci.2006.12.032.
- [19] F. Li, W. Meindersma, A.B. de Haan, T. Reith, Optimization of commercial net spacers in spiral wound membrane modules, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 289–302. doi:10.1016/S0376-7388(02)00307-1.
- [20] Evonik, Technical information - Puramem products, (2017).
- [21] Evonik, Technical information - Duramem products, (2017).
- [22] L.S. White, Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 26–35. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.006.
- [23] D. Shi, Y. Kong, J. Yu, Y. Wang, J. Yang, Separation performance of polyimide nanofiltration membranes for concentrating spiramycin extract, *Desalination.* 191 (2006) 309–317. doi:10.1016/j.desal.2005.09.015.
- [24] J.P. Sheth, Y. Qin, K.K. Sirkar, B.C. Baltzis, Nanofiltration-based diafiltration process for solvent exchange in pharmaceutical manufacturing, *J. Membr. Sci.* 211 (2003) 251–261. doi:10.1016/S0376-7388(02)00423-4.
- [25] J.C.-T. Lin, A.G. Livingston, Nanofiltration membrane cascade for continuous solvent exchange, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2728–2736. doi:10.1016/j.ces.2006.08.004.
- [26] G. Székely, M. Gil, B. Sellergren, W. Heggie, F.C. Ferreira, Environmental and economic analysis for selection and engineering sustainable API degenotoxification processes, *Green Chem.* 15 (2012) 210–225. doi:10.1039/C2GC36239B.
- [27] A. Keraani, G. Nasser, S. Shahane, T. Renouard, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, Syntheses and characterization of molecular weight enlarged olefin

- metathesis pre-catalysts, *Comptes Rendus Chim.* 20 (2017) 717-723. doi:10.1016/j.crci.2017.01.001.
- [28] W.L. Peddie, J.N. van Rensburg, H.C.M. Vosloo, P. van der Gryp, Technological evaluation of organic solvent nanofiltration for the recovery of homogeneous hydroformylation catalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 121 (2017) 219–232. doi:10.1016/j.cherd.2017.03.015.
- [29] J.M. Dreimann, F. Hoffmann, M. Skiborowski, A. Behr, A.J. Vorholt, Merging Thermomorphic Solvent Systems and Organic Solvent Nanofiltration for Hybrid Catalyst Recovery in a Hydroformylation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1354–1359. doi:10.1021/acs.iecr.6b04249.
- [30] D. Ormerod, N. Lefevre, M. Dorbec, I. Eyskens, P. Vloemans, K. Duyssens, V. Diez de la Torre, N. Kaval, E. Merkul, S. Sergeyeve, B.U.W. Maes, Potential of Homogeneous Pd Catalyst Separation by Ceramic Membranes. Application to Downstream and Continuous Flow Processes, *Org. Process Res. Dev.* 20 (2016) 911–920. doi:10.1021/acs.oprd.5b00418.
- [31] L. Peeva, J. Da Silva Burgal, Z. Heckenast, F. Brazy, F. Cazenave, A. Livingston, Continuous Consecutive Reactions with Inter-Reaction Solvent Exchange by Membrane Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 55 (2016) 13576–13579. doi:10.1002/anie.201607795.
- [32] J.M. Dreimann, A.J. Vorholt, M. Skiborowski, A. Behr, Removal of homogeneous precious metal catalysts via Organic solvent nanofiltration, *Chemical Engineering transaction.* 47 (2016) 343-348. doi:http://dx.doi.org/10.3303/CET1647058.
- [33] J.M. Dreimann, M. Skiborowski, A. Behr, A.J. Vorholt, Recycling Homogeneous Catalysts Simply by Organic Solvent Nanofiltration: New Ways to Efficient Catalysis, *ChemCatChem.* 8 (2016) 3330–3333. doi:10.1002/cctc.201601018.
- [34] J. Guerra, D. Cantillo, C.O. Kappe, Visible-light photoredox catalysis using a macromolecular ruthenium complex: reactivity and recovery by size-exclusion nanofiltration in continuous flow, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4695–4699. doi:10.1039/C6CY00070C.
- [35] J. Großeheilmann, T. Fahrenwaldt, U. Kragl, Organic Solvent Nanofiltration-Supported Purification of Organocatalysts, *ChemCatChem.* 8 (2015) 322-325. doi:10.1002/cctc.201500902.
- [36] J. Dreimann, P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr, A. Górak, A.J. Vorholt, Highly integrated reactor–separator systems for the recycling of homogeneous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 99 (2016) 124-131. doi:10.1016/j.cep.2015.07.019.
- [37] Z. Xie, G.R. Akién, B.R. Sarkar, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Continuous Hydroformylation with Phosphine-Functionalized Polydimethylsiloxane Rhodium Complexes as Nanofilterable Homogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 10656–10660. doi:10.1021/acs.iecr.5b02990.
- [38] E.J. O’Neal, K.F. Jensen, Continuous Nanofiltration and Recycle of a Metathesis Catalyst in a Microflow System, *ChemCatChem.* 6 (2014) 3004–3011. doi:10.1002/cctc.201402368.

- [39] J. Großeheilmann, H. Büttner, C. Kohrt, U. Kragl, T. Werner, Recycling of Phosphorus-Based Organocatalysts by Organic Solvent Nanofiltration, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 3 (2015) 2817–2822. doi:10.1021/acssuschemeng.5b00734.
- [40] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilising targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115–126. doi:10.1016/j.ces.2014.03.029.
- [41] E.J. O’Neal, K.F. Jensen, Continuous Nanofiltration and Recycle of a Metathesis Catalyst in a Microflow System, *ChemCatChem.* 6 (2014) 3004–3011. doi:10.1002/cctc.201402368.
- [42] S. Güven, B. Hamers, R. Franke, M. Priske, M. Becker, D. Vogt, Kinetics of cyclooctene hydroformylation for continuous homogeneous catalysis, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 524–530. doi:10.1039/C3CY00676J.
- [43] L. Peeva, J. da Silva Bural, S. Vartak, A.G. Livingston, Experimental strategies for increasing the catalyst turnover number in a continuous Heck coupling reaction, *J. Catal.* 306 (2013) 190–201. doi:10.1016/j.jcat.2013.06.020.
- [44] Z. Xie, J. Fang, B. Subramaniam, S.K. Maiti, W. Snavely, J.A. Tunge, Enhanced hydroformylation by carbon dioxide-expanded media with soluble Rh complexes in nanofiltration membrane reactors, *AIChE J.* 59 (2013) 4287–4296. doi:10.1002/aic.14142.
- [45] L. Peeva, J. Arbour, A. Livingston, On the Potential of Organic Solvent Nanofiltration in Continuous Heck Coupling Reactions, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 967–975. doi:10.1021/op400073p.
- [46] W.E. Siew, C. Ates, A. Merschaert, A.G. Livingston, Efficient and productive asymmetric Michael addition: development of a highly enantioselective quinidine-based organocatalyst for homogeneous recycling via nanofiltration, *Green Chem.* 15 (2013) 663–674. doi:10.1039/C2GC36407G.
- [47] D. Ormerod, B. Bongers, W. Porto-Carrero, S. Giegas, G. Vijt, N. Lefevre, D. Lauwers, W. Brusten, A. Buekenhoudt, Separation of metathesis catalysts and reaction products in flow reactors using organic solvent nanofiltration, *RSC Adv.* 3 (2013) 21501–21510. doi:10.1039/C3RA44860F.
- [48] T. Fahrenwaldt, J. Großeheilmann, F. Erben, U. Kragl, Organic Solvent Nanofiltration as a Tool for Separation of Quinine-Based Organocatalysts, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 1131–1136. doi:10.1021/op400037h.
- [49] A. Kajetanowicz, J. Czaban, G.R. Krishnan, M. Malińska, K. Woźniak, H. Siddique, L.G. Peeva, A.G. Livingston, K. Grela, Batchwise and continuous nanofiltration of POSS-tagged Grubbs-Hoveyda-type olefin metathesis catalysts, *ChemSusChem.* 6 (2013) 182–192. doi:10.1002/cssc.201200466.
- [50] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.052.

- [51] M.S. Shaharun, M.F. Taha, Nanofiltration of rhodium tris(triphenylphosphine) catalyst in ethyl acetate solution, American Institute of Physics, Conference Proceedings. 279 (2012).
- [52] L. Peeva, A. Livingston, Potential of Organic Solvent Nanofiltration in Continuous Catalytic Reactions, *Procedia Eng.* 44 (2012) 307–309. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.397.
- [53] A. Tsoukala, L. Peeva, A.G. Livingston, H.-R. Bjørsvik, Separation of reaction product and palladium catalyst after a Heck coupling reaction by means of organic solvent nanofiltration, *ChemSusChem.* 5 (2012) 188–193. doi:10.1002/cssc.201100355.
- [54] J. Fang, R. Jana, J.A. Tunge, B. Subramaniam, Continuous homogeneous hydroformylation with bulky rhodium catalyst complexes retained by nano-filtration membranes, *Appl. Catal. Gen.* 393 (2011) 294–301. doi:10.1016/j.apcata.2010.12.011.
- [55] T.R. Long, A. Gupta, A.L.M. Li, D.G. Rethwisch, N.B. Bowden, Selective flux of organic liquids and solids using nanoporous membranes of polydicyclopentadiene, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 14265–14276. doi:10.1039/C1JM10970G.
- [56] M. Priske, K.-D. Wiese, A. Drews, M. Kraume, G. Baumgarten, Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 77–83. doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.
- [57] A. Keraani, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, C. Bruneau, Immobilisation of an ionically tagged Hoveyda catalyst on a supported ionic liquid membrane: An innovative approach for metathesis reactions in a catalytic membrane reactor, *Catal. Today.* 156 (2010) 268–275. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.024.
- [58] P. van der Gryp, A. Barnard, J.-P. Cronje, D. de Vlieger, S. Marx, H.C.M. Vosloo, Separation of different metathesis Grubbs-type catalysts using organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 353 (2010) 70–77. doi:10.1016/j.memsci.2010.02.032.
- [59] M. Janssen, J. Wilting, C. Müller, D. Vogt, Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 7738–7741. doi:10.1002/anie.201001926.
- [60] A. Cano-Odena, P. Vandezande, D. Fournier, W. Van Camp, F.E. Du Prez, I.F.J. Vankelecom, Solvent-resistant nanofiltration for product purification and catalyst recovery in click chemistry reactions, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 16 (2010) 1061–1067. doi:10.1002/chem.200901659.
- [61] D. Schoeps, K. Buhr, M. Dijkstra, K. Ebert, H. Plenio, Batchwise and continuous organophilic nanofiltration of Grubbs-type olefin metathesis catalysts, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 15 (2009) 2960–2965. doi:10.1002/chem.200802153.
- [62] P.G.N. Mertens, S.L.F. Corthals, X. Ye, H. Poelman, P.A. Jacobs, B.F. Sels, I.F.J. Vankelecom, D.E. De Vos, Selective alcohol oxidation to aldehydes and ketones over base-promoted gold–palladium clusters as recyclable quasihomogeneous and heterogeneous metal catalysts, *J. Mol. Catal. Chem.* 313 (2009) 14–21. doi:10.1016/j.molcata.2009.07.017.

- [63] N.J. Ronde, D. Totev, C. Müller, M. Lutz, A.L. Spek, D. Vogt, Molecular-weight-enlarged multiple-pincer ligands: synthesis and application in palladium-catalyzed allylic substitution reactions, *ChemSusChem*. 2 (2009) 558–574. doi:10.1002/cssc.200800256.
- [64] D. Schoeps, V. Sashuk, K. Ebert, H. Plenio, Solvent-Resistant Nanofiltration of Enlarged (NHC)Pd(allyl)Cl Complexes for Cross-Coupling Reactions, *Organometallics*. 28 (2009) 3922–3927. doi:10.1021/om900214j.
- [65] D. Nair, H.-T. Wong, S. Han, I.F.J. Vankelecom, L.S. White, A.G. Livingston, A.T. Boam, Extending Ru-BINAP Catalyst Life and Separating Products from Catalyst Using Membrane Recycling, *Org. Process Res. Dev.* 13 (2009) 863–869. doi:10.1021/op900056s.
- [66] M. Janssen, C. Müller, D. Vogt, “Click” Dendritic Phosphines: Design, Synthesis, Application in Suzuki Coupling, and Recycling by Nanofiltration, *Adv. Synth. Catal.* 351 (2009) 313–318. doi:10.1002/adsc.200900058.
- [67] C.J. Pink, H. Wong, F.C. Ferreira, A.G. Livingston, Organic Solvent Nanofiltration and Adsorbents; A Hybrid Approach to Achieve Ultra Low Palladium Contamination of Post Coupling Reaction Products, *Org. Process Res. Dev.* 12 (2008) 589–595. doi:10.1021/op800039g.
- [68] F.C. Ferreira, L.C. Branco, K.K. Verma, J.G. Crespo, C.A.M. Afonso, Application of nanofiltration to re-use the sharpless asymmetric dihydroxylation catalytic system, *Tetrahedron Asymmetry*. 18 (2007) 1637–1641. doi:10.1016/j.tetasy.2007.06.032.
- [69] S. Aerts, A. Buekenhoudt, H. Weyten, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, The use of solvent resistant nanofiltration in the recycling of the Co-Jacobsen catalyst in the hydrolytic kinetic resolution (HKR) of epoxides, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 245–252. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.025.
- [70] H.-T. Wong, Y.H. See-Toh, F.C. Ferreira, R. Crook, A.G. Livingston, Organic solvent nanofiltration in asymmetric hydrogenation: enhancement of enantioselectivity and catalyst stability by ionic liquids, *Chem. Commun.* (2006) 2063–2065. doi:10.1039/B602184K.
- [71] H. Wong, C.J. Pink, F.C. Ferreira, A.G. Livingston, Recovery and reuse of ionic liquids and palladium catalyst for Suzuki reactions using organic solvent nanofiltration, *Green Chem.* 8 (2006) 373–379. doi:10.1039/B516778G.
- [72] L. Gevers, P. Mertens, M. Bulut, S.A. Chavan, J. Wahlen, W. Dehaen, I. Vankelecom, D. De Vos, P. Jacobs, Euromembrane 2006 The use of nanofiltration and ultrafiltration as tools in bridging the gap between heterogeneous and homogeneous catalysis, *Desalination*. 200 (2006) 411–413. doi:10.1016/j.desal.2006.03.351.
- [73] C. Roengpithya, D.A. Patterson, P.C. Taylor, A.G. Livingston, Development of stable organic solvent nanofiltration membranes for membrane enhanced dynamic kinetic resolution, *Desalination*. 199 (2006) 195–197. doi:10.1016/j.desal.2006.03.045.
- [74] S. Roy Chowdhury, P.T. Witte, D.H.A. Blank, P.L. Alsters, J.E. Ten Elshof, Recovery of homogeneous polyoxometallate catalysts from aqueous and organic media by a

- mesoporous ceramic membrane without loss of catalytic activity, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 12 (2006) 3061–3066. doi:10.1002/chem.200501021.
- [75] L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, Zeolite filled polydimethylsiloxane (PDMS) as an improved membrane for solvent-resistant nanofiltration (SRNF), *Chem. Commun. Camb. Engl.* (2005) 2500–2502. doi:10.1039/b500401b.
- [76] P.T. Witte, S.R. Chowdhury, J.E. ten Elshof, D. Sloboda-Rozner, R. Neumann, P.L. Alsters, Highly efficient recycling of a “sandwich” type polyoxometalate oxidation catalyst using solvent resistant nanofiltration, *Chem. Commun.* (2005) 1206–1208. doi:10.1039/B416096G.
- [77] P.G.N. Mertens, M. Bulut, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, D.E.D. Vos, Catalytic oxidation of 1,2-diols to α -hydroxy-carboxylates with stabilized gold nanocolloids combined with a membrane-based catalyst separation, *Catal. Lett.* 102 (2005) 57–61. doi:10.1007/s10562-005-5203-9.
- [78] S.A. Chavan, W. Maes, L.E.M. Gevers, J. Wahlen, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, W. Dehaen, D.E. De Vos, Porphyrin-functionalized dendrimers: synthesis and application as recyclable photocatalysts in a nanofiltration membrane reactor, *Chem. Weinh. Bergstr. Ger.* 11 (2005) 6754–6762. doi:10.1002/chem.200500251.
- [79] S. Aerts, H. Weyten, A. Buekenhoudt, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, Recycling of the homogeneous Co-Jacobsen catalyst through solvent-resistant nanofiltration (SRNF), *Chem. Commun. Camb. Engl.* (2004) 710–711. doi:10.1039/b312580g.
- [80] A.M. Arink, R. van de Coevering, B. Wieczorek, J. Firet, J.T.B.H. Jastrzebski, R.J.M. Klein Gebbink, G. van Koten, A recyclable nanosize aminoarenethiolato copper(I) catalyst for C–C coupling reactions, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 3813–3819. doi:10.1016/j.jorganchem.2004.07.023.
- [81] I. Gállego, R. Mallada, E.P. Urriolabeitia, R. Navarro, M. Menéndez, J. Santamaría, Selective separation of homogeneous catalysts using silicalite membranes, *Inorganica Chim. Acta.* 357 (2004) 4577–4581. doi:10.1016/j.ica.2004.06.049.
- [82] A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, Nanofiltration for Homogeneous Catalysis Separation: Soluble Polymer-Supported Palladium Catalysts for Heck, Sonogashira, and Suzuki Coupling of Aryl Halides, *Organometallics.* 22 (2003) 4685–4691. doi:10.1021/om0303754.
- [83] G.P.M. van Klink, H.P. Dijkstra, G. van Koten, Recyclable nanosize homogeneous catalysts, *Comptes Rendus Chim.* 6 (2003) 1079–1085. doi:10.1016/j.crci.2003.07.009.
- [84] E.L.V. Goetheer, A.W. Verkerk, L.J.P. van den Broeke, E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, J.T.F. Keurentjes, Membrane reactor for homogeneous catalysis in supercritical carbon dioxide, *J. Catal.* 219 (2003) 126–133. doi:10.1016/S0021-9517(03)00155-6.
- [85] G. van Koten, H.P. Dijkstra, N. Ronde, G.P.M. van Klink, D. Vogt, Application of a Homogeneous Dodecakis[NiCN-Pincer-PdII] Catalyst in a Nanofiltration Membrane Reactor under Continuous Reaction Conditions, *Adv. Synth. Catal.* 345 (2003) 364–369.

- [86] H.P. Dijkstra, C.A. Kruithof, N. Ronde, R. van de Coevering, D.J. Ramón, D. Vogt, G.P.M. van Klink, G. van Koten, Shape-Persistent Nanosize Organometallic Complexes: Synthesis and Application in a Nanofiltration Membrane Reactor, *J. Org. Chem.* 68 (2003) 675–685. doi:10.1021/jo0257602.
- [87] J.T. Scarpello, D. Nair, L.M. Freitas dos Santos, L.S. White, A.G. Livingston, The separation of homogeneous organometallic catalysts using solvent resistant nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 203 (2002) 71–85. doi:10.1016/S0376-7388(01)00751-7.
- [88] S.S. Luthra, X. Yang, L.M. Freitas dos Santos, L.S. White, A.G. Livingston, Homogeneous phase transfer catalyst recovery and re-use using solvent resistant membranes, *J. Membr. Sci.* 201 (2002) 65–75. doi:10.1016/S0376-7388(01)00704-9.
- [89] D. de Groot, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Palladium Complexes of Phosphane-Functionalised Carbosilane Dendrimers as Catalysts in a Continuous-Flow Membrane Reactor, *Eur. J. Org. Chem.* 2002 (2002) 1085–1095. doi:10.1002/1099-0690(200203)2002:6<1085::AID-EJOC1085>3.0.CO;2-6.
- [90] D. Nair, S.S. Luthra, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, A.G. Livingston, Homogeneous catalyst separation and re-use through nanofiltration of organic solvents, *Desalination*. 147 (2002) 301–306. doi:10.1016/S0011-9164(02)00556-8.
- [91] D. Nair, J.T. Scarpello, I.F.J. Vankelecom, L.M. Freitas Dos Santos, L.S. White, R.J. Kloetzing, T. Welton, A.G. Livingston, Increased catalytic productivity for nanofiltration-coupled Heck reactions using highly stable catalyst systems Electronic supplementary information (ESI) available: Tables S1???. See <http://www.rsc.org/suppdata/gc/b2/b203232p/>, *Green Chem.* 4 (2002) 319–324. doi:10.1039/b203232p.
- [92] D. Nair, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, I.F.J. Vankelecom, A.G. Livingston, Semi-continuous nanofiltration-coupled Heck reactions as a new approach to improve productivity of homogeneous catalysts, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 8219–8222. doi:10.1016/S0040-4039(01)01734-8.
- [93] J. Wöltinger, H. Henniges, H.-P. Krimmer, A.S. Bommarius, K. Drauz, Application of the continuous Sharpless dihydroxylation, *Tetrahedron Asymmetry*. 12 (2001) 2095–2098. doi:10.1016/S0957-4166(01)00355-X.
- [94] T. Dwars, J. Haberland, I. Grassert, G. Oehme, U. Kragl, Asymmetric hydrogenation in a membrane reactor: recycling of the chiral catalyst by using a retainable micellar system, *J. Mol. Catal. Chem.* 168 (2001) 81–86. doi:10.1016/S1381-1169(00)00542-2.
- [95] L.J.P. van den Broeke, E.L.V. Goetheer, A.W. Verkerk, E. de Wolf, B.-J. Deelman, G. van Koten, J.T.F. Keurentjes, Homogeneous Reactions in Supercritical Carbon Dioxide Using a Catalyst Immobilized by a Microporous Silica Membrane, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40 (2001) 4473–4474. doi:10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4473::AID-ANIE4473>3.0.CO;2-0.
- [96] K.D. Smet, S. Aerts, E. Ceulemans, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, Nanofiltration-coupled catalysis to combine the advantages of homogeneous and heterogeneous catalysis, *Chem. Commun.* (2001) 597–598. doi:10.1039/B009898L.

- [97] D. de Groot, P.G. Emmerink, C. Coucke, J.N.H. Reek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, Rhodium catalysed hydroformylation using diphenylphosphine functionalised carbosilane dendrimers, *Inorg. Chem. Commun.* 3 (2000) 711–713. doi:10.1016/S1387-7003(00)00168-4.
- [98] A.W. Kleij, R.A. Gossage, R.J.M. Klein Gebbink, N. Brinkmann, E.J. Reijerse, U. Kragl, M. Lutz, A.L. Spek, G. van Koten, A “Dendritic Effect” in Homogeneous Catalysis with Carbosilane-Supported Arylnickel(II) Catalysts: Observation of Active-Site Proximity Effects in Atom-Transfer Radical Addition, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 12112–12124. doi:10.1021/ja0026612.
- [99] P. Wijkens, J.T.B.H. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, G. van Koten, Synthesis of Periphery-Functionalized Dendritic Molecules Using Polyolithiated Dendrimers as Starting Material, *Org. Lett.* 2 (2000) 1621–1624. doi:10.1021/ol0059100.
- [100] N.J. Hovestad, E.B. Eggeling, H.J. Heidbüchel, J.T.B.H. Jastrzebski, U. Kragl, W. Keim, D. Vogt, G. van Koten, Selective Hydrovinylation of Styrene in a Membrane Reactor: Use of Carbosilane Dendrimers with Hemilabile P,O Ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38 (1999) 1655–1658. doi:10.1002/(SICI)1521-3773(19990601)38:11<1655::AID-ANIE1655>3.0.CO;2-2.
- [101] N. Brinkmann, D. Giebel, G. Lohmer, M.T. Reetz, U. Kragl, Allylic Substitution with Dendritic Palladium Catalysts in a Continuously Operating Membrane Reactor, *J. Catal.* 183 (1999) 163–168. doi:10.1006/jcat.1999.2462.
- [102] G. Giffels, J. Beliczey, M. Felder, U. Kragl, Polymer enlarged oxazaborolidines in a membrane reactor: enhancing effectivity by retention of the homogeneous catalyst, *Tetrahedron Asymmetry.* 9 (1998) 691–696. doi:10.1016/S0957-4166(98)00011-1.
- [103] M. Felder, G. Giffels, C. Wandrey, A polymer-enlarged homogeneously soluble oxazaborolidine catalyst for the asymmetric reduction of ketones by borane, *Tetrahedron Asymmetry.* 8 (1997) 1975–1977. doi:10.1016/S0957-4166(97)00192-4.
- [104] T. Müller, H. Bahrmann, Separation of catalyst compounds in two-phase and uni-phase systems by membranes, *J. Mol. Catal. Chem.* 116 (1997) 39–42. doi:10.1016/S1381-1169(96)00365-2.
- [105] U. Kragl, C. Dreisbach, Continuous Asymmetric Synthesis in a Membrane Reactor, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 35 (1996) 642–644. doi:10.1002/anie.199606421.
- [106] L.W. Gosser, W.H. Knoth, G.W. Parshall, Reverse osmosis in homogeneous catalysis, *J. Mol. Catal.* 2 (1977) 253–263. doi:10.1016/0304-5102(77)85013-X.
- [107] T. Seifert, P. Fakner, S. Sievers, F. Stenger, B. Hamers, M. Priske, M. Becker, R. Franke, G. Schembecker, C. Bramsiepe, Intensified hydroformylation as an example for flexible intermediates production, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 85 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.cep.2014.07.003.
- [108] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Analysis and optimization of continuous organic solvent nanofiltration by membrane cascade for pharmaceutical separation, *AIChE J.* 60 (2014) 931–948. doi:10.1002/aic.14345.

- [109] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade – augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90 (2013) 299–310. doi:10.1016/j.ces.2012.10.028.
- [110] A. Caus, L. Braeken, K. Boussu, B. Van der Bruggen, The use of integrated countercurrent nanofiltration cascades for advanced separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 391–398. doi:10.1002/jctb.2052.
- [111] J. Vanneste, S. De Ron, S. Vandecruys, S.A. Soare, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Techno-economic evaluation of membrane cascades relative to simulated moving bed chromatography for the purification of mono- and oligosaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 600–609. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.016.
- [112] F.P. McCandless, R.S. Herbst, Mixing and Work of Separation in Countercurrent Recycle Cascades, *Sep. Sci. Technol.* 29 (1994) 1095–1114. doi:10.1080/01496399408005620.
- [113] B. Brigoli, Cascade theory, in: D.S. Villani (Ed.), *Uranium Enrich.*, Springer Berlin Heidelberg, 1979: pp. 13–54. doi:10.1007/3-540-09385-0_16.
- [114] L. Peeva, J. da S. Burgal, I. Valtcheva, A.G. Livingston, Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 183–194. doi:10.1016/j.ces.2014.04.022.
- [115] V.S.K. Adi, M. Cook, L.G. Peeva, A.G. Livingston, B. Chachuat, Optimization of OSN Membrane Cascades for Separating Organic Mixtures, in: Z.K. and M. Bogataj (Ed.), *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, 2016: pp. 379–384.
- [116] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [117] J. Geens, B.D. Witte, B. Van der Bruggen, Removal of API's (Active Pharmaceutical Ingredients) from Organic Solvents by Nanofiltration, *Sep. Sci. Technol.* 42 (2007) 2435–2449. doi:10.1080/01496390701477063.
- [118] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14. doi:10.1016/j.seppur.2012.09.017.
- [119] J.F. Kim, A.M. Freitas da Silva, I.B. Valtcheva, A.G. Livingston, When the membrane is not enough: A simplified membrane cascade using Organic Solvent Nanofiltration (OSN), *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 277–286. doi:10.1016/j.seppur.2013.05.050.
- [120] J.F. Kim, G. Szekely, M. Schaepertoens, I.B. Valtcheva, M.F. Jimenez-Solomon, A.G. Livingston, In Situ Solvent Recovery by Organic Solvent Nanofiltration, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2371–2379. doi:10.1021/sc5004083.
- [121] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degrève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483. doi:10.1039/C1GC15462A.

- [122] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Optimum design of reverse osmosis systems for hydrogen peroxide ultrapurification, *AIChE J.* 58 (2012) 3718–3730. doi:10.1002/aic.13763.
- [123] R. Abejón, A. Abejón, W. Puthai, S.B. Ibrahim, H. Nagasawa, T. Tsuru, A. Garea, Preliminary techno-economic analysis of non-commercial ceramic and organosilica membranes for hydrogen peroxide ultrapurification, *Chem. Eng. Res. Des.* 125 (2017) 385–397. doi:10.1016/j.cherd.2017.07.018.
- [124] A. Caus, S. Vanderhaegen, L. Braeken, B. Van der Bruggen, Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination*. 241 (2009) 111–117. doi:10.1016/j.desal.2008.01.061.
- [125] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [126] F. René, H. Carrère, Theoretical approach to anticipate the performance of a multi-stage continuous filtration from batch experiments, *Food and bioproduct processing* (1995) 103–111.
- [127] E.M. Rundquist, C.J. Pink, A.G. Livingston, Organic solvent nanofiltration: a potential alternative to distillation for solvent recovery from crystallisation mother liquors, *Green Chem.* 14 (2012) 2197–2205. doi:10.1039/C2GC35216H.
- [128] Dow Chemicals, FILMTECH Reverse Osmosis Membranes - Technical Manual, www.dow.com, available online in June 2017
- [129] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2 E, Springer, Netherlands, 1996.
- [130] B. Shi, P. Marchetti, D. Peshev, S. Zhang, A.G. Livingston, Performance of spiral-wound membrane modules in organic solvent nanofiltration – Fluid dynamics and mass transfer characteristics, *J. Membr. Sci.* 494 (2015) 8–24. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.044.
- [131] L.G. Peeva, E. Gibbins, S.S. Luthra, L.S. White, R.P. Stateva, A.G. Livingston, Effect of concentration polarisation and osmotic pressure on flux in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 236 (2004) 121–136. doi:10.1016/j.memsci.2004.03.004.
- [132] J. Wang, D.S. Dlamini, A.K. Mishra, M.T.M. Pendergast, M.C.Y. Wong, B.B. Mamba, V. Freger, A.R.D. Verliefde, E.M.V. Hoek, A critical review of transport through osmotic membranes, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 516–537. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034.
- [133] V. Gekas, B. Hallström, Mass transfer in the membrane concentration polarization layer under turbulent cross flow, *J. Membr. Sci.* 30 (1987) 153–170. doi:10.1016/S0376-7388(00)81349-6.
- [134] O. Kedem, A. Katchalsky, Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochim. Biophys. Acta.* 27 (1958) 229–246. doi:10.1016/0006-3002(58)90330-5.

- [135] K.S. Spiegler, O. Kedem, Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes, *Desalination*. 1 (1966) 311–326. doi:10.1016/S0011-9164(00)80018-1.
- [136] J.P. Robinson, E.S. Tarleton, K. Ebert, C.R. Millington, A. Nijmeijer, Influence of Cross-Linking and Process Parameters on the Separation Performance of Poly(dimethylsiloxane) Nanofiltration Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 3238–3248. doi:10.1021/ie0496277.
- [137] R.B. Merlet, C.R. Tanardi, I.F.J. Vankelecom, A. Nijmeijer, L. Winnubst, Interpreting rejection in SRNF across grafted ceramic membranes through the Spiegler-Kedem model, *J. Membr. Sci.* 525 (2017) 359–367. doi:10.1016/j.memsci.2016.12.013.
- [138] P. Schmidt, P. Lutze, Characterisation of organic solvent nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Phenomena-based modelling and membrane modelling maps, *J. Membr. Sci.* 445 (2013) 183–199. doi:10.1016/j.memsci.2013.05.062.
- [139] P. Marchetti, A.G. Livingston, Predictive membrane transport models for Organic Solvent Nanofiltration: How complex do we need to be?, *J. Membr. Sci.* 476 (2015) 530–553. doi:10.1016/j.memsci.2014.10.030.
- [140] L.S. White, Transport properties of a polyimide solvent resistant nanofiltration membrane, *J. Membr. Sci.* 205 (2002) 191–202. doi:10.1016/S0376-7388(02)00115-1.
- [141] A. Keraani, Recyclage de catalyseurs homogènes de métathèse par nanofiltration en milieu organique. Résultats préliminaire pour la conception de membranes catalytiques de métathèse, Thèse de l'université de Rennes 1 (2010).
- [142] D.R. Paul, Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 241 (2004) 371–386. doi:10.1016/j.memsci.2004.05.026.
- [143] L.E.M. Gevers, G. Meyen, K. De Smet, P. Van De Velde, F. Du Prez, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, Physico-chemical interpretation of the SRNF transport mechanism for solutes through dense silicone membranes, *J. Membr. Sci.* 274 (2006) 173–182. doi:10.1016/j.memsci.2005.08.009.
- [144] M.F.J. Dijkstra, S. Bach, K. Ebert, A transport model for organophilic nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 60–68. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.012.
- [145] L. Hesse, J. Mićović, P. Schmidt, A. Górak, G. Sadowski, Modelling of organic-solvent flux through a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 428 (2013) 554–561. doi:10.1016/j.memsci.2012.10.052.
- [146] S. Postel, S. Wessel, T. Keil, P. Eiselt, M. Wessling, Multicomponent mass transport in organic solvent nanofiltration with solvent mixtures, *J. Membr. Sci.* 466 (2014) 361–369. doi:10.1016/j.memsci.2014.04.017.
- [147] J.P. Robinson, E.S. Tarleton, C.R. Millington, A. Nijmeijer, Solvent flux through dense polymeric nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 230 (2004) 29–37. doi:10.1016/j.memsci.2003.10.027.

- [148] D. Roizard, Synthesis and study of organic solvent nanofiltration PDMS composite membranes for the retention of diluted solutes, Oral conference at OSN2017
- [149] N. Benes, Burgeoning Glubbers-On solvent-induced changes in the properties of thin films, Oral conference at OSN2017
- [150] T. Tsuru, T. Sudou, S. Kawahara, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permeation of Liquids through Inorganic Nanofiltration Membranes, *J. Colloid Interface Sci.* 228 (2000) 292–296. doi:10.1006/jcis.2000.6955.
- [151] E. Gibbins, M. D' Antonio, D. Nair, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, I.F.J. Vankelecom, A.G. Livingston, Observations on solvent flux and solute rejection across solvent resistant nanofiltration membranes, *Desalination.* 147 (2002) 307–313. doi:10.1016/S0011-9164(02)00557-X.
- [152] B. Van der Bruggen, J. Schaep, D. Wilms, C. Vandecasteele, A Comparison of Models to Describe the Maximal Retention of Organic Molecules in Nanofiltration, *Sep. Sci. Technol.* 35 (2000) 169–182. doi:10.1081/SS-100100150.
- [153] W.R. Bowen, J.S. Welfoot, Modelling the performance of membrane nanofiltration—critical assessment and model development, *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1121–1137. doi:10.1016/S0009-2509(01)00413-4.
- [154] D. Bhanushali, S. Kloos, D. Bhattacharyya, Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute–solvent coupling, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 343–359. doi:10.1016/S0376-7388(02)00315-0.
- [155] D. Fierro, A. Boschetti-de-Fierro, V. Abetz, The solution-diffusion with imperfections model as a method to understand organic solvent nanofiltration of multicomponent systems, *J. Membr. Sci.* 413–414 (2012) 91–101. doi:10.1016/j.memsci.2012.04.027.
- [156] D. Bhanushali, S. Kloos, C. Kurth, D. Bhattacharyya, Performance of solvent-resistant membranes for non-aqueous systems: solvent permeation results and modeling, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 1–21. doi:10.1016/S0376-7388(01)00356-8.
- [157] D.R. Machado, D. Hasson, R. Semiat, Effect of solvent properties on permeate flow through nanofiltration membranes: Part II. Transport model, *J. Membr. Sci.* 166 (2000) 63–69. doi:10.1016/S0376-7388(99)00251-3.
- [158] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [159] A. Miyagi, H. Nabetani, M. Nakajima, Analysis of transport mechanism of binary organic solvent system through a PDMS-based dense membrane using a regular solution model combined with a solution-diffusion model, *Sep. Purif. Technol.* 88 (2012) 216–226. doi:10.1016/j.seppur.2011.12.005.

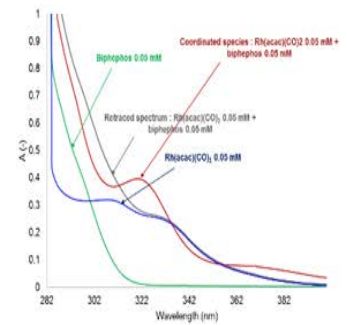
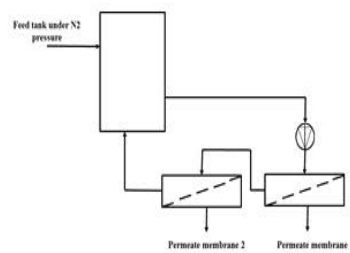
- [160] S. Postel, G. Spalding, M. Chirnside, M. Wessling, On negative retentions in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 57–65. doi:10.1016/j.memsci.2013.06.009.
- [161] S. Zeidler, U. Kätzel, P. Kreis, Systematic investigation on the influence of solutes on the separation behavior of a PDMS membrane in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.056.
- [162] H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre, Study of the rejection of various solutes in OSN by a composite polydimethylsiloxane membrane: Investigation of the role of solute affinity, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 193–201. doi:10.1016/j.seppur.2016.01.035.
- [163] Y. Liu, B. Shi, Determination of Flory interaction parameters between polyimide and organic solvents by HSP theory and IGC, *Polym. Bull.* 61 (2008) 501–509. doi:10.1007/s00289-008-0963-1.
- [164] R. Ravindra, K.R. Krovvidi, A.A. Khan, Solubility parameter of chitin and chitosan, *Carbohydr. Polym.* 36 (1998) 121–127.
- [165] G.M. Bristow, W.F. Watson, Cohesive energy densities of polymers. Part 1.—Cohesive energy densities of rubbers by swelling measurements, *Trans. Faraday Soc.* 54 (1958) 1731–1741. doi:10.1039/TF9585401731.
- [166] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Supplement, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 472–472. doi:10.1002/pen.760140611.
- [167] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [168] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 152–162. doi:10.1016/j.memsci.2011.07.027.
- [169] M. Bastin, K. Hendrix, I. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration for acetonitrile based feeds: A membrane screening, *J. Membr. Sci.* 536 (2017) 176–185. doi:10.1016/j.memsci.2017.05.003.
- [170] P. Silva, S. Han, A.G. Livingston, Solvent transport in organic solvent nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 262 (2005) 49–59. doi:10.1016/j.memsci.2005.03.052.
- [171] A. Buekenhoudt, F. Bisignano, G. De Luca, P. Vandezande, M. Wouters, K. Verhulst, Unravelling the solvent flux behaviour of ceramic nanofiltration and ultrafiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 439 (2013) 36–47. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.032.
- [172] P. Marchetti, A. Butté, A.G. Livingston, An improved phenomenological model for prediction of solvent permeation through ceramic NF and UF membranes, *J. Membr. Sci.* 415 (2012) 444–458. doi:10.1016/j.memsci.2012.05.030.

- [173] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination*. 109 (1997) 39–49. doi:10.1016/S0011-9164(97)00051-9.
- [174] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Sodium cyanide separation and parameter estimation for reverse osmosis thin film composite polyamide membrane, *J. Membr. Sci.* 154 (1999) 89–103. doi:10.1016/S0376-7388(98)00280-4.
- [175] Z.V.P. Murthy, L.B. Chaudhari, Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 181–187. doi:10.1016/j.cej.2008.12.023.
- [176] D. Peshev, A.G. Livingston, OSN Designer, a tool for predicting organic solvent nanofiltration technology performance using Aspen One, MATLAB and CAPE OPEN, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 975–987. doi:10.1016/j.ces.2013.10.033.

Chapitre 2 : Matériels et méthode

Résumé graphique

Matériels et méthode
Micro-pilotes de
nanofiltration et méthodes
d'analyses



I-	Membranes et conditionnement	110
I.1.	Membranes	110
I.2.	Pré-conditionnement et conditionnement des membranes	113
II-	Solutés filtrés.....	113
III-	Micro-pilotes et protocole de filtration	116
III.1.	Montage MET.....	116
III.2.	Cellule SEPA	117
III.3.	Caractérisation hydrodynamique des montages de filtration	120
III.3.1.	Cellule rectangulaire	121
III.3.2.	Cellule circulaire	121
III.3.3.	Nombre de Reynolds et vitesse d'écoulement.....	12
III.4.	Protocole de filtration	123
IV-	Analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC)	125
IV.1.	Caractéristiques du chromatographe	125
IV.2.	Démarche générale pour la mise au point des méthodes d'analyses.....	126
IV.3.	Méthode d'analyse rapide pour déterminer des performances globales de séparations pour l'undecenitrile (substrat) et le 12-oxo-dodecanenitrile (produit)	127
IV.3.1.	Analyse de l'undecenitrile	127
IV.3.2.	Analyse du 12-oxo-dodecanenitrile.....	131
IV.3.3.	Analyse du biphephos.....	131
IV.4.	Méthode d'analyse longue pour déterminer des sélectivités de réaction ou de séparation.....	131
IV.5.	Méthodes d'analyses pour les autres solutés	133
V-	Analyses des pré-catalyseurs, catalyseurs et ligands en spectroscopie UV-Visible ...	133
VI-	Conclusion.....	136
	Références	137

I- Membranes et conditionnement

I.1. Membranes

Six membranes commerciales ont été testées dans cette étude : Sulzer PERVAP 4060 (PDMS), Solsep NF030306 (PDMS), Solsep NF030306F (PDMS), Solsep NF010206 (PDMS), Starmem 122 (PI) et AMS S3012 (matériau inconnu). Les propriétés des membranes ont été récapitulées dans le **Tableau 1-2**. La membrane Sulzer PERVAP 4060 est aussi utilisée pour des applications en pervaporation à l'échelle du laboratoire ou industrielle [1-2] et elle est composée d'une couche active dense en PDMS sur une couche poreuse en polyacrylonitrile (PAN) [3]. Les autres membranes sont spécifiques à la nanofiltration organique.

Les **Figures 2-1 à 2-6** sont des clichés au microscope électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) de la tranche des membranes utilisées. Pour chacune des membranes, on retrouve une structure en 3 couches et l'épaisseur de la peau active varie selon la membrane entre 15 et 1 μm . L'épaisseur de la couche active de la membrane AMS S3012 est plus grande que celle des autres membranes. On peut aussi constater que la structure la couche intermédiaire n'est pas la même. La couche intermédiaire de la membrane Sulzer paraît être plus dense que celle des membranes Solsep qui ont une structure en doigts de gants caractéristique du mode de préparation.

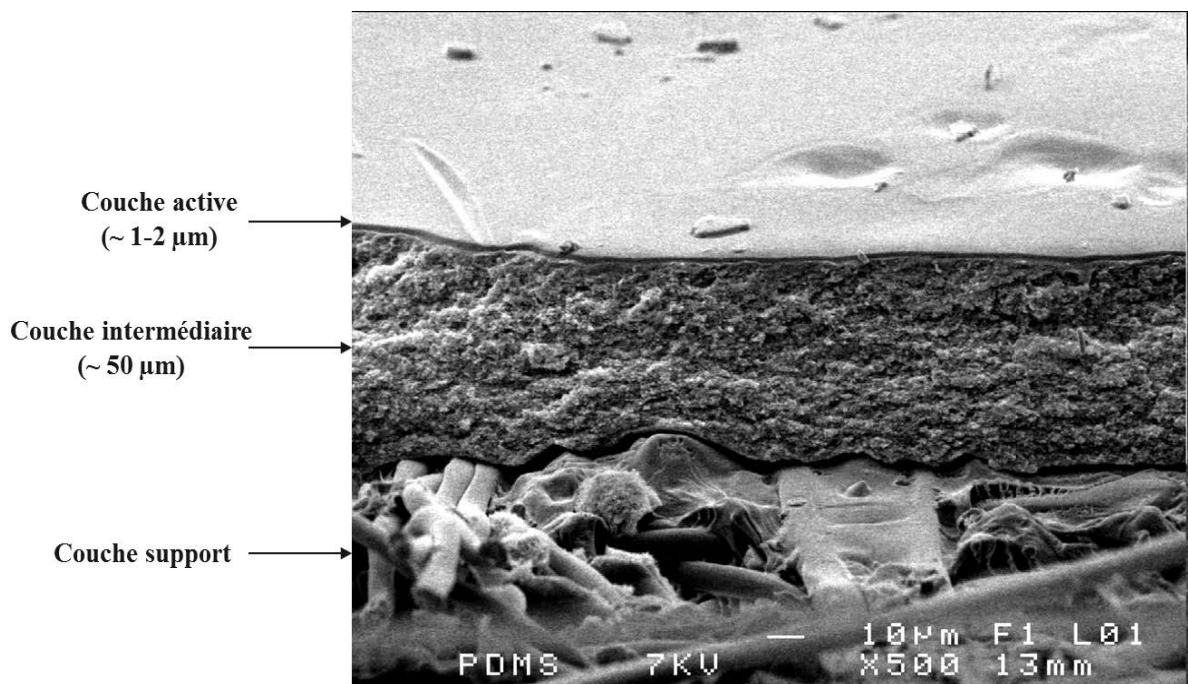


Figure 2-1: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane Sulzer PERVAP 4060

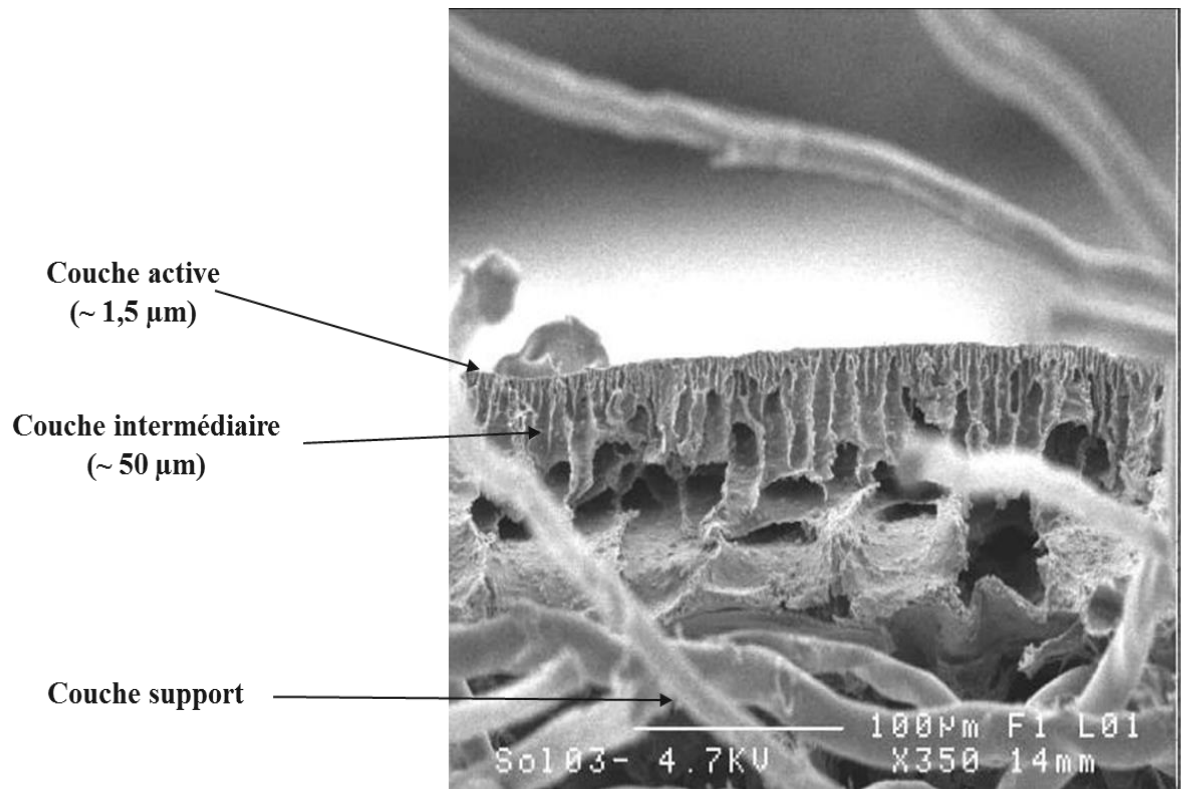


Figure 2-2: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane Solsep NF030306

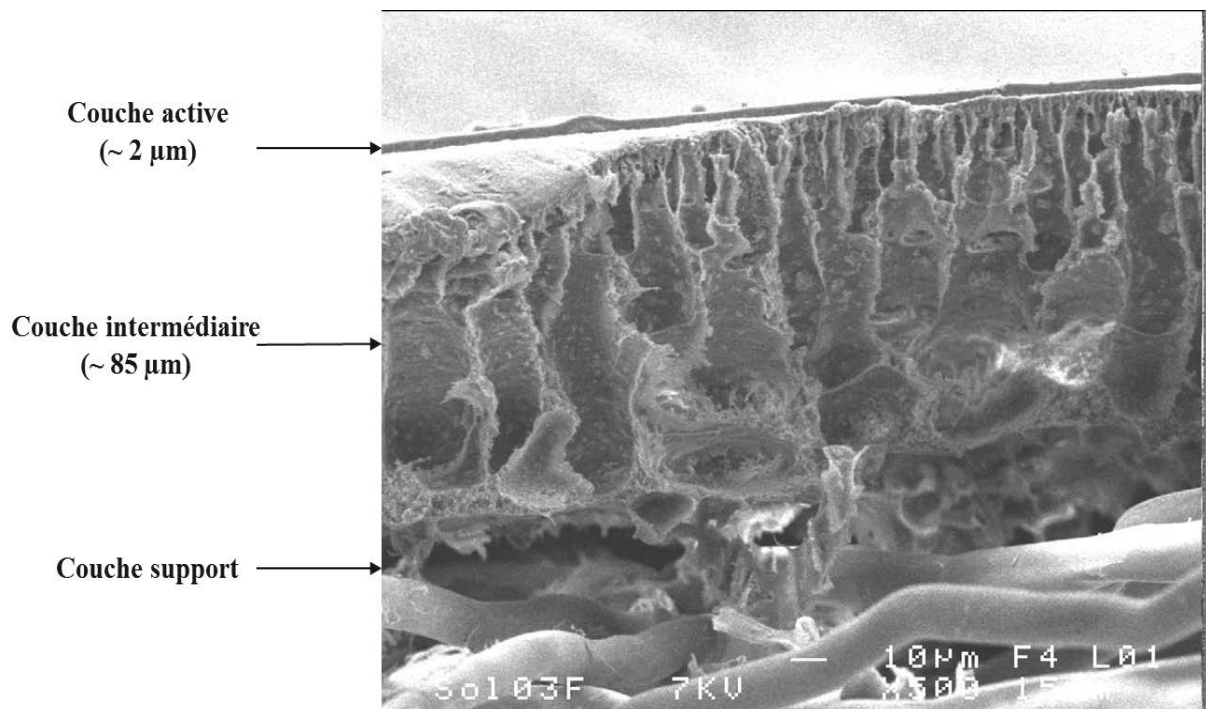


Figure 2-3: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane Solsep NF030306F

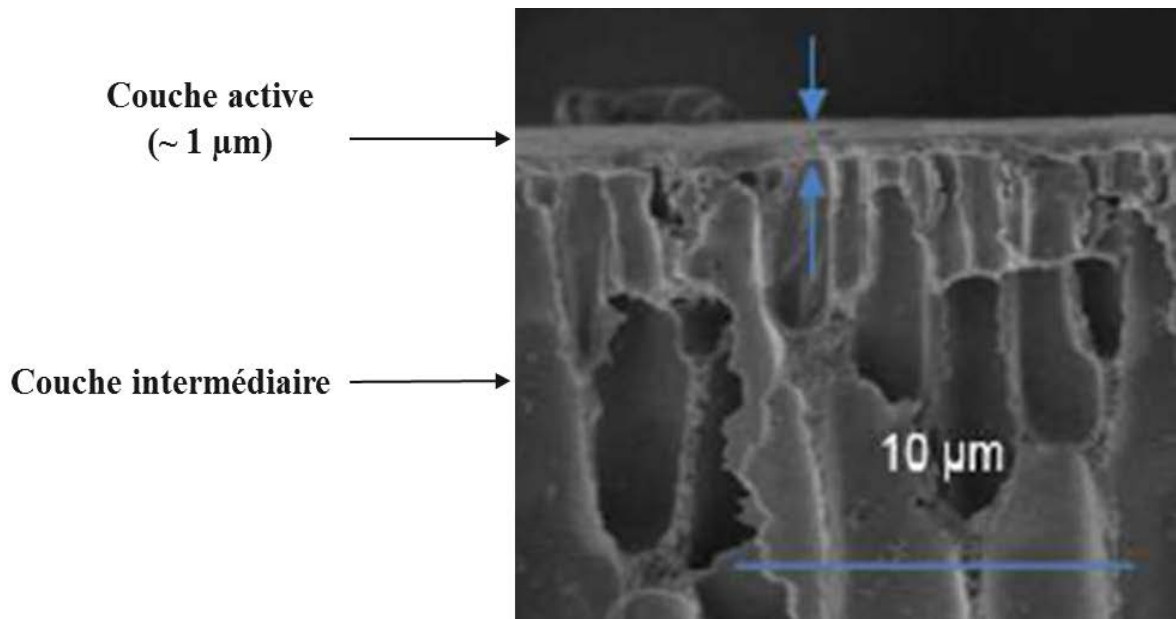


Figure 2-4: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane Solsep NF010206 (cliché réalisé par les partenaires 3 et 4 du projet ANR MemChem (LRGP et IJL))

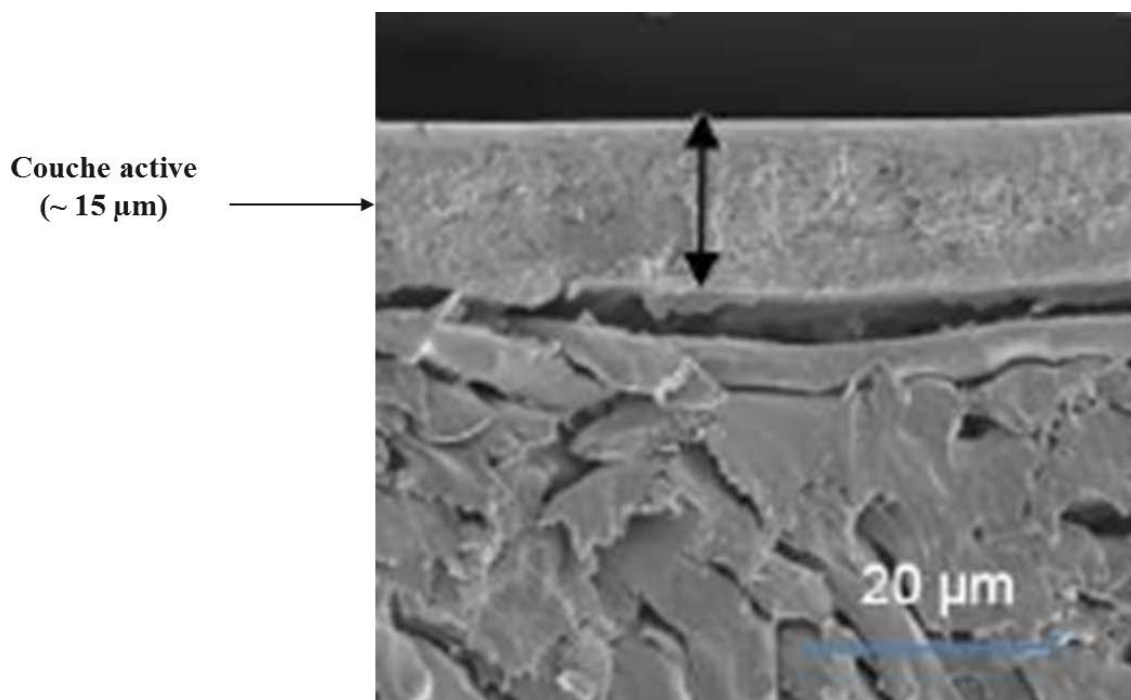


Figure 2-5: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane AMS S3012 (cliché réalisé par les partenaires 3 et 4 du projet ANR MemChem (LRGP et IJL))

Couche active
(~ 1 μm)

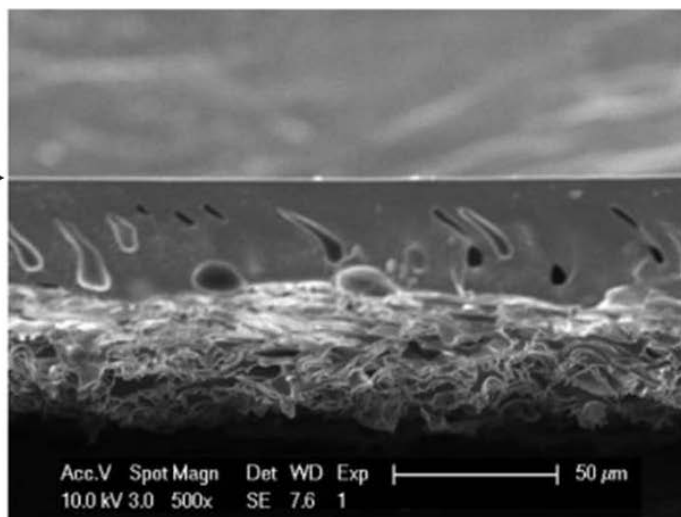


Figure 2-6: Cliché au microscope électronique à balayage de la membrane Starmem 122 (cliché obtenu dans [4])

I.2. Pré-conditionnement et conditionnement des membranes

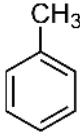



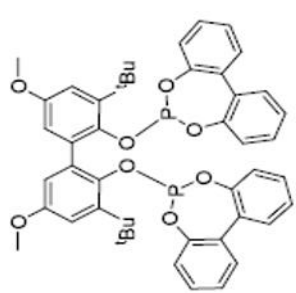
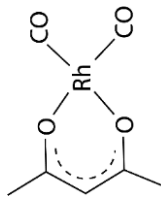
Avant utilisation pour des filtrations, toutes les membranes ont suivi le même traitement. Elles sont d'abord immergées pendant 24 h dans le toluène (pré-conditionnement) avant d'être installées sur le micro-pilote de filtration. Elles subissent ensuite un conditionnement pendant lequel du toluène pur (solvant de la réaction) est filtré à la pression transmembranaire de 40 bar pendant 4 h ou jusqu'à ce que 300 mL soient extraits dans le perméat (un des micro-pilotes de filtration a un volume maximal de solution à filtrer de 300 mL). Les membranes ne sont jamais laissées à l'air libre entre deux expériences, elles sont laissées installées sur le micro-pilote, immergées dans le toluène et on ne filtre jamais à sec.

Seule la membrane Solsep NF010206 a été conditionnée à une PTM de 15 bar car la pression maximale conseillée par le fabricant est de 20 bar.

II- Solutés filtrés

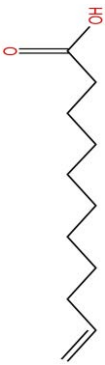
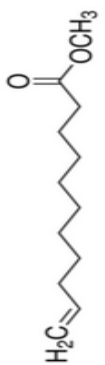

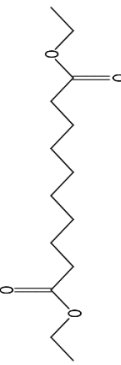

Certaines propriétés physico-chimiques des solutés filtrés ainsi que les fournisseurs sont donnés dans les **Tableaux 2-1 à 2-3**. Les solutés sont répartis en deux tableaux selon leur domaine d'étude (réaction d'hydroformylation, ou étude des mécanismes de transfert intervenant en OSN) et le **Tableau 2-3** récapitule la décomposition du paramètre de solubilité en trois contributions selon la méthode de Van Krevelen pour certains solutés.

Tableau 2-1: Solutés et solvant utilisés pour l'étude de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile

Nom du composé	Autre appellation utilisée	Formule chimique semi-développée	Fabricant / provenance	Pureté	MW (g.mol ⁻¹)	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)	ρ à 25°C (g.m ⁻³)	δ (J.cm ⁻³) ^{0.5}
Toluène	Solvant		Sigma-Aldrich	>99.3%	92	105.7	867	18.2
10-undecenitrile	Undecenitrile terminal		Arkema	Environ 94%	165	194.8*	834	19.4*
Undecenitrile interne	-		Réaction hydroformylation partenaire 2	Dépend de la réaction	165	194.8*	834	19.4*
12-oxo-dodecanenitrile	Aldéhyde		Réaction hydroformylation partenaire 2	Dépend de la réaction	195	207.3*	902	21.6*
Biphephos	Ligand		Strem Chemicals	99%	787	-	-	-
Rh(acac)(CO) ₂	Précurseur métallique		Sigma-Aldrich	98%	258	-	-	-

*calculé avec la méthode de contribution de groupes de Fedors [5]

Tableau 2-2 : Solutés utilisés pour l'étude des mécanismes de transfert intervenant en OSN

Nom du soluté	Formule chimique semi-développée	Fabricant / provenance	Pureté	MW (g.mol ⁻¹)	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)	ρ à 25°C (g.m ⁻³)	δ (J.cm ⁻³) ^{0.5}
Acide 10-undecénoïque		Sigma-Aldrich	98%	184	199.3*	912	19.5*
Méthyl 10-undecénoate		Sigma-Aldrich / Arkema	96% (Sigma-Aldrich)	198	222.3*	882	17.9*
10-undécenal		Sigma-Aldrich	95%	168	193.1*	840	19.0*
Diéthyl sebacate		Sigma-Aldrich	98%	258	264*	963	19.0*
Dodécanenitrile		Sigma-Aldrich	99%	181	218.5*	827	19.1*

*calculé avec la méthode de contribution de groupes de Fedors [5]

Tableau 2-3 : Paramètres de solubilité de certaines molécules calculés avec la méthode de Van Krevelen [6]

Nom du composé	Paramètre de solubilité δ global* ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{0.5}	« Dispersion forces » δ_d ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{0.5}	« Polar forces » δ_p ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{0.5}	« Hydrogen bonding » δ_h ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$) ^{0.5}
Toluène	17.7	17.6	1.0	0.0
10-undecenitrile	17.0	16.4	2.8	3.6
Dodecanenitrile	16.8	16.2	2.5	3.4
Acide 10-undecenoïque	18.1	16.5	2.1	7.1
Méthyl 10-undecenoate	17.4	16.3	2.2	5.7
10-undecenal	17.9	16.7	4.1	4.8
12-oxo-dodecanenitrile	19.5	17.4	6.6	5.8
Diéthyl sebacate	18.1	16.4	2.6	7.3

*le calcul du paramètre de solubilité avec la méthode de Van Krevelen nécessite d'utiliser le volume molaire de la molécule. Pour les calculs effectués ici, le volume molaire avait été déterminé avec la méthode de Fedors.

III- Micro-pilotes et protocole de filtration

III.1. Montage MET

Le montage MET (MET-Evonik) permet de réaliser des filtrations en concentration par extraction continue du perméat (**Figures 2-7 et 2-8**). Une bouteille de gaz N₂ permet la mise sous pression du système. La pression est réglée avec un contrôleur de pression muni d'un manomètre. Le bac d'alimentation a un volume maximal de 300 mL. La solution circule avec une pompe de recirculation qui impose un débit de 1.24 L.min⁻¹. Deux cellules membranaires avec chacune une membrane plane de surface active 17 cm² sont disposées à la suite (hauteur des veines liquides de 5 mm). C'est-à-dire que le rétentat de la première membrane devient d'alimentation de la seconde membrane et le rétentat de la seconde membrane est recyclé vers le bac d'alimentation. Comme le débit de perméat est faible par rapport au débit de recirculation (1.24 L.min⁻¹), on peut considérer que l'alimentation est la même sur les deux membranes et il est possible de comparer les résultats avec les deux membranes en même temps. Le volume mort du montage MET est 43 mL (volume des deux cellules membranaires et des canalisations).

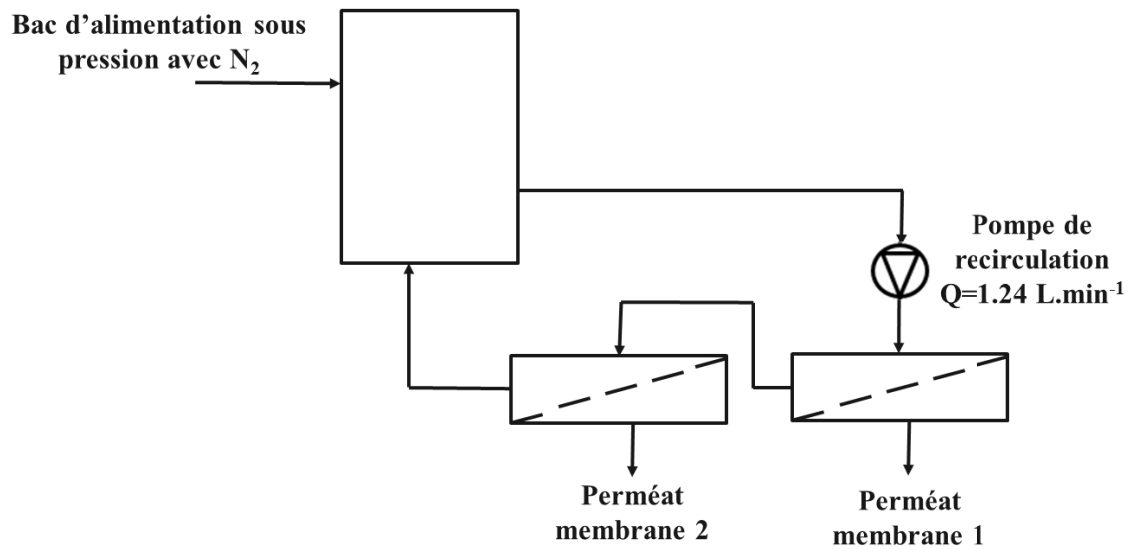


Figure 2-7 : Schéma descriptif du micro-pilote de filtration MET

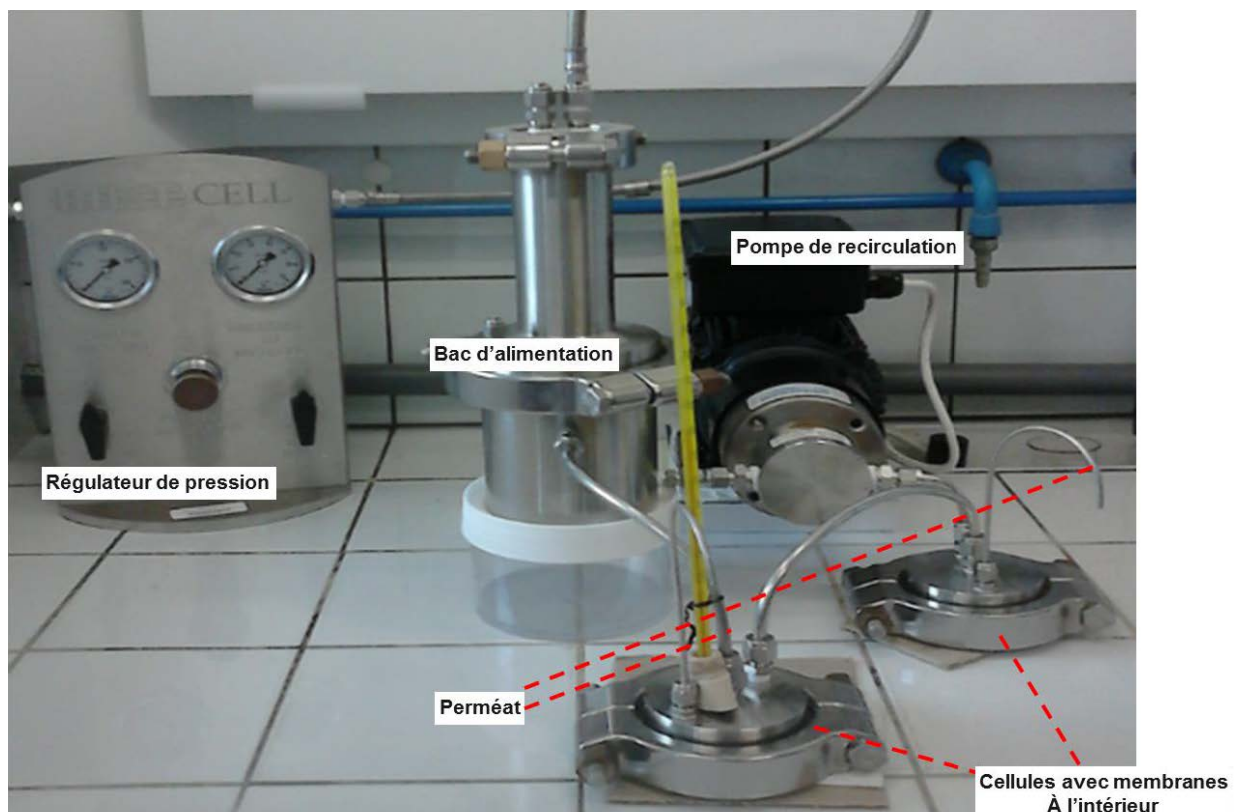


Figure 2-8 : Micro-pilote de filtration MET

III.2. Cellule SEPA

La cellule SEPA permet d'avoir une alimentation, un débit de rétentat et un flux de perméat en continu (Figure 2-9 et 2-10). La solution est insérée dans le micro-pilote dans un bac « réserve ». Une première pompe HPLC équipée d'une crépine sert à transvaser la solution dans

le bac d'alimentation. La crépine sert à empêcher des poussières de rentrer dans le montage et de boucher les canalisations (le diamètre externe des canalisations les plus fines est 1 seizième de pouce). On peut noter que la solution coule sur le bord du bac d'alimentation pour empêcher la formation de bulles d'air. Une seconde pompe HPLC permet d'imposer le débit dans l'installation. Son débit maximal est de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. En fermant la micro-vis, on peut installer la pression dans le montage. Le système est composé d'une boucle de recirculation rétentat muni d'une pompe qui impose un débit de $1.24 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Deux modes de fonctionnement sont possibles. Soit la micro-vis est totalement fermée et il n'y a pas de sortie rétentat, soit elle est partiellement fermée et il est possible d'avoir une sortie rétentat en continu. La membrane a une aire active de 139 cm^2 (rectangle de $146 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$). Un espaceur est installé côté rétentat afin de promouvoir de la turbulence et améliorer les performances de séparation (65 mil – épaisseur de 1.65 mm) (**Figure 2-11**). La hauteur de la veine liquide sans espaceur est de 2 mm . Le volume mort de l'installation est d'environ 130 mL . La cellule SEPA est munie d'un manomètre.

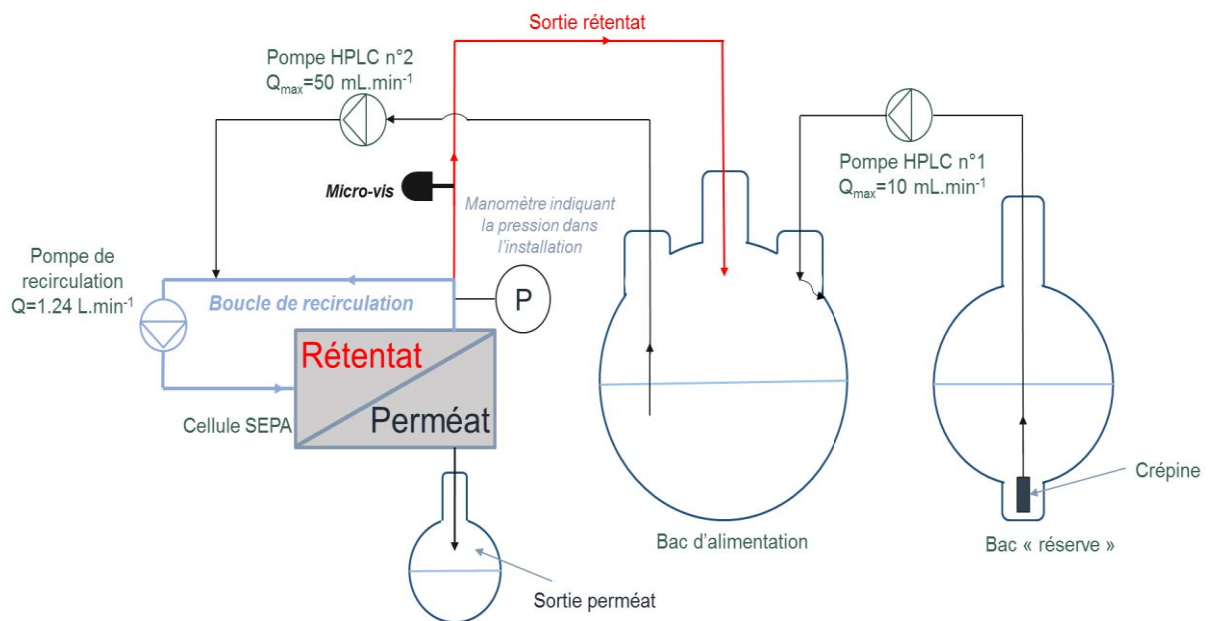


Figure 2-9 : Schéma descriptif du micro-pilote de filtration montage SEPA

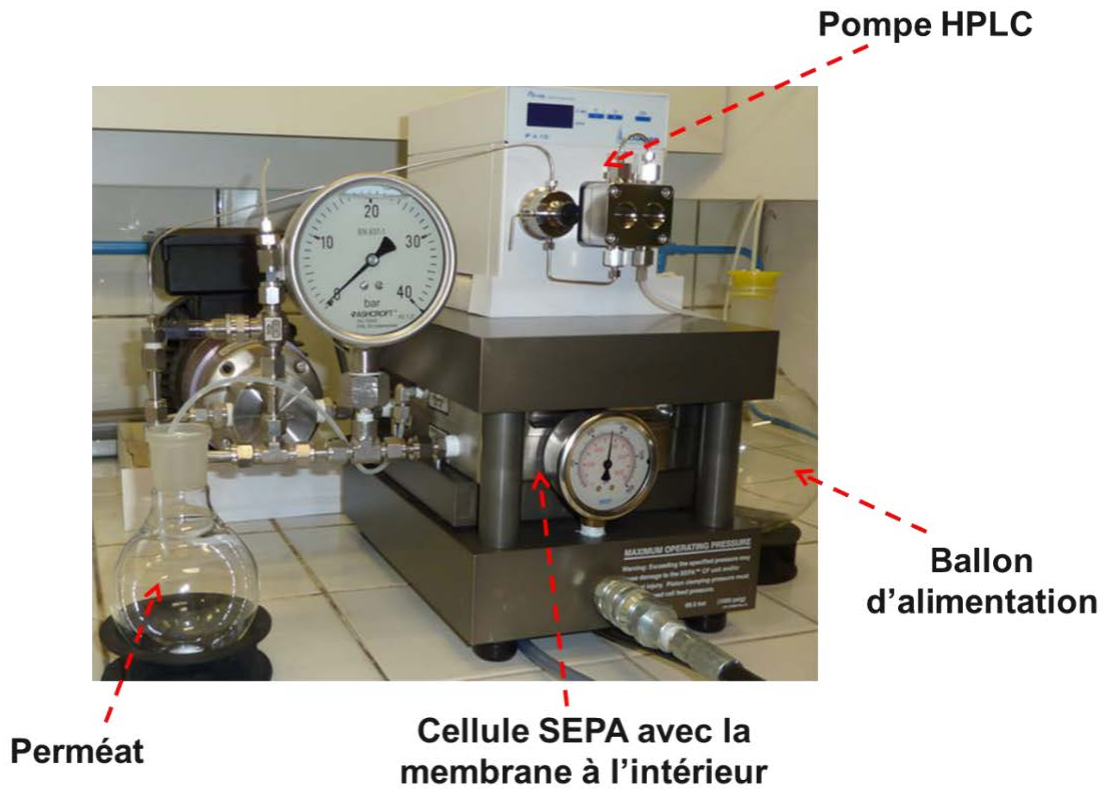


Figure 2-10 : Micro-pilote de filtration montage SEPA

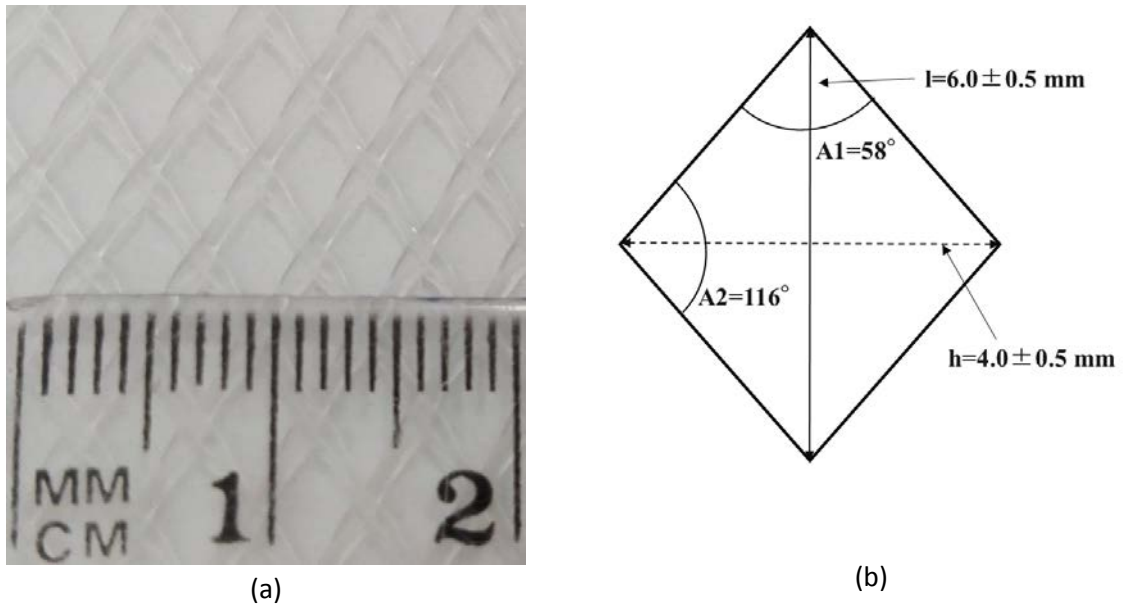


Figure 2-11 : a) Photo de l'espaceur rétentat utilisé dans le montage MET – b) Caractéristiques géométriques de l'espaceur

Dans les deux montages, la PTM se lit avec un manomètre qui donne la pression relative dans le compartiment rétentat. En effet, la pression transmembranaire est égale à la pression dans le rétentat moins la pression dans le perméat (équation 2-1).

$$PTM = P_{\text{rétentat}} - P_{\text{perméat}} \quad (2-1)$$

Les pressions dans les compartiments rétentat et perméat peuvent être exprimées en fonction de la pression atmosphérique (équation 2-2).

$$PTM = (P_{\text{rétentat relative}} - P_{\text{atm}}) - (P_{\text{perméat relative}} - P_{\text{atm}}) \quad (2-2)$$

Or dans les 2 montages, le perméat est ouvert à l'air libre donc $P_{\text{perméat relative}} = 0$. Ainsi la pression transmembranaire est bien égale à la pression relative dans le rétentat (équation 2-3) lue avec le manomètre.

$$PTM = P_{\text{rétentat relative}} \quad (2-3)$$

III.3. Caractérisation hydrodynamique des montages de filtration

Pour comparer les performances de filtration obtenues avec différents dispositifs expérimentaux, ces derniers ont d'abord été caractérisés par leur hydrodynamique. Le nombre de Reynolds Re est un moyen simple et couramment utilisé pour comparer l'hydrodynamique. Il est aussi utilisé dans des corrélations pour calculer les coefficients de transfert de matière [7]. Pour simplifier le calcul, une distribution uniforme du débit à travers la membrane est considérée, même si cette hypothèse ne correspond pas toujours à la réalité [8-9].

Pour une nanofiltration tangentielle, le nombre de Reynolds se calcule avec l'équation 2-4. Pour un écoulement dans un canal (montage MET et cellule SEPA), le régime turbulent commence pour un nombre de Reynolds supérieur à 2000.

$$Re = \frac{\rho \times d_H \times u}{\eta} \quad (2-4)$$

Avec ρ la masse volumique (kg.m^{-3})

d_H le diamètre hydraulique (m)

u la vitesse d'écoulement du liquide en veine libre (m.s^{-1})

η la viscosité de la solution (Pa.s)

Dans ce projet, les filtrations se font dans le toluène (solvant), ce sont donc la viscosité et la masse volumique du toluène qui ont été utilisées pour le calcul. Le diamètre hydraulique et la vitesse du liquide ont été calculés selon différentes hypothèses.

Le diamètre hydraulique peut être calculé avec l'équation 2-5 [10].

$$d_H = \frac{2 \times L \times H}{L + H} \quad (2-5)$$

Avec L la largeur du canal d'écoulement (m)

H la hauteur du canal d'écoulement (m)

Le débit volumique est imposé par la pompe de recirculation. La vitesse en veine libre du liquide dans la cellule membranaire peut être calculée avec l'équation 2-6.

$$u = \frac{Q}{S} \quad (2-6)$$

Avec S la section droite d'écoulement (m^2)

Q le débit volumique ($m^3.s^{-1}$)

III.3.1. Cellule rectangulaire

La **Figure 2-12** est un schéma de la cellule SEPA rectangulaire. Le nombre de Reynolds pour la cellule SEPA a été calculé sans prendre en compte la présence de l'espaceur. Il a été considéré que l'alimentation voit toute la largeur L à l'entrée de la cellule membranaire. Pour une telle configuration, la section droite d'écoulement S est calculée avec l'équation 2-7.

$$S = L \times H \quad (2-7)$$

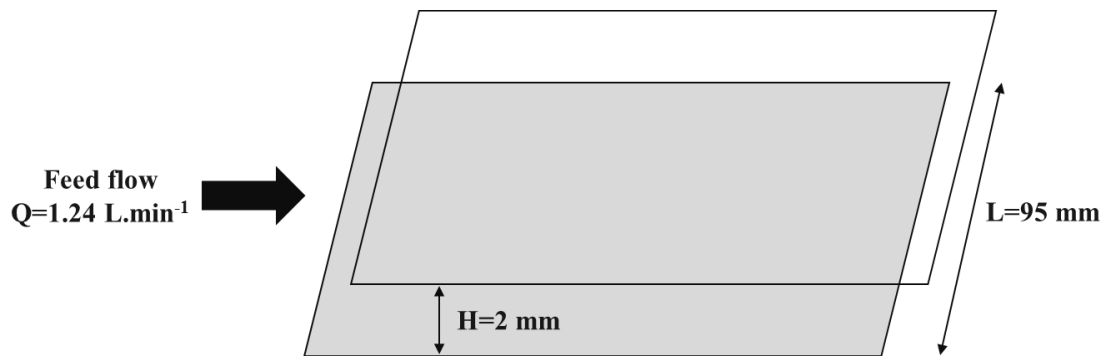


Figure 2-12 : Schéma de la cellule SEPA

III.3.2. Cellule circulaire

Pour la cellule MET, le calcul du nombre de Reynolds est plus compliqué et deux cas limites ont été considérés selon le trajet du liquide à l'entrée de la cellule (**Figure 2-13**).

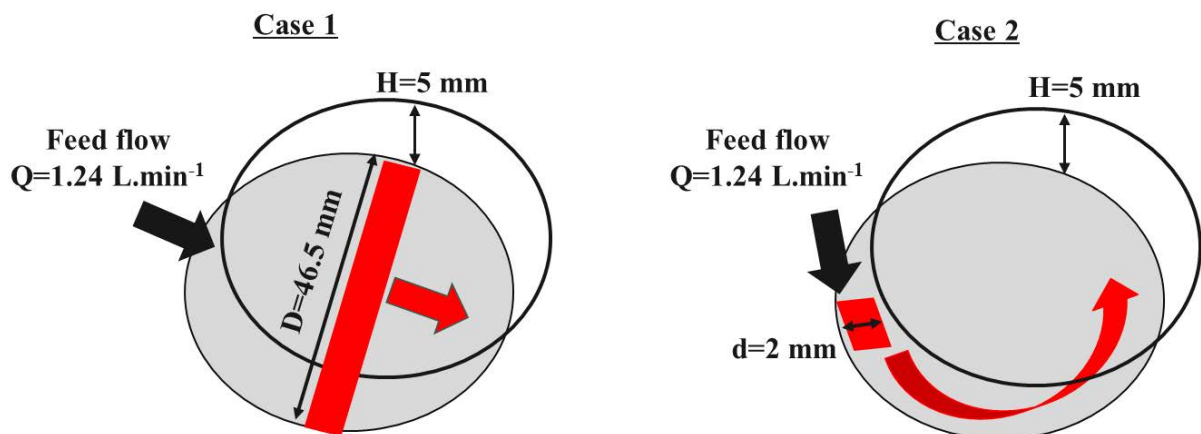


Figure 2-13 : Schéma de l'écoulement du liquide dans la cellule SEPA pour les 2 cas limites

Dans le cas 1, la section droite d'écoulement est considérée comme aussi large que le diamètre de la membrane circulaire D (en d'autres termes : l'alimentation voit tout le diamètre D à

l'entrée de la cellule membranaire), ce qui signifie que la section droite d'écoulement S est un rectangle de hauteur H (hauteur de la cellule) et de diamètre D (diamètre de la membrane) et elle se calcule avec l'équation 2-8.

$$S = D \times H \quad (2-8)$$

Dans le cas 2, la largeur du débit d'écoulement est considérée comme celle du diamètre de la canalisation d'où le liquide provient ($d=2$ mm). Ainsi, le liquide tourne le long de la paroi de la cellule comme montré sur la **Figure 2-13**. Cette hypothèse est illustrée sur les photos d'échantillons de membranes (**Figure 2-14**) où l'on peut clairement observer qu'il n'y a pas de trace de colmatage sur les bords de la membrane. Dans ce cas, la section droite d'écoulement est calculée avec l'équation 2-9.

$$S = d \times H \quad (9)$$

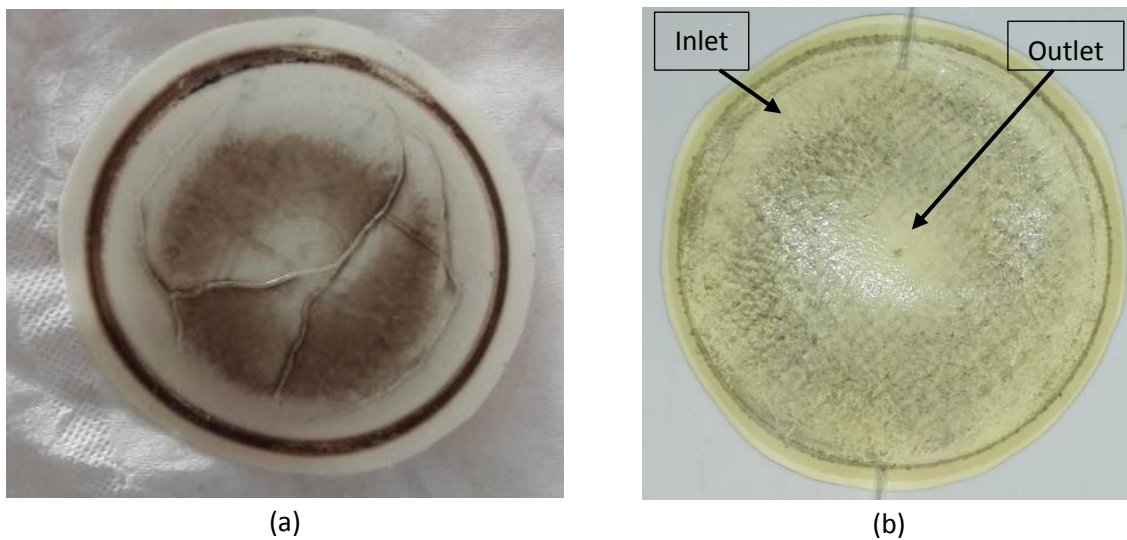


Figure 2-14 : Photos de membranes après leur utilisation avec le montage MET
a) Sulzer PERVAP 4060 ; b) Starmem 122

III.3.3. Nombre de Reynolds et vitesse d'écoulement

Les nombres de Reynolds et les vitesses d'écoulement calculés avec les 2 montages sont résumés dans le **Tableau 2-4**.

Pour la cellule MET, le régime d'écoulement dépend du mode de calcul. Il semble plus réaliste de considérer le cas 2 car il a été observé expérimentalement que les dépôts sur la membrane suivent un tourbillon (**Figure 2-13**) et donc un régime turbulent est installé. De plus, dans le cas 2, le rapport de la vitesse du fluide divisée par le débit volumique (rapport=1.7) est du même ordre de grandeur que les données calculées par Cortés-Juan et al. [11] par CFD (Computational Fluid Dynamics) pour une cellule de géométrie similaire.

La cellule SEPA semble fonctionner en régime laminaire (Reynolds < 2000) mais ce régime laminaire apparent n'est pas celui qui est vraiment rencontré car un espaceur rétentat est présent

qui promeut la turbulence [12]. Dans les modules membranaires spirales industriels, la vitesse d'écoulement du fluide en veine libre peut être estimée par des hypothèses simples [13] et elle varie entre 0.1-0.6 m.s⁻¹ [14]. La vitesse d'écoulement dans la cellule SEPA est de 0.13 m.s⁻¹, ce qui est de l'ordre de grandeur des modules spirales industriels.

Table 2-4: Caractéristiques hydrodynamiques des 2 montages de filtration

	MET		SEPA
	Cas 1	Cas 2	
Type de nanofiltration	Tangentielle		Tangentielle
d _H (mm)	9	3	4
u (m.s ⁻¹)	0.09	2.07	0.13
Re (-)	1263	9308	803

III.4. Protocole de filtration

Quel que soit le montage de filtration, le même protocole de filtration est appliqué. Dans un premier temps, le flux au toluène pur avant filtration des solutés est mesuré (J_0) après au moins 30 minutes de mises sous pression. Il a été constaté expérimentalement que 30 min suffisent pour que le flux soit à une valeur stable. Le flux J_0 va servir de flux de référence. La précision sur les mesures de flux est de 2%.

Ensuite, le montage est vidé (hormis le volume mort) et la solution à filtrer est introduite dans le bac d'alimentation. Cette solution à une concentration C_0 supérieure à la concentration initiale voulue pour la filtration car elle va être diluée par le volume mort de l'installation.

La solution de concentration C_0 est mise à recirculer sans pression pour homogénéiser la concentration avec le volume mort et atteindre la concentration dans le rétentat initial R_0 . Le temps de recirculation dépend du montage et du volume de solution de concentration C_0 . Pour le montage MET, une recirculation de 20 minutes suffit à homogénéiser le système. Pour le montage SEPA, le volume de solution C_0 recirculait au moins deux fois. Des échantillons de C_0 et de R_0 sont aussi prélevés pour les analyser (chromatographie et UV) afin de vérifier que la solution est bien préparée à la concentration voulue et que l'homogénéisation avec le volume mort est suffisante.

Ensuite, le système est mis sous pression. Des mesures de flux de perméat (J_{OSN}), et éventuellement pour le montage SEPA des prélèvements du rétentat, sont effectués tout au long de l'expérience. Chaque prélèvement perméat et rétentat est analysé afin d'avoir un suivi des concentrations pendant toute l'expérience. Au moins trois mesures de flux (par membrane pour le montage MET) sont effectuées pour chaque expérience et le dernier prélèvement perméat est réalisé juste avant d'arrêter la mise sous pression. En fin d'expérience, le système est remis à pression atmosphérique et un dernier prélèvement rétentat est effectué. Il servira, avec le dernier prélèvement perméat, à déterminer la rétention des solutés au FRV final de la filtration.

Le système est ensuite rincé avec du toluène. Le principe est d'amener puis d'enlever progressivement du toluène pour appauvrir le système en solutés. Au moins 300 mL de toluène

était utilisé pour le rinçage du montage MET et plus de 600 mL pour le montage SEPA. Ces quantités minimales de solvant de rinçage ont été déterminées en analysant l'appauvrissement en soluté lors des rinçages successifs. D'une manière générale, plus la concentration dans la boucle de recirculation est élevée et plus la quantité de solvant de rinçage à utiliser est importante.

La dernière étape consiste à mesurer le flux au solvant après rinçage (J_R) pour le comparer au flux initial et voir si la membrane garde les mêmes performances après filtration de solutés. Cette mesure est aussi réalisée après 30 minutes de mise sous pression.

Pour les flux de perméat, dans le cas où le toluène est le produit majoritaire du milieu réactionnel, le flux à la température T de filtration a été corrigé et ramené à la température de 25°C avec l'équation 2-10 dès que cela a été possible.

$$J_T \times \eta_T = J_{25^\circ\text{C}} \times \eta_{25^\circ\text{C}} \quad (2-10)$$

Pour le montage MET, la température a été mesurée en posant un thermomètre sur une des cellules membranaires (**Figure 2-8**). En mesurant la température dans le bac d'alimentation juste après filtration, on a remarqué que la température de la cellule de filtration était d'environ 1°C plus faible que dans le bac d'alimentation.

Pour le montage SEPA, les volumes récupérés dans le perméat étaient suffisants pour mesurer la température du perméat.

Quel que soit le montage de filtration utilisé et la période de l'année à laquelle l'expérience a été réalisée, la température était de 28°C ± 4°C. Dans cette gamme de température, la viscosité du toluène varie d'environ 10% (**Figure 2-15**) [15].

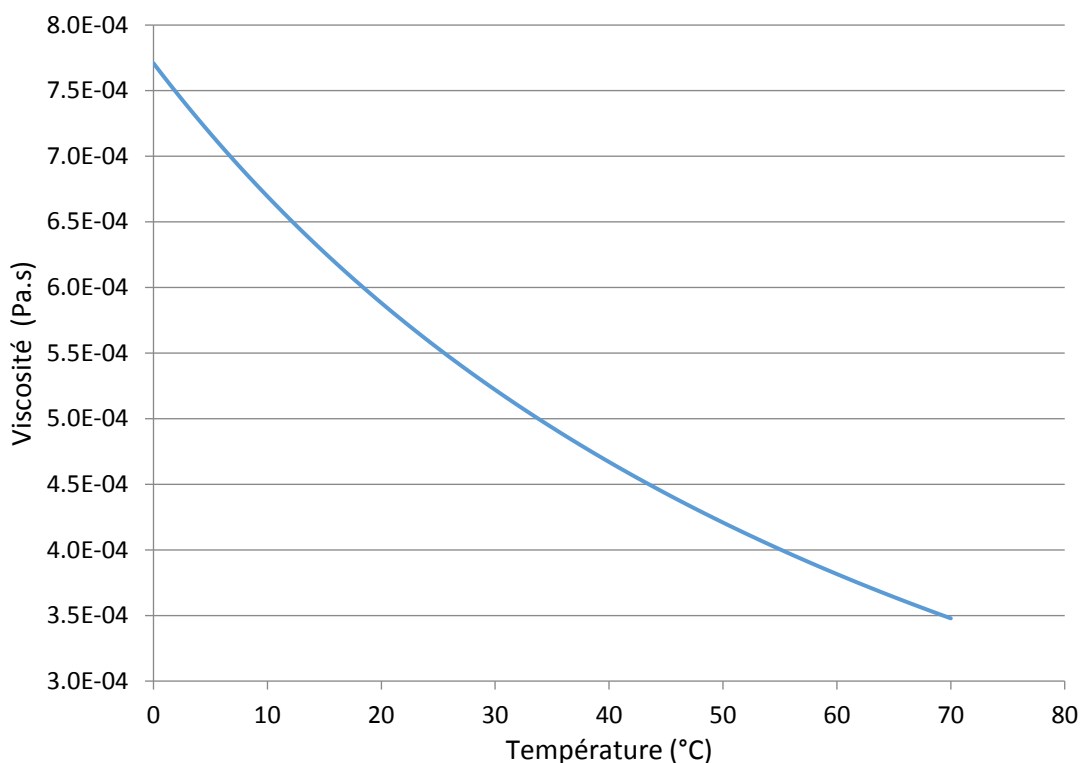


Figure 2-15 : Variation de la viscosité du toluène en fonction de la température [15]

IV- Analyses par chromatographie en phase gazeuse (GC)

IV.1. Caractéristiques du chromatographe

Certains composés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe utilisé est un GC-2014 SHIMADZU. Il est équipé d'un passeur d'échantillon. La colonne semi-capillaire est très peu polaire (95% polydiméthylsiloxane + 5% polydiphénylsiloxane) et les caractéristiques du chromatographe sont les suivantes :

- Colonne : EquityTM-5 (Supelco) 30 m x 0,53 mm – épaisseur du film stationnaire : 1,5 μm
- Gaz vecteur : azote 18 kPa
- Détecteur FID (Flame Ionisation Detector)

En plus de la durée de l'analyse, trois températures réglables sont caractéristiques de la programmation de la GC (**Figure 2-16**) :

- La température de l'injecteur T1
- La température de la colonne T2
- La température du détecteur T3

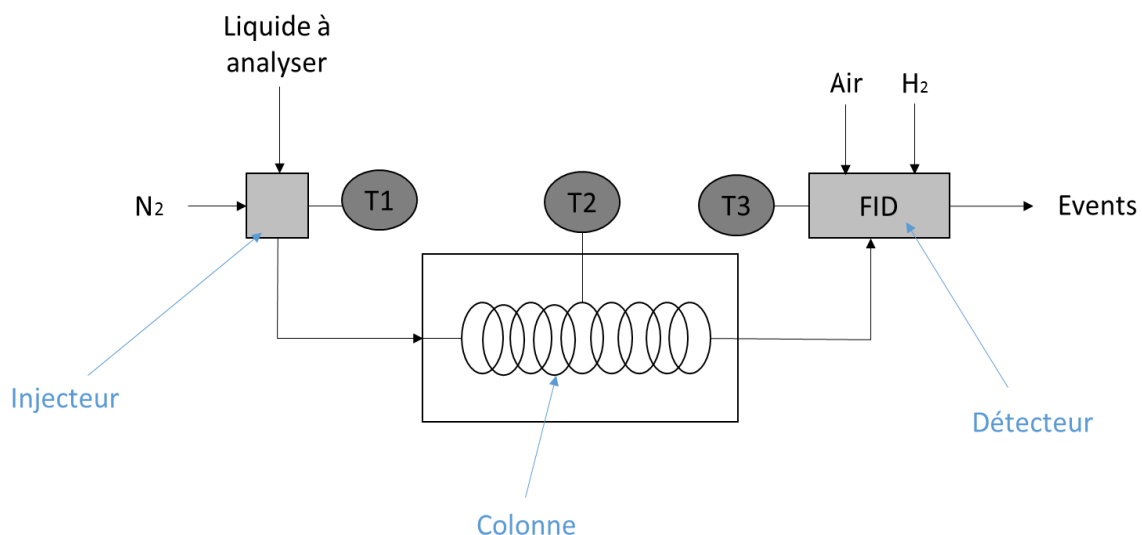


Figure 2-16 : Schéma du chromatographe

IV.2. Démarche générale pour la mise au point des méthodes d'analyses

Les premiers tests ont été réalisés à une température de colonne de 250°C (avec une montée à 300°C en fin d'analyse pour éviter que des produits ne restent dans la colonne) et une concentration en soluté de 1 mM (faible concentration pour les premières analyses pour éviter que des solutés ne restent dans la colonne et ne l'endommagent). La température de la colonne a été modifiée progressivement afin d'améliorer la précision de l'analyse.

Un étalonnage interne a été réalisé. Il consiste à comparer les surfaces des pics d'un mélange avec l'aire du pic d'un étalon pris comme référence. Pour tracer une courbe d'étalonnage, on doit connaître les concentrations de solutions contenant l'étalon interne E et l'espèce X à doser. On peut ainsi reporter les points expérimentaux qui représentent le rapport de l'aire du pic de l'espèce à doser sur l'aire du pic de l'étalon interne en fonction du rapport de la concentration de l'espèce à doser sur la concentration en étalon interne. Enfin on trace la droite d'étalonnage qui passe par ces points expérimentaux.

Pour déterminer la limite de quantification (limite basse à laquelle les résultats sont valables), on détermine le bruit de fond du pic de l'espèce correspondante que l'on nomme S_0 (**Figure 2-17**).

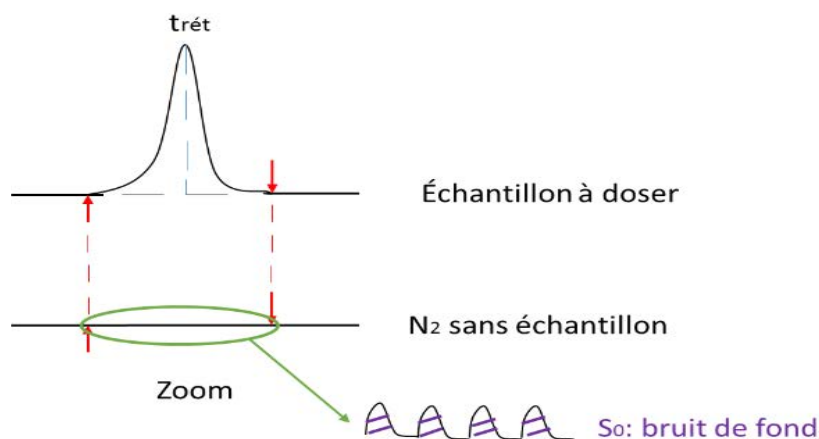


Figure 2-17 : Détermination du bruit de fond lors d'une analyse GC

On estime que la limite basse de quantification est égale à cinq fois S_0 .

Le toluène a été choisi comme étalon interne. Les résultats vont d'abord être explicités en détails pour l'undecenitrile (substrat de la réaction d'hydroformylation du projet MemChem) et le 12-oxo-dodecanenitrile (produit de la réaction d'hydroformylation) et les méthodes pour les autres solutés seront ensuite données.

IV.3. Méthode d'analyse rapide pour déterminer des performances globales de séparations pour l'undecenitrile (substrat) et le 12-oxo-dodecanenitrile (produit)

IV.3.1. Analyse de l'undecenitrile

L'analyse RMN ^1H a permis de déterminer qu'il y a 94% d'undecenitrile terminal et 6% d'undecenitrile interne (tous les internes confondus mais avec principalement le 9-undecenitrile) dans le lot d'undecenitrile utilisé pour l'étalonnage (**Annexe 1**). C'est pourquoi une méthode d'analyse rapide a été créée. Elle permet de déterminer des performances globales de séparation lors des études de nanofiltration de l'undecenitrile (c'est-à-dire les performances de séparation pour l'undecenitrile interne et l'undecenitrile terminal confondu).

La programmation de la méthode est la suivante :

- Température de l'injecteur : 300°C
- Température de la colonne : 210°C pendant 10 min puis augmentation de 10°C par minute jusqu'à 300°C pendant 5 min (pour enlever d'éventuelles impuretés présentes dans le milieu)
- Température du détecteur : 300°C

Le **Tableau 2-5** et la **Figure 2-18** ci-dessous récapitulent les caractéristiques et les résultats de l'analyse du substrat pur à 1 mM. Plusieurs pics correspondent à l'undecenitrile sous diverses

formes que l'on appelle undecenitrile terminal, undecenitrile interne a et undecenitrile interne b et qui vont être détaillées ci-après.

Les proportions d'undecenitrile terminal+undecenitrile interne a et interne b sont égales au rapport de l'aire du pic d'un constituant sur l'aire des deux pics d'undecenitrile.

Tableau 2-5 : Attribution des pics obtenus pour le substrat pur à 1 mM dans le toluène (solvant)

Temps de rétention (min)	Attribution	Proportion
2.227	Toluène	-
4.089	Undecenitrile terminal + Undecenitrile interne a	97.5 %
4.276	Undecenitrile interne b	2.5 %

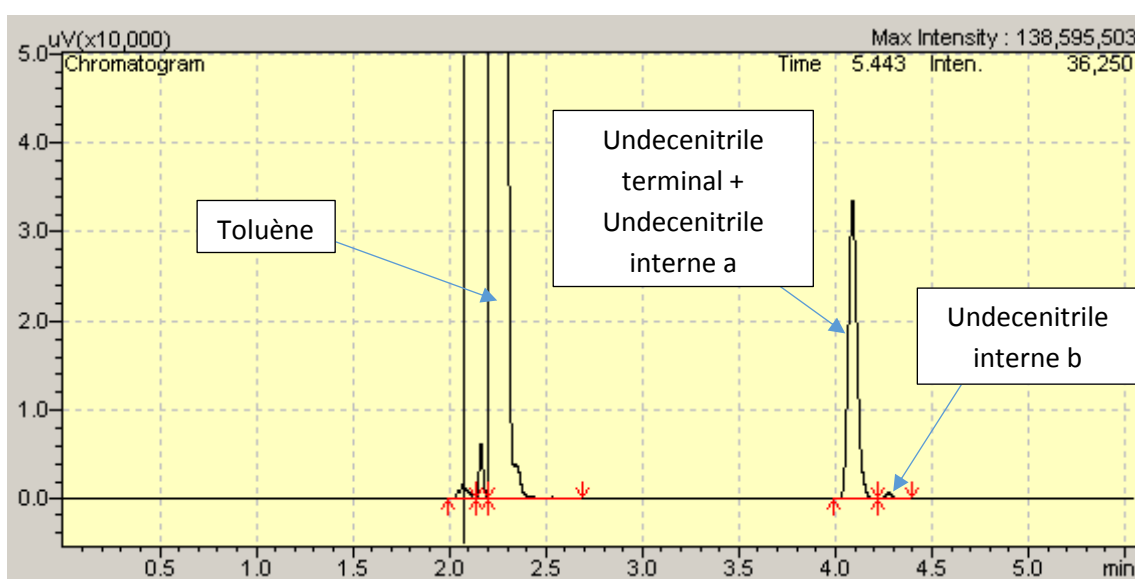


Figure 2-18 : Chromatogramme de l'undecenitrile à 1 mM

A partir d'une concentration en substrat de 100 mM, les résultats deviennent plus difficiles à analyser (**Figure 2-19**) :

- Le pic correspondant à l'undecenitrile terminal+undecenitrile interne a et le pic correspondant à l'undecenitrile interne b se recouvrent partiellement, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de retour à la ligne de base entre les deux pics
- D'autres pics correspondant à d'autres oléfines internes apparaissent à cette concentration. L'aire cumulée de tous ces nouveaux pics compte pour moins de 0.5% de l'aire totale de l'undecenitrile.

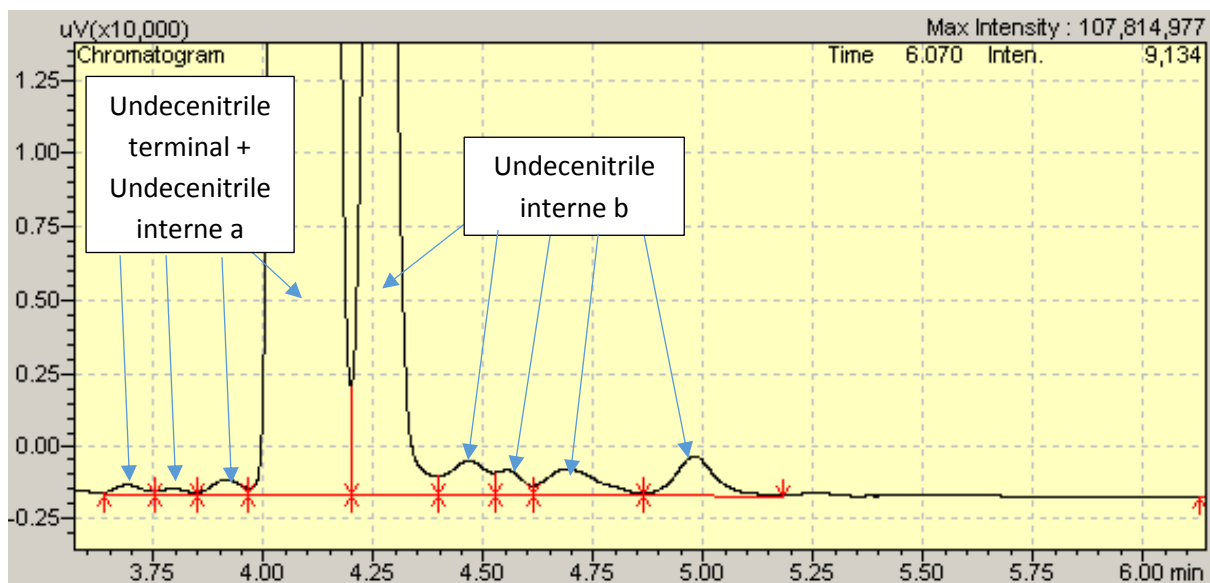


Figure 2-19 : Chromatogramme de l'undecenitrile à 0.5 M

Pour déterminer les concentrations en substrat, c'est l'aire globale qu'il faut prendre en compte (l'undecenitrile terminal + undecenitrile interne a et l'undecenitrile interne b). On suppose aussi que le coefficient de réponse est le même pour tous les isomères de l'undecenitrile. C'est donc une performance globale de rétention du substrat (undecenitrile terminal et internes) qui pourra être déterminée par cette méthode.

Le pic le plus intense pour l'undecenitrile est appelé *undecenitrile terminal + undecenitrile interne a* car en réalité un autre pic (interne a) est caché sous ce pic principal (undecenitrile terminal) comme montré sur la **Figure 2-20**. En abaissant la température pour mieux séparer les espèces, un nouveau pic a été observé.

Cela permet d'expliquer pourquoi avec le rapport des aires des pics de l'undecenitrile (**Tableau 2-5**), on ne retrouve pas la même proportion de terminal et d'interne qu'en RMN ^1H .

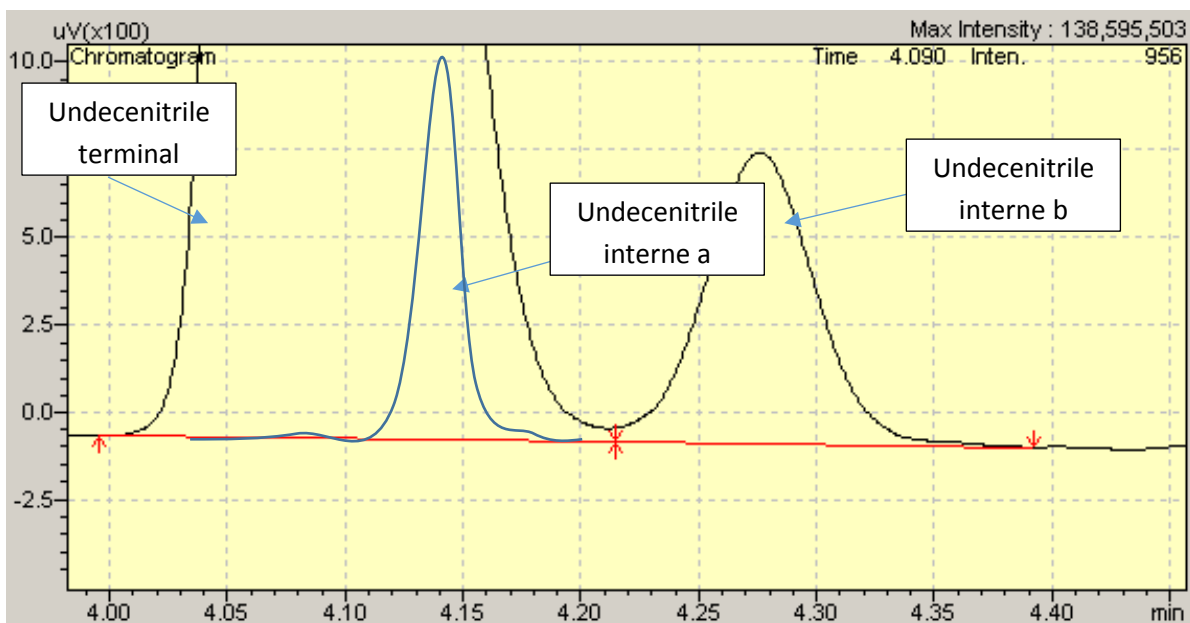


Figure 2-20 : Chromatogramme de l'undecenitrile avec la méthode d'analyse rapide

La courbe d'étalonnage de l'undecenitrile est donnée **Figure 2-21**. Avec cette courbe d'étalonnage, il est possible de déterminer la concentration en undecenitrile (terminal et internes confondus) d'un milieu dans une gamme de concentration de 0.5 mM (concentration supérieure à la limite de quantification) à 3 M. La précision des analyses est de $\pm 5\%$.

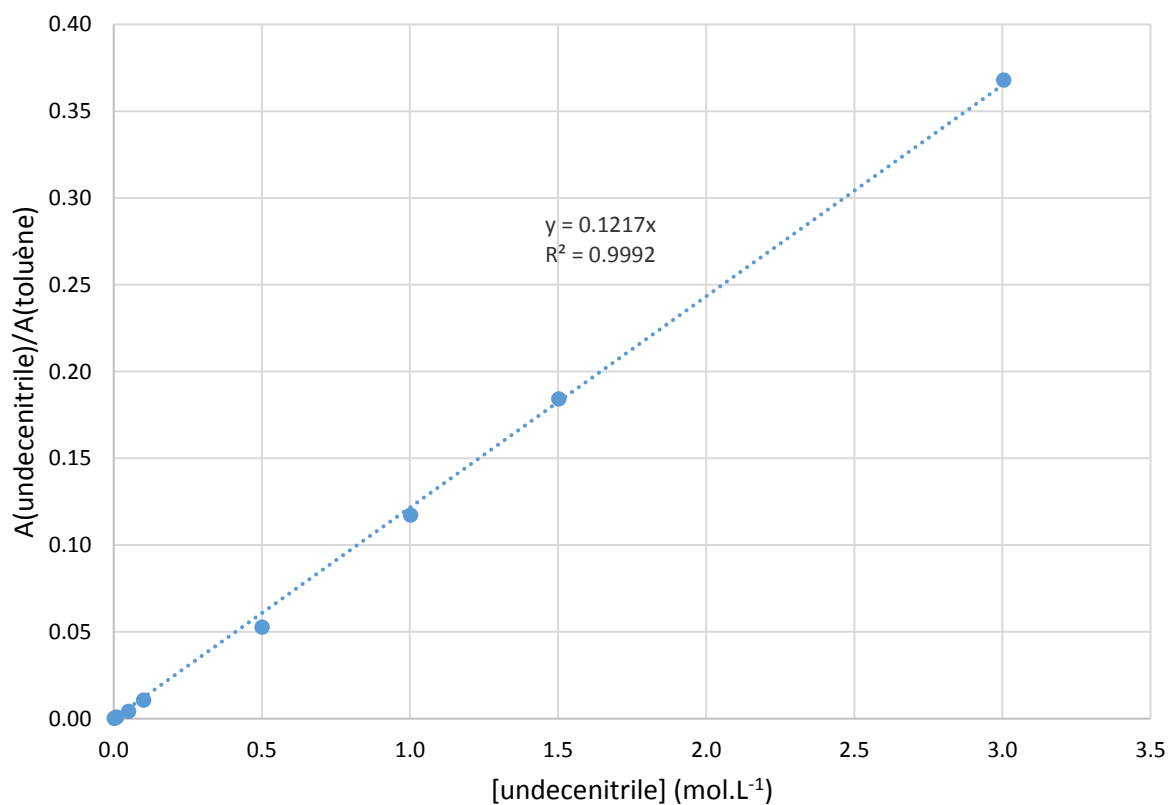


Figure 2-21 : Courbe d'étalonnage de l'undecenitrile (étalon interne toluène) – ● : points étalons

IV.3.2. Analyse du 12-oxo-dodecanenitrile

La même méthode a été utilisée pour l'analyse du 12-oxo-dodecanenitrile (produit de la réaction). Le produit utilisé est composé de 99% d'aldéhyde linéaire et de 1% d'aldéhyde branché (rapport linéaire sur branché de 99/1). On observe 2 pics distincts en GC correspondant à ces deux isomères de l'aldéhyde (**Figure 2-22**). Le second pic observé correspond à l'aldéhyde linéaire et le premier pic observé doit correspondre à l'aldéhyde branché avec la fonction méthyl sur le second carbone (**Figure 0-8**).

Pour la méthode d'analyse rapide, on a considéré que les deux isomères ont la même réponse en GC. La courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration en 12-oxo-dodecanenitrile dans une gamme de concentration de 1 mM à 1.5 M. La précision des analyses est de $\pm 5\%$.

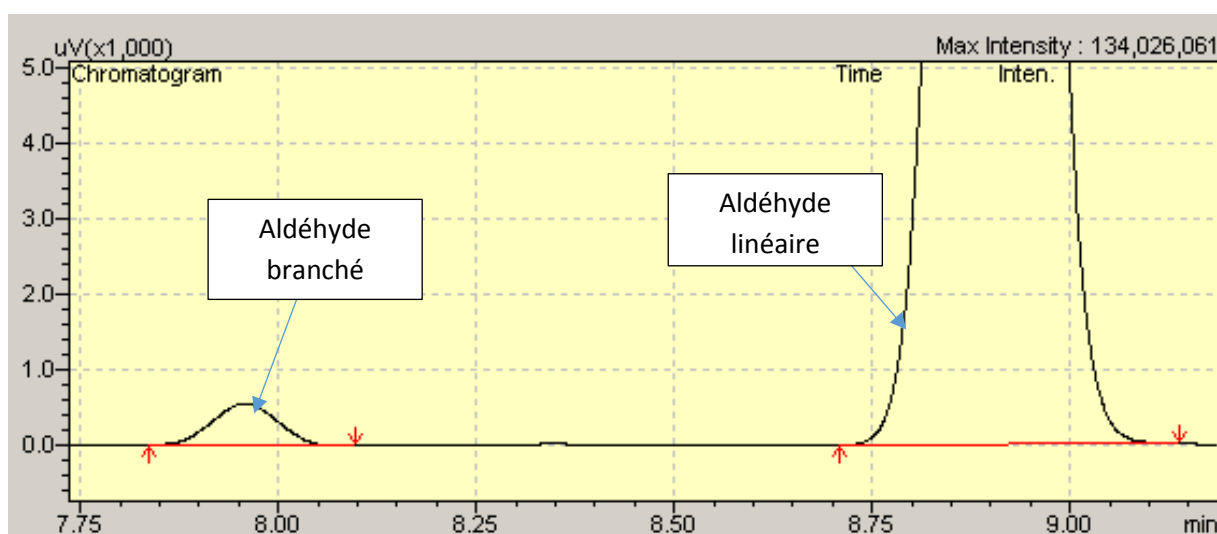


Figure 2-22 : Chromatogramme de l'aldéhyde à 1 mM avec la méthode d'analyse rapide

IV.3.3. Analyse du biphephos

Des tests ont aussi été effectués avec le biphephos (ligand de la réaction). La température de fusion du biphephos est de 128-133°C (fiche de données de sécurité) et sa température d'ébullition est de $768.3 \pm 60^\circ\text{C}$ (donnée SciFinder) donc ce composé ne devrait pas être détecté en GC avec la méthode proposée. Trois pics ont quand-même été observés. Ils correspondent à des impuretés présentes dans le produit (pureté de 99%). Ces pics ne sont pas confondus avec ceux de l'undecenitrile et du 12-oxo-dodecanenitrile et deux d'entre-eux sortent après plus de 16 min ce qui justifie l'augmentation de température jusqu'à 300°C pendant 5 min en fin d'analyse pour éliminer ces impuretés du biphephos encore présentes dans la colonne. Même en augmentant la durée de l'analyse de 15 min supplémentaire, aucun autre pic n'est détecté.

IV.4. Méthode d'analyse longue pour déterminer des sélectivités de réaction ou de séparation

Dans la partie précédente, on a vu que certains pics n'étaient pas bien séparés les uns des autres (undecenitrile terminal et interne) c'est pourquoi des performances globales de séparation

seulement ont été déterminées. Dans cette partie, une nouvelle méthode d'analyse est décrite pour permettre de déterminer avec plus de précision la composition exacte du milieu et ainsi évaluer la sélectivité de la réaction ou la sélectivité de la nanofiltration.

La nouvelle méthode a la programmation suivante :

- Température de l'injecteur : 300°C
- Température de la colonne : 100°C pendant 105 min puis augmentation de 10°C par minute jusqu'à 210°C pendant 10 min
- Température du détecteur : 300°C

Les résultats sont donnés **Figure 2-23**. On observe une multitude de pics correspondant au substrat. Le pic principal est l'undecenitrile terminal, le second pic est l'undecenitrile interne a et tous les autres pics correspondent à l'undecenitrile interne b. Au moins 20 pics forment l'undecenitrile interne b, alors qu'on s'attendait à observer au maximum 17 pics pour l'undecenitrile (toutes les positions de la double liaison carbone-carbone et les isomères Z et E). Le substrat est peut-être aussi composé de produits branchés présents en très faible quantité.

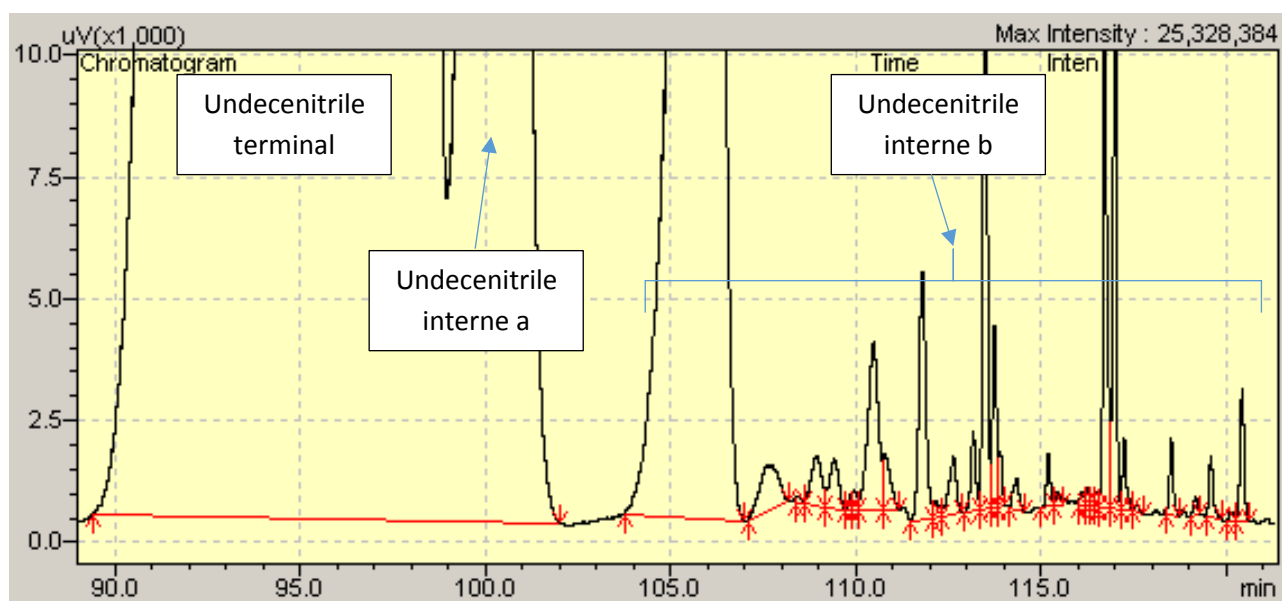


Figure 2-23 : Chromatogramme de l'undecenitrile 1 M avec la méthode d'analyse longue

Le **Tableau 2-6** résume les résultats de l'analyse du substrat. En différenciant l'undecenitrile terminal de l'undecenitrile interne a, on trouve un rapport terminal/internes proche de celui déterminé en RMN ^1H .

Tableau 2-6 : Attribution des pics obtenus pour le substrat avec la méthode longue

Temps de rétention (min)	Attribution	Proportion
3.909	Toluène	-
94.5	Undecenitrile terminal	94%
100.3	Undecenitrile interne a	6%
105 – 120.5	Undecenitrile interne b	

IV.5. Méthodes d'analyses pour les autres solutés

Pour tous les autres, des méthodes proches de celles de l'analyse rapide ont été utilisées. Des variations de température de colonne ont éventuellement été adoptées afin d'avoir des analyses plus rapides ou pour différencier les pics de solutés proches. Le **Tableau 2-7** résume la programmation des méthodes d'analyses GC pour tous les solutés des réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile (ou solutés de structure proches de ceux de la réaction).

Tableau 2-7: Programmation des méthodes d'analyses pour chaque soluté de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile (ou solutés de structures proches de ceux de la réaction)

Soluté	Durée de l'analyse (min)	Température injecteur (°C)	Température colonne (°C)	Température détecteur (°C)	Temps de rétention (min)
10-undecenitrile	8	300	210	300	4.1
12-oxo-dodecanenitrile	20				8.9
Méthyl 10-undecenoate	8				4.5
Dodecanenitrile	8				5.1
10-undecenal	8				5.1
Acide 10-undecenoïque	8				4.5
Diéthyl sebacate	10	300	240	300	8.0

V- Analyses des pré-catalyseurs, catalyseurs et ligands en spectroscopie UV-Visible

Des analyses UV ont aussi été réalisées pour les catalyseurs et les ligands. C'est une méthode d'analyse basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée.

Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 (de puissance P_0) traverse l'échantillon et l'appareil mesure l'intensité de la lumière transmise I . D'après la loi de Beer-Lambert, la densité optique DO est fonction de la concentration C de la solution, du coefficient d'extinction molaire ϵ et de la longueur du trajet optique l (équation 2-11).

$$DO = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \epsilon_{\text{molaire}} \cdot l \cdot C \quad (2-11)$$

Les mesures de spectroscopie UV et visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO-V360.

Pour les catalyseurs de métathèse et le métal précurseur $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, les analyses ont été réalisées à la longueur d'onde d'un maximum de bande d'absorbance (**Tableau 2-8**).

Pour le biphephos en revanche, il n'y a pas de maximum de bande d'absorbance (**Figure 2-24**). La longueur d'onde 317 nm a donc été choisie pour faire les analyses. Le choix de cette longueur d'onde vient du fait qu'on n'observe pas de saturation à la concentration de 3 mM en biphephos (concentration maximale obtenue pour une filtration à une concentration initiale en biphephos de 1 mM jusqu'à $\text{FRV}=3$ avec une rétention de 100%). Dans une gamme de 0.025 mM à 3 mM, on observe une évolution linéaire de la concentration avec l'absorbance pour le biphephos (**Figure 2-25**). La précision des analyses est de $\pm 5\%$.

Tableau 2-8: Détails des analyses UV des différents catalyseurs

Soluté	Longueur d'onde de travail (nm)	Ligne de base (nm)
$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$	334	500-600
Biphephos	317	500-600

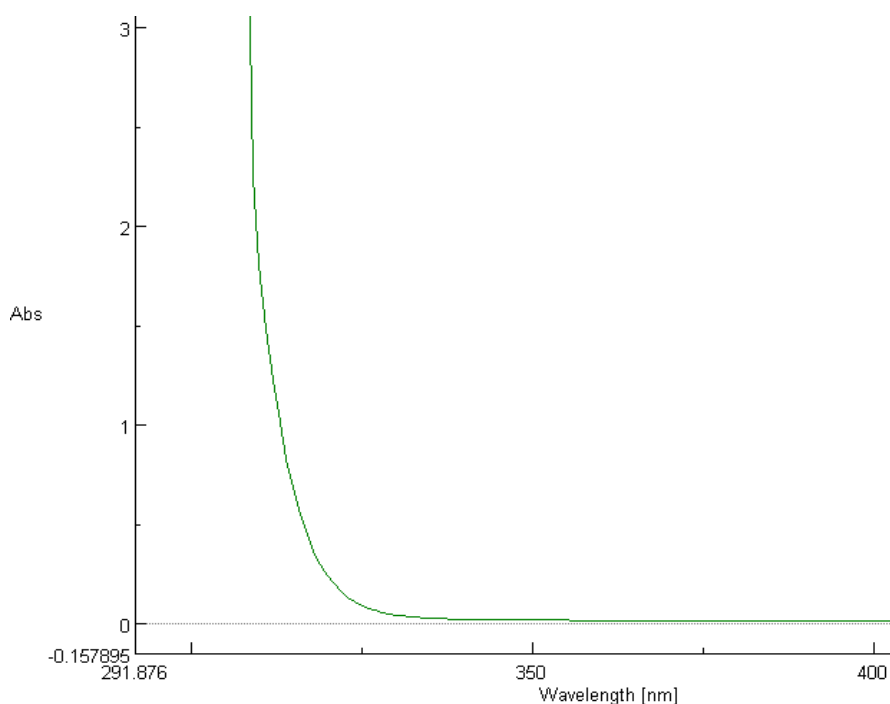


Figure 2-24 : Spectre UV du biphephos 1 mM dans le toluène

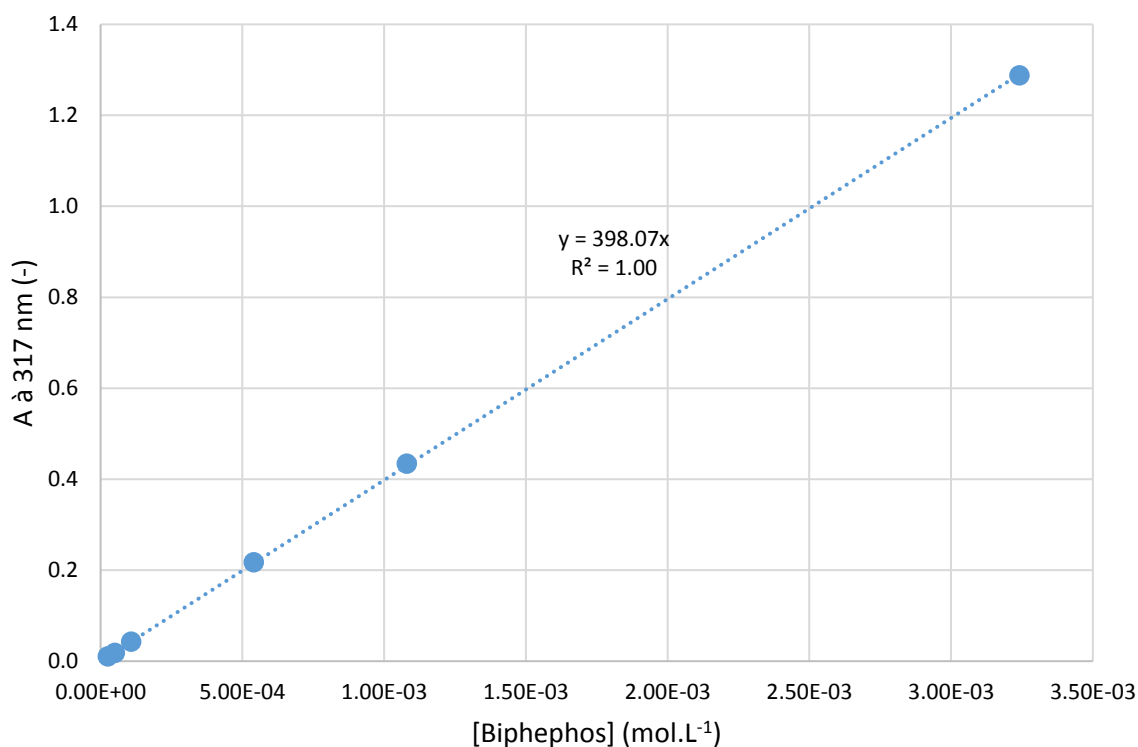


Figure 2-25 : Courbe d'étalonnage du biphephos en UV à 317 nm - ligne de base entre 500 et 600 nm

Les spectres UV du $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ et du biphephos ont été mesurés régulièrement entre 2 min après avoir préparé la solution aux concentrations de la réaction (1 mM en biphephos et 0.05 mM en $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$) et 3 h (ce qui correspond à la durée des expériences de nanofiltration réalisées). Les solutions ont été préservées dans le noir, à température ambiante et sans précaution vis-à-vis de la présence d'oxygène. Aucune variation des spectres UV n'a été observée durant cet intervalle de temps. Une faible variation des spectres UV a été observée due à une évaporation du solvant et une augmentation de la concentration de la solution après 19 jours. La forme des spectres est restée inchangée ce qui témoigne que les espèces ne se dégradent pas en solution avec le temps.

Des analyses ICP (Inductive Coupled Plasma) ont aussi été réalisées afin de déterminer la teneur en métal dans le perméat en fin de nanofiltration. Cette technique permet de mesurer quantitativement la teneur en éléments d'une solution. Le principe est de vaporiser la solution à analyser à très haute température (les températures peuvent atteindre 8000°C). A ces températures, la substance subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique qui peuvent être détectées et quantifiées.

VI- Conclusion

Six membranes commerciales de nanofiltration ont été présentées et elles vont être utilisées dans la suite de l'étude. Elles diffèrent par leur composition (matériau de la couche active) et leur structure (observée par des images MEB). Ces différences structurelles laissent suggérer que les performances de séparation seront différentes.

Pour faire les tests de nanofiltration, deux micro-pilotes seront utilisés même si le montage MET sera principalement utilisé en particulier pour le screening de la majorité des membranes et l'optimisation des conditions opératoires de filtration.

Différentes méthodes d'analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été mises au point. Deux méthodes différentes ont été créées pour l'analyse et la quantification de l'undecenitrile qui est présent sous diverses formes (10-undecenitrile et undecenitrile interne).

Une première méthode rapide permet de déterminer des performances globales de séparation. Pour cette méthode, les courbes d'étalonnages du substrat et du produit de la réaction ont été tracées avec le toluène (solvant) comme étalon interne. Jusqu'à une concentration de 3 M, il n'est pas nécessaire de diluer les échantillons pour les analyser. Des méthodes similaires ont été utilisées pour les analyses des autres solutés de structure proche de celle du 10-undecenitrile. Une seconde méthode a aussi été élaborée. Elle consiste à faire une analyse plus longue qu'avec la méthode précédente afin d'observer un maximum de pics correspondant aux divers isomères de l'undecenitrile pour déterminer la sélectivité de la séparation entre ces isomères.

Des analyses UV ont aussi été réalisées pour la quantification des systèmes catalytiques (pré-catalyseurs et ligands des réactions) et des courbes d'étalonnage ont aussi été tracées. De plus, la stabilité du ligand biphosphos et du $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ en solution dans le toluène a été validée sur une durée supérieure à celle des expériences de nanofiltration.

Les 2 techniques d'analyses utilisées (UV et GC) sont courantes dans l'industrie et les analyses UV en ligne tendent à se développer en raison de leur simplicité, ce qui fait que les méthodes développées dans cette étude sont transposables à un développement de procédés industriels (les méthodes GC doivent quand-même être adaptées aux caractéristiques du chromatographe).

Références

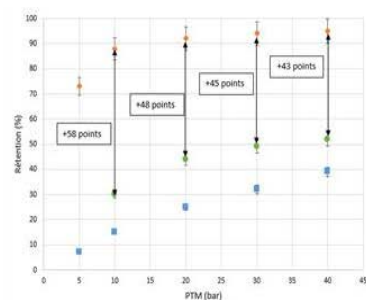
- [1] M.A. Sosa, D.A. Figueroa Paredes, J.C. Basílico, B. Van der Bruggen, J. Espinosa, Screening of pervaporation membranes with the aid of conceptual models: An application to bioethanol production, *Sep. Purif. Technol.* 146 (2015) 326–341. doi:10.1016/j.seppur.2015.04.001.
- [2] S.C. Rossi, A.B.P. Medeiros, T.A. Weschenfelder, A. de Paula Scheer, C.R. Soccol, Use of pervaporation process for the recovery of aroma compounds produced by *P. fermentans* in sugarcane molasses, *Bioprocess Biosyst. Eng.* 40 (2017) 959–967. doi:10.1007/s00449-017-1759-1.
- [3] H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre, Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study, *J. Membr. Sci.* 435 (2013) 110–119. doi:10.1016/j.memsci.2013.01.053.
- [4] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483.
- [5] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Supplement, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 472–472. doi:10.1002/pen.760140611.
- [6] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [7] J. Wang, D.S. Dlamini, A.K. Mishra, M.T.M. Pendergast, M.C.Y. Wong, B.B. Mamba, V. Freger, A.R.D. Verliefe, E.M.V. Hoek, A critical review of transport through osmotic membranes, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 516–537. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034.
- [8] D. Delaunay, M. Rabiller-Baudry, J.M. Gozálviz-Zafrilla, B. Balanec, M. Frappart, L. Paugam, Mapping of protein fouling by FTIR-ATR as experimental tool to study membrane fouling and fluid velocity profile in various geometries and validation by CFD simulation, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 47 (2008) 1106–1117. doi:10.1016/j.cep.2007.12.008.
- [9] N. Kawachale, A. Kumar, D.M. Kirpalani, A flow distribution study of laboratory scale membrane gas separation cells, *J. Membr. Sci.* 332 (2009) 81–88. doi:10.1016/j.memsci.2009.01.042.
- [10] G. Schock, A. Miquel, Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination.* 64 (1987) 339–352. doi:10.1016/0011-9164(87)90107-X.
- [11] F. Cortés-Juan, B. Balanec, T. Renouard, CFD-assisted design improvement of a bench-scale nanofiltration cell, *Sep. Purif. Technol.* 82 (2011) 177–184. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.010.

- [12] J.L.C. Santos, V. Geraldes, S. Velizarov, J.G. Crespo, Investigation of flow patterns and mass transfer in membrane module channels filled with flow-aligned spacers using computational fluid dynamics (CFD), *J. Membr. Sci.* 305 (2007) 103–117. doi:10.1016/j.memsci.2007.07.036.
- [13] M. Rabiller-Baudry, N.W. Diagne, D. Lebordais, How the experimental knowledge of the irreversible fouling distribution can contribute to understand the fluid circulation in a spiral ultrafiltration membrane, *Sep. Purif. Technol.* 136 (2014) 157–167. doi:10.1016/j.seppur.2014.08.040.
- [14] K. Scott, *Handbook of Industrial Membranes*, Elsevier, 1995.
- [15] F.J.V. Santos, C.A. Nieto de Castro, J.H. Dymond, N.K. Dalaouti, M.J. Assael, A. Nagashima, Standard Reference Data for the Viscosity of Toluene, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 35 (2005) 1–8. doi:10.1063/1.1928233.

Chapitre 3 : Potentialités de la nanofiltration organique pour l'intensification du procédé d'hydroformylation des oléfines

Résumé graphique

Screening de membranes et étude de l'influence des conditions opératoires



I-	Choix de la membrane et étude de l'influence de la pression transmembranaire sur l'OSN du milieu post réactionnel.....	144
I.1.	Choix de la membrane.....	144
I.1.1.	Flux de perméat au toluène pur	145
I.1.2.	Performances de filtration avec un mélange undecenitrile 1 M – biphepos 1 mM 147	
I.1.3.	Sélection de la meilleure membrane pour l'application visée et comparaison avec la littérature.....	148
I.2.	Influence de la pression transmembranaire avec la membrane Sulzer PERVAP 4060	148
I.3.	Rétention de tous les solutés du milieu d'hydroformylation du 10-undecenitrile	150
I.4.	Reproductibilité des résultats	152
I.4.1.	Tests avec différents coupons de membranes.....	152
I.4.2.	Durée de vie de la membrane	154
II-	Influence de la concentration et de la composition du milieu sur les performances de séparation	155
II.1.	Influence de la concentration	155
II.1.1.	Influence de la concentration sur le flux de perméat.....	155
II.1.2.	Influence de la concentration sur la rétention	158
II.2.	Influence de la composition du mélange	162
III-	Autres résultats d'OSN.....	163
IV-	Conclusion.....	164
	Références	166

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux concernant la nanofiltration organique des différents solutés de la réaction d'hydroformylation utilisant le biphephos comme ligand du système catalytique sont présentés (**Tableau 0-1**). Le choix de la membrane et des conditions opératoires (PTM) les plus adaptées au milieu à filtrer sont expliqués.

I- Choix de la membrane et étude de l'influence de la pression transmembranaire sur l'OSN du milieu post-réactionnel

Au début de cette thèse nous avons été confrontés à des difficultés d'approvisionnement en membranes. Les membranes en polyimide de la série Starmem (MET-Evonik) n'étaient plus accessibles commercialement (elles le sont redevenues en 2017) et nous ne disposions que de quelques coupons.

Nous nous sommes alors orientés vers des membranes en PDMS sachant que ce polymère est stable dans le toluène même s'il y gonfle beaucoup.

Les travaux réalisés dans le cadre d'une ANR précédente avec presque les mêmes partenaires (ANR NanoRemCat2 dédiée à la métathèse des oléfines) avaient conduit nos partenaires du LRGP Nancy (Denis Roizard) à tester une membrane de pervaporation [1] dont nous avons pensé collectivement qu'elle serait sans doute intéressante à étudier pour des applications en OSN.

L'étude bibliographique a illustré que la rétention du biphephos et du Rh(acac)(CO)₂ (ligand et pré-catalyseur de la réaction d'hydroformylation du projet MemChem) est élevée avec la membrane GMT-oNF-2 [2]. Les premières publications de ces résultats sont apparues en 2016 soit presque deux ans après le début du projet et le choix de la membrane avait déjà été réalisé, sans que nous n'ayons envisagé de la tester.

I.1. Choix de la membrane

Pour le choix de la membrane, deux types d'expérience ont été réalisées :

- (i) des flux au toluène pur dans une gamme de pression de 5 à 40 bar
- (ii) des filtrations du mélange undecenitrile (1 M) – biphephos (1 mM) à FRV 2 à des pressions transmembranaires de 10 et 30 bar. Comme peu de milieu réactionnel final et en particulier peu d'aldéhyde (produit de la réaction) était disponible au début du projet, c'est l'undecenitrile (substrat de la réaction) qui a servi au screening de membranes.

Les 2 pressions transmembranaires étudiées sont relativement éloignées ce qui permet de couvrir une large gamme de conditions opératoires et d'espérer observer des différences significatives de rétentions. La membrane Solsep NF010206 n'a été testée qu'à une pression transmembranaire de 10 bar car le fournisseur préconise de ne pas l'utiliser à des pressions supérieures à 20 bar. Les membranes Sulzer PERVAP 4060, Solsep NF010206, Starmem 122 et AMS S3012 ont été testées sur le montage MET et les membranes Solsep NF030306 et

NF030306F sur le montage SEPA. Toutes les filtrations dont les résultats sont donnés dans ce chapitre ont été réalisées à des températures de $28^{\circ}\text{C} \pm 4^{\circ}\text{C}$.

1.1.1. Flux de perméat au toluène pur

La **Figure 3-1** regroupe les flux au toluène mesurés avec les différentes membranes entre 5 et 40 bar.

Le flux de perméat évolue linéairement avec la PTM (loi de Darcy respectée) pour certaines membranes (PERVAP 4060 (PDMS) et Starmem 122 (PI)) mais pas pour d'autres (Solsep NF030306 (PDMS), Solsep NF030306F (PDMS), Solsep NF010206 (PDMS) et AMS S3012) pour lesquelles la loi de Darcy est respectée à basse PTM puis la perméance diminue ce qui suggère une compétition entre le gonflement de la membrane par le toluène et la compaction variable avec la pression.

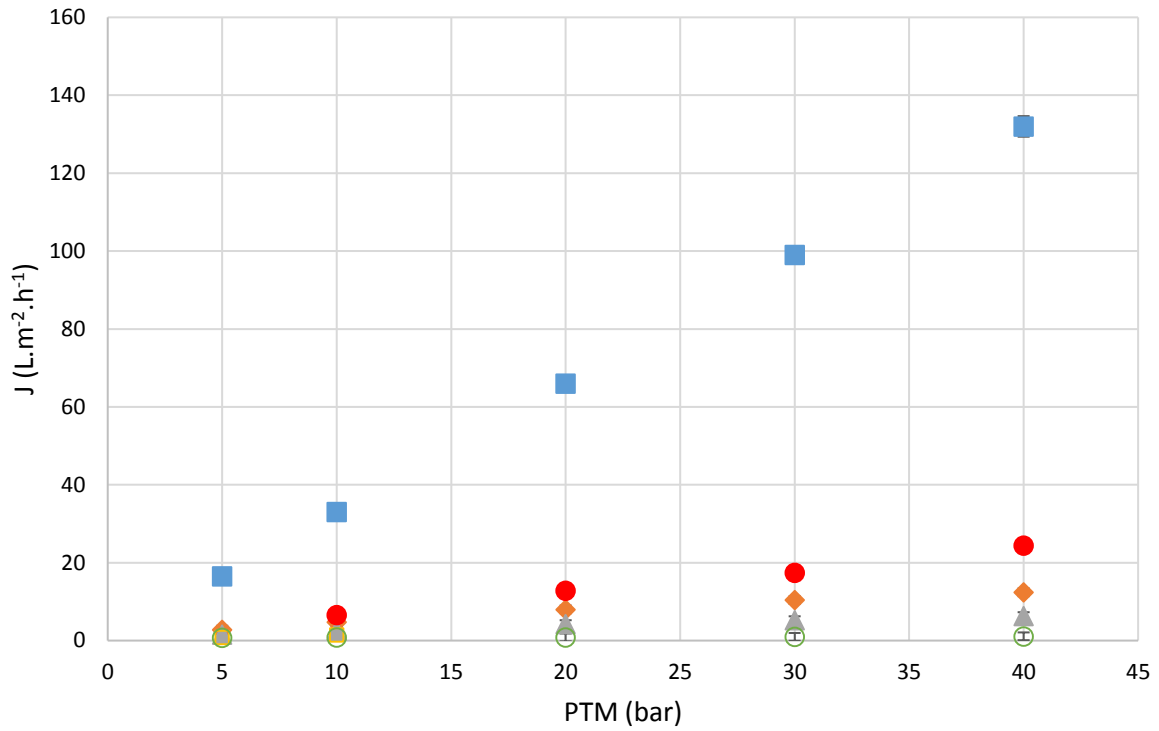
La membrane Sulzer PERVAP 4060 a le flux de perméat le plus élevé, avec des valeurs au moins 5 fois plus élevées que les autres membranes à 10 bar. Sa perméance est de l'ordre de $3.3 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

La membrane Starmem 122 (PI) a le deuxième flux de perméat le plus élevé. Sa perméance est de $0.7 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ce qui est une des valeurs les plus faibles obtenues par rapport aux données de la littérature (**Tableau 1-1**).

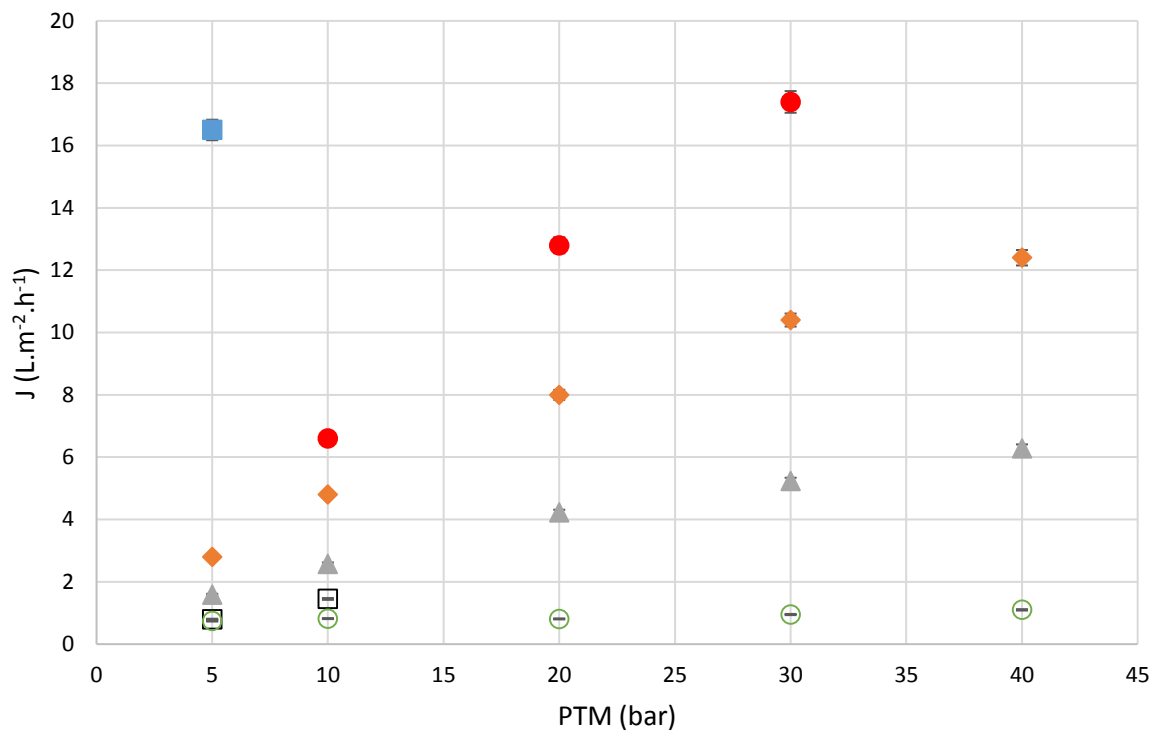
Les membranes Solsep NF030306 et NF030306F ont des flux de perméat faibles bien que la couche active de ces membranes soit aussi en PDMS comme la membrane Sulzer.

Les membranes Solsep NF010206 et AMS S3012 ont les flux les plus faibles et le montage MET est mal adapté à l'étude de ce genre de membranes car l'aire de membrane est trop faible.

Les partenaires 3 et 4 du projet ANR MemChem (LRGP et IJL) ont mesuré des angles de contact à l'eau des membranes Sulzer PERVAP 4060 et Solsep NF010206 pour essayer de relier ce paramètre aux performances de filtration. L'angle de contact pour la membrane Sulzer PERVAP 4060 est de 104° et elle a le flux de perméat le plus élevé alors que la membrane Solsep NF010206 a un angle de contact de 66° et un flux de perméat très faible.



(a)



(b) zoom

Figure 3-1 : Flux de perméat au toluène (■ : Sulzer PERVAP 4060 #3 ; ● : Starmem 122 ; ◆ : Solsep NF030306 ; ▲ : Solsep NF030306F ; ○ : AMS S3012 ; □ : Solsep NF010206) – a) résultats complets pour toutes les membranes – b) zoom

I.1.2. Performances de filtration avec un mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM

Les rétentions et les flux ont été déterminés à FRV 2 avec 4 membranes parmi les 6 testées auparavant avec le toluène pur : les 3 membranes avec le flux au toluène le plus élevé (dans l'ordre : Sulzer PERVAP 4060, Starmem 122, Solsep NF030306) et la membrane Solsep NF010206.

En présence de soluté, le flux de perméat varie par rapport au flux au solvant pur. Les **Tableaux 3-1** et **3-2** comparent respectivement le ratio flux pendant la filtration du mélange (J_{OSN}) sur flux initial au solvant pur (J_0) et le ratio flux au solvant après rinçage (J_R) sur flux initial au solvant pur.

Quelle que soit la membrane, le flux diminue pendant la filtration. Cette diminution n'est pas due à un colmatage irréversible puisque le flux revient à sa valeur initiale après rinçage ($J_R/J_0 = 1$). Elle peut donc être due soit à la polarisation de concentration, soit à une différence de pression osmotique ou soit au 2 phénomènes en même temps et elle sera étudiée en détails dans le chapitre 4 lors de la discussion sur les mécanismes de transfert.

La membrane Sulzer PERVAP 4060 a la baisse de flux la plus faible (environ 25%) ce qui fait qu'elle présente le flux de perméat dans ce mélange le plus élevé parmi toutes les membranes testées.

Tableau 3-1: Ratio flux pendant la filtration du mélange sur flux initial au solvant pur (J_{OSN}/J_0) lors de filtration du biphephos et de l'undecenitrile en mélange (concentrations initiales $R_0=1$ mM et 1 M, respectivement) à FRV=2

PTM	Sulzer PERVAP 4060 #3	Solsep NF030306	Solsep NF010206	Starmem 122
10 bar	0.76	0.69	0.58	0.40
30 bar	0.74	0.71	-	0.44

Tableau 3-2: Ratio flux au solvant après rinçage sur flux initial au solvant pur (J_R/J_0) lors de filtration du biphephos et de l'undecenitrile en mélange (concentrations initiales $R_0=1$ mM et 1 M, respectivement) à FRV=2

PTM	Sulzer PERVAP 4060 #3	Solsep NF030306	Solsep NF010206	Starmem 122
10 bar	1.01	0.97	0.99	1.06
30 bar	1.01	0.99	-	0.98

Les rétentions ont été déterminées à FRV 2 (**Tableau 3-3**). Quelle que soit la membrane testée et la pression transmembranaire, la rétention du biphephos est supérieure à celle de l'undecenitrile. Ce résultat est en accord avec l'ordre des masses molaires (même s'il a été montré que la masse molaire ne permet pas toujours de prédire l'ordre de rétention des solutés).

En général, la rétention des 2 solutés augmente avec la pression (hormis l'undecenitrile avec la membrane Solsep NF030306). C'est un résultat classique en nanofiltration organique dans cette gamme de pression [3–8].

La rétention du biphephos est la plus élevée avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 quelle que soit la pression et elle atteint 94% à PTM=30 bar.

La membrane Solsep NF030306 a la rétention de l'undecenitrile la plus faible mais la rétention du biphephos est trop faible (< 50%) pour que cette membrane soit utilisée par la suite.

La rétention du biphephos est de 80% avec la membrane Starmem 122 à PTM=30 bar mais elle est trop faible à des pressions inférieures pour être intéressante dans cette étude.

La membrane Solsep NF010206 a la moins bonne sélectivité puisqu'il n'y a que 6 points de différence de rétention entre les 2 solutés.

Tableau 3-3: Rétention (%) du biphephos et de l'undecenitrile en mélange (concentrations initiales $R_0=1 \text{ mM}$ et 1 M , respectivement) à $FRV=2$

PTM	Sulzer PERVAP 4060 #3		Solsep NF030306		Solsep NF010206		Starmem 122	
	undecenitrile	biphephos	undecenitrile	biphephos	undecenitrile	biphephos	undecenitrile	biphephos
10 bar	15	88	10	44	47	53	17	67
30 bar	32	94	10	48	-	-	39	80

1.1.3. Sélection de la meilleure membrane pour l'application visée et comparaison avec la littérature

Trois critères ont été utilisés pour le choix de la membrane : (i) le flux de perméat que l'on cherche à maximiser ; (ii) la différence de rétention entre l'undecenitrile et le biphephos que l'on cherche à maximiser aussi et (iii) la rétention du biphephos qui doit être élevée.

La membrane Sulzer PERVAP 4060 a le flux de perméat le plus élevé et le meilleur compromis entre rétention du biphephos et transmission de l'undecenitrile. De plus, même à PTM=10 bar, la rétention du biphephos est élevée et elle atteint presque 90%. Cette membrane a donc été choisie pour toute la suite de l'étude.

Une rétention de 88% à PTM=10 bar et 94% à PTM=30 bar est compétitive avec les résultats de la littérature (**Tableaux 1-5, 1-6 et 1-7**) même si des rétentions plus élevées ont été obtenues avec le biphephos et la membrane GMT-oNF-2 [9].

Dans un mélange avec 80% de toluène et 20% de n-hexanal, le flux de perméat de la membrane GMT-oNF-2 est d'environ $60 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ à PTM=50 bar à température ambiante [10] soit une perméance de $1.2 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ alors que lors de la filtration du mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM à 30 bar avec la membrane Sulzer PERVAP 4060, la perméance est de $2.4 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ à température ambiante soit le double de la membrane GMT-oNF-2.

1.2. Influence de la pression transmembranaire avec la membrane Sulzer PERVAP 4060

Pour choisir la pression transmembranaire la plus adaptée, des filtrations du 12-oxo-dodecanenitrile (aldéhyde produit de la réaction) ont été réalisées à des pressions

transmembranaires de 10, 20, 30 et 40 bar. Le 12-oxo-dodecanenitrile provenait d'un mélange post-réactionnel comprenant 44% d'undecenitrile (majoritairement de l'undecenitrile interne) et 56% d'aldéhyde (rapport aldéhyde linéaire sur branché : 99.0/1.0). La concentration initiale du mélange était de 1 M soit la concentration attendue pour un milieu post-réactionnel.

Le 12-oxo-dodecanenitrile a une rétention plus élevée que l'undecenitrile (**Figure 3-2**). La différence de rétention entre ces 2 solutés varie peu avec la pression transmembranaire (entre 13 et 19 points de différence).

Aucune différence de rétention n'a été observée entre l'aldéhyde branché et l'aldéhyde linéaire pour toutes les filtrations réalisées. Dans la suite de l'étude, les rétentions du 12-oxo-dodecanenitrile reflètent donc celle de l'aldéhyde linéaire (environ 99% de l'aldéhyde) et aussi celle de l'aldéhyde branché (présent en quantité négligeable : 1%).

La différence de rétention entre le biphephos et le 12-oxo-dodecanenitrile a servi de critère pour choisir la pression transmembranaire optimale, cela correspond au meilleur compromis entre rétention du ligand et transmission du produit. C'est à 10 bar que ce compromis est le plus intéressant (58 points de différence de rétention entre les 2 solutés – **Figure 3-2**) et c'est donc à cette pression que se fera une majeure partie de l'étude.

L'inconvénient de cette faible pression est le flux de perméat qui est faible ce qui entrainera la nécessité d'avoir une aire de membranes plus grande qu'à des pressions plus élevées si on veut assurer le même flux global. Néanmoins, travailler à faible pression présente certains autres avantages :

- La perte de charge le long des modules membranaires est plus faible à basse pression [11].
- Les membranes se dégraderaient moins vite à basse pression.
- Pour la mise en place industrielle, la pression est imposée par des pompes dont le coût sera moins élevé à 10 bar qu'à plus haute pression.
Par exemple, un fournisseur de pompes industrielles (pour des liquides non agressifs uniquement) propose des pompes dont la pression maximale de service est de 12 bar au prix de 455 €, 950 € pour une pression maximale de 18 bar, 1450 € pour une pression maximale de 25 bar et 3600 € pour une pression maximale de 30 bar [12].
- Les équipements (tuyauteries, modules de filtration, bacs intermédiaires de stockage...) seront moins vite dégradés à faible pression.
- En termes de sécurité il est préférable de travailler à faible pression.
- La consommation énergétique augmente avec la pression transmembranaire à imposer (équation 1-14), il est donc préférable de travailler à faible pression.

A PTM=5 bar, un mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM a été filtré. La rétention du biphephos n'est que de 73% (soit 15 points de moins qu'à PTM=10 bar) ce qui a été jugé trop faible pour retenir et recycler efficacement le ligand. C'est pourquoi cette PTM n'a pas plus été utilisée et aucune filtration du 12-oxo-dodecanenitrile n'a été réalisée à PTM=5 bar.

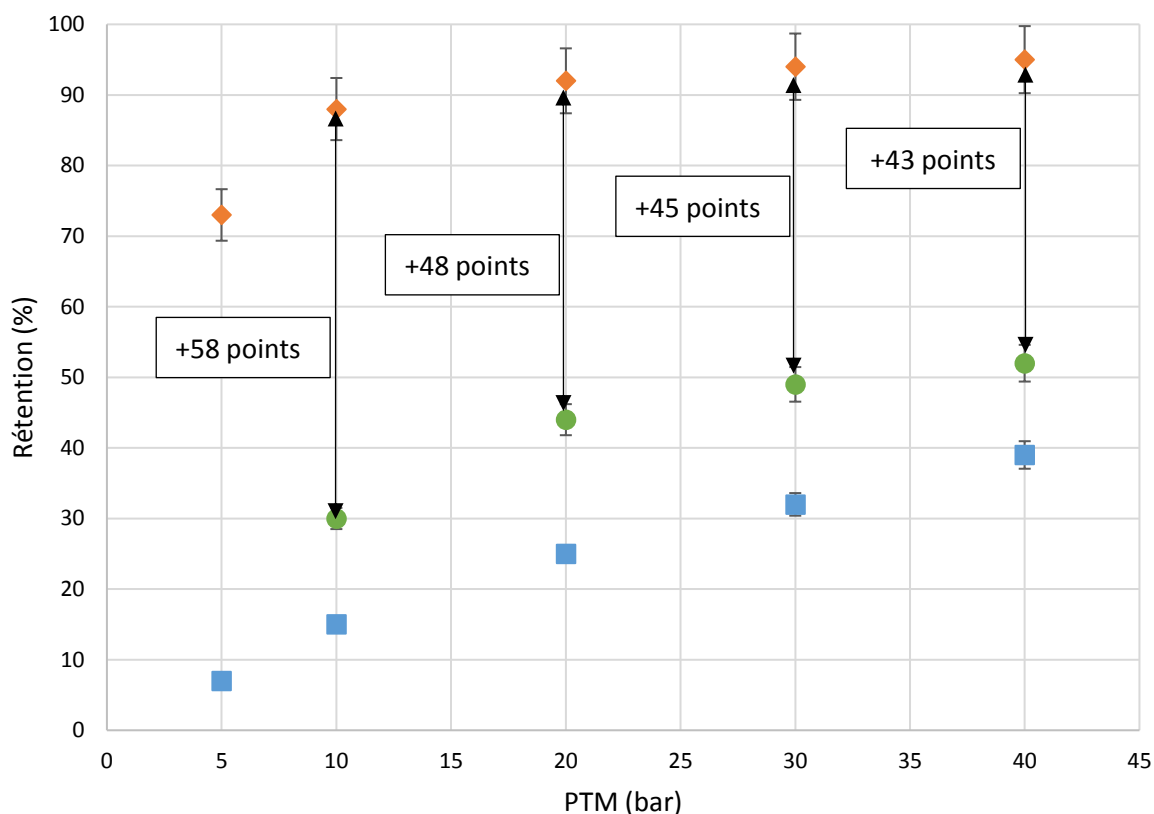


Figure 3-2 : Rétention de différents solutés de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile en fonction de pression transmembranaire - membrane Sulzer PERVAP 4060 - FRV=2 –
 ◆ : biphephos ; ● : 12-oxo-dodecanenitrile ; ■ : undecenitrile terminal

I.3. Rétention de tous les solutés du milieu d'hydroformylation du 10-undecenitrile

Les autres solutés du mélange ont aussi été filtrés avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 afin d'avoir un panel plus complet des performances de séparation (**Figure 3-3**).

Le $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (précurseur métallique du catalyseur) présente des rétentions faibles (40% à $\text{PTM}=30$ bar et 19% à $\text{PTM}=10$ bar). Néanmoins, ce n'est pas cette espèce chimique que l'on retrouve en fin de réaction puisqu'il est normalement complètement coordonné avec le ligand biphephos (large excès de biphephos dans le milieu réactionnel). Comme le catalyseur actif se forme in situ pendant la réaction mais ne peut ni être obtenu ni stabilisé en l'absence de gaz de synthèse, un modèle du catalyseur actif a été préparé. Il correspond à un mélange équimolaire de biphephos et de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (0.05 mM chacun). Des spectres UV ont témoigné qu'une nouvelle espèce chimique est formée en mélangeant ces 2 constituants (**Figure 3-4**). En effet, le spectre obtenu expérimentalement n'est pas le spectre reconstitué de la somme du spectre du biphephos et du $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ pris individuellement à cette concentration. Un épaulement est observé dès 2 min après la préparation de la solution à température ambiante ce qui témoigne d'une coordination très rapide. Il n'y a ensuite aucune variation du spectre UV pendant au moins 3 heures (ce qui est la durée de la nanofiltration). La rétention du catalyseur actif modèle est de

90% à 10 bar ce qui confirme le potentiel de récupération élevée du système catalytique dans le rétentat.

Le undecanenitrile (sous-produit hydrogéné de la réaction) n'est pas disponible commercialement c'est pourquoi des filtrations du dodecanenitrile (1 groupement CH₂ de plus) ont été réalisées à des concentrations initiales de 1 M. La rétention de ce soluté est la plus faible de toutes.

L'undecenitrile interne a une rétention concordante avec celle de l'undecenitrile terminal à 10 et 20 bar alors que la rétention de ce dernier est légèrement plus faible à 30 et 40 bar ce qui souligne que la sélectivité de la membrane s'observe mieux à des pressions élevées dans ce cas. Néanmoins, à la PTM de 10 bar, on considèrera que l'undecenitrile interne et terminal ont la même rétention (15%).

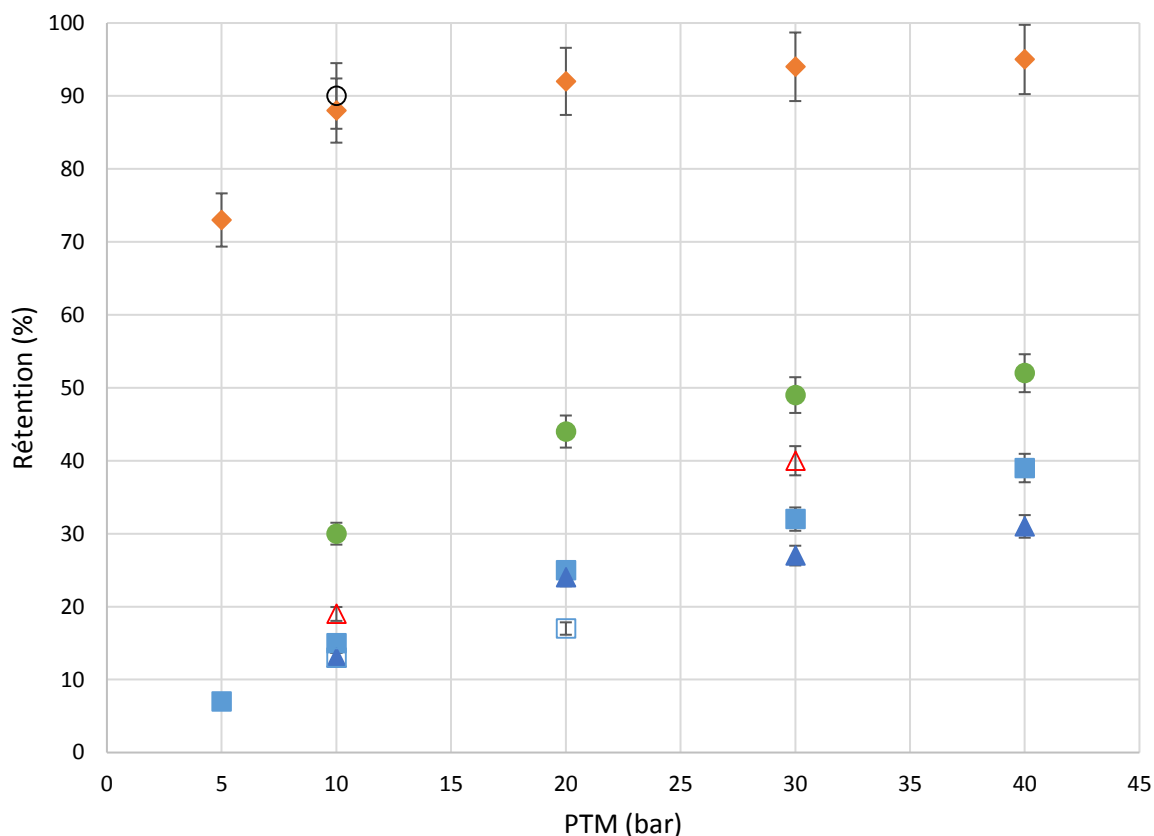


Figure 3-3 : Rétention de différents solutés de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile en fonction de pression transmembranaire à la concentration initiale 1 M du mélange - membrane Sulzer PERVAP 4060 #3 (sauf catalyseur actif modèle, membrane #1) - FRV=2 - ◆ : biphephos; ● : 12-oxo-dodecanenitrile ; ■ : undecenitrile terminal ; △ : Rh(acac)(CO)₂ ; ▲ : undecenitrile interne ; □ : dodecanenitrile ; ○ : catalyseur actif modèle

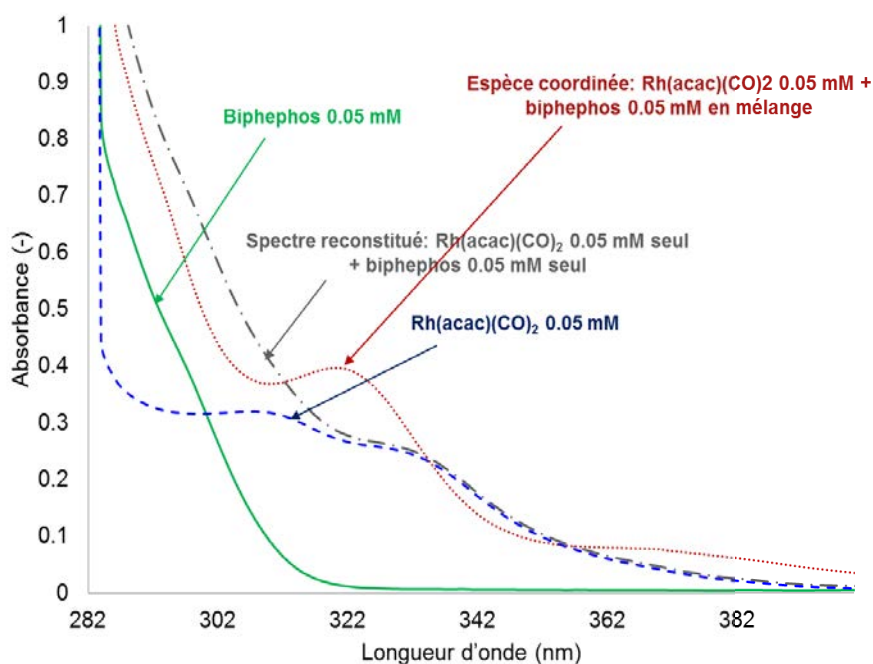


Figure 3-4 : Spectres UV du biphephos (trait plein) et du $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ (trait avec des tirets) seul à 0.05 mM, spectre reconstitué de ces 2 solutés (trait en pointillés et tirets) et spectre du mélange $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ + biphephos à 0.05 mM chacun (trait en pointillés)

1.4. Reproductibilité des résultats

1.4.1. Tests avec différents coupons de membranes

Les membranes polymères commerciales sont souvent des matériaux hétérogènes. Ainsi pour vérifier la reproductibilité des résultats, des flux au toluène pur et la nanofiltration organique du mélange undecenitrile (1 M) – biphephos (1 mM) à 10 et 30 bar ont été répétés avec plusieurs coupons de membrane Sulzer PERVAP 4060 sur le montage MET (membranes numérotées #1, #2 et #3 ci-après). Des flux de perméat au toluène ont aussi été mesurés avec la cellule SEPA (membrane #4).

Le flux au toluène est similaire pour 3 des 4 membranes testées (perméance de 3.0, 3.3 et 3.2 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ pour les coupons #1, #3 et #4 respectivement) (**Figure 3-5**). D'une manière générale, le flux de perméat n'est pas influencé par l'hydrodynamique du micro-pilote ce qui est logique. La membrane #2 a un flux plus faible (environ 30% de moins que les autres membranes) qui doit sans doute être dû à l'hétérogénéité du matériau.

Avec le montage SEPA, il a été possible de mesurer des flux de perméat au toluène pendant plusieurs heures d'affilé sans arrêter la pression car ce montage possède un bac d'alimentation que l'on peut alimenter en cours d'expérience. Des flux ont été mesurés en augmentant la PTM de 5 à 40 bar (de 5 bar en 5 bar avec 30 minutes à chaque pression avant la mesure), puis en la diminuant de 40 à 5 bar et en l'augmentant une seconde fois de 5 à 40 bar. Des valeurs de flux concordantes ont été mesurées lors des montés en pression et lors de la descente en pression.

Ce résultat montre qu'il n'y a pas un effet de compaction irréversible de la membrane sous l'effet de la pression une fois que la membrane a été compactée une première fois selon le protocole décrit dans le chapitre 2.

Les rétentions du biphephos (**Figure 3-6**) à PTM=10 et 30 bar ont été concordantes avec les 3 membranes.

A 10 bar, les 3 membranes #1 et #3 présentent la même rétention de l'undecenitrile (**Figure 3-6**) par contre à 30 bar les membranes de flux initial plus élevé (#1 et #3) présentent à la fois des flux et des rétentions plus élevés que la membrane de plus faible flux initial (#2).

Le ratio J_{OSN}/J_0 est le même pour les trois membranes et aucun colmatage irréversible n'a été observé avec les trois membranes.

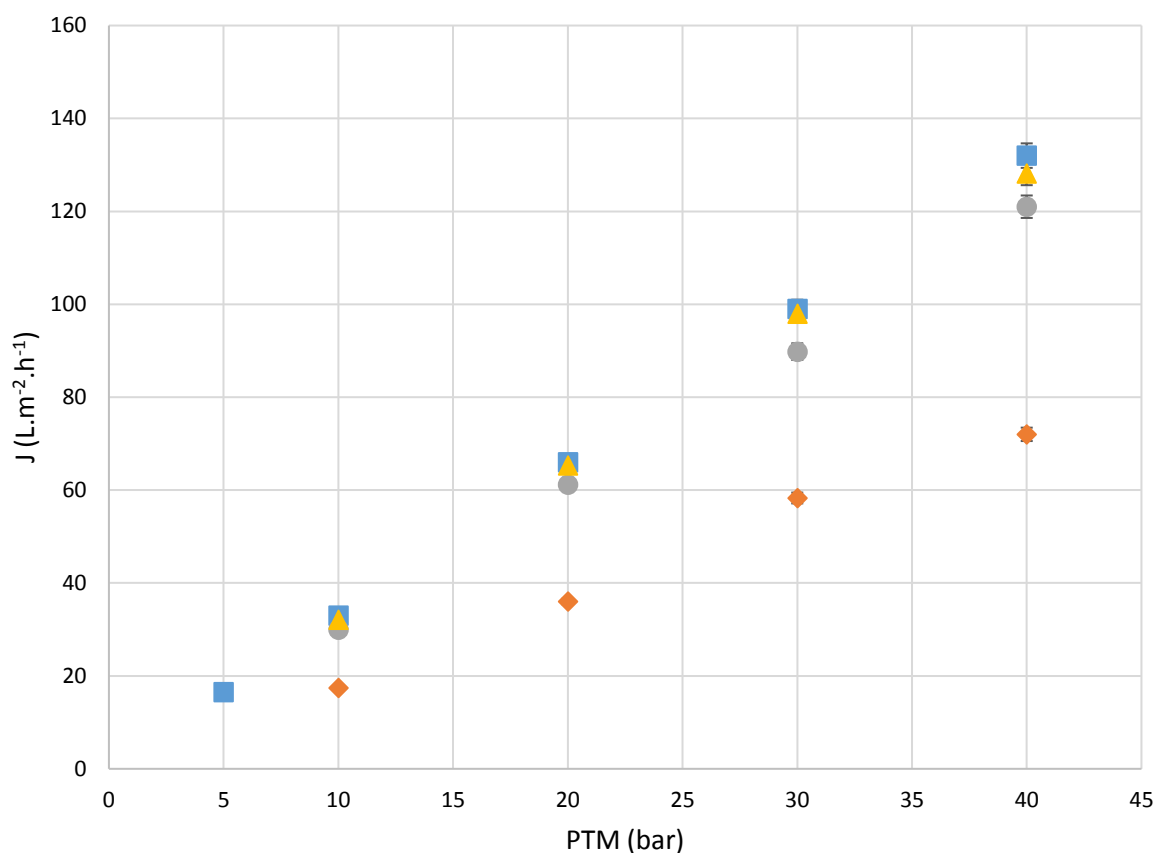


Figure 3-5 : Flux au toluène avec différents coupons de membrane Sulzer PERVAP 4060 à température ambiante – ● : membrane #1 – ◆ : membrane #2 – ■ : membrane #3 – ▲ : membrane #4

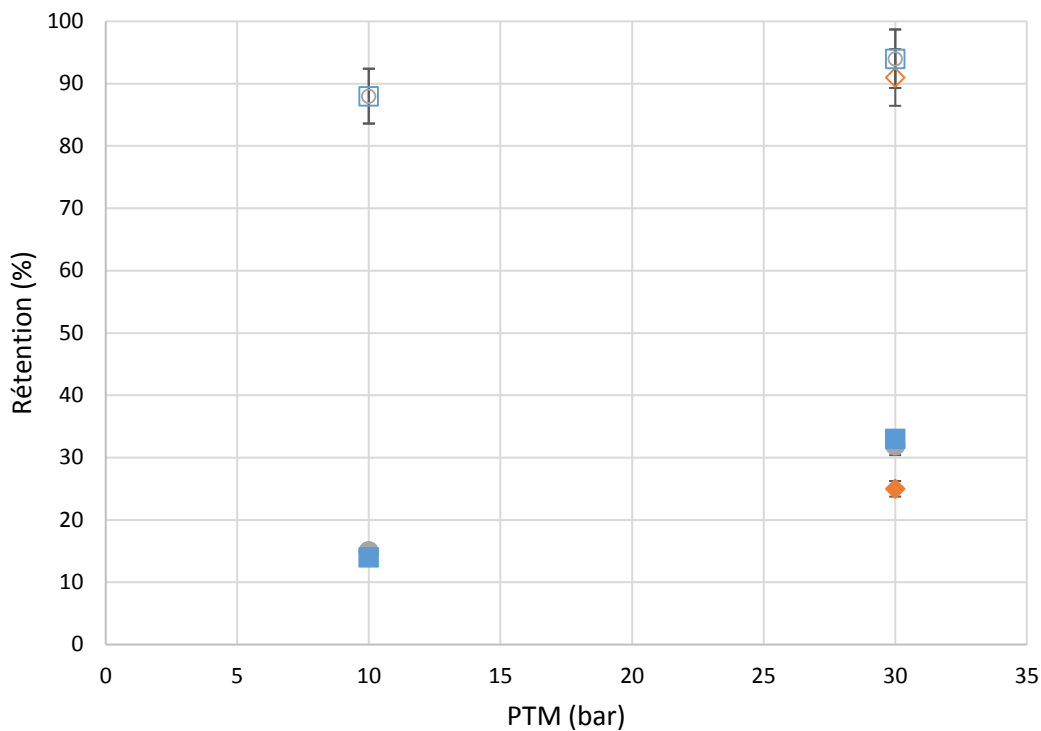


Figure 3-6 : Réentions du mélange undecenitrile (concentration initial $R_0=1$ M) – biphephos (concentration initial $R_0=1$ mM) à FRV=2 avec différents coupons de membrane Sulzer PERVAP 4060 – ● : membrane #1 – ◆ : membrane #2 – ■ : membrane #3 – marques pleines : undecenitrile ; marques vides : biphephos

1.4.2. Durée de vie de la membrane

La membrane Sulzer PERVAP 4060 #3 a été utilisée très régulièrement pendant plus d'un an et demi sans être mise à l'air libre (membrane laissée sur le micro-pilote et immergée dans le toluène lorsqu'elle n'est pas utilisée). La variation de sa perméance mensuelle moyenne est donnée **Figure 3-7**. On remarque une légère augmentation du flux entre le début de son utilisation et 1 an et demi après son conditionnement. Néanmoins, la membrane semble rester stable pendant au moins 1 an et demi dans le toluène à température ambiante.

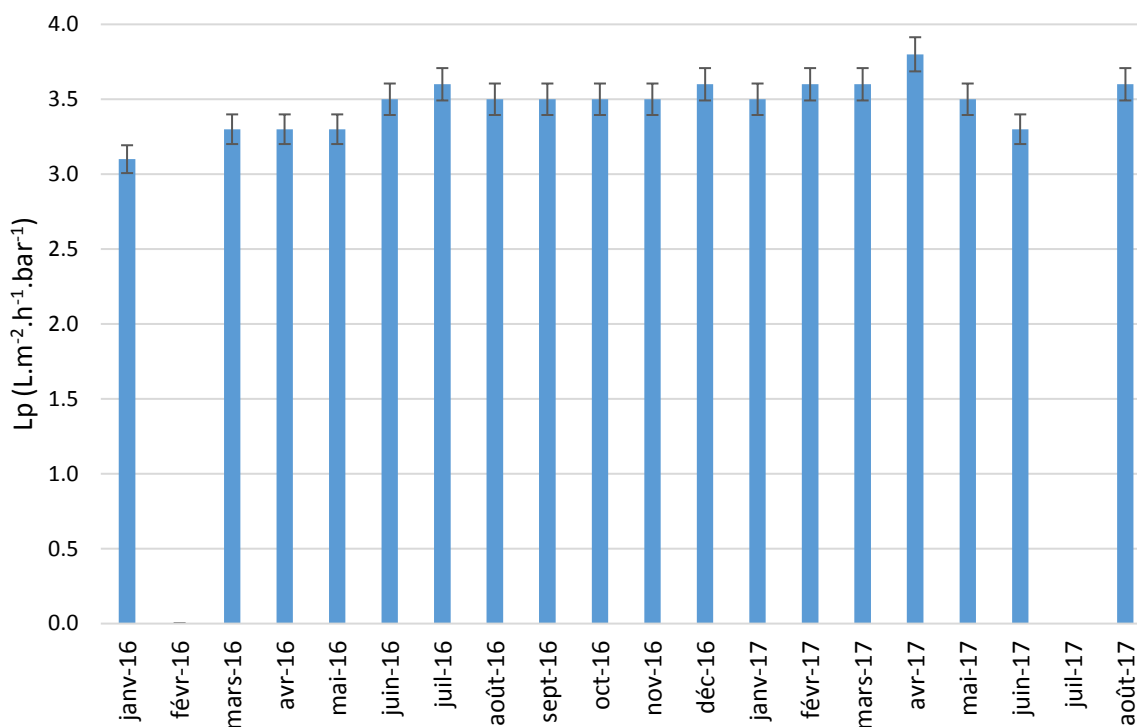


Figure 3-7 : Historique de la perméance de la membrane Sulzer PERVAP 4060 #3 sur une période de 18 mois

II- Influence de la concentration et de la composition du milieu sur les performances de séparation

La concentration des solutés a un impact sur la rétention et le flux de perméat [13-14]. Ne disposant pas des conditions permettant de réaliser des filtrations continues jusqu'à des FRV élevés nous avons choisis d'approcher les performances attendues en réalisant des filtrations à des concentrations croissantes en solutés totaux allant jusqu'à 5 M environ. En effet, La concentration maximale en undecenitrile est de 5 M (rapport de la masse volumique sur la masse molaire ; undecenitrile liquide pur).

II.1. Influence de la concentration

II.1.1. Influence de la concentration sur le flux de perméat

Les flux ont été mesurés à 10 bar avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 #1 pour des concentrations en undecenitrile variant de 1 mM à 5 M (**Figure 3-8**).

A 1 mM le flux de perméat est le même que celui avec le toluène pur. Le flux de perméat diminue lorsque la concentration augmente. A 5 M, le flux de perméat est deux fois plus faible qu'à 1 mM, bien qu'il n'y ait presque aucune différence de viscosité entre toluène pur et undecenitrile pur.

Une première courbe de tendance sous forme d'un polynôme d'ordre 2 permet de décrire le flux depuis le toluène pur jusqu'à 2.5 M (pas à de plus fortes concentrations car l'équation proposée à un minimum à 3.5 M) et ensuite par une droite jusqu'à 5 M.

A une concentration de 1 M en undecenitrile et à PTM=10 bar, le flux de perméat est le même avec du biphephos (1 mM) ou sans biphephos ce qui montre que le flux est contrôlé par le composé le plus concentré. De même le flux de perméat au toluène pur ou avec 1 mM de biphephos reste le même. Ce résultat était attendu car le biphephos est 1000 fois moins concentré que l'undecenitrile.

Lors de filtration avec un mélange 1 M avec environ 50% de 12-oxo-dodecanenitrile et 50% d'undecenitrile, le flux de perméat est concordant avec celui de l'undecenitrile seul à 1 M ce qui souligne que l'évolution du flux pendant la concentration du milieu post-réactionnel pourra être correctement représentée à partir du comportement de l'undecenitrile à la même concentration que l'ensemble des produits et sous-produits de la réaction.

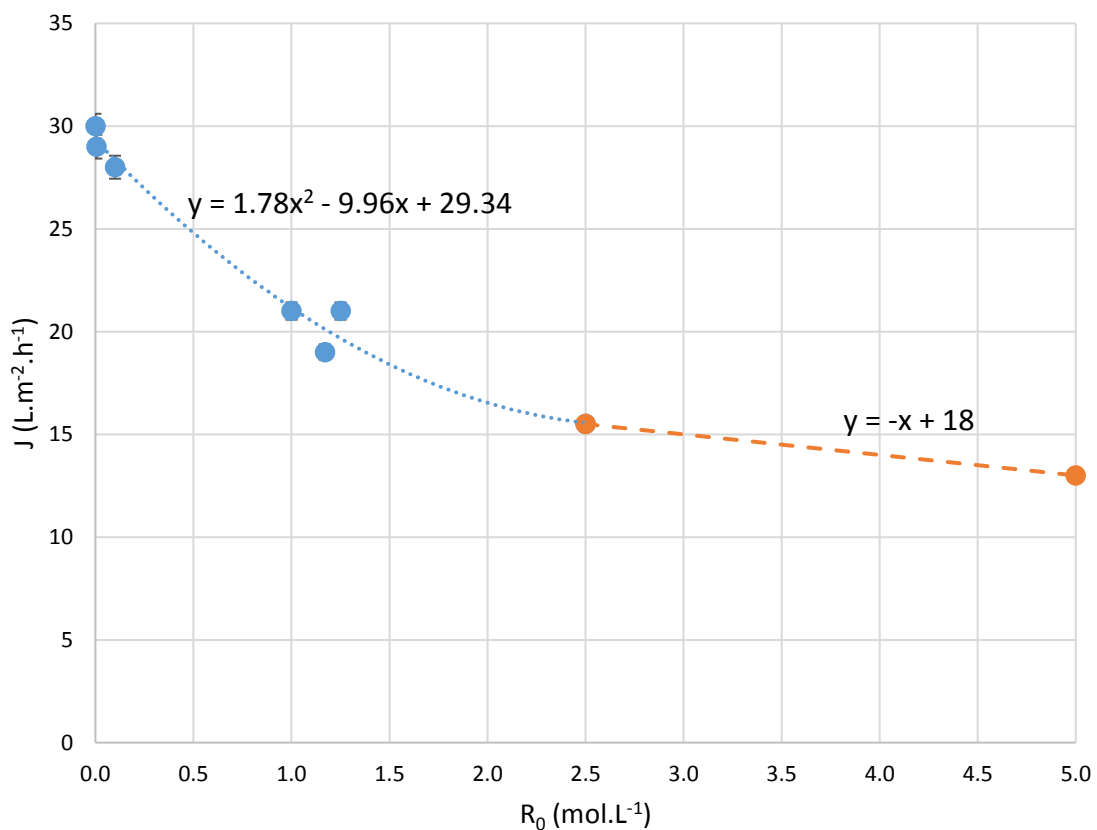


Figure 3-8 : Flux de perméat de la membrane Sulzer PERVAP 4060 #1 à PTM=10 bar en fonction de la concentration en undecenitrile R_0 dans le toluène

Les flux de perméat en fonction de la concentration ont aussi été mesurés à d'autres pressions transmembranaires (**Figure 3-9**). La diminution du flux avec la concentration suit la même tendance mais pas la même courbe à toutes les pressions. On peut néanmoins remarquer que dans l'undecenitrile pur, le flux de perméat augmente linéairement avec la concentration jusqu'à PTM=30 bar (flux de perméat respecte la loi de Darcy jusqu'à PTM=30 bar) mais la

perméance diminue à 40 bar (**Figure 3-10-a**) alors que la loi de Darcy était respectée dans toute cette gamme de PTM avec le toluène pur.

Le même comportement a été observé lors de filtration avec le diéthyl sebacate pur qui est un soluté de masse molaire proche de l'undecenitrile avec 2 fonctions chimiques en bout de chaîne carbonée (**Figure 3-10-b**).

Ces comportements suggèrent des compétitions gonflement / pression différentes dans ces liquides de viscosité très proches mais de polarités différentes.

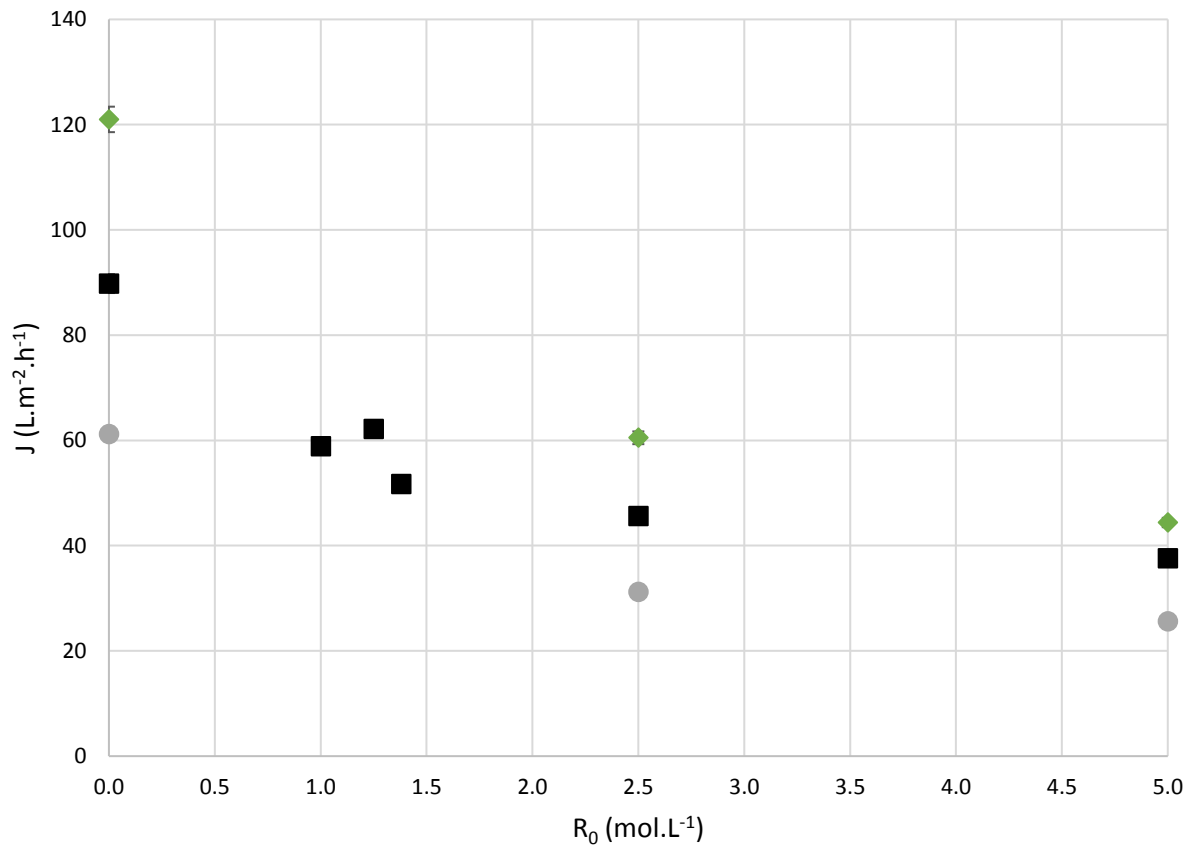
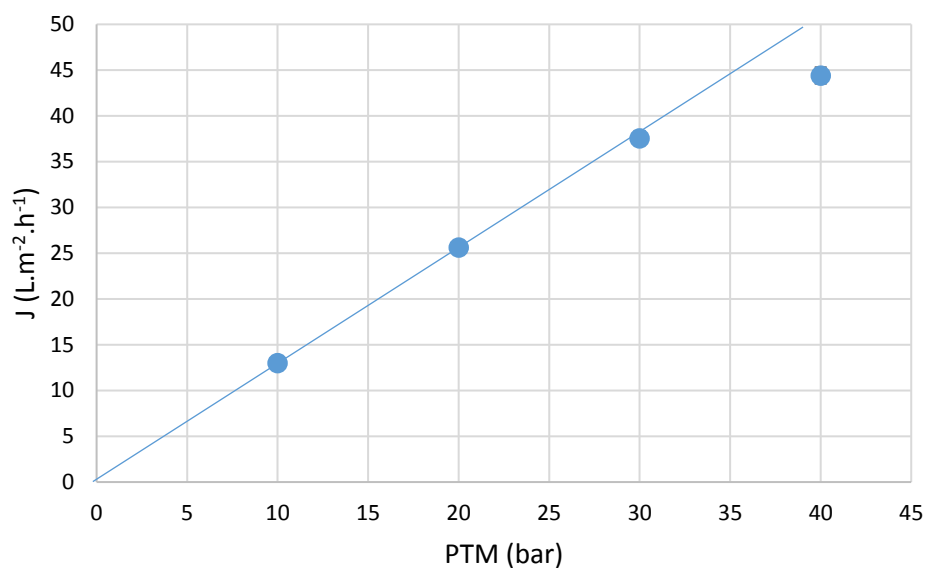


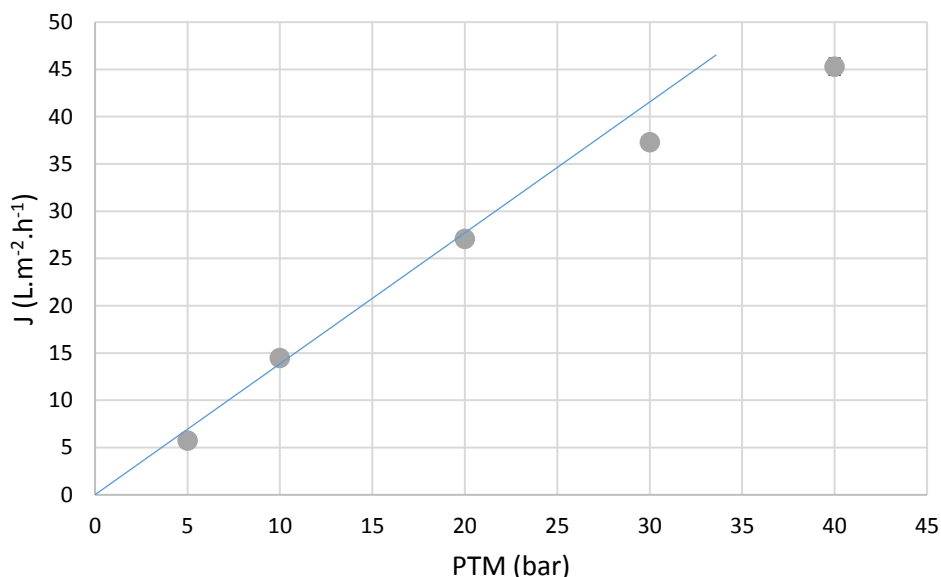
Figure 3-9 : Flux de perméat de la membrane Sulzer PERVAP 4060 à PTM=20, 30 et 40 bar en fonction de la concentration en undecenitrile R_0 dans le toluène*

(● : PTM=20 bar – ■ : PTM=30 bar – ◆ : PTM=40 bar)

*sauf à 5 M = undecenitrile liquide pur



(a)



(b)

Figure 3-10 : Flux de perméat de la membrane Sulzer PERVAP 4060 en fonction de la pression transmembranaire – a) Undecenitrile pur (membrane #1) – b) Diéthyl sebacate pur (membrane #3)

II.1.2. Influence de la concentration sur la rétention

II.1.2.1. Substrat et produits de la réaction d'hydroformylation seuls en solution ou purs

Les rétentions de trois solutés ont d'abord été déterminées à PTM=10 bar et FRV=2 en fonction de leur concentration initiale (**Figure 3-11**). Ces trois solutés sont l'undecenitrile (le substrat d'intérêt principal de la réaction), le dodecanenitrile (il modélise le sous-produit hydrogéné de

la réaction d'hydroformylation de l'undecenitrile) et le méthyl 10-undecenoate (un second substrat possible pour la réaction d'hydroformylation).

La rétention de l'undecenitrile reste constante (15%) dans une gamme 1 mM à 1.2 M puis elle diminue. On estime qu'à une concentration entre 3 M et 3.5 M, sa rétention devient nulle.

Le dodécanenitrile a un comportement similaire à celui de l'undecenitrile mais sa rétention est plus faible (environ 3 points de moins) quelle que soit la concentration.

Avec le méthyl 10-undecenoate, on observe un palier de rétention plus court que pour l'undecenitrile (entre 0.005 M et 0.1 M) et ensuite la rétention diminue. Ce type de comportement a déjà été observé en OSN par Silva et al. [13] lors de filtration de diméthyl méthylsuccinate dans le méthanol avec une membrane Starmem 122. A 1 M, la rétention du méthyl 10-undecenoate est plus faible que celle de l'undecenitrile donc il est mieux extrait dans le perméat. La comparaison du comportement de ces 2 solutés illustre qu'il est difficile de transposer directement le comportement d'un soluté à un autre soluté de masse molaire proche et suggère une influence des fonctions chimiques sur le comportement des solutés.

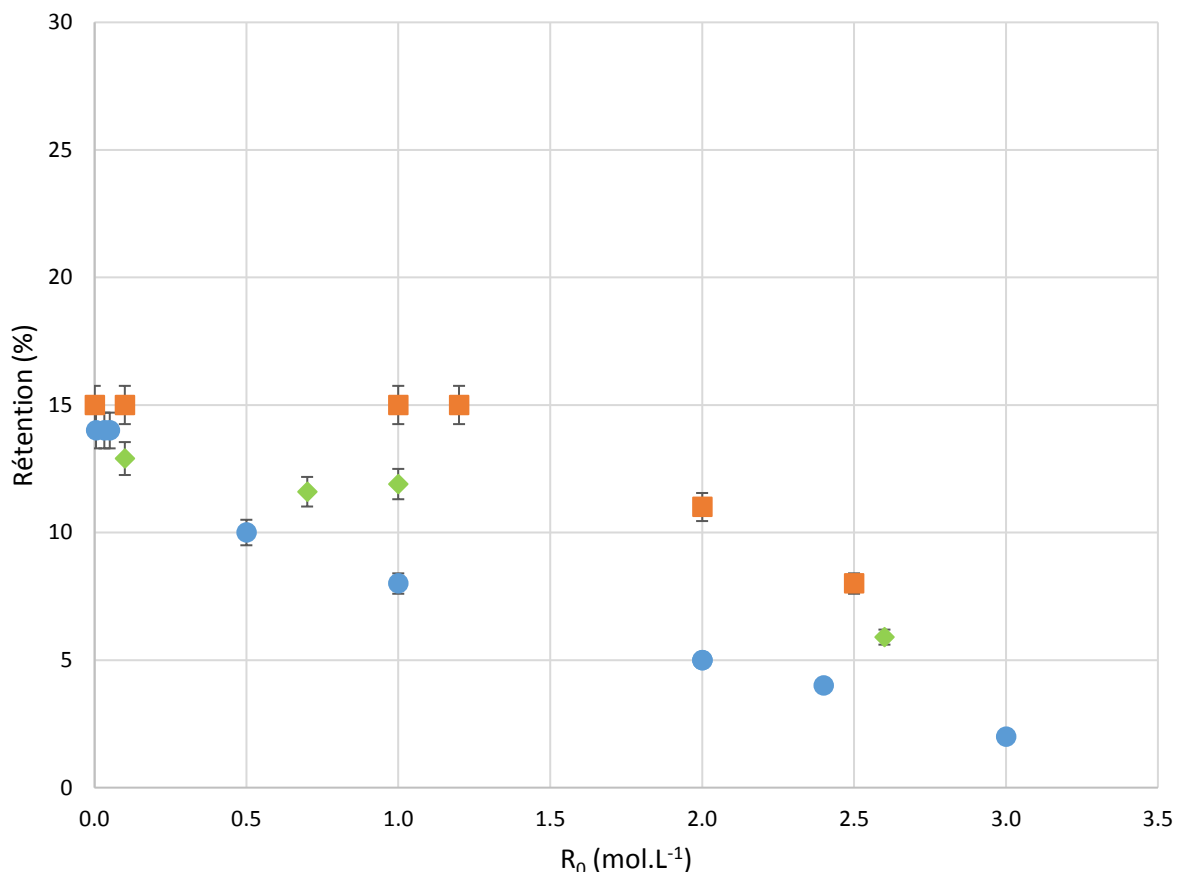


Figure 3-11 : Variation de la rétention en fonction de la concentration initiale à PTM=10 bar et à FRV=2 avec une membrane Sulzer PERVAP 4060 – ■ : undecenitrile terminal ; ● : méthyl 10-undecenoate ; ◆ : dodécanenitrile

Le 12-oxo-dodecanenitrile (aldéhyde, produit cible de la réaction) a été filtré en mélange avec environ 50% d'undecenitrile à des concentrations initiales globales de 0.1 M et 1 M. Sa rétention reste constante dans cette gamme de concentration (30% à 1 M et 27% à 0.1 M à PTM=10 bar). De plus, la rétention de l'undecenitrile seul ou en mélange avec le 12-oxo-dodecanenitrile (environ 50% des 2 solutés) reste la même à PTM=10 bar quelle que soit la concentration.

Le 12-oxo-dodecanenitrile n'a pas pu être filtré à des concentrations initiales supérieures à 1 M par manque d'une quantité de produit suffisante pour réaliser toutes les expériences envisagées. D'autres solutés de masse molaire et de structure chimique proche ont donc été testés pour essayer de modéliser le comportement du 12-oxo-dodecanenitrile.

Parmi les solutés testés, l'acide 10-undecenoïque a une rétention concordante avec celle de l'aldéhyde à PTM=10 bar et à 1 M mais pas à 0.1 M (**Figure 3-12**). On a donc utilisé les résultats de ce soluté pour modéliser le comportement du 12-oxo-dodecanenitrile à des concentrations supérieures à 1 M uniquement (à des concentrations inférieures à 1 M le comportement du 12-oxo-dodecanenitrile est connu).

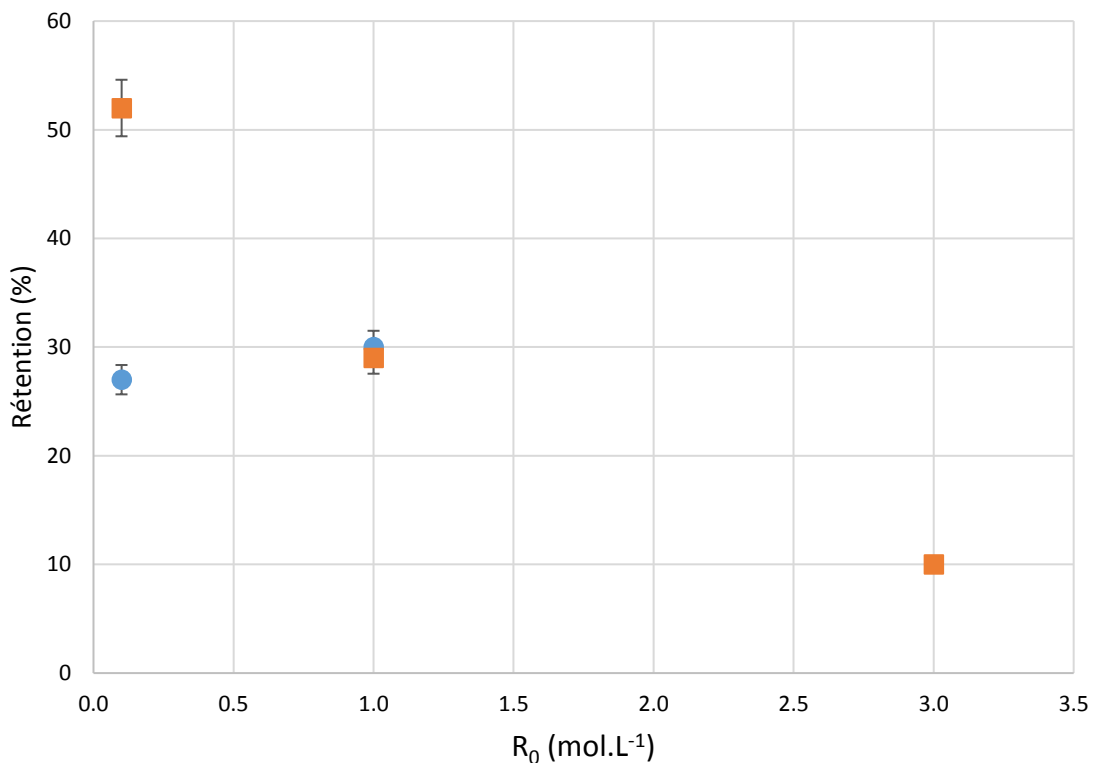


Figure 3-12 : Rétention de l'acide 10-undecenoïque (■) et du 12-oxo-dodecanenitrile (●) à PTM=10 bar et à FRV=2 en fonction de la concentration initiale R_0 avec la membrane Sulzer PERVAP 4060

II.1.2.2. Ligand de la réaction : biphephos

La rétention du biphephos seul dans le toluène en faisant varier sa concentration initiale de 0.05 mM à 10 mM (concentration initiale et OSN à FRV 2) est constante (**Figure 3-13**).

De plus, dans un mélange avec 1 M d'undecenitrile, la rétention du biphephos (1 mM) est de 88% à FRV=2 alors que seul en solution dans le toluène sa rétention à 1 mM est 90% ce qui suggère que la présence d'undecenitrile à 1 M n'a pas d'impact significatif sur la rétention du ligand.

Le biphephos a aussi été filtré dans du diéthyl sebacate pur. Ce composé bi-fonctionnel rappelle la structure du 12-oxo-dodecanenitrile (masses molaires proches et 2 fonctions chimiques en bout de chaîne) même si on a observé que leurs rétentions sont différentes. Le diéthyl sebacate a été utilisé pour modéliser un milieu post-réactionnel sans solvant.

A une concentration initiale de 1 mM à PTM=10 bar, la rétention du biphephos est de 82% dans le diéthyl sebacate. Elle est donc plus faible que dans le toluène.

Il conviendra de vérifier si cette rétention varie avec la PTM pour décider de la meilleure stratégie de filtration pour des milieux d'hydroformylation sans solvant.

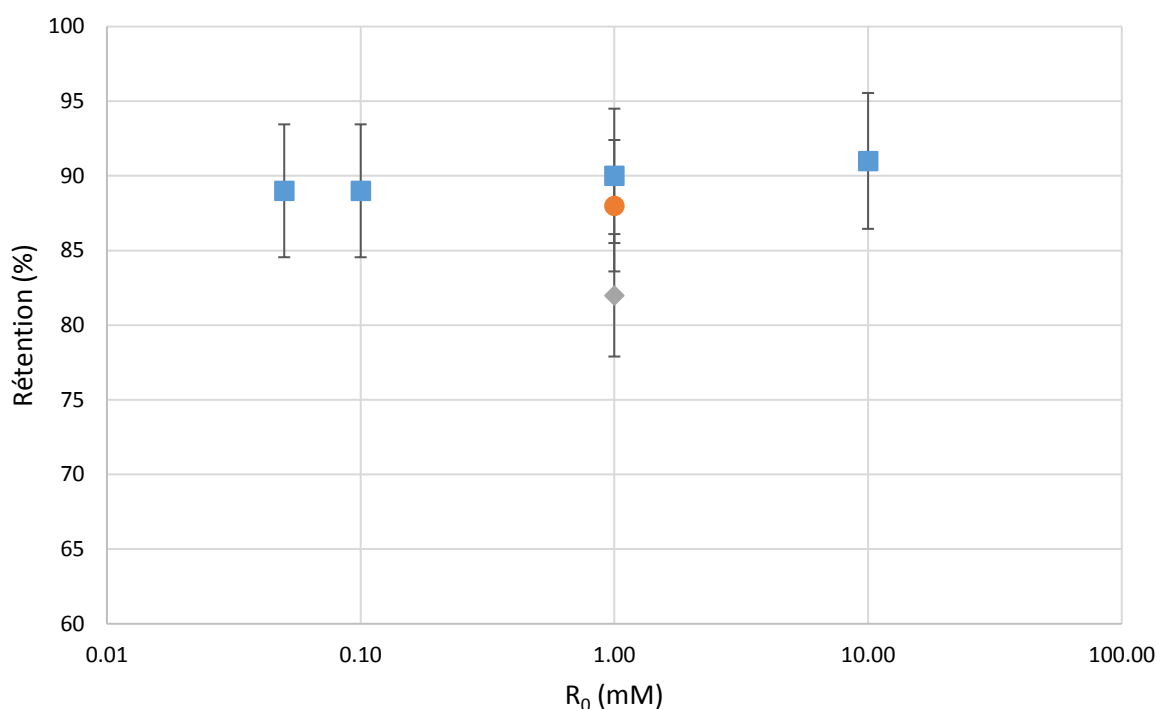


Figure 3-13 : Rétention du biphephos à PTM=10 bar et FRV=2 en fonction de sa concentration initiale R_0 (en échelle logarithmique) et dans différentes solutions avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 #3 – ■ : dans le toluène – ● : dans l'undecenitrile 1 M en solution dans le toluène – ◆ : dans le diéthyl sebacate pur

II.2. Influence de la composition du mélange

Pour justifier l'intérêt d'étudier des mélanges de solutés et pas uniquement des solutés individuels, des mélanges modèles composés de méthyl 10-undecenoate (autre substrat possible de la réaction d'hydroformylation) et de diéthyl sebacate ont été filtrés à des concentrations initiales globales de 1 M mais en faisant varier la composition du mélange, c'est-à-dire la fraction molaire des 2 composés (en omettant la présence du solvant dans le calcul) (**Figure 3-14**).

En mélange, lorsque la fraction molaire en diéthyl sebacate augmente, sa rétention diminue ainsi que celle du méthyl 10-undecenoate. A de faibles proportions en diéthyl sebacate (0 à 10% molaire), la rétention du méthyl 10-undecenoate reste constante alors qu'à de plus fortes proportions en diéthyl sebacate, sa rétention diminue. Ces résultats suggèrent que c'est le diéthyl sebacate qui impose le comportement des 2 solutés du mélange et que les transferts pourraient ne pas être complètement indépendants.

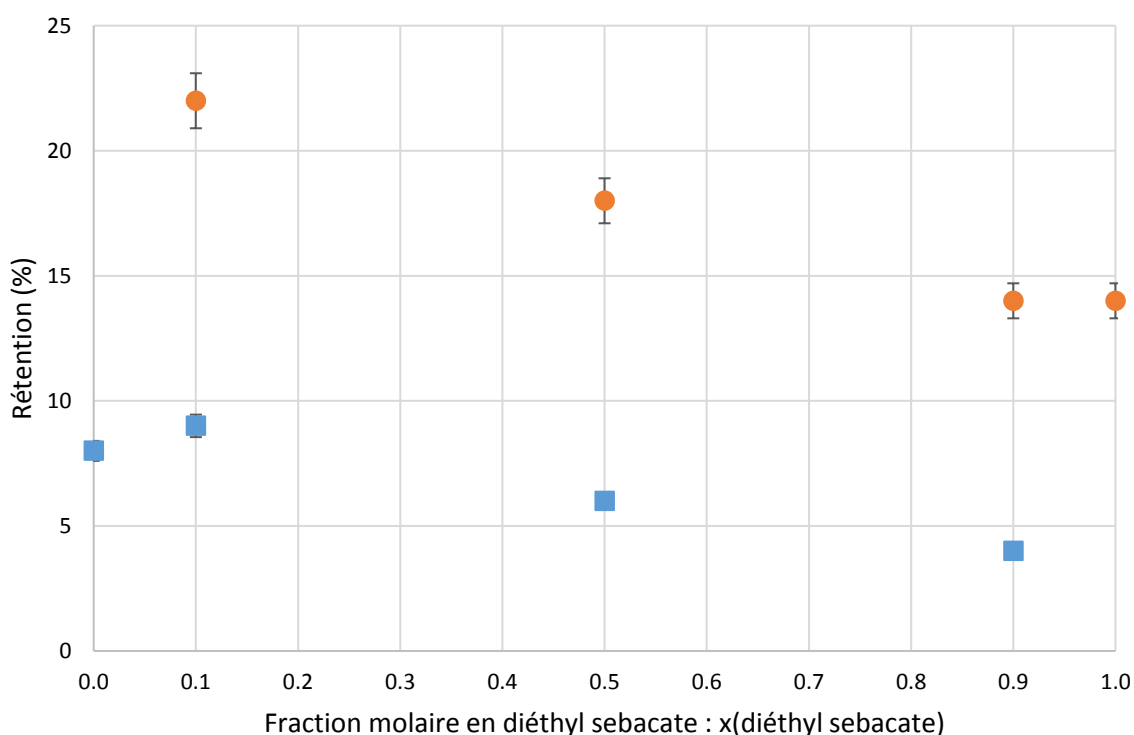


Figure 3-14 : Rétention du diéthyl sebacate (●) et du méthyl 10-undecenoate (■) à PTM=10 bar et FRV=2 en fonction de la composition du mélange à une concentration initiale globale de 1 M par la membrane Sulzer PERVAP 4060 dans le toluène

Le **Tableau 3-4** compare les rétentions du méthyl 10-undecenoate et du diéthyl sebacate lorsqu'ils sont seuls à une concentration R_0 ou en mélange à la même concentration initiale individuelle mais à une concentration globale en solutés de 1 M.

Lorsque le méthyl 10-undecenoate est seul, sa rétention est plus élevée que lorsqu'il est en mélange avec le diéthyl sebacate ce qui veut dire que le diéthyl sebacate agit sur le comportement du méthyl 10-undecenoate.

A 0.1 M, la rétention du diéthyl sebacate seul est plus élevée lorsqu'il est seul que lorsqu'il est en mélange. Par contre, à 0.5 M (50% de diéthyl sebacate), sa rétention est la même seule ou en mélange ce qui signifie qu'il est présent en quantité suffisante pour imposer la rétention des 2 solutés du mélange.

Ces résultats illustrent que la composition du milieu réactionnel peut avoir un effet sur le comportement des solutés et qu'il est donc préférable de faire des filtrations avec un mélange post réactionnel complexe pour intégrer les interdépendances des solutés les uns par rapport aux autres.

Tableau 3-4: Comparaison de la rétention (%) du méthyl 10-undecenoate et du diéthyl sebacate à PTM=10 bar et à FRV=2 seul ou en mélange à la concentration individuelle R_0 dans le toluène avec la membrane Sulzer PERVAP 4060

	$R_0=0.1$ M	$R_0=0.5$ M
Diéthyl sebacate seul	29%	17%
Diéthyl sebacate mélange 1 M	22%	18%
Méthyl 10-undecenoate seul	14%	10%
Méthyl 10-undecenoate mélange 1 M	4%	6%

III- Autres résultats d'OSN

Au cours de ce travail, nous avons contribué à la caractérisation de membranes prototypes en PDMS modifié préparées par Mahbub Morshed, Dr Denis Roizard et Dr Halima Alem-Marchand (partenaires 3 et 4 du projet ANR MemChem) en réalisant des OSN sur des mélanges undecenitrile (1 M) – biphephos (1 mM).

Les résultats obtenus sont regroupés dans l'**Annexe 3**. Actuellement, ils ne remettent pas en cause les conclusions de notre étude.

De même nous avons réalisé des filtrations sur des milieux post-réactionnels d'hydroformylation dans lesquels seul le système catalytique changeait et ce uniquement dans le choix du ligand (**Annexe 4**). Lucas Le Goanvic et Pr Jean-François Carpentier (partenaire 2) ont ainsi synthétisé divers ligands qui se sont avérés efficaces pour l'hydroformylation. Bien que les masses molaires de ces ligands varient entre 787 g.mol^{-1} (biphephos) et 1046 g.mol^{-1} , les rétentions à 10 bar des systèmes catalytiques étaient de l'ordre de 90% ce qui démontre une nouvelle fois que le critère d'augmentation de taille ne suffit pas à générer une augmentation significative de rétention.

Par contre la rétention de l'aldéhyde (produit de la réaction) et de l'undecenitrile pouvait varier selon le ligand soulignant une fois de plus l'existence d'une possible interdépendance entre les transferts des différentes molécules dans certaines conditions

Pour une présentation exhaustive des résultats, le lecteur se reportera à l'**Annexe 4**.

Enfin, le projet ANR MemChem prévoyait également une extension de la réflexion sur l'intégration de l'OSN à d'autres milieux de chimie fine en profitant de l'identification de la

membrane Sulzer PERVAP 4060 comme membrane d'OSN. Nous avons également filtré des milieux originaux de métathèse des oléfines (**Annexe 2**).

Les résultats sur la métathèse ont été très prometteurs puisqu'une réduction de 99.66% de la teneur en ruthénium dans le perméat a été obtenue avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 à une PTM de 10 bar. Ce résultat montre que l'OSN est compétitif avec d'autres procédés de séparation.

IV- Conclusion

La membrane de pervaporation en PDMS Sulzer PERVAP 4060 est la membrane la plus performante parmi celles testées pour la séparation en OSN du système catalytique et des produit / sous-produits de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile. Elle présente le flux de perméat le plus élevé, la meilleure rétention du ligand biphephos, le meilleur compromis transmission du produit (12-oxo-dodecanenitrile) par rapport à la rétention du ligand. De plus, aucun colmatage irréversible n'est observé avec cette membrane.

C'est à la pression transmembranaire de 10 bar que la sélectivité de la séparation biphephos / aldéhyde est la plus intéressante puisque la différence de rétention entre le 12-oxo-dodecanenitrile (30% de rétention) et le biphephos (88% de rétention) est la plus élevée aux concentrations correspondant à celles d'un milieu issu d'un réacteur de synthèse.

Avec cette membrane et à PTM=10 bar, la rétention du biphephos seul dans le toluène n'évolue pas avec sa concentration entre 0.05 mM et 10 mM et elle n'est pas affectée par la présence d'undecenitrile 1 M.

Par contre lorsque la concentration du soluté principal augmente très significativement jusqu'à concurrencer celle du solvant, voire le remplacer totalement, il semble logique de suspecter des évolutions avec la possibilité de transferts interdépendants.

La rétention de l'undecenitrile diminue avec sa concentration pour atteindre une valeur nulle à partir de 3-3.5 M.

Les mêmes tendances ont été observées avec d'autres solutés.

Afin de pallier un manque de volume de milieu réactionnel, une stratégie consistant à utiliser des molécules modèles à la place des vrais solutés du milieu réactionnel a été proposée.

Pour le procédé de métathèse dont les résultats sont donnés en **Annexe 2**, les résultats obtenus avec le milieu modèle ont été très proches de ceux obtenus avec le milieu réel. Par contre, pour l'hydroformylation, il a été difficile de trouver des molécules modèles qui permettent de décrire l'intégralité du comportement d'une molécule cible.

Pour le 12-oxo-dodecanenitrile à forte concentration uniquement (supérieure à 1 M), l'acide 10-undecenoïque semble être un modèle intéressant pour approcher son comportement.

Les autres systèmes catalytiques testés sont moins performants en termes de réaction et ils présentent des performances de filtration similaires à celles obtenues avec le biphephos (**Annexe 4**). Ces résultats ont conforté le choix initial.

Finalement les flux en cours de filtration pourront être modélisés à partir de la **Figure 3-8**. Les rétentions quant à elles seront modélisées à partir des données regroupées dans le **Tableau 3-5**.

Tableau 3-5: Récapitulatif des rétentions de tous les solutés du milieu post-réactionnel d'hydroformylation du 10-undecenitrile dans le toluène à PTM=10 bar avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 – FRV=2 pour toutes les filtrations

Soluté	Gamme de concentration (initiale R_0) testée expérimentalement (FRV=2)	
	Rétention constante	Rétention variable
Système catalytique au rhodium	90% à 0.05 mM (modélisé avec biphephos coordiné au rhodium sans gaz de synthèse – Figures 3-3 et 3-4)	-
Biphephos	90% de 0.05 mM à 10 mM lorsqu'il est seul en solution dans le toluène (Figure 3-13)	- Rét = 90% dans toluène pur - Rét = 88% dans une solution d'undecenitrile 1M - Rét = 82% dans le diéthyl sebacate pur (modélise milieu sans solvant) (Figure 3-13)
12-oxo-dodecanenitrile (aldéhyde, produit de la réaction)	30% de 0.1 M à 1 M (Figure 3-12)	Rétention diminue de 1 M à environ 3-3.5 M (modélisé avec acide 10-undecenoïque – Figure 3-12)
Undecenitrile terminal et interne	15% de 1 mM à 1 M (Figure 3-11)	Rétention diminue de 1 M à environ 3-3.5 M (Figure 3-11)
Sous-produit d'hydrogénation	12% de 0.1 M à 1 M (modélisé avec dodecanenitrile - Figure 3-11)	Rétention diminue de 1 M à environ 3-3.5 M (modélisé avec dodecanenitrile – Figure 3-11)

Références

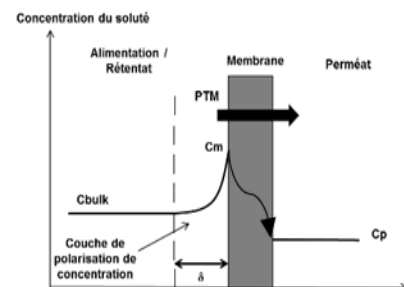
- [1] H. Ben Soltane, Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthylsiloxane : application au fractionnement de solutions diluées, Thèse de l'Université de Lorraine (2014), France.
- [2] J.M. Dreimann, A.J. Vorholt, M. Skiborowski, A. Behr, Removal of homogeneous precious metal catalysts via Organic solvent nanofiltration, *Chem. Eng. Trans.* 47 (2016) 343-348. doi:<http://dx.doi.org/10.3303/CET1647058>.
- [3] G. Nasser, T. Renouard, S. Shahane, M. Camus, C. Fischmeister, M. Rabiller-Baudry, Interest and Limitations of a Nanofiltration Membrane Reactor in a Model Ring Closing Olefin Metathesis Reaction Performed in Toluene, *Procedia Eng.* 44 (2012) 304–306. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.396.
- [4] Nur S. A. Razak, Maizatul S. Shaharun, Hilmi Mukhtar, Mohd F. Taha, Separation of hydridocarbonyltris(triphenylphosphine) rhodium (I)catalyst using solvent resistant nanofiltration membrane, *Sains Malays.* 42 (2013) 515–520.
- [5] A.R.S. Teixeira, J.L.C. Santos, J.G. Crespo, Assessment of solvent resistant nanofiltration membranes for valorization of deodorizer distillates, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 138–147. doi:10.1016/j.memsci.2014.07.032.
- [6] D. Bhanushali, S. Kloos, D. Bhattacharyya, Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute–solvent coupling, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 343–359. doi:10.1016/S0376-7388(02)00315-0.
- [7] G.H. Koops, S. Yamada, S.-I. Nakao, Separation of linear hydrocarbons and carboxylic acids from ethanol and hexane solutions by reverse osmosis, *J. Membr. Sci.* 189 (2001) 241–254. doi:10.1016/S0376-7388(01)00404-5.
- [8] J. Labanda, J. Sabaté, J. Llorens, Permeation of organic solutes in water–ethanol mixtures with nanofiltration membranes, *Desalination.* 315 (2013) 83–90. doi:10.1016/j.desal.2012.10.007.
- [9] J.M. Dreimann, M. Skiborowski, A. Behr, A.J. Vorholt, Recycling Homogeneous Catalysts Simply by Organic Solvent Nanofiltration: New Ways to Efficient Catalysis, *ChemCatChem.* 8 (2016) 3330–3333. doi:10.1002/cctc.201601018.
- [10] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilising targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115–126. doi:10.1016/j.ces.2014.03.029.
- [11] B. Shi, P. Marchetti, D. Peshev, S. Zhang, A.G. Livingston, Performance of spiral-wound membrane modules in organic solvent nanofiltration – Fluid dynamics and mass transfer characteristics, *J. Membr. Sci.* 494 (2015) 8–24. doi:10.1016/j.memsci.2015.07.044.
- [12] http://www.ateliers-mathieu.fr/IMG/pdf/surface_p28-41_2013.pdf (accessed August 29, 2017).

- [13] P. Silva, A.G. Livingston, Effect of solute concentration and mass transfer limitations on transport in organic solvent nanofiltration — partially rejected solute, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 889–898. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.008.
- [14] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.

Chapitre 4 : Etude des mécanismes de transfert en OSN

Résumé graphique

Compréhension des mécanismes de transfert intervenant en OSN



I-	Recherche de corrélations entre rétentions des solutés et certaines propriétés physico-chimiques des solutés	174
I.1.	Influence du volume molaire sur la rétention.....	175
I.2.	Influence des paramètres de solubilité sur la rétention	176
I.3.	Influence de la structure chimique du soluté sur la rétention.....	180
I.3.1.	Influence de la fonction alcène	180
I.3.2.	Influence des autres groupes fonctionnels	180
I.4.	Bilan de l'approche	181
II-	Etude des modèles de mécanismes de transfert appliqués aux solutés modèles	181
II.1.	Détails de la démarche dans le cas de l'acide 10-undecenoïque 1 M.....	181
II.1.1.	Remarque préliminaire	181
II.1.2.	Analyse des flux de perméat	183
II.1.3.	Autre méthode pour le calcul du coefficient de transfert de masse k.....	188
II.1.4.	Analyse des rétentions avec le modèle de solubilisation-diffusion.....	189
II.2.	Analyse des mécanismes de transfert des solutés à 0.1 M.....	190
II.2.1.	Paramètres du modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film pour tous les solutés	190
II.2.2.	Discussion autour de la perméabilité des solutés dans la membrane	190
III-	Impact des différences d'hydrodynamique dans les 2 micro-pilotes de filtrations.....	199
IV-	Conclusion.....	201
	Références	203

Dans le chapitre précédent, nous avons évoqué nos difficultés d'approvisionnement en milieux post-réactionnels et en composés purs qui existent dans ce milieu d'hydroformylation. Cette situation nous a conduit à rechercher des molécules modèles accessibles commercialement. Le bilan des filtrations a alors été peu satisfaisant globalement par rapport à l'objectif de substitution d'une molécule par une autre mais nous a aussi conduit à nous interroger sur les raisons de comportements aussi différents.

Comme souligné dans le chapitre 1, les mécanismes de transfert intervenant en nanofiltration organique sont encore mal compris en particulier à cause des nombreuses interactions qui peuvent exister entre le solvant, le soluté et la membrane. Pourtant, il est impératif d'améliorer la compréhension des mécanismes de transfert afin de pouvoir développer des outils robustes pour prédire les performances de séparation sans avoir à faire de longues et fastidieuses études de screening de membranes et de conditions opératoires. En outre une connaissance plus précise de la façon dont les molécules passent à travers la membrane pourrait aider à la synthèse de membranes plus sélectives.

Nous profiterons de tous les essais avec des molécules « modèles » au cours de cette thèse pour contribuer à la compréhension des mécanismes de transfert intervenant en OSN. Pour cela dans ce chapitre nous analysons les rétentions d'un jeu de solutés qui ont été envisager pour modéliser le comportement de l'aldéhyde produit au cours de l'hydroformylation.

Ces solutés de masses molaires proches ($MW=165-258 \text{ g.mol}^{-1}$), ayant des chaînes linéaires carbonées de 11 à 13 carbones avec 1 ou 2 fonctions chimiques en bout de chaîne carbonée (**Tableaux 4-1** et **4-2**) ont été filtrés avec la membrane Sulzer PERVAP 4060. Tous les solutés ont été filtrés individuellement en solution dans le toluène avec le montage MET sauf dans la partie IV du chapitre où l'impact des d'hydrodynamiques dans les deux micro-pilotes de filtration est étudié.

Tableau 4-1 : Solutés, solvant et polymère utilisés pour l'étude des mécanismes de transfert intervenant en OSN

Nom du composé	Formule chimique semi-développée	MW (g.mol ⁻¹)	V _m (cm ³ .mol ⁻¹)	ρ à 25°C (g.m ⁻³)	δ (J.cm ⁻³) ^{0,5}
PDMS		-	-	-	15.5 [1]
Toluène		92	105.7 [1] (104.9*)	867	18.2 [1] (18.7*)
10-undecenitrile		165	194.8*	834	19.4*
12-oxo-dodecanenitrile		195	207.3*	902	21.6*
Acide 10-undecenoïque		184	199.3*	912	19.5*
Méthyl 10-undecenoate		198	222.3*	882	17.9*
10-undecenal		168	193.1*	840	19.0*
Diéthyl sebacate		258	264*	963	19.0*
Dodecanitrile		181	218.5*	827	19.1*

*calculé avec la méthode de contribution de groupes de Fedors [2]

Tableau 4-2 : Paramètres de solubilité utilisés pour l'étude des mécanismes de transfert intervenant en OSN calculés avec la méthode de Van Krevelen [3]

Nom du composé	Paramètre de solubilité δ global* (J.cm ⁻³) ^{0.5}	« Dispersion forces » δ_d (J.cm ⁻³) ^{0.5}	« Polar forces » δ_p (J.cm ⁻³) ^{0.5}	« Hydrogen bonding » δ_h (J.cm ⁻³) ^{0.5}
Toluène	17.7	17.6	1.0	0.0
10-undecenitrile	17.0	16.4	2.8	3.6
12-oxo-dodecanenitrile	19.5	17.4	6.6	5.8
Acide 10-undecenoïque	18.1	16.5	2.1	7.1
Méthyl 10-undecenoate	17.4	16.3	2.2	5.7
10-undecenal	17.9	16.7	4.1	4.8
Diéthyl sebacate	18.1	16.4	2.6	7.3
Dodecanenitrile	16.8	16.2	2.5	3.4

*le calcul du paramètre de solubilité avec la méthode de Van Krevelen nécessite d'utiliser le volume molaire de la molécule. Pour les calculs effectués ici, le volume molaire avait été déterminé avec la méthode de Fedors.

I- Recherche de corrélations entre rétentions et certaines propriétés physico-chimiques des solutés

La **Figure 4-1** montre les rétentions de l'ensemble des solutés à des concentrations initiales de 0.1 M en fonction de la PTM. Bien que les solutés aient des masses molaire proches, des différences de rétention significatives ont été observées. Une première approche consiste à essayer de relier la rétention des solutés à certaines de leurs propriétés physico-chimiques facilement accessible.

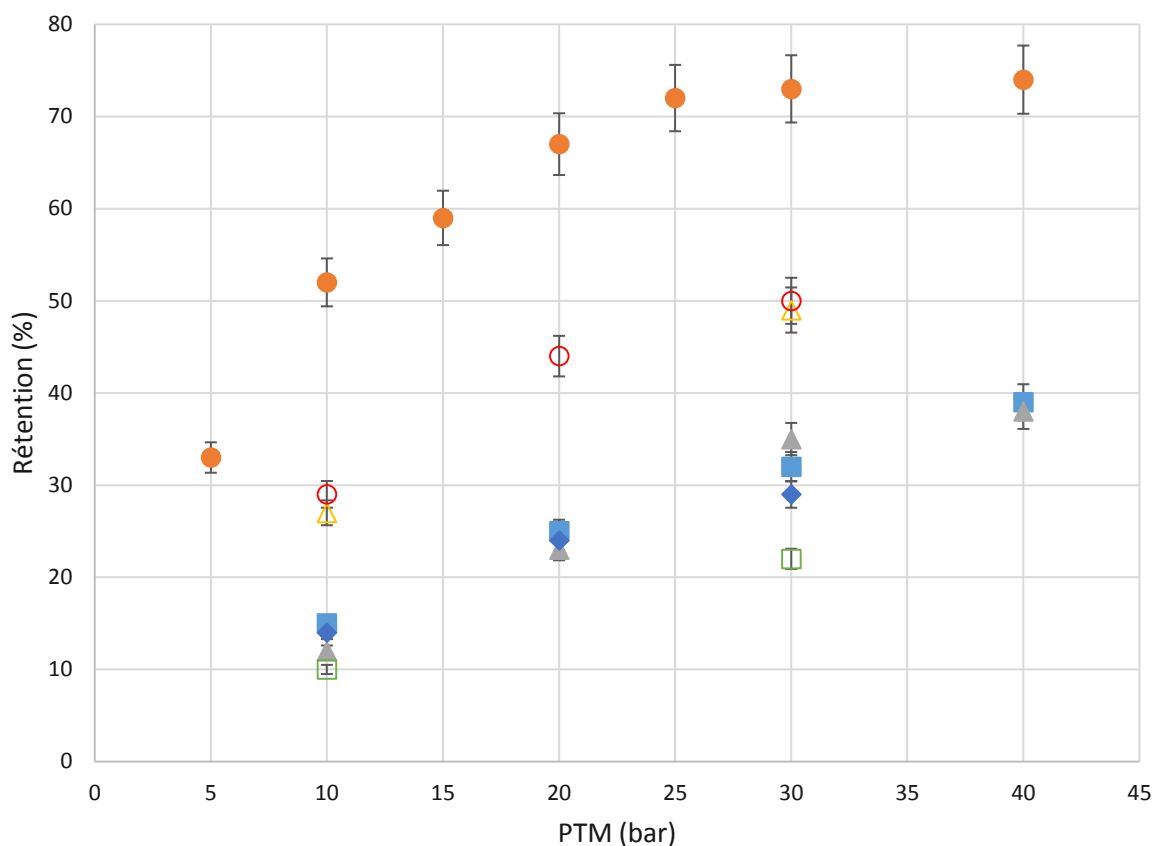


Figure 4-1 : Rétention des solutés à une concentration initiale de 0.1 M dans le toluène en fonction de la pression transmembranaire – ■ : 10-undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque – ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile – ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate

I.1. Influence du volume molaire sur la rétention

Le volume molaire est utilisé dans plusieurs modèles semi-empiriques spécifiquement développés pour les milieux organiques [4-6]. Il a été déterminé par la méthode de contribution de groupe de Fedors [2]. Cependant, tous les solutés filtrés ont des volumes molaires proches ce qui ne permet pas de décrire les différences de rétentions (**Figure 4-2**).

Il faut souligner que le calcul de V_m n'intègre pas la sphère de solvation du soluté et ne reflète donc pas convenablement sa taille en solution. Les résultats de la **Figure 4-2** ne font que confirmer que la rétention ne peut pas être expliquée à partir de la taille d'un soluté considéré en dehors de son contexte. C'est finalement la même discussion qu'en milieu aqueux lorsque l'on considère les rayons ioniques et les rayons hydratés.

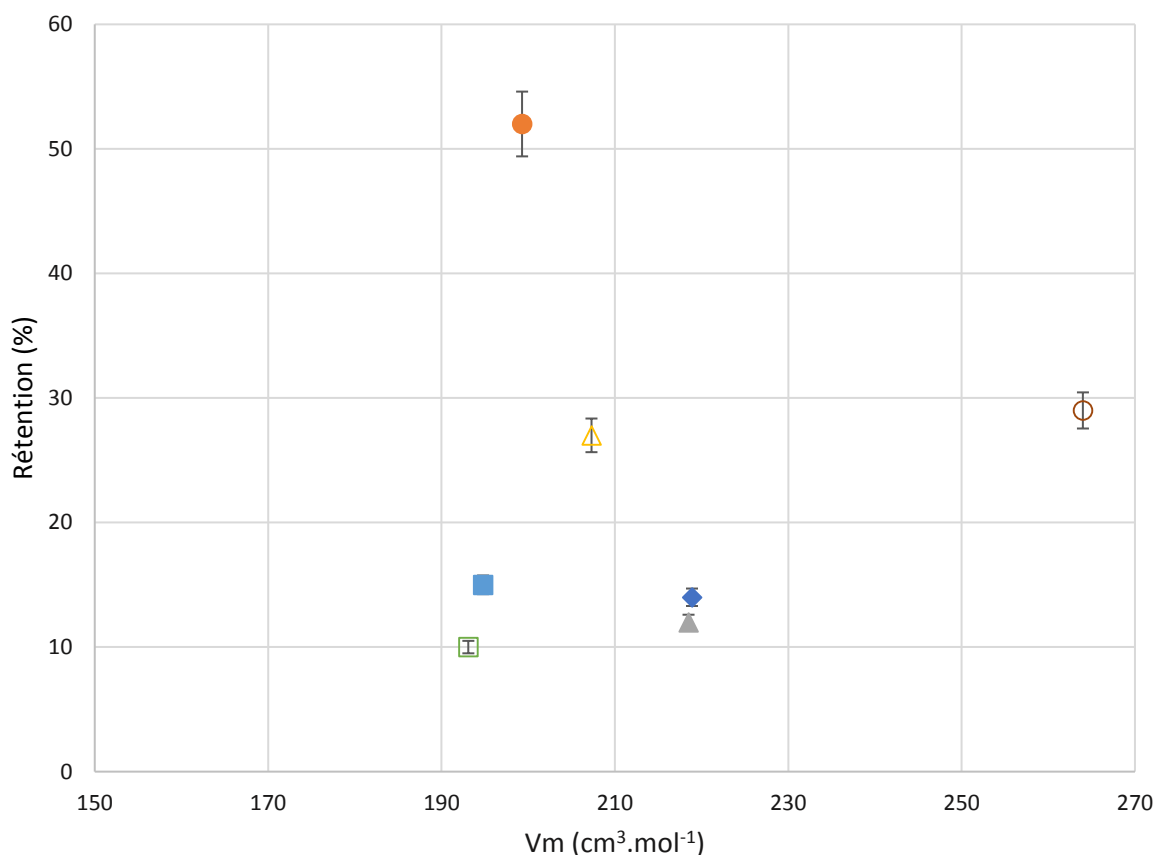


Figure 4-2 : Rétention des solutés à PTM=10 bar en fonction de leur volume molaire calculé selon la méthode de Fedors [3] – ■ : 10-undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - △ : 12-oxo-dodecanenitrile – ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate

I.2. Influence des paramètres de solubilité sur la rétention

Les rétentions ont été représentées en fonction des paramètres de solubilité calculés avec la méthode de Fedors [2] (Figure 4-3).

Tous les solutés, sauf le 12-oxo-dodecanenitrile et le méthyl 10-undecenoate, ont des paramètres de solubilité proches (moins d'une unité d'écart). Ils devaient donc avoir des rétentions proches si elles ne dépendent que de ce paramètre ou de son écart aux paramètres de solubilité du solvant et de la membrane [7]. Pourtant la rétention du 10-undecenal est de 10%, celle du diéthyl sebacate 29% et celle de l'acide 10-undecenoïque est 52%.

En outre, le 12-oxo-dodecanenitrile a un paramètre de solubilité plus éloigné de celui du solvant et de la membrane que les autres solutés et selon le même raisonnement il devrait donc avoir la rétention la plus élevée mais elle n'est que de 27% soit une valeur plus faible que celle de l'acide 10-undecenoïque et concordante avec celle du diéthyl sebacate.

Les mêmes difficultés d'interprétation ont été rencontrés à la pression transmembranaire de 30 bar.

Darvishmanesh et al. [8] n'avaient pas non plus trouvé de corrélation entre la rétention de colorants dans l'éthanol et le méthanol et les paramètres de solubilité.

Les paramètres de solubilité ont également été calculés à partir de la méthode Van Krevelen [3] (Tableau 4-2). Pour effectuer le calcul, il est nécessaire de connaître le volume molaire des solutés et nous avons utilisé celui calculé par la méthode de Fedors à défaut d'autres données disponibles.

Les valeurs des paramètres de solubilité globaux ne sont pas les mêmes avec les deux méthodes : de 0.5 et 2.4 (J.cm⁻³)^{0.5} d'écart sont observés pour les solutés considérés dans cette étude. La méthode de Van Krevelen prédit des paramètres globaux plus faibles que la méthode de Fedors et le classement relatif des solutés est différent.

La Figure 4-4 montre la rétention en fonction des paramètres de solubilité calculés selon la méthode de Van Krevelen. Cette approche ne permet pas de conclure avec davantage de précision.

Les paramètres de solubilité ne traduisent en réalité que l'affinité chimique du soluté pour la membrane et le solvant, mais ne prennent pas en compte la capacité de la molécule à diffuser dans la structure de la membrane gonflée de solvant qui a forcément un impact sur la rétention en modulant la vitesse de transfert. En outre, cette approche n'intègre pas les phénomènes de transport en amont de la membrane qui peuvent être différents d'une molécule à l'autre même si l'hydrodynamique globale est la même.

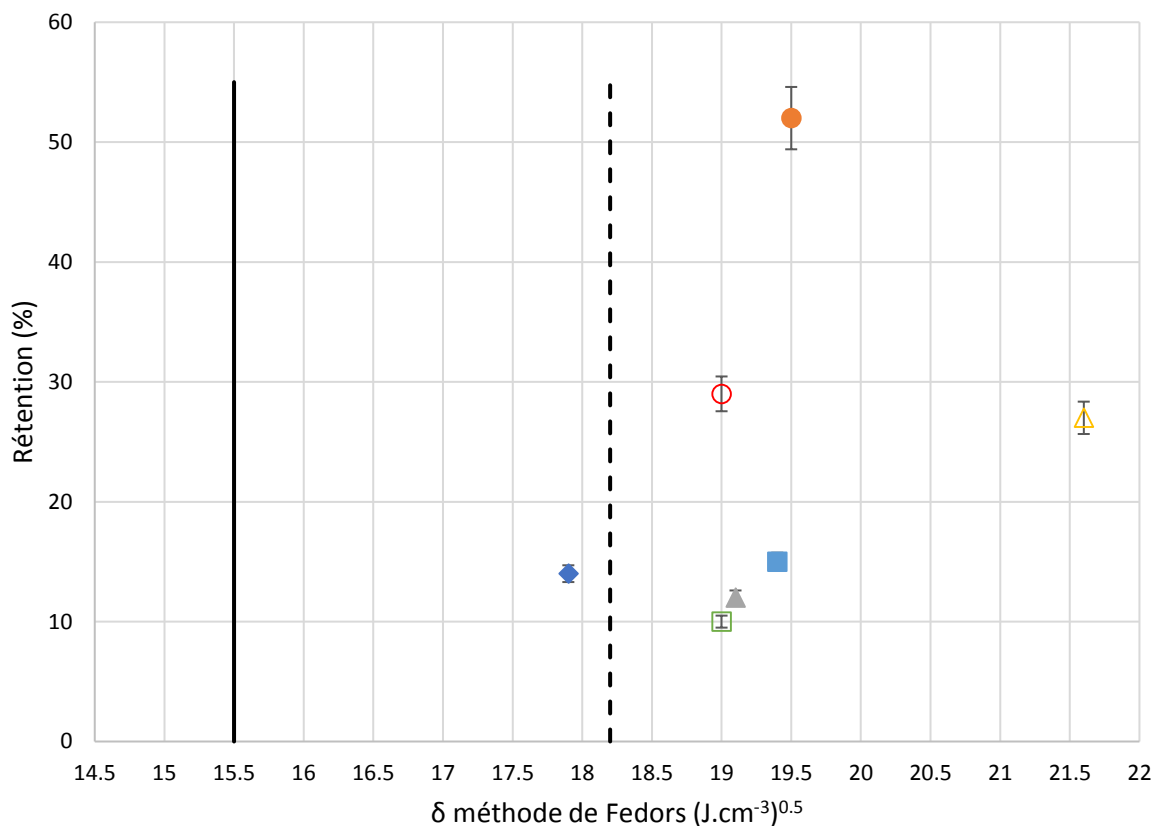


Figure 4-3 : Rétention des solutés à PTM=10 bar en fonction de leur paramètre de solubilité calculé avec la méthode de Fedors - ■ : 10-undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - △ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate - — : PDMS - - - : Toluène

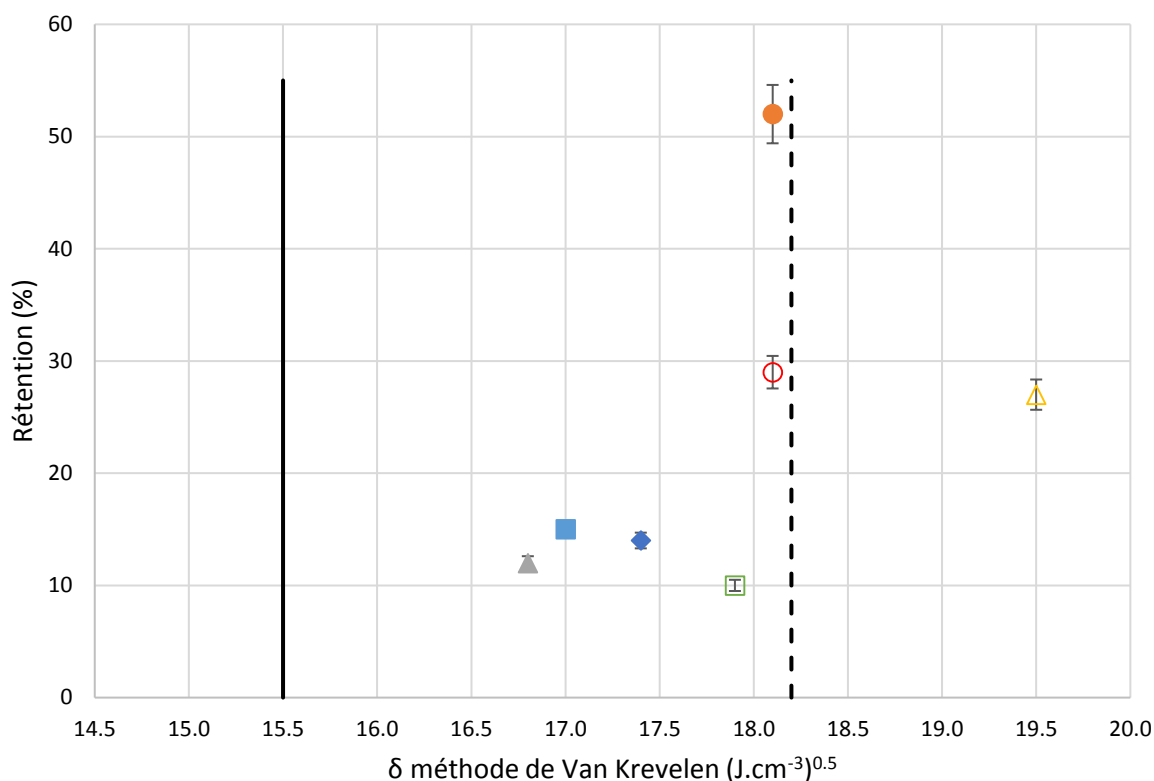
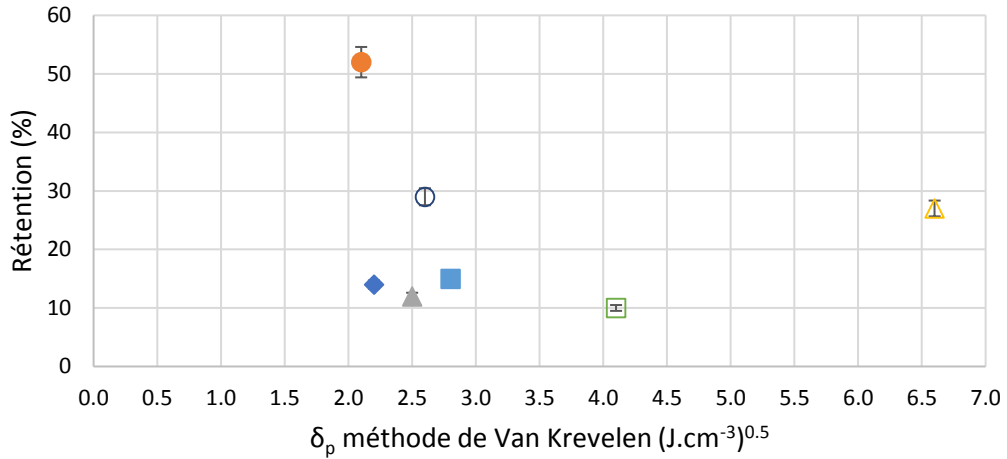


Figure 4-4 : Rétention des solutés à PTM=10 bar en fonction de leur paramètre de solubilité calculé avec la méthode de Van Krevelen - ■ : 10-undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate - — : PDMS - - - : Toluène

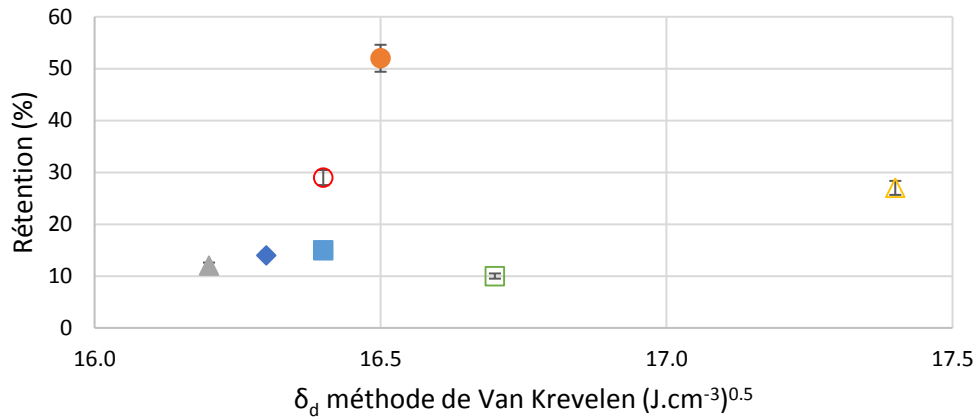
Pour tenter de compléter l'approche, en soulignant les propriétés physico-chimiques différentes des molécules testées, les paramètres globaux de solubilité ont été décomposés en différentes contributions « hydrophobes » (forces de dispersion δ_d), polaires (δ_p) et attribuables à l'établissement de liaisons hydrogènes (δ_h) (**Tableau 4-2**).

Tous les solutés ont des paramètres de solubilité correspondants aux forces de dispersion δ_d proches (1.2 unité d'écart au maximum). Les différences apparaissent dans δ_p et δ_h .

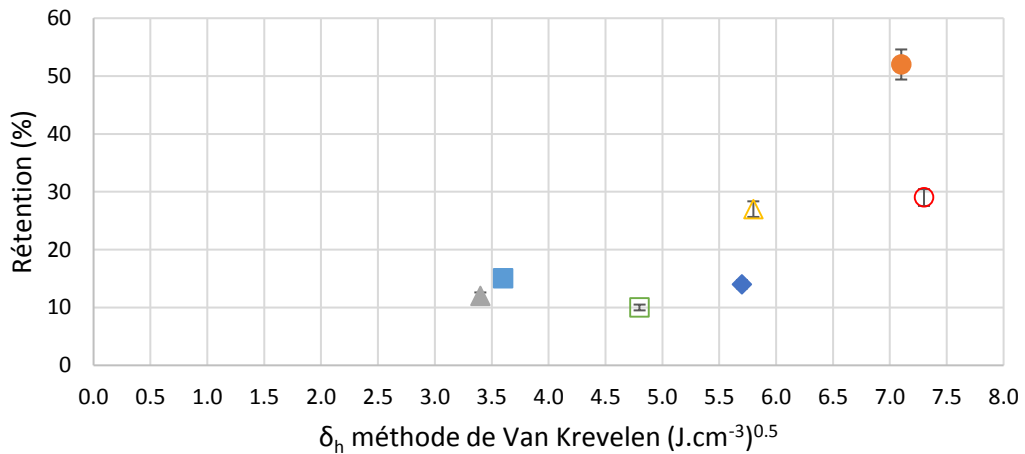
Aucune relation simple ne peut être établie entre la rétention observée et δ_d , δ_p et δ_h (**Figure 4-5**). Le constat est finalement le même qu'avec les paramètres de solubilité globaux. Néanmoins, dans la discussion qui va suivre nous recherchons les similitudes entre les structures des solutés pour voir si certaines tendances se dégagent. Il s'agit alors, non pas d'une caractérisation globale via δ , δ_d , δ_p et δ_h mais plutôt d'une approche fondée sur les groupes fonctionnels (nitrile, acide, etc.).



(a)



(b)



(c)

Figure 4-5 : Rétention des solutés à PTM=10 bar en fonction de leur paramètre de solubilité décomposé calculé avec la méthode de Van Krevelen - ■ : 10-undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate
 a) δ_p - b) δ_d - c) δ_h

I.3. Influence de la structure chimique du soluté sur la rétention

I.3.1. Influence de la fonction alcène

Le 10-undecenitrile et le dodécaneitrile possèdent chacun une fonction nitrile ($C\equiv N$) en bout d'une chaîne carbonée de 11 ou 12 atomes de carbone. Ces molécules ne sont distinctes que par la présence d'une double liaison $C=C$ à l'autre bout de la chaîne par rapport au nitrile. Tous les carbones de la chaîne sont de configuration tétraédrique ($C : sp^3$) sauf autour de $C=C$ ($C : sp^2$) où la géométrie est plane et $C\equiv N$ où la géométrie est linéaire ($C : sp$).

Leurs rétentions sont concordantes entre 10 et 40 bar (**Figure 4-1**). Le fait de posséder une fonction alcène en plus en bout de chaîne ne semble donc pas modifier la rétention.

I.3.2. Influence des autres groupes fonctionnels

Si on omet la présence d'une fonction alcène en bout de chaîne, les molécules testées diffèrent par leur(s) autre(s) groupe(s) fonctionnel(s) en bout de chaîne.

Ces groupes porteurs d'un ou plusieurs hétéroatomes (O, N) confèrent une propriété polaire à ces molécules.

A part pour le groupement nitrile ($C\equiv N$) linéaire ($C : sp$), les groupements acide (CO_2H), ester (CO_2R), aldéhyde (CHO) apportent une géométrie plane autour du carbone central sp^2 avec un encombrement bien plus important que dans le cas de la fonction alcène évoquée plus haut.

Enfin, les acides carboxyliques sont connus pour leur capacité à s'auto-associer par des liaisons hydrogènes (formation à minima de dimères).

Outre les questions de géométrie évoquées plus haut, le fait d'avoir une ou deux fonctions chimiques a un impact sur le moment dipolaire global des solutés et pourrait avoir une influence sur l'orientation de la molécule par rapport à la membrane ce qui influencerait son adsorption (sa solubilisation dans le cas d'un mécanisme par solubilisation-diffusion). En effet, avec une seule fonction chimique avec hétéroatome(s), la molécule possède un moment dipolaire dont l'orientation est uniquement influencée par la fonction chimique en bout de chaîne carbonée. Par contre, avec deux fonctions chimiques avec hétéroatome(s), deux moments dipolaires « locaux » existent : un à chaque bout de la chaîne carbonée qui se combinent en un moment dipolaire global dont il est difficile de dire si c'est ce dernier ou les moments dipolaires des liaisons qui imposera l'affinité soluté / membrane.

L'orientation de la molécule par rapport à la membrane aura en outre un effet sur la diffusion dans la structure polymère une fois la barrière thermodynamique de l'adsorption franchie.

En regroupant toutes ces informations on peut alors distinguer trois groupes de solutés sur la **Figure 4-1** :

- **Groupe 1** : les solutés susceptibles de s'auto-associer entre eux. C'est le cas de l'acide 10-undecenoïque dont la rétention est la plus élevée dans toute la gamme de PTM 5-40 bar.
- **Groupe 2** : les solutés qui ont deux groupes fonctionnels (diéthyl sebacate et 12-oxo-dodécaneitrile) présentent des rétentions plus faibles que le groupe 1.

- **Groupe 3** : les solutés qui ont un seul groupe fonctionnel (10-undecenitrile, dodecanenitrile, méthyl 10-undecenoate, 10-undecenal) ont les rétentions les plus faibles.

En général il n'y a pas de sélectivité au sein d'un groupe dans toute la gamme de PTM. Un seul soluté semble échapper à cette règle : le 10-undecenal (aldéhyde) à 30 bar sans que nous en comprenions la raison.

I.4. Bilan de l'approche

Il n'a pas été possible de relier empiriquement avec des relations simples les rétentions observées avec les propriétés physico-chimiques des solutés décrites ci-dessus. Outre les limites liées aux paramètres choisis (V_m , δ) déjà évoquées ci-dessus, la non prise en compte des phénomènes en amont de la membrane (polarisation de concentration éventuelle) et de leurs impacts (sur la différence de pression osmotique par exemple) en est certainement (au moins partiellement) responsable.

Pour pouvoir avancer, l'étude des modèles qui décrivent les mécanismes de transfert doit être réalisée, ce que nous nous proposons de faire dans le paragraphe qui suit.

II- Etude des modèles de mécanismes de transfert appliqués aux solutés modèles

Le principe de l'étude se divise en 2 parties. D'abord les flux de perméat expérimentaux sont analysés pour essayer de voir s'il y a un colmatage réversible ou irréversible et si les phénomènes de différences de pressions osmotiques et de polarisation de concentration ont une influence significative sur le flux de perméat. Ensuite, les rétentions sont analysées afin d'essayer de prédire une loi de comportement général de tous les solutés.

II.1. Détail de la démarche dans le cas de l'acide 10-undecenoïque 1 M

L'objectif de l'analyse des flux est d'identifier s'il y a ou non de la polarisation de concentration et quel est son impact sur la pression efficace pour les transferts.

Le principe des calculs est présenté ici avec l'exemple de l'acide 10-undecenoïque à une concentration initiale de 1 M (forte concentration pour exacerber les différences de flux de perméat par rapport au flux au toluène pur).

II.1.1. Remarque préliminaire

Plusieurs filtrations de l'acide 10-undecenoïque ont donc été réalisées jusqu'à $FRV=2$ et à $PTM=10$ bar, en faisant varier la concentration initiale de 7 mM à 3 M. Les **Figures 4-6** et **4-7** mettent en évidence que le flux de perméat et la rétention restent constants pendant toutes les filtrations entre $FRV=1$ et 2. Le même constat a été fait à d'autres PTM et avec les autres solutés (non montré).

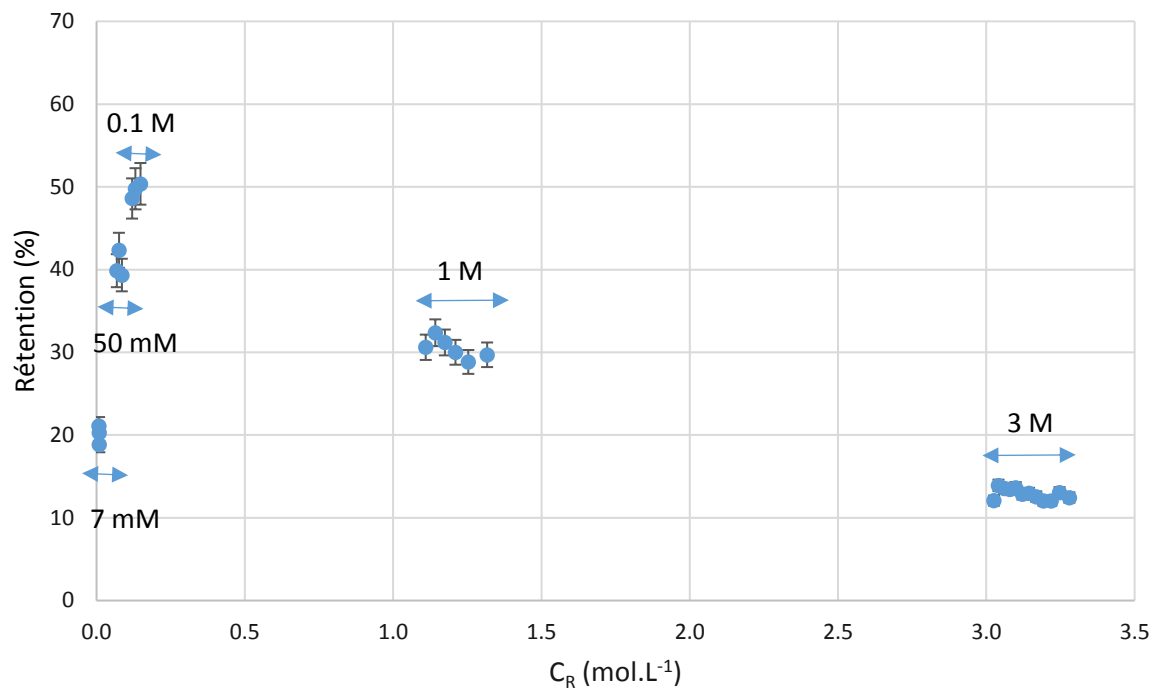


Figure 4-6 : Rétention à PTM=10 bar de l'acide 10-undecenoïque en fonction de sa concentration dans le rétentat C_R

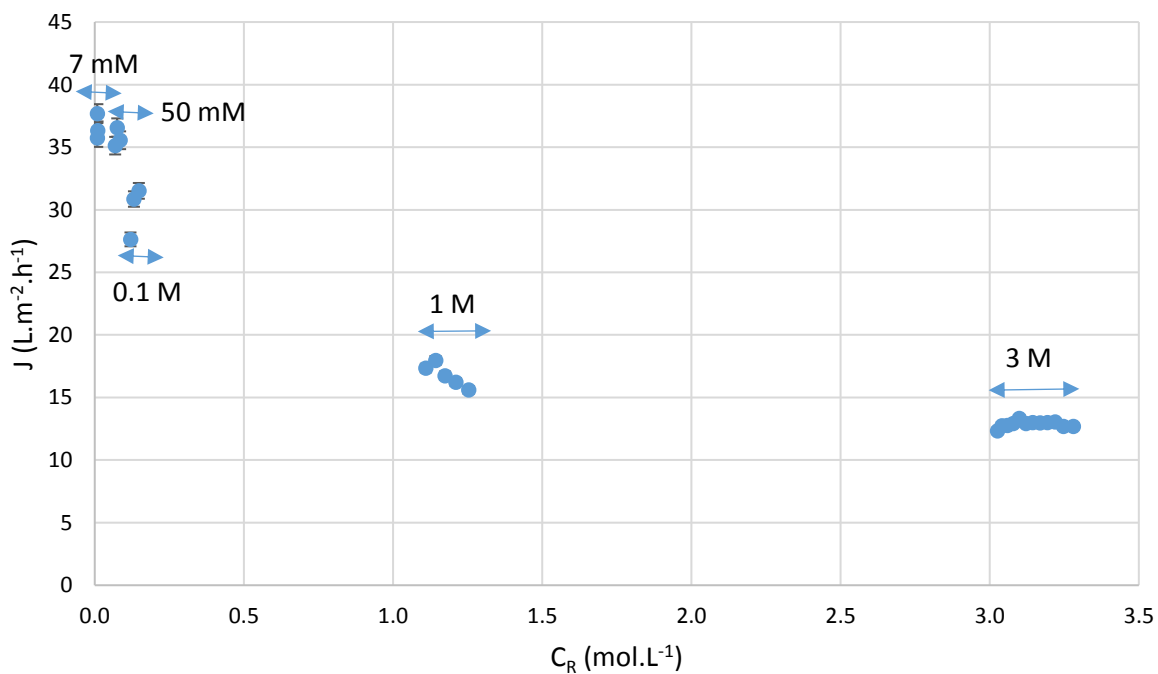


Figure 4-7 : Flux de perméat à PTM=10 bar de l'acide 10-undecenoïque en fonction de sa concentration dans le rétentat C_R

II.1.2. Analyse des flux de perméat

Lors des filtrations de l'acide 10-undecenoïque à la concentration initiale de 1 M, une baisse du flux de perméat de 40-45% par rapport à celui au toluène pur à a été observée (**Figure 4-8**). On remarque que les courbes de régression du flux du toluène pur et de la solution d'acide 10-undecenoïque ne sont pas parallèles et que celle pour l'acide 10-undecenoïque ne passe pas par l'origine du graphique (elle coupe l'axe des abscisses à 1.8 bar).

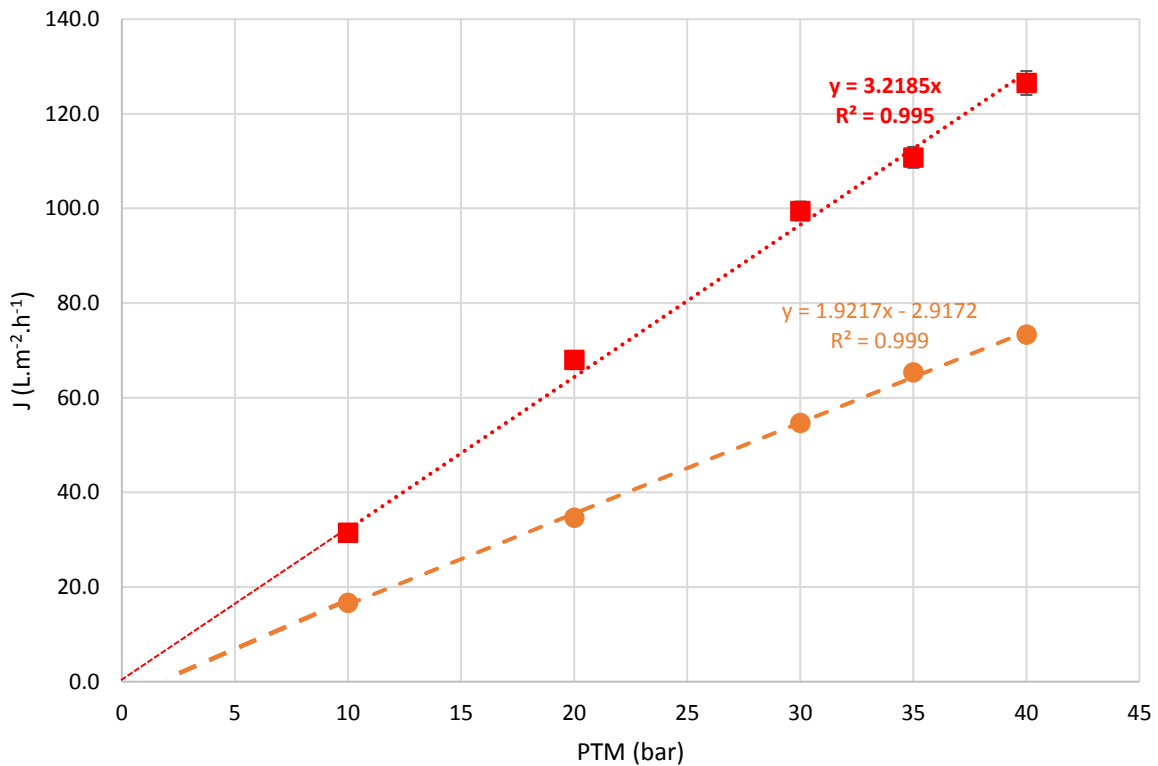


Figure 4-8 : Flux de perméat au toluène pur (■) et au cours de la filtration d'une solution d'acide 10-undecenoïque 1 M (●) en fonction de la pression transmembranaire appliquée

Après les filtrations avec le soluté et après rinçage avec le toluène pur, le flux de perméat au toluène revient toujours à sa valeur initiale quelle que soit la pression montrant qu'il n'y a pas de colmatage irréversible de la membrane.

Dans ces conditions, et en raison du décalage à l'origine, la diminution du flux peut a priori avoir plusieurs origines qui toutes impliquent une différence de pression osmotique (**Figure 4-9**).

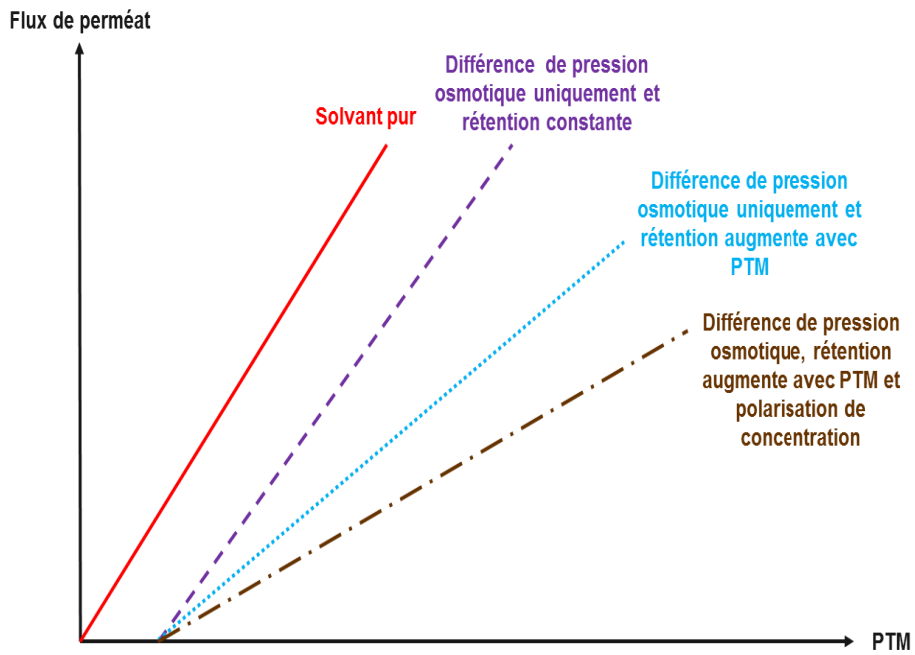


Figure 4-9 : Différentes possibilités d'explication de la diminution de flux de perméat

Dans le cas d'une rétention constante du soluté, les droites des flux au toluène pur et dans la solution d'acide 10-undecenoïque doivent être parallèles. Ce qui n'est pas en bon accord avec les variations de rétention observées expérimentalement qui augmentent de 29% à 10 bar à 59% à 40 bar (Figure 4-10).

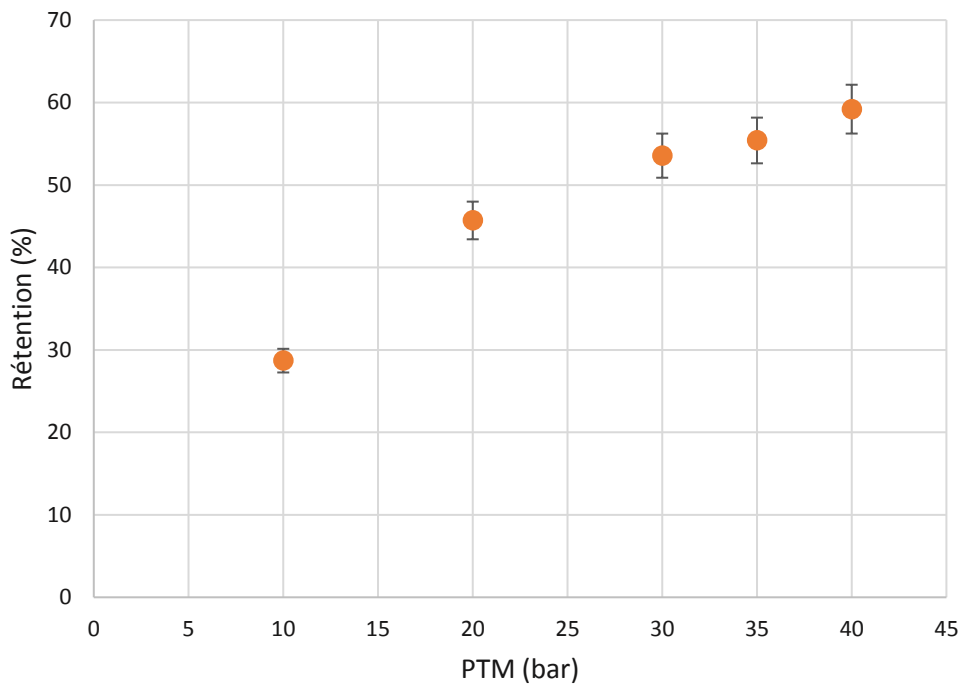


Figure 4-10 : Rétention de l'acide 10-undecenoïque à la concentration initiale de 1 M en fonction de la pression transmembranaire appliquée

Deux autres cas sont susceptibles d'expliquer le comportement du flux de perméat en présence de soluté. A chaque fois ils supposent une variation de la différence de pression osmotique avec la PTM (cohérent avec les résultats expérimentaux) mais il n'est pas possible de distinguer, à première vue, si cela se superpose ou non à un phénomène de polarisation de concentration en amont de la membrane.

En l'absence de polarisation de concentration, la différence de pression peut être calculée à partir de la loi de Van't Hoff en utilisant la concentration au cœur de la solution d'alimentation (C_{bulk}) et la concentration dans le perméat (C_p) qui sont des valeurs mesurables expérimentalement. L'utilisation de cette valeur de $\Delta\pi_{observée}$ conduit à un flux de perméat plus élevé que le flux réel (**Figure 4-11**).

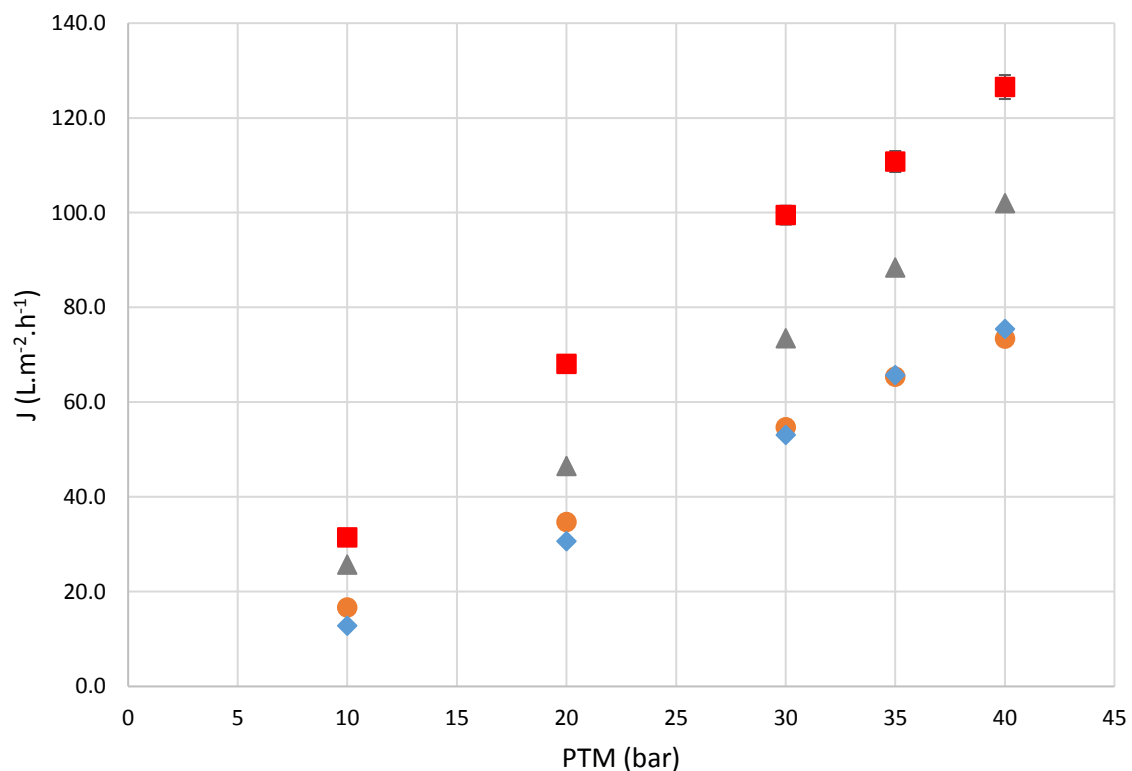


Figure 4-11 : Flux de perméat expérimentaux au toluène pur (■), dans la solution d'acide 10-undecenoïque à une concentration initiale de 1 M (●) et flux calculé avec la différence de pression osmotique observée (▲) et la différence de pression osmotique réelle (◆)

L'hypothèse de l'existence d'un phénomène de polarisation de concentration devient alors la seule réaliste. C'est un phénomène quasi-instantané [9] que l'on décrit couramment par la théorie du film [10-12] dans le cas des membranes poreuses d'ultrafiltration, microfiltration et nanofiltration. Dans ce cas l'équation 1-18 rappelée ci-dessous s'applique.

$$\ln\left(\frac{1 - Rét_{obs}}{Rét_{obs}}\right) = \ln\left(\frac{1 - Rét_{réelle}}{Rét_{réelle}}\right) + \frac{J}{k} \quad (1-18)$$

L'extrapolation de la droite ci-dessus à flux J nul permet d'accéder à la rétention réelle (qui doit être constante) et par suite à la concentration à la membrane C_m . Par ailleurs la pente ($1/k$) de cette droite doit être positive puisque k est le coefficient de transfert de matière dans la couche de polarisation de concentration qui traduit la rétro-diffusion du soluté de la surface de la membrane (plus concentrée) vers le bulk (moins concentré).

En traçant $\ln\left(\frac{1-Rét_{obs}}{Rét_{obs}}\right)$ en fonction du flux J, la pente de la droite obtenue est négative dans le cas de l'OSN de l'acide 10-undecenoïque. Ce résultat qui souligne que le modèle du film seul ne convient pas pour décrire le comportement du flux est logique car il suppose intrinsèquement que les molécules arrivées à la membrane (C_m) pourront ensuite être facilement transférées à travers la membrane (moyennant une rétention d'origine stérique uniquement). Or comme nous l'avons expliqué dans le chapitre bibliographique, un modèle de transfert à travers la membrane dense faisant intervenir la diffusion est plus conforme à la réalité physique du système étudié.

L'approche développée par Murthy et Gupta [13] (Chapitre 1 – paragraphe IV-3) qui consiste à coupler le modèle de la théorie du film avec un modèle de transport des solutés par solubilisation-diffusion a donc été adoptée. L'équation 1-62 du modèle est rappelée ci-dessus.

$$\ln\left(J_{perméat} \times \frac{1 - Rét_{obs}}{Rét_{obs}}\right) = \ln(P_{s,i}) + \frac{J_{perméat}}{k} \quad (1-62)$$

Le coefficient de transfert de masse k ainsi que la perméabilité du soluté $P_{s,i}$ (paramètre du modèle de solubilisation-diffusion) sont déterminés par régression linéaire à partir des valeurs expérimentales. k traduit la diffusion du soluté dans la couche de polarisation de concentration et $P_{s,i}$ la diffusion du soluté dans la membrane.

L'approche combinée théorie du film - solubilisation-diffusion avec les résultats de filtration de l'acide 10-undecenoïque à 1 M donne une valeur du coefficient de transfert de matière $k=4.9 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ et une perméabilité de l'acide 10-undecenoïque $P_{s,i}=8.4 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (**Figure 4-12**).

k permet de recalculer la rétention réelle puis la concentration à la membrane C_m et ainsi de calculer la nouvelle différence de pression osmotique appelée « différence de pression osmotique réelle » puisqu'elle est calculée avec la concentration à la membrane.

Le flux de perméat théorique J a été recalculé avec l'équation 4-1 en utilisant la valeur de L_p de la perméance au toluène pur.

$$J = L_p \times (PTM - \Delta\pi_{réelle}) \quad (4-1)$$

Ce calcul rend bien compte du flux de perméat expérimental lors des filtrations de la solution d'acide 10-undecenoïque (**Figure 4-11**).

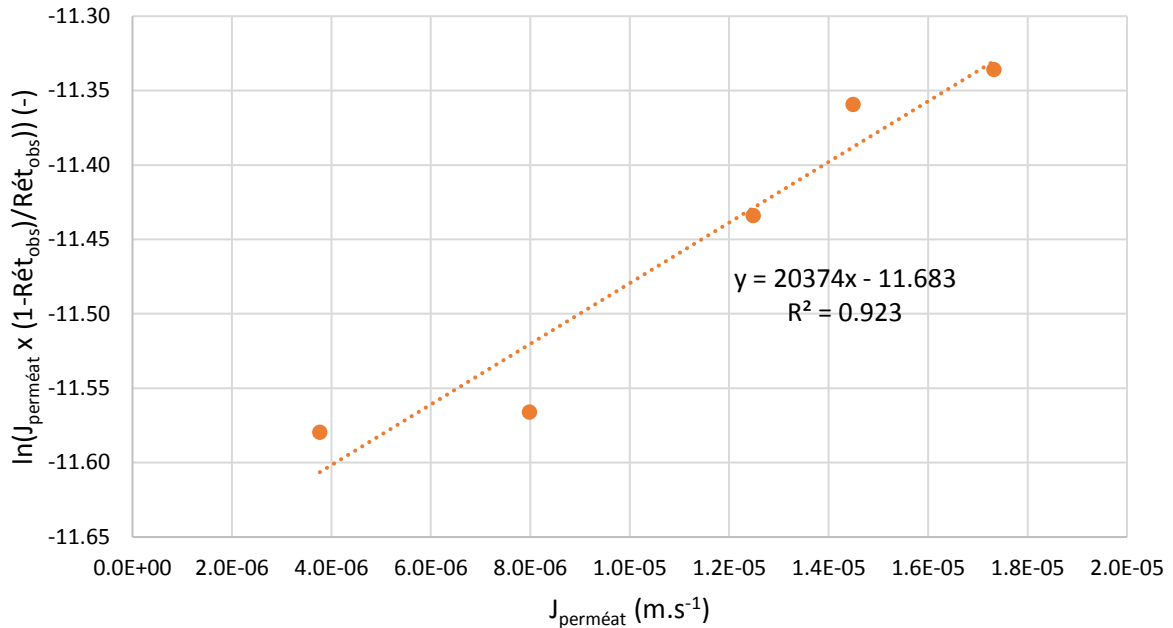


Figure 4-12 : Modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film pour l'acide 10-undecenoïque ($R_0=1 \text{ M}$) dans le toluène

La **Figure 4-13** résume les différents phénomènes qui contribuent à expliquer les diminutions de flux. On notera que la polarisation de concentration est modérée avec C_m/C_{bulk} compris entre 1 et 2. L'estimation de l'épaisseur δ suppose de connaître le coefficient de diffusion de l'acide dans la couche de polarisation de concentration ($k = D_i/\delta$) mais les remarques évoquées plus haut sur la probable auto-association de plusieurs molécules d'acide 10-undecenoïque entre elles rend son estimation délicate et nous ne sommes pas capable de réaliser de telles mesures au laboratoire pour l'instant.

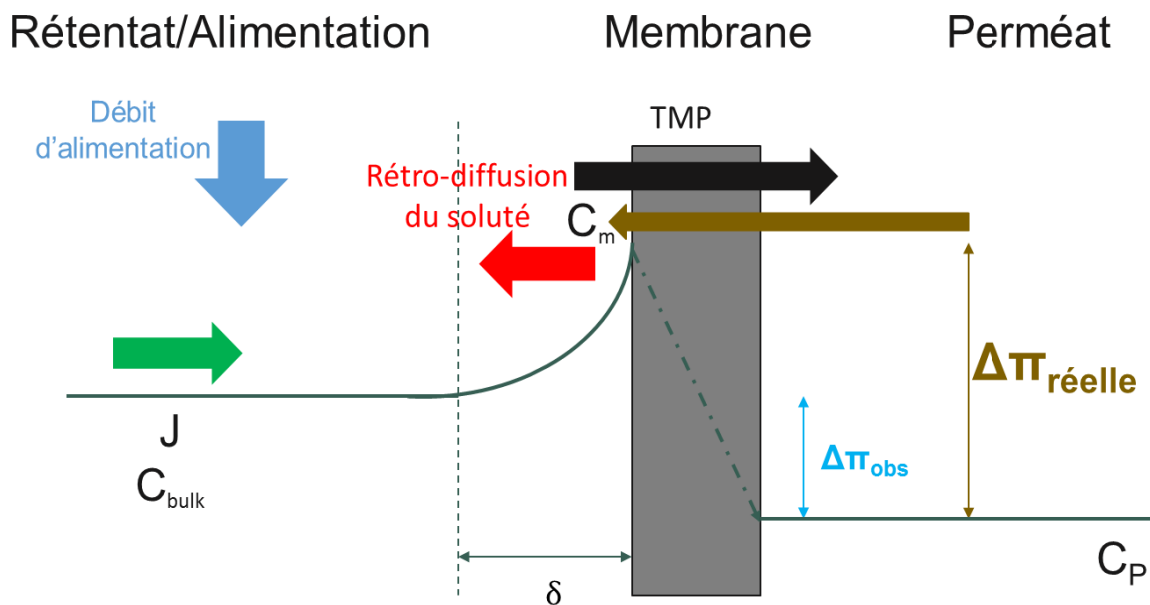


Figure 4-13 : Résumé des phénomènes à l'origine de la diminution du flux de perméat lors de l'OSN de l'acide 10-undecenoïque 1 M

II.1.3. Autre méthode pour le calcul du coefficient de transfert de masse k

Dans l'approche précédente le coefficient de transfert de masse k a été estimé à $4.9 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. Nous avons voulu confronter cette valeur à celle qui pourrait être calculée à partir d'une corrélation empirique basée sur le calcul du nombre de Sherwood [10]. Ce genre de corrélations dépend également du nombre de Reynolds. La procédure suivante a été appliquée pour le calcul de k :

- 1) Calcul du nombre de Reynolds dans le montage MET (**Tableau 2-4**) : $Re = 9308$
- 2) Calcul du nombre de Schmidt Sc (équation 4-2)

$$Sc = \frac{\eta_{\text{toluène}}}{\rho_{\text{toluène}} \times D_{\text{acide 10-undecenoïque}}} \quad (4-2)$$

Avec $\rho_{\text{toluène}}$ la masse volumique du toluène

- 3) Calcul du nombre de Sherwood Sh (équation 4-3 - corrélation obtenue dans [10])

$$Sh = 0.275 \times \left(Re^{1.75} \times Sc \times \frac{2 \times H}{L_{\text{channel}}} \right)^{0.33} \quad (4-3)$$

Avec H la hauteur de la veine liquide

L_{channel} la largeur du canal d'écoulement

- 4) Calcul du coefficient de transfert de masse k (équation 4-4)

$$k = \frac{Sh \times D_{\text{acide undecenoïque}}}{d_H} \quad (4-4)$$

Avec d_H le diamètre hydraulique

Clairement, il est nécessaire d'estimer le coefficient de diffusion de l'acide 10-undecenoïque $D_{\text{acide undecenoïque}}$ pour établir le calcul. Si on se base sur l'acide « monomère » alors le calcul est le suivant.

- Calcul du volume molaire avec la méthode de contribution de groupes de Fedors (**Tableau 4-1**)
- Détermination du rayon de l'acide 10-undecenoïque monomère $r_{\text{acide 10-undecenoïque, monomère}}$ avec le volume molaire en faisant l'hypothèse que la molécule est sphérique
- Calcul du coefficient de diffusion de l'acide 10-undecenoïque dans le toluène avec la formule de Stokes (équation 4-5) [14].

$$D_{\text{acide 10-undecenoïque, monomère}} = \frac{k_B \times T}{6 \times \pi \times \eta_{\text{toluène}} \times r_{\text{acide 10-undecenoïque, monomère}}} \quad (4-5)$$

Avec $\eta_{\text{toluène}}$ la viscosité du toluène

T la température (25°C)

L'approche combinée théorie du film – modèle de solubilisation-diffusion donne une valeur $k=4.9 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ alors que le calcul avec la corrélation utilisant le coefficient de diffusion de l'acide monomère ($D_{\text{acide 10-undecenoïque, monomère}}=9.3 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$) donne $k=8.1 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

La valeur de la corrélation est presque 2 fois plus élevée mais si au contraire on accepte que les deux valeurs de k doivent être identiques et correspondre à $k=4.9 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ en remontant le calcul par la corrélation, il devient possible d'estimer le coefficient de diffusion de l'entité acide 10-undecenoïque qui a réellement diffusé. Cette valeur est estimée à $D_{\text{acide 10-undecenoïque}} = 5.6 \times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. Elle correspond à une molécule dont le volume molaire est $895 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ (contre $199.3 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ calculé par la méthode de Fedors). Si cette valeur est acceptable alors on peut en déduire l'épaisseur de la couche de polarisation de concentration qui est $\delta=11.4 \text{ }\mu\text{m}$.

II.1.4. Analyse des rétentions avec le modèle de solubilisation-diffusion

Avec le modèle couplé théorie du film – modèle de solubilisation-diffusion présenté ci-dessus, les rétentions observées ont été recalculées et comparées aux valeurs expérimentales. La **Figure 4-14** souligne le bon accord entre ces valeurs. Il a ensuite été possible de calculer la rétention maximale théorique (équation 1-63) obtenue lorsque le flux de perméat est égal au coefficient de transfert de masse k [13], soit dans cette étude lorsque la pression est d'environ 54 bar. Cette valeur théorique est 68%. A 40 bar, la rétention expérimentale est 59% mais elle semble continuer à augmenter ce qui laisse penser que la valeur de 68% est atteignable à plus forte pression.

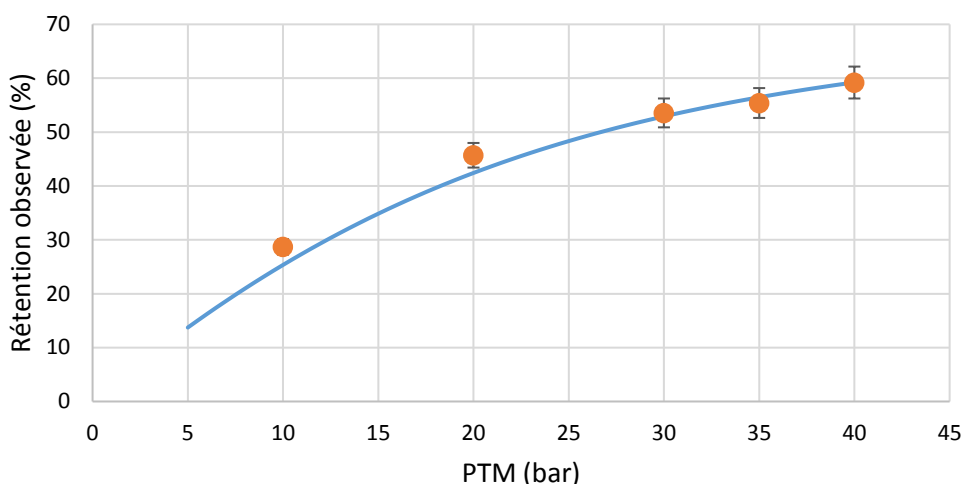


Figure 4-14 : Comparaison de la rétention observée ($R_0=1$ M) en fonction de la pression transmembranaire avec le modèle de la théorie du film couplé avec solubilisation diffusion et l'expérience (● : données expérimentales – ligne : modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film)

II.2. Analyse des mécanismes de transfert des solutés modèles à 0.1 M

L'analyse des rétentions a été réalisée pour tous les solutés à la concentration initiale 0.1 M en adoptant la démarche exposée ci-dessus.

II.2.1. Paramètres du modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film pour tous les solutés

La baisse de flux est faible quelle que soit la pression transmembranaire à 0.1 M (95% du flux est conservé en moyenne par rapport à celui au toluène pur lors de ces filtrations).

La théorie du film couplée au modèle de solubilisation-diffusion a été utilisée pour calculer la perméabilité du soluté dans la membrane $P_{s,i}$ et le coefficient de transfert de masse dans la couche de polarisation k (**Tableau 4-3**).

Tableau 4-3 : Résultats de l'approche couplant la théorie du film et le modèle de solubilisation-diffusion (concentration en soluté de 0.1 M)

Groupe	Soluté	k ($m.s^{-1}$)	$P_{s,i}$ ($m.s^{-1}$)
1	Acide 10-undecenoïque	5.3×10^{-5}	6.2×10^{-6}
3	10-undecenitrile	4.5×10^{-5}	38.1×10^{-6}
3	Dodecanenitrile	7.1×10^{-5}	35.6×10^{-6}
3	Méthyl 10-undecenoate	16.2×10^{-5}	62.0×10^{-6}
2	Diéthyl sebacate	11.5×10^{-5}	21.1×10^{-6}
2	12-oxo-dodecanenitrile	31.3×10^{-5}	22.5×10^{-6}
3	10-undecenal	14.3×10^{-5}	89.6×10^{-6}

Pour 4 solutés (méthyl 10-undecenoate, diéthyl sebacate, 12-oxo-dodecanenitrile et 10-undecenal), le coefficient de transfert de masse k est de l'ordre de $10 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$. La polarisation de concentration est faible dans ces cas et la concentration à la membrane est inférieure à 1.2 fois la concentration dans le bulk quelle que soit la pression.

Par contre pour les 3 autres solutés (undecenitrile, acide 10-undecenoïque, dodecanenitrile), la polarisation de concentration est plus importante. La concentration à la membrane peut être jusqu'à 2 fois celle du bulk et le coefficient de transfert de masse k est de l'ordre 10^{-5} m.s^{-1} .

Tous les solutés ont des perméabilités dans la membrane différentes.

- On constate que les composés ayant 2 groupes fonctionnels (diéthyl sebacate et 12-oxo-dodecanenitrile) ont sensiblement la même perméabilité de l'ordre de $20 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.
- L'acide 10-undecenoïque a une perméabilité nettement plus faible que tous les autres solutés ($6.2 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$). Cette valeur est relativement proche et du même ordre de grandeur que celle obtenue avec les filtrations à 1 M. Le coefficient de transfert de masse est $4.9 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ à 1 M et $5.3 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ à 0.1 M. L'ordre de grandeur du coefficient de transfert de masse reste le même aux 2 concentrations.
- Tous les autres solutés ont des perméabilités plus élevées de 35×10^{-6} à $90 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

On retrouve ainsi sous forme chiffrée les 3 groupes de composés décrits dans la paragraphe I.3.2.

La **Figure 4-15** montre clairement l'évolution des rétentions réelles en fonction de $P_{s,i}$ selon une allure générale unique. On observe les mêmes tendances avec les rétentions observées et les rétentions réelles.

Par la suite les résultats seront analysés uniquement en fonction de la rétention réelle car elle ne prend en compte que ce qui se passe dans la membrane (pas les phénomènes en amont de la membrane) et en fonction des perméabilités des solutés ne traduisant elles aussi que ce qui se passe dans la membrane.

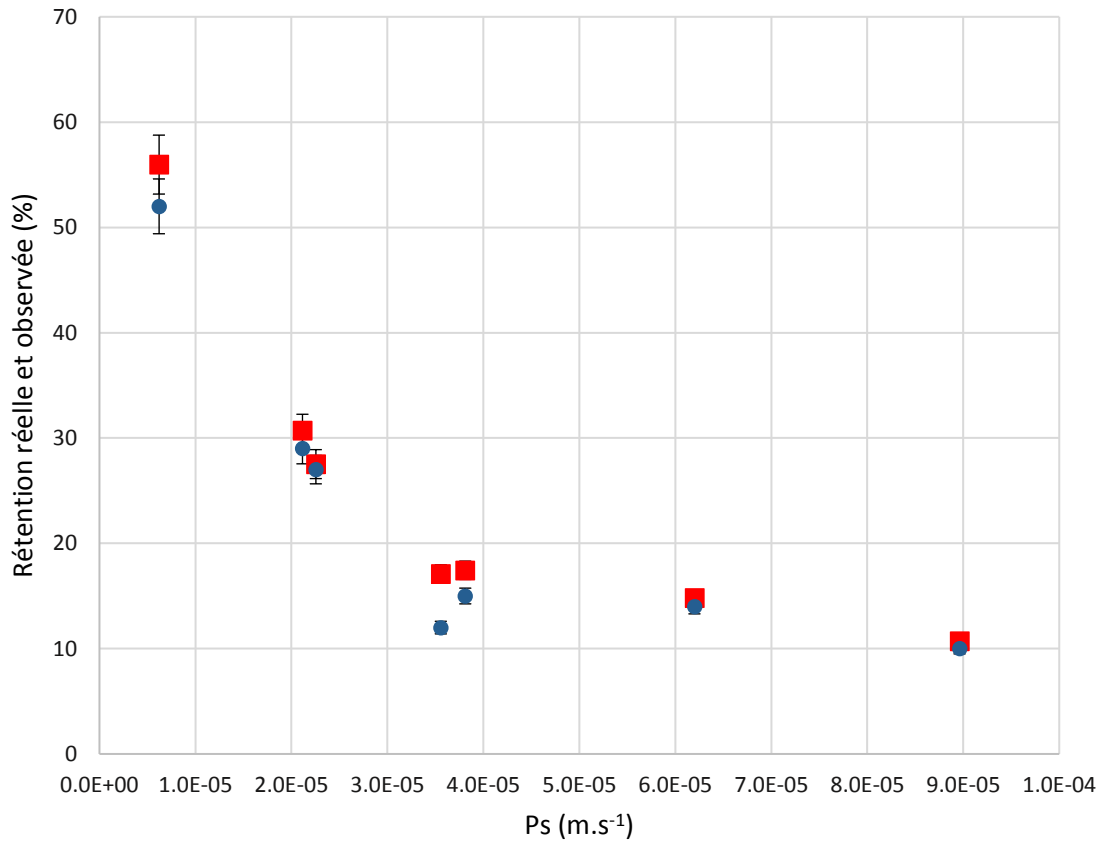


Figure 4-15 : Rétention à PTM=10 bar et à une concentration initiale de 0.1 M (FRV=2) en fonction de la perméabilité du soluté – ■ : rétention réelle - ● : rétention observée

Les **Figures 4-16** et **4-17** représentent la rétention réelle en fonction de la perméabilité du soluté à PTM=10 bar et PTM=30 bar respectivement :

- A PTM=10 bar (**Figure 4-16**) : il est de nouveau possible de regrouper les solutés en 3 groupes qui sont ceux déjà décrits dans le paragraphe I.3.2.
- A PTM=30 bar (**Figure 4-17**) : il n'existe plus qu'une seule distribution linéaire de la rétention en fonction de $P_{s,i}$ pour les solutés des groupes 2 et 3 (un ou 2 groupes fonctionnels). Seul l'acide 10-undecenoïque conserve un comportement spécifique.

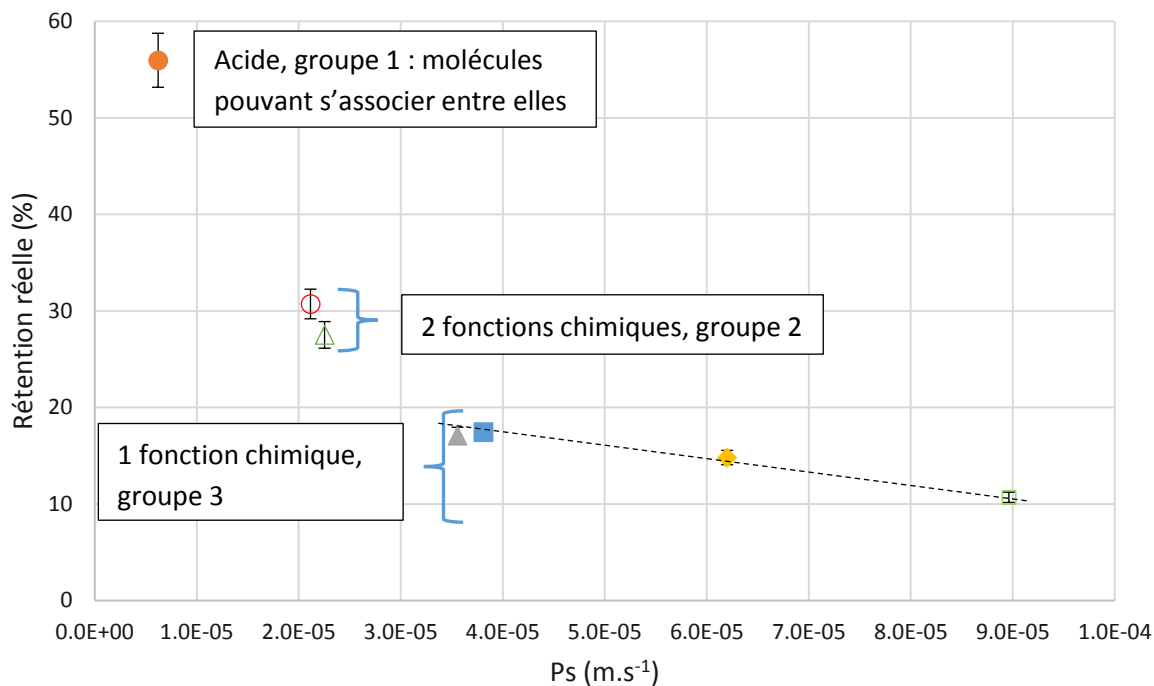


Figure 4-16 : Rétenion réelle à PTM=10 bar et à une concentration initiale de 0.1 M en fonction de la perméabilité du soluté - ■ : undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate

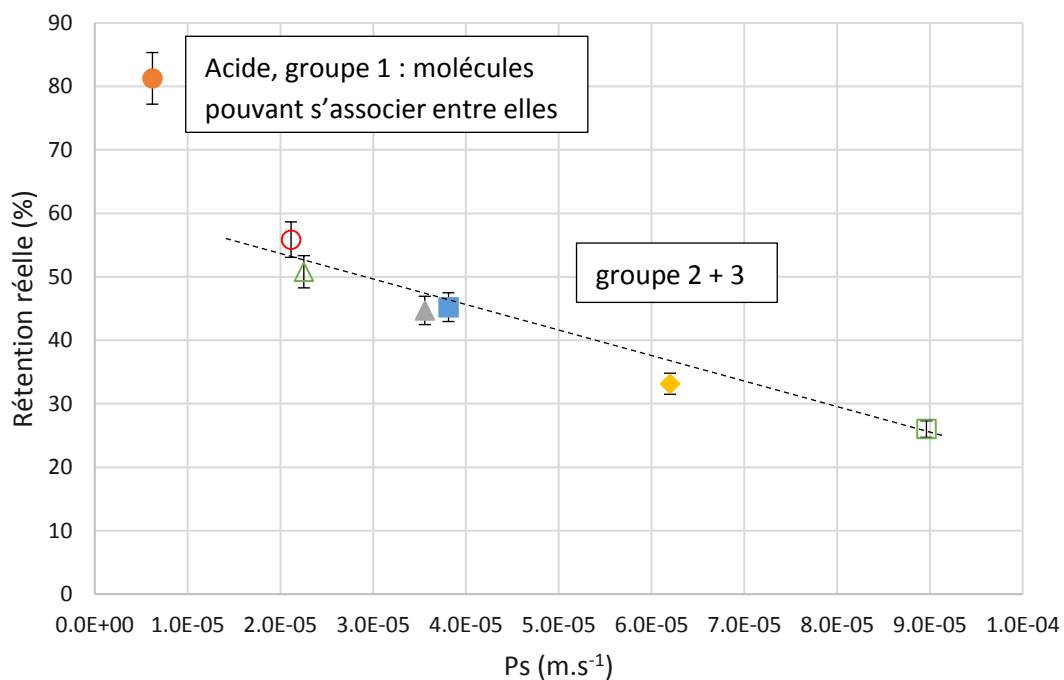


Figure 4-17 : Rétenion réelle à PTM=30 bar et à une concentration initiale de 0.1 M en fonction de la perméabilité du soluté - ■ : undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate

Quel est le sens physique de la perméabilité des solutés dans la membrane et de quoi subit-elle l'influence ? C'est ce que nous discutons dans le paragraphe suivant.

II.2.2. Discussion autour de la perméabilité des solutés dans la membrane

La perméabilité des solutés est un paramètre global qui prend en compte l'affinité du soluté pour la membrane par rapport au solvant à travers le coefficient de partage K_i qui traduit en réalité un équilibre thermodynamique de sorption et la diffusion du soluté dans la membrane gonflée de solvant.

Ces 2 paramètres ont été calculés pour chaque soluté afin de mettre en lumière s'il est possible de savoir qui de la sorption ou de la diffusion est le paramètre limitant la perméabilité. Le calcul est présenté avec l'exemple de l'acide 10-undecenoïque puis appliqué à tous les solutés.

II.2.2.1. Détails de la démarche de calcul dans le cas de l'acide 10-undecenoïque

Le coefficient de partage à la membrane $K_{\text{acide 10-undecenoïque}}$ correspond au rapport de la concentration du soluté dans la membrane par rapport à la concentration du soluté dans le solvant à l'interface membrane-solution. Il se calcule avec l'équation 4-6 [1] qui dépend des propriétés du soluté, du solvant et de la membrane.

$$\begin{aligned}
 K_{\text{acide 10-undecenoïque}} &= \frac{C_{\text{acide 10-undecenoïque}}^{\text{membrane}}}{C_{\text{acide 10-undecenoïque}}^{\text{toluène}}} \\
 &= \exp \left[-\frac{V_{\text{m acide 10-undecenoïque}}}{R \times T} \times \left(\delta_{\text{membrane dans toluène}} - \delta_{\text{toluène}} \right) \right. \\
 &\quad \left. \times \left(\delta_{\text{membrane dans toluène}} + \delta_{\text{toluène}} - 2 \times \delta_{\text{acide 10-undecenoïque}} \right) \right] \quad (4-6)
 \end{aligned}$$

Avec $C_{\text{acide 10-undecenoïque}}^{\text{membrane}}$ la concentration en acide 10-undecenoïque dans la membrane à l'interface toluène-membrane

$C_{\text{acide 10-undecenoïque}}^{\text{toluène}}$ la concentration en acide 10-undecenoïque dans le toluène à l'interface toluène-membrane (C_m)

$\delta_{\text{membrane dans toluène}}$ correspond au paramètre de solubilité de la membrane gonflée dans le toluène qui est différent de celui de la membrane sèche [1]. Pour déterminer cette valeur, il faut connaître la fraction de solvant et la fraction de membrane lorsque cette dernière est immergée dans le solvant et $\delta_{\text{membrane dans toluène}}$ se calcule avec l'équation 4-7 [1].

$$\delta_{\text{membrane dans toluène}} = (\phi_{\text{toluène}} \times \delta_{\text{toluène}}) + (\phi_{\text{membrane}} \times \delta_{\text{membrane}}) \quad (4-7)$$

Avec $\phi_{\text{toluène}}$ la fraction volumique de toluène

ϕ_{membrane} la fraction volumique de membrane

δ_{membrane} le paramètre de solubilité de la membrane vierge (PDMS ici)

Nous utilisons les données de Ben Soltane et al. [1,15] qui indiquent que dans le toluène, le PDMS gonfle à 114% soit une fraction volumique de toluène de 57% en faisant l'hypothèse que la structure du PDMS est proche de celle de la couche active de la membrane Sulzer PERVAP 4060.

Ces données ont été mesurées à une pression de 1 bar mais les auteurs ont montré qu'entre 1 et 80 bar (gamme qui englobe largement le domaine de pressions utilisées en nanofiltration), le gonflement du PDMS dans le toluène reste constant ce qui veut dire que la quantité de toluène capable d'entrer et de gonfler le PDMS reste la même [15].

La valeur de $K_{\text{acide 10-undecenoïque}}$ est alors égale à 0.70 en accord avec l'équation 4-6. Elle ne serait que de 0.32 si on prenait le paramètre de solubilité du PDMS vierge non gonflé.

$K_{\text{acide 10-undecenoïque}}$ est inférieur à 1, ce qui signifie que l'acide 10-undecenoïque a une faible affinité pour la membrane par rapport à son affinité pour le solvant. Cette conclusion est en bon accord avec les paramètres de solubilité de Hildebrand puisque le paramètre de solubilité de l'acide 10-undecenoïque est plus proche de celui du solvant que de celui de la membrane (**Figure 4-3**) donc il a une meilleure affinité pour le solvant.

Cela veut dire que la concentration en soluté dans la membrane à l'interface membrane-solvant sera plus faible que la concentration dans le solvant à cette même interface (C_m). Cette conclusion amène à affiner la **Figure 4-13** en la **Figure 4-18**.

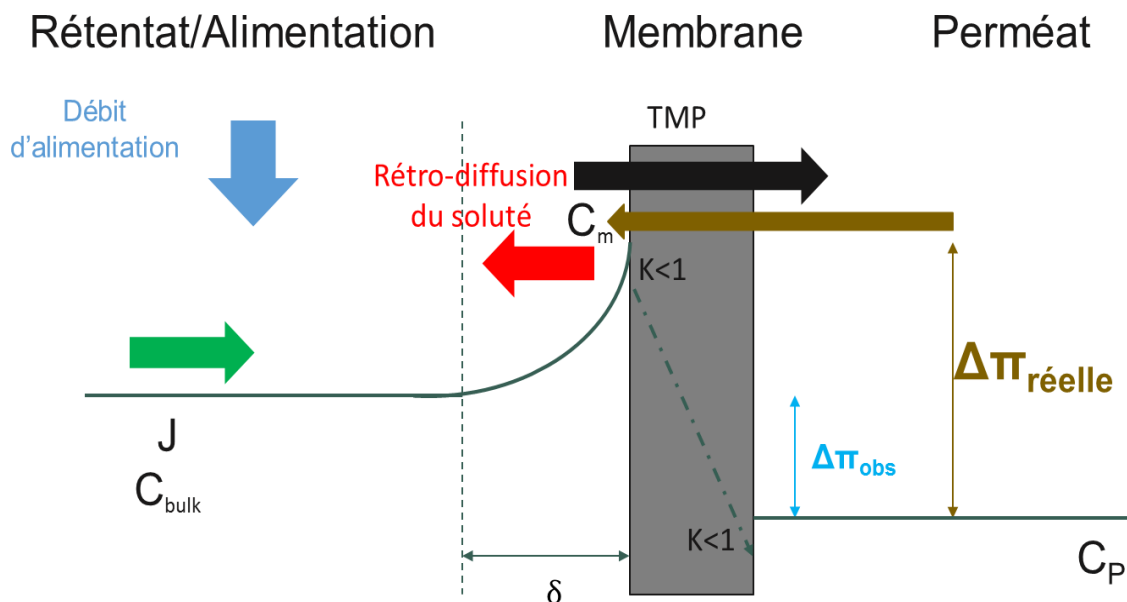


Figure 4-18 : Schéma du transport du soluté en amont de la membrane, du partage à l'entrée de la membrane et du transfert dans la membrane en intégrant le partage à la membrane via la constante thermodynamique K

A partir de $P_{s,i}$ et K_i il est possible de déterminer le coefficient de diffusion du soluté dans la membrane (D_{iM}) selon l'équation 4-8 à condition de connaître l'épaisseur de la membrane gonflée de solvant.

$$D_{iM} = \frac{P_{s,i} \times e}{K_i} \quad (4-8)$$

Des clichés au microscope électronique à balayage (MEB) ont permis de mesurer que l'épaisseur de la couche active de la membrane Sulzer PERVAP 4060 sèche est de l'ordre de 1 à 2 μm (**Figure 2-1**). Comme la membrane gonfle dans le toluène [1,15], une épaisseur de 2 μm a été choisie pour les calculs qui suivent.

II.2.2.2. Résultats pour tous les solutés

Les coefficients de diffusion dans la membrane (recalculés à partir de $P_{s,i}$, K_i et de l'épaisseur de la membrane) et les coefficients de diffusion dans le toluène (calculés avec l'équation 4-5) sont regroupés dans le **Tableau 4-4**.

Pour tous les solutés, la constante de partage K_i est inférieure à 1 donc les solutés ont plus d'affinité pour le solvant que pour la membrane.

A deux exceptions près, toutes les valeurs sont les mêmes.

Le 12-oxo-dodecanenitrile a la valeur de K_i la plus faible et le paramètre de solubilité le plus éloigné de celui de la membrane donc son affinité pour la membrane est la plus faible parmi les solutés testés.

Le coefficient de diffusion calculé dans la membrane (dont il a été montré qu'il est constant dans une matrice caoutchouteuse [16-17]) est environ 10 fois plus faible que dans le solvant. Un facteur 10 entre la diffusion dans la membrane et dans le solvant est une valeur habituellement utilisée. Cette baisse de vitesse de diffusion peut être due à 2 facteurs : la mobilité réduite des molécules à cause des chaînes de polymères et des interactions entre le polymère et le soluté [15].

Tableau 4-4 : Résultats de l'approche couplant la théorie du film et le modèle de solubilisation-diffusion et rapport des coefficients de diffusion dans le toluène (D_i) sur ceux dans la membrane (D_{iM}) (concentration en soluté de 0.1 M)

Groupe	Soluté	k ($m.s^{-1}$)	$P_{s,i}$ ($m.s^{-1}$)	K_i (-)	D_{iM} ($m^2.s^{-1}$) $e = 2\mu m$	D_i ($m^2.s^{-1}$)	D_i / D_{iM} (-)
1	Acide 10-undecenoïque	5.3×10^{-5}	6.2×10^{-6}	0.70	1.8×10^{-11}	5.6×10^{-10} *	31.1
3	10-undecenitrile	4.5×10^{-5}	38.1×10^{-6}	0.72	10.5×10^{-11}	9.32×10^{-10}	8.8
3	Dodecanenitrile	7.1×10^{-5}	35.6×10^{-6}	0.74	9.6×10^{-11}	8.97×10^{-10}	9.3
3	Méthyl 10-undecenoate	16.2×10^{-5}	62.0×10^{-6}	0.94	13.1×10^{-11}	8.97×10^{-10}	6.8
2	Diéthyl sebacate	11.5×10^{-5}	21.1×10^{-6}	0.71	6.0×10^{-11}	8.42×10^{-10}	14.2
2	12-oxo-dodecanenitrile	31.3×10^{-5}	22.5×10^{-6}	0.46	9.8×10^{-11}	9.13×10^{-10}	9.3
3	10-undecenal	14.3×10^{-5}	89.6×10^{-6}	0.78	23.0×10^{-11}	9.35×10^{-10}	4.1

* valeur calculée en prenant en compte des éventuelles auto-associations, c'est-à-dire en recalculant la diffusion avec la valeur de k du modèle de la théorie du film couplé au modèle de solubilisation-diffusion

Les rétentions réelles ont été représentées en fonction du coefficient de diffusion dans la membrane (**Figures 4-19** et **4-20**). Comme expliqué précédemment, à PTM=10 bar (**Figure 4-19**), on retrouve trois groupes distincts alors qu'à PTM=30 bar (**Figure 4-20**) ils ne sont plus que deux. Cela suggère que le poids de chacun des phénomènes impliqués dans la rétention par la membrane varie avec la pression transmembranaire.

Le coefficient de diffusion dans la membrane D_{iM} a été calculé à partir d'un modèle qui n'envisage pas explicitement l'impact des interactions physico-chimiques membrane-solvant-soluté. Nous avons essayé de corrélérer empiriquement D_{iM} aux paramètres globaux de solubilité de Hildebrand ou aux paramètres δ_p , δ_d et δ_h de Hansen. Pour l'instant aucun résultat probant n'est sorti de cette démarche et les réflexions sont à poursuivre.

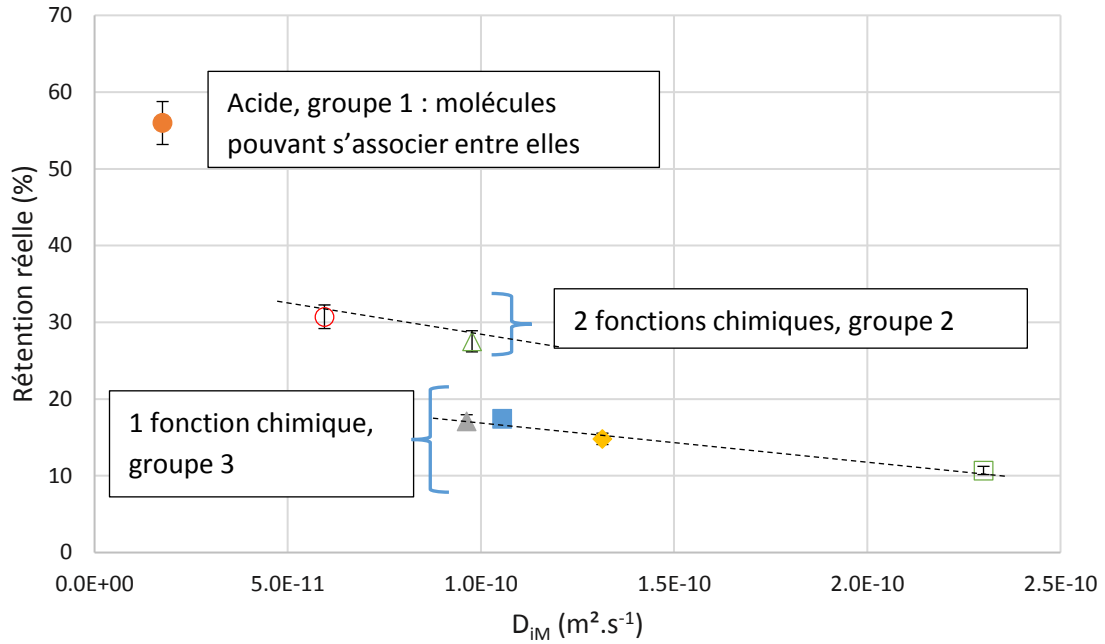


Figure 4-19 : Rétention réelle à PTM=10 bar et à une concentration initiale de 0.1 M en fonction du coefficient de diffusion dans la membrane – ■ : undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque - ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal – ○ : diéthyl sebacate

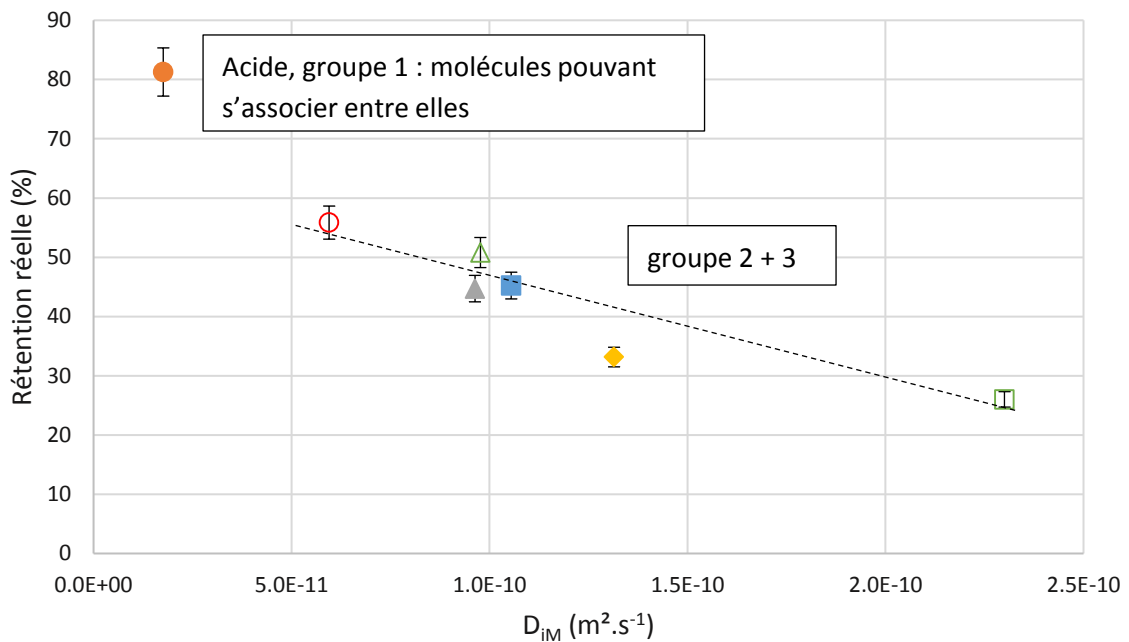


Figure 4-20 : Rétention réelle à PTM=30 bar et à une concentration initiale de 0.1 M en fonction du coefficient de diffusion dans la membrane – ■ : undecenitrile - ● : acide 10-undecenoïque – ▲ : dodecanenitrile - ▲ : 12-oxo-dodecanenitrile - ◆ : méthyl 10-undecenoate - □ : 10-undecenal - ○ : diéthyl sebacate

III- Impact des différences d'hydrodynamique dans les 2 micro-pilotes de filtrations

Il a été observé que les flux de perméat au toluène pur sont concordants avec le montage MET et la cellule SEPA (**Figure 3-5**). Pour comparer les rétentions observées avec les 2 montages, certaines filtrations réalisées avec le montage MET ont été répétées avec la cellule SEPA (**Figures 4-21 et 4-22**).

A des concentrations initiales de 0.1 M (**Figure 4-21**), de faibles différences de rétention sont observées à des PTM inférieures à 20 bar (moins de 5 points de différence de rétention). Par contre, à des PTM supérieures à 20 bar, la différence de rétention entre les 2 montages augmente (jusqu'à 21 points de différence). Le même constat a été fait à des concentrations initiales de 1 M (**Figure 4-22**), c'est-à-dire que plus la pression est élevée et plus la différence de rétention entre les 2 montages est importante.

Ces différences doivent être dues à l'hydrodynamique différente des 2 montages. En effet, le nombre de Reynolds du montage MET suggère un régime hydrodynamique turbulent alors que la cellule SEPA fonctionne en régime laminaire (même si l'effet de l'espaceur rétentat n'a pas été pris en compte dans le calcul du nombre de Reynolds – cf Chapitre 2). Cette différence d'hydrodynamique va avoir un effet sur la polarisation de concentration. La théorie du film couplée au modèle de solubilisation-diffusion a donc été appliquée aux résultats obtenus avec la cellule SEPA pour 3 solutés à 0.1 M (**Tableau 4-5**). Si les coefficients de diffusion dans la membrane sont relativement proches avec les 2 montages (écart inférieur à 25%) ce qui est normal car la diffusion dans la membrane n'est pas impactée par l'hydrodynamique, les coefficients de transfert de masse sont plus éloignés (écart entre 62% et 82%) ce qui suggère encore un effet de l'hydrodynamique sur les performances de séparation.

Les coefficients de transfert de masse sont toujours plus élevés dans le montage MET témoignant de la plus grande turbulence et d'une couche de polarisation plus petite. En effet, pour un même soluté dans un même solvant, l'augmentation du coefficient k traduit une diminution de l'épaisseur de la couche de polarisation.

Les rétentions réelles ont enfin été recalculées pour chacun des 2 montages (**Tableau 4-6**). Comme il y a plus de polarisation de concentration avec le montage SEPA qu'avec le montage MET, les rétentions réelles des 2 montages sont plus proches que les rétentions observées. Il y a au maximum 8 points de différence entre les rétentions réelles obtenues sur les 2 montages. Ce résultat tend à suggérer que l'effet de la membrane sur la rétention est le même avec les 2 montages et que les différences de rétentions observées sont majoritairement dues à l'hydrodynamique.

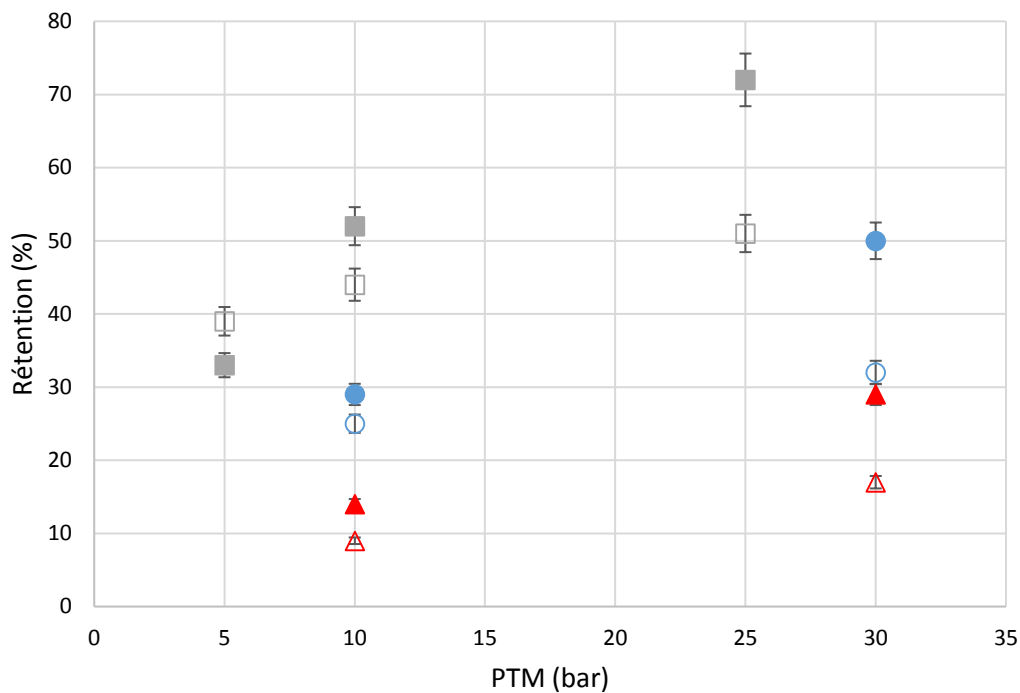


Figure 4-21 : Comparaison de la rétention réelle de plusieurs solutés entre les montages MET et SEPA, OSN FRV=2 et à une concentration initiale 0.1 M – ■ : acide 10-undecenoïque montage MET ; ● : diéthyl sebacate montage MET ; ▲ : méthyl 10-undecenoate montage MET ; □ : acide 10-undecenoïque montage SEPA ; ○ : diéthyl sebacate montage SEPA ; △ : méthyl 10-undecenoate montage SEPA

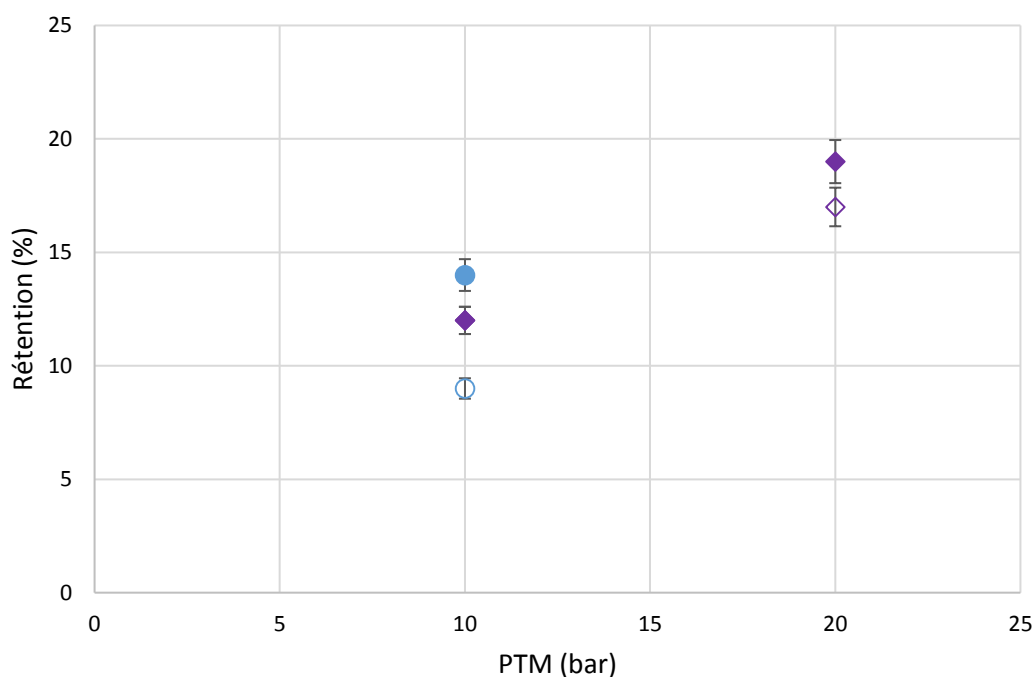


Figure 4-22 : Comparaison de la rétention réelle de plusieurs solutés entre les montages MET et SEPA, OSN FRV=2 et à une concentration initiale 1 M – ● : diéthyl sebacate montage MET ; ◆ : dodecanenitrile montage MET – ○ : diéthyl sebacate montage SEPA ; ◇ : dodecanenitrile montage SEPA

Tableau 4-5 : Comparaison des valeurs de k et $P_{s,i}$ obtenues en couplant la théorie du film et le modèle de solubilisation-diffusion entre les montages MET et SEPA

Soluté	R_0 (mol.L ⁻¹)	k MET (m.s ⁻¹)	k SEPA (m.s ⁻¹)	Ecart relatif (%)	$P_{s,i}$ MET (m.s ⁻¹)	$P_{s,i}$ SEPA (m.s ⁻¹)	Ecart relatif (%)
acide undecenoïque	0.1	5.3x10 ⁻⁵	2.0x10 ⁻⁵	62.6	6.2x10 ⁻⁶	7.1x10 ⁻⁶	13.7
diéthyl sebacate	0.1	11.5x10 ⁻⁵	2.1x10 ⁻⁵	81.9	21.1x10 ⁻⁶	16.1x10 ⁻⁶	23.7
méthyl 10- undecenaote	0.1	16.2x10 ⁻⁵	4.8x10 ⁻⁵	70.7	62.0x10 ⁻⁶	71.7x10 ⁻⁶	15.6

Tableau 4-6 : Comparaison des rétentions entre les montages MET et SEPA (rétentions réelles et observées)

Soluté	PTM (bar)	Rétention observée MET (%)	Rétention observée SEPA (%)	Ecart absolu de rétention observée (MET- SEPA)	Rétention réelle MET (%)	Rétention réelle SEPA (%)	Ecart absolu de rétention réelle (MET- SEPA)
Acide 10- undecenoïque	10	52	44	8	56	56	0
	25	72	51	21	79	76	3
Diéthyl sebacate	10	29	25	4	31	34	-3
	30	50	32	18	56	63	-7
Méthyl 10- undecenaote	10	14	9	5	15	11	4
	30	29	17	12	33	26	8

IV- Conclusion

Pour décrire les flux de perméat et les rétentions observées, il est nécessaire de prendre en compte les phénomènes de transfert dans la membrane et aussi en amont de la membrane et en particulier la polarisation de concentration qui a un impact fort sur la différence de pression osmotique réelle et donc sur le flux de perméat même si la polarisation de concentration elle-même n'ajoute pas de résistance supplémentaire au flux de perméat.

Comme la polarisation de concentration a un impact significatif sur les mécanismes de transfert, l'étude de l'hydrodynamique des pilotes de filtration est nécessaire pour la caractériser.

Le transfert dans la membrane Sulzer PERVAP 4060 avec des solutions dans le toluène semble être dû à un mécanisme de solubilisation-diffusion (malgré un fort gonflement de la membrane dans le toluène) comme suggéré avant cette étude par Ben Soltane et al. [1,15] et illustré ici avec un jeu de molécules linéaires de masse molaire proches, avec des chaînes carbonnées de

11 à 13 carbones et des fonctions chimiques différentes en bout de chaînes carbonées, mais ayant des rétentions différentes.

A la pression transmembranaire de 30 bar, les solutés avec 1 ou 2 fonctions chimiques avec hétéroatome(s) (hormis l'acide 10-undécenoïque) semblent appartenir à une même distribution puisque les rétentions réelles diminuent linéairement avec les perméabilités des solutés et les coefficients de diffusion dans la membrane

A la pression transmembranaire de 10 bar, on distingue 2 distributions différentes i) les solutés avec 1 fonction chimique avec hétéroatome(s) (hormis l'acide 10-undécenoïque) et ii) les solutés avec 2 fonctions chimiques avec hétéroatome(s).

Ces différences à 10 et 30 bar suggèrent que des phénomènes physico-chimiques plus subtiles que ceux que l'on a observés ont une importance différente selon la pression transmembranaire.

L'acide 10-undécenoïque présente un comportement atypique qui pourrait être dû à des auto-associations de plusieurs molécules par des liaisons hydrogènes.

Références

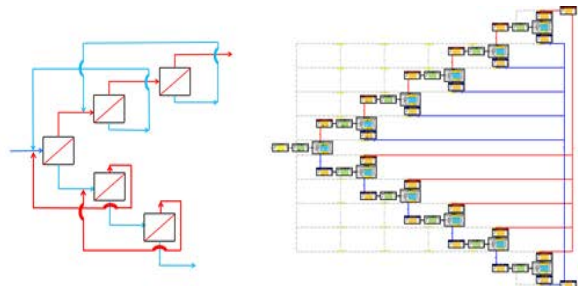
- [1] H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre, Study of the rejection of various solutes in OSN by a composite polydimethylsiloxane membrane: Investigation of the role of solute affinity, *Sep. Purif. Technol.* 161 (2016) 193–201. doi:10.1016/j.seppur.2016.01.035.
- [2] R.F. Fedors, A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. Supplement, *Polym. Eng. Sci.* 14 (1974) 472–472. doi:10.1002/pen.760140611.
- [3] D.W. Van Krevelen, K. te Nijenhuis, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, Elsevier, 2009.
- [4] D. Bhanushali, S. Kloos, D. Bhattacharyya, Solute transport in solvent-resistant nanofiltration membranes for non-aqueous systems: experimental results and the role of solute–solvent coupling, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 343–359. doi:10.1016/S0376-7388(02)00315-0.
- [5] J. Geens, K. Boussu, C. Vandecasteele, B. Van der Bruggen, Modelling of solute transport in non-aqueous nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 281 (2006) 139–148. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.028.
- [6] A. Volkov, A. Yushkin, A. Grekhov, A. Shutova, S. Bazhenov, S. Tsarkov, V. Khotimsky, T.J.H. Vlught, V. Volkov, Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications, *J. Membr. Sci.* 440 (2013) 98–107. doi:10.1016/j.memsci.2013.03.067.
- [7] S. Zeidler, U. Kätzel, P. Kreis, Systematic investigation on the influence of solutes on the separation behavior of a PDMS membrane in organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 295–303. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.056.
- [8] S. Darvishmanesh, J. Vanneste, E. Tocci, J.C. Jansen, F. Tasselli, J. Degève, E. Drioli, B. Van der Bruggen, Physicochemical Characterization of Solute Retention in Solvent Resistant Nanofiltration: the Effect of Solute Size, Polarity, Dipole Moment, and
- [9] M.Y. Jaffrin, L.H. Ding, M.J. Laurent, Kinetics of concentration-polarization formation in crossflow filtration of plasma from blood: experimental results, *J. Membr. Sci.* 72 (1992) 267–275. doi:10.1016/0376-7388(92)85054-M.
- [10] J. Wang, D.S. Dlamini, A.K. Mishra, M.T.M. Pendergast, M.C.Y. Wong, B.B. Mamba, V. Freger, A.R.D. Verliefde, E.M.V. Hoek, A critical review of transport through osmotic membranes, *J. Membr. Sci.* 454 (2014) 516–537. doi:10.1016/j.memsci.2013.12.034.
- [11] P. Silva, A.G. Livingston, Effect of solute concentration and mass transfer limitations on transport in organic solvent nanofiltration — partially rejected solute, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 889–898. doi:10.1016/j.memsci.2006.03.008.

- [12] J. Campbell, L.G. Peeva, A.G. Livingston, Controlling Crystallization via Organic Solvent Nanofiltration: The Influence of Flux on Griseofulvin Crystallization, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 2192–2200. doi:10.1021/cg401708s.
- [13] Z.V.P. Murthy, S.K. Gupta, Estimation of mass transfer coefficient using a combined nonlinear membrane transport and film theory model, *Desalination*. 109 (1997) 39–49. doi:10.1016/S0011-9164(97)00051-9.
- [14] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [15] H. Ben Soltane, D. Roizard, E. Favre, Effect of pressure on the swelling and fluxes of dense PDMS membranes in nanofiltration: An experimental study, *J. Membr. Sci.* 435 (2013) 110–119. doi:10.1016/j.memsci.2013.01.053.
- [16] S.J. Lue, W.W. Chen, S.F. Wang, Vapor Permeation of Toluene, m-Xylene, and Methanol Vapors on Poly(Dimethylsiloxane) Membranes, *Sep. Sci. Technol.* 44 (2009) 3412–3434. doi:10.1080/01496390903212615.
- [17] G. van Zee, J. De Graauw, Determination of the diffusivity in elastomer solutions by batch sorption studies from a dilute liquid phase, *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 347–353. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19971010)66:2<347::AID-APP15>3.0.CO;2-V.

Chapitre 5 : Simulations et création d'un outil d'aide à la décision pour le design des cascades de membranes

Résumé graphique

Simulation et création d'un outil d'aide à la décision pour le design de cascades de membranes



I- On a graphical tool highlighting potentials of membrane cascades applied to Organic Solvent Nanofiltration of homogeneous catalyzed reaction media	212
Abstract	212
Keywords	212
I.1. Introduction	213
I.2. Graphical tool to appropriately design OSN membrane cascades	216
I.2.1. General consideration	216
I.2.2. Selected architecture of membrane cascades for OSN	218
I.2.3. Simulation range	220
I.2.4. Criteria highlighting membrane cascade performances	221
I.2.5. Justification of selected relationships for graphical tool conception	224
I.3. Calculations	225
I.3.1. Membrane cascades	225
I.3.1.1. Assumptions and nomenclature	226
I.3.1.2. Mass balances for a single-stage process (Figure 1a)	226
I.3.1.3. Mass balances for a membrane cascade with recycling (Figure 3)	228
I.3.2. Multi-criteria optimization	230
I.4. Results and discussion	232
I.4.1. Meaning of 2D-maps constituting the graphical tool	233
I.4.2. Use of the graphical tool to design appropriate cascades according to different objectives facing OSN of catalytic media	239
I.4.2.1. Use of the tool to understand the reachable targets	239
I.4.2.2. Case study : very high catalyst C recovery (>99%) and moderate product A extraction (>70%) ..	240
I.5. Conclusion	244
Acknowledgements	245
Appendices	245
Appendix 1: integration of retentate concentration over a stage to get the abatement	245
Appendix 2: graphical tools at VRR = 8 and VRR = 10	248
References	256
II- Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: designs, simulations and systematic study of all configurations	259
Abstract	259
Keywords	259
II.1. Introduction	260
II.2. Chemical reaction of interest	261
II.3. Theoretical approach of the design and modelling of membrane cascades	262
II.3.1. Designs of membrane cascades	262
II.3.1.1. Basic configuration	262

II.3.1.2. Recycling “-1” configuration or counter-current recycle.....	263
II.3.1.3. Other recycling configurations	264
II.3.2. Modelling of membrane cascades	264
II.3.2.1. Assumptions	264
II.3.2.2. OSN parameters.....	265
II.3.2.3. Mass balances for a single-stage process.....	266
II.3.2.4. Mass balances for a membrane cascade with recycling.....	266
II.4. Experimental	267
II.4.1. OSN experimental data	267
II.4.1.1. Rejections	267
II.4.1.2. Permeate fluxes.....	268
II.4.2. Scope of the simulations and calculation details	268
II.4.2.1. Scope	268
II.4.2.2. Calculations	269
II.4.2.3. Criteria to quantify the membrane cascade performances	271
II.5. Results and discussion.....	272
II.5.1. First strategic approach of cascades: Influence of the recycling mode and the VRR.....	272
II.5.1.1. Influence of the recycling mode	272
II.5.1.2. Influence of the VRR.....	273
II.5.2. Systematic simulation of sophisticated cascades with recycling “-1”.....	274
II.5.3. Case studies depending on the objectives of the OSN treatment	276
II.5.3.1. Case study 1: 99% recovery of B and 95% extraction of A.....	276
II.5.3.2. Case study 2: 99% recovery of B and 80% extraction of A compatible with a limited global VRR	278
Conclusion	279
Acknowledgements.....	279
Appendix A.....	279
References.....	281
III- Vérification expérimentale des cascades de membranes	284
III.1. Fiabilisation / robustesse des données	284
III.2. Vérification étage par étage	285
III.3. Cascades à l’échelle du laboratoire.....	289
IV- Conclusion.....	292
Références du paragraphe III	294

Le chapitre 5 est consacré à l'étude des cascades de membranes. Des simulations de complexités variables ont été réalisées à partir des résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 3.

Ce chapitre se divise en 3 parties dont les 2 premières sont rédigées sous forme de 2 publications qui ont été soumises entre juillet et septembre 2017 à des revues internationales à comité de lecture.

La première publication présente un graphique outil d'aide à la décision composé d'abaques pour le design des cascades de membranes sans et avec recyclages entre 2 étages consécutifs. Cet outil permet de déterminer un ou plusieurs designs de cascades qui répondent à des objectifs fixés en termes de puretés et/ou de rendements de récupération en utilisant des abaques construits à partir d'une hypothèse de rétentions constantes de deux solutés à séparer dans un solvant. Il permet également de présenter les potentialités de performances à un utilisateur non averti pour aider à la définition d'objectifs réalistes.

Le second article concerne des simulations de cascades de membranes plus complexes, intégrant à la fois des variations de rétentions avec la concentration et des recyclages sur d'autres étages que ceux abordés dans l'article précédent. Toutes ces simulations, bien que fondées sur des résultats expérimentaux (Chapitres 3 et 4) n'ont pas pu être confrontées à une validation expérimentale.

Enfin dans la dernière partie, différentes méthodes sont proposées pour vérifier expérimentalement les résultats des simulations sans pour autant réaliser des cascades complètes à l'échelle laboratoire.

I- On a graphical tool highlighting potentials of membrane cascades applied to organic solvent nanofiltration of homogeneous catalysed reaction media.

Antoine Lejeune¹, Murielle Rabiller-Baudry¹, Thierry Renouard¹, Beatrice Balannec¹, Yatang Liu², Jonathann Augello², Dominique Wolbert²

1-Université de Rennes 1, Université Bretagne Loire, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Rennes, France

2- Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université Bretagne Loire, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Rennes, France

Abstract

This paper aims at proposing an easy-to-handle graphical tool to help to answer to some current questions that can puzzle membrane end-user facing the arrangement of membrane in cascade in order to better master separation of complex media: what is a realistic objective for the separation with respect to different compromises (quality and recovery yield of each fractions/components together with energy consumption and membrane area). This tool required first the systematic simulation of cascades of pre-selected configurations chosen thanks to the target application field, namely OSN of final synthesis media of homogeneously catalysed reactions. We voluntarily assumed the *a priori* limitation of the number of stages to 5, anticipating that more complex cascades will probably be too expensive (both APEX and CAPEX). The graphical tool by itself is based on sets of six 2D-maps highlighting relationships selected in an appropriate way between six criteria: extraction/recovery, retentate/permeate quality/purity, membrane filtering area and overall energy consumption. For sake of illustration, the separation of 2 components, **C** and **A** in a 1/1000 molar ratio, was considered in realistic OSN conditions encountered in toluene: **C** and **A** having a high rejection (88 %) modelling the catalytic system to recover in the retentate and a low rejection (30 %) modelling an organic product to extract in the permeate, respectively. For sake of an illustration, a case study was finally discussed and a complementary multi-criteria analysis was added aiming at facilitating the decision making.

Keywords

Membrane cascade design, simulation, graphical tool for decision making, organic solvent nanofiltration, organometallic catalysed reactions

I.1. Introduction

Organic transformations catalysed by homogeneous organometallic complexes generally lead to mixtures containing several solutes in highly different proportions. To both increase the overall productivity and ensure a greener production scheme, atom economy must be increased as suggested in the 12 principles of green chemistry [1]. Accordingly, unreacted substrate and species belonging to the catalytic system must be recycled in the next batch synthesis. Simultaneously, both target and unwanted side-products have to be extracted for further valorisation if possible. Finally, the mastering of the organic solvent cycle is also challenging because it can be toxic and consequently its processed volumes have to be decreased as far as it can be thanks to appropriate recycling.

Regarding the complexity of such media, the separation of components is generally difficult, and energy consuming. Historically, the chemical industry uses mainly distillation to achieve the fractionation of final synthesis media. Among the advantages of distillation are the fractionation in individual components of different boiling points. But besides are also weaknesses, such as the destruction of the metal catalysts during heating in the boiler, preventing from its reuse in synthesis and of course the high energy consumption.

Besides distillation, emerging membrane processes such as organic solvent nanofiltration (OSN) appear as promising to ensure greener production in fine organic chemistry [2–10]. OSN classically performed at room temperature allows to obtain two fractions, either the retentate or the permeate. The fractionation of a complex mixture in its individual compounds (always in solution in the solvent) is generally impossible, especially when components have close size and physico-chemical properties. A one step separation process leads then more generally to two enriched fractions with respect to the initial treated fluid. The enrichment level of the retentate and permeate depends on the rejection of each solutes, itself depending on several parameters among them are the membrane, the hydrodynamic conditions applied during the separation (pressure, dead-end or cross-flow filtration, cross-flow velocity, etc.) but also the overall concentration in solutes as well as the concentration of each solute having an impact on the transfer mechanisms through the membrane.

Nowadays, OSN suffers from a lack of sufficiently selective membranes that must moreover be resistant to organic solvent, sometimes particularly harsh to be filtered, as toluene for instance. To overcome this insufficient selectivity, membrane cascades can be used, the principle being that the two obtained fractions of a single OSN step can be retreated by a second membrane and so on, until the goal achievement [11–17]. For instance, the group of Livingston in UK succeeded to run continuous 3 stages membrane cascades for solvent exchange (exchange of a solute from toluene to methanol with a Starmem 122 polyimide membrane [14]) or for solute concentration (concentration of an active pharmaceutical ingredient (API) in a mixture of ethyl acetate and methanol [12]). According to the best of our knowledge, that was the first proof of

experimental feasibility of organic solvent nanofiltration cascades.

Nevertheless, several designs are conceptually possible for a membrane cascade, depending on the number of stages applied to either retreat the retentate or the permeate of the first stage filtering the feed fluid entering the cascade. Membrane cascades are quite frequent at industrial scale when dealing with filtration performed in water media. Most of them consist in the retreatment of only the successive retentate fractions to increase the concentration of the final retentate and collect all permeates that are finally mixed as in desalination plant using reverse osmosis. Sometimes the retreatment in cascade aims at increasing the recovery of a target molecule by water addition between stages (diafiltration) as in dairy industry when desalting lactose by nanofiltration of permeate issued from ultrafiltration of whey.

Consecutive retreatment of permeates can also be encountered such as done by Peeva et al. [15] for active pharmaceutical ingredients purification.

Besides the use of diafiltration to increase, by solvent addition, the extraction of a target molecule in the permeate, another strategy based on recycling of the appropriate flows between stages can be used. For instance, Caus et al. [16] simulated the NF separation of glucose and sucrose in water with cascades up to 4 stages and recycling between stages was highlighted to increase the extraction without any addition of water. So, it can be considered that recycling can act as a pseudo-diafiltration (the main difference is that the solvent injected in a stage is not pure as in a classical diafiltration). Consequently, recycling *a priori* appears as the best strategy when dealing with filtration of a more or less toxic organic solvent when compared to diafiltration. Nevertheless, recycling of some fractions can be engaged according to several scheme and not only between two consecutive stages and there is no conceptual limitation to imagine more or less complex cascades.

A systematic experimental validation of the design of membrane cascades with many schemes in recycling position is not really feasible at pilot scale as well as at lab scale. Thus determination of designs thanks to simulation appears as a more realistic approach before checking only the performances of the selected design. Of course the cascade design is closely related to the objective of the separation and must be studied case by case. For that, three aspects have to be considered:

- (i) The determination of a realistic objective
- (ii) The simulation itself: basis and robustness of the calculation
- (iii) The final analysis of the feasibility of the proposal

Dealing with the first point, as OSN remains nowadays little known in the chemical industry, a need of tools easy to handle to help the massive integration of OSN in industry is real. This is one of the objective of this paper to propose a graphical tool to help at understanding the potentialities of OSN in the particular case of catalysed reactions achieved in presence of an expensive organometallic homogeneous complex to recycle.

Dealing with the second point, parameters required for simulation cannot be *a priori* calculated because up to now none of the simulations of both fouling and transfer mechanisms are

sufficiently accurate and powerful when dealing with complex mixtures. Previous filtration experiences are then needed to correctly initiate simulations. These experiences are generally achieved with a single stage set-up. According to this approach, Peeva et al. [15], for instance, simulated a 2 stages OSN membrane cascade for the separation of roxythromycin from an impurity in methanol with a Duramem 150 membrane. Of course the robustness of the approach is clearly based on the quality and more generally on the extrapolability of the experimental results to the overall field for which the simulation is performed.

Dealing with the last point, the feasibility can be divided in two parts either the technical one or the economical one. Usually, playing on the number of stages in the cascade and the operating conditions such as the transmembrane pressure and the volume reduction ratio (VRR, ratio of the feed flowrate to the retentate flowrate) allows to propose different designs and the final one is selected with respect to a cost optimization [11, 18] the scientific criterion being not always as transparent as we can expect for a better understanding. For instance, aiming at improving both rejection and flux during the separation of triphenylphosphine in hexanal by an appropriate mastering of the addition of a solvent mixture that could be composed of toluene, 2-propanol and hexane in chosen proportions, Schmidt et al. [18] simulated membrane cascades up to 5 stages, the design of which have been selected thanks to cost optimization. Their proposed tool, called “membrane modelling maps” relates rejection and flux according to the solvent mixture. These authors graphically highlighted the influence of the solvent composition on the separation performances, finally permitting the optimization of the operating conditions but not the cascade design itself.

Attempts to rationally design membrane cascades have been done thanks to several adaptations of the method of McCabe-Thiele, usually used in distillation [12, 13, 19, 20, 21.]. It permits to identify a set of cascades which fulfilled targeted separation goals that were expressed in terms of yield of recovery or purity in given components. But if the method was highlighted to be easy in its conception, it was also shown that, contrary to distillation, it was not so easy to use because of many parameters that have to be taken into account such as the variation of rejections with respect to the operating conditions but also the effect of varying the volume reduction ratio (VRR) at each stage inducing variation in the graphical method build-up itself. Because of this complexity, it appeared us that the adaptation of the McCabe-Thiele method to membrane might probably be restricted to a first attempt of cascade design, allowing the proposal of the more complex design (“limiting design”) that has further to be simplified according to another complementary approach.

Finally, even when using large sets of experimental data to improve the robustness of simulations, there is always a lack of methodology to design cascades dedicated to separation of solutes. This is particularly true when these solutes are in highly different proportions but also when these solutes have intermediate retentions instead of more simple cases with one solute fully retained or fully transmitted. Moreover, everything’s become unclear when the end-users are not conscious of the real potentiality of membrane separations they do not sufficiently know.

This paper aims at proposing an easy-to-handle graphical tool to answer the first two points discussed above. This tool required first the systematic simulation of cascades of pre-selected

configurations chosen thanks to the target application field, namely OSN of media of catalysed reactions. For sake of illustration, it was applied to the separation of two solutes in mixture having intermediate rejections (88% and 30%) and being in a molar ratio equal to 1/1000. The rejections and proportions were chosen to model realistic OSN separation in toluene dealing with synthesis media of reactions catalysed by organometallic homogeneous (soluble) complexes, one component modelling the catalytic system to recover in the retentate and the other the target organic product to extract in the permeate.

I.2. Graphical tool to appropriately design OSN membrane cascades

This paper only aims at considering separation entirely achieved by membrane processes. Of course depending on results it can be sometimes more realistic to combine membranes with other separation processes, but this aspect is out of the scope of the present study.

The approach detailed in this paper is devoted to the separation of mixtures issued from homogeneously organometallic catalysed reactions. More or less, all of such media are characterised by a low concentration in components of the catalytic system and a high concentration of the target product of the reaction (or sum of the target product and by-products obtained from side reactions). Generally the catalyst (**C**) to product(s) (**A**) molar ratio is in the range $C/A = 1/1000$ to $1/100$. The objective considered here is to extract the product in the permeate and to concentrate the catalyst in the retentate allowing further recycling of the last one in the synthesis reactor. The more general case corresponds to **C** and **A** having intermediate rejections, moreover not compatible with a full separation reached in only one single OSN step. The graphical tool proposed here was established in the particular case chosen to be representative of this general case.

I.2.1. General considerations

How can be expressed the objectives of the separation to run? First the end-users demand is generally focused on either the purity of one (or more) fraction(s) in one (or more) given components, especially when the quality is the main requirement allowing to have the target functionality of the separated components. The second objective deals with the recovery yield for each component of interest. It will be probably quite difficult to fairly good propose a hierarchy between purity and recovery that are, at start and by default, to be equally considered for sake of further generalisation. The energy consumption because of its economic cost drives the industrial strategy and logically users want to minimise it. Finally, nowadays the environmental impact of the production would be considered, even if it can also be thought that it must be one of the most important parameter to take into account, particularly in developed countries.

This last remark highlights the necessity of establishing compromises between all requirements. But the key for the determination of their relative weight is difficult to handle in a general case.

That is why we have chosen to consider equally all process parameters in this study (purity, recovery, membrane area, energy consumption). The environmental impact cannot be easily considered in a general way because it strongly depends on the reaction itself. But the minimisation of the organic solvent consumption useful for the process appeared as part of the answer and will be taken into account thanks to the selected cascade designs (see recycling strategies below).

Following sustainable process requirements that can be scientifically supported by Life Cycle Assessments (LCA) the target functionality can sometimes be decoupled from the high purity, but nowadays the answer is often not known (lack of in-depth studies). Consequently, high purity remains a strong requirement by default. We expect that thanks to the use of graphical tools such as that proposed in this study allowing to underline the feasibility of the membrane separation and the reachable performances it can become quite normal to look for less efficient separations if the functionality of less pure obtained target compounds are guaranteed. For sake of verification, fundamental experimental studies on potentially obtained fractions could be suggested from these simulations.

Thus, taking into account these general considerations, scientific questions considered in this paper were:

- (i) What kind of cascade architecture have to be selected?

This refers to the choice of simple cascades or sophisticated cascades exhibiting recycling of certain flows in between stages and their way of arrangement.

- (ii) What kind of parameters have to be taken into account?

Among them are the membrane choice itself (mainly based on commercially available membranes), but also the operating conditions (dead-end or cross-flow filtration, transmembrane pressure, cross-flow velocity if appropriate, temperature, concentration level) all of them driving the separation performances (flux, rejection, reachable VRR). These last ones would be prior determined from first sets of experiments achieved in single step OSN.

A literature review underlines that only few commercial membranes are stable in the selected solvent and consequently it is logical to propose cascades based on a single reference membrane.

In the same way, cross-flow filtration must be preferred to minimise concentration polarisation and better control fluxes and rejections.

The choice of VRR and transmembrane pressure (TMP) values can be theoretically different for each stages, but for an easy control at industrial level and easier maintenance of the industrial equipment, it can be preferred to have the same value for each stage if possible.

Consequently the graphical tool was conceived with these *a priori* restrictions on both TMP and VRR. Using different VRR at each stage could be performed to optimize the process but it is out of the scope of this study.

I.2.2. Selected architecture of membrane cascades for OSN

All cascades start from a feed stage (further called stage “0”) corresponding to a one-stage process. Generally spiral membranes could be used but arranged in series and in parallel (**Figure 5-1**) to design a single stage of appropriate filtering area. In the following, nothing would be explained dealing with the arrangement inside a given stage except the filtering area needed to reach the selected VRR and the performances reached at this given stage, either fluxes or rejections.

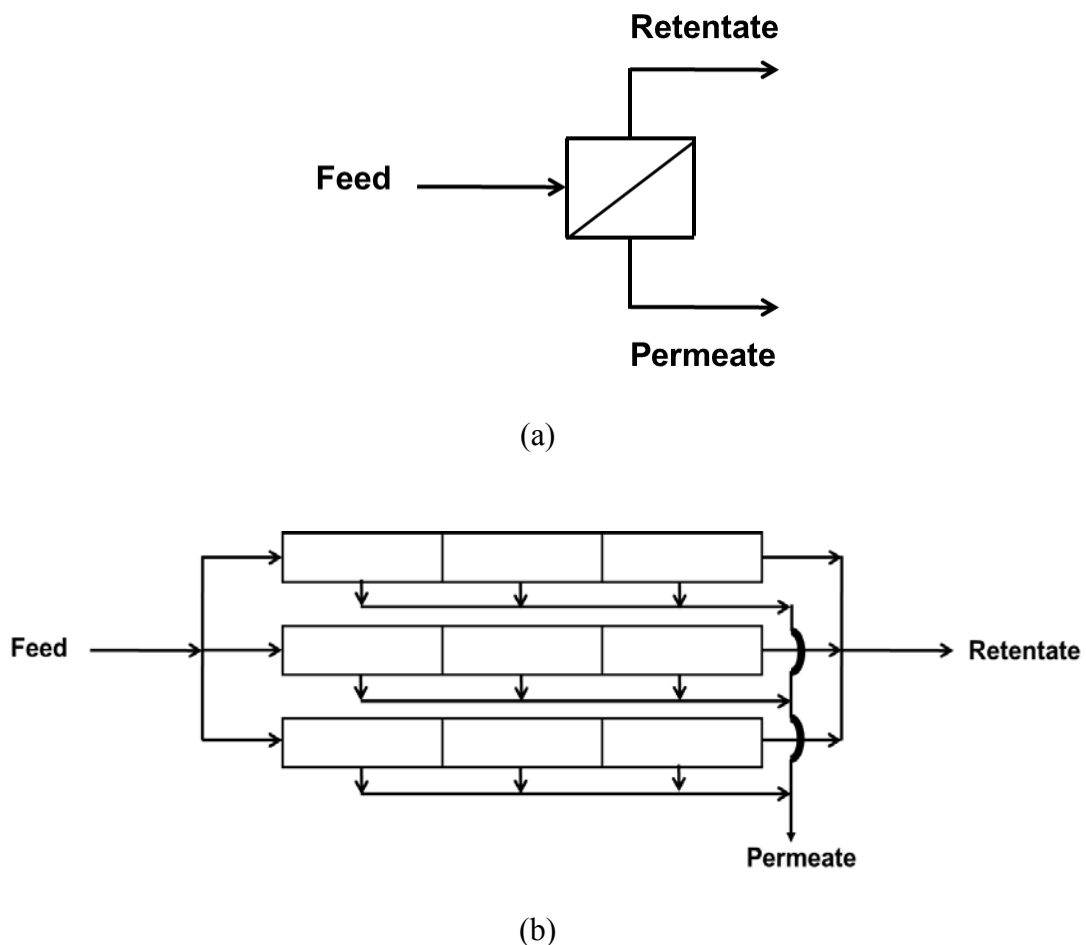


Figure 5-1: Single stage process- (a) one stage – (b) inside one stage: spiral membranes arranged in series and in parallel

Membrane cascades are multistage processes involving different stages arranged according to more or less sophisticated configurations.

In “basic” configurations, membranes stages are connected “in series” (**Figure 5-2**). Starting from the feed stage (“0”), one can add stages to retreat either the retentate or the permeate or both. Three sections have to be distinguished in the cascade:

- the feed stage (stage “0”)
- the retentate retreatment section (also called multistage [11, 22] or stripping [12, 23] section in reference to distillation). Further added stages will be labelled positively, e.g. +n, n increases when increasing the stage number starting from stage “0”.
- the permeate retreatment section (also called multipass [11, 22] or enriching [12, 23] section in reference to distillation). Further the added stage will be labelled negatively, e.g. -m, m increases when increasing the stage number starting from stage “0”.

Generally, pumps are added between each stage to ensure the appropriate cross-flow velocity and compensate the pressure drop along a given stage.

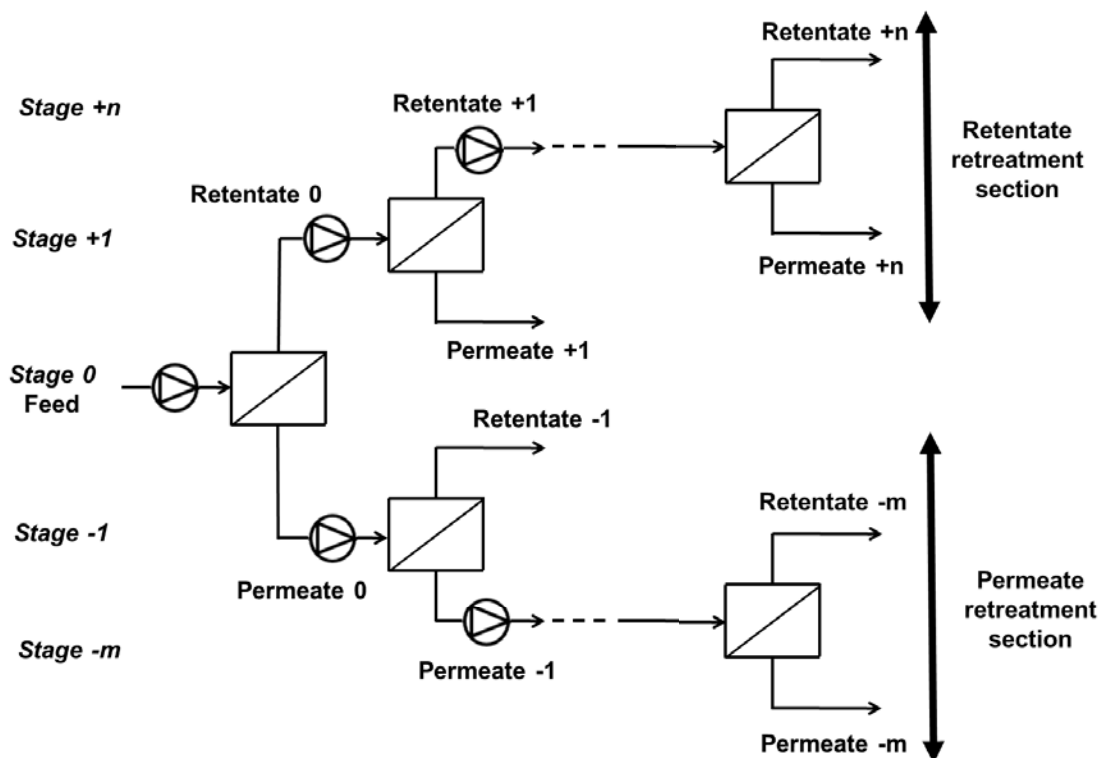


Figure 5-2: Basic membrane cascade with permeate and retentate retreatment sections. (opened triangle in circle corresponds to pumps)

In more sophisticated configuration, membranes stages remain connected “in series” but recycling are added aiming at improving the separation performances when compared to “basic” cascades. The most common type of recycling is the return of “the loss fractions” from one stage back to the feed of the previous stage (namely the permeate flows in the retentate retreatment section and the retentate flows in the permeate retreatment section) (**Figure 5-3**). This design will be further referred to as “cascade with recycling” but is also called counter-

current recycle cascade [12, 16, 23]. Pumps have to be added for all flows' recirculation. Moreover, mixers can be needed to homogenise mixed streams. This cascade configuration has only 2 outflows: one retentate collected on the final stage of the retentate retreatment section (stage "+n", where n is the maximum value for the whole cascade) and one permeate collected on the final stage of the permeate retreatment section (stage "-m", where m is the maximum value for the whole cascade).

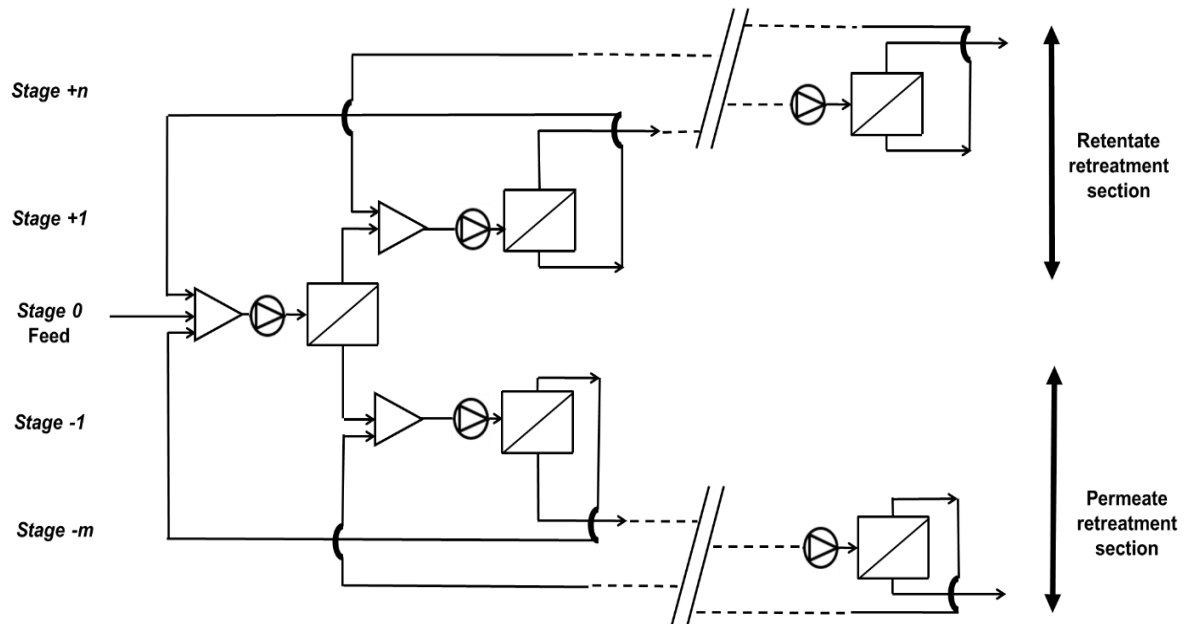


Figure 5-3: Membrane cascade with recycling from one stage to the previous one in permeate and retentate retreatment sections (opened triangles correspond to flow mixer and opened triangle in circle to pumps)

Other types of recycling could be imagined whatsoever all recycling towards the feed stage "0" [24], toward the opposite retreatment section [24] or towards several stages [18].

Actually, cascades with recycling from one stage towards the previous one (Figure 5-3) is the most energy efficient because mixing losses (and so membrane area and pumping duty) are minimised [19]. One can noticed that the comparison with usual distillation process where a plate refers to a stage is possible for membrane cascades with recycling between 2 consecutive stages [20].

1.2.3. Simulation range

According to remark already written above, the graphical tool use was restricted to cascades with maximum 5 stages (Table 5-1). Nevertheless for its build-up, up to 7 stages have been sometimes simulated for sake of clarity.

Table 5-1: simulated membrane cascades and associated nomenclature for the cascade1.

+: cascade simulated without recycling (Figure 2), **x**: cascade simulated with recycling (Figure 3).

		Retentate retreatment section				
		Stage 0	Stage +1	Stage +2	Stage +3	Stage +4
Permeate retreatment section	Stage 0	(0)	+ ₊ , x (+1 0)	+ ₊ , x (+2 0)	+ ₊ , x (+3 0)	x (+4 0)
	Stage -1	+ ₊ , x (0 -1)	x (+1 -1)	x (+2 -1)	x (+3 -1)	
	Stage -2	+ ₊ , x (0 -2)	x (+1 -2)	x (+2 -2)		
	Stage -3	+ ₊ , x (-3 0)	x (+1 -3)		x (+3 -3)	
	Stage -4	x (-4 0)				

¹The cascades will further be named by the label of their final stages (labelled positively for the retentate and negatively for the permeate). For instance, a 5 stages membrane cascade with 2 stages in each section will be named (+2 -2) ; a 4 stages membrane cascade with 2 stages in the retentate retreatment section and 1 in the permeate retreatment section will be named (+2 -1) and a 3 stages membrane cascade with only a retentate retreatment section will be called (+2 0).

I.2.4. Criteria highlighting membrane cascade performances

The objective of a separation can be multiple that is why the tool has to be based on several criteria depending on fundamental parameters as the solute rejection by the membrane. Let's consider a (-m +n) cascade configuration.

- Solute rejection

The rejection is fundamentally an experimental instantaneous value depending on operating conditions. The rejection $Ret_i(X)$ of solute X at stage i is given by **Eq. 1**:

$$Ret_i(X) = \left(1 - \frac{C_{P,i,t}(X)}{C_{R,i,t}(X)} \right) \quad (1)$$

With

$C_{P,i,t}(X)$ the permeate concentration of solute X at stage i and t time

$C_{R,i,t}(X)$ the retentate concentration of solute X at stage i and t time.

When considering an overall stage, these instantaneous data have to be integrated as suggested in **Figure 5-4** where the indexes F, R and P refer to the feed, retentate and permeate, respectively.

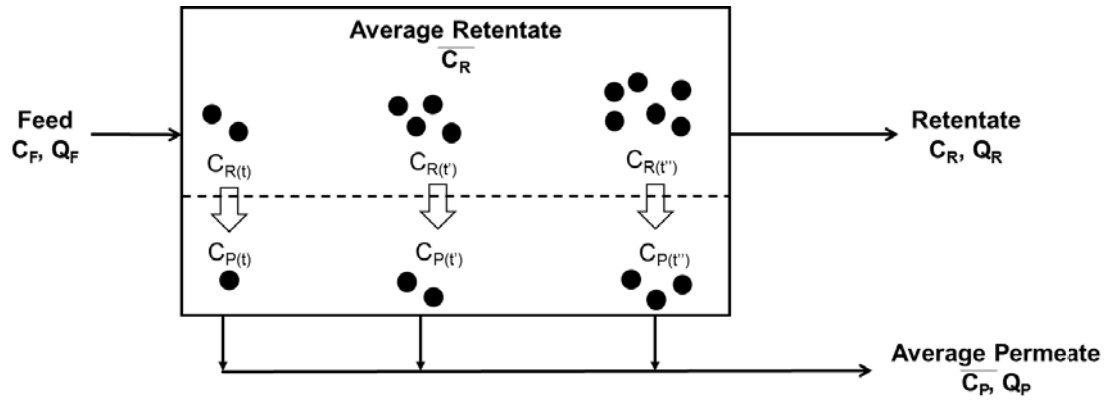


Figure 5-4: Outline of a membrane stage

- The overall extraction of the product A in the cascade permeate (stage $-m$) was defined by Eq. 2:

$$\text{Permeate extraction product A} = \frac{\overline{C_{P,-m}(A)} \times Q_{P,-m}}{C_F(A) \times Q_F} \quad (2)$$

With:

$\overline{C_{P,-m}(A)}$ and $C_F(A)$: the average concentration of product A in the final permeate (stage $-m$) and its cascade feed concentration, respectively

$Q_{P,-m}$ and Q_F : the flowrate of the final permeate (stage $-m$) and of the feed, respectively.

- The overall recovery of catalyst C in the final retentate (stage $+n$) was defined by Eq.3:

$$\text{Retentate recovery catalyst C} = \frac{C_{R,+n}(C) \times Q_{R,+n}}{C_F(C) \times Q_F} \quad (3)$$

With

$C_{R,+n}(C)$ and $C_F(C)$: the e concentration of catalyst C in the final retentate (stage $+n$) and in the cascade feed concentration, respectively

$Q_{R,+n}$: the flowrate of the final retentate (stage $+n$).

- The product A purity in the final permeate (stage $-m$) was defined by Eq. 4:

$$\text{Permeate purity of product A} = \frac{\overline{C_{P,-m}(A)} \times Q_{P,-m}}{\overline{C_{P,-m}(A)} \times Q_{P,-m} + \overline{C_{P,-m}(C)} \times Q_{P,-m}} \quad (4)$$

With

$\overline{C_{P,-m}(C)}$ the average concentration of catalyst C in the final permeate (stage $-m$).

- The catalyst C retentate enrichment was defined by Eq. 5:

It is another way to deal with purity but the enrichment is more adapted here because catalyst **C** is much less concentrated than product **A** and its purity will be always very low.

$$\text{Retentate enrichment catalyst } C = \frac{C_{R,+n}(C) \times Q_{R,+n} / (C_{R,+n}(C) \times Q_{R,+n} + C_{R,+n}(A) \times Q_{R,+n})}{C_F(C) \times Q_F / (C_F(C) \times Q_F + C_F(A) \times Q_F)} \quad (5)$$

With

$C_{R,+n}(A)$: the concentration of product **A** at the final retentate (stage +n)

- The overall membrane area is the sum of the membrane area at each stage and was calculated with **Eq. 6**:

$$A_{mb,i} = \frac{Q_{P,i}}{J_i} \quad (6)$$

With

$A_{mb,i}$: the membrane area at stage *i*

$Q_{P,i}$: the permeate flowrate at stage *i*

J_i : the permeate flux at stage *i* which was calculated according to the formula in **Table 2**.

- The energy consumption was calculated for each stream where a pump was necessary (**Figures 5-2 and 5-3**) with **Eq. 7**:

$$W_{OSN,i} = \frac{TMP \times Q_{F,i}}{\eta_{pump}} \quad (7)$$

With

η_{pump} : the pump efficiency, chosen equal to 0.7 in good agreement with literature data [25].

TMP: the transmembrane pressure (chosen constant for all stages)

Energy needed for mixing (if any) was neglected.

- The Volume Reduction Ratio (VRR_i) at a given stage was defined by

$$VRR_i = \frac{Q_{F,i}}{Q_{R,i}} \quad (8)$$

With

$Q_{F,i}$ the feed flowrate and $Q_{R,i}$ the retentate flowrate at stage *i*, respectively

The same VRR was imposed at each stage of the cascades and chosen equal to 5, 8 and 10 for the simulations. Such values were selected with respect to values commonly used at industrial scale. The limitation is generally due to the viscosity increase of the mixture to be filtered, but for our target applications liquid pure products have often viscosity close to that of the pure

organic solvent and this parameter would be thus not a limiting one. More probably the limitation would be due to the dead volume of the industrial equipment.

- The Volume Reduction Ratio (overall cascade VRR) of the cascade was defined by

$$\text{overall cascade VRR} = \frac{Q_F}{Q_{R,\text{final}}} \quad (9)$$

With

$Q_{R,\text{final}}$: the retentate flowrate at the overall cascade outlet

As the VRR at a given stage, the overall VRR of the cascade deals with the technical feasibility of the cascade at industrial level. A too high overall VRR may be unrealistic because of the dead-volume of the set-up. The maximum realistic overall VRR value was not fixed but this parameter will be discussed in the following.

1.2.5. Justification of selected relationships for graphical tool conception

The graphical tool by itself is based on a set of 2D-maps (abacuses) highlighting relationships carefully selected between selected criteria: extraction/recovery of both **C** and **A**, retentate/permeate quality/purity/enrichment in both **C** and **A**, overall membrane filtering area and energy consumption.

As already said, the tool build-up needs the simulation of several cascades in order to understand potentialities and highlight clearly tendencies. Cascades with 7 stages in each retreatment sections have sometimes been simulated and thus the most complicated cascade was (+7 -7) but detailed results are not systematically shown in this paper.

Nevertheless, we assumed the *a priori* limitation of the number of stages considered as technically and physically suitable and voluntary limited to 5, anticipating that more complex cascades will probably be too expensive to build-up and run. And consequently even if simulated to highlight the trends, in the tool use only maximum 5-stages cascades were commented (see results).

We have selected six 2D-maps described below to establish the graphical tool aiming at highlighting the compromise to find between two criteria on each map. Each map indicates the performances of all simulated cascades (with and without recycling) according to two selected criteria; a set of 6 maps have to be established for each VRR. For instance, the graphical tool established for VRR= 5 is the combination of **Figure 5-8**, **Figure 5-10**, **Figure 5-11**, **Figure 5-12**, **Figure 5-13** and **Figure 5-14**. The graphical tools established for VRR= 8 and VRR= 10 are given in **Figures A-2** and **A-3** in **Appendix 2**. (see results for details and explanation of use).

- Map 1: permeate extraction of product A versus retentate recovery of catalyst C
- Map 2: permeate extraction of product A versus membrane area

- Map 3: retentate recovery of catalyst C versus membrane area
- Map 4: permeate purity of product A versus membrane area
- Map 5: retentate enrichment of catalyst C versus membrane area
- Map 6: energy consumption versus overall membrane area

Map 1 deals with the compromise to accept between the two main goals of the separation process, namely the overall recovery of each solute in its respective enriched fraction. This abacus allows to draw the first conclusion about the most important result of the simulation: the feasibility of the components' recovery with respect to only scientific considerations.

Map 2 and Map 3 highlight immediately the second compromise to find with an important point of the economic viability of the separation by relating the extraction of the product A (the target of the synthesis) or the recovery of the catalyst C to recycle in synthesis to the membrane filtering area concerning both CAPEX and OPEX.

Map 4 and Map 5 underline the quality of the two obtained fractions. By combination with Map 2 and Map 3, the compromise between recovery and quality can be found.

Map 6 deals with the energy consumption when only considering that due to the pressure drop over a stage and consequently the cost to re-increase it.

I.3. Calculations

In this part the details required for simulations are given.

I.3.1. Membrane cascades

I.3.1.1. Assumptions and nomenclature

The assumptions to model the cascades were as follows:

- continuous process ;
- steady-state process ;
- the feed of the membrane cascade is known (volumetric flowrate and concentrations) ;
- flow entering a stage have homogeneous concentrations suggesting perfect mixing with or without mixers ;
- a constant transmembrane pressure (TMP) of 10 bar was reached in a given stage ;
- the temperature is constant over the whole process.

All simulations were performed using Microsoft Excel files.

The permeate which leaves a stage was considered an average value which gathers all the permeate at each position in the membrane modules (**Figure 5-4**).

The retentate which goes out a stage is not an average value, however the average retentate concentration was used to calculate the membrane flux and it was calculated with Eq. 1 and considering the average permeate concentration (see results, **Table 5-2**).

1.3.1.2. Mass balances for a single-stage process (Figure 1a)

For a single-stage process labelled (“0”) considering only one solute **X**, 4 unknown variables (permeate and retentate flowrates and concentrations in both retentate and permeate) have to be determined from the feed flowrate $Q_{F,0}$, the feed concentration $C_{F,0}(X)$, the rejections and VRR. The two outflows were obtained using VRR definition (**Eq. 8**) and the following **Eq. 10**.

$$Q_{F,0} = Q_{R,0} + Q_{P,0} \quad (10)$$

With

$Q_{F,0}$: the feed flowrate entering stage “0”

$Q_{R,0}$: the retentate flowrate

$Q_{P,0}$: the permeate flowrate

Two other equations were necessary to determine the concentrations. The first one was the solute mass balance (**Eq. 11**):

$$Q_{F,0} \times C_{F,0}(X) = Q_{R,0} \times C_{R,0}(X) + Q_{P,0} \times \overline{C_{P,0}}(X) \quad (11)$$

With

$C_{F,0}(X)$: the concentration of solute X in the feed entering stage “0”

$C_{R,0}(X)$: the concentration at stage retentate outlet (ie at VRR reached on this stage)

$\overline{C_{P,0}}(X)$: the average concentration of solute X in the permeate leaving the membrane module.

The last selected equation was the abatement reached at stage “i” dealing with solute **X** ($Abt_i(X)$) which takes into account the rejection variation as well as the increase of concentration due to the VRR variation along the stage. It is a global performance data per stage expressed by **Eq. 12** [26].

$$Abt_i(X) = \left(1 - \frac{\overline{C_{P,i}}(X)}{C_{F,i}(X)} \right) \quad (12)$$

The average permeate concentration at stage “i” depends on both the retention and the retentate concentration which vary with VRR over the stage. The general formula to calculate the average permeate concentration ($\overline{C_{P,i}}(X)$) is given by **Eq. 13**.

$$\overline{C_{P,i}}(X) = \frac{1}{1 - \frac{1}{VRR}} \times \int_0^{1 - \frac{1}{VRR}} (1 - Ret_i(X)) \times C_{R,i}(X) \times d \left(1 - \frac{1}{VRR} \right) \quad (13)$$

Assuming a constant rejection with VRR in stage “i” because of a limited range of solute concentration in a given stage, **Eq. 13r** turned into **Eq. 14** (see **Appendix 1** for calculation

details) [26].

$$\overline{C_{P,i}}(X) = \frac{C_{F,i}(X)}{1 - \frac{1}{VRR}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{VRR} \right)^{(1 - \text{Ret}_i(X))} \right] \quad (14)$$

Therefore, the abatement can be expressed with **Eq. 15** in the case of constant rejection.

$$\text{Abt}_i(X) = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{VRR}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{VRR} \right)^{(1 - \text{Ret}_i(X))} \right] \quad (15)$$

It must be noticed that if we privileged the abatement, it was not always the case in literature. Usually the fourth equation was that of rejection which was defined under various mathematical forms.

In **Eq. 1** C_R was either the retentate concentration [12, 13, 15] or substituted by the feed concentration [11, 16, 22, 27, 28] that can be fairly different depending on the reached concentration at the stage outlet. But, C_p was always taken as the average concentration of permeate considering that perfect mixing was reached in the permeate (full) side of the filtration module.

For sake of understanding we have checked the numerical value of the permeate extraction (**Eq. 2**) according to the rejection itself depending on the use of C_R or C_F in **Eq. 1** and to the abatement calculated according to **Eq. 15**. The case was that of a solute whose rejection was set constant at 30 % and for an overall $VRR=10$ reached in a one-step process (**Figure 5-5**). Obviously the three values were significantly different and simulation thanks to abatement (80% of extraction) appeared as an intermediate value between the two others (extraction were 86% and 63%). The origin of differences is the consequence of the instantaneous character of the rejection not correctly taken into account by **Eq. 1** using an average data either that at the membrane inlet or that at the membrane outlet. The calculation based on C_R overestimates the permeate extraction whereas the one with C_F underestimates it.

Consequently a numerical integration must be probably preferred. To confirm this assessment and in order to reproduce a step by step numerical integration, calculations were reproduced but dividing the membrane in several parts (up to 15 elements corresponding to possible integration steps). For each selected integration step, all elements had the same area (depending on the number of steps) the sum of which remaining constant to always reach the desired VRR of 10. It was also assumed that the permeate was equally extracted from each element of a given selected integration step because the overall permeate flux has been assumed constant.

When the number of membrane elements increased, calculations using rejection, regardless of the use of C_R and C_F , tended towards the abatement and appeared strictly similar for 15 steps (**Figure 5-5**).

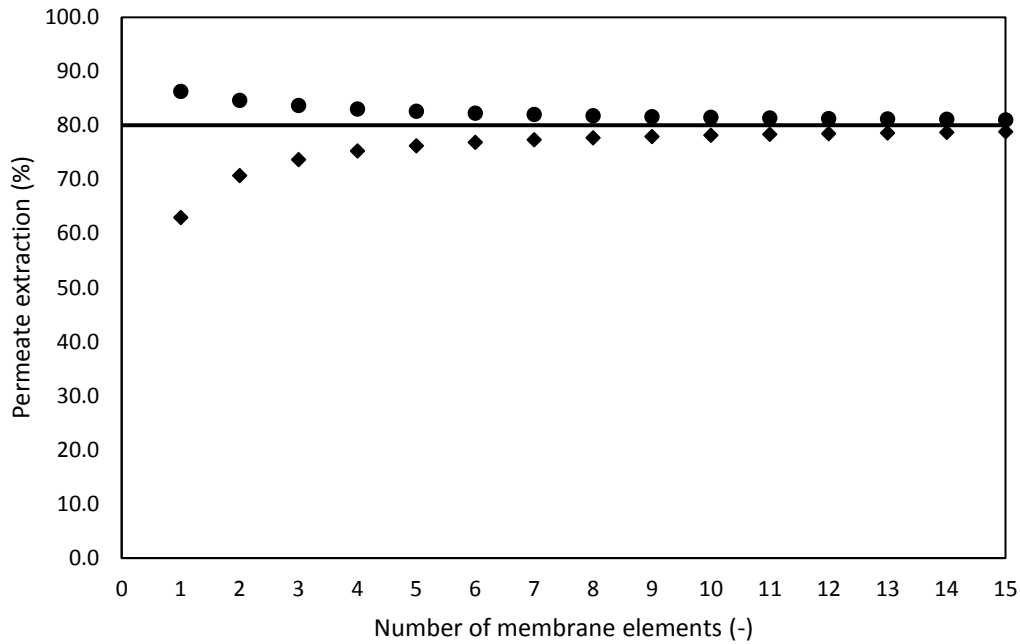


Figure 5-5: Comparison of the extraction of a solute (Eq. 2) whose rejection was 30% according to assumptions in the calculation method for a one-stage membrane process up to VRR=10. The number of membrane element aims at modelling the numerical integration step.(full line: Abatement from Eq. 15 – ◆: $Ret=1-C_p/C_F$ (adapted from Eq.1) – ●: $Ret=1-C_p/C_R$ (Eq. 1)

One can notice that Vanneste et al. [25] used an equation different from Eq. 15 for the abatement because they consider that there is an internal recycling of a part of the retentate towards the feed. However, in the present study, we considered that modules without internal recycling were used (corresponding to the case of classical spiral membrane in series or parallel, Figure 5-1b, commonly used in reverse osmosis for instance [29]) that is why Eq. 15 was preferred.

I.3.1.3. Mass balances for a membrane cascade with recycling (Figure 3)

The modelling procedure for multistage processes with recycling was inspired from that of the single step process using abatement. For sake of clarity, a three-stage membrane cascade with recycling and with one stage in each retreatment section (design (+1 -1)) is used to explain the used equations (Figure 5-6).

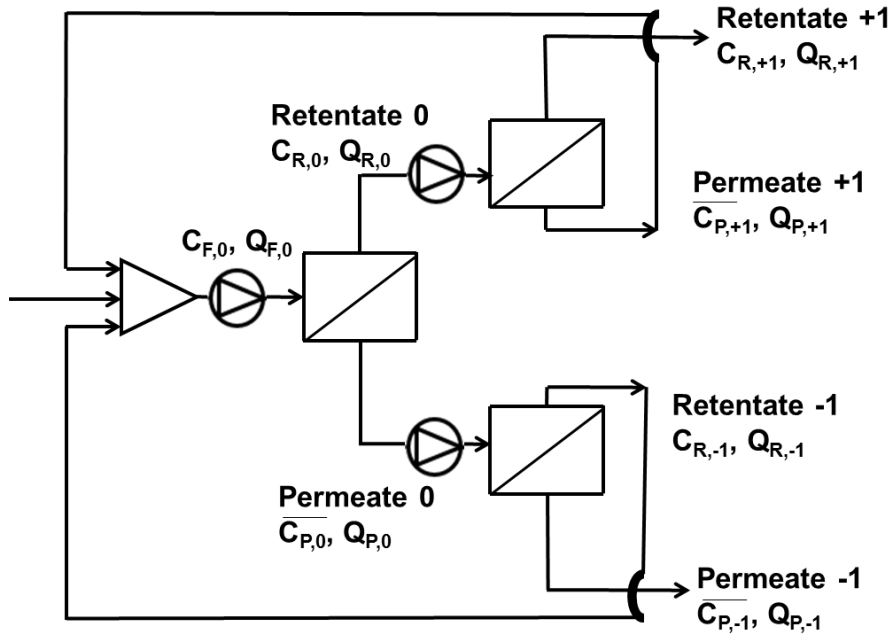


Figure 5-6: 3 stages membrane cascade with recycling (+1 -1) (1 stage retentate retreatment section and 1 stage permeate retreatment section) – (opened triangle corresponds to flow mixer and opened triangle in circle to pumps)

For such cascade, 14 unknown variables had to be determined for one solute. At each stage, the same set of 4 equations as those used for the case for one stage process (see section 3.1.2) was used which generated 12 equations (Eq. 16 to Eq. 27). The last 2 needed equations were got at the mixer level of stage “0” (Eq. 28-29) [11, 22].

○ *Feed stage (stage 0):*

$$Q_{F,0} = Q_{R,0} + Q_{P,0} \quad (16)$$

$$Q_{F,0} \times C_{F,0} = Q_{R,0} \times C_{R,0} + Q_{P,0} \times \overline{C_{P,0}} \quad (17)$$

$$VRR_0 = \frac{Q_{F,0}}{Q_{R,0}} \quad (18)$$

$$\text{Abatement}_0 = 1 - \frac{\overline{C_{P,0}}}{C_{F,0}} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{VRR_0}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{VRR_0} \right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (19)$$

○ *Retentate retreatment section - Retentate side (stage +1)*

$$Q_{F,+1} = Q_{R,+1} + Q_{P,+1} \quad (20)$$

$$Q_{F,+1} \times C_{F,+1} = Q_{R,+1} \times C_{R,+1} + Q_{P,+1} \times \overline{C_{P,+1}} \quad (21)$$

$$VRR_{+1} = \frac{Q_{F,+1}}{Q_{R,+1}} \quad (22)$$

$$\text{Abatement}_{+1} = 1 - \frac{\overline{C_{P,+1}}}{C_{F,+1}} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{VRR_{+1}}} * \left[1 - \left(\frac{1}{VRR_{+1}} \right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (23)$$

○ *Permeate retreatment section - Permeate side (stage -1)*

$$Q_{F,-1} = Q_{R,-1} + Q_{P,-1} \quad (24)$$

$$Q_{F,-1} \times C_{F,-1} = Q_{R,-1} \times C_{R,-1} + Q_{P,-1} \times \overline{C_{P,-1}} \quad (25)$$

$$VRR_{-1} = \frac{Q_{F,-1}}{Q_{R,-1}} \quad (26)$$

$$\text{Abatement}_{-1} = 1 - \frac{\overline{C_{P,-1}}}{C_{F,-1}} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{VRR_{-1}}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{VRR_{-1}} \right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (27)$$

○ *Feed stage mixing*

$$Q_{F,0} = Q_{R,-1} + Q_{P,+1} + Q_F \quad (28)$$

$$Q_{F,0} \times C_{F,0} = Q_{R,-1} \times C_{R,-1} + Q_{P,+1} \times \overline{C_{P,+1}} + Q_F \times C_F \quad (29)$$

I.3.2. Multi-criteria optimisation

In order to perform multi-criteria optimisation, all the separation criteria presented above were first described in terms of individual desirability (d_i), a dimensionless variable whose scale was the same whatsoever the criterion. d_i expressed the satisfaction about a criterion and its value was in the range 0 to 1 [30, 31]. A value of 1 means that the criterion was fully reached whereas 0 means that the criterion was not reach at all.

The individual desirability can be used to minimize, maximize or target a value of a criterion (Figure 5-7).

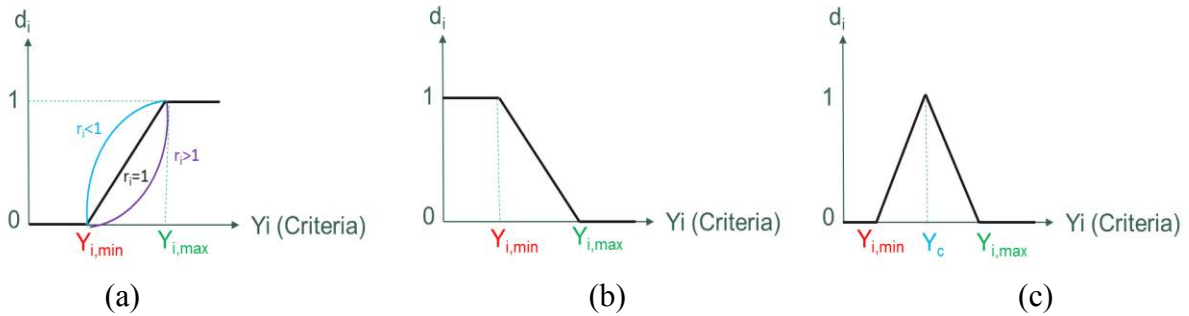


Figure 5-7: Individual desirability d_i in function of the value of a criterion Y_i – a) Maximize the criterion – b) Minimize the criterion – c) Target value of a criterion. Two particular cases can be used when a limiting value has to be reached. In this case $Y_{i,min} = Y_{i,max}$ (Figure 7 a, Figure 7 b) and the value can be either maximzse or minimize.

Eq. 30-32 give the individual desirability according to [31, 32]. Appropriate equations were chosen criteria by criteria according to the objective (minimize, maximize, target value).

- Maximize the criterion

$$\begin{aligned}
 \text{if } Y_i \leq Y_{i,\min} & : & d_i &= 0 \\
 \text{if } Y_{i,\min} \leq Y_i \leq Y_{i,\max} & : & d_i &= \left[\frac{Y_i - Y_{i,\min}}{Y_{i,\max} - Y_{i,\min}} \right]^{r_i} \\
 \text{if } Y_i \geq Y_{i,\max} & : & d_i &= 1
 \end{aligned} \tag{30}$$

With

Y_i the value of the criterion

$Y_{i,\min}$ the value below which Y_i is not satisfying ($d_i=0$)

$Y_{i,\max}$ the value above which Y_i is fully satisfying ($d_i=1$)

r_i a factor modifying the importance of the variation of a given criterion.

In this study r_i was taken equal to 1 which means that the variation of the desirability between the minimal and maximal satisfying criteria was linear.

- Minimize the criterion

$$\begin{aligned}
 \text{if } Y_i \geq Y_{i,\max} & & d_i &= 0 \\
 \text{if } Y_{i,\min} \leq Y_i \leq Y_{i,\max} & & d_i &= \left[\frac{Y_i - Y_{i,\max}}{Y_{i,\min} - Y_{i,\max}} \right]^{r_i} \\
 \text{if } Y_i \leq Y_{i,\min} & & d_i &= 1
 \end{aligned} \tag{31}$$

With:

$Y_{i,\min}$ the value below which Y_i is fully satisfying ($d_i=1$)

$Y_{i,\max}$ the value above which Y_i is not satisfying ($d_i=0$)

- Target value

$$\begin{aligned}
 \text{if } Y_i \geq Y_{i,\max} & & d_i &= 0 \\
 \text{if } Y_{i,\min} \leq Y_i \leq Y_c & & d_i &= \left[\frac{Y_i - Y_{i,\min}}{Y_c - Y_{i,\min}} \right]^{r_i} \\
 \text{if } Y_c \leq Y_i \leq Y_{i,\max} & & d_i &= \left[\frac{Y_i - Y_{i,\max}}{Y_c - Y_{i,\max}} \right]^{r_i} \\
 \text{if } Y_c = Y_i & & d_i &= 1
 \end{aligned} \tag{32}$$

With

Y_c the target value of the criterion

$Y_{i,\min}$ the value below which Y_i is not satisfying ($d_i=0$)

$Y_{i,\max}$ the value above which Y_i is not satisfying ($d_i=0$)

Then all the individual desirabilities were gathered in one global desirability (D) which was the geometric mean of all individual desirabilities (Eq. 33) [31].

The geometric mean permits to take into account that if any individual desirability was null, the global desirability was null too. It means that if only one criterion was not satisfied, the considered system was rejected even if all the other criteria were fully satisfied.

The highest value of D is obtained in the conditions where the combination of the various criteria is globally optimal.

$$D = [\prod d_i^{w_i}]^{1/\sum w_i} \quad (33)$$

With

w_i the weight of the individual desirability

The parameters w_i permits to weight the importance of each individual desirability which means to weight the importance of each performance criterion.

In the present work, the value of w_i was always taken equal to 1 so all criteria have the same importance as explained in paragraph 2.1.

1.4. Results and discussion

The selected media on which the separation must be achieved is detailed in **Table 5-2** (in good agreement with experimental data obtained for OSN of an olefin hydroformylation media detailed in [21]).

The OSN objective was to extract the product **A** in the permeate and to recover the catalyst **C** in the retentate so that they can be recycled back to the synthesis reactor. All simulated nanofiltrations were performed at TMP= 10 bar.

The overall amount of **A** to treat was set at 10,000 tons per year which corresponds to a medium scale production. The feed flow was $Q_F = 6,400 \text{ L.h}^{-1}$ for a 1 mol.L^{-1} feed solution (with about 20/80 v/v for liquid product A/solvent) and when considering continuous production achieved in 8,000 h during 333 days per year.

In the following, results have been divided in two main parts. The first one deals with the explanation of the 2D-maps used to build-up the graphical tool. Then the second part shows how to use it in two representative applications.

Table 5-2: Media on which the separation was achieved and assumption on fluxes and rejections in agreement with experimental results at TMP=10 bar of [21].

$\overline{C_R(A)}$ is the average retentate concentration of A experimentally showed to master the flux.

	A	C
Concentration (mol.L ⁻¹)	1	10 ⁻³
Rejection at TMP=10 bar (%)	30	88
Permeate flux at TMP=10 bar (L.m ⁻² .h ⁻¹)	$1.78 * \overline{C_R(A)}^2 - 9.96 * \overline{C_R(A)} + 29.34$ if $\overline{C_R(A)} < 2.5 \text{ mol. L}^{-1}$ $-\overline{C_R(A)} + 18$ if $\overline{C_R(A)} > 2.5 \text{ mol. L}^{-1}$	

I.4.1. Meaning of 2D-maps constituting the graphical tool

Whatever the two criterion putted in relation, all maps were similarly build-up. For sake of illustration, the graphical tool established for VRR = 5 at each stage of the cascade is shown **Figures 5-8, 5-10 to 5-14** (for VRR= 8 and VRR= 10 see **Appendix 2**). Each dot represents one cascade design.

Figure 5-8 shows the simulated permeate extraction of **A** and retentate recovery of **C** thanks to all tested cascade designs of **Table 1** at VRR=5.

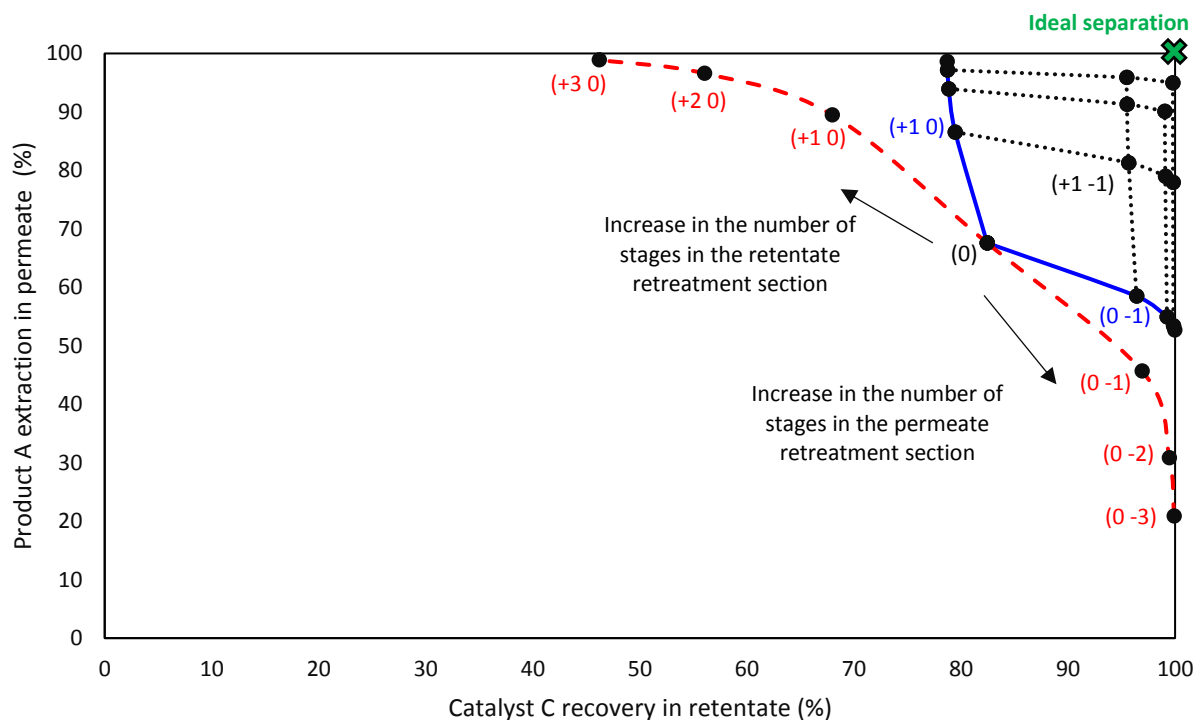


Figure 5-8: Results of the simulation of membrane cascades (Map 1 with VRR=5 at each stage): permeate extraction of product A in function of retentate recovery of catalyst C.

dashed lines (---): cascades without recycling (2 branches of the first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with retentate or permeate retreatment section only (2 branches of the second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment sections with recycling

First “basic configurations” without any recycling have been considered (**Figure 5-2**) moreover with only a permeate or retentate retreatment section but not the two simultaneously. The dashed lines on **Figure 5-8** relate cascades dealing with designs either in the permeate, (0 –m) cascades, or the retentate retreatment, (+n 0) cascades sections. Increasing the number of stages in the retentate retreatment section (positive labels) allows to increase extraction of **A** in the permeate but systematically decreases the recovery of **C** in the retentate. An opposite trend is observed for the permeate retreatment section (negative labels). These two branches create the “first limiting curve” (see below).

This figure clearly shows that dealing with only one retreatment section (either permeate or retentate) will not allow to reach the “ideal separation” (100% of product **A** extraction and 100% of catalyst **C** recovery – cross on **Figure 5-8**). More sophisticated cascades have to be considered.

Second “sophisticated configurations” with recycling have been considered (**Figure 5-3**) moreover with only a permeate or retentate retreatment section but not the two simultaneously. The full lines on **Figure 5-8** relate these cascades. These two branches create the “second limiting curve” (see below).

All of these designs are closer from the “ideal separation” than all of similar designs without any recycling meaning that adding recycling has a positive effect on the yield of recovery, as expected.

Finally “sophisticated configurations” with recycling have been considered (**Figure 5-3**) but only those with simultaneously permeate and retentate retreatment sections. These configurations correspond to all dot that are not located on the full and dashed lines (**Figure 5-8**). All of them permit to get closer from the “ideal separation”.

All the dots can be finally joined to create the 2D-map or abacus allowing to see the influence of the design of the cascade as well as to be aware of the cascade potential. In fact, the 2 curves (dashed and full lines) made of four branches starting from single stage design (0) are “limiting” curves which frame all the other dots dealing with the cascade with recycling and two sections. These last designs can be easily deduced from a second set of dotted lines. For instance, starting from design (+1 0), adding one stage in the permeate retreatment section leads to design (+1 - 1). The same design is of course reached by adding 1 stage in the retentate retreatment section at the design (0 -1). Finally all configurations with recycling are located in the zone between the limiting curves in dashed lines and the cross representing the “ideal separation”.

As explained above, the choice of the VRR at each stage is primordial on the separation performances. The influence of the VRR is shown in **Figure 5-9** on which only the limiting curves dealing with permeate or retentate retreatment sections with recycling are reported. The higher the VRR at each stage, the higher the product **A** permeate extraction but simultaneously the lower the catalyst **C** retentate recovery. Between VRR 5 and VRR 10 at each stage, a common zone leading to the “ideal separation” is accessible meaning that different choices in

VRR can *a priori* be made to reach the same separation goal.

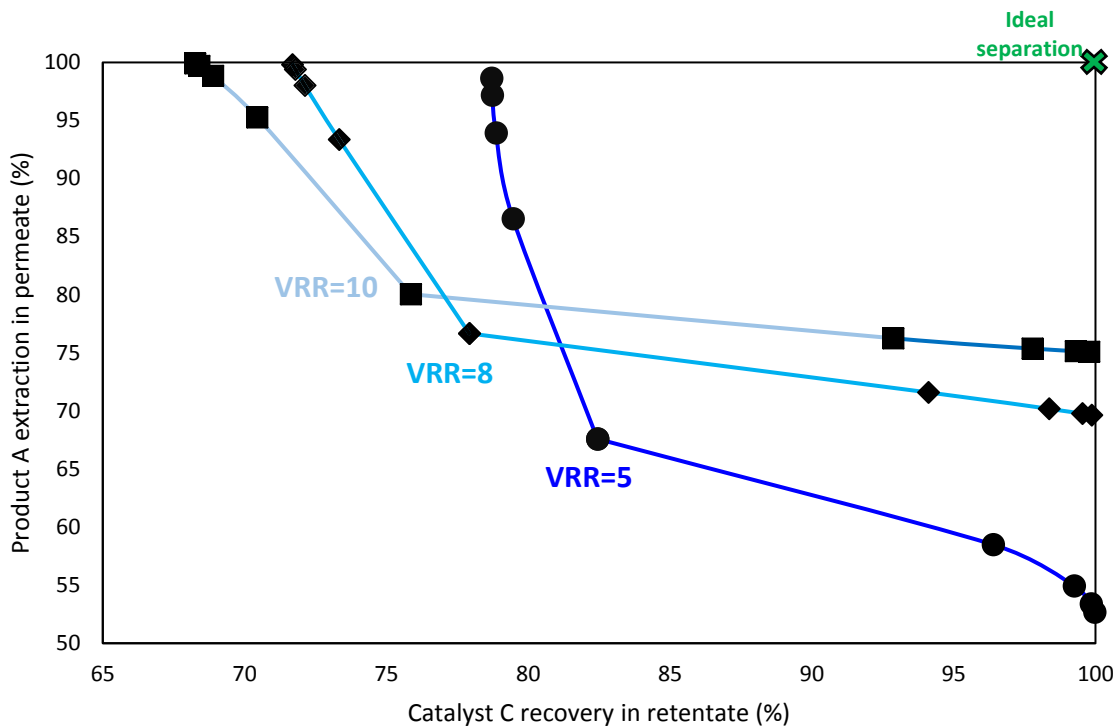


Figure 5-9: Influence of the VRR at each stage on the “second limiting curve” for membrane cascades with only permeate or retentate retreatment section with recycling (dots: VRR=5 – diamonds: VRR=8 – squares: VRR=10)

Following the same general build-up, extraction of A in permeate (**Figure 5-10**), recovery of C in retentate (**Figure 5-11**), purity of A in permeate (**Figure 5-12**) and enrichment of C in retentate (**Figure 5-13**), were plotted versus the membrane area. As in **Figure 5-8**, two limiting curves are obtained defining performance zones reachable with membrane cascades.

For all these four criteria, systematically membrane area increases with the number of stages in the cascades, the lower area being shown by a vertical line corresponding to a one-step process on all these figures. However, as a general trend, increasing the number of stages in the retentate retreatment section has a lower impact on the overall membrane area than in the permeate retreatment section.

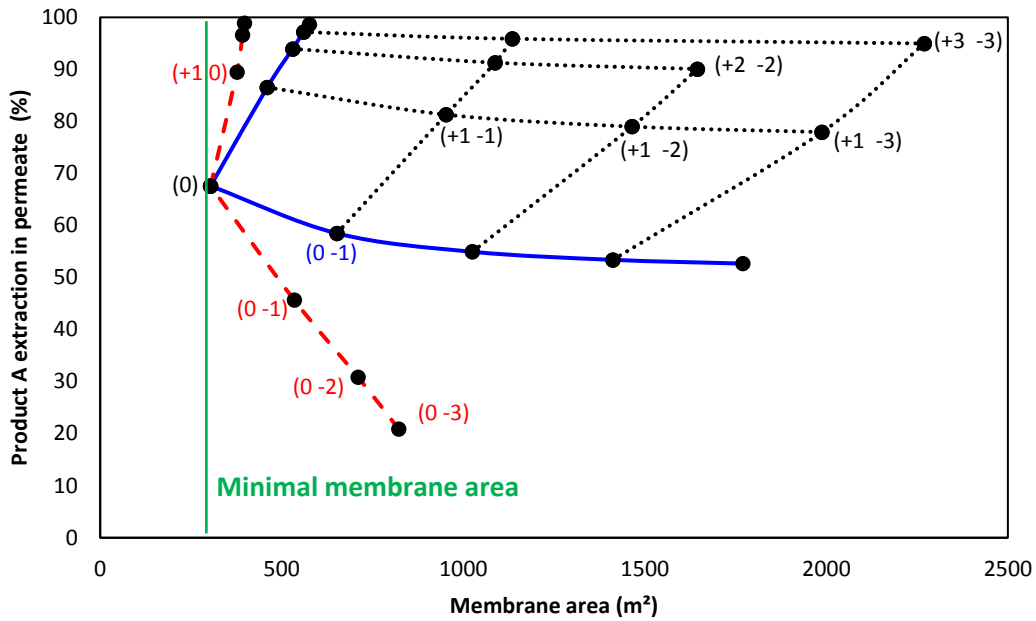


Figure 5-10: Results of the simulation of membrane cascades (Map 2 with VRR=5 at each stage): permeate extraction of product A in function of membrane area – dashed lines (---) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with only retentate or permeate retreatment sections (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment section with recycling

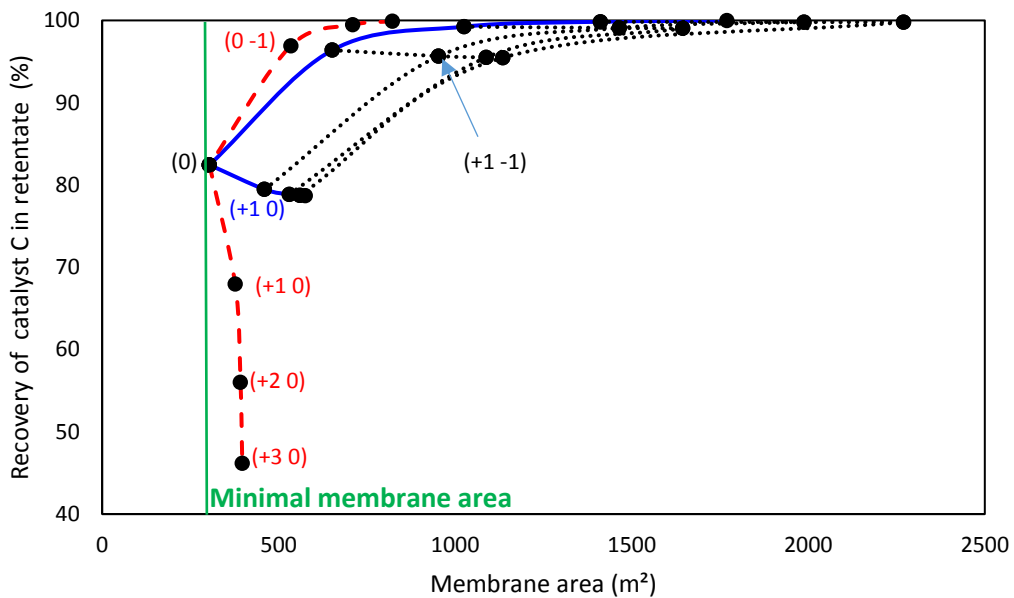


Figure 5-11: Results of the simulation of membrane cascades (Map 3 with VRR=5 at each stage): retentate recovery of catalyst C in function of membrane area – dashed lines (---) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with only retentate or permeate retreatment sections (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment section with recycling

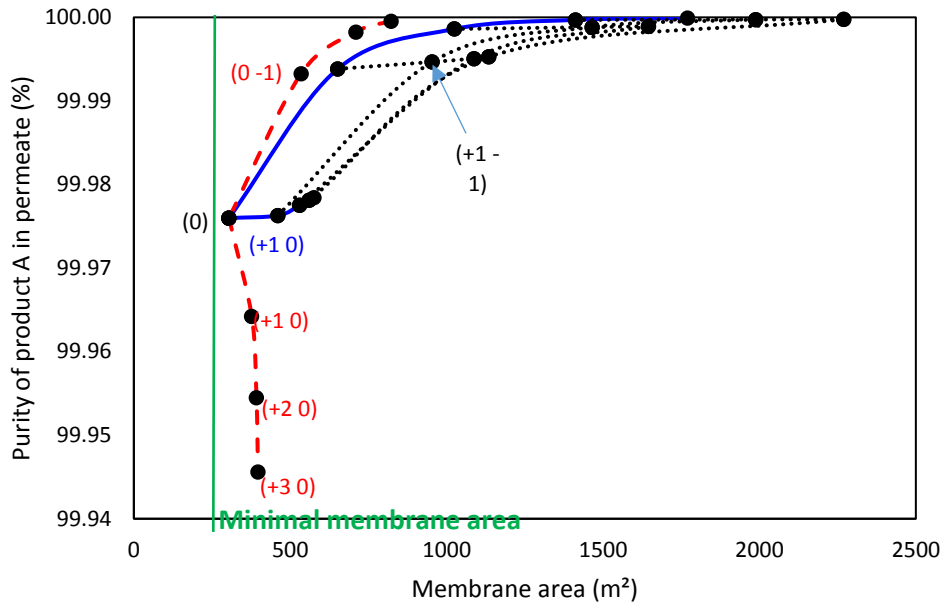


Figure 5-12: Results of the simulation of membrane cascades (Map 4 with VRR=5 at each stage): permeate purity in product A in function of membrane area – dashed lines (---) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with only retentate or permeate retreatment sections (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment section with recycling

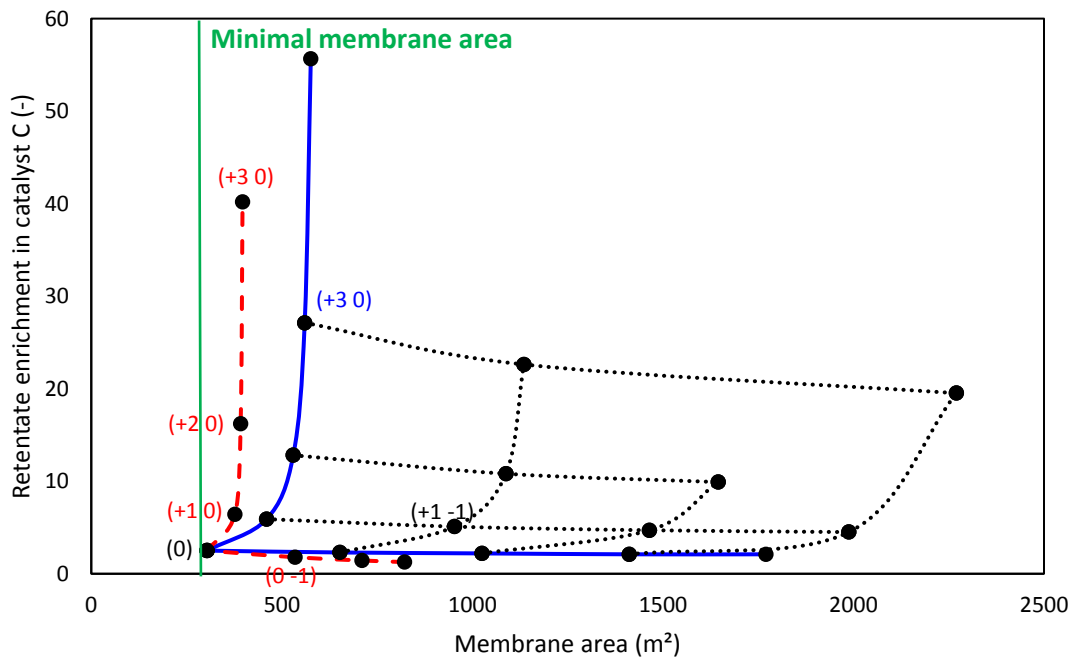
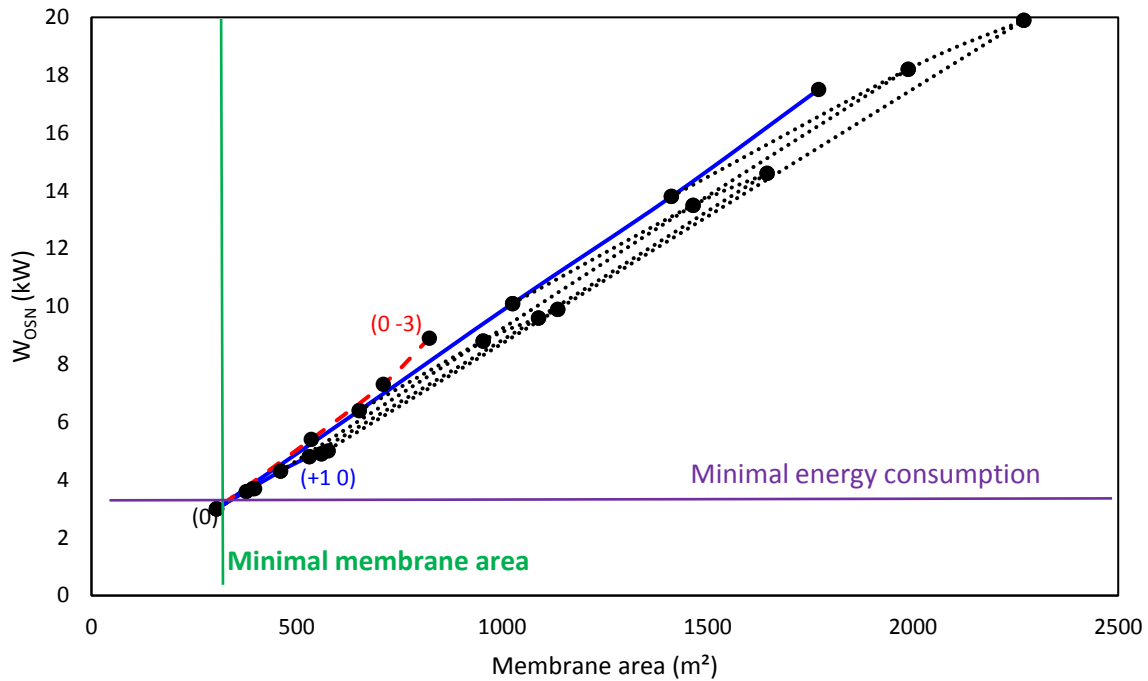
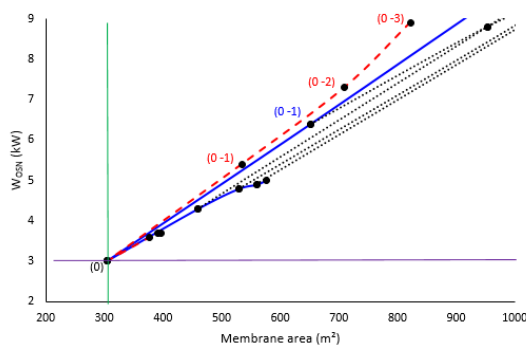


Figure 5-13: Results of the simulation of membrane cascades (Map 5 with VRR=5 at each stage): retentate enrichment of catalyst C in function of membrane area – dashed lines (---) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with only retentate or permeate retreatment sections (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment section with recycling

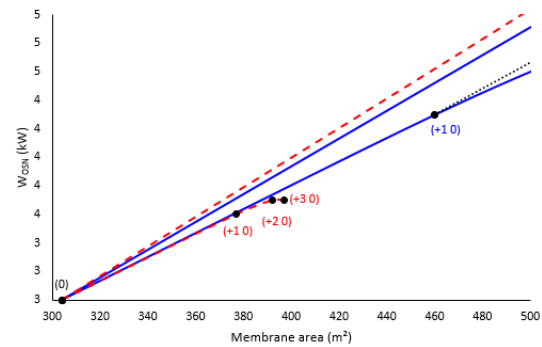
Finally the energy consumption was plotted versus membrane area in **Figure 5-14** on which both minimal membrane area and energy consumption correspond to the one step process. Roughly, the energy consumption increased linearly with the membrane filtering area. This is in accordance with **Eq. 6** and **7**. Actually, the membrane area depends on the permeate flowrate (**Eq. 6**) and the energy consumption depends on the feed flowrate (**Eq. 7**). These 2 flows are in fact linked by the VRR at each stage.



(a)



(b)



(c)

Figure 5-14: Results of the simulation of membrane cascades (VRR=5 at each stage): energy consumption in function of membrane area – (a) full scale – (b) and (c) zoom - dashed lines (---) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with only retentate or permeate retreatment sections (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment section with recycling

I.4.2. Use of the graphical tool to design appropriate cascades according to different objectives facing OSN of catalytic media.

Thanks to the six 2D-maps for each VRR, the user can understand easily if its objectives in terms of quality and recovery in given components would be reached by membranes running either in one step process or in cascade in the conditions of the graphical tool definition.

First of all, it must be strongly underlined that all conclusions in the following based on the graphical tool are correct only for the used assumptions. The graphical tool is not universal only the representation is transposable to other cases. So in the following all conclusions are drawn with this strong restriction.

I.4.2.1. Use of the tool to understand the reachable targets

Dealing with our first objective to help users to understand what is technically feasible with membranes, either in single step process or cascade, Map 1 allows immediately to understand the limitation in the simultaneous recovery of the two components whereas Map 4 and Map 5 point out the limitation in purity. An easily drawn conclusion from the graphical tool is that compromises have to be found because it is not possible to simultaneously reach maximum for all criteria.

I.4.2.1.1. Rapid identification of limitation in recovery

Map 1 allows immediately to understand the limitation in the simultaneous recovery of the two components. Map 1 in **Figure 8** highlights performances dealing with extraction/recovery of A/C in permeate/retentate, respectively, without any consideration for the fraction quality of a single stage process appeared clearly thanks to the “0” dot. **Table 5-3** underlines the limits with the VRR at each stages.

Table 5-3: Limits of simultaneous extraction/recovery of A/C in permeate/retentate for OSN one step process with VRR (dot “0” on Map 1, Figure 1, Figure 8, Figures A2-A3)

	Simultaneous Recovery (%)		
	VRR= 5	VRR= 8	VRR= 10
A in permeate	67.6	76.7	80.0
C in retentate	82.4	77.9	75.9

From Map 1 in **Figure 5-8** it is obvious that the full separation of the two selected components (with these rejections) in mixture in the solvent can never be obtained with a 5 stage cascade (each stages running at VRR= 5) because no dot (no cascade) is superimposed with the “cross”

imaging the ideal separation. Same conclusions can be drawn from the graphical tools at VRR= 8 and VRR= 10 (Map 1 in **Figures A2-A3, Appendix 2**).

Dealing with the first objective of the graphical tool to understand the yield of extraction of each components the answer is then simple: a solution with maximum 5 stage cascade exists only if a dot exists on Map 1. It also clearly appeared that it would not be possible to integrally extract **A** and **C** in their respective fractions.

1.4.2.1.2. Rapid identification of limitation in purity

Map 4 and Map 5 point out the limitation when dealing with the purity of the fractions. For a given VRR, the reachable minima by all cascades are similar to the single step process, dot (0), except for cascades based on only permeate retreatment section (one branch of the second limiting curve). The maximum purity of **A** in permeate is more or less the same regardless of VRR whereas the impact of VRR is more significant on **C** enrichment in retentate (**Table 5-4**).

Table 5-4: Minima in purity (%) / enrichment of A/C in permeate/retentate for OSN one step process with VRR (Figure 7, Figure 8, and Map 4 and Map 5 of Figures A2-A3)

	VRR= 5 mini / maxi	VRR= 8	VRR= 10
A in permeate (purity) ¹	99.97 / > 99.9999	99.97 / > 99.9999	99.97 / > 99.9999
C in retentate (enrichment)	2.5 / 55.7	3.3 / 283.5	3.8 / 486.2

¹ except cascades with only permeate retreatment section without any recycling for the minimum value only.

1.4.2.1.3. Rapid identification based on other criteria

Of course, the initial use of the graphical tool can also be based on energy consumption requirement for comparison to classical separation processes. But also with respect to the membrane area as it has an impact on both CAPEX and OPEX.

1.4.2.2. Case study: very high catalyst C recovery (>99%) and moderate product A extraction (>70%)

In this section, the recovery of the two components of the mixture to separate remains the focus for sake of an illustration. According to results in the previous sections, clearly OSN cascades would be efficient to recover catalyst **C** but a high efficiency cannot be fulfilled simultaneously with a very high product **A** extraction. Consequently a less ambitious objective dealing with at least 99% **C** recovery together with a moderate **A** extraction estimated at least to be 70% is now discussed.

For sake of justification, this objective of the very high catalyst recovery was chosen because of the high cost of the catalyst but also to lower the metal presence in the product A. The extraction of A has been lowered to 70% in order to limit the amount that has to be recycled back towards the synthesis reactor. This strategy would be acceptable when the product does not poison the reaction. But one must take in consideration that the higher the recycled volume of A in the synthesis reactor the lower the remaining volume for the substrate during the next batch reaction.

1.4.2.2.1. Selection of cascades allowing to fulfil the objectives

From Map 1 at VRR= 5 (**Figure 5-8**), VRR=8 (**Figure A-2**) and VRR= 10 (**Figure A-3**) six cascades with maximum 5 stages fulfilled at least the limiting requirements. **Figure A-4** in **Appendix 2** highlights zoom of Maps 1 and the configurations are given in **Table 5-5**. Two cascades with 4 stages were suggested (+1 -2) at VRR= 5 and (0 -3) at VRR= 10 whereas the four others have 5 stages. Of course the six cascades have not equivalent performances, some of them can be better than the limiting requirements.

To just fulfill the limiting requirements the (+1 -2) cascade at VRR= 5 appeared as the more simple moreover needing the lower membrane area (Map 2, **Figure 5-5**). Nevertheless the (0 -3) cascade at VRR= 10 (Map 2, **Figure A-3**, **Appendix 2**) appeared as a serious competitor with respect to its slightly lower energy consumption but higher membrane area.

Table 5-5: Results of the simulation the objective being to simultaneously have more than 99% of catalyst C recovery in the retentate and more than 70% of product A extraction in permeate with maximum 5 stage cascades - (see also Map 1 at VRR= 5, 8, 10).

VRR at each stage	5		8		10	
	(+1 -2)	(+1 -3)	(+2 -2)	(+1 -3)	(0 -3)	(+1 -3)
Number of stages	4	5	5	5	4	5
Extraction of A (%)	79.0	78.0	90.1	90.8	75.2	93.8
Purity of A (%)	>99.99	>99.99	>99.99	>99.99	>99.99	>99.99
Recovery of C (%)	99.1	99.8	99.0	99.4	99.3	99.1
Enrichment of C (-)	4.7	4.5	10.0	10.7	4.0	15.8
Membrane area (m ²)	1465	1988	1645	1881	1534	1837
WosN (kW)	13.5	18.2	14.6	15.5	12.9	14.7
Global VRR (-)	16.2	16.1	65.0	49.0	9.0	81.0

The multicriteria optimisation was applied to designs suggested in **Table 5-5** according to five criteria including the overall VRR not explicitly taken into account by the graphical tool (but more or less implicitly thanks to the values initially chosen for VRR stages).

Table 5-6 gives the variation of the individual desirability chosen for each criterion that has to be maximised, minimised or limited to a maximum value. Dealing with the recovery in both

fractions, for the extraction of **A** in the permeate and the recovery of **C** in the retentate, the limiting values for desirability were set at the goals of the separation. The recovery of **C** has to be maximised with a limiting value set at 99% (exact initial requirement) whereas the extraction of **A** has to be maximised at a value higher than 70% (moderate extraction) and we assumed that $d_i=1$ if the extraction was better than 90%.

The membrane area as well as the energy consumption have of course to be minimised. The limiting values for their individual desirability were set at the highest (for a seven stage cascade, $d_i=0$) and the lowest (for a single step process, $d_i=1$) values among all the tested designs used to establish the graphical tools for the three VRRs.

Finally, for the global VRR, the limiting value for its individual desirability was, more or less arbitrary, set at 50 aiming at proposing a realistic cascade.

Table 5-6: Multicriteria optimization issue

critereon	Action on the critereon	Limiting value for $d_i = 0$	Limiting value for $d_i = 1$
Extraction of A	maximise	$\leq 70\%$	$\geq 90\%$
Recovery of C	maximise (limiting value)	$< 99\%$	$\geq 99\%$
Membrane area	minimise	$\geq 2200 \text{ m}^2$	$\leq 304 \text{ m}^2$
Energy consumption	minimise	$\geq 19.9 \text{ kW}$	$\leq 3.0 \text{ kW}$
Global VRR	minimise (limiting value)	> 50	≤ 50

Only four cascades suggested in **Table 5-5** have a not null global desirability which means that the other simulations did not fulfilled all the goals of the simulation (**Table 5-7**). The global desirability for all cascades was lower than 0.60 meaning that none of the designs was perfect. The optimisation confirmed that (+1 -2) cascade at VRR= 5 and (0 -3) at VRR= 10 are close but the first design appeared as slightly better. Despite its five stages, the (+1 -3) design at VRR= 8 appeared between the two previous ones.

Table 5-7: Results of the multicriteria optimisation thanks to assumptions in Table 5-6

VRR at each stage	5			8	10	
	(+1 -2)	(+1 -3)	(+2 -2)	(+1 -3)	(0 -3)	(+1 -3)
Configuration						
Number of stages	4	5	5	5	4	5
Global desirability	0.59	0.36	0	0.55	0.53	0
Extraction of A (%)	79.0	78.0	90.1	90.8	75.2	93.8
Recovery of C (%)	99.1	99.8	99.0	99.4	99.3	99.1
Membrane area (m ²)	1465	1988	1645	1881	1534	1837
W _{OSN} (kW)	13.5	18.2	14.6	15.5	12.9	14.7
Global VRR (-)	16.2	16.1	65.0	49.0	9.0	81.0

1.4.2.2. Sensitive analysis of the selected cascade thanks to variation of rejections.

The (-1 +2) design at VRR= 5 was identified as the best design with respect to the chosen rejections of **A** and **C** taken as constant.

To test the robustness of the proposal, two simulations of this design were added to the current study in order to take into account the impact of the variation in rejections that are generally experimentally encountered.

Instead of considering constant rejections of **A** and **C** corresponding to those experimentally observed for the less concentrate mixtures to filter (30% and 88%, respectively), calculations were made again with:

- variable rejections for both **A** and **C**, in the range 30% - 20 % for **A** and 88%-85% for **C**, respectively as explained in [21, 24].
- constant rejections equal to 19% and 88% for **A** and **C**, respectively considering only the variation of **A** rejection with the concentration and setting it at an average value of that reached in the experimental range.

Table 5-8 compares results obtained with the three assumptions on rejections. No modification was achieved for flux as the variation was already taken into account in the first set of data of **Table 5-2**.

Roughly dealing with membrane area and energy consumption, only little differences were highlighted confirming the quite correct quality of the initial simulations and the appropriateness of the graphical tool. The main difference deals with the product extraction. The extraction was lowest in Case 1 (Ret(A)=30%) and highest in Case 2 (Ret(A)=19%) which is consistent because the lower the rejection, the higher the permeate extraction. Case 2 is between the 2 others because actually, the rejection varies between 30% and 20% in this simulation.

Table 5-8: Results of the simulation of the (+1-2) design at VRR= 5 for different assumptions on A and C rejections

	Case 1	Case 2*	Case 3
A rejection (%)	30	30-20	19
C rejection (%)	88	88-85	88
Extraction of A in permeate (%)	79.0	82.9	86.7
Purity of A in permeate (%)	>99.99	>99.99	>99.99
Recovery of C in retentate (%)	99.1	98.8	99.1
Enrichment of C in retentate (-)	4.7	5.8	7.4
Membrane area (m ²)	1465	1420	1392
W _{OSN} (kW)	13.5	13.5	13.5

*Rejections of A and C vary according to the data in [21, 24]

1.5. Conclusion

This paper proposes a quite simple graphical tool made of several 2D-maps to help the membrane end-user to firstly identify what can be done with membrane cascades to better master separation of complex media in OSN by drawing realistic objectives for the separation with respect to different compromises (quality and recovery yield of each fractions/components together with energy consumption and membrane area). The graphical tool by itself is based on sets of six 2D-maps highlighting relationships selected in an appropriate way between six criteria: extraction/recovery, retentate/permeate quality/purity, membrane filtering area and overall energy consumption. We voluntarily assumed the *a priori* limitation of the number of stages to 5, anticipating that more complex cascades will probably be too expensive either for investment (APEX) and operating costs (CAPEX).

This tool required first the systematic simulation of cascades of pre-selected configurations chosen thanks to the target application field, namely OSN of final synthesis media of homogeneously catalysed reactions. We voluntarily limit the tool to the separation of two components in mixture.

For a more complex media, the tool can be used by selecting only two representative components appropriately selected. As we proposed for the adaptation of the McCabe-Thiele method for membrane applications [20], we suggest that component C might correspond to the less retained compounds of those to be retained whereas component A might correspond to the less transmitted compounds of those to transmit in the permeate. Moreover flux relationship to the VRR (or overall concentration) might be that imposed by the most concentrated components of the mixture mastering the flux behaviour. Of course the design of the cascade as well as the membrane area and energy consumption can be nicely estimated, as well as the lower recovery of components to retain and the lower transmission of components to transmit. Dealing with the purity and enrichment in each component, detailed calculations might be remade for the

selected design.

Acknowledgements

The authors thanks the French ANR for the financial support of project MemChem n° 14-CE06-0022 and the French clusters IAR and Axelera for labelling this project.

Appendices

Appendix 1: integration of retentate concentration over a stage to get the abatement

In steady-state flow and for one solute, 2 mass balances equations can be written:

Solvent mass balance:

$$Q_F = Q_P + Q_R \quad (\text{A-1})$$

Solute mass balance:

$$Q_F \times C_F = Q_P \times C_P + Q_R \times C_R \quad (\text{A-2})$$

Considering the 2 above equations and using the VRR, one gets:

$$C_R = \frac{C_F - \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}}\right) \times C_P}{\frac{1}{\text{VRR}}} \quad (\text{A-3})$$

A nanofiltration module can be divided into an infinite number of small elements (Fig. A-1). In a small element starting from the module feed until a volume permeation ratio equal to vrr, Eq. A-3 becomes:

$$C'_R = \frac{C_F - \left(1 - \frac{1}{\text{vrr}}\right) \times C'_P}{\frac{1}{\text{vrr}}} \quad (\text{A-4})$$

With $C_F < C'_R < C_R$

The permeate concentration can also be calculated incorporating the rejection Ret which is assumed to be constant over the vrr:

$$C'_P = \frac{1}{1 - \frac{1}{\text{vrr}}} \times \int C'_P \times d \left(1 - \frac{1}{\text{vrr}}\right) = \frac{1}{1 - \frac{1}{\text{vrr}}} \times \int (1 - \text{Ret}) \times C'_R \times d \left(1 - \frac{1}{\text{vrr}}\right) \quad (\text{A-5})$$

Eq. A-4 and A-5 give:

$$C'_R = \frac{1}{\frac{1}{vrr}} \times \left[C_F - \int (1 - Ret) \times C'_R \times d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right) \right] \quad (A-6)$$

After derivation of Eq. A-6 according to $\left(1 - \frac{1}{vrr} \right)$, one gets:

$$\frac{d \left[C'_R \times \frac{1}{vrr} \right]}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} = \frac{dC_F}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} - (1 - Ret) \times C'_R \quad (A-7)$$

In Eq. A-7, $\frac{dC_F}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} = 0$.

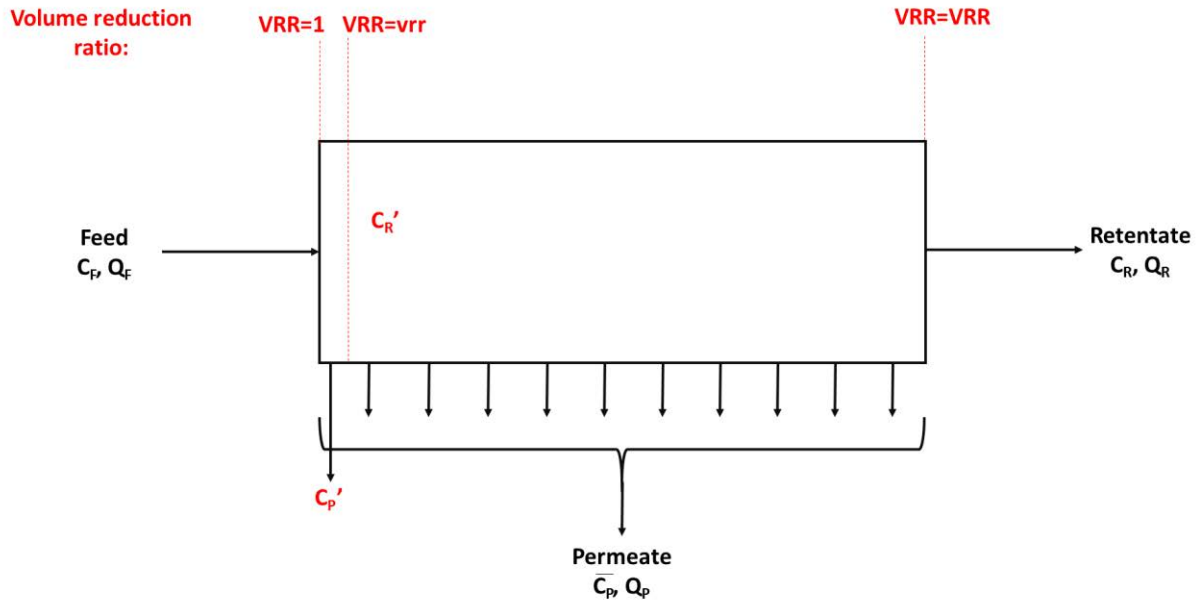


Figure A-1: Nanofiltration module divided into small elements

The derivation can also be expressed by Eq. A-8.

$$\frac{d \left[C'_R \times \frac{1}{vrr} \right]}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} = \frac{1}{vrr} \times \frac{dC'_R}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} + C'_R \times \frac{d \left(\frac{1}{vrr} \right)}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} = \frac{1}{vrr} \times \frac{dC'_R}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} - C'_R \quad (A-8)$$

Hence combining Eq. A-7 and A-8 leads to:

$$\frac{dC'_R}{d \left(1 - \frac{1}{vrr} \right)} = \frac{Ret \times C'_R}{\frac{1}{vrr}} \quad (A-9)$$

Eq. A-9 has to be integrated from the feed to the retentate concentration and from 1 to VRR.

$$\int_{C_F}^{C_R} \frac{dC'_R}{C'_R} = - \int_1^{1/VRR} \frac{Ret \times d \left(\frac{1}{vrr} \right)}{\frac{1}{vrr}} \quad (A-10)$$

After integration, one gets:

$$\ln(C_R) - \ln(C_F) = -\text{Ret} \times \left[\ln\left(\frac{1}{\text{VRR}}\right) - \ln(1) \right] \quad (\text{A-11})$$

Eq. A-11 can be rewritten to get Eq. A-12.

$$C_R = C_F \times \left(\frac{1}{\text{VRR}}\right)^{-\text{Ret}} \quad (\text{A-12})$$

Which can be rewritten as:

$$C_R = C_F \times \text{VRR}^{\text{Ret}} \quad (\text{A-13})$$

Using the definition of the rejection leads to Eq. A-14.

$$C_P = C_F \times (1 - \text{Ret}) \times \text{VRR}^{\text{Ret}} \quad (\text{A-14})$$

But C_P varies in the filtration module and so the average concentration in the permeate has to be used. Actually, Eq. A-2 (solute mass balance) is:

$$Q_F \times C_F = Q_P \times \overline{C_P} + Q_R \times C_R \quad (\text{A-15})$$

And Eq. A-4 becomes A-16:

$$C_R = \frac{C_F - \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}}\right) \times \overline{C_P}}{\frac{1}{\text{VRR}}} \quad (\text{A-16})$$

With Eq. A-13 and A-16:

$$C_F \times \text{VRR}^{\text{Ret}} = \frac{C_F - \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}}\right) \times \overline{C_P}}{\frac{1}{\text{VRR}}} \quad (\text{A-17})$$

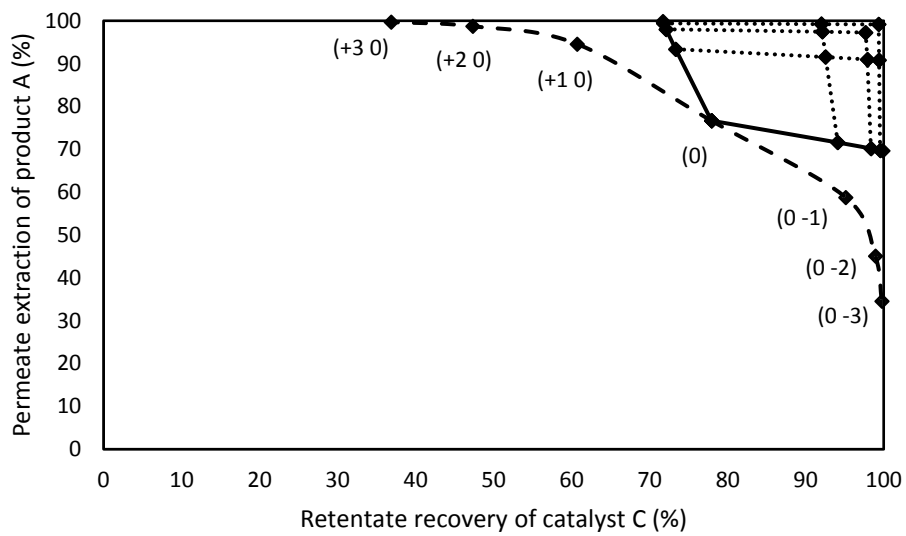
Which gives:

$$\overline{C_P} = \frac{C_F}{1 - \frac{1}{\text{VRR}}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{\text{VRR}}\right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (\text{A-18})$$

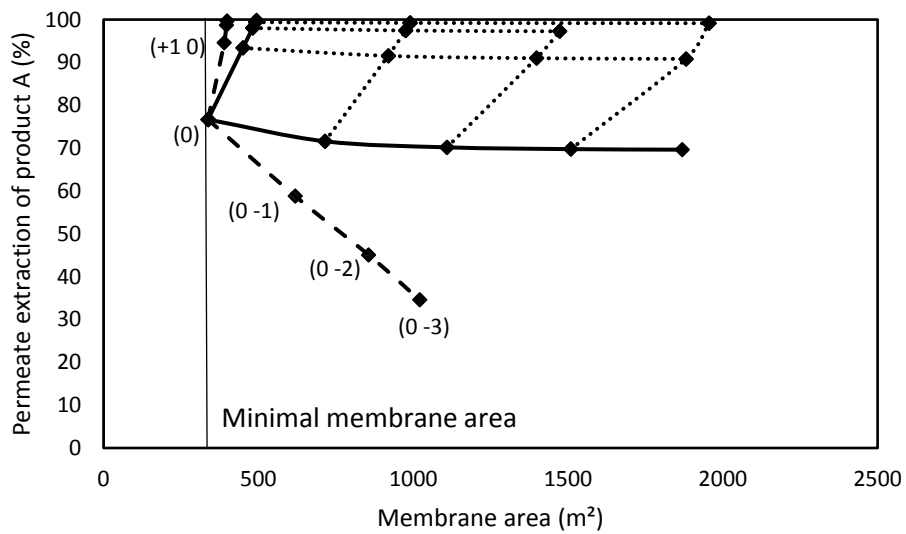
Eq. A-18 can be rearranged to give the abatement (Eq. A-19).

$$\text{Abatement} = 1 - \frac{\overline{C_P}}{C_F} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{\text{VRR}}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{\text{VRR}}\right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (\text{A-19})$$

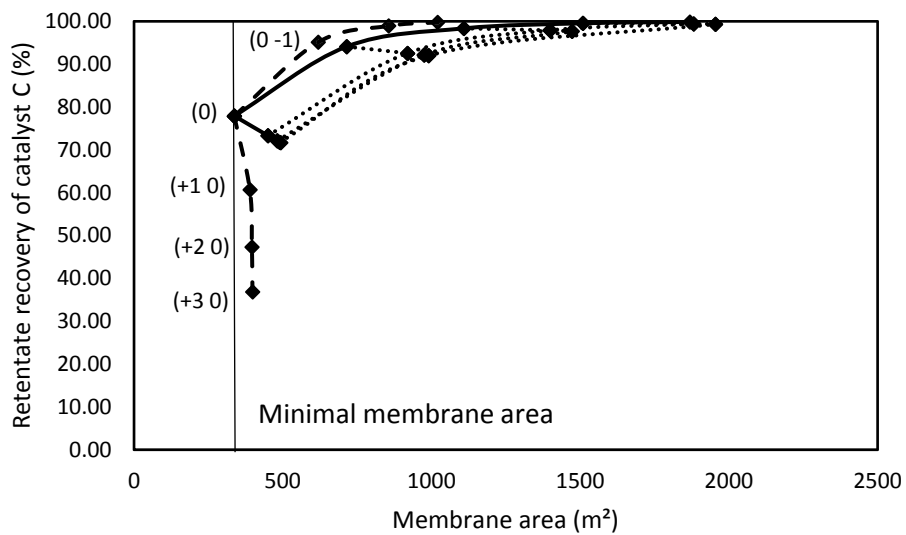
Appendix 2: Graphical tools at VRR = 8 and VRR= 10



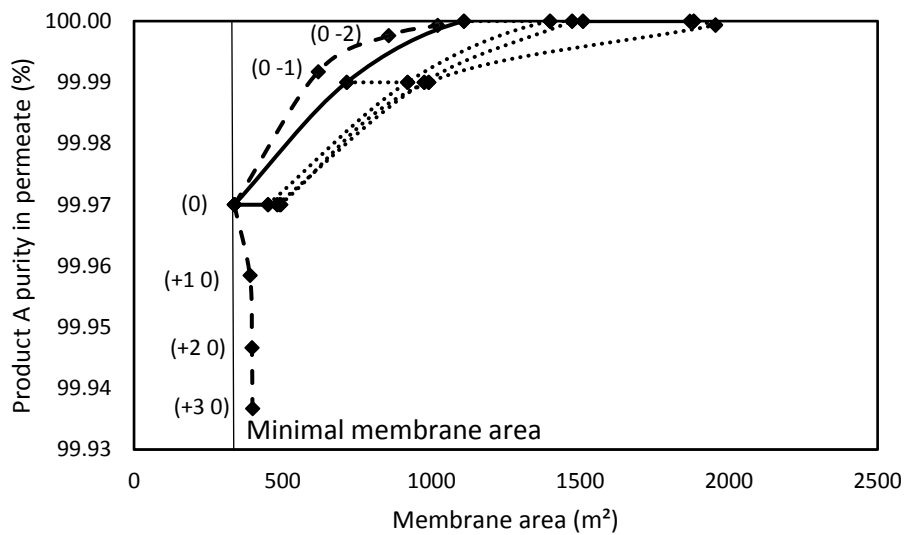
Map 1



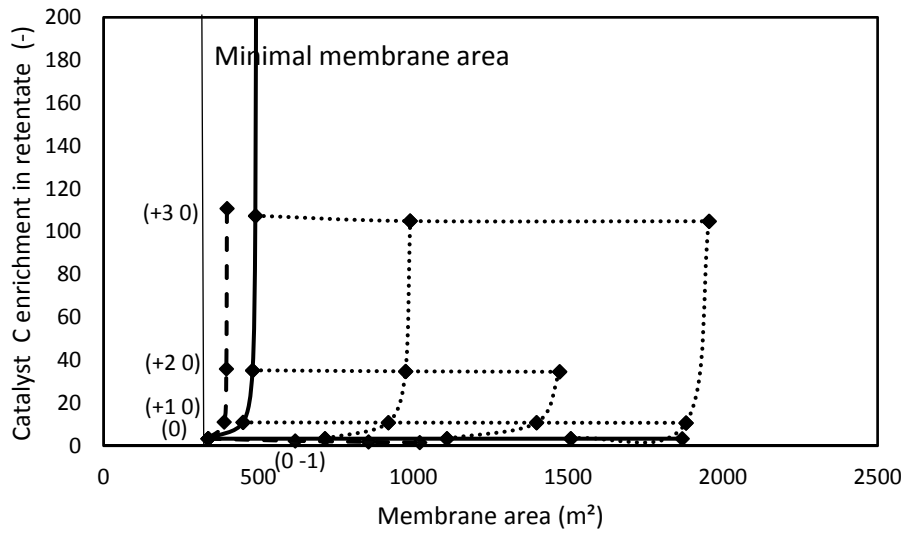
Map 2



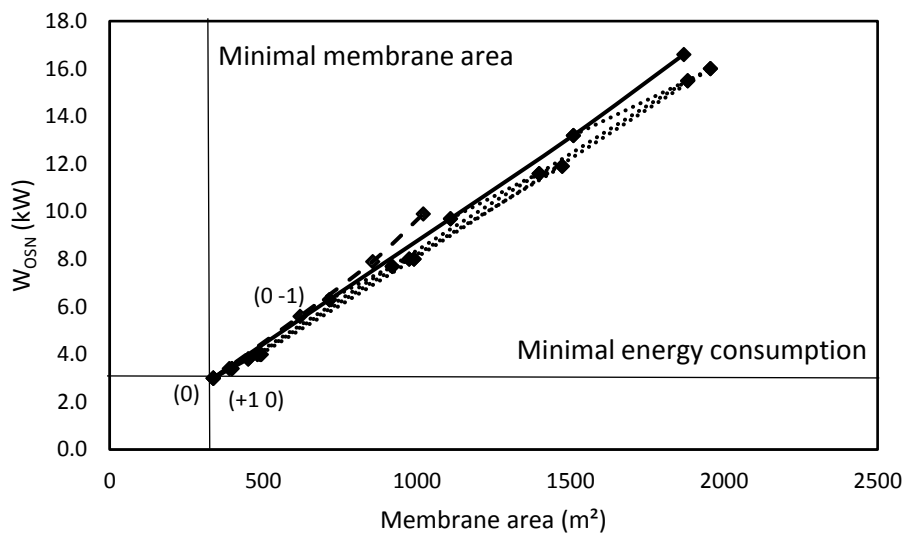
Map 3



Map 4

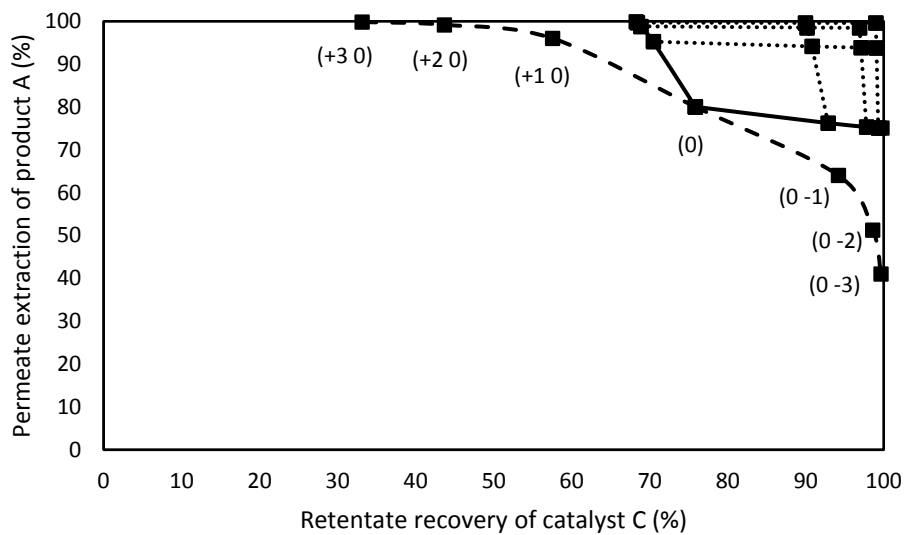


Map 5

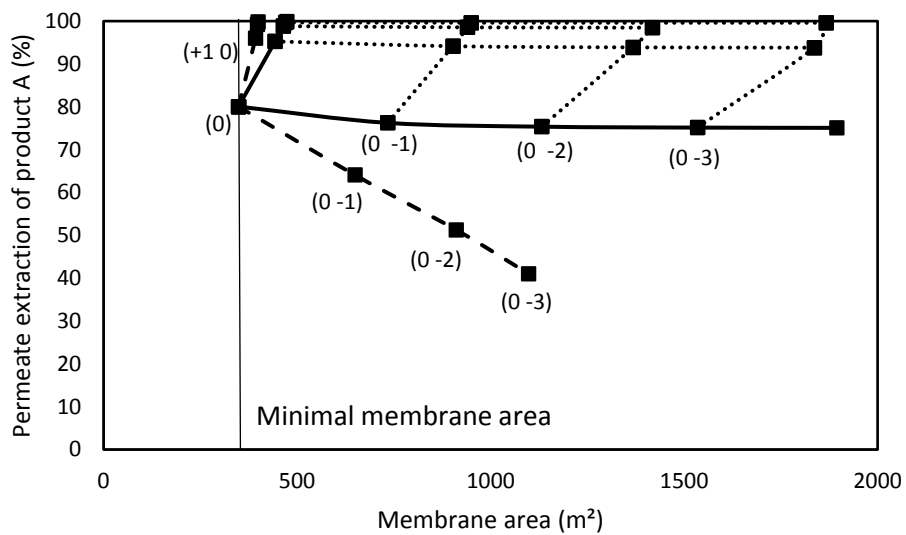


Map 6

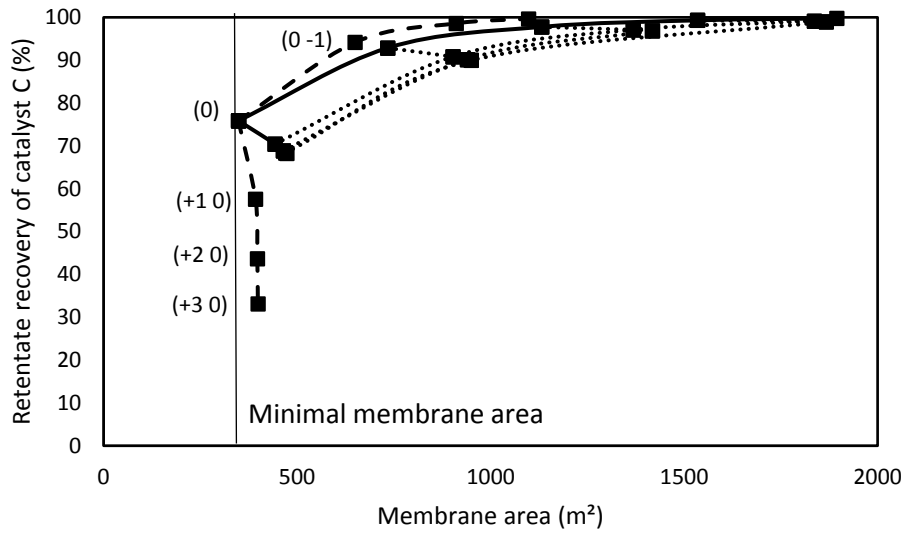
Figure A-2: Example of the overall graphical tool at $VRR=8$. Each dot corresponds to a cascade design. dashed lines (----) : cascades without recycling (first limiting curve)– full lines: cascades with recycling with retentate or permeate retreatment section only (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment sections with recycling



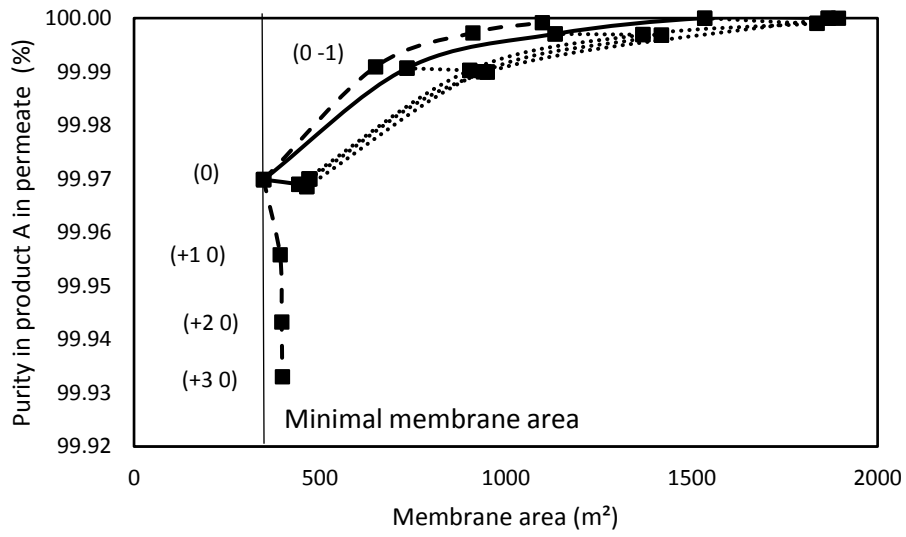
Map 1



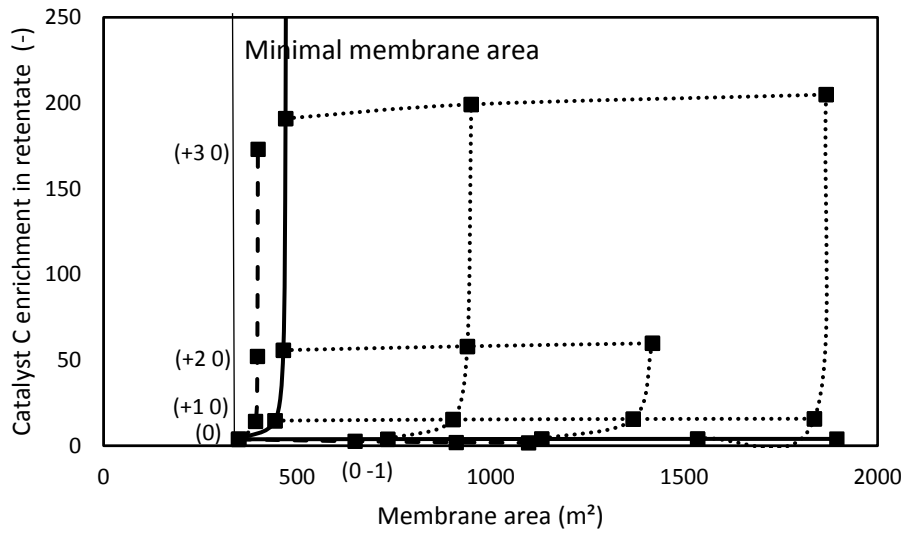
Map 2



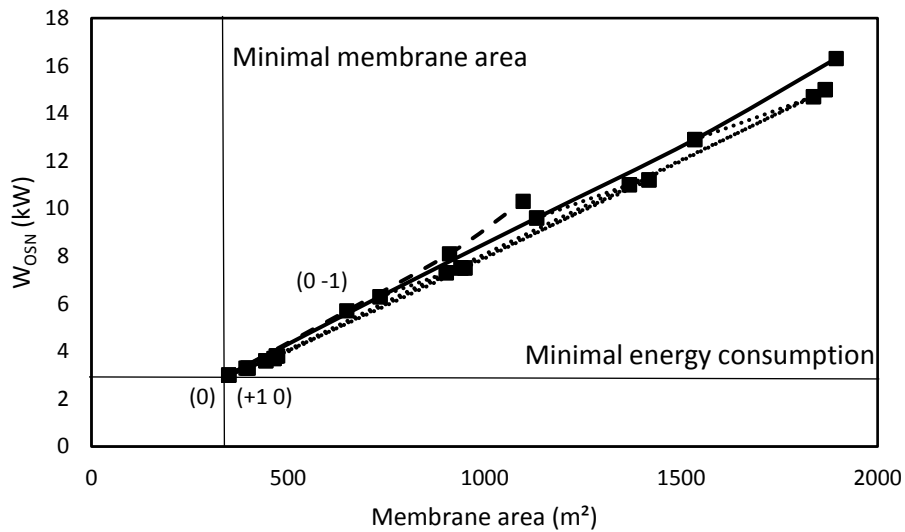
Map 3



Map 4

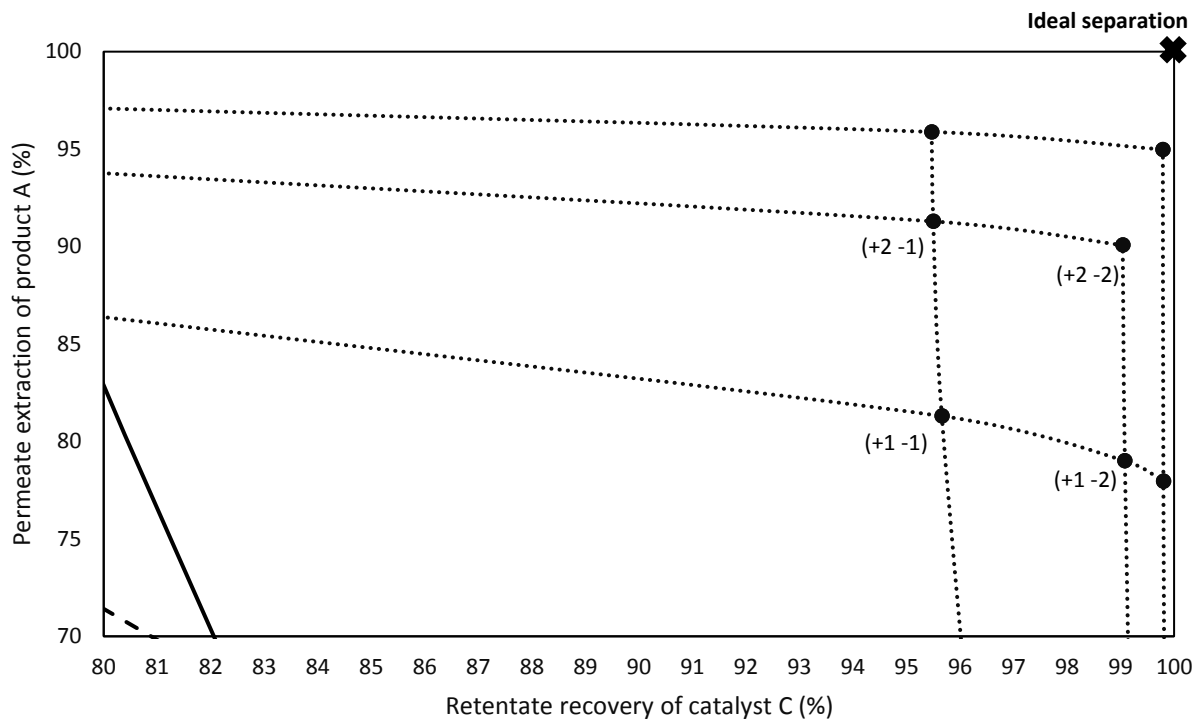


Map 5

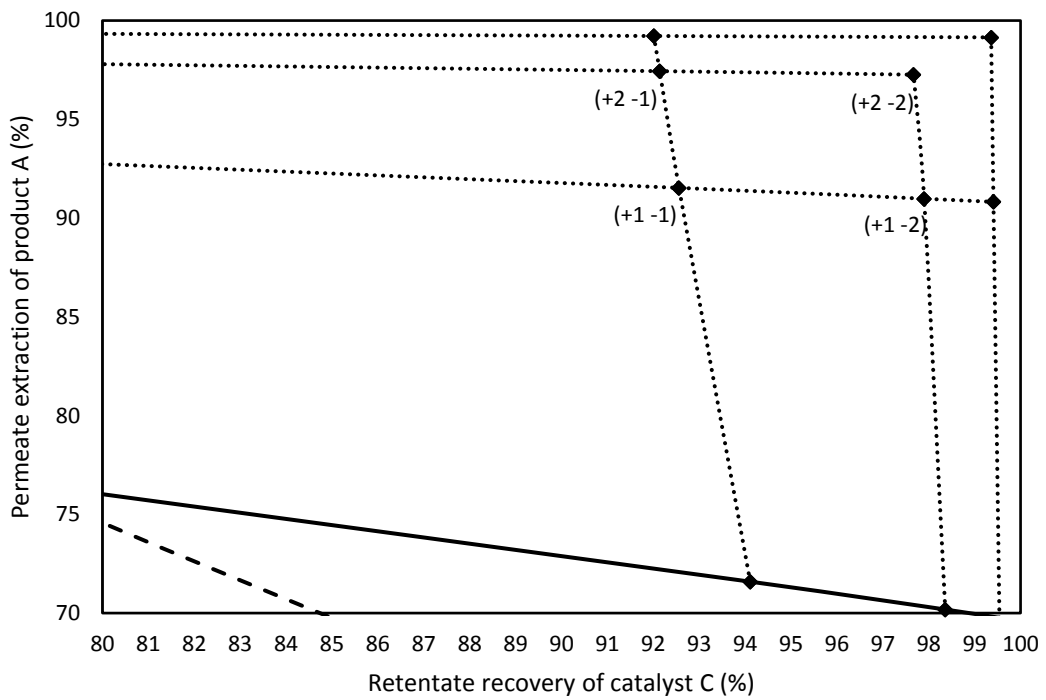


Map 6

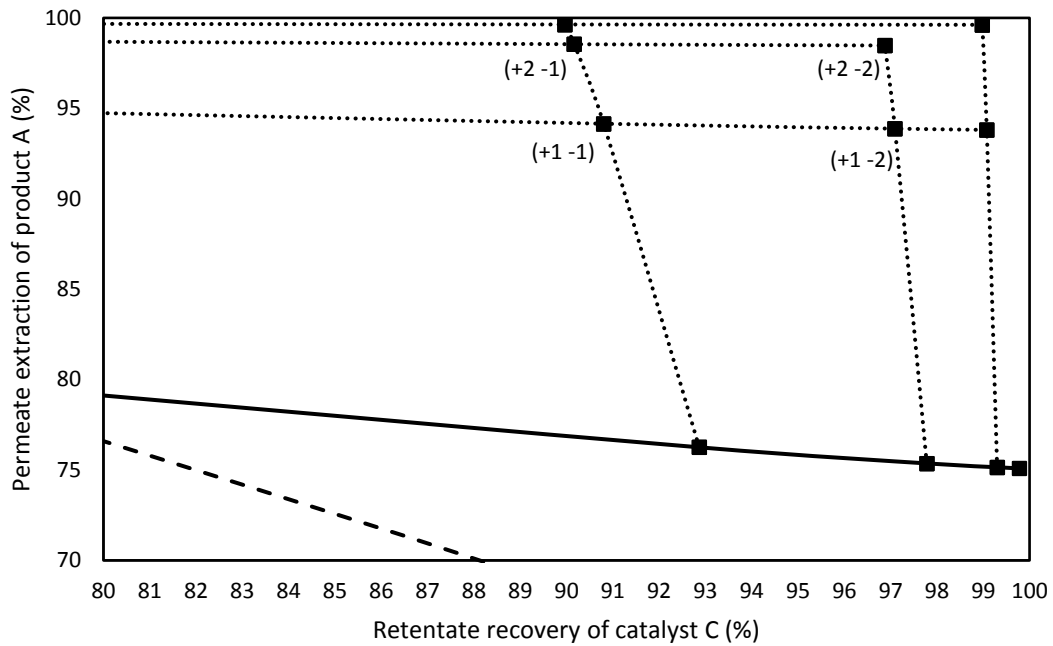
Figure A-3: Example of the overall graphical tool at $VRR=10$. Each dot corresponds to a cascade design. dashed lines (----): cascades without recycling (first limiting curve)– full lines: cascades with recycling with retentate or permeate retreatment section only (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment sections with recycling.



VRR= 5



VRR= 8



VRR= 10

Figure A-4: Results of the simulation of membrane cascades dealing with the case study the objectives of which were at least 99% recovery of C and 70% extraction of A, simultaneously. Zoom on the interesting part of Map 1 (Figure 8, Figure A-2, Figure A-3) for the three VRR each dot corresponds to a cascade design. dashed lines (----) : cascades without recycling (first limiting curve) – full lines: cascades with recycling with retentate or permeate retreatment section only (second limiting curve) – dots out of the limiting curves: cascades with both permeate and retentate retreatment sections with recycling.

References

- [1] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: New York, 1998
- [2] J. Dreimann, P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr, A. Górak, A.J. Vorholt, Highly integrated reactor–separator systems for the recycling of homogeneous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 99 (2016) 124–131.
- [3] D. Nair, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, I.F.J. Vankelecom, A.G. Livingston, Semi-continuous nanofiltration-coupled Heck reactions as a new approach to improve productivity of homogeneous catalysts, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 8219–8222.
- [4] A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, Nanofiltration for Homogeneous Catalysis Separation: Soluble Polymer-Supported Palladium Catalysts for Heck, Sonogashira, and Suzuki Coupling of Aryl Halides, *Organometallics.* 22 (2003) 4685–4691.
- [5] G. Nasser, T. Renouard, S. Shahane, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Interest of the Precatalyst Design for Olefin Metathesis Operating in a Discontinuous Nanofiltration Membrane Reactor, *ChemPlusChem.* 78 (2013) 728–736.
- [6] S. Aerts, A. Buekenhoudt, H. Weyten, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, The use of solvent resistant nanofiltration in the recycling of the Co-Jacobsen catalyst in the hydrolytic kinetic resolution (HKR) of epoxides, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 245–252.
- [7] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60.
- [8] L. Peeva, J. Arbour, A. Livingston, On the Potential of Organic Solvent Nanofiltration in Continuous Heck Coupling Reactions, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 967–975.
- [9] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, *ChemSusChem.* 1 (2008) 927–933.
- [10] J. Guerra, D. Cantillo, C.O. Kappe, Visible-light photoredox catalysis using a macromolecular ruthenium complex: reactivity and recovery by size-exclusion nanofiltration in continuous flow, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4695–4699.
- [11] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Analysis and optimization of continuous organic solvent nanofiltration by membrane cascade for pharmaceutical separation, *AIChE J.* 60 (2014) 931–948.

- [12] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade – augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90 (2013) 299–310.
- [13] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14.
- [14] J.C.-T. Lin, A.G. Livingston, Nanofiltration membrane cascade for continuous solvent exchange, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2728–2736.
- [15] L. Peeva, J. da Silva Burgal, I. Valtcheva, A.G. Livingston, Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 183–194.
- [16] A. Caus, L. Braeken, K. Boussu, B. Van der Bruggen, The use of integrated countercurrent nanofiltration cascades for advanced separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 391–398.
- [17] V.S.K. Adi, M. Cook, L.G. Peeva, A.G. Livingston, B. Chachuat, Optimization of OSN Membrane Cascades for Separating Organic Mixtures, in: Z.K. and M. Bogataj (Ed.), *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2016: pp. 379–384.
- [18] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilizing targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115-126.
- [19] J. Vanneste, S. De Ron, S. Vandecruys, A.A. Soare, S. Dravishmanesh, B. Van der Bruggen, Techno-economic evaluation of membrane cascades relative to simulated moving bed chromatography for the purification of mono- and- oligosaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 600-609.
- [20] A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, T. Renouard, Design of membrane cascades thanks to the method of McCabe-Thiele: an organic solvent nanofiltration case study for olefin hydroformylation in toluene, *submitted to Sep. Purif. Technol.*, july 2017
- [21] A. Lejeune, Nanofiltration organique appliquée à l’hydroformylation des oléfines dans le toluene. Etude expérimentale, conception et simulation de cascades. (Organic solvent nanofiltration applied to olefin hydroformylation in toluene. Experimental study, design and simulation of cascades) PhD Thesis université de Rennes 1, France, 2017.
- [22] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Optimum design of reverse osmosis systems for hydrogen peroxide ultrapurification, *AIChE J.* 58 (2012) 3718–3730.

- [23] M.S. Avgidou, S.P. Kaldis, G.P. Sakellariopoulos, Membrane cascade schemes for the separation of LPG olefins and paraffins, *J. Membr. Sci.* 233 (2004) 21–37.
- [24] T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade : designs, simulations and systematic study of all configurations, *submitted to Sep. Purif. Technol.*, July 2017.
- [25] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108.
- [26] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 1996, 2 E, Springer, Netherlands, 1996.
- [27] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483.
- [28] A. Caus, S. Vanderhaegen, L. Braeken, B. Van der Bruggen, Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination.* 241 (2009) 111–117.
- [29] Dow Chemicals, FILMTECH Reverse Osmosis Membranes - Technical Manual, www.dow.com available online in June 2017
- [30] E. Harrington. The desirability function, *Industrial Quality Control*, 21 (1965) 494 - 498.
- [31] K. Khoder, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses (Optimization of microwave components using the surface-to-surface technique) :, PhD Thesis, Université de Limoges, 2011, France.
- [32] Z. He, P.F. Zhu, A note on multi-response robust parameter optimization based on RSM, *Proceeding of 4th IEEE Int. Conf. Manag. Innov. Technol.* (2008) 1120-1123.

II- Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: designs, simulations and systematic study of all configurations

Thierry Renouard, Antoine Lejeune, Murielle Rabiller-Baudry

Université Rennes 1, Université Bretagne Loire, UMR 6226 «Institut des Sciences Chimiques de Rennes» CNRS, 263 avenue du Général Leclerc, CS 74205, case 1011, 35042 Rennes cedex, France

Abstract

Due to the lack of efficient membranes to achieve subtle separations in a single step, membrane cascades appear as an alternative to improve the separation of solutes, especially in the case of close rejections. However, there is still a need for their rational design. In this study, systematic simulations of cascades up to eleven stages are proposed. Different configurations and recycling modes in between stages are detailed and developed for a wide range of concentrations reached at each stage thanks to VRR from 2 to 10. Such approach is established in the general case of the post-treatment of organic media issued from reactions catalyzed by soluble organometallic complexes. The case study is the olefin hydroformylation catalytic reaction, for which the simulations aim at the separation of two components, one modelling all organic products to extract in the permeate and the other one modelling the catalytic system to recover in the retentate for its further re-use in the synthesis reactor. Input data for the simulations (rejections and fluxes) are obtained from preliminary experimental studies. Separation performances are evaluated through seven criteria, amongst which the outflows extraction/recovery and the membrane area. The comparison of the simulation results allows to determine the optimal configuration that fulfills targeted separation criteria or to fine tune these separation criteria according to the limitations and potentialities of the membrane cascades. Focusing *a priori* on specific criteria, a careful check has to be paid on all parameters to ensure realistic proposals of cascades or to revise the objectives for more realistic ones.

Keywords

Organic solvent nanofiltration, membrane cascade, simulation, hydroformylation

II.1. Introduction

Organic solvent nanofiltration (OSN) is a technology of high potential of application in fine chemistry (*e.g.* for the recycling of homogeneous metal catalysts) [1–8], pharmaceutical industry [9,10] and petrochemistry [11,12]. Many lab-scale studies have led to promising results for the extraction of a target molecule or the recovery of a solvent [13,14]. However, for most of multicomponent media, the available membranes are not enough selective to allow an effective separation in a single step. The compounds to retain are not fully recovered and those to extract are not completely transmitted resulting in a reciprocal contamination of the permeate and the retentate and in a weak overall quality of the two fractions with respect to their further use [6]. This too poor membrane performance is a drag to OSN industrial development and up to now only few applications exist [14,15].

A way to improve the separation of solutes is to use a membrane cascade. Such continuous process splits a feed stream into fractions either enriched or depleted in different components whose recovery and purity are controlled by the membrane materials, the operating conditions (hydrodynamics and concentrations) and the cascade design. Caus *et al.* [16] detailed the advantages of membrane cascades using the separation of xylose ($150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) and maltose ($342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) in water. First they measured the rejections with a single-stage set-up and then simulated cascades considering a constant rejection at each stage. The influence of the module volume recovery, the membrane characteristics and the number of stages (up to 4) in the cascade were assessed. The proof of concept at lab-scale for OSN was realized by Lin and Livingston [17] who experimentally performed a three-stage cascade with counter-current recycle for solvent exchange. Tetraoctylammonium was swapped from a 100% toluene solution to a 75.3% methanol solution thanks to the cascade. Siew *et al.* [18] combined simulation and experiments. They carried out a three-stage membrane cascade to concentrate an active pharmaceutical ingredient (API) in a mixture with 90% of ethyl acetate and 10% of methanol. The rejection was 55% with a single-stage set-up and increased up to 80% with a three-stage cascade. They reproduced by experiments the results of their simulation and succeeded to control the cascade showing the feasibility of this type of process for OSN applications in polar solvents.

Despite these relevant studies about membrane cascades, there is still a lack of methodology for their rational design that is currently made by a subsequent optimization. Abejón *et al.* [19] simulated OSN cascades up to 5 stages for the separation of an API from its impurity in methanol and optimized the process by a cost analysis dealing with pressure and recovery at each stage. Recently, Adi *et al.* [12] developed a superstructure membrane cascade for a crude oil refining application. The process improvement was oriented to increase the permeate purity but the extraction was only 5.5% of the overall mass of the feed stream. Moreover, numerical optimization made the importance of the cascade design difficult to appreciate because the influence of the optimization variables (transmembrane pressure and volume reduction ratio at each stage) was not assessed. Schmidt *et al.* [20] proposed a four-step design workflow integrating separation task analysis, solvent/membrane selection, experimental validation and process modelling. The case study was the recycling of a homogeneous rhodium catalyst represented by triphenylphosphine. The rejection of the triphenylphosphine was evaluated for

cascades up to 5 stages with the possibility to add solvent at each stage. Rejections were ranging from 89.2% to +99.9%. Determination of the optimal design was established on the basis of economic data to reduce the cost per ton of product.

This overview highlights a need of methodology for the rational design of membrane cascades but also to help end-users in the determination of realistic objectives based on the potentiality of membrane processes. In this study, systematic simulations of cascades up to eleven stages are proposed. Different configurations and recycling modes are developed and explained. This allows to discuss optimal configurations that fulfill targeted separation goals based on specific criteria.

II.2. Chemical reaction of interest

The approach detailed in this paper is of major interest when dealing with separation of organometallic catalyzed reaction media. In general, the final mixtures are characterized by a low concentration of any component from the catalytic system and a high concentration of the product with a product/catalyst ratio up to 100,000. The case study of this work is the homogeneous catalyzed hydroformylation of 10-undecenitrile to produce the linear aldehyde **A** in toluene (**Fig. 5-15**). The catalytic system is composed of a metal precursor and 20 equivalents of the Biphephos ligand **B**. In presence of a syngas (H_2/CO), an active catalyst **C** is obtained *in-situ* (1 metal center coordinated by 1 ligand **B**, 1 H atom and 1 molecule of carbon monoxide). This chemical reaction is of particular industrial interest since the linear aldehyde synthesized is a key intermediate for the preparation of Nylon-12. Even though several side-products are formed, for sake of simplification all simulations consider the post-treatment of a reaction with full conversion of the substrate and 100% selectivity for **A** (see section 4.1.1).

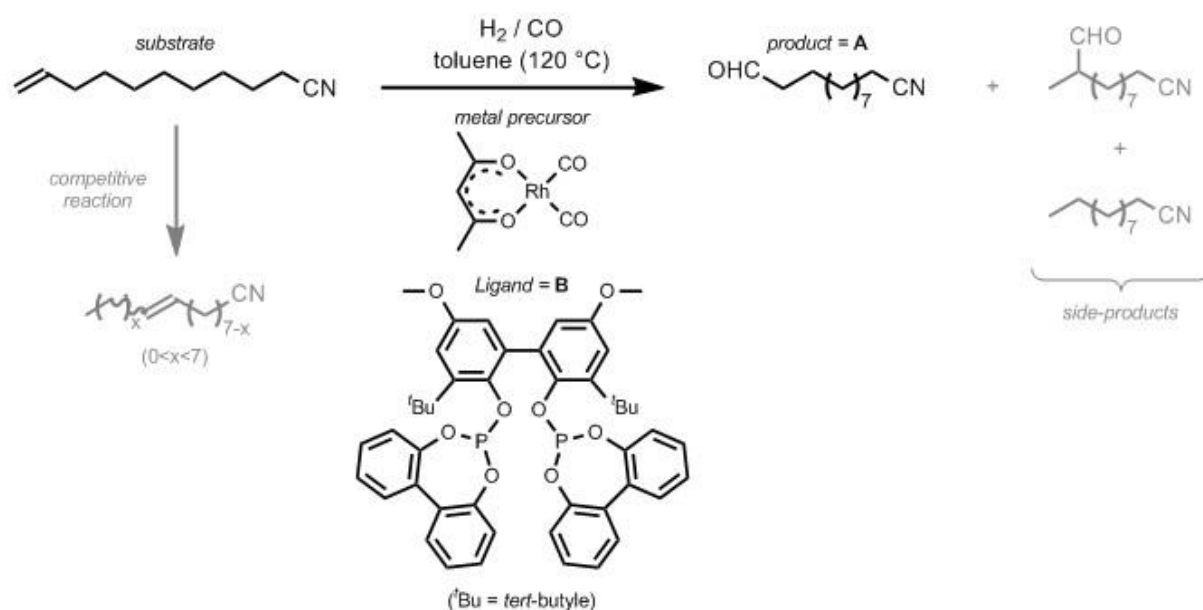


Figure 5-15: Hydroformylation catalytic reaction

The OSN objective is to extract the aldehyde **A** in the permeate and to recover the active catalyst **C** and the extra free ligand **B** in the retentate so that they can be sent back to the reactor. General information about the components to separate is reported in **Table 5-9**.

Table 5-9 : Hydroformylation final toluene mixture assuming full conversion and 100% selectivity for aldehyde A

	Aldehyde A	free Biphephos B	active Catalyst C
Molecular mass (g.mol ⁻¹)	195	787	920
Ratio over metal precursor	20,000	19	1
Concentration at industrial scale (mol.L ⁻¹)	1	9.5·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁵

It is worth noting that rhodium is one of the most expensive noble metal and due to the ligand/metal ratio, ligand **B** accounts for approximately the same cost as the metal itself. Thus, the efficient recycling of the whole catalytic system is an economic challenge [20,21].

II.3. Theoretical approach of the design and modelling of membrane cascades

II.3.1. Design of membrane cascades

Membrane cascades are multistage processes where the mixture to filtrate passes through several membrane units. Different configurations can be *a priori* proposed.

II.3.1.1. Basic configuration

In basic configuration, the membranes are connected “in series” (**Fig. 5-16**). Starting from a single-stage process (called stage *0*), one can add stages on the retentate side of stage *0* (labelled positively), add stages on the permeate side of stage *0* (labelled negatively), or both. Three sections are distinguished: (i) the feed stage (stage *0*) ; (ii) the retentate retreatment section (also called multistage [19,22] or stripping [18,23] section in reference to distillation) ; (iii) the permeate retreatment section (also called multipass [19,22] or enriching [18,23] section in reference to distillation). With such designs, the final retentate (respectively permeate) stream is the sum of the retentate (respectively permeate) outflow of the final stage of the corresponding retreatment section and all retentate (respectively permeate) outflows of the opposite section. Because of this mixing strategy, multicomponent mixtures coming from intermediate streams can pollute the final outflows which limits the separation efficiency [18] whereas without mixing high volumes are not recovered hence reducing the process interest. This type of design is already applied for reverse osmosis desalination processes [24] and will be further referred to as “no recycling”. Pumps (not shown) are incorporated between stages to ensure the crossflow velocity and compensate the pressure drop. Recycling from one stage to another can be added to improve the separation performance of the cascades.

II.3.1.2. Recycling “-1” configuration or counter-current recycle

The most common type of recycling is the return of the “loss” fraction from one stage back to the feed of the previous one (namely the permeates in the retentate retreatment section and the retentates in the permeate retreatment section) (**Fig. 5-17a**). This design will be further referred to as recycling “-1” and is also called counter-current recycle cascade [16,22,25].

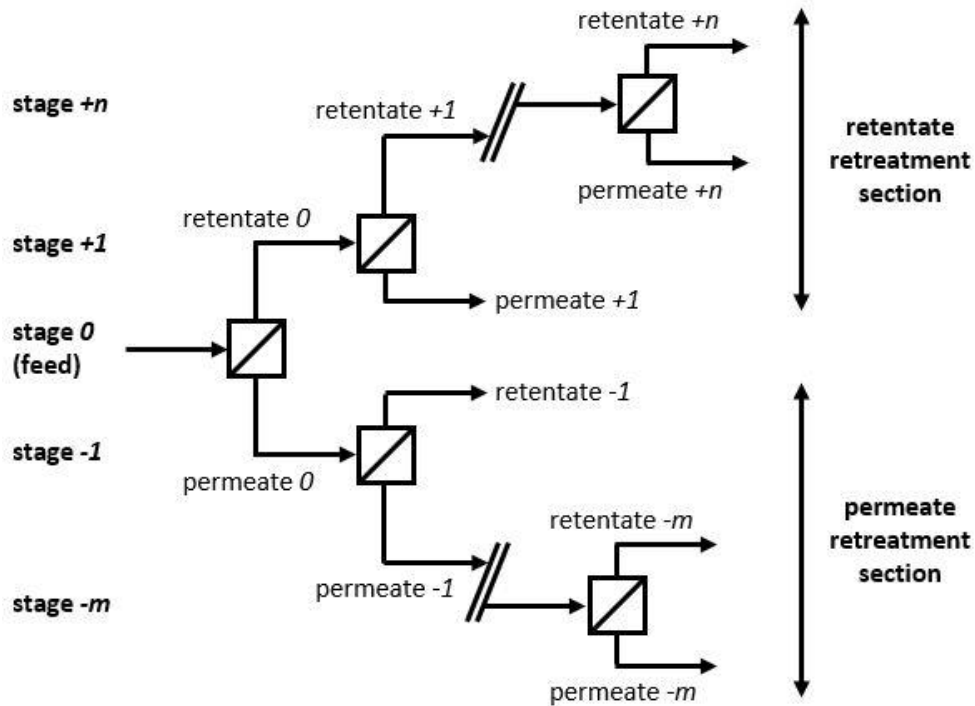


Figure 5-16: Basic configuration of membrane cascades (“no recycling”)

For such membrane cascades with recycling between two consecutive stages, a comparison is possible with usual distillation processes where a plateau refers to a stage [26]. As in the case without recycling, the same three sections are defined in the cascade. Pumps are necessary for all recirculations and mixers (not shown) can be added to gather several streams. This configuration has only two outflows: one final retentate and one final permeate.

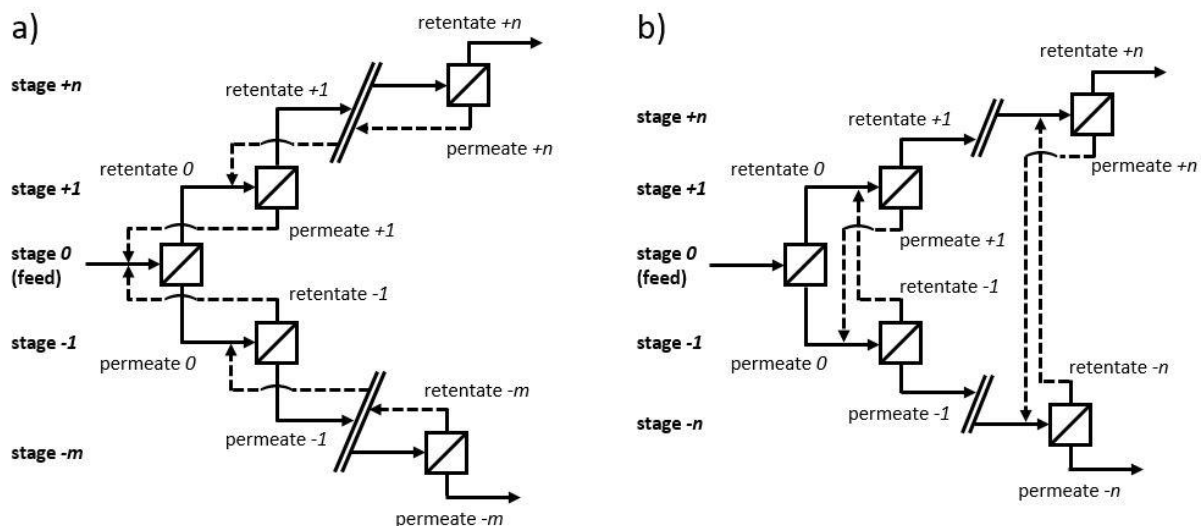


Figure 5-17: Membrane cascades with recycling (dashed lines) in both retreatment sections (a: recycling “-1” ; b: recycling “±”)

II.3.1.3. Other recycling configurations

The recycling between stages can be different from recycling “-1”. To discuss the interest of other types of recycling, based on the aforementioned cascade, two other designs have been selected. For the first one, all recycled streams are directed towards stage 0. This design will be referred to as recycling “→0”. This configuration requires a high membrane filtering area on stage 0 and is supposed to increase the residence time of the solutes to separate in the membrane cascade aiming at an apparent and artificial increase of the number of stages.

For the second configuration, the recycled outflow from a stage is directed towards its counterpart in the opposite retreatment section (**Fig. 5-17b**) which imposes the same number of stages in both sections. This design will be referred to as recycling “±”. Considering that any retentate is enriched in one solute compared to another one (and conversely for the permeate), the retentate retreatment section leads to a global enrichment in this solute (and conversely for the other solute in the permeate). Thus, the aim of this configuration is to drive any fraction enriched in one solute towards the corresponding enrichment section.

In the following, whatever the recycling mode, a systematic study has been performed for all configurations up to 7 stages. This limitation to 7 stages is probably too sophisticated/costly to be realistic for OSN applications except for products with very high value but allows to discuss a general approach enclosing the main possible applications.

II.3.2. Modelling of membrane cascades

II.3.2.1. Assumptions

Some assumptions are done to model the cascades: (i) continuous and steady-state process ; (ii) the feed of the membrane cascade is known (volumetric flowrate and concentrations) ; (iii) a

mixed outflow has homogeneous concentrations even if mixers are not indicated in the cascade ; (iv) a constant transmembrane pressure (TMP) is applied at any stage ; (v) the temperature is constant over the whole process.

II.3.2.2. OSN parameters

The notations used in the following equations are illustrated in **Figure 5-18**.

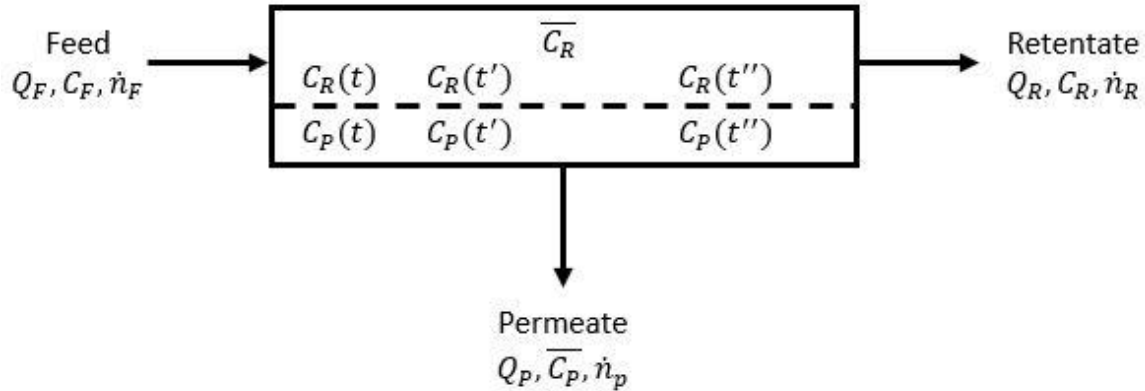


Figure 5-18: Outline of a membrane stage

Two process parameters have to be defined for the simulations. The first one is the rejection that is an experimental value and usually used as such over the whole cascade [6,25,27,28]. For our simulations, the rejection value needs to be estimated at each stage (see section 4.1.1). The rejection of a solute \mathbf{X} at stage i is given by Eq. 1.

$$R_i(\mathbf{X}) (\%) = \left(1 - \frac{\overline{C}_{P,i}(\mathbf{X})}{\overline{C}_{R,i}(\mathbf{X})}\right) \times 100 \quad (1)$$

With $\overline{C}_{P,i}(\mathbf{X})$ (respectively $\overline{C}_{R,i}(\mathbf{X})$) the permeate (respectively the retentate) average concentration of solute \mathbf{X} at stage i . Note that the rejections are expressed as percentages, but values between 0 and 1 are used for the calculations.

The second parameter is the volume reduction ratio (VRR) that can be imposed either for each stage or for the whole cascade. In this study, for sake of simplification, the same VRR_i is applied to all stages:

$$VRR_i = VRR = \frac{Q_{F,i}}{Q_{R,i}} \quad (2)$$

With $Q_{F,i}$ the feed volumetric flowrate and $Q_{R,i}$ the retentate volumetric flowrate at stage i .

Instead of VRR, the volume recovery (noted REC) is sometimes used [16,19,22]. This abbreviation may be ambiguous since REC can represent the recovery of a solute (in mol%). Here we introduce the volume permeation ratio (VPR) that is defined by Eq. 3.

$$VPR_i = VPR = \frac{Q_{P,i}}{Q_{F,i}} = 1 - \frac{1}{VRR} \quad (3)$$

With $Q_{P,i}$ the permeate volumetric flowrate at stage i .

II.3.2.3. Mass balances for a single-stage process

For a single-stage process (noted stage 0), unknown permeate and retentate variables (the volumetric flowrates and either the concentrations or the molar flowrates) have to be determined from the initial feed data. The two volumetric outflows are obtained using Eq. 2 and 3. For each solute, two additional equations are necessary. The first one is the solute mass balance that can be expressed using the molar flowrates:

$$\dot{n}_{F,0}(\mathbf{X}) = \dot{n}_{R,0}(\mathbf{X}) + \dot{n}_{P,0}(\mathbf{X}) \quad (4)$$

With $\dot{n}_{F,0}(\mathbf{X})$ the number of moles of solute \mathbf{X} entering stage 0 per unit time and $\dot{n}_{R,0}(\mathbf{X})$ (respectively $\dot{n}_{P,0}(\mathbf{X})$) the number of moles of solute \mathbf{X} in the retentate (respectively the permeate) leaving the membrane module per unit time.

The second equation is obtained by considering the evolution of the retentate concentration along the membrane stage being divided into small elements (see appendix A):

$$\dot{n}_{R,0}(\mathbf{X}) = \dot{n}_{F,0}(\mathbf{X}) \times \text{VRR}^{[R_0(\mathbf{X})-1]} \quad (5)$$

II.3.2.4. Mass balances for a membrane cascade with recycling

Figure 5-19 represents three-stage membrane cascades with recycling and with 1 stage in each retreatment section. These configurations are chosen as examples of the modelling procedures for multistage processes.

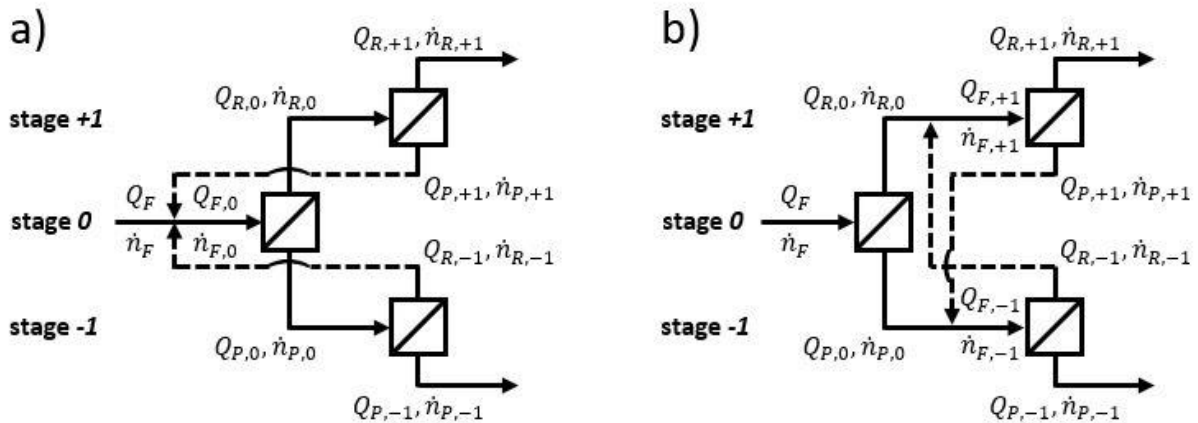


Figure 5-19: Unknown variables for three-stage membrane cascades with recycling (a: “-1” b: “+1”)

Each stage of the cascade can be modelled by the same 4 equations (Eq. 2-5) as for a single-stage process, giving a set of 12 equations. For recycling “-1”, 14 unknown variables have to be determined for 1 solute. The last 2 equations necessary for the simulations are obtained by considering the mixing step leading to the actual feed of stage 0 [19,22]:

$$Q_{F,0} = Q_F + Q_{R,-1} + Q_{P,+1} \quad (6)$$

$$\dot{n}_{F,0} = \dot{n}_F + \dot{n}_{R,-1} + \dot{n}_{P,+1} \quad (7)$$

The same development can be drawn for recycling “→0”, but for recycling “±”, 16 unknown variables have to be determined for 1 solute. In addition to the set of 12 equations, the last 4 equations correspond to the new feed streams for stages +1 and -1:

$$Q_{F,+1} = Q_{R,0} + Q_{R,-1} \quad (8)$$

$$\dot{n}_{F,+1} = \dot{n}_{R,0} + \dot{n}_{R,-1} \quad (9)$$

And

$$Q_{F,-1} = Q_{P,0} + Q_{P,+1} \quad (10)$$

$$\dot{n}_{F,-1} = \dot{n}_{P,0} + \dot{n}_{P,+1} \quad (11)$$

II.4. Experimental

The experimental part concerns both nanofiltration results on which simulations are based and detailed information on the calculations.

II.4.1. OSN experimental data

II.4.1.1. Rejections

Some experimental data are requested prior to the simulations. Hydroformylation reaction mixtures are obtained starting from an initial substrate concentration of 1 mol.L⁻¹ and with respect to the molecular ratios reported in **Table 5-9**. Nanofiltration of the solutions are performed on a Evonik-MET CrossFlow system at a transmembrane pressure (TMP) of 10 bar, up to VRR 2 and using a PDMS membrane (17 cm² area). The aldehyde **A** rejection (determined by GC analysis) and the ligand **B** rejection (determined by UV-Vis analysis) are 30% and 88% respectively. Note that the un-reacted substrate and all side-products have lower rejections than the target aldehyde **A** which favors their extraction (data not shown). The same way, the rejection of the active catalyst **C** is slightly higher than the rejection of ligand **B** which favors its recovery. Thus, considering only **A** (with a feed concentration of 1 mol.L⁻¹) for all organic products and **B** for simulating the whole catalytic system is the most difficult separation to perform.

Due to the high concentration of aldehyde **A** in the feed stream, the influence of this concentration on its rejection has been considered. A constant rejection of 30% is confirmed for concentrations below 1 mol.L⁻¹; but for higher concentrations, the experiments reveal a rejection decrease with the increase of the concentration, leading to the following equation to be applied to the cascade:

$$R_i(\mathbf{A}) (\%) = (-3.4869 \times \overline{C}_{R,i}(\mathbf{A})^2 + 3.6482 \times \overline{C}_{R,i}(\mathbf{A}) + 29.738) \quad (12)$$

With $\overline{C_{R,i}}(\mathbf{A})$ the retentate average concentration of aldehyde **A** at stage *i* that is calculated by:

$$\overline{C_{R,i}}(\mathbf{A}) = \frac{\overline{C_{P,i}}(\mathbf{A})}{1-R_i(\mathbf{A})} \quad (13)$$

With $\overline{C_{P,i}}(\mathbf{A})$ the permeate average concentration of aldehyde **A** at stage *i* calculated thanks to $\dot{n}_{P,i}(\mathbf{A})$ and $Q_{P,i}$.

Since the rejection and both the permeate and the retentate average concentrations of aldehyde **A** are interdependent in Eq. 12 and 13, an iterative progress has to be performed for the simulations until convergence of the results: at start, the rejection is fixed at 30%, which enables to calculate both average concentrations. The retentate average concentration is then applied in Eq. 12 to determine a new rejection value that is further used to recalculate both average concentrations and so on until convergence of the rejection used and the one estimated.

The concentration of aldehyde **A** being 3 orders of magnitude that of ligand **B**, its influence on the rejection of ligand **B** has also been assessed leading to Eq. 14.

$$R_i(\mathbf{B}) (\%) = (0.0025 \times \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A})^2 - 2.0126 \times \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A}) + 90.01) \quad (14)$$

II.4.1.2. Permeate fluxes

In order to calculate the membrane filtering area needed at each stage, the permeance has been experimentally measured at TMP of 10 bar. Assuming that aldehyde **A** imposes the permeate flux due to its higher concentration than ligand **B**, several solutions ranging from 0 mol.L⁻¹ (pure solvent) to 4.6 mol.L⁻¹ (pure liquid solute **A**) have been filtrated leading to the following equations:

$$\begin{aligned} L_{P,i} &= 0.178 \times \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A})^2 - 0.996 \times \overline{C_{R,i}} + 2.934 && \text{if } \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A}) < 2.5 \text{ mol.L}^{-1} \\ L_{P,i} &= -0.1 \times \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A}) + 1.8 && \text{if } \overline{C_{R,i}}(\mathbf{A}) > 2.5 \text{ mol.L}^{-1} \end{aligned} \quad (15)$$

II.4.2. Scope of the simulations and calculation details

II.4.2.1. Scope

The overall amount of aldehyde **A** to treat is 10,000 tons per year ($Q_F = 6400 \text{ L.h}^{-1}$) which corresponds to a medium scale industrial production. More than 75 different configurations of membrane cascades have been simulated varying the number of stages in each retreatment section and the presence of recycling. VRR 2, 4, 6, 8 and 10 are used for the simulations. The same VRR is imposed at each stage of the cascade to facilitate the understanding of the influence of the cascade design on the separation performances. The use of a different VRR per stage can be performed to optimize the process but is outside the scope of this study.

II.4.2.2. Calculations

All simulations are realized using a Microsoft Excel file. A unique architecture has been developed that gathers the “no recycling” mode and both recycling “-1” and “→0” modes as illustrated in **Figure 5-20**. This architecture allows to study cascades up to 11 stages and to systematically evaluate all configurations up to 7 stages with at least one stage in both retreatment section, the feed stage being at any position. A different layout is established for recycling “±” due to its specificity. The aim of the calculations is to express a feed stage according to the feed of the previous one and its process parameters (*i.e.* the rejection and the VRR). In this work, any stage outflow is entirely redirected. Note that the possibility to split redirected outflows in several streams has also been considered when preparing the architecture (not shown). For example, the permeate of stage +5 can be partly directed towards the final permeate stream of the cascade and partly recycled, with the possibility to partly direct the recycled stream towards any of the stages from +4 to 0.

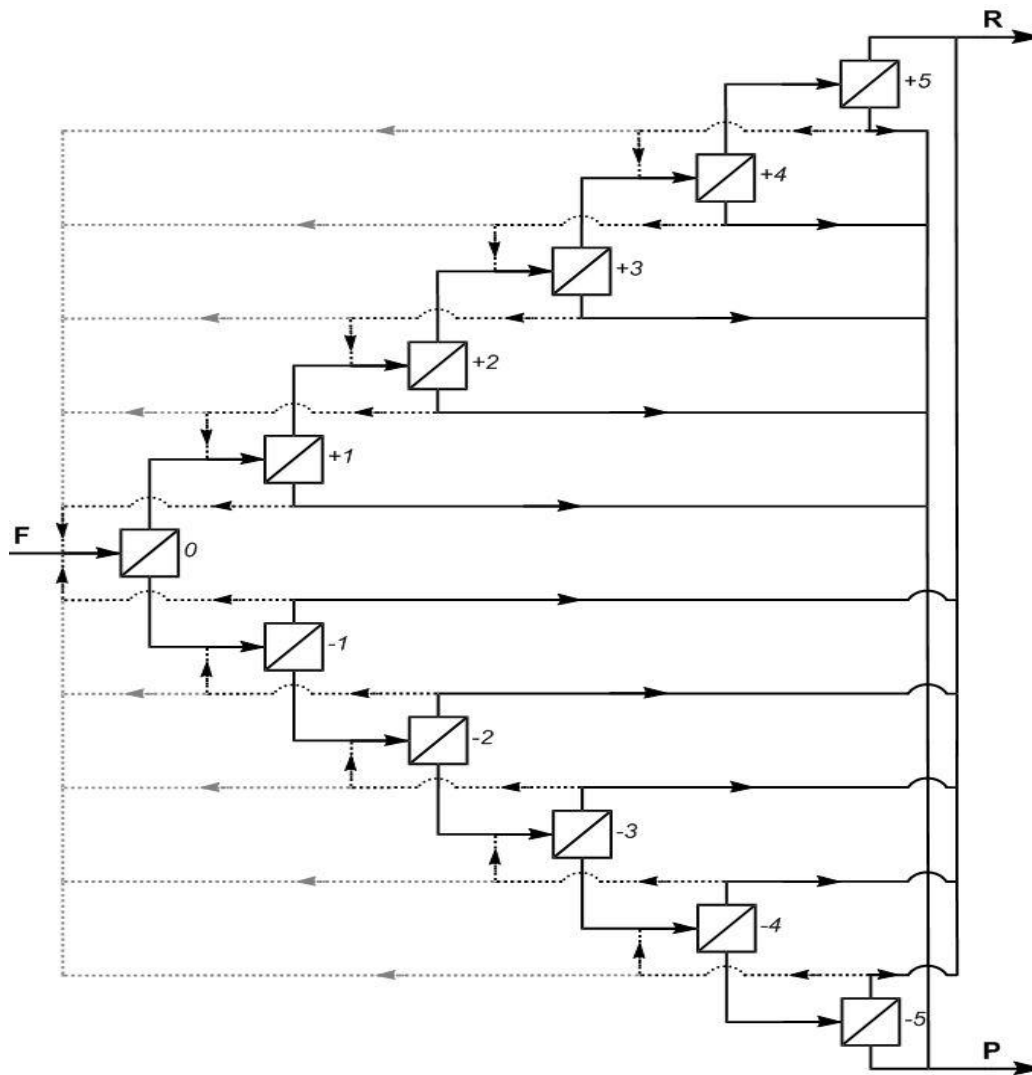


Figure 5-20: Outline of the unique architecture combining “no recycling” (full lines), recycling “-1” (black dotted lines) and recycling “→0” (grey dotted lines)

The calculations developed in the Microsoft Excel file are exemplified hereafter for one solute with recycling “-1”. Except for the final stages, each feed stage in the retentate (respectively the permeate) retreatment section is the sum of 2 streams: the retentate (respectively the permeate) outflow of the previous stage and the permeate (respectively the retentate) outflow of the following stage. This direct addition can be applied to the volumetric flowrates (as usually developed for cascade simulations with recycling) but also to the molar flowrates, which ensures a useful simplification of the calculations compared to the use of the concentrations. For a better understanding of the strategy, the example starts from stage +5. According to Eq. 5:

$$\dot{n}_{F,+5} = \dot{n}_{R,+4} = \dot{n}_{F,+4} \times VRR^{(R_{+4}-1)} \quad (16)$$

Eq. 16 can also be expressed as:

$$\dot{n}_{F,+5} = \dot{n}_{F,+4} \times \frac{\alpha_{R,+4}}{1-\beta_{R,+5}} \quad (17)$$

With $\alpha_{R,i} = VRR^{(R_i-1)}$ for any stage i and $\beta_{R,+5} = 0$ (vide infra).

For stage +4 and according to Eq. 4 and 5:

$$\dot{n}_{F,+4} = \dot{n}_{R,+3} + \dot{n}_{P,+5} = \dot{n}_{F,+3} \times \alpha_{R,+3} + \dot{n}_{F,+5} \times \alpha_{P,+5} \quad (18)$$

With $\alpha_{P,i} = 1 - VRR^{(R_i-1)} = 1 - \alpha_{R,i}$ for any stage i .

By transposition of Eq. 17 in Eq. 18, the feed of stage +4 can be expressed from the feed of stage +3:

$$\dot{n}_{F,+4} = \dot{n}_{F,+3} \times \frac{\alpha_{R,+3}}{1-\beta_{R,+4}} \quad (19)$$

$$\text{With } \beta_{R,+4} = \frac{\alpha_{R,+4} \times \alpha_{P,+5}}{1-\beta_{R,+5}}$$

Thus, for any stage i in the retentate retreatment section, the feed molar flowrate can be expressed from the feed molar flowrate of the previous stage according to the following equation:

$$\dot{n}_{F,i} = \dot{n}_{F,i-1} \times \frac{\alpha_{R,i-1}}{1-\beta_{R,i}} \quad (20)$$

With $\beta_{R,i} = \frac{\alpha_{R,i} \times \alpha_{P,i+1}}{1-\beta_{R,i+1}}$ and $\beta_{R,+n} = 0$ for the final stage +n.

The same development can be done for any stage j (algebraic value) in the permeate retreatment section, which gives:

$$\dot{n}_{F,j} = \dot{n}_{F,j+1} \times \frac{\alpha_{P,j+1}}{1-\beta_{P,j}} \quad (21)$$

With $\beta_{P,j} = \frac{\alpha_{P,j} \times \alpha_{R,j-1}}{1-\beta_{P,j-1}}$ and $\beta_{P,-m} = 0$ for the final stage -m.

For stage 0:

$$\dot{n}_{F,0} = \dot{n}_F + \dot{n}_{R,-1} + \dot{n}_{P,+1} = \dot{n}_F + \dot{n}_{F,-1} \times \alpha_{R,-1} + \dot{n}_{F,+1} \times \alpha_{P,+1} \quad (22)$$

Which leads to:

$$\dot{n}_{F,0} = \frac{\dot{n}_F}{1 - \beta_{P,0} - \beta_{R,0}} \quad (23)$$

II.4.2.3. Criteria to quantify the membrane cascade performances

Seven criteria are used to compare the performances of the various simulated membrane cascades.

- The extraction of aldehyde **A** in the final permeate stream:

$$\text{Extraction of A (\%)} = \left(\frac{\dot{n}_P(\mathbf{A})}{\dot{n}_F(\mathbf{A})} \right) \times 100 \quad (24)$$

- The aldehyde **A** purity in the final permeate stream:

$$\text{Purity of A (\%)} = \left(\frac{\dot{n}_P(\mathbf{A})}{\dot{n}_P(\mathbf{A}) + \dot{n}_P(\mathbf{B})} \right) \times 100 \quad (25)$$

- The recovery of ligand **B** in the final retentate stream:

$$\text{Recovery of B (\%)} = \left(\frac{\dot{n}_R(\mathbf{B})}{\dot{n}_F(\mathbf{B})} \right) \times 100 \quad (26)$$

- The ligand **B** enrichment ratio in the final retentate stream is defined by Eq. 27. This is another way to deal with purity but the enrichment is more adapted here because ligand **B** is much less concentrated than aldehyde **A** and its purity is very low:

$$\text{Enrichment of B} = \frac{\dot{n}_R(\mathbf{B}) / (\dot{n}_R(\mathbf{A}) + \dot{n}_R(\mathbf{B}))}{\dot{n}_F(\mathbf{B}) / (\dot{n}_F(\mathbf{A}) + \dot{n}_F(\mathbf{B}))} \quad (27)$$

- The overall membrane filtering area = sum of the membrane area at each stage:

$$A_{mb} \text{ (m}^2\text{)} = \sum_i \frac{Q_{P,i}}{L_{P,i} \times \text{TMP}} \quad (28)$$

With $L_{P,i}$ being calculated according to Eq. 15.

- The global VRR of the cascade:

$$\text{Global VRR} = \frac{Q_F}{Q_R} \quad (29)$$

With Q_F the feed flowrate of the cascade and Q_R the final retentate flowrate of the cascade (**Fig. 6**).

- The energy consumption (all streams are considered, except the final retentate and permeate):

$$Q_{OSN} \text{ (kW)} = \sum_i \frac{\text{TMP} \times Q_{F,i}}{\eta_{\text{pump}}} \quad (30)$$

With η_{pump} the pump efficiency equal to 0.7 from literature data [10].

II.5. Results and discussion

II.5.1. First approach of the cascades: Influence of the recycling mode and the VRR

Some preliminary simulations have been realized in order to highlight the impact of the recycling mode and the VRR on the cascades performance and justify their specific selection for further detailed studies.

II.5.1.1. Influence of the recycling mode

The 4 different modes (“no recycling” and recycling “-1”, “ $\rightarrow 0$ ” and “ \pm ”) have been compared at VRR 2 at each stage. Due to the specificity of recycling “ \pm ”, all configurations are composed of the same number of stages in both retreatment sections. Consequently cascades with odd numbers of stages from 3 to 11 are performed, although a number of stages higher than 7 should not be relevant for products with low added value. For the configuration with 3 stages, no data is reported for the recycling “ $\rightarrow 0$ ” since this is an equivalent recycling to the more general “-1”.

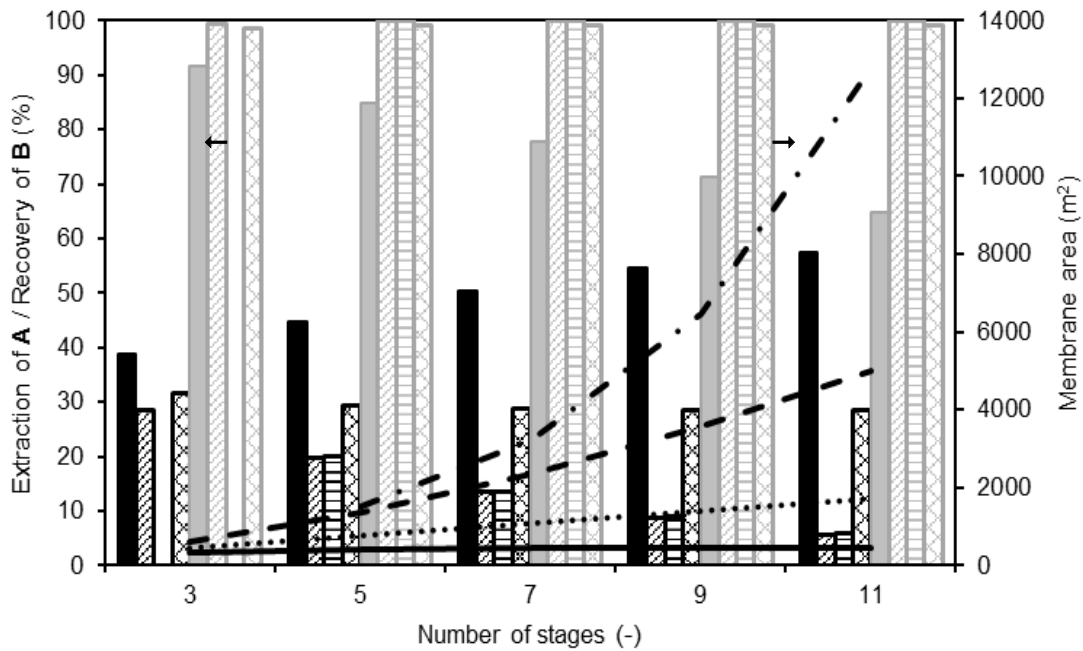


Figure 5-21: Impact of the recycling mode and the number of stages on the performances of the cascades (VRR 2 ; black: extraction of A ; grey: recovery of B ; solid bars and full line: “no recycling” ; obliques and dashed line: recycling “-1” ; horizontals and dash/dotted line: recycling “ $\rightarrow 0$ ” ; crosses and dotted line: recycling “ \pm ”)

The performances of the configurations are evaluated in terms of extraction of **A** in the permeate, recovery of **B** in the retentate and the overall membrane area needed to achieve the separation (**Fig. 5-21**).

For the design without recycling, the extraction of **A** slightly increases from 39% with 3 stages to 57% with 11 stages. In parallel, the recovery of **B** drops from 92% to 65%. This too poor recovery makes the “no recycling” configuration inadequate for industrial purposes.

All configurations with recycling reach at least 98% recovery of **B** whatever the number of stages, highlighting the interest to add a recycling for solutes with relatively high rejections. The results are more contrasted for the extraction of **A** and always quite low:

- The recycling “ $\rightarrow 0$ ” gives the same extraction of **A** than the recycling “**-1**” that regularly decreases from 28% with 3 stages to 6% with 11 stages. Nevertheless, it must be noted that even though similar extractions are reported for both configurations, the membrane area is much higher for the former recycling that needs an oversizing of the first stage.
- The configurations with recycling “ \pm ” present an original behavior since the extraction of **A** is almost constant (*ca.* 30%) whatever the number of stages and always higher than those obtained with the 2 other recycled configurations. In addition the membrane area is the lowest amongst all the recycling modes. However, this trend is not confirmed for $VRR > 2$. In fact, as soon as $VRR 3$, the extraction of **A** and the recovery of **B** are lower with recycling “ \pm ” compared to the 2 other recycling modes (not shown). Recycling “ \pm ” will not be further studied.

II.5.1.2. Influence of the VRR

Since our objective is to simulate the post-treatment of an industrial production thanks to OSN, $VRR 2$ appears insufficient and is not presented in the following. **Figure 5-22** shows the simulated extraction of **A** and recovery of **B** thanks to several simple cascades with recycling “**-1**” and either a retentate retreatment section or a permeate retreatment section. Each dot represents the combined results for 1 cascade design at a given VRR. The farer from stage 0 , the more stages are added in the considered retreatment section. For example, the dot labelled $(+1 0)$ corresponds to a two-stage cascade composed of 1 stage in the retentate retreatment section and the feed stage, whereas the dot labelled $(0 -1)$ corresponds to a two stage cascade composed of the feed stage and 1 stage in the permeate retreatment section, and so on.

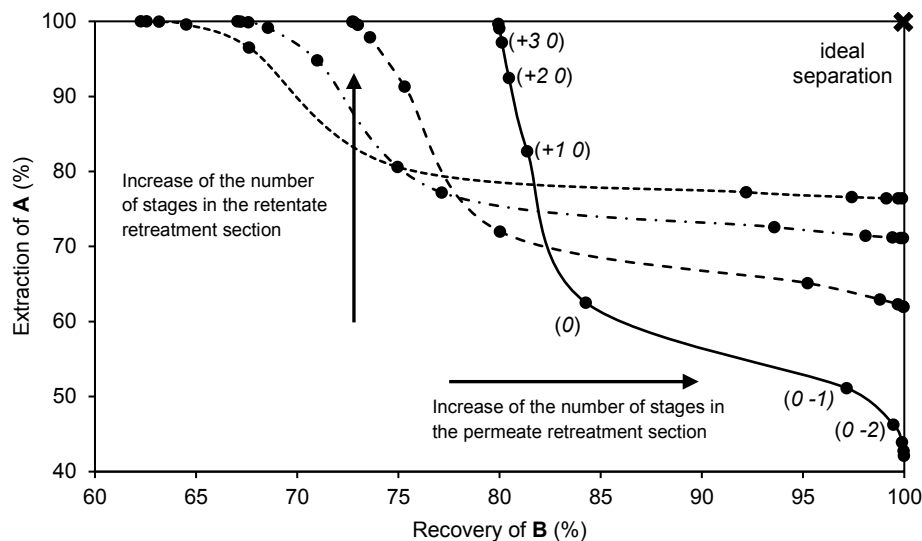


Figure 5-22: Performances of membrane cascades with recycling “-1” either in the retentate or in the permeate retreatment section (VRR at each stage: full line= 4 ; dashed line= 6 ; dash/dotted line= 8 ; dotted line= 10)

Increasing the number of stages in the retentate retreatment section (positive labels) allows to increase the extraction of **A** in the permeate but systematically decreases the recovery of **B** in the retentate. An opposite trend is observed for the permeate retreatment section (negative labels). In addition, whatever the number of stages and the retreatment section, the higher the VRR at each stage, the higher is the aldehyde **A** extraction but the lower is the ligand **B** recovery. This figure clearly shows that dealing with only one retreatment section (either permeate or retentate) do not allow to reach the “ideal separation” (100% of aldehyde **A** extraction and 100% of ligand **B** recovery) and so both retreatment sections have to be considered simultaneously in more sophisticated cascades.

II.5.2. Systematic simulation of sophisticated cascades with recycling “-1”

The goal is to determine the optimal membrane cascade design thanks to simulations that highlight the influence of the cascade configuration and the operating conditions (especially the VRR at each stage) on the separation performances. To be consistent with the previous part, recycling “-1” is selected as a representative configuration, although similar approaches can be applied to other designs.

Figure 5-23 displays the results of the simulations performed at VRR 4. Starting from the single-stage process (0), 2 curves (dashed lines) represent simulations of the “no recycling” cascade and 2 curves (full lines) represent the same design with recycling “-1” highlighting that the “ideal separation” cannot be reached thanks to such strategies. The addition of a stage in the retentate retreatment section from the configuration (0 -1) or a stage in the permeate retreatment section from the configuration (+1 0) results in the same configuration corresponding to the dot (+1 -1). Thus, these 3 configurations are linked by dotted lines. As stated before, while increasing the number of stages in the retentate retreatment section, the extraction of **A** in the permeate increases but the recovery of **B** in the retentate decreases and conversely for the

addition of stages in the permeate retreatment section. Increasing the number of stages in both sections tends towards the “ideal separation” objective. However, it has to be noted that the more additional stages, the shorter is the performance increase between 2 linked configurations, whatever the retreatment section. All these curves make an original mapping (as illustrated by the insert of **Fig. 5-23**) that can be used to determine which configuration (number of stages, feed stage position, recycling mode) and which VRR should be applied to reach a targeted separation goal.

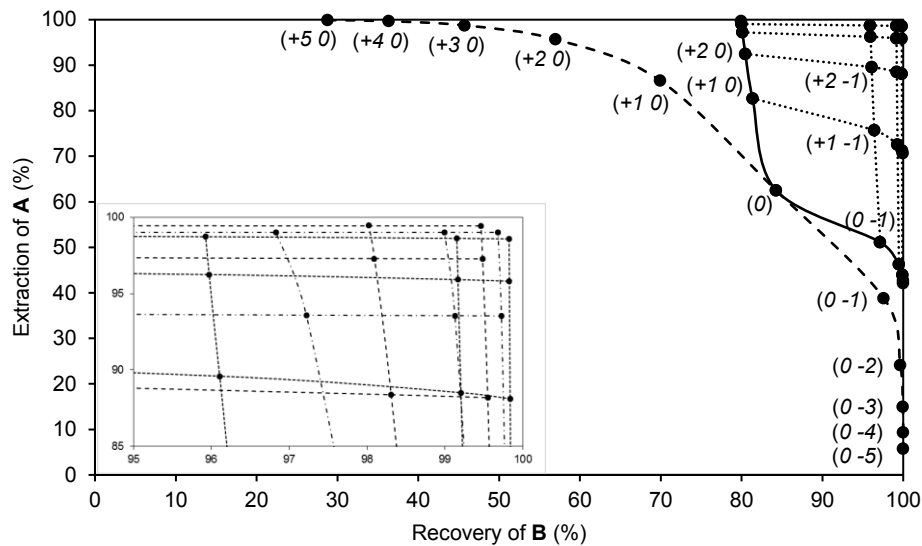


Figure 5-23: Performances of sophisticated cascades (VRR 4 at each stage) – dashed line: “no recycling” ; full line: recycling “-1” either in the retentate or in the permeate retreatment section ; dotted line: recycling “-1” in both retreatment sections. Insert: Mapping with VRR 4 (dotted line), VRR 6 (dashed line) and VRR 8 (dash/dotted line)

Optimization of a cascade is not only dealing with an efficient separation and high percentages of solutes in both outflow streams. The membrane filtering area is an important parameter to consider due to the membrane turnover (mastered by the lifetime in the OSN conditions) and the energy needed for pumping. **Figure 5-24** combines the results of **figure 5-23** (mind the axes) with the overall membrane area of the different configurations. It is interesting to note that an efficient separation and a good solute recovery are not necessarily associated to the highest membrane areas. Similar performances are reached either by a five-stage cascade (+3 -1) or by a seven-stage cascade (+3 -3) but the membrane area is doubled for the latter. The membrane area is also related to the position of the feed stage in the cascade, since addition of stages in the retentate retreatment section will deal with reduced volumes due to VRR although addition of stages in the permeate retreatment section will deal with substantial volumes. For a global overview of all configurations, the same analysis has to be realized for all recycling modes and each VRR tested.

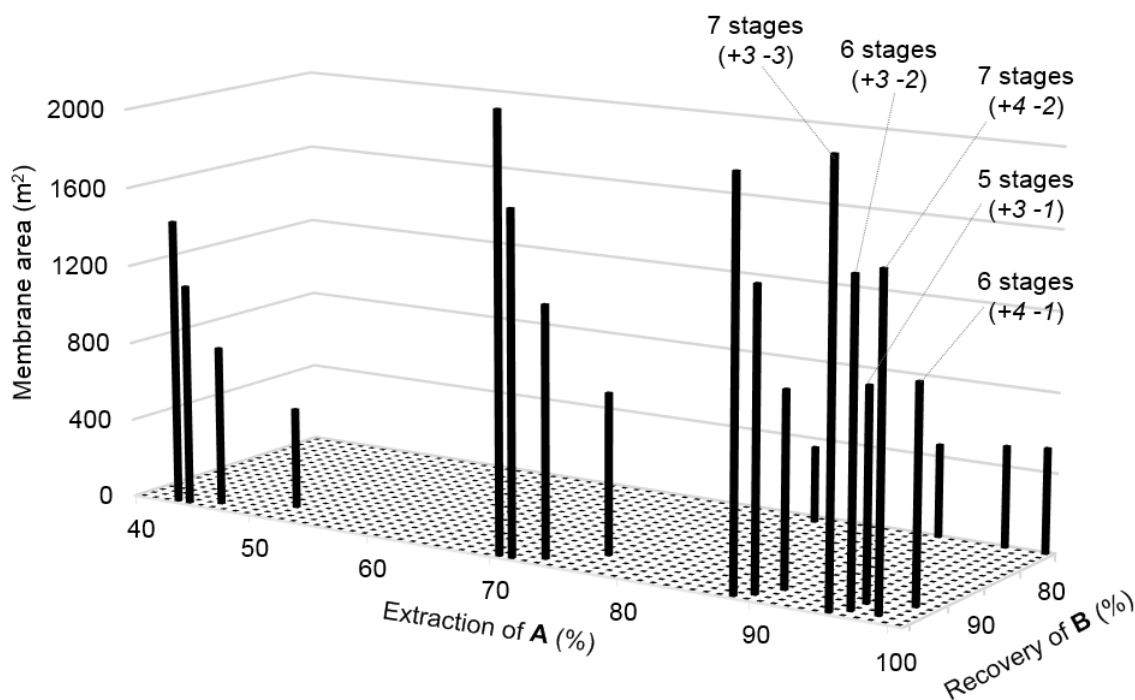


Figure 5-24: Membrane area vs separation performances for different configurations of cascades with recycling “-1” (VRR 4 at each stage)

II.5.3. Case studies depending on the objectives of the OSN treatment

For the industrial application targeted in this study, the efficient recycling of the whole catalytic system is essential because of the cost of both rhodium and the free ligand **B** used in excess to run properly the reaction. The first objective is set at 99% recovery of **B**. A substantial extraction of the synthesized aldehyde **A** has to be envisaged. Two proposals are tested for the extraction of **A** from high requirement (95% extraction) to moderate requirement (80% extraction).

II.5.3.1. Case study 1: 99% recovery of B and 95% extraction of A

By reaching that separation with a membrane cascade, OSN can be proposed as a unique purification step to replace the energy-consuming distillation process. No cascade design with less than 6 stages is able to perform such separation (**Fig. 5-25a**). Six different configurations of six-stage cascades fulfill the separation criteria, two of them with recycling “→0”. The results are reported in **table 5-10**. The extraction of **A** ranges from 95.9% to 99.0% with an excellent purity for all configurations due to the huge concentration difference of **A** compared to **B**. The recovery of **B** is almost unchanged, but its enrichment clearly depends on the VRR at each stage with more than a two-fold increase by changing the VRR from 6 to 8 for configuration (+2 -3), whatever the recycling mode. The position of the feed stage 0 in the configuration is of importance for the overall membrane area and (associated to the configuration) for the global VRR of the cascade. The more stages in the permeate retreatment section, the more is the membrane area in accordance with larger volumes to treat. In that way, configuration (+1 -4) has the larger membrane area (with recycling “-1”) and needs the highest

VRR at each stage. It is interesting to note that same results are obtained with configurations (+1 -4) and (+3 -2) except for the membrane area, meaning that the position of the feed stage 0 may have an impact on the global cost of the cascade without altering its performance. As already stated (see section 5.1.1), recycling “→0” always leads to comparable extraction of **A** and recovery of **B** but a larger membrane area compared to recycling “-1”.

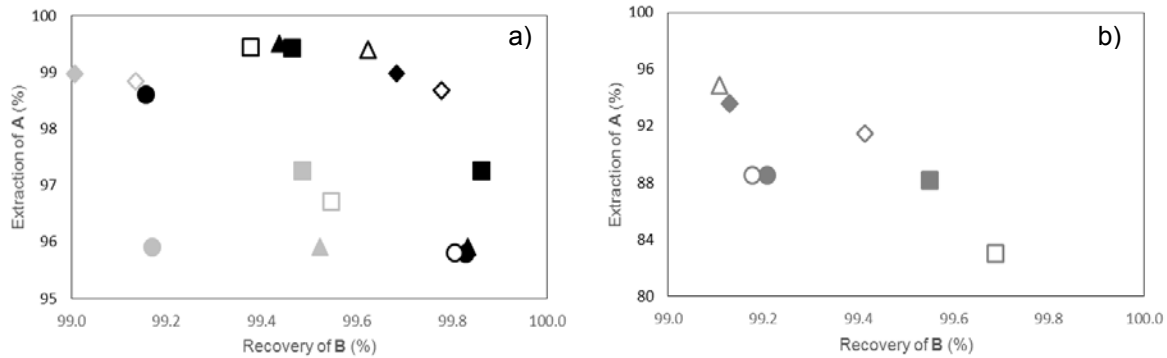


Figure 5-25: Outline of the configurations allowing 99% recovery of B and: a) 95% extraction of A ; b) 80% extraction of A (black: 7-stage ; light grey: 6-stage ; grey: 5-stage ; solid symbol: recycling “-1” ; empty symbol: recycling “→0” ; VRR: ● = 4 ; ■ = 6 ; ◆ = 8 ; ▲ = 10 ; Note that the results of a) are omitted in b) for clarity)

The last two columns deal with the same configuration, but constant rejections for **A** and **B** were used for the latter. In that case, a slightly lower extraction of **A** parallel to a lower enrichment of **B** are observed. This is consistent with the fact that for the case where the rejections vary, the simulation imposes lower rejections for **A** and **B** when the concentration of **A** increases. It seems that variation of the rejections has only a poor impact on the simulation results. However, no consideration of this variation would have led to the exclusion of one possible configuration since the extraction of **A** appears below 95%. Moreover, it has to be pointed out that the final retentate concentration of **A** is 3.4 mol.L⁻¹ when the rejections are not fixed and 9.3 mol.L⁻¹ when constant rejections are used, which is physically impossible since the pure aldehyde **A** has a maximal concentration of 4.6 mol.L⁻¹.

Table 5-10: Results of the simulations with 95% extraction of A and 99% recovery of B for six-stage cascade designs

Configuration	(+1 -4)	(+2 -3)		(+3 -2)	(+3 -2)*		
		6	8				
VRR at each stage	10	6	8	4	4		
Recycling mode	-1	-1 →0	-1 →0	-1	-1		
Extraction of A (%)	95.9	97.3	96.7	99.0	98.8	95.9	88.9
Purity of A (%)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
Recovery of B (%)	99.5	99.5	99.5	99.0	99.1	99.2	99.4
Enrichment of B (-)	23.8	35.2	29.5	88.9	78.9	23.7	8.9
Membrane area (m ²)	1927	1758	2067	1641	1859	1590	1606
Global VRR	81	125	105	343	301	84	84
Q _{OSN} (kW)	15.6	15.0	17.2	13.5	14.9	14.8	14.8

* Simulations with constant rejections (30% for **A** and 88% for **B**)

This clearly emphasizes that the criteria used to quantify the cascade performances have to be carefully selected and all parameters have to be checked. Amongst all results reported in **Table 5-10**, configuration (+3 -2) fulfills at minima the separation criteria with the lowest membrane area and configuration (+2 -3) with VRR 8 at each stage and recycling “-1” presents the best separation performances (highest recoveries and purities for **A** and **B**) associated to one of the lowest membrane area. However, for this latter configuration, the global VRR (>340) may not be realistic at industrial scale since it corresponds to a volumetric flowrate reduction from 6400 L.h⁻¹ for the feed stream to less than 19 L.h⁻¹ for the final retentate, likely difficult to reach due to the hold-up volume of an industrial equipment.

II.5.3.2. Case study 2: 99% recovery of B and 80% extraction of A compatible with a limited global VRR

For that case, the cascade should be considered as the first post-treatment step with 2 objectives. Firstly, since OSN is performed at room temperature, the catalytic system integrity is preserved which may allow its recycling. Secondly, due to the splitting of the feed stream into 2 fractions, the volume being further treated by distillation is reduced, which can have a significant impact on the energy saving and the cost of the global purification step. Considering the remark dealing with the reachable global VRR, the minimal separation goal was set at 80% extraction of **A** and 99% recovery of **B**. This reduction of the extraction goal of **A** allows to reduce the number of stages of the cascade. Seven new configurations of five-stage cascades fulfill the separation criteria, the majority of them being with recycling “→0” (**Fig. 5-25b**). **Table 5-11** details the simulation results for these new configurations.

Table 5-11: Results of the simulations with 99% recovery of B and 80% extraction of A for five-stage cascade designs

Configuration	(+1 -3)					(+2 -2)	
	6		8		10	4	
VRR at each stage							
Recycling mode	-1	→0	-1	→0	→0	-1	→0
Extraction of A (%)	88.2	83.0	93.6	91.4	94.9	88.5	88.5
Purity of A (%)	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9
Recovery of B (%)	99.6	99.7	99.1	99.4	99.1	99.2	99.2
Enrichment of B (-)	8.4	5.8	15.2	11.5	19.0	8.6	8.6
Membrane area (m ²)	1639	1897	1577	1779	1700	1489	1617
Global VRR	25	18	49	39	67	28	28
Q _{OSN} (kW)	14.3	16.3	13.1	14.5	13.5	14.2	15.3

The same trends as previously observed can be drawn. The objective of reduction of the permeate volume makes the global VRR criterion of importance. In that sense, the recycling “→0” appears as promising since similar extractions/recoveries and purities are reached compared to recycling “-1” with a lower global VRR. Better selection of the optimal configuration can be based on the membrane area or the energy consumption criteria and by considering the added value of the product. Configuration (+1 -3) with VRR 8 at each stage

and recycling “ $\rightarrow 0$ ” associates a good extraction/recovery with a moderate global VRR and a limited membrane area.

Conclusion

In this paper, original equations for the simulation of cascades are developed. This allows to settle a flexible simulation architecture that gathers up to 11 stages and different recycling modes. Recycled streams are considered between consecutive stages, sent back to the feed stage or directed towards the opposite retreatment section. More than 75 different cascade configurations are systematically studied, each one being developed with several VRR ranging from 2 to 10. Graphical representations of the separation performances permit to select the best configuration based on specific criteria. A case study is aiming at the “catalytic system/reaction products” separation in a toluene mixture issued from the homogeneous catalyzed hydroformylation reaction. An ambitious separation goal (99% recovery of the catalytic system and 95% extraction of the products) reveals the (physical/cost) limitations of the cascades. Indeed, only focusing on separation criteria can lead to excessive VRR and unreachable concentrations in the final streams. Optimization of the cascade simulations can be done by considering a variable VRR from one stage to another or by introducing innovative recycling modes.

Acknowledgements

The authors thanks the french ANR for the financial support of project MemChem n° 14-CE06-0022 and the french clusters IAR and Axelera for labelling this project.

Prof. J.-F. Carpentier and L. Le Goanvic, Université de Rennes 1, are gratefully acknowledged for providing substantial amounts of hydroformylation reaction mixtures. The authors would like to thank Prof. D. Wolbert, ENS Chimie Rennes, for helpful discussions.

Appendix A

In steady-state flow and for one solute, 2 mass balances equations can be written:

Solvent mass balance:

$$Q_F = Q_P + Q_R \quad (\text{A-1})$$

Solute mass balance:

$$Q_F \times C_F = Q_P \times C_P + Q_R \times C_R \quad (\text{A-2})$$

Considering the 2 above equations and introducing the VPR, one gets:

$$C_R = \frac{C_F - VPR \times C_P}{1 - VPR} \quad (\text{A-3})$$

A nanofiltration module can be divided into an infinite number of small elements (Fig. A-1). In a small element starting from the module feed until a volume permeation ratio equal to vpr , Eq. A-3 becomes:

$$C_R' = \frac{C_F - vpr \times C_P'}{1 - vpr} \quad (A-4)$$

With $C_F < C_R' < C_R$

The permeate concentration can also be calculated incorporating the rejection R :

$$C_P' = \frac{1}{vpr} \times \int C_P' \times dvpr = \frac{1}{vpr} \times \int (1 - R) \times C_R' \times dvpr \quad (A-5)$$

Eq. A-4 and A-5 give:

$$C_R' = \frac{1}{1 - vpr} \times [C_F - \int (1 - R) \times C_R' \times dvpr] \quad (A-6)$$

After derivation of Eq. A-6 according to vpr , one gets:

$$\frac{d[C_R' \times (1 - vpr)]}{dvpr} = \frac{dC_F}{dvpr} - (1 - R) \times C_R' \quad (A-7)$$

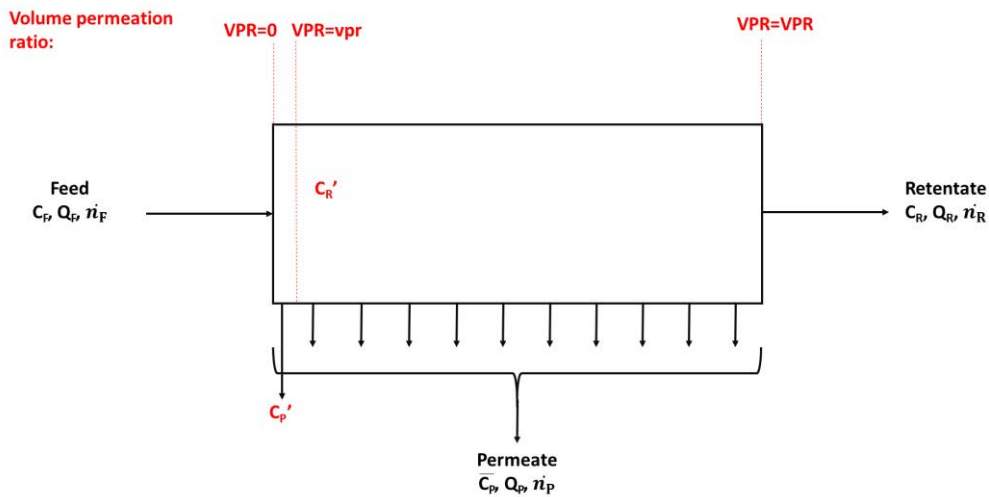


Figure A-1: Nanofiltration module divided into small elements

The derivation can also be expressed by Eq. A-8.

$$\frac{d[C_R' \times (1 - vpr)]}{dvpr} = (1 - vpr) \times \frac{dC_R'}{dvpr} + C_R' \times \frac{d(1 - vpr)}{dvpr} = (1 - vpr) \times \frac{dC_R'}{dvpr} - C_R' \quad (A-8)$$

In Eq. A-7, $\frac{dC_F}{dvpr} = 0$, hence combining Eq. A-7 and A-8 leads to:

$$\frac{dC_R'}{dvpr} = \frac{R \times C_R'}{1 - vpr} \quad (A-9)$$

Eq. A-9 has to be integrated from the feed to the retentate concentration and from 0 to VPR .

$$\int_{C_F}^{C_R} \frac{dC_R'}{C_R'} = - \int_0^{VPR} \frac{R \times d(1 - vpr)}{1 - vpr} \quad (A-10)$$

After integration, one gets:

$$\ln(C_R) - \ln(C_F) = -R \times [\ln(1 - VPR) - \ln(1)] \quad (\text{A-11})$$

Eq. A-11 can be rewritten to get Eq. A-12.

$$C_R = C_F \times (1 - VPR)^{-R} \quad (\text{A-12})$$

Replacing VPR by VRR leads to:

$$C_R = C_F \times VRR^R \quad (\text{A-13})$$

The concentration can be transposed to the molar flowrate in order to work with number of moles.

$$\dot{n}_R = \dot{n}_F \times \frac{Q_R}{Q_F} \times VRR^R \quad (\text{A-14})$$

Or $\frac{Q_R}{Q_F}$ equals to $\frac{1}{VRR}$ which leads to the final equation.

$$\dot{n}_R = \dot{n}_F \times VRR^{(R-1)} \quad (\text{A-15})$$

References

- [1] D. Nair, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, I.F.J. Vankelecom, A.G. Livingston, Semi-continuous nanofiltration-coupled Heck reactions as a new approach to improve productivity of homogeneous catalysts, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 8219–8222. doi:10.1016/S0040-4039(01)01734-8.
- [2] A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, Nanofiltration for Homogeneous Catalysis Separation: Soluble Polymer-Supported Palladium Catalysts for Heck, Sonogashira, and Suzuki Coupling of Aryl Halides, *Organometallics* 22 (2003) 4685–4691. doi:10.1021/om0303754.
- [3] S. Aerts, A. Buekenhoudt, H. Weyten, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, The use of solvent resistant nanofiltration in the recycling of the Co-Jacobsen catalyst in the hydrolytic kinetic resolution (HKR) of epoxides, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 245–252. doi:10.1016/j.memsci.2006.01.025.
- [4] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, *ChemSusChem.* 1 (2008) 927–933. doi:10.1002/cssc.200800152.
- [5] L. Peeva, J. Arbour, A. Livingston, On the Potential of Organic Solvent Nanofiltration in Continuous Heck Coupling Reactions, *Org. Process Res. Dev.* 17 (2013) 967–975. doi:10.1021/op400073p.

- [6] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.052.
- [7] J. Guerra, D. Cantillo, C.O. Kappe, Visible-light photoredox catalysis using a macromolecular ruthenium complex: reactivity and recovery by size-exclusion nanofiltration in continuous flow, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4695–4699. doi:10.1039/C6CY00070C.
- [8] J. Dreimann, P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr, A. Górak, A.J. Vorholt, Highly integrated reactor–separator systems for the recycling of homogeneous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 99 (2016) 124–131. doi:10.1016/j.cep.2015.07.019.
- [9] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483. doi:10.1039/C1GC15462A.
- [10] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [11] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274. doi:10.1016/S0376-7388(00)00517-2.
- [12] V.S.K. Adi, M. Cook, L.G. Peeva, A.G. Livingston, B. Chachuat, Optimization of OSN Membrane Cascades for Separating Organic Mixtures, in: Z.K. and M. Bogataj (Ed.), *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 2016: pp. 379–384. doi.org/10.1016/B978-0-444-63428-3.50068-0
- [13] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 365–405. doi:10.1039/b610848m.
- [14] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806. doi:10.1021/cr500006j.
- [15] G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, A.G. Livingston, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chem.* 16 (2014) 4440–4473. doi:10.1039/C4GC00701H.
- [16] A. Caus, L. Braeken, K. Boussu, B. Van der Bruggen, The use of integrated countercurrent nanofiltration cascades for advanced separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 391–398. doi:10.1002/jctb.2052.
- [17] J.C.-T. Lin, A.G. Livingston, Nanofiltration membrane cascade for continuous solvent exchange, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2728–2736. doi:10.1016/j.ces.2006.08.004.

- [18] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade – augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90 (2013) 299–310. doi:10.1016/j.ces.2012.10.028.
- [19] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Analysis and optimization of continuous organic solvent nanofiltration by membrane cascade for pharmaceutical separation, *AIChE J.* 60 (2014) 931–948. doi:10.1002/aic.14345.
- [20] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilizing targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115–126. doi:10.1016/j.ces.2014.03.029.
- [21] M. Priske, K.D. Wiese, A. Drews, M. Kraume, G. Baumgarten, Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 77–83. doi:10.1016/j.memsci.2010.05.002.
- [22] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Optimum design of reverse osmosis systems for hydrogen peroxide ultrapurification, *AIChE J.* 58 (2012) 3718–3730. doi:10.1002/aic.13763.
- [23] M.S. Avgidou, S.P. Kaldis, G.P. Sakellariopoulos, Membrane cascade schemes for the separation of LPG olefins and paraffins, *J. Membr. Sci.* 233 (2004) 21–37. doi:10.1016/j.memsci.2003.12.007.
- [24] G. Al-Enezi, N. Fawzi, Design consideration of RO units: Case studies, *Desalination.* 153 (2003) 281–286. doi:10.1016/S0011-9164(02)01147-5.
- [25] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14. doi:10.1016/j.seppur.2012.09.017.
- [26] B. Van der Bruggen, M. Mänttari, M. Nyström, Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 251–263. doi:10.1016/j.seppur.2008.05.010.
- [27] L. Peeva, J. Da Silva. Burgal, I. Valtcheva, A.G. Livingston, Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 183–194. doi:10.1016/j.ces.2014.04.022.
- [28] A. Caus, S. Vanderhaegen, L. Braeken, B. Van der Bruggen, Integrated nanofiltration cascades with low salt rejection for complete removal of pesticides in drinking water production, *Desalination.* 241 (2009) 111–117. doi:10.1016/j.desal.2008.01.061.

III- Vérification expérimentale des cascades de membranes

Pour valider la fiabilité d'un design de cascades de membranes répondant à des objectifs de séparation fixés et sachant que la mise en œuvre d'une cascade avec recyclages est difficilement réalisable à l'échelle laboratoire, trois méthodologies sont proposées ci-après.

III.1. Fiabilisation / robustesse des données

La qualité des abaques utilisés est déterminante quant à la validation des simulations. Il est donc indispensable de connaître les rétentions et flux en fonction de la concentration (éventuellement à différentes pressions) encadrant le domaine complet de concentrations rencontrées dans les simulations afin de fiabiliser les données utilisées dans les calculs.

C'est ce qui a été fait dans cette étude (**Figures 3-8, 3-11 et 3-12**). Cette méthode présente plusieurs avantages :

- La vérification expérimentale peut avoir été en grande partie réalisée lors de la création des abaques pour connaître le flux et la rétention en fonction de la concentration nécessaire aux simulations.
- Les mêmes expériences peuvent servir à vérifier différents designs de cascades de membranes si la gamme de concentration est commune entre les simulations de plusieurs cascades.

Cette méthode présente aussi un inconvénient :

- Si la gamme de concentrations à couvrir est large, il faut faire de nombreuses expériences pour avoir des abaques précis. Faire des expériences avec les concentrations « limites » (la plus faible et la plus élevée de la simulation de la cascade) uniquement n'est pas suffisant car les rétentions ne varient pas linéairement avec la concentration. Par exemple, à PTM=10 bar la rétention de l'acide 10-undecenoïque augmente entre 7 mM et 0.1 M puis diminue (**Figure 5-26**). Il faut donc de nombreux points expérimentaux pour définir les lois de comportement.

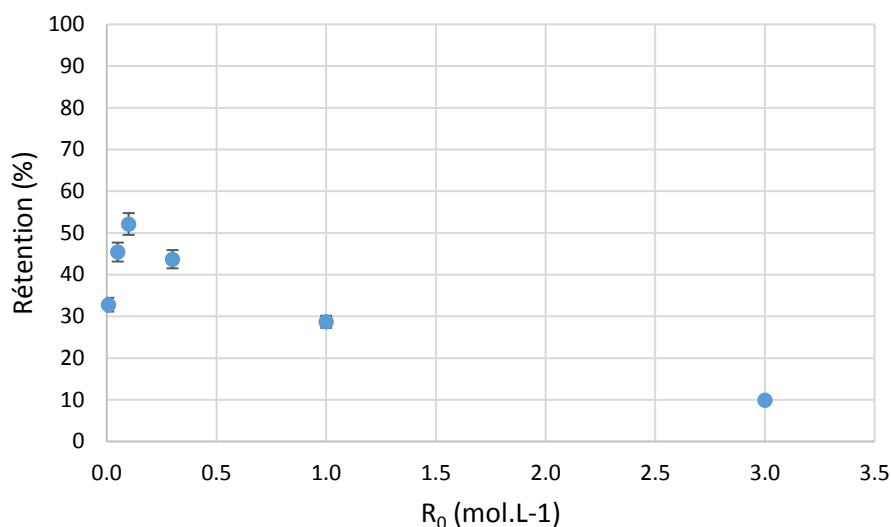


Figure 5-26 : Rétention de l'acide 10-undecenoïque à PTM=10 bar avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 et à FRV=2 en fonction de sa concentration initiale dans le toluène

III.2. Vérification étage par étage

Un moyen de vérification des simulations de cascades de membranes est de faire les expériences étage par étage sans mettre en œuvre de recirculation du perméat.

Comme expliqué précédemment, les simulations tiennent compte de l'augmentation de concentration le long d'un module membranaire avec un seul passage de la solution sur la membrane (calcul d'abattement à chaque étage) et pour reproduire cet effet de concentration, il faut disposer au laboratoire d'un pilote de concentration par extraction continue du perméat (comme le montage MET). La **Figure 5-27** montre l'évolution de la concentration en méthyl 10-undecenoate lors d'une filtration de FRV=1 à 6 à PTM=10 bar et à une concentration initiale de 0.1 M avec le montage MET. Pour obtenir les concentrations intermédiaires dans le rétentat, il a été nécessaire d'arrêter la pression et d'ouvrir le bac d'alimentation pour faire le prélèvement. Le flux de perméat reprend presque instantanément sa valeur d'avant l'arrêt de la pression car nous avons la chance de filtrer un milieu qui ne colmate pas la membrane et où seule se met en place la polarisation de concentration.

La simulation de la concentration en utilisant la formule d'abattement est en accord avec l'expérience ce qui suggère que le module industriel avec un seul passage sur la membrane devrait fonctionner globalement de la même façon que ce qui est prédit à partir du montage MET.

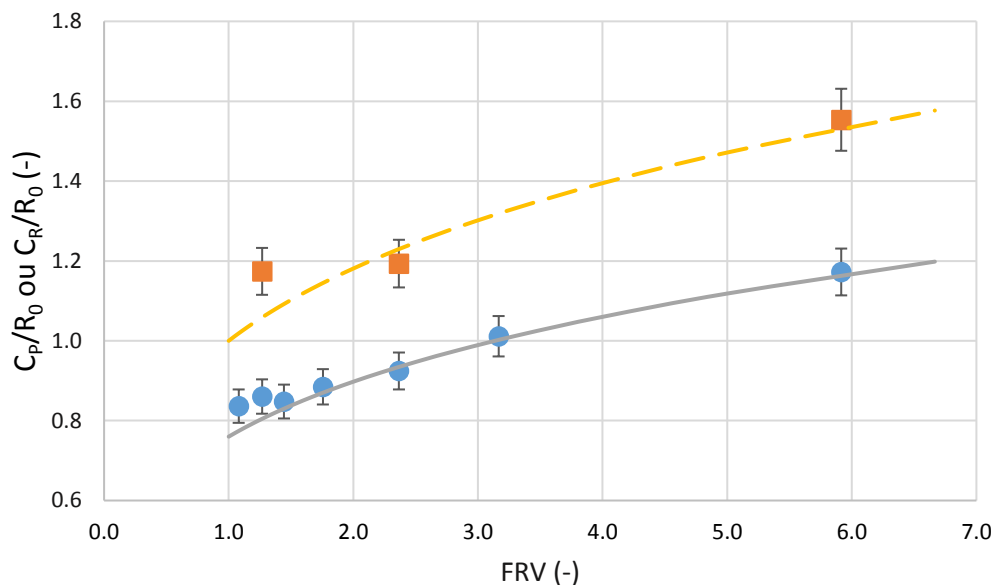


Figure 5-27 : Comparaison calcul abattement avec expérience (OSN méthyl 10-undecenoate 0.1 M à PTM=10 bar) – ● : ratio concentration perméat sur concentration initiale expérimentale (C_p/R_0) ; ■ : ratio concentration rétentat sur concentration initiale expérimentale (C_r/R_0) – trait plein : ratio concentration perméat sur concentration initiale modèle (C_p/R_0) – trait en pointillés : ratio concentration rétentat sur concentration initiale modèle (C_r/R_0)

Cette démarche semble être la plus proche de la réalité car l'effet de concentration avec le FRV est pris en compte lors d'une même expérience. Un inconvénient est que les montages laboratoire ne permettent pas toujours d'atteindre des FRV élevés. En effet, avec le montage MET utilisé, il n'est pas possible de faire des filtrations de FRV 1 à 10 en une seule fois. Dans ce cas, l'étage doit être vérifié en 2 étapes (par exemple, filtration de FRV=1 à 5 et une seconde de FRV=5 à 10 ce qui revient à faire une seconde filtration à FRV=2 en partant de la concentration finale obtenue à FRV=5).

L'inconvénient de ces expériences est qu'elles ne prennent pas en compte la stabilité de l'efficacité de la membrane sur le moyen et le long terme. En effet, avec le montage MET, la solution ne reste que quelques minutes à une concentration donnée, on est donc toujours en régime transitoire.

Pour vérifier la stabilité des performances d'une membrane sur le long terme, il faut utiliser un montage avec une alimentation en continu et une boucle de recirculation rétentat avec un débit de recirculation élevé par rapport au débit de perméat, comme avec la cellule SEPA. Ce type de montage permet d'atteindre une concentration constante dans le rétentat et dans le perméat et d'y rester plusieurs heures et donc de vérifier la stabilité de la rétention à une concentration donnée en régime permanent. La stabilité du flux de perméat peut aussi être vérifiée par la même expérience. Bien-sûr la dégradation des performances de la membrane avec le temps devra être étudiée à part.

La **Figure 5-28** illustrent la stabilité de la filtration du diéthyl sebacate à une concentration initiale de 0.1 M à PTM=5 bar avec le montage SEPA. Pour les profils de concentration dans le perméat et dans le rétentat, on observe une période de régime transitoire qui dépend du volume mort de l'installation, du débit de perméat et de la rétention. Ensuite, les concentrations restent stables pendant le reste de l'expérience. Dans ces conditions, la rétention moyenne est de 18%.

La **Figure 5-29** correspond aux résultats d'une filtration de diéthyl sebacate à une pression transmembranaire de 10 bar et une concentration dans l'alimentation de 1 M en fermant la sortie rétentat (c'est-à-dire que le rétentat reboucle juste sur la membrane mais qu'il n'y a pas de courant de sortie rétentat). L'expérience a duré plus de 5 heures sans observer de variation ni de flux ni de la concentration de perméat (après le régime transitoire d'environ 60 min) et la rétention en fin d'expérience était de 9%. Même si des publications récentes ont montré des performances de filtration sur plusieurs heures ou plusieurs jours [1-3], une nanofiltration en milieu organique pendant 5 heures représente encore une longue durée de filtration.

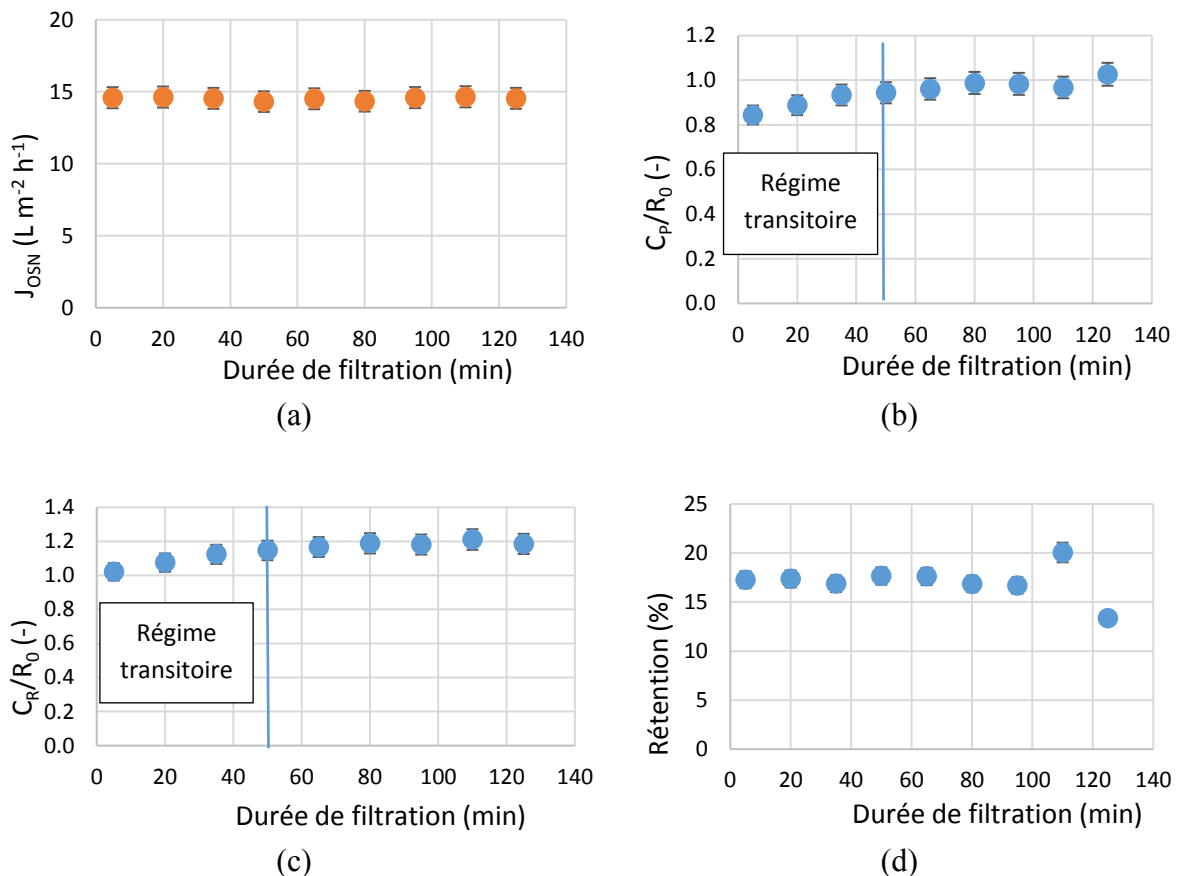
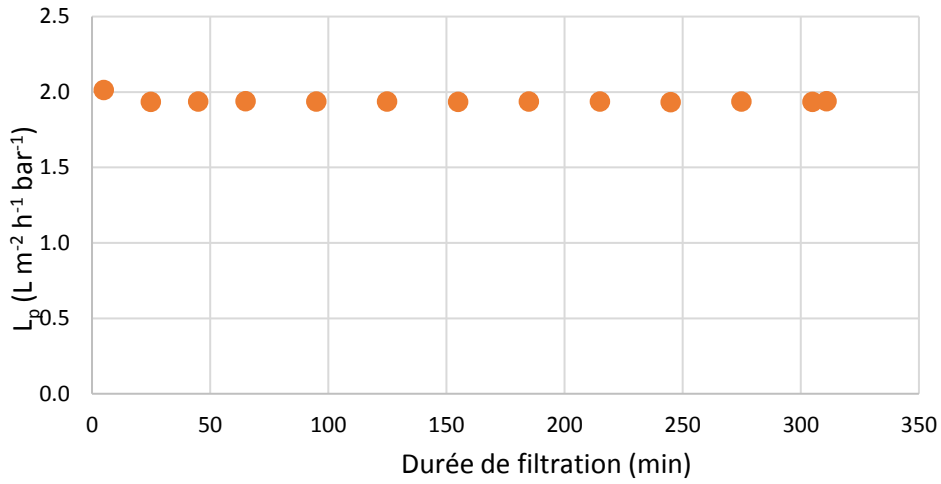
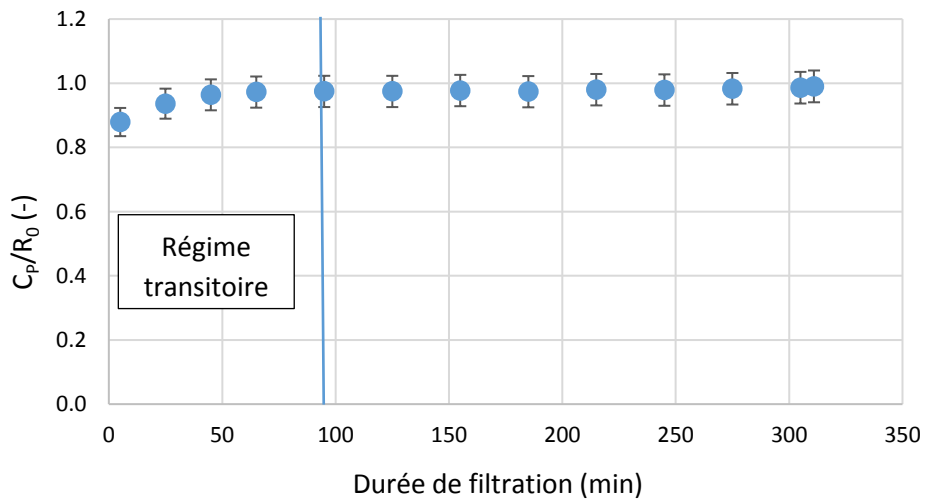


Figure 5-28 : Résultats OSN du diéthyl sebacate 0.1 M à PTM=5 bar avec le montage SEPA en fonction du temps – a) Flux de perméat ; b) Ratio concentration perméat sur concentration initiale ; c) Concentration rétentat sur concentration initiale ; d) Rétention



(a)



(b)

Figure 5-29 : Résultats OSN du diéthyl sebacate 1 M à PTM=10 bar avec le montage SEPA en fonction du temps – a) Flux de perméat ; b) Ratio concentration perméat sur concentration initiale

Pour vérifier les résultats d'un étage mais avec concentration du rétentat sans recyclage du perméat, on prescrit donc une procédure en 2 expériences au minimum (**Figure 5-30**) :

- Une première expérience avec le montage MET pour vérifier l'effet de concentration en fonction du FRV.
- Une seconde expérience à une concentration moyenne dans le rétentat avec le montage SEPA pour vérifier la stabilité du système sur le long terme.

Au besoin, des expériences à d'autres concentrations avec la cellule SEPA peuvent être réalisées pour compléter la vérification de la stabilité de la séparation (à une concentration en début de module proche de la concentration d'alimentation et/ou à une concentration en sortie de module proche de la concentration du rétentat final). Cependant, comme évoqué dans le chapitre 4, les performances de séparation avec les montages SEPA et MET peuvent différer (**Figures 4-21** et **4-22**). A la pression transmembranaire de 10 bar choisie comme étant le

meilleur compromis pour la séparation, les rétentions sont proches avec les 2 micro-pilotes. Par contre, à des pressions plus élevées, les rétentions ne sont plus concordantes ce qui rend la comparaison entre les résultats obtenus sur les 2 montages difficile.

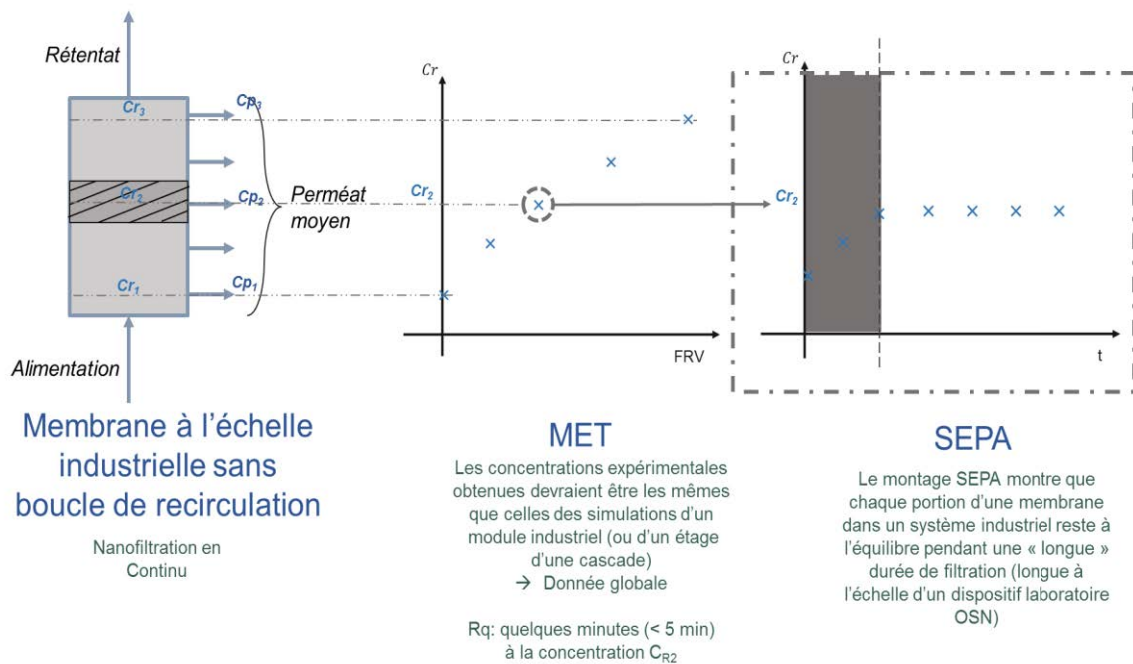


Figure 5-30 : Résumé de la méthode pour vérifier les performances d'un module industriel sans boucle de recirculation avec 2 micro-pilotes fonctionnant respectivement par (i) concentration par extraction continue du perméat, (ii) alimentation, rétentat et extraction perméat en continu

III.3. Cascades à l'échelle du laboratoire

La troisième façon de vérifier les résultats des simulations est de réaliser la cascade complète au laboratoire comme cela a déjà été fait dans plusieurs publications [1,4-5] mais il faut alors faire face à de nombreuses difficultés :

- La quantité d'équipements nécessaire à la cascade est importante (une cellule membranaire par étage, pompes de recirculation et de mise sous pression, tuyauterie, capteurs de pressions, vannes de contre-pression).
- Le dimensionnement du procédé à l'échelle laboratoire est très limité par les équipements. Dans les faits, c'est la surface des membranes qui va imposer le FRV à chaque étage de l'installation et il faudrait avoir le nombre de cellules membranaires suffisant pour atteindre le FRV voulu.
- Même si l'équipement disponible au laboratoire est suffisant, le contrôle de la cascade est difficile à réaliser [1]. En effet, le débit d'alimentation à un étage de la cascade (y compris recyclage perméat et/ou rétentat d'un autre étage) doit être suffisant pour alimenter l'étage suivant. Un appoint en solution ou en solvant peut éventuellement être réalisé si les débits ne sont pas suffisants ce qui suppose l'ajout de bacs d'alimentation complémentaires. De plus, en cas de colmatage ou de variation de flux au cours du temps, il est difficile de garder les mêmes débits dans la cascade. Siew et al. [1]

proposent d'installer un reflux à l'extrémité de la cascade (c'est-à-dire qu'une partie du perméat est recyclé vers l'alimentation du même étage) pour assurer le contrôle du procédé.

- Les simulations sont réalisées en considérant qu'il y a une concentration de la solution le long d'un module membranaire industriel lorsque le FRV augmente avec un seul passage de la solution sur la membrane. Or, les micro-pilotes de laboratoire fonctionnant en continu ne permettent pas de reproduire la même augmentation de concentration avec le FRV (présence d'une recirculation importante du rétentat comme dans le montage SEPA ou filtration frontale qui présente donc une concentration homogène dans tous le rétentat [1]). La **Figure 5-31** représente les profils théoriques de concentration dans une installation à 3 étages retraitement perméat sans recyclage, dans un cas idéal pour lequel la rétention ne varie pas. Deux installations sont comparées : (i) une installation laboratoire avec des modules de filtration frontale dont le volume de rétentat est grand devant le débit d'alimentation (**Figure 5-31-a**) ; (ii) une installation avec des modules industriels de filtration (type module spiral) sans recirculation du rétentat (**Figure 5-31-b**).

Les profils de concentration sont différents entre les 2 installations et en particulier le perméat final est plus concentré avec les modules de filtration frontale ce qui illustre bien qu'il n'est pas raisonnable de comparer les résultats des cascades en frontal à l'échelle du laboratoire avec ceux obtenus sur des installations industrielles en tangentielle avec un seul passage sur la membrane. Enfin, aucun de ces schémas ne permet la recirculation du perméat et/ou du rétentat d'un étage sur l'autre.

Un schéma possible d'installation à l'échelle laboratoire est proposé **Figure 5-32** pour une cascade à 2 étages avec recyclage et retraitement perméat. Le principe est d'utiliser plusieurs cellules MET de filtration tangentielle à chaque étage pour lesquelles le rétentat d'une cellule devient l'alimentation de la cellule suivante. Le nombre de cellules à utiliser à chaque étage dépend du FRV que l'on cherche à obtenir. Un appoint en solution pourrait être requis au niveau de l'alimentation du second étage s'il n'y a pas assez de cellules au premier étage (donc si l'aire de membrane est trop faible) ou en cas de variation du flux de perméat. Le même type de schéma pourrait être proposé pour une cascade à 2 étages avec recyclage et retraitement rétentat.

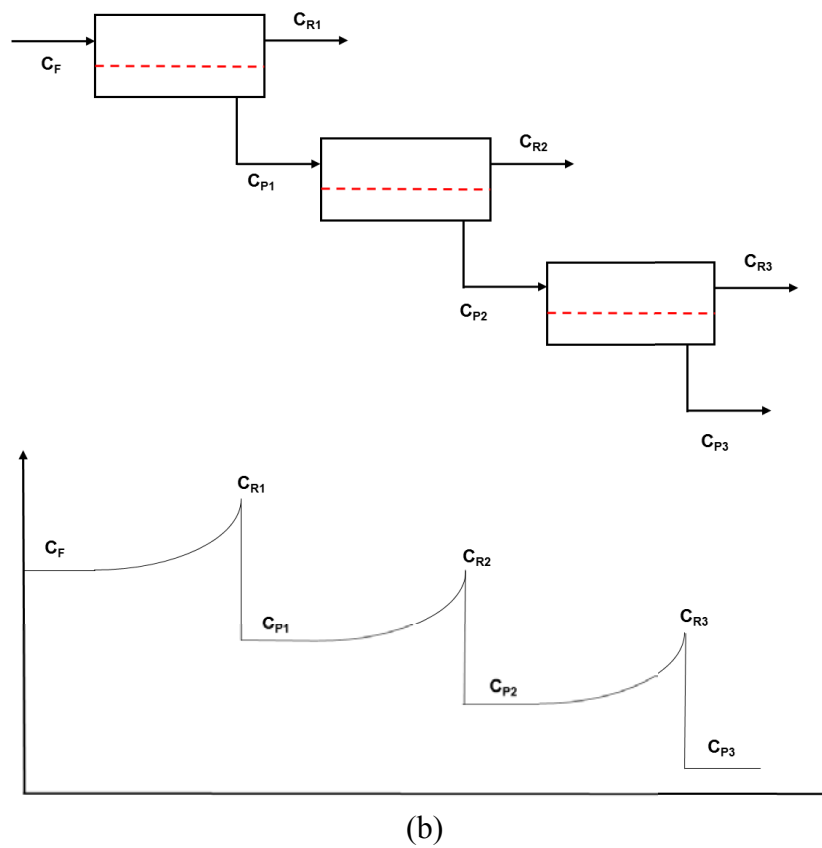
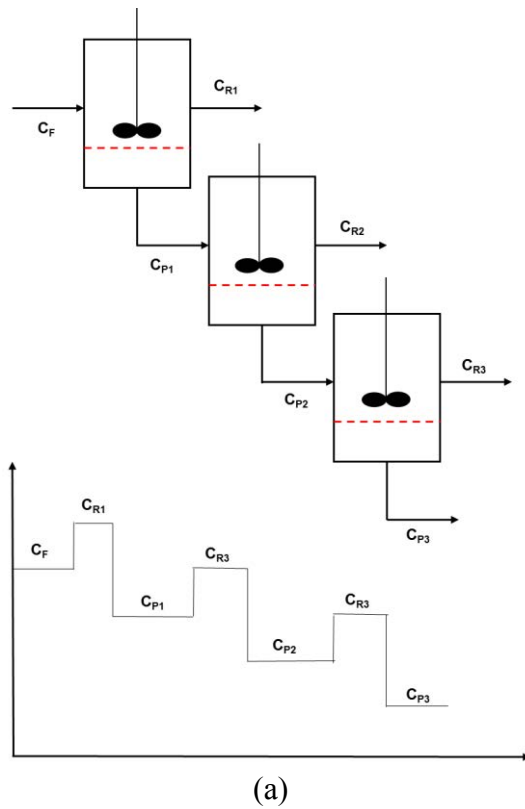


Figure 5-31 : Profil de concentration dans l'installation d'une cascade à 3 étages avec retraitement perméat sans recyclage – a) Installation laboratoire avec module de filtration frontale ;

b) Installation avec modules de filtration industriels avec 1 seul passage sur la membrane

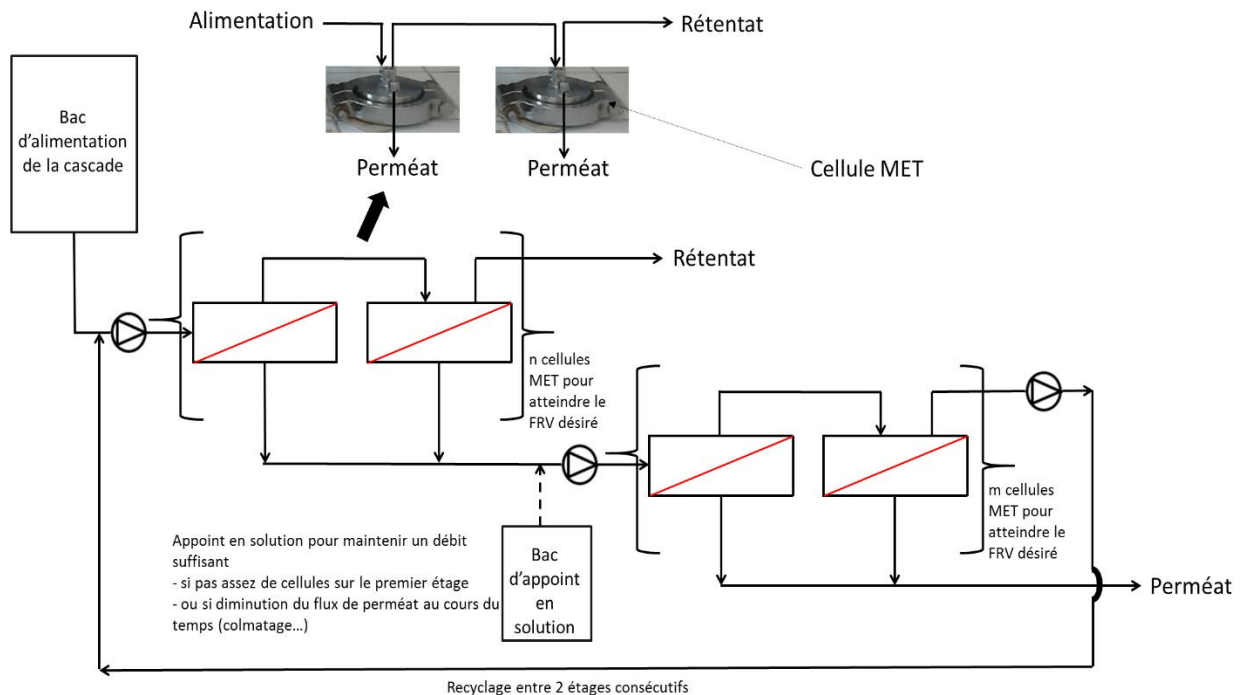


Figure 5-32 : Schéma d'un dispositif de filtration expérimental à l'échelle laboratoire d'une cascade à 2 étages avec recyclage et retraitement perméat faisant intervenir n et m cellules de filtration type cellule MET sur les étages 0 (alimentation) et -1 (retraitement perméat) respectivement

IV- Conclusion

Des simulations systématiques de cascades de membranes sans et avec recyclages entre étages ont été réalisées en s'appuyant sur des données expérimentales de flux et de rétentions en fonction de la pression transmembranaire et de la concentration en soluté.

Les premières simulations réalisées dans l'hypothèse de rétentions constantes des 2 solutés à séparer ont mis en évidence qu'un compromis est à trouver entre les performances de la séparation (rendements de récupération et pureté dans le perméat et le rétentat) et le coût du procédé (mis en évidence ici par l'aire de membrane et la consommation énergétique liée aux pompes). Un dernier critère à prendre en compte est le FRV global sur la cascade entière. Il permet de juger de la faisabilité de la cascade à l'échelle industrielle mais il y a encore un manque de recul sur la valeur maximale que peut atteindre le FRV d'un étage et par suite d'une cascade, deux valeurs qui, ici, sont liées aux volumes morts des installations et pas la viscosité des milieux plus ou moins concentrés à filtrer qui reste quasi constante contrairement à d'autres fluides.

Pour trouver la cascade qui présente le meilleur compromis entre les différents critères de performances du procédé, un outil graphique d'aide à la décision basé sur des abaques (2D) a été développé. Il permet à la fois d'identifier des cascades de membranes qui répondent à des objectifs de séparation visés et il permet aussi d'apprécier l'étendue et les limites des cascades. Afin d'affiner le choix de la cascade de membranes, une procédure complémentaire d'optimisation multicritère a été utilisée. Une cascade à 4 étages avec recyclages comprenant un étage de retraitement rétentat et deux étages de retraitement perméat (+1 -2) et fonctionnant avec un FRV de 5 à chaque étage a été identifiée comme prometteuse pour retenir plus de 99% du système catalytique et transmettre au moins 70% du produit. L'extension des conclusions au milieu réactionnel complet d'hydroformylation sera détaillée dans le chapitre 7.

Des simulations plus précises ont ensuite été réalisées en prenant en compte la variation de la rétention des deux constituants à séparer en fonction de la concentration. Ces simulations ont illustré que la rétention du produit à extraire qui diminue avec une augmentation de sa concentration dans les différents étages de la cascade favorise sa récupération dans le perméat. En revanche, la récupération en catalyseur dans le rétentat reste presque la même avec ou sans variation de sa rétention. Pour le même exemple que celui cité ci-dessus, plusieurs cascades à 5 étages avec différents FRV semblent prometteuses.

Quand on raisonne sur des simulations de procédés, la question ultime est toujours celle de la validité des prédictions. A défaut de mise en œuvre d'une cascade complète, très difficile à mettre en place à l'échelle laboratoire, plusieurs approches sont possibles pour fiabiliser au mieux les prédictions. Elles passent en premier lieu par les choix faits pour établir les abaques de préférence sur les bases de données (flux, rétentions) intégrant les variations dues à l'augmentation des concentrations (un exemple chiffré présenté dans le chapitre 7 montrera cependant que la plupart des prédictions étaient avec un écart meilleur que 5% avec les rétentions constantes par rapport aux rétentions variables). Une discussion sur la façon d'approcher les essais à l'échelle laboratoire pour valider expérimentalement les cascades a été proposée.

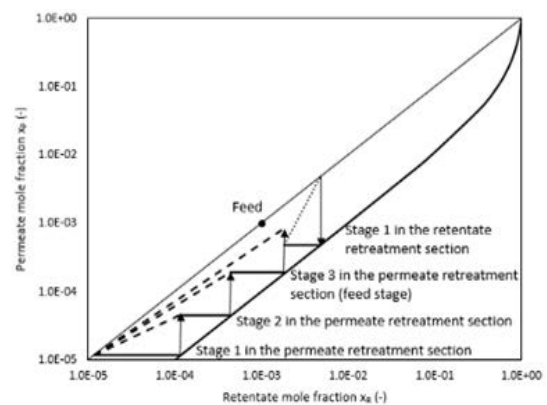
Références du paragraphe III

- [1] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade – augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90 (2013) 299–310. doi:10.1016/j.ces.2012.10.028.
- [2] J. Dreimann, P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr, A. Górak, A.J. Vorholt, Highly integrated reactor–separator systems for the recycling of homogeneous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* (n.d.). doi:10.1016/j.cep.2015.07.019.
- [3] D. Ormerod, B. Noten, M. Dorbec, L. Andersson, A. Buekenhoudt, L. Goetelen, Cyclic Peptide Formation in Reduced Solvent Volumes via In-Line Solvent Recycling by Organic Solvent Nanofiltration, *Org. Process Res. Dev.* 19 (2015) 841–848. doi:10.1021/acs.oprd.5b00103.
- [4] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14. doi:10.1016/j.seppur.2012.09.017.
- [5] J.C.-T. Lin, A.G. Livingston, Nanofiltration membrane cascade for continuous solvent exchange, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2728–2736. doi:10.1016/j.ces.2006.08.004.

Chapitre 6 : Méthode de McCabe-Thiele pour le design des cascades de membranes

Résumé graphique

Adaptation de la méthode de McCabe-Thiele pour le design de cascades de membranes



I- Design of membrane cascade thanks to the method of McCabe-Thiele: an organic solvent nanofiltration case study for olefin hydroformylation in toluene.....	302
Abstract	302
Keywords	302
I.1. Introduction	303
I.2. Theoretical part : Modelling and methodology of membrane cascade	306
I.2.1. Simplification related to the media to be filtered	306
I.2.2. General design of membrane cascade involving systematic intermediate recycling 367	
I.2.3. Graphic method of McCabe-Thiele	308
I.2.3.1. Assumptions and first choices	309
I.2.3.2. Strategy of transposition of McCabe-Thiele graph used for distillation to membrane cascade application.....	309
I.2.3.3. Equations of McCabe-Thiele diagram for membrane cascades	311
I.2.3.4. Use of McCabe-Thiele diagram	314
I.3. Experimental : Calculations	320
I.3.1. Justification of first choices to design the cascades before calculations	322
I.3.1.1. Optimal TMP	323
I.3.1.2. Maximum VRR	323
I.3.2. Adaption to solutes in highly different proportions.....	323
I.3.3. Iterations	324
I.3.4. Final evaluation of the cascade design according to more or less complex goals. 325	
I.3.4.1. Goal expressed in terms of purity	325
I.3.4.2. Goal expressed in terms of recovery	326
I.4. Results and discussion.....	327
I.4.1. Sensitive analysis of the method according to choices of VRR and rejections.....	328
I.4.1.1. Influence of the VRR.....	329
I.4.1.2. Influence of the rejections	335
I.4.2. Case study.....	337
I.4.2.1. Case study 1: target expressed in terms of purity with constant VRRstage ...	337
I.4.2.2. Case study 2: target expressed in terms of recovery with constant VRRstage 340	
I.5. Conclusion.....	343

Acknowledgements	344
References	345
II- Comparaison méthode de McCabe-Thiele et outil d'aide à la décision.....	350
II.1. Effort de calculs et mise en place de la méthode	350
II.2. Quantité d'informations obtenues	350
II.3. Complémentarité des 2 méthodes	351
II.4. Possibilités d'améliorations des 2 méthodes.....	351
II.4.1. Simulations et outil graphique d'aide à la décision.....	351
II.4.2. Méthode de McCabe-Thiele	352
III- Conclusion.....	353
Références du paragraphe II.....	354

Ce chapitre présente une autre nouvelle méthode pour le design des cascades de membranes. Elle s'inspire de la méthode de McCabe-Thiele couramment utilisée pour le dimensionnement de procédés de séparation comme la distillation.

Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article sur la méthode de McCabe-Thiele adaptée à la séparation membranaire soumis à une revue internationale à comité de lecture en juillet 2017 et d'une dernière partie qui fait la comparaison et le lien avec les simulations présentées au chapitre 5.

I- DESIGN OF MEMBRANE CASCADES THANKS TO THE METHOD OF McCABE-THIELE: AN ORGANIC SOLVENT NANOFILTRATION CASE STUDY FOR OLEFIN HYDROFORMYLATION IN TOLUENE.

Antoine LEJEUNE ¹, Murielle RABILLER-BAUDRY ¹, Thierry RENOUEAU ¹

1-Université de Rennes 1, Université Bretagne Loire, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, 263 avenue du Général Leclerc, CS 74205, case 1011, 35042 Rennes cedex, France.

Abstract

The method of McCabe-Thiele, widely used for the design of distillation columns, has been adapted to membrane separation processes aiming at the easy selection of a first set of appropriate designs of cascades that fulfill given separation targets, especially in the case of a binary mixture of components having both intermediate rejections and very different concentrations. The graphic method for distillation (at a given pressure) is only based on 3 equations describing (i) the partitioning of a given component between liquid and gas phases of a given plate thanks to a unique set of thermodynamic data and (ii) two operating lines, each one describing the equilibrium of gas and liquid of two consecutive plates either in the enrichment section and in the stripping one. In this paper, membrane cascades involving several recycling of permeate and retentate streams are proposed according to a similar but more sophisticated methodology because, for a selected membrane and in given hydrodynamic conditions (pressure, velocity, temperature) several proposals can be made for each equations mentioned above. In short, a set of operating lines are generated varying with the volume reduction ratio (VRR) either for the permeate or the retentate retreatment sections. The method was developed and applied to the OSN separation of a final synthesis medium of a homogeneous catalysed reaction, namely olefin hydroformylation achieved in toluene. This example is a typical one dealing with a more general case of a product to be extracted in the permeate and a catalytic system to be recovered in the retentate for further recycling in the synthesis reactor aiming at a greener production process. The initial concentration ratio of the two components to separate in OSN was 1/1000 and both compounds had intermediate rejections of 30% and 88%, respectively. Thanks to this method, the design of several membrane cascades was proposed and discussed according to different goals of separation (target product purity, recovery, enrichment of component to be recycled, energy consumption, etc.).

Keywords

Membrane cascade with recycling, membrane cascade design, McCabe-Thiele method, continuous process, organic solvent nanofiltration, olefin hydroformylation in toluene

I.1. Introduction

Organic Solvent Nanofiltration (OSN) is a recent separation process with many possible applications in fine chemistry especially for the recycling of homogeneous catalysts [1–19], in the pharmaceutical industry [20, 21], in petro chemistry [22, 23] and in biotechnologies [24]. Actually, OSN is an eco-friendly process because it is (i) energy saving contrary to distillation the mainly used separation process in organic chemistry industry, (ii) it does not involve any state change (contrary to distillation and crystallization) nor solvent addition (contrary to liquid-liquid extraction, of course when no diafiltration steps are required). Nevertheless, OSN industrial development has become a reality for solvent recycling [22] but remains a challenge for multicomponent separations that are dragged by the commercial membrane selectivity often too poor to reach subtle fractionations into individual components moreover when achieved with only one filtration step.

Dealing with fine organic chemistry and media issued from homogeneous catalysed reactions, such as olefin metathesis or substituted olefin hydroformylation [1, 2, 4, 5, 10–13, 19, 26–32] the components to be separated have generally close molecular weight and size (less than 1/10 MW ratio). In one single filtration, commercial membranes based on polyimide or polydimethylsiloxane usually do not fully retain the solutes to recover in the retentate (homogeneous catalyst and overall catalytic system made of precursors of the catalyst, active catalyst, and extra free ligand entering the catalytic cycle, unreacted substrate) and do not fully allow the products (target products, side/by-products sometimes leading to inhibition of the synthesis reaction) pass through the membrane toward permeate [4, 33, 34].

Besides improvements of membrane performances thanks to (i) synthesis of original prototype membranes that are always time consuming [35–39], and (ii) synthesis/selection of new soluble catalytic systems more efficiently retained by membranes [10, 12, 14] or (iii) preparation of more or less efficient catalytic membranes, development of syntheses in membrane reactor or in catalytic membrane reactor [4, 11, 13, 40], a better use of commercial membranes appeared as a (temporary ?) requirement. Consequently, to improve OSN performances thanks to commercial membrane cascades is of growing interest as well for OSN but also other filtration applications [33, 41–44].

The principle of membrane cascade is that the filtered solution passes consecutively through several membranes. Membranes can be chosen either similar or different (material and cut-off). Moreover each stages can filter in a different way (especially VRR) and/or being the place of solvent inlet for diafiltration purpose [34]. Addition of recycling from one retentate or permeate to the feed stream of a previous stage, the place of which can be discussed and optimised, generally improves the cascade performances [33, 41–42]. **Figure 6-1** shows illustrations of membrane cascades with or without such recycling (among many other possibilities).

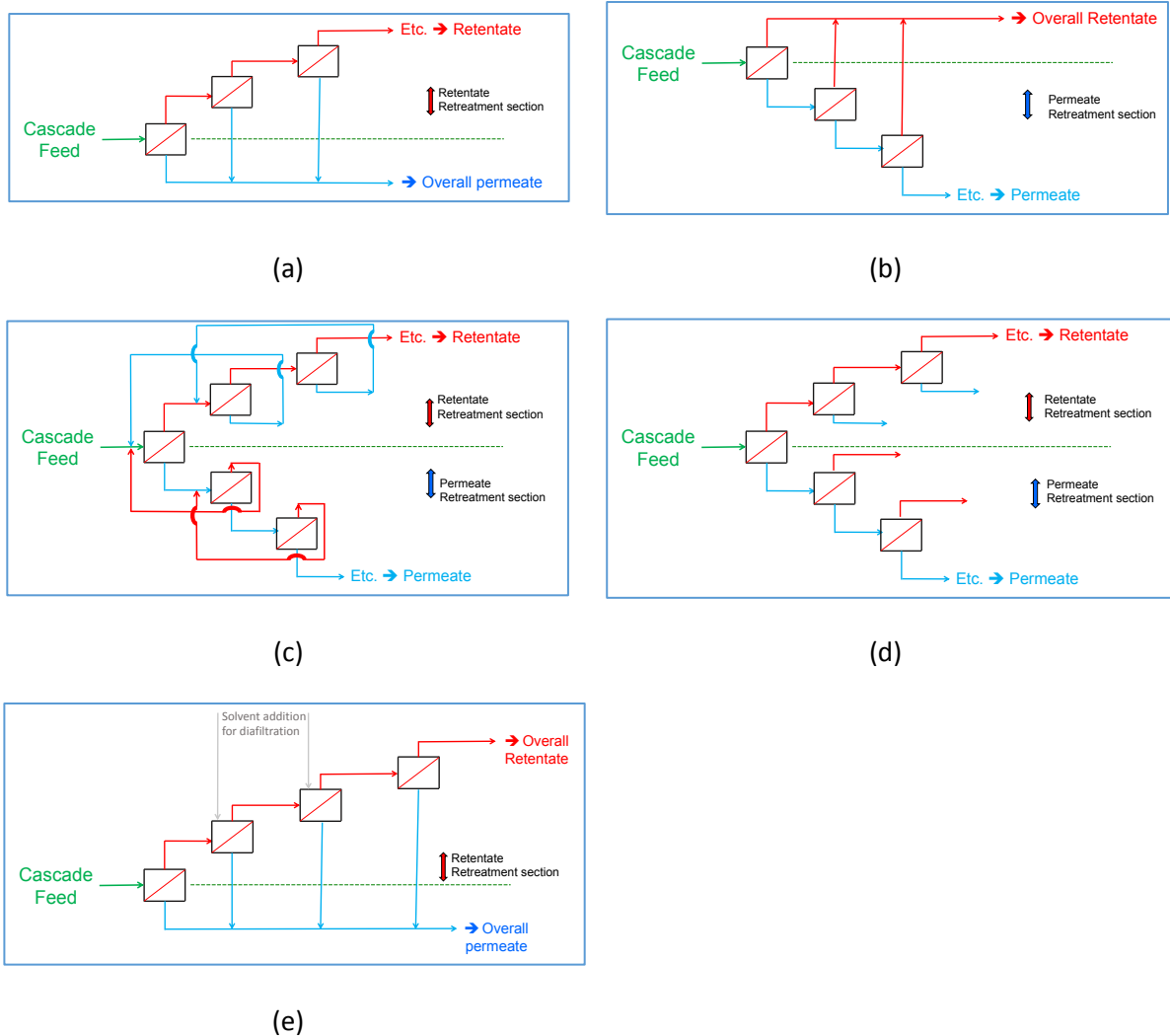


Figure 6-1: Examples among many others of membrane cascade (a, b, d) without any recycling, (c) with recycling between each stages (here the choice was to recycle streams only between two consecutive stages) with only one retentate and one permeate outlets (e) with diafiltration inserted on stage 2 and stage 3.

Among all these possibilities, the end-user can be puzzled: how to design a cascade and select the most appropriate one?

Only few papers deal with this question [23, 42, 45] probably due to a lack of a perfectly clear methodology able to quickly propose an acceptable simplification of the problem. Of course this complexity is related to the lack of models to accurately simulate membrane performances (flux and selectivity) of multicomponent media, but also the lack of methodology to model membrane cascade themselves starting from a set of experimental data obtained at lab. scale that must be further transposed for scale-up purpose.

A first approach can be to imagine in a systematic way membrane cascades' design for a given filtered mixture with more or less limited variations (choice of membrane, limiting stage number, imposed VRR for a given stage) and to perform several calculations (recovery, purity,

energy consumption, etc.) by thank of a first transposition of what could be an industrial equipment as we have done in the particular case of an olefin hydroformylation media [46, 47, 48] but also aiming at the proposal of a (complementary) graphic tool for decision making [47] that could be efficiently initiated by the approach presented in this paper.

This is more or less in agreement with the classical approach followed by several authors that explained the modelling of selected membrane cascades and performed their optimisation (usually thanks to cost optimisation) in order to find the best design for a given separation, such as Adi et al. [23] who focused on the separation of a mixture of hydrocarbons and Abejón et al. [42] who optimized a membrane cascade for the purification of a solute from its impurity in methanol. Others authors highlighted laboratory scale experiments and focused on the feasibility of membrane cascades for better OSN performances [41, 49].

Nevertheless, according to the best of our knowledge, literature review shows that there is still a lack of conceptual methodology to design efficient membrane cascades, except first attempts based on the adaptation of a well-known graphic method formerly proposed for distillation and nowadays widely used for column design: the McCabe-Thiele method proposed in 1925 [50]. This method is usually used in order to find the number of theoretical plates in a distillation column and has been previously also used for liquid-liquid extraction [50-52].

As for other separation processes, the graphic method of McCabe-Thiele was recently proposed to be used to design membrane cascades according to targeted separations (purity, recovery), but remained rarely applied in membrane science.

In 1965, Hwang and Kammermeyer [53] explained the principles of the general case of cascade operation for a binary separation (mass balances and equations) but they did not use it for a real case study. They just explained and discussed the graphic build-up. Some years after, they suggested to apply it by adapting the one of McCabe-Thiele for the separation of gases [54].

Attempt to use this approach was first logically proposed for pervaporation, a membrane process related to distillation for which phase change occur during the separation, in order to compare pervaporation and distillation performances. Nevertheless no build-up way was shown to explain how to obtain the cascades [55, 56].

To the best of our knowledge, in 2011 Vanneste et al. [45] were the only ones for a long time to use the method of McCabe-Thiele for liquid medium and binary systems membrane separation. More than using the rejection of the solute to separate, they defined a separation factor allowing to deal with the behavior of two solutes at the same time. They predicted the design of membrane cascades for the separation of different sugars in water nanofiltration. The membrane cascades were then compared to the usual simulated moving bed chromatography to show the possible advantages of membrane separation thanks to an advantageous cost analysis. However, a sensitive analysis of the adapted method of McCabe-Thiele and a detailed explanation of the reading of the diagrams were not given because it was out of the scope of the paper.

More recently, in 2013, Siew et al. [34, 41] proposed a simplified approach of McCabe-Thiele method to understand the influence of adding stages on the purity and concentration of an active pharmaceutical ingredient (API) recovered by OSN. They first concentrated an API in ethyl acetate/ methanol 90/10 thanks to a three stages membrane cascade and succeeded to increase its overall “rejection” from 55% for a single pass to 80% with the cascade [41]. Then they studied the purification of an API from its reagent in excess, always with a three stages membrane cascade but with addition of diafiltration. Despite the close rejection of the two solutes (99% and 90% for the API and the reagent, respectively), an efficient purification was achieved with the cascade [34]. This adaptation of the McCabe-Thiele method to OSN dealt with a separation of two components in the particular case of one solute is almost fully retained in the retentate whereas the other is only partly transmitted in the permeate.

The study shown in the present paper aims at detailing the use of the McCabe-Thiele method adapted for OSN separation by highlighting the fundamental differences (especially by comparison to thermodynamic) with the original method proposed for distillation but also in the general case of a mixture made of several components that are all characterised by intermediate rejections moreover varying with concentrations. We propose a way of simplification to initially design the membrane cascade on the basis of the separation of the two most difficult components to separate, namely the less retained component to recover in the retentate and the less transmitted component to collect in the permeate. The principles, assumptions and equations as well as the necessary experimental data are given and explained, and a sensitive analysis of cascade designs is proposed. For sake of illustration, the chosen OSN case was that of a substituted olefin hydroformylation media in toluene.

1.2. Theoretical part: Modelling and methodology of membrane cascades

As already explained thanks to **Figure 6-1**, several designs can initially be proposed. Nevertheless, for sake of efficiency, due to the OSN target application, several simplifications have to be taken into account as starting point of the method.

1.2.1. Simplifications related to the media to be filtered

The case study corresponds to the final media of the hydroformylation of a substituted olefin (10-undecenitrile) leading in presence of a syngas and a catalytic system (metal precursor $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$, extra free biphospho ligand that will be coordinated *in situ* to the metal precursor to give the active catalyst if the free ligand is in a sufficient excess toward the metal precursor) to a linear aldehyde as target product (**Figure 6-2**). OSN will be performed at room temperature after degassing and cooling of the media down to room temperature.

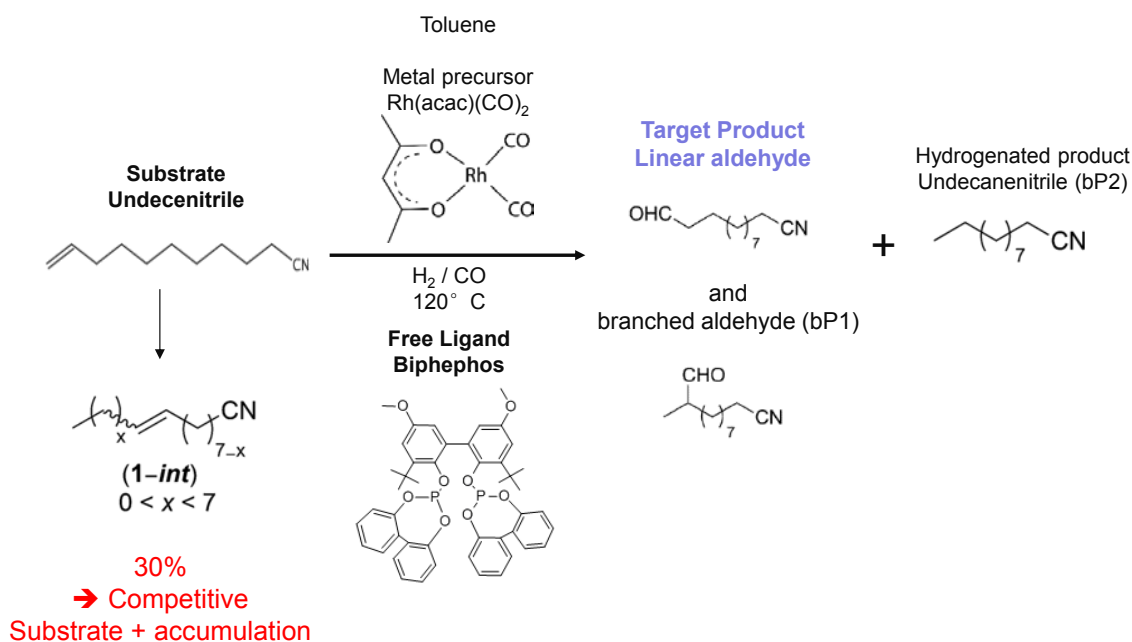


Figure 6-2: Media to be treated in OSN thanks to membrane cascades

The media to be filtered contained all the components shown **Figure 6-2** except the initial substrate that was fully converted. The main goal is to retain the catalytic system for recycling purpose, the less retained component of the system being the extra free biphepos ligand. The second goal is to extract the target product (linear aldehyde) together with all side-products (competitive internal olefin due to natural migration of the carbon carbon double bond inside the substrate, by-products bP1 and bP2). Preliminary OSN experiences had proved that there was no selectivity in the separation of all of these products and that the target product to extract was not fully transmitted [47].

As starting consideration, in an overall approach aiming at using only OSN for extraction, recycling, and final purification, we have stated that an efficient membrane cascade (if existing and competitive) would be defined as those allowing full rejection of components to be retained and full extraction of components to be transmitted. Of course this assumption can be considered as too excessive and might be discussed with respect of the final cost and thus probably revised for a more realistic global process based on coupling of OSN and probably distillation (but the process coupling is out of the scope of the present paper).

With respect to our starting consideration and for sake of simplification, in first attempt the cascade must be designed when looking only for the separation of two well selected compounds; those that are the most difficult to separate (the most retained that must be transmitted in the permeate, further called **A** and the less retained that must be recovered in the retentate, further called **B**).

As the rejections of **A** and **B** were both of intermediate levels (see the case study below) the full extraction of the target product **A** in the permeate would be difficult.

Classically, diafiltration steps could be added to enhance the extraction of **A** in the permeate. But, in this study, we voluntarily avoid designs involving diafiltration because the case study deals with a toluene media. Toluene is a not eco-friendly solvent that cannot be easily replaced by a better one. We prefer to recycle the maximum solvent volume in between each stage in order to minimise the overall toluene consumption. A strategy of full recycling of intermediate streams was then chosen allowing only one global retentate outlet and one global permeate outlet for the cascade (**Figure 6-1-c**). We can consider that the recycling of toluene achieved by this way acts as a kind of pseudo-diafiltration except the fact that the added solvent is not pure.

The arising question was then that of the recycling position. For sake of minimisation of the membrane filtering area and pumping energy [45] for each stage we have *a priori* considered that the recycling must be done from one stage to the previous one and not on other stages, but this choice can be questioned [48].

Our last *a priori* simplification was due to the lack of commercial membrane able to filter such media in toluene. We assumed that all stages of the cascade used the same reference membrane. Fundamentally, it does not change the methodology and the general equations to play with, but generated figures allowing the McCabe-Thiele approach will be in a reduced number compared to a more general case study.

1.2.2. General design of membrane cascade involving systematic intermediate recycling

Membrane cascade objective is to retreat the permeate and retentate of the feed stage by adding other membranes. Generally speaking, in a cascade, three sections can be distinguished:

- (i) the feed stage
- (ii) the retentate retreatment section (also called multistage section [42, 43] or stripping section [41, 57] in reference to distillation)
- (iii) the permeate retreatment section (also called multipass section [42, 43] or enrichment section [41, 57] in reference to distillation).

In the retentate retreatment section, the permeate of a given stage was recycled towards the feed of the previous stage. In the permeate retreatment section, the retentate of a given stage was recycled towards the feed of the previous stage. This design is usually called membrane cascade with recycling (or counter-current cascade [33, 34], **Figure 6-1-c**, **Figure 6-3**).

Note that in the following, as convention taken in this paper, the feed stage will always be considered as part of the permeate retreatment section (see below).

Figure 6-3-a shows the analogy between distillation and membrane cascade with recycling, both of them leading to only two outlet streams.

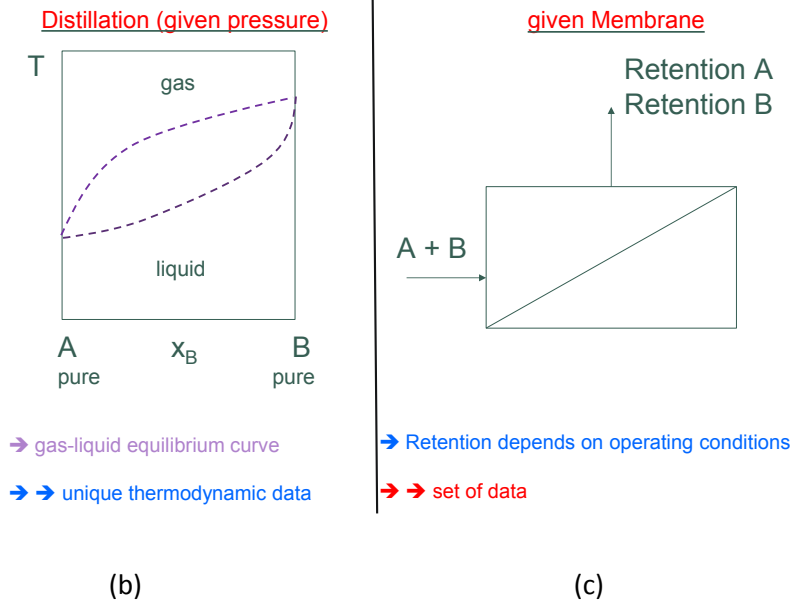
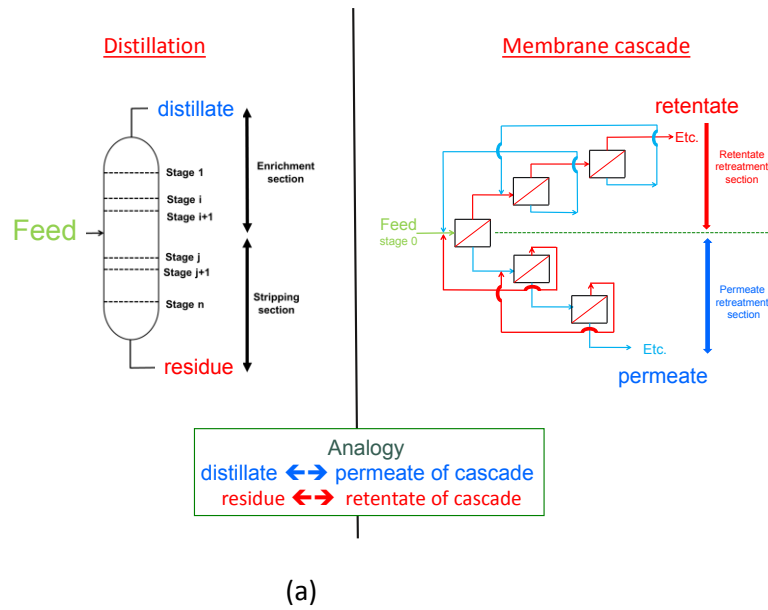


Figure 6-3: Comparison between distillation and membrane cascade with recycling between two consecutive stages – (a) analogy - Input data for McCabe-Thiele methods- (b) distillation for which a single set of thermodynamic data is required – (c) membrane cascade for which choices must be done at start because of membrane separation complexity

1.2.3. Graphic method of McCabe-Thiele

In this part the McCabe-Thiele method for distillation will be briefly presented for sake of clarity to introduce in a clearer way the adaptations required for membranes.

1.2.3.1. Assumptions and first choices

More or less similar assumptions are needed for the distillation and membrane cascade methods. In both cases we only considered separation of a binary mixture as already mentioned above.

The feed of the process is known, namely the initial concentration of the two solutes. The feed flow is not required but can be used for further analysis of the pertinence of the cascade design. Both processes are continuous and have reached their steady state conditions.

Finally, for distillation, at a given pressure only one thermodynamic set of data is used (**Figure 6-3-b**). For membrane cascade, the two solutes are considered to have a constant rejection for further simulation over the concentration ranges. It is not so easy nor probable to experimentally fulfill such requirements because membrane performances depend on several parameters (**Figure 6-3-c**).

Note that, in the following, all rejections are obtained with a given selected membrane, moreover running at a given transmembrane pressure (TMP) but also in a given physico-chemical environment (temperature, mixture composition and concentration) and in given hydrodynamic conditions (cross-flow velocity especially). This point is the first fundamental big difference between distillation and membranes. To draw realistic membrane cascades from such approach, we considered that the rejections must be chosen as those obtained at the “optimal TMP”. This optimal TMP is that for which the difference between **A** and **B** rejections was the greater one, together with another requirement dealing with **B** which has to be sufficiently highly retained (close to 90%). However, it is well-known that, even at a given TMP, the rejection generally varies with the concentration of the solute itself. Moreover, rejection also varies with the permeate flux that can be correlated with the overall concentration of several solutes belonging to the mixture and have a more or less high impact on concentration polarisation and fouling (without any synergy in transfer mechanisms of the different solutes).

A particular attention must thus be paid to the filtered mixture aiming at generalisation for OSN application of media issued from homogeneously catalysed reactions. Intrinsically the catalytic system is at very low concentration compared with the sum of substrate and other products (a classical ratio can be close to 1/1000). Thus, for a quick choice of the cascade design the constant rejection value used for simulations must be carefully chosen. The choice is of course driven by the case study.

In this paper, we have considered that the most sophisticated cascade will be obtained from simulations performed when using the higher rejection for solute **A** that was the most concentrate in the mixture and also those to be transmitted in the permeate. This case corresponded to the rejection at low concentrations of **A** (matching with the rejection in the initial mixture feeding the membrane cascade, as experimentally measured for only one stage process [47]). In this filtered medium, at a given TMP, the rejection of solute **B** varied only a little with its concentration as well as with that of **A**. Consequently, the rejection of solute **B** was approximate in a fairly good way by considering that inferred from the rejection at the “optimal TMP”.

1.2.3.2. Strategy for transposition of McCabe-Thiele graph used for distillation to membrane cascade application

For sake of clarity, the method for distillation is given here before detailing transposition to membrane. The overall philosophy is first explained then the equations are detailed and discussed.

1.2.3.2.1. Partitioning curves

In distillation the method works with the equilibrium thermodynamic diagram at a given pressure. These equilibrium curves have been adapted by McCabe-Thiele into a partitioning curve relating the gas mole fraction (y) and the liquid mole fraction (x) of the less volatile component of the binary mixture in a given plate (Figure 6-4-a). This way allows building distillation columns with several plates thanks to only two complementary straight lines (see “operating lines” below) if the assumption of Lewis is done (same mole flow in the gas and liquid fraction in the whole cascade which is a common assumption in distillation).

A quite similar plot can be obtained dealing with a membrane separation. To keep the same overall aspect of the graph, we have chosen to plot the permeate mole fraction (x_P) versus the retentate mol fraction (x_R) of the most retained component of the binary mixture in a given stage (Figure 6-4-b).

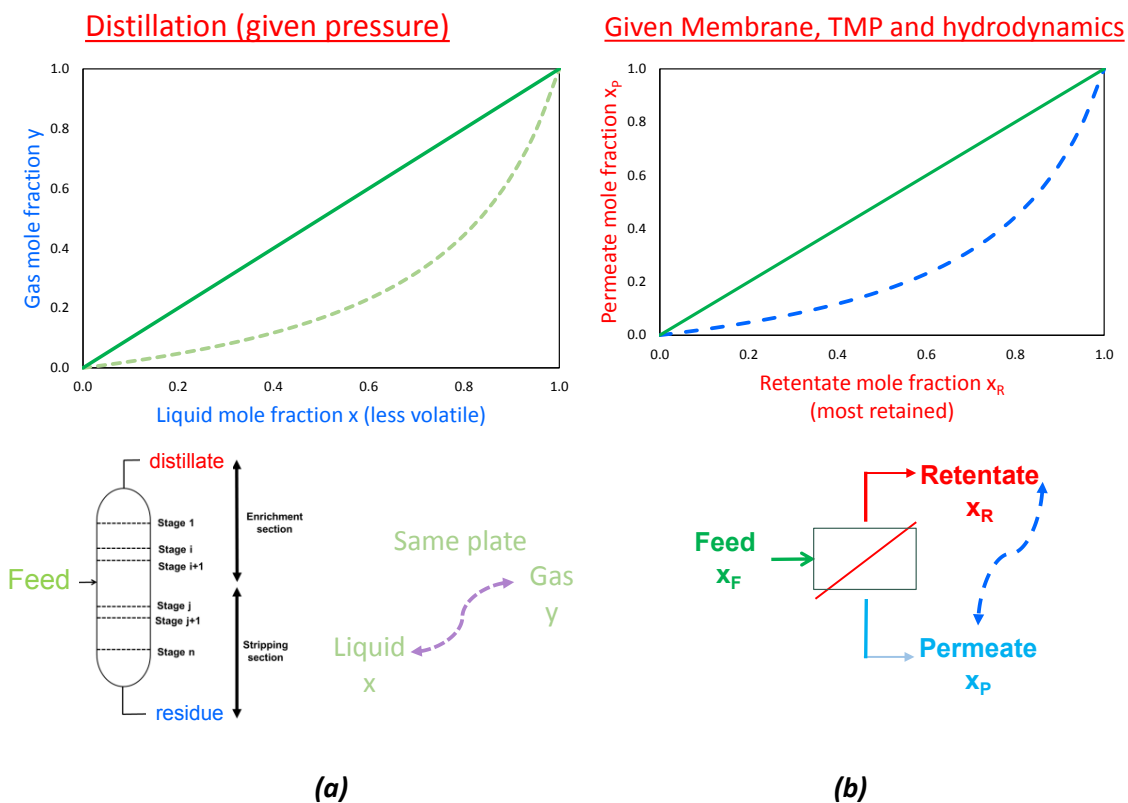
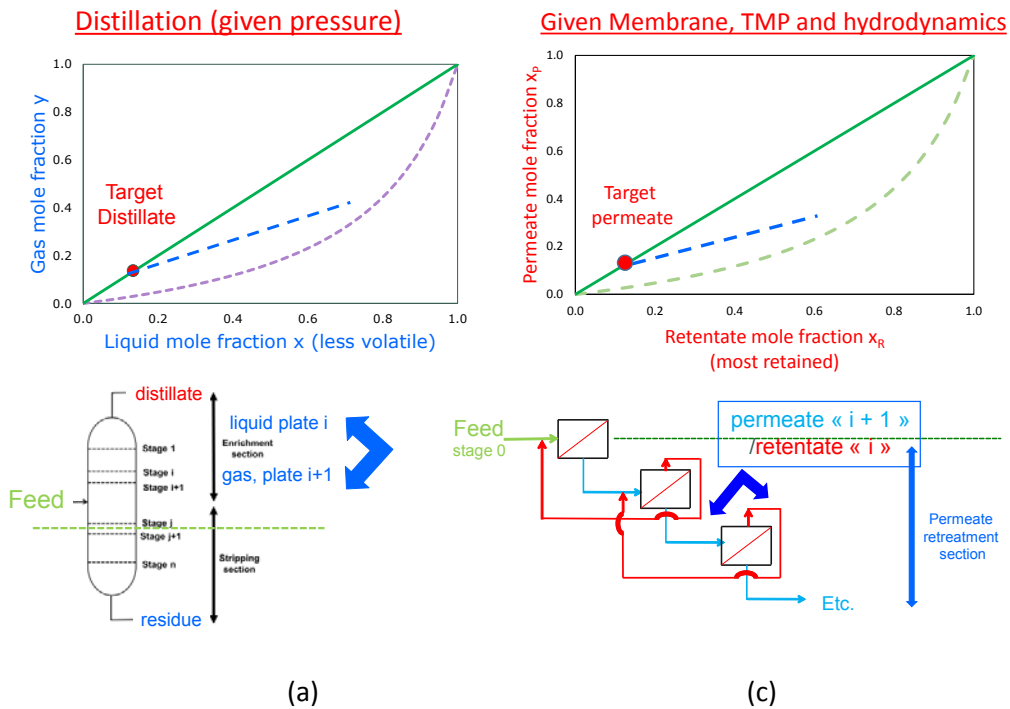


Figure 6-4: Partitioning curves for Mc Cabe-Thiele methods- (a) distillation for which a single set of thermodynamic data is required – (b) membrane cascade for which choices must be done at start because of membrane separation complexity, here in the case of a given VRR and constant rejections

1.2.3.2.2. Operating straight lines

In distillation, to define the starting point of an operating line (dot on the first bisectrix) needs to define the goal to reach in terms of the final target distillate composition. Roughly, this first line is the relationship between the liquid and gas composition of two consecutive plates in the column enrichment section (**Figure 6-5-a**). Symmetrically, when defining the goal for the final target of the residue composition, it is possible to define a second operating line which is the relationship between the liquid and gas composition of two consecutive plates in the column stripping section (**Figure 6-5-b**).

For membrane transposition, two types of operating lines can also be defined. The first type is based on the relationship between the permeate mole fraction of a given stage ($x_{p,stage}$) versus the retentate mole fraction ($x_{R,stage}$) of the most retained component of the binary mixture between two consecutive stages in the permeate retreatment section (**Figure 6-5-c**). The second type is symmetrically defined in the retentate retreatment section (**Figure 6-5-d**).



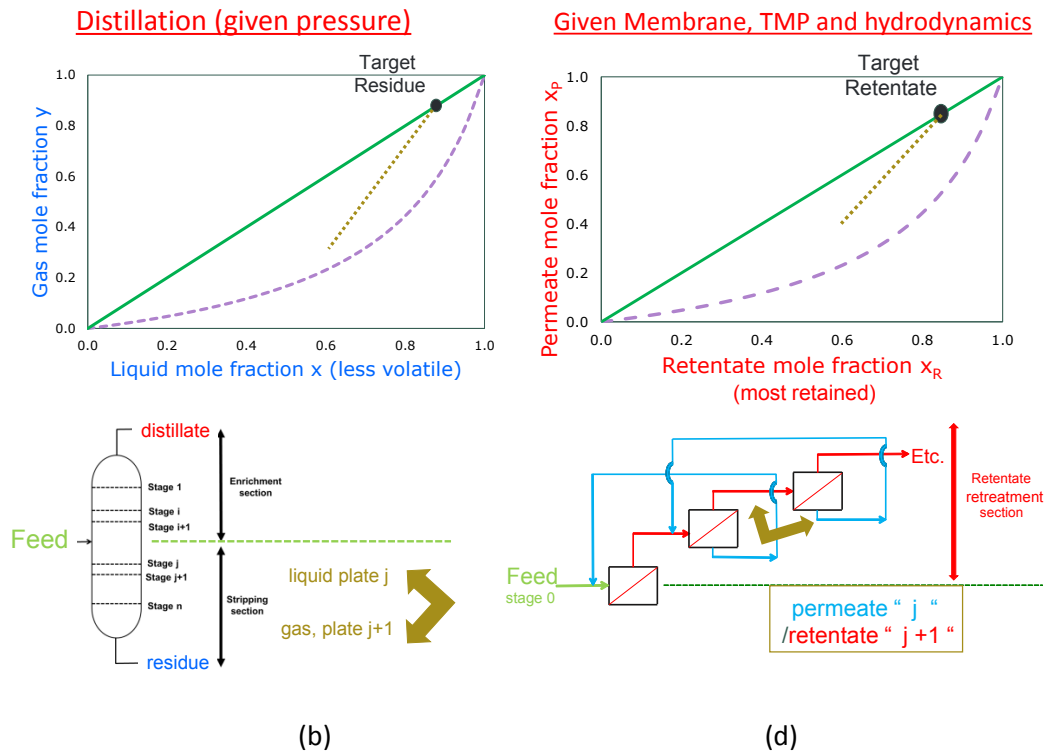


Figure 6-5: Partitioning curves and operating straight lines for McCabe-Thiele methods- (a) distillation in the enrichment section – (b) distillation in the stripping section – (c) membrane cascade in the permeate retreatment section in the case of a given VRR and constant rejections – (d) membrane cascade in the retentate retreatment section in the case of a given VRR and constant rejections

1.2.3.2.3. Complexity of McCabe-Thiele graph for membrane cascades

As mentioned above, only one thermodynamic diagram is usually used for the McCabe-Thiele graph in distillation leading to a simple figure based on one partitioning curve and two operating straight lines (**Figure 6-6-a**).

If the overall representation can be easily transposed to the membrane case, even for a given membrane running at optimal TMP with a given cross-flow velocity and fixed temperature, the rejections remain dependent on the concentration (or on the VRR, another way to take into account the concentration evolution during filtration). Consequently, even in these simplified conditions the partitioning curve cannot be a single one: a set of curves will be generated depending on the concentration level that can be globally described by the VRR. Similarly, each type of the two operating straight lines cannot be a single one. A set of straight lines will be generated, each one depending on VRR (**Figure 6-6-b**). Note that in a real membrane cascade the concentrations generally vary from one stage to the other, and consequently the rejections as well. For a cascade, the consequence is that several partitioning curves as well as operating straight lines will be generated the former ones depending on the VRR and the rejections, the latter ones depending on the VRR, the rejections but also on the stage of the cascade.

In a first attempt of simplification, the choice of constant rejections for simulation appeared thus necessary to propose a first design of a cascade using this method. Note that this design will correspond to the most sophisticated cascade (kind of upper limit) that have to be discussed for a given mixture, knowing that further simplifications will be necessary. Nevertheless, even after simplification, the overall graph to play with remains quite complex; this is the second main fundamental difference with the more simple distillation case.

In the following, for sake of simple illustration, we added another criterion by using the same VRR for each stage of the cascade, but it does not change the set of general equations used (see below).

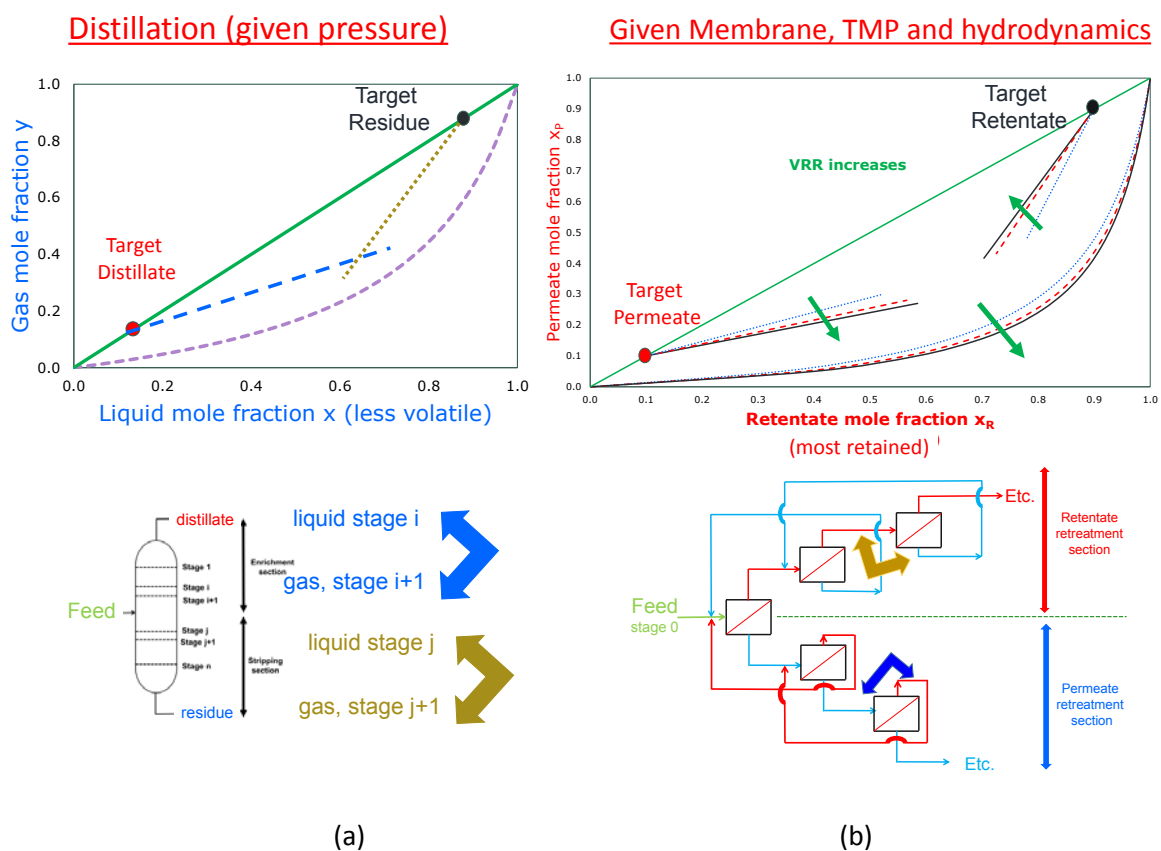


Figure 6-6: Partitioning curves and operating straight lines for McCabe-Thiele methods- (a) distillation – (b) membrane cascade highlighting the impact of VRR variation on each curves/lines for a given stage and constant rejections.

1.2.3.3. Equations of McCabe-Thiele diagram for membrane cascades

Equations allowing the calculations of partitioning curves and operating lines are given below.

1.2.3.3.1. Parameters and necessary (experimental) data to run the method

The rejection (Ret) of each solute is the only experimental data necessary to run the method of McCabe-Thiele. It is an instantaneous data which gives the percentage of solute retained by the membrane:

$$\text{Ret} = 1 - \frac{C_{p(t)}}{C_{R(t)}} \quad (1)$$

With

$C_{R(t)}$ the retentate concentration at t time and $C_{P(t)}$ the permeate concentration at t time.

But, it must be underlined that along a membrane (spiral element for instance), and depending on the filtering area, a significant concentration can occur. To have a better description of the overall performances on a given stage of the cascade we prefer then to express the abatement which is the percentage of the solute retained by the overall stage. Abatement_{stage} is calculated by integration of the retentate concentration over the whole membrane [58, 59] (equation 2).

$$\text{Abatement}_{\text{stage}} = 1 - \frac{\overline{C_{P,\text{stage}}}}{C_{F,\text{stage}}} \quad (2)$$

With

$C_{F,\text{stage}}$ the concentration of the initial feed of the stage

$\overline{C_{P,\text{stage}}}$ the concentration of the average permeate of the stage.

The volume reduction ratio reached on a given stage (VRR_{stage}) is the second parameter that is needed to run the calculation. It is the feed flow to the retentate flow ratio for a given stage:

$$VRR_{\text{stage}} = \frac{Q_{F,\text{stage}}}{Q_{R,\text{stage}}} \quad (3)$$

With

$Q_{F,\text{stage}}$ the feed flow rate of the stage

$Q_{R,\text{stage}}$ the retentate flow rate of the stage.

Note that VRR_{stage} is different from the overall VRR reachable by the entire cascade. In the following and for sake of simplicity, it is assumed that the volume reduction ratio (VRR_{stage})

remains the same at each stage of the cascade. It was thus noted VRR without any other precision.

1.2.3.3.2. Partitioning curves

The partitioning curve links the permeate mole fraction $x_{P,stage}$ and the retentate mole fraction $x_{R,stage}$ of a compound at a given stage (Figure 6-7-a). Sometimes, it is called equilibrium curve [45] in reference to distillation but the term partitioning seems more adapted for membrane science. The basic equation for the partitioning curve depends on the separation factor α_{stage} according to equation 4 [45, 53].

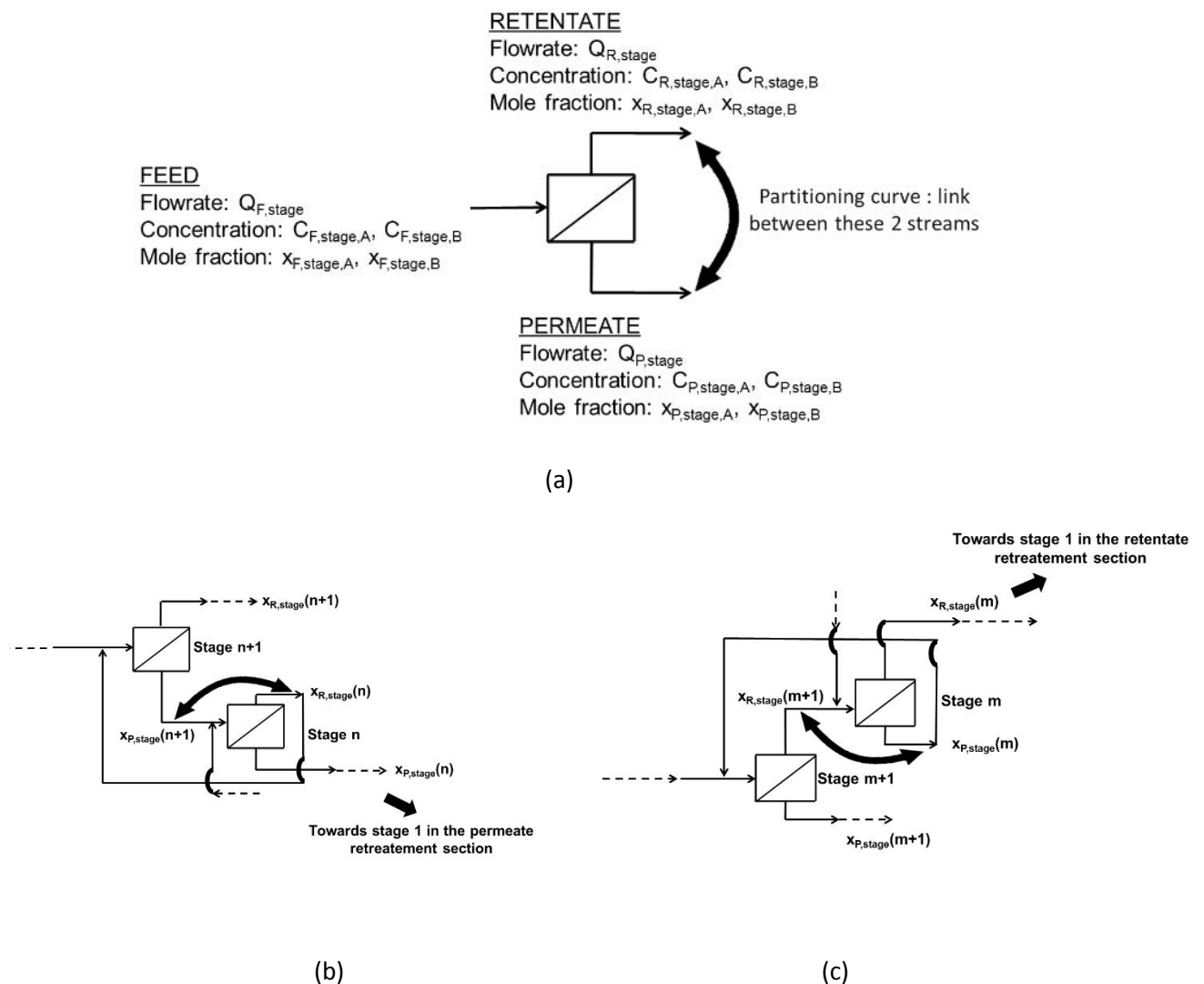


Figure 6-7: Relationships between mole fractions.

- (a) one-stage process and meaning of the partitioning curve (equation 4) – A and B refer to the 2 solutes to separate . Outline of two stages: (b) in the permeate retreatment section – the double arrow refers to the meaning of the operating lines in the permeate retreatment section (equation 9) – (c) in the retentate retreatment section – the double arrow refers to the meaning of the operating lines in the retentate retreatment section (equation 13)

$$\alpha_{\text{stage}} = \frac{\frac{x_{P,\text{stage}}}{1 - x_{P,\text{stage}}}}{\frac{x_{R,\text{stage}}}{1 - x_{R,\text{stage}}}} \quad (4)$$

With, for solute **B**

$x_{P,\text{stage},B}$ the permeate mole fraction (equation 5)

$x_{R,\text{stage},B}$ the retentate mole fraction (equation 6)

$$x_{P,\text{stage},B} = \frac{Q_{P,\text{stage}} \times C_{P,\text{stage},B}}{Q_{P,\text{stage}} \times C_{P,\text{stage},B} + Q_{P,\text{stage}} \times C_{P,\text{stage},A}} \quad (5)$$

$$x_{R,\text{stage},A} = \frac{Q_{R,\text{stage}} \times C_{R,\text{stage},B}}{Q_{R,\text{stage}} \times C_{R,\text{stage},B} + Q_{R,\text{stage}} \times C_{R,\text{stage},A}} \quad (6)$$

With

$Q_{p,\text{stage}}$ and $Q_{R,\text{stage}}$ the permeate and retentate flowrate of the stage, respectively,

$C_{P,\text{stage},A}$ and $C_{R,\text{stage},A}$ the permeate and retentate concentration of the stage for solute **A**, respectively

$C_{P,\text{stage},B}$ and $C_{R,\text{stage},B}$ the permeate and retentate concentration of the stage for solute **B**, respectively

The separation factor (α_{stage}) can be expressed independently of the mole fraction by:

$$\alpha_{\text{stage}} = \frac{(1 - \text{Abatement}_{\text{stage},B})}{(1 - \text{Abatement}_{\text{stage},A})} \times \frac{\left[1 - \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}_{\text{stage}}}\right) \times (1 - \text{Abatement}_{\text{stage},A})\right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}_{\text{stage}}}\right) \times (1 - \text{Abatement}_{\text{stage},B})\right]} \quad (7)$$

The separation factor depends on the abatement (equation 8) [58, 59].

$$\text{Abatement}_{\text{stage}} = 1 - \frac{1}{1 - \frac{1}{\text{VRR}_{\text{stage}}}} \times \left[1 - \left(\frac{1}{\text{VRR}_{\text{stage}}} \right)^{(1-\text{Ret})} \right] \quad (8)$$

The mole fractions in equation 4 refer in our study to the more retained solute and so α_{stage} is always lower than 1. Actually, the separation factor α_{stage} depends on $\text{VRR}_{\text{stage}}$ as well as the rejection of each solutes (incorporated into the abatement). We have chosen to build the method in function of the more retained solute, so the lower is the value of α_{stage} , the easier is the separation.

1.2.3.3.3. Operating lines for the permeate retreatment section

The operating lines for the permeate retreatment section link the retentate mole fraction of a stage and the permeate mole fraction of the previous stage (double arrow in **Figure 6-7-b**).

Note that stage number index 1 deals with the stage of the final permeate leaving the cascade and so the farer is the permeate from the final permeate, the higher the index of the stage is (see next paragraph dealing with the use of the McCabe-Thiele diagram).

The operating lines for the permeate retreatment section are expressed by equation 9.

$$x_{\text{P,stage}}(n+1) = \frac{\sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n \gamma_{\text{stage}}(j))}{1 + \sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n \gamma_{\text{stage}}(j))} \times x_{\text{R,stage}}(n) + \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n \gamma_{\text{stage}}(j))} \times x_{\text{P,stage}}(1) \quad (9)$$

It is the equation of a straight line and it goes by a pivot point $x_{\text{P,stage}}(1)$, which is the mole fraction of the final permeate (target permeate, **Figure 6-5-c**).

Equation 9 depends on the stage cut θ_{stage} [45, 53] (equation 10). The stage cut is the number of mole in the permeate of a stage $n_{\text{P,stage}}$ to the number of mole in the feed $n_{\text{F,stage}}$ ratio (equation 11). It can be calculated from equation 12 for each stage.

$$\gamma_{\text{stage}}(j) = \frac{1 - \theta_{\text{stage}}(j)}{\theta_{\text{stage}}(j)} \quad (10)$$

With:

$$\theta_{\text{stage}}(j) = \frac{n_{\text{P,stage,A}}(j) + n_{\text{P,stage,B}}(j)}{n_{\text{F,stage,A}}(j) + n_{\text{F,stage,B}}(j)} \quad (11)$$

With:

$$\theta_{\text{stage}(j)} = \left(1 - \frac{1}{\text{VRR}_{\text{stage}(j)}}\right) \times x_{\text{F,stage}(j)} \times \left[(1 - \text{Abatement}_{\text{stage,B}(j)}) + \left(\frac{1}{x_{\text{F,stage}(j)}} - 1\right) \times (1 - \text{Abatement}_{\text{stage,A}(j)}) \right] \quad (12)$$

With

$x_{\text{F,stage}(j)}$ the feed mole fraction at stage j .

Equation 9 highlights that there is one different operating line for each stage in the permeate retreatment section.

Hwang and Kammermeyer [53] discussed about a simplification of equation 9 in the case of a constant stage cut θ_{stage} and constant overflow in the whole cascade, which means that the mole flow rate in the permeate and retentate of any stage is the same. In this particular case, there is only one operating line in the permeate retreatment section.

This simplification is not possible in the present study because it is only the VRR which is kept constant (the VRR deals with a volume and not a number of moles) and not the stage cut. Keeping the stage cut constant is not consistent with the usual way the membrane cascades are simulated (see for instance [33, 41–43, 60]).

1.2.3.3.4. Operating lines for the retentate retreatment section

The operating lines for the retentate retreatment section link the permeate mole fraction of a stage and the retentate mole fraction of the previous stage (double arrow in **Figure 6-7-c**). It has to be noticed that stage number 1 deals with the stage of the final retentate leaving the cascade and so the farther from the final retentate, the higher the index of the stage. Note that the indexes are independent between the retentate and permeate retreatment sections.

The operating lines for the retentate retreatment section are expressed by equation 13 highlighting that one different operating line is needed for each stage in the retentate retreatment section.

$$x_{\text{P,stage}(m)} = \frac{1 + \sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n 1/\gamma_{\text{stage}(j)})}{\sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n 1/\gamma_{\text{stage}(j)})} \times x_{\text{R,stage}(m+1)} - \frac{1}{\sum_{i=1}^n (\prod_{j=i}^n 1/\gamma_{\text{stage}(j)})} \times x_{\text{R,stage}(1)} \quad (13)$$

It is the equation of a straight line and it goes by a pivot point $x_{R,stage}(1)$, which is the mole fraction of the final retentate (**Figure 6-5-d**). Equation 13 also depends on the stage cut θ_{stage} [45, 53] (equations 10-12).

1.2.3.4. Use of McCabe-Thiele diagram

Figure 6-8-a, b shows the diagram of McCabe-Thiele dealing with distillation at given pressure and the corresponding column design. In addition to the partitioning curve and operating lines, a last line dealing with the thermic state of the feed must be added [50]. Here it is assumed that the feed of the column is a vapor, so the line for the thermic state is a horizontal one passing through the first bisectrix and the composition of the feed of the column [50].

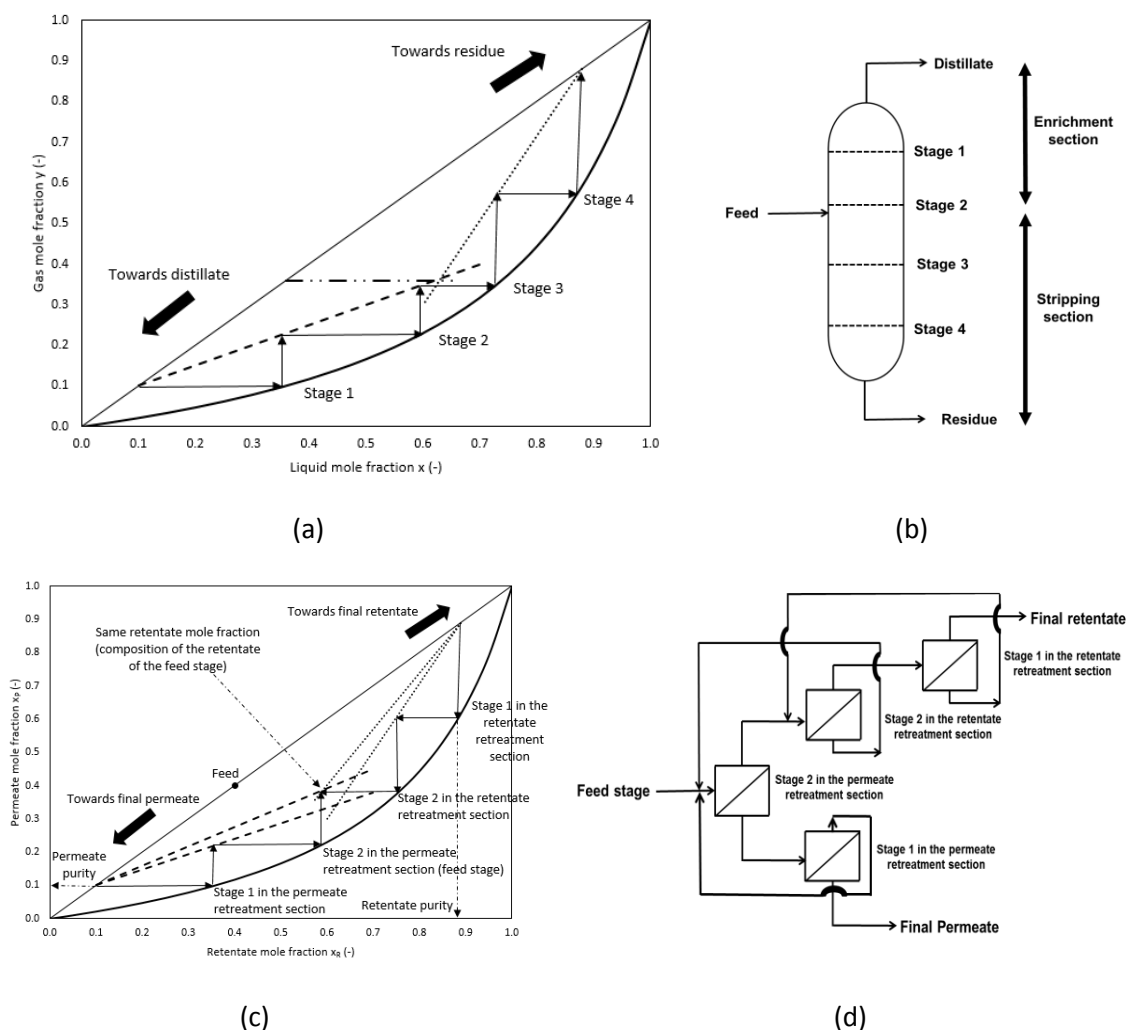


Figure 6-8: Method of McCabe-Thiele - for distillation : (a) (—: equilibrium curve ; - - - : operating lines for the enrichment section ; : operating line for the stripping section ; - · - · - · : line for the thermic state of the feed) - (b): 4 plates distillation column according to the beside diagram of McCabe-Thiele and for membrane separation: (c) (—: partitioning curve ; - - - : operating lines for the permeate retreatment section ;: operating line for the retentate retreatment sections ; ●: feed cascade composition) - (d): 4 stages membrane cascade according to the beside diagram of McCabe-Thiele

The build-up of McCabe-Thiele (**Figure 6-8-a**) starts at the lower mole fraction (target distillate, mole fraction at the top of the column but at the bottom of the diagram) and is stepped against the equilibrium curve and the operating line of the enrichment section. Once the feed mole fraction is overcome, the build-up continues on the other operating line dealing with the stripping section and moving toward the target residue. Finally, there are 4 horizontal lines meaning that the column needs 4 theoretical plates to fulfill the requirements: two in the enrichment section and two in the stripping section (**Figure 6-8-b**).

Figure 6-8-c, d refers to the method of McCabe-Thiele for membrane separation at given pressure and hydrodynamic conditions and given VRR on each stage. The top of the plot goes towards the retentate and the bottom towards the permeate, which voluntarily reminds the outline of **Figure 6-1-c** for membrane cascade scheme. The mole fraction of the axis refers to the most retained solute that is why the partitioning curve is under the first bisectrix. The dot on the first bisectrix is the cascade feed mole fraction ($x_{F,cascade}$). The lines starting from the final retentate mole fraction and the final permeate mole fraction are the operating lines for the retentate retreatment and permeate retreatment sections, respectively.

For a four stages cascade, as proposed for sake of illustration with two stages in the permeate retreatment section (including the feed stage according to our arbitrary own convention) and two stages in the retentate retreatment section (**Figure 6-8-c**), it has to be underlined that there are four different operating lines, one for each stage of the cascade.

On a practical point of view, the build-up starts from the two extremities of the diagram (target retentate and target permeate):

- (i) for the permeate retreatment section, it starts from the final permeate mole fraction and the build-up is stepped against the different operating lines and the partitioning curve ; one have to change the operating line for each new stage. The build-up must be stopped when $x_{R,stage}$ overcomes the composition of the cascade feed ($x_{F,cascade}$).
- (ii) for the retentate retreatment section, it starts from the final retentate mole fraction and the build-up is stepped against the different operating lines and the partitioning curve. Once again it is necessary to change the operating line for each stage. The build-up must be stopped when $x_{P,stage}$ becomes lower than the composition of the cascade feed ($x_{F,cascade}$).

It has to be underlined that the last retentate in both sections might have the same composition because it is the same stream in the cascade corresponding to the retentate of the feed stage.

In conclusion, **Table 6-1** sums up the comparison for the use of the method of McCabe-Thiele either for distillation and membrane.

Table 6-1: Comparison of the McCabe-Thiele method for distillation and membrane

Distillation	Membrane
Partitioning curve based on thermodynamic equilibrium: unique at a given pressure	Partitioning based on the rejections: depending on membrane, pressure, hydrodynamics, VRR, etc.
Plates: either physical or theoretical plates depending on the column	Stages: each one is a physical stage meaning that it is possible to have a different membrane at each stage
one operating line for the enrichment section	A set of operating lines for the permeate retreatment section (one line per stage and per VRR)
one operating line for the stripping section	A set of operating lines for the retentate retreatment section (one line per stage and per VRR)
A line for the thermic state of the feed (gas, liquid, mixture gas and liquid) allowing to easily define the time to change the operating lines used moving from the distillate to the residue during the construction	A pivot point (x_F) around which subtle articulations have to be done allowing the design to be proposed with one additional stage in the permeate retreatment section and inducing the need of all performances recalculation

I.3. Experimental : Calculations

Some details about the way to run calculations are given in the following. Besides general considerations, they sometimes depend on simplifications/adaptations than can be related to the chosen case study: 10-undecenitrile hydroformylation in toluene (**Figure 6-2**).

In the ideal case of full transformation of the substrate into the target product (**A**), the mixture at the end of the reaction is made of (i) **A** to extract in the permeate and (ii) the catalytic system, to be recycled in a next batch synthesis, in the retentate.

The catalytic system recyclability depends on both the recovery of the metal component and that of the extra free ligand (here biphephos, further called **B**) that is the less retained components of this system (experimental data, not shown here). The case study can thus be restricted to a more general OSN separation of 2 solutes: **A** (product) and **B** (the “representative” component of the catalytic system,).

Thanks to realistic industrial synthesis conditions, the initial concentrations were 1 mol.L^{-1} and $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ for **A** and **B**, respectively. These proportions are quite classical for reaction catalysed by homogeneous (soluble) organometallic complexes for which **A** and **B** are in highly different proportions, typically the catalyst to substrate (product) ratio is 1/1000 to 1/100.

I.3.1. Justification of first choices to design the cascades before calculations

With the selected PDMS membrane, in given hydrodynamic conditions, OSN was achieved on the initial mixture in the range 10-40 bar at room temperature (details are out of the scope of this paper but can be found in [47]).

I.3.1.1. Optimal TMP

In these conditions, the “optimal” TMP was found to be 10 bar. At VRR=1, the rejections were close to 30% and 88%, for **A** and **B**, respectively.

These experimental rejections were roughly constant over a wide range of VRR even if some changes were observed at highest VRRs and no synergetic effects were experimentally observed between **A** and **B** rejections. Concretely, **B** rejection remained close to 88% and not lower than 85% whereas **A** rejection progressively decreased and can become negligible. As explained in the first methodological part of this paper, we design the cascade on the basis of the higher rejection of **A** (both most concentrated and most retained component to extract in the permeate), knowing that the cascade designs generated from these assumptions would be the most complicated ones. Of course, further calculations of the real performances of the cascade have to be done in a second time for better simulations.

I.3.1.2. Maximum VRR

The maximum reachable VRR_{stage} used in simulations was not easy to choose. At industrial scale, the limitation is generally due to viscosity increase and/or osmotic pressure increase that might induce not reasonable TMP choice thanks to membrane material resistance and energy consumption.

In this system, it was checked that the permeate fluxes were exclusively controlled by **A**. The viscosity was quite constant when considering either very dilute media (toluene) or very concentrated one (pure **A**) meaning that this cannot be the limiting practical criterion. In pure liquid **A**, the rejection decreased to zero, meaning that the osmotic pressure difference would not be a problem when increasing the VRR_{stage} . The real limitation could then be the rejection of **B** when increasing **A** concentration.

For sake of illustration and more or less arbitrary we have decided to limit the calculations to $VRR_{\text{stage}}=10$; because we guessed that dead volumes and pressure drop of each stages of an industrial equipment will probably not be compatible with higher values.

Table 6-2 sums up the initial choices made for the calculations in agreement with above justifications.

Table 6-2. Summary of the initial conditions for calculations

Parameters	Concentration (mol.L ⁻¹)	Rejection (%)	others
Optimal TMP			10 bar
A	1	30	
B	10 ⁻³	88	
Maximum VRR_{stage}*			10

*for sake of simplification same VRR on all stages are chosen as standard conditions in the following

1.3.2. Adaptation to solutes in highly different proportions

The classical McCabe-Thiele diagrams were systematically build-up for different VRRs up to 10, based the conditions given in **Table 6-2**.

Considering the concentrations of **A** and **B**, the mole fractions were 0.999 and 0.001, respectively. Because **B** mole fraction was very low, a logarithm scale was chosen for sake of clarity (**Figure 6-9**). Such scale change has already been used for other separation processes such as solid-liquid extraction [61] but according to the best of our knowledge, never in membrane separation.

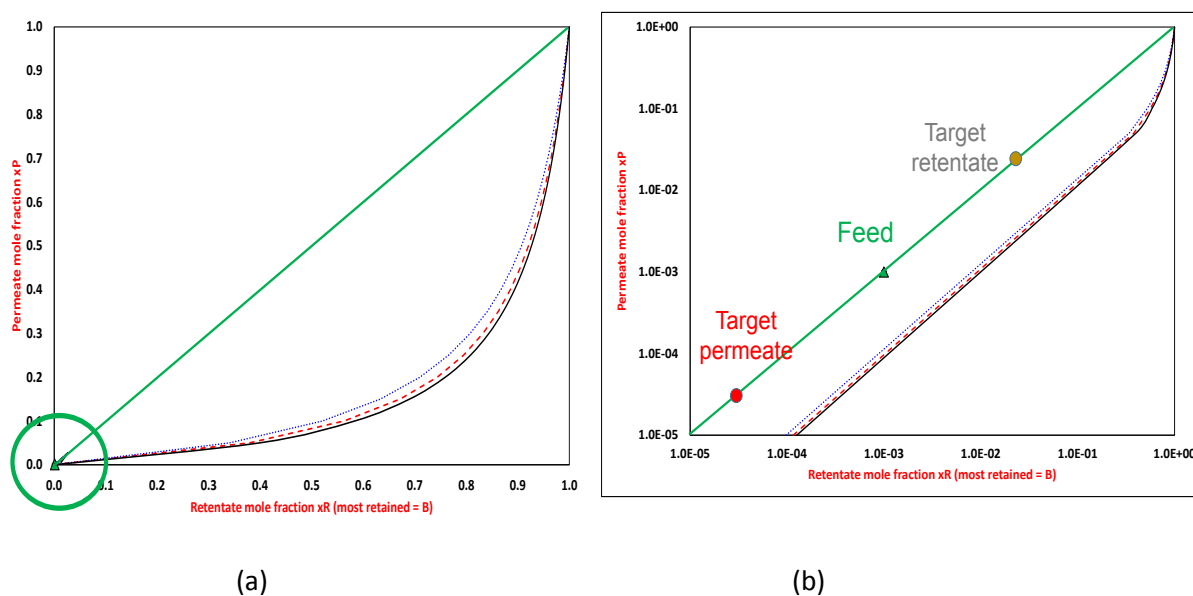


Figure 6-9: Scale change adapted to OSN of reaction catalyzed by homogeneous complex – (a) classical scale – (b) log-log scale.

1.3.3 Iterations

As explained in the methodological part, all curves of the McCabe-Thiele diagram can be calculated thanks to data given in **Table 6-1**. For a given VRR_{stage} , and assuming as standard choice to keep the same VRR_{stage} on all stages, the number of stages is not *a priori* defined.

Consequently for a given VRR, one partitioning curve was calculated as well as several operating lines either in the retentate and permeate retreatment sections (anticipation of several stages). Only part of them will be useful, but it was only at the end of the build-up of the cascade that the number of really needed straight lines appeared.

Of course the build-up starting from the target permeate and that starting from the target retentate (**Figure 6-8-c**) must converged if the two initial criteria are easily compatible, but that was not always the case. Thus, some adaptations were needed to always, at least, simultaneously fulfill the two criteria and converge.

The method was initiated by first starting from the target permeate than build up the stages of the permeate retreatment section until the last retentate composition $x_{R,stage(i,max1)}$ (**Figure 6-8-c, equation 9**) in this section just overcame the feed composition. Then the build-up started back from the target retentate until the last retentate composition in the retentate retreatment section $x_{R,stage(i,max2)}$ (it is the retentate composition just before overcoming the feed mole fraction). Two cases have then been encountered:

- First case: the last retentate composition in the retentate retreatment section $x_{R,stage(last\ 2)}$ (the value came from $x_{R,stage(1)}$ to $x_{R,stage(n+1)}$, **Figure 6-8-c, equation 13**) matched exactly with $x_{R,stage(i,max1)}$. Thus, the design of the cascade is easily obtained and the mass balances of the whole cascade fitted exactly with the targets of the separation.
- Second case: the last retentate composition in the retentate retreatment section $x_{R,stage(i,max2)}$ did not matched exactly with $x_{R,stage(i,max1)}$. All the built stages have to be kept in the design of the cascade but mass balances did not perfectly fit between both sections. This remarks means that the built stages are a little overestimated because it was not possible to imagine not entire stages.

The separation goals were at least fulfilled in both cases. But, the second case was more often encountered than the first one. Accordingly, the performances of the designed cascade have to be recalculated by changing the last permeate and retentate composition in order to fit the mass balances and to propose a correct final cascade performances with some results that could be better than the initial objectives.

1.3.4. Final evaluation of the cascade design according to more or less complex goals

As already shown in this paper, the method of McCabe-Thiele allows designing membrane cascades according to different separation goals that are fixed *a priori* in terms of mole fraction of the target retentate and target permeate. But generally, users prefer to discuss either of purity of one or several target components (another way to deal with mole fraction) or in terms of

yield recovery of one or another component without any fixed value of the purity. In this second case, the purity of the recovered components appeared only as a second parameter that must be known but is not the decisive one. Depending on the goal of the separation (purity or yield of recovery), two procedures have to be used for calculation that are explained below (**Figure 6-10**).

1.3.4.1. Goal expressed in terms of purity

If the goal of the separation was expressed in terms of purity of **A** (or **B**) in the recovered fractions (either retentate or permeate), the calculation is easy (**Figure 6-10-b**).

Purity in the target component to be recovered was expressed according to equation 14, for **A** in the permeate and equation 15, for **B** in the retentate.

$$\text{Permeate purity in solute A} = \frac{Q_{P,\text{stage}(1)} \times C_{P,\text{stage},A}(1)}{Q_{P,\text{stage}(1)} \times C_{P,\text{stage},A}(1) + Q_{P,\text{stage}(1)} \times C_{P,\text{stage},B}(1)} \quad (14)$$

With:

$Q_{P,\text{stage}(1)}$ the permeate flowrate of the final stage (1) in the permeate retreatment section where the overall permeate of the cascade was recovered

$C_{P,\text{stage},A}(1)$ and $C_{P,\text{stage},B}(1)$ the concentration of **A** and **B**, respectively, in the overall permeate of the cascade recovered on the final stage (1) in the permeate retreatment section.

$$\text{Retentate purity in solute B} = \frac{Q_{R,\text{stage}(1)} \times C_{R,\text{stage},B}(1)}{Q_{R,\text{stage}(1)} \times C_{R,\text{stage},A}(1) + Q_{R,\text{stage}(1)} \times C_{R,\text{stage},B}(1)} \quad (15)$$

With:

$Q_{R,\text{stage}(1)}$ the retentate flowrate of the final stage (1) in the retentate retreatment section where the overall retentate of the cascade was recovered.

$C_{R,\text{stage},A}(1)$ and $C_{R,\text{stage},B}(1)$ the concentration of **A** and **B**, respectively, in the overall permeate of the cascade recovered on the final stage (1) in the retentate retreatment section.

The calculation was performed a first time starting from the target permeate and retentate purities, easily converted in mole fractions, to get the design of the cascade.

Once the first design of the cascade was obtained, the calculation of the cascade performance was recalculated in order to check mass balances of the whole cascade and to calculate the real permeate and retentate purities as well as the yields of recovery according to the simulated membrane cascade.

1.3.4.2. Goal expressed in terms of recovery

If the goal of the separation was expressed in terms of yield of recovery in the final permeate and retentate (equations 16 and 17), an iterative procedure had to be performed for the calculation (**Figure 6-10-a**).

$$\text{Permeate recovery in solute A} = \frac{Q_{P,\text{stage}(1)} \times C_{P,\text{stage,A}(1)}}{Q_F \times C_{F,A}} \quad (16)$$

With:

Q_F the flowrate of the feed of the cascade

$C_{F,A}$ the concentration of **A** in the feed of the cascade

$Q_{P,\text{stage}(1)}$ the permeate flowrate of the final stage (1) in the permeate retreatment section where the overall permeate of the cascade was recovered

$C_{P,\text{stage,A}(1)}$ the concentration of **A** in the overall permeate of the cascade recovered on the final stage (1) in the permeate retreatment section

$$\text{Retentate recovery in solute B} = \frac{Q_{R,\text{stage}(1)} \times C_{R,\text{stage,B}(1)}}{Q_F \times C_{F,B}} \quad (17)$$

With:

Q_F the flowrate of the feed of the cascade

$C_{F,B}$ the concentration of **B** in the feed of the cascade

$Q_{R,\text{stage,B}(1)}$ the concentration of **B** in the overall retentate of the cascade recovered on the final stage (1) in the retentate retreatment section.

To initiate the calculation, final purities of the two obtained fractions were *a priori* chosen as follows:

- (i) the final retentate purity in **B** must be chosen close to the feed purity but a little bit higher for sake of logic (concentration of **B** must occur during the OSN as **B** passes less through the membrane than **A**).
- (ii) the final permeate purity in **A** must be chosen close to the feed purity but a little higher (**A** passes through the membrane more easily than **B**)
- (iii) the first cycle of calculation was achieved generating a first cascade design. If the cascade fulfilled the goal of the separation, the method was stopped. If it did not, a new couple of target mole fractions in the final retentate and permeate was selected

by increasing the mole fraction in **B** in the final retentate and lowering that of **A** in the final permeate. The calculation was performed following consecutive iterations until the separation goal was fulfilled (iteration step in mole fraction was 0.0002). Once the iterative procedure was achieved, the design of the cascade was found and the cascade performances re-estimated.

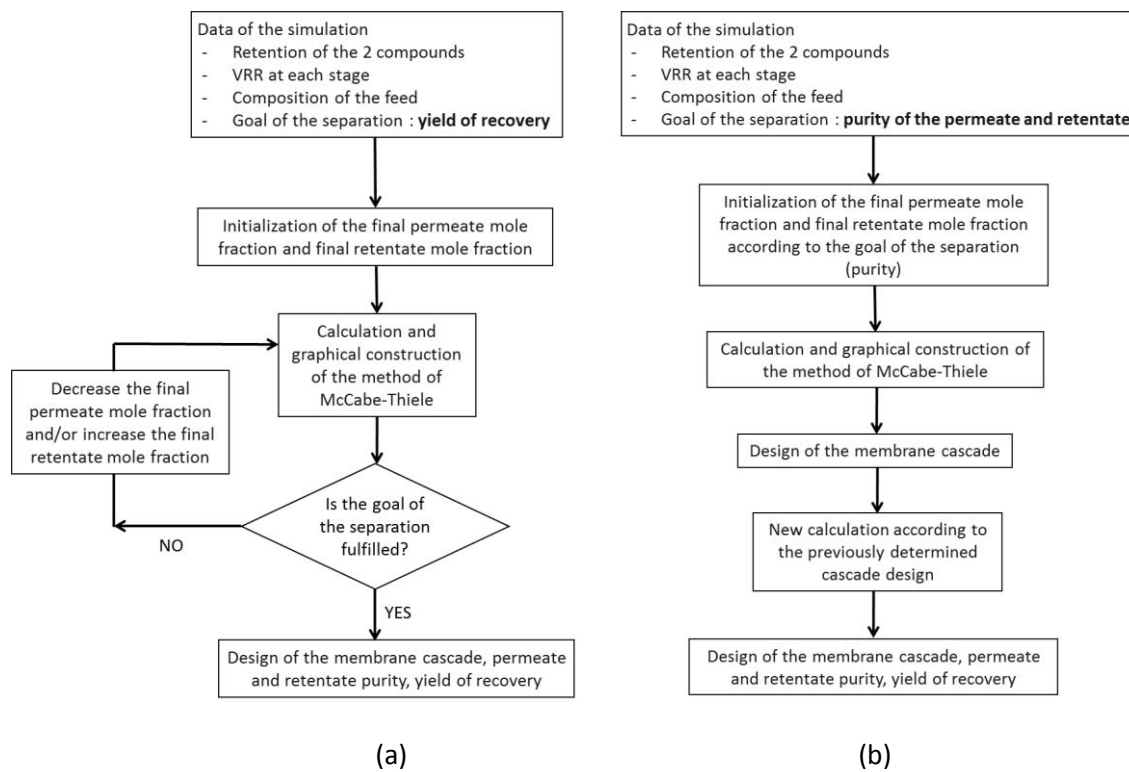


Figure 6-10: Diagrams about the calculation of the method of McCabe-Thiele – (a): goal of the separation dealing with yield of recovery – (b) goal of the separation dealing with purity

I.4. Results and discussion

The results part is divided in two. First, a general discussion is proposed dealing with the impact of VRR and rejections. Second, a case study dealing with the olefin hydroformylation is proposed, divided in two approaches depending on the way of target demand either in terms of purity or in terms of recovery yield.

I.4.1. Sensitive analysis of the method according to choices of VRR and rejections

In this paragraph a general discussion is proposed to highlight the impact of initial choices, especially when dealing with VRR_{stage} and constant rejection on the McCabe-Thiele diagram.

1.4.1.1. Influence of the VRR

The partitioning curves depend on the VRR_{stage} , (Table 6-1, Figure 6-6, equations 4-8) as well as the operating lines (Table 6-1, Figure 6-6, equations 9-12).

In the case studied here, the variation of VRR_{stage} was systematically tested in the range 2 to 10. These variations had more or less impact depending on the curves or the operating lines, as it will be explained below. According to the application, the most interesting results concerned the higher values of VRR_{stage} , typically VRR_{stage} greater than 5 on which we focused on the study.

1.4.1.1.1. Partitioning curves versus VRR

The higher was the VRR_{stage} , the farther was the partitioning curves from the first bisectrix meaning that the separation would be more efficient in terms of purity at higher VRR (Figure 6-11). However, at first sight the difference between the three partitioning curves obtained for VRRs 5, 8, 10 appeared not very significant.

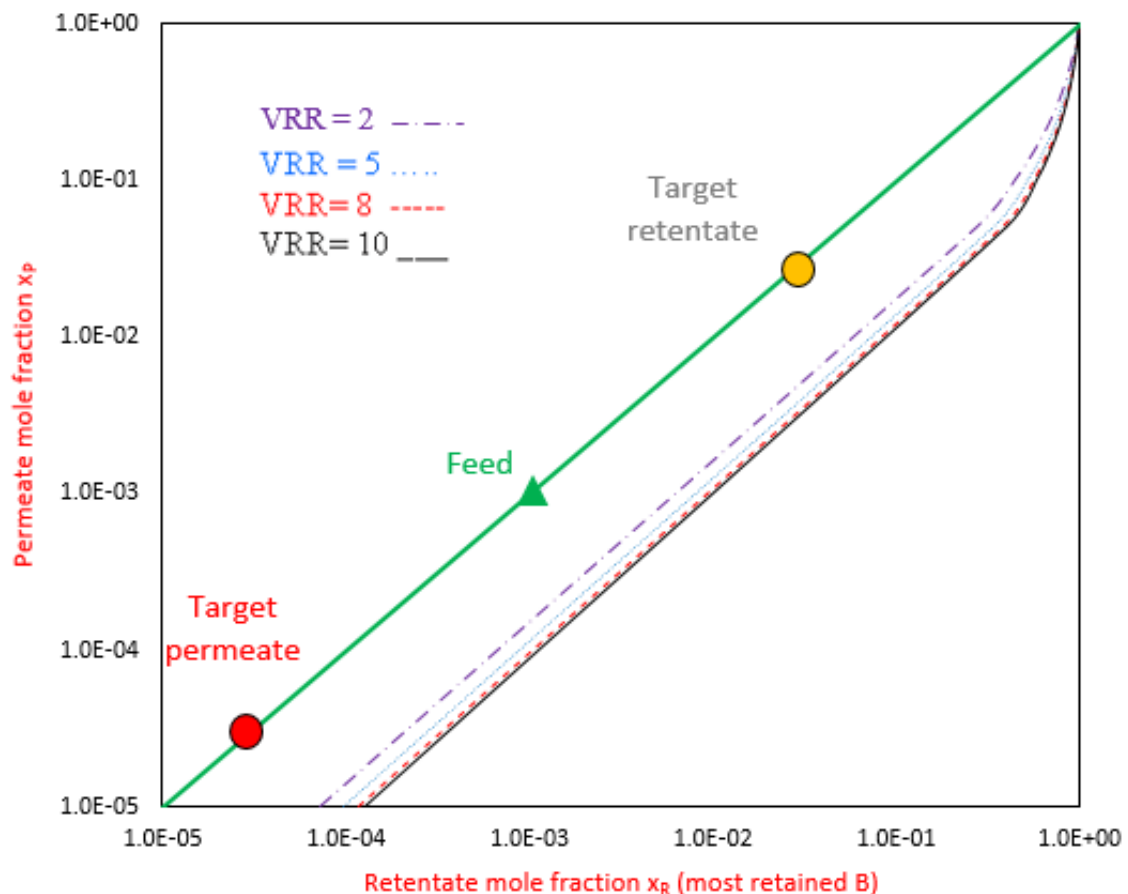


Figure 6-11- Partitioning curves depending on VRR in the case study of the OSN separation of A and B at 1 mol.L-1 and 10-3 mol.L-1 initial concentration and 30% and 88% rejection, respectively.

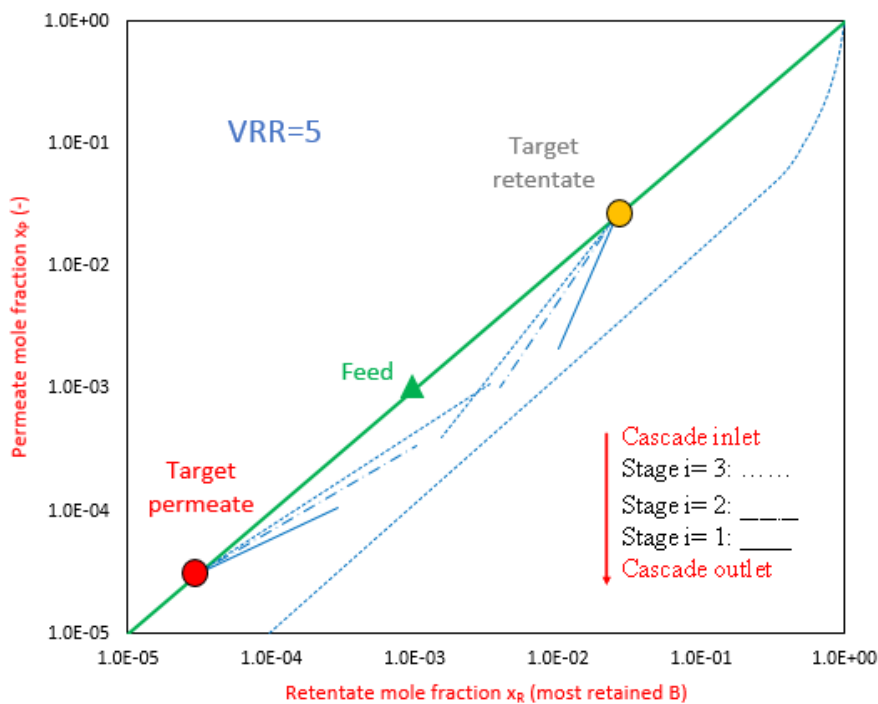
1.4.1.1.2. Operating lines of one stage versus VRR

One operating lines can be calculated for each stage and each section of the cascade.

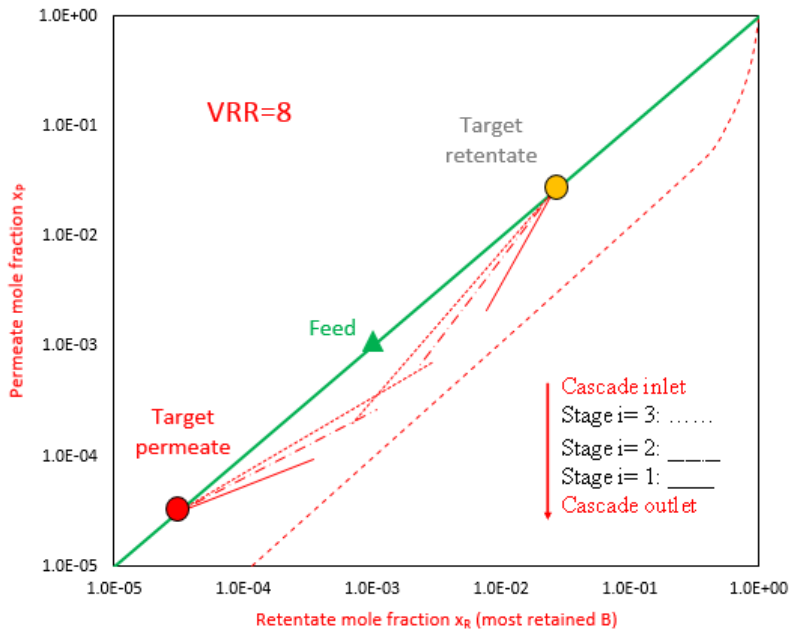
Figure 6-12-a,b,c shows an example of three operating lines in each section, either retentate or permeate retreatment, for different VRRs that were chosen similar for each stages of the entire cascade. In each cascade section, for a given VRR, when increasing the number of the stage the operating lines became closer and closer to the first bisectrix meaning that the separation would be easier dealing with the target. In both sections, the difference in operating lines was more pronounced between the two first stages that were the farer from stage 0 than for the following ones.

Figure 6-12-d,e,f shows that for a given stage wherever in the cascade, the higher the VRR, the the farer the operating lines of the retentate retreatment section were from the partitioning curve. It means that when the VRR increased, the “steps” in the graphic build-up were higher and so fewer stages were needed to perform the separation. Conclusion was more difficult to draw for the permeate retreatment section because both the partitioning curve and the operating lines receded from the first bisectrix when the VRR increased.

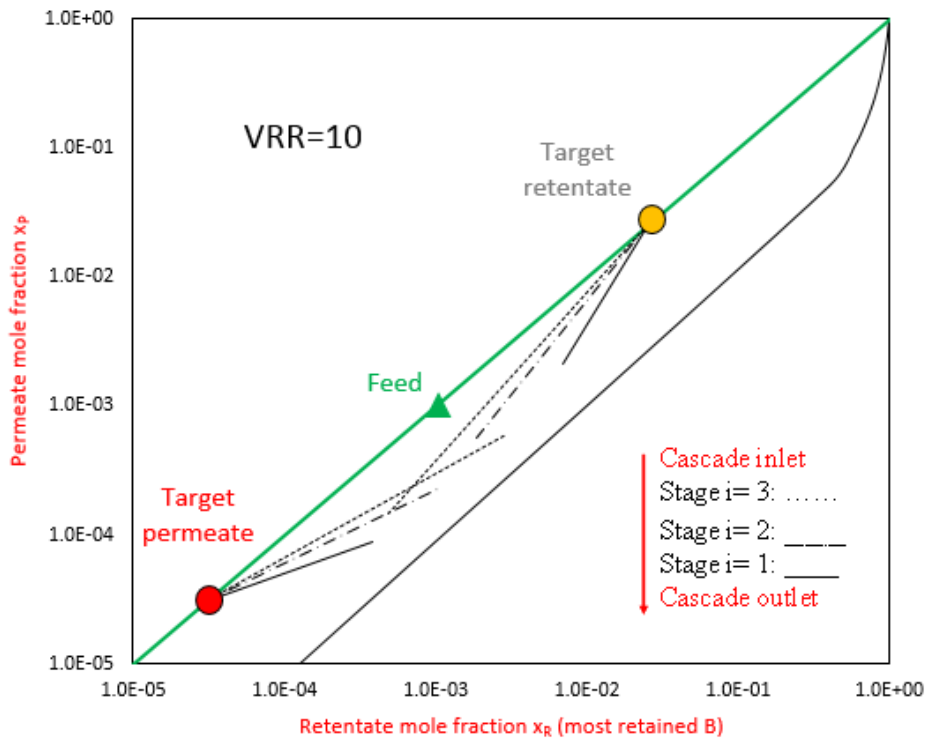
Note that the operating lines were longer when the stages were farer from the outlet of the cascade which highlighted that with several stages a larger range of purity was covered and so a larger range of membrane performances could be fulfilled.



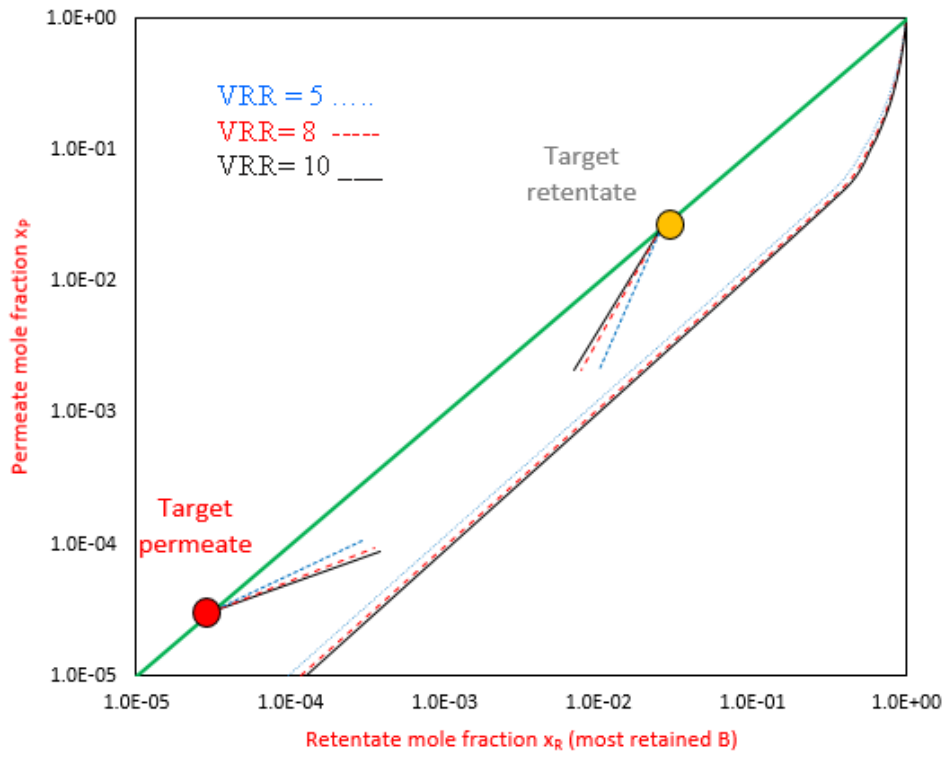
(a)



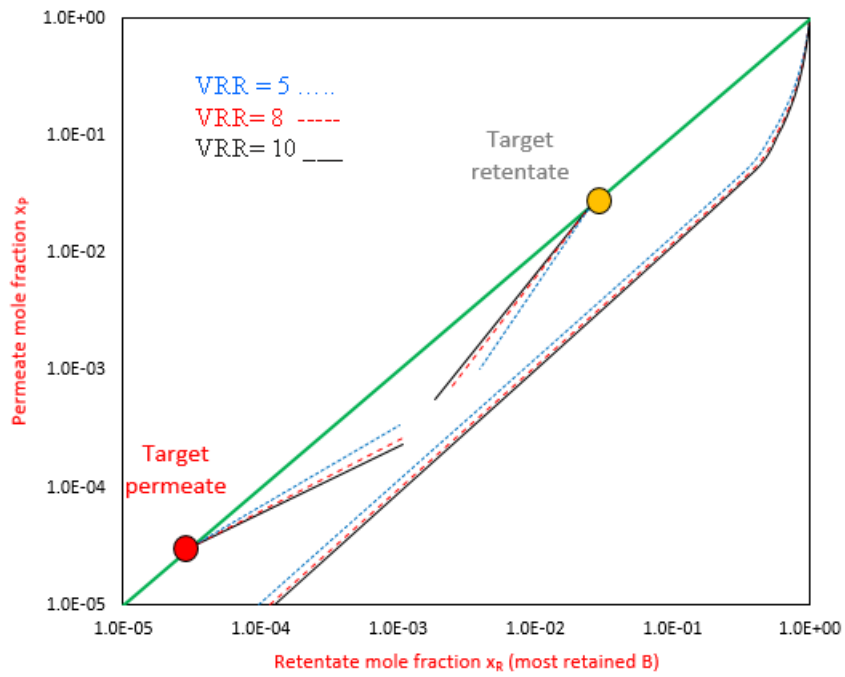
(b)



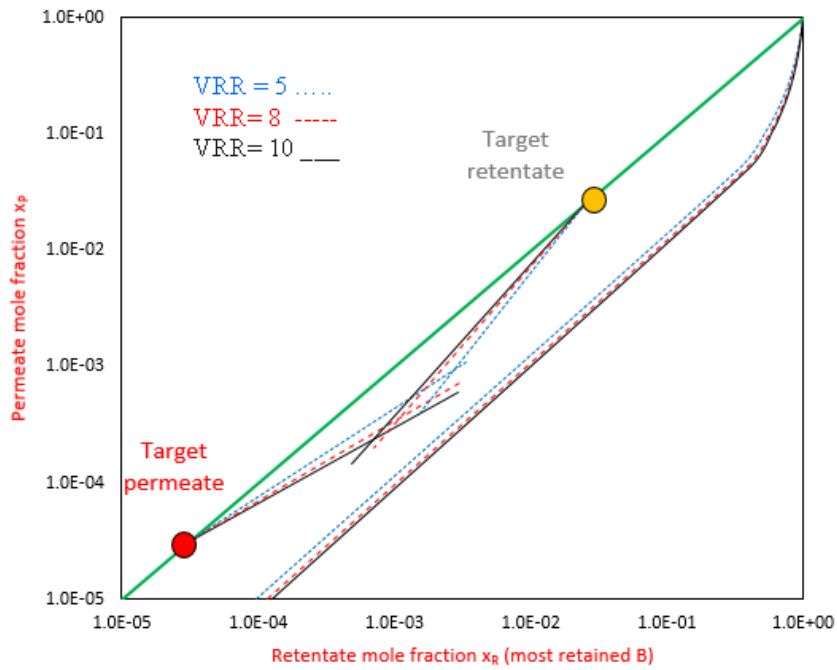
(c)



(d)

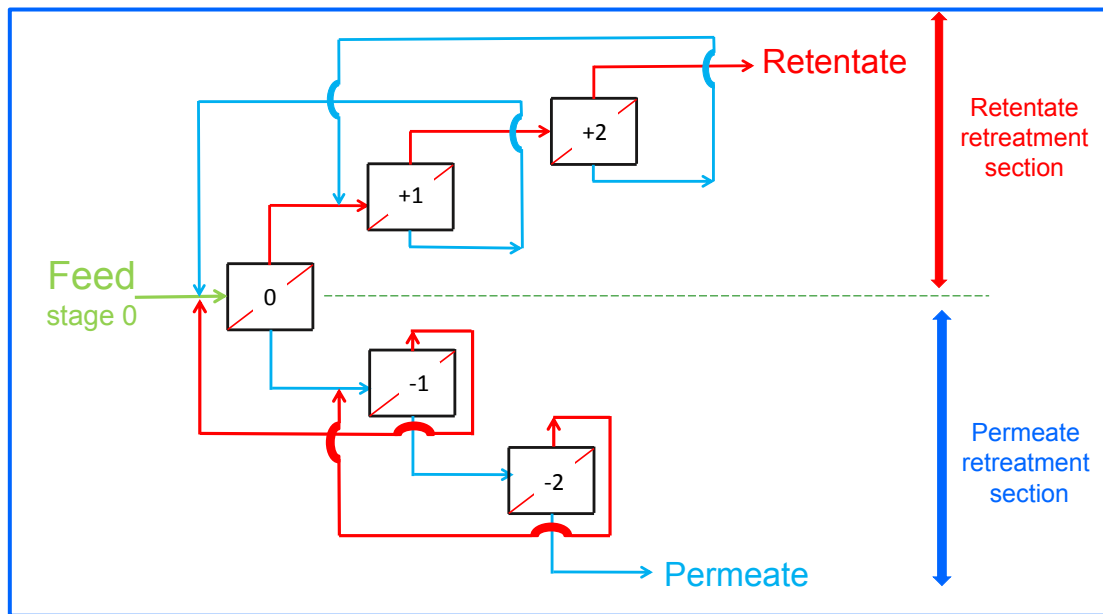


(e)

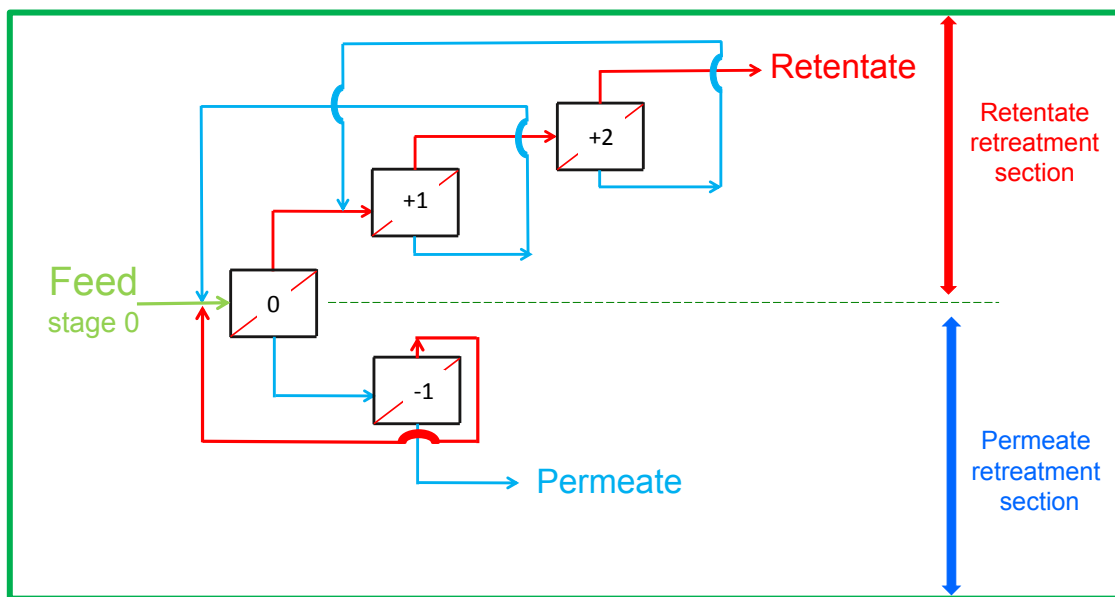


(f)

Figure 6-12- In the case of a 3 stages cascade,, operating lines in each cascade section depending on VRR in the case study of the OSN separation of A and B at 1 mol.L-1 and 10-3 mol.L-1 initial concentration and 30% and 88% rejection, respectively- Tree first operating lines for constant VRR: (a) VRR= 5 – (b) VRR = 8 – (c) VRR =10 – Relative position of operating lines for: (d) stages +1 and -1 (outlet of the cascade) – (e) stages +2 and -2 – (f) stages +3 and -3- see also Figure 13 for final stages nomenclature in the cascade



(a) (+2 -2) cascade



(b) (+2 -1) cascade

Figure 6-13: Nomenclature in the final cascade for which each stage was renamed in a systematic way with index either positive (retentate retreatment section) or negative (permeate retreatment section) – (a) case of (+2 -2) cascade with 5 stages (2 in the retentate section: +2(the farer one from stage 0, corresponding retentate is $xR,(1)$ in equation 9, Figure 7-b), +1, feed stage 0, 2 in the permeate section: -1, -2(the farer one from stage 0, corresponding permeate is $xP,(1)$ in equation 13, Figure 7-c) –(b) case of a (+2 -1) cascade with 4 stages (2 in the retentate section: +2(the farer one from stage 0, corresponding retentate is $xR,(1)$ in equation 9, Figure 7-b), +1, feed stage 0, 1 in the permeate section: -1 (the farer one from stage 0, corresponding permeate is $xP,(1)$ in equation 13, Figure 7-c).

1.4.1.2. Influence of the rejections

Alternatively variations in rejection of **A** and **B** were studied, all other parameters being constants. This case can appear as slightly different from the case study of olefin hydroformylation but is nevertheless discussed here.

1.4.1.2.1. Variation of **B** rejection at constant **A** rejection

Aiming at highlighting the impact of rejections on the partitioning curves and operating lines on the McCabe-Thiele diagram, calculations have been made maintaining the solute **A** rejection to 30% but varying solute **B** rejection from 88% down to 50%, that is to say when lowering the rejection difference between the two solutes.

Figure 6-14-a, shows at VRR 10, the impact of this variation on the partitioning curve as well as on the operating lines for which only the first stage (the farer from the feed stage) have been plotted. The rejection of **B** has a strong impact on the partitioning curve. The lower was solute **B** rejection, the closer was the partitioning curve from the first bisectrix, and so the more difficult was the separation. This graphic is another way to judge if a membrane is appropriate for a given separation. Actually, if the partitioning curve is too close from the first bisectrix, the separation cannot be easily fulfilled. Thus comparison of the relative position of partitioning curves for several VRRs in given hydrodynamic conditions or for a given VRR with different hydrodynamic conditions can help to master the filtration with a given membrane or to select the best available membrane from a set of experiences. The operating lines position were also modified. The higher was solute **B** rejection, the farer was the operating lines from the partitioning curve, either that of the retentate retreatment section or that of the permeate retreatment section. It means that fewer stages are needed to perform the separation which is logical because the difference in rejections is higher and so the separation is easier.

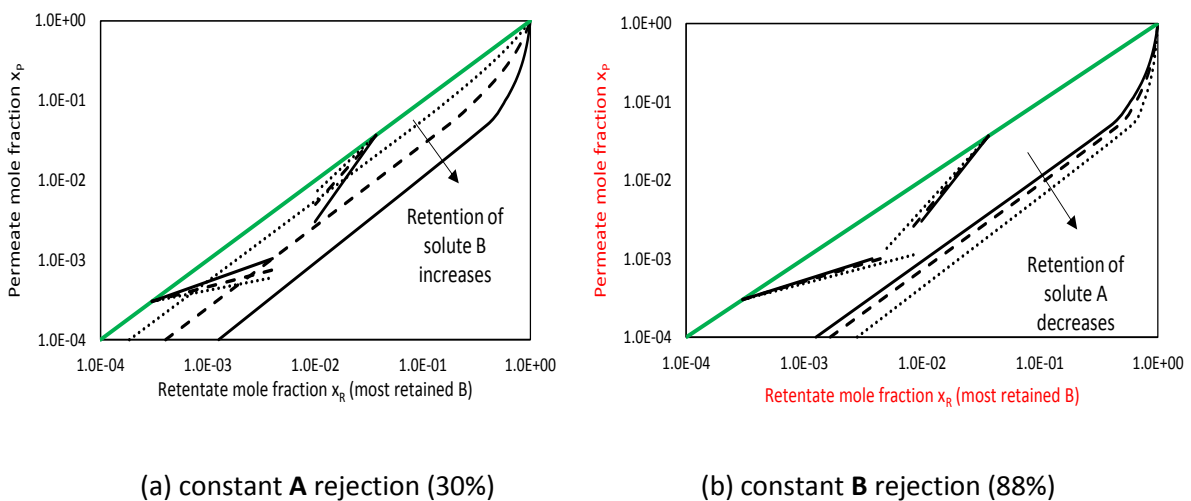


Figure 6-14 : Impact of rejections on the McCabe-Thiele diagram at VRR= 10- (a) A rejection 30% and B rejection 50% (.....) - 70% (----) - 88% (-) (b) B rejection 88% and A rejection 30% (-) - 20% (----) - 0% (.....)

1.4.1.2.2. Variation of A rejection at constant high B rejection

Aiming at highlighting the impact of rejection on the curves and operating lines on the McCabe-Thiele diagram, calculations have been made maintaining the solute **B** rejection to 88% but varying solute **A** rejection from 30% down to 0%, that is to say when lowering the rejection difference between the two solutes but maintaining quite high rejection of the solute to be retained whereas the solute to be transmitted passes more and more easily through the membrane. **Figure 6-14-b**, shows at VRR 10, the impact of this variation on the partitioning curve as well as on the operating lines for which only the first stage (the farer from the feed stage) have been plotted. The **A** rejection has also a strong impact on the partitioning curve: the lower was solute **A** rejection, the farer was the operating line from the first bisectrix which means that the separation would be (logically) easier. Moreover the lower was **A** rejection, the farer were the operating lines from the partitioning curve for both sections. It means that fewer stages will be needed to perform the separation that would be easier.

Finally, to conclude on the impact of **A** rejections at VRR = 10, **Table 6-3** depicts the cascade inferred from the McCabe-Thiele diagrams. It can be drawn that the cascade configuration was not modified with respect to **A** rejection but the real efficiency of OSN might significantly evolved in a favourable way if **B** rejection remains quite constant and **A** rejection progressively decreases.

Table 6-3: Impact of rejection at VRR = 10 on designed cascades inferred from McCabe-Thiele diagrams – initial feed A and B purity 99.90 % and 0.10%, respectively – targets of OSN: A purity > 99.99 % (permeate) and B purity ≥ 1.00 % (retentate)

Rejection (%)			
A	0	20	30
B	88		
designed cascades inferred			
Number of stages	3		
Cascade configuration*	(+1 -1)		
OSN performances			
Extraction of A (%)	98.8	96.6	94.2
Purity of A in permeate(%)	99.991	99.99	99.99
Recovery of B (%)	90.8	90.8	90.8
Purity of B in retentate (%)	6.93	2.58	1.53

* nomenclature of corresponding cascades are given **Figure 6-13**.

1.4.2. Case study

Users generally expressed their targets according two ways:

- purity of the obtained fractions (the yield of recovery appearing as a consequence of this main objective but of less interest)
- yield of recovery (the purity of the product being a consequence of this main objective).

The two first case studies were chosen to be representative of these two types of demand. A final case was chosen to deal with the more complex approach involving change in VRR depending on the stage.

1.4.2.1. Case study 1: target expressed in terms of purity with constant VRR_{stage}

The designed cascades must be able to recover two fractions of known purity in **A** or **B**, namely:

- in the permeate: **A** with a purity better than 99.99 %. This objective means that OSN would act as an extraction process of **A** from the synthesis medium but also as an advanced purification step.
- In the retentate: **B** with a purity greater than 1.00 %. This target means that **B** would be 10 times enriched than in the feed and that a huge amount of toluene passes through the membrane limiting the volume of retentate to recycle in the batch synthesis (that was a second requirement)

The target of the separation can be expressed as the mole fractions: $x_{P,B} = 10^{-4}$ and $x_{R,B} = 10^{-2}$. Please remind that in the feed **A** purity was 99.90 % whereas **B** purity was 0.10% ($x_{F,B} = 10^{-3}$)

Systematic simulations of a one-step OSN were achieved with VRR 2 to 10. None of them were able to fulfil the requirements (partial results are shown **Table 6-4**). Then the McCabe-Thiele diagrams were calculated for several VRRs. For sake of illustration in the following, only the whole illustration for VRR= 6 will be given in details as well as comparison of results obtained for only 3 VRRs (VRR: 5, 6, 8).

The diagram of McCabe-Thiele for a one-stage process with VRR= 6 is shown in **Figure 6-15-a** and the build-up of the whole cascade in **Figure 6-15-c**.

Figure 6-13 shows some cascade designs inferred from **Figure 6-15** and **Table 6-4** the overall performances that were calculated.

Table 6-4: Case study 1: designed cascades inferred from McCabe-Thiele diagrams of Figure 15 (VRR= 6) and equivalent Figures (VRR= 5, 8, not shown) – initial feed A and B purity 99.90 % and 0.10%, respectively – calculations with constant rejections (30% for A and 88% for B)- targets of OSN: A purity > 99.99 % (permeate) and B purity ≥ 1.00 % (retentate)

VRR _{stage}	5	6	8	5	6	8
designed cascades inferred						
Number of stages	1			5	4	4
Cascade configuration*	0			(+2 -2)	(+2 -1)	(+2 -1)
separation performances						
Extraction of A (%)	67.6	71.5	76.7	90.1	94.6	97.4
Purity of A in permeate(%)	99.974	99.973	99.971	99.999	99.994	99.992
Recovery of B (%)	82.4	80.7	77.9	99.1	94.3	92.1
Purity of B in retentate (%)	0.25	0.28	0.33	1.00	1.72	3.47
Enrichment of B in retentate	2.5	2.8	3.3	10	17.2	34.7
Global VRR	5	6	8	65	130	350
Consumption for 10,000 ton per year of A						
Membrane area (m ²)	304	318	337	1645	1037	975
W _{OSN} (kW)	3.0	3.0	3.0	14.6	8.8	8.0

* Nomenclature of corresponding cascades are given **Figure 6-13**.

The requirements were fulfilled for one cascade with four stages (+2 -1) running either at VRR_{stage} = 6 or 8 and one cascade with five stages (+2 -2) running at VRR_{stage} = 5. But clearly the recovery of A (respectively B) was slightly different from one proposal to another.

What about the realism of such designed cascades? The detailed discussion of the results is out of the scope of this paper and only some slight comments are given below dealing with the quality of the proposal.

First, the global VRR can probably be used for discrimination as too high values are probably not practically reachable. Second, to make a decision other parameters have to be taken into

account among which the required filtering area and the energy consumption will have an important role. For first and partial illustration only, such calculations were achieved considering a production involving 10,000 ton per year of **A** to be treat by OSN. The needed energy (W_{OSN}) and membrane area (A_{mb}) were estimated from the following set of equations:

$$W_{OSN} \text{ (kW)} = \sum_i \frac{TMP \times Q_{F,stage(i)}}{\eta_{\text{pump}}} \quad (18)$$

With

$Q_{F,stage(i)}$ the feed flowrate of stage i

η_{pump} the pump efficiency, chosen equal to 0.7.

$$A_{mb} \text{ (m}^2\text{)} = \sum_i \frac{Q_{P,stage(i)}}{L_{P,stage(i)} \times TMP} \quad (19)$$

With :

$Q_{P,stage(i)}$ the permeate flowrate of stage i at room temperature

$L_{P,stage(i)}$ the membrane permeance ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$) at stage i at room temperature, being calculated according to experimental data [47] corresponding to :

$$L_{P,stage(i)} = 0.178 \times \overline{C_{R,stage,A}(i)}^2 - 0.996 \times \overline{C_{R,stage,A}(i)} + 2.934 \quad (20)$$

When $\overline{C_{R,stage,A}(i)} < 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$

and

$$L_{P,stage(i)} = -0.1 \times \overline{C_{R,stage,A}(i)} + 1.8 \quad (21)$$

When $\overline{C_{R,stage,A}(i)} > 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$

With:

$\overline{C_{R,stage,A}(i)}$ the average concentration of **A** (mol.L^{-1}) at stage i .

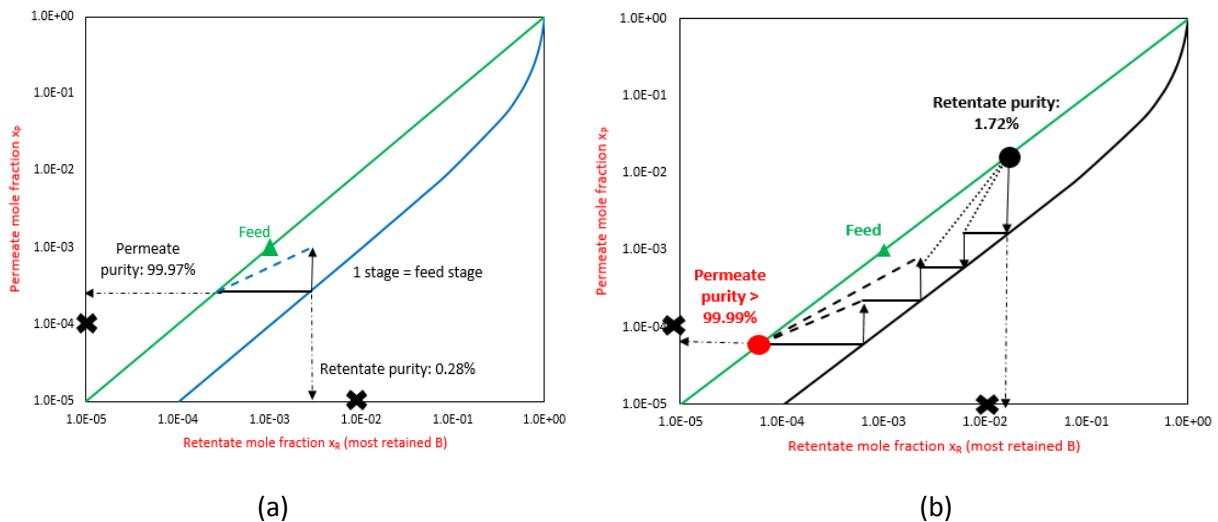


Figure 6-15 : Case study 1: diagram of McCabe-Thiele at VRR=6

▲ : feed composition; × : goals of the separation - (a) one-stage process (—: partitioning curve ; - - - : operating lines for the permeate retreatment section) - (b) overall cascade(—: partitioning curve ; - - - : operating lines for the permeate retreatment section ;: operating line for the retentate retreatment section).

1.4.2.2. Case study 2: target expressed in terms of recovery with constant VRR_{stage}

The designed cascades must be able to recover two fractions of initially unknown purity in **A** or **B**, the main objective concerning **B**:

- in the retentate: more than 99% of **B** must be recovered. This requirement was compatible with the catalytic system management knowing that both metal precursor and extra free ligand are very expensive and must be recycled several times in the synthesis reactor. In this case the **B** purity was not a determining parameter because **A** was not able to poison the reaction
- in the permeate: more than 70% of **A** must be recovered mainly to overcome its accumulation in the synthesis reactor, the volume of which being limited and must be used for addition of fresh substrate to transform and not occupied by **A** for sake of productivity.

The target of the separation cannot be easily expressed by the mole fractions: $x_{P,B}$ and $x_{R,B}$. But as explained **Figure 6-10** the calculation must be initiated, then iterations occurred.

Systematic simulation of a one-step OSN were achieved with VRR 2 to 10. None of them were able to fulfil the requirements (partial results are shown **Table 6-5**).

Then the McCabe-Thiele diagrams were calculated for several VRRs. For sake of illustration in the following only the whole illustration for VRR= 5 will be given in details as well as comparison of results obtained for only three VRRs (VRR= 5, 8, 10).

The diagram of McCabe-Thiele and the build-up of the final whole cascade is shown in **Figure 6-16** for VRR= 5. **Table 6-5** gives the overall performances that were calculated.

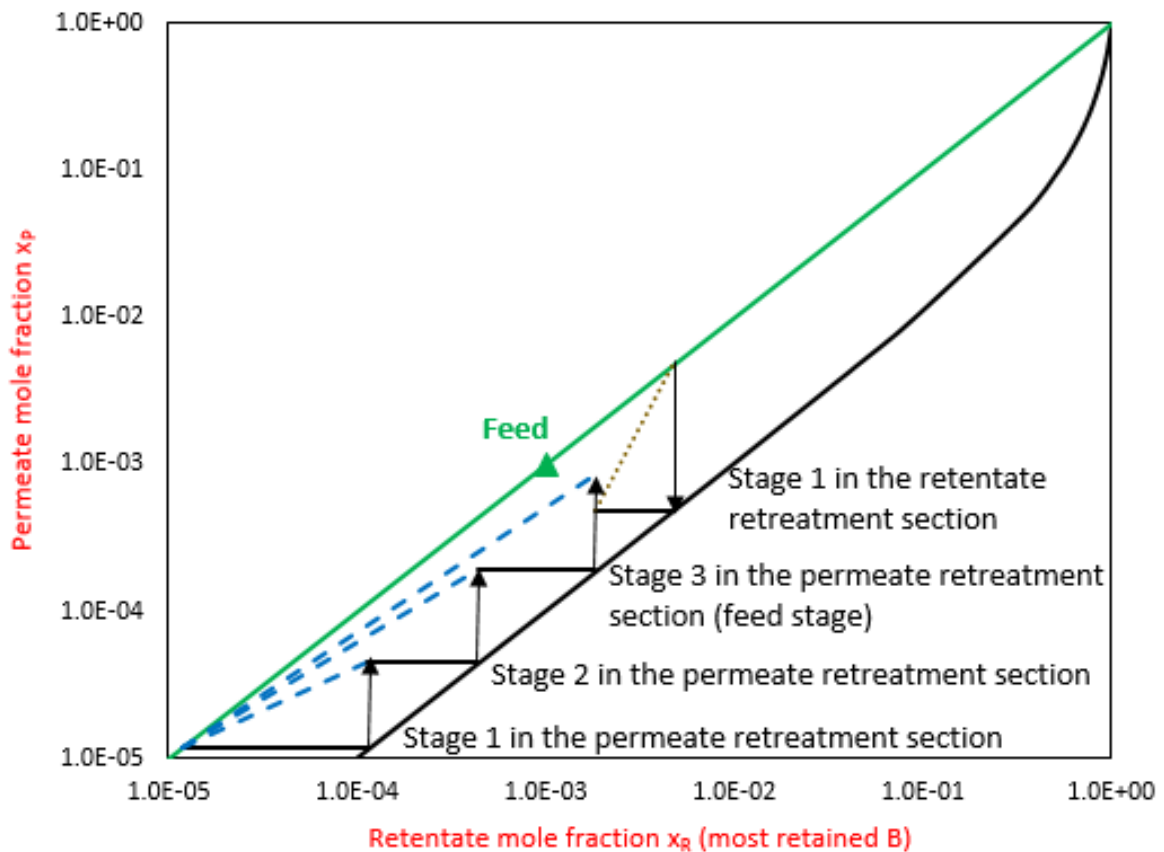


Figure 6-16: Diagram of McCabe-Thiele (VRR=5 at each stage) dealing with more than 99% of solute B retentate recovery and more than 70% of solute A permeate extraction (—: partitioning curve ; - - -: operating lines for the permeate retreatment section ;: operating line for the retentate retreatment sections ; ▲: feed composition)

The requirements were fulfilled for three very different configurations: (+1 -2), (+1 -3) and (0 -3). But clearly the purity of A (respectively B) was slightly different from one proposal to another. As already discussed in case study 1, global VRR, membrane area and energy consumption can be used for a first discrimination dealing with the realism of such designed cascades.

Table 6-5: Case study 2: designed cascades inferred from McCabe-Thiele diagrams of Figure 16 (VRR= 5) and equivalent Figures (VRR= 8, 10, not shown) – initial feed A and B purity 99.90 % and 0.10%, respectively – calculations with constant rejections (30% for A and 88% for B)- targets of OSN: B recovery > 99.0% (retentate) and A recovery ≥ 70 % (permeate)

VRR _{stage}	5	8	10	5	8	10
initiation of calculation						
X _{P,B}	none			3E-05	3E-05	3E-05
X _{R,B}	none			1.998E-03	1.998E-03	1.998E-03
iteration performed						
number of iterations	none			79	232	20
designed cascades inferred						
Number of stages	1			4	5	4
Cascade configuration	0			(+1 -2)	(+1 -3)	(0 -3)
OSN performances						
Extraction of A (%)	67.6	76.7	80.0	79.0	90.8	75.1
Purity of A in permeate(%)	99.974	99.971	99.970	99.999	99.999	99.999
Recovery of B (%)	82.4	77.9	75.9	99.1	99.4	99.3
Purity of B in retentate (%)	0.25	0.33	0.38	0.47	1.07	0.40
Enrichment of B in retentate	2.5	3.3	3.8	4.7	10.7	4.0
Global VRR	5	8	10	16	49	9
Consumption for 10,000 ton per year of A						
Membrane area (m ²)	304	337	348	1465	1881	1534
W _{OSN} (kW)	3.0	3.0	3.0	13.5	15.5	12.9

* nomenclature of corresponding cascades are given **Figure 6-13**.

1.5. Conclusion

In this paper, several membrane cascade designs were discussed according to a set of reasonable selected targets, also aiming at the determination of possible separation goals reachable with only membrane cascades (knowing that combined processes involving membranes could be discussed sometimes in a more realistic way).

Starting from an analogy with distillation processes, the method of McCabe-Thiele, initially proposed to design distillation columns, has been adapted to a first attempt of rational design of membrane cascades useful for OSN separation in toluene of media issued from olefin hydroformylation. The method allowed designing membrane cascades according to separation goals expressed in terms of permeate and retentate purity or yield of recovery, thanks to only slight modifications to do the calculations.

The main difference between distillation and membrane is due to the number of partitioning curves as well as the operating lines to play with. From a set of three curves/lines deduced from thermodynamic data at a given pressure for distillation, the adaptation to membranes required, for constant given rejections of **A** and **B** to separate, a set of partitioning curves per VRR as well as a set of operating lines per VRR, per stage and per retreatment section, for only one membrane used in given hydrodynamic conditions and a single pressure. When only modifying the rejections of the two solutes, all curves/lines were also modified increasing the complexity of the overall McCabe-Thiele diagram. Depending on the respective rejections of **A** and **B**, the impact would be more or less pronounced. The use of the method appeared then quite complicated when considering the number of curves/lines to play with, but quite simple when dealing with the graphic build-up itself. Thus, the user can imagine very different situations at OSN start among which (for a given membrane in given conditions) the more reasonable would be to play with VRR at each stages and to take into account the natural and general evolution of the rejections with the concentration increase.

With respect to the chosen case study that can be more or less extended to other interesting cases for fine chemistry, several a priori simplifications were suggested. Among them were:

- The choice of the two most appropriate solutes in the mixture to be separated on which the cascades can be firstly designed, before a more accurate analysis.
- The need in an argued choice of VRR_{stage} when calculating all curves/operating lines. A first choice can be made by considering (in order of importance):
 - the maximum VRR that can be used at industrial scale in order to, at start, avoid unfeasible proposals. Such choice is not easy to do, but dealing with our case study it seemed to be mainly ruled by dead volume of OSN equipment than viscosity or osmotic pressure. Our choice was to avoid VRR greater than 10.

- the position of the partitioning curve toward the first bisectrix. The farther they were the better it was because it generated less stages.
 - the position of the operating lines (in each retreatment section, either the permeate or the retentate one). The farther the operating lines from the partitioning curve (not the same as to be close to the first bisectrix) the simpler and more efficient was the cascade configuration.
- o The choice of the constant rejection level used for calculations. Here was chosen the case for which the difference in rejection of **A** and **B** was the greater one reachable in starting conditions (OSN on the final synthesis medium) together with a quite high rejection of the solute to retain in the retentate (**B**, “optimal TMP”). Finally, in a real OSN filtration at the selected pressure, this choice was the less favorable situation encountered in this system; because during concentration (VRR increase) the difference in **A** and **B** rejections increased but that of **B** decreased only a little whereas that of **A** fell down. Therefore, the present method of McCabe-Thiele could be used as a first approach with constant rejection to judge the feasibility of the OSN separation (if too many stages are needed the separation cannot be done with the chosen membrane and operating conditions, see also discussion about global VRR) and to identify promising membrane cascades. The cascades inferred from such calculations corresponded then to a kind of “limit cascades” or in other words the most complicated cascades to discuss before simplification and optimization, the latter being drawn for instance from systematic simulations to improve the precision of the separation before pilot scale tests.

Moreover, such McCabe-Thiele graph as well as above enounced rules can help to the choice of the best (hydrodynamic conditions, pressure) couple for a given membrane or to make a choice between several membranes working in similar hydrodynamic and pressure conditions or, probably better, when they are working in their own best conditions.

Finally, as perspective, the next milestone for adaptation to membrane cascade would be to have a global McCabe-Thiele diagram based on a continuous variation of the rejection according to the mixture composition. Such a change would modify the partition curve(s) and the operating lines. Nowadays, the main identified difficulty is that the method works with mole fraction while the rejection would vary according to the mole fraction and the concentration too. Once again, the lack of global model allowing simulation of transfer mechanisms and their consequences is an important limitation to further developments of membrane process simulation.

Acknowledgements

The French ANR is acknowledged for the financial support of the MemChem project n° ANR-14-CE06-0022.

The French clusters IAR and Axelera are thanks for their labelling of the MemChem project.

References

- [1] P. van der Gryp, A. Barnard, J.-P. Cronje, D. de Vlieger, S. Marx, H.C.M. Vosloo, Separation of different metathesis Grubbs-type catalysts using organic solvent nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 353 (2010) 70–77.
- [2] M.S. Shaharun, M.F. Taha, Nanofiltration of rhodium tris(triphenylphosphine) catalyst in ethyl acetate solution, International Conference on Fundamental and Applied Sciences 2012. AIP Conf. Proc. 1482 (2012) 279-283.
- [3] S. Aerts, A. Buekenhoudt, H. Weyten, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, P.A. Jacobs, The use of solvent resistant nanofiltration in the recycling of the Co-Jacobsen catalyst in the hydrolytic kinetic resolution (HKR) of epoxides, *J. Membr. Sci.* 280 (2006) 245–252.
- [4] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60.
- [5] J.M. Dreimann, F. Hoffmann, M. Skiborowski, A. Behr, A.J. Vorholt, Merging Thermomorphic Solvent Systems and Organic Solvent Nanofiltration for Hybrid Catalyst Recovery in a Hydroformylation Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 1354–1359.
- [6] D. Nair, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, I.F.J. Vankelecom, A.G. Livingston, Semi-continuous nanofiltration-coupled Heck reactions as a new approach to improve productivity of homogeneous catalysts, *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 8219–8222.
- [7] P. Vandezande, L.E.M. Gevers, I.F.J. Vankelecom, Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 365–405.
- [8] A. Datta, K. Ebert, H. Plenio, Nanofiltration for Homogeneous Catalysis Separation: Soluble Polymer-Supported Palladium Catalysts for Heck, Sonogashira, and Suzuki Coupling of Aryl Halides, *Organometallics.* 22 (2003) 4685–4691.
- [9] D. Nair, S.S. Luthra, J.T. Scarpello, L.S. White, L.M. Freitas dos Santos, A.G. Livingston, Homogeneous catalyst separation and re-use through nanofiltration of organic solvents, *Desalination.* 147 (2002) 301–306.
- [10] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, *ChemSusChem.* 1 (2008) 927–933.
- [11] A. Keraani, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, C. Bruneau, Immobilisation of an ionically tagged Hoveyda catalyst on a supported ionic liquid membrane: An innovative approach for metathesis reactions in a catalytic membrane reactor, *Catal. Today.* 156 (2010) 268–275.

- [12] G. Nasser, T. Renouard, S. Shahane, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Interest of the Precatalyst Design for Olefin Metathesis Operating in a Discontinuous Nanofiltration Membrane Reactor, *ChemPlusChem*. 78 (2013) 728–736.
- [13] A. Keraani, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, D. Delaunay, A. Baudry, C. Bruneau, T. Renouard, First elaboration of an olefin metathesis catalytic membrane by grafting a Hoveyda–Grubbs precatalyst on zirconia membranes, *Comptes Rendus Chim.* (2017).
- [14] N.J. Ronde, D. Totev, C. Müller, M. Lutz, A.L. Spek, D. Vogt, Molecular-weight-enlarged multiple-pincer ligands: synthesis and application in palladium-catalyzed allylic substitution reactions, *ChemSusChem*. 2 (2009) 558–574.
- [15] H.P. Dijkstra, G.P.M. van Klink, G. van Koten, The Use of Ultra- and Nanofiltration Techniques in Homogeneous Catalyst Recycling, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 798–810.
- [16] M. Janssen, J. Wilting, C. Müller, D. Vogt, Continuous Rhodium-Catalyzed Hydroformylation of 1-Octene with Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) Enlarged Triphenylphosphine, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 7738–7741.
- [17] P. Wijkens, J.T.B.H. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, R. Kolly, A. Hafner, G. van Koten, Synthesis of Periphery-Functionalized Dendritic Molecules Using Polyolithiated Dendrimers as Starting Material, *Org. Lett.* 2 (2000) 1621–1624.
- [18] D. Schoeps, V. Sashuk, K. Ebert, H. Plenio, Solvent-Resistant Nanofiltration of Enlarged (NHC)Pd(allyl)Cl Complexes for Cross-Coupling Reactions, *Organometallics*. 28 (2009) 3922–3927.
- [19] A. Kajetanowicz, J. Czaban, G.R. Krishnan, M. Malińska, K. Woźniak, H. Siddique, L.G. Peeva, A.G. Livingston, K. Grela, Batchwise and continuous nanofiltration of POSS-tagged Grubbs-Hoveyda-type olefin metathesis catalysts, *ChemSusChem*. 6 (2013) 182–192.
- [20] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. van Gool, B. van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108.
- [21] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483.
- [22] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274.
- [23] V.S.K. Adi, M. Cook, L.G. Peeva, A.G. Livingston, B. Chachuat, Optimization of OSN Membrane Cascades for Separating Organic Mixtures, in: Z.K. and M. Bogataj (Ed.), *Comput. Aided Chem. Eng.*, Elsevier, 2016: 379–384.
- [24] C. Abels, F. Carstensen, M. Wessling, Membrane processes in biorefinery applications, *J. Membr. Sci.* 444 (2013) 285–317.

- [25] P. Marchetti, M.F. Jimenez Solomon, G. Szekely, A.G. Livingston, Molecular Separation with Organic Solvent Nanofiltration: A Critical Review, *Chem. Rev.* 114 (2014) 10735–10806.
- [26] W.L. Peddie, J.N. van Rensburg, H.C.M. Vosloo, P. van der Gryp, Technological evaluation of organic solvent nanofiltration for the recovery of homogeneous hydroformylation catalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 121 (2017) 219–232.
- [27] J. Dreimann, P. Lutze, M. Zagajewski, A. Behr, A. Górak, A.J. Vorholt, Highly integrated reactor–separator systems for the recycling of homogeneous catalysts, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 99 (2016) 124–131.
- [28] Z. Xie, G.R. Akien, B.R. Sarkar, B. Subramaniam, R.V. Chaudhari, Continuous Hydroformylation with Phosphine-Functionalized Polydimethylsiloxane Rhodium Complexes as Nanofilterable Homogeneous Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 10656–10660.
- [29] E.J. O’Neal, K.F. Jensen, Continuous Nanofiltration and Recycle of a Metathesis Catalyst in a Microflow System, *ChemCatChem.* 6 (2014) 3004–3011.
- [30] D. Ormerod, B. Bongers, W. Porto-Carrero, S. Giegas, G. Vijt, N. Lefevre, D. Lauwers, W. Brusten, A. Buekenhoudt, Separation of metathesis catalysts and reaction products in flow reactors using organic solvent nanofiltration, *RSC Adv.* 3 (2013) 21501–21510.
- [31] Nur S. A. Razak, Maizatul S. Shaharun, Hilmi Mukhtar, Mohd F. Taha, Separation of hydridocarbonyltris(triphenylphosphine) rhodium (I)catalyst using solvent resistant nanofiltration membrane, *Sains Malays.* 42 (2013) 515–520.
- [32] M. Priske, K.-D. Wiese, A. Drews, M. Kraume, G. Baumgarten, Reaction integrated separation of homogenous catalysts in the hydroformylation of higher olefins by means of organophilic nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 77–83.
- [33] A. Caus, L. Braeken, K. Boussu, B. van der Bruggen, The use of integrated countercurrent nanofiltration cascades for advanced separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 84 (2009) 391–398.
- [34] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14.
- [35] I. Soroko, M.P. Lopes, A. Livingston, The effect of membrane formation parameters on performance of polyimide membranes for organic solvent nanofiltration (OSN): Part A. Effect of polymer/solvent/non-solvent system choice, *J. Membr. Sci.* 381 (2011) 152–162.
- [36] P. Ahmadiannamini, X. Li, W. Goyens, B. Meesschaert, I.F.J. Vankelecom, Multilayered PEC nanofiltration membranes based on SPEEK/PDDA for anion separation, *J. Membr. Sci.* 360 (2010) 250–258.

- [37] K. Hendrix, M. Vaneynde, G. Koeckelberghs, I.F.J. Vankelecom, Synthesis of modified poly(ether ether ketone) polymer for the preparation of ultrafiltration and nanofiltration membranes via phase inversion, *J. Membr. Sci.* 447 (2013) 96–106.
- [38] N. Joseph, P. Ahmadiannamini, R. Hoogenboom, I.F.J. Vankelecom, Layer-by-layer preparation of polyelectrolyte multilayer membranes for separation, *Polym. Chem.* 5 (2014) 1817–1831.
- [39] A.K. Holda, B. Aernouts, W. Saeys, I.F.J. Vankelecom, Study of polymer concentration and evaporation time as phase inversion parameters for polysulfone-based SRNF membranes, *J. Membr. Sci.* 442 (2013) 196–205.
- [40] J. Fang, R. Jana, J.A. Tunge, B. Subramaniam, Continuous homogeneous hydroformylation with bulky rhodium catalyst complexes retained by nano-filtration membranes, *Appl. Catal. Gen.* 393 (2011) 294–301.
- [41] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Molecular separation with an organic solvent nanofiltration cascade – augmenting membrane selectivity with process engineering, *Chem. Eng. Sci.* 90 (2013) 299–310.
- [42] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Analysis and optimization of continuous organic solvent nanofiltration by membrane cascade for pharmaceutical separation, *AIChE J.* 60 (2014) 931–948.
- [43] R. Abejón, A. Garea, A. Irabien, Optimum design of reverse osmosis systems for hydrogen peroxide ultrapurification, *AIChE J.* 58 (2012) 3718–3730.
- [44] R. Abejón, A. Abejón, A. Garea, T. Tsuru, A. Irabien, M.P. Belleville, J. Sanchez-Marcano, In Silico Evaluation of Ultrafiltration and Nanofiltration Membrane Cascades for Continuous Fractionation of Protein Hydrolysate from Tuna Processing Byproduct, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 7493–7504.
- [45] J. Vanneste, S. De Ron, S. Vandecruys, S.A. Soare, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Techno-economic evaluation of membrane cascades relative to simulated moving bed chromatography for the purification of mono- and oligosaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 600–609.
- [46] A. Lejeune, T. Renouard, M. Rabiller-Baudry, Simulation of membrane cascades for the separation of 2 solutes of intermediate rejections by organic solvent nanofiltration, poster at OSN conference, June 4-6, 2017, St Petersburg, Russia.
- [47] A. Lejeune, Nanofiltration organique appliquée à l'hydroformylation des oléfines dans le toluène. Étude expérimentale, conception et simulation de cascades. (*Organic solvent nanofiltration applied to olefin hydroformylation in toluene. Experimental study, design and simulation of cascades*) Thèse de doctorat de l'université de Rennes 1, France, 2017.
- [48] T. Renouard, A. Lejeune, M. Rabiller-Baudry, Separation of solutes with an organic solvent nanofiltration cascade: designs, simulations and systematic study of all configurations, *submitted to Sep. Purif. Technol.*, july 2017.

- [49] J.C.-T. Lin, A.G. Livingston, Nanofiltration membrane cascade for continuous solvent exchange, *Chem. Eng. Sci.* 62 (2007) 2728–2736.
- [50] W.L. McCabe, E.W. Thiele, Graphic Design of Fractionating Columns, *Ind. Eng. Chem.* 17 (1925) 605–611.
- [51] R. Ravi, A rigorous analysis of McCabe-Thiele assumptions and their consequences: critical role of parallel enthalpy lines, *Chem. Eng. Commun.* 193 (2006) 55–68.
- [52] M. Hadadian, M.H. Mallah, M.A. Moosavian, J. Safdari, M. Davoudi, Separation of uranium (VI) using dispersive liquid-liquid extraction from leach liquor, *Prog. Nucl. Energy.* 90 (2016) 212–218.
- [53] S.-T. Hwang, K. Kammermeyer, Operating lines in cascade separation of binary mixtures, *Can. J. Chem. Eng.* 43 (1965) 36–39.
- [54] S.-T. Hwang, K. Kammermeyer, *Membranes in Separations*, John Wiley & Sons, NY, USA, 1975.
- [55] J.B. Haelssig, J. Thibault, A.Y. Tremblay, Numerical investigation of Membrane Dephlegmation: A hybrid pervaporation–distillation process for ethanol recovery, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 50 (2011) 1226–1236.
- [56] P. Luis, J. Degrevé, B.V. der Bruggen, Separation of methanol–n-butyl acetate mixtures by pervaporation: Potential of 10 commercial membranes, *J. Membr. Sci.* 429 (2013) 1–12.
- [57] M.S. Avgidou, S.P. Kaldis, G.P. Sakellariopoulos, Membrane cascade schemes for the separation of LPG olefins and paraffins, *J. Membr. Sci.* 233 (2004) 21–37.
- [58] M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, 2 E, Springer, Netherlands, 1996.
- [59] Dow Chemicals, FILMTECH Reverse Osmosis Membranes - Technical Manual, www.dow.com, available online in 2017
- [60] L. Peeva, J. da Silva Burgal, I. Valtcheva, A.G. Livingston, Continuous purification of active pharmaceutical ingredients using multistage organic solvent nanofiltration membrane cascade, *Chem. Eng. Sci.* 116 (2014) 183–194.
- [61] M.V. Rane, R. Sadanandam, K. Bhattacharya, S.K. Tangri, A.K. Suri, Use of mixed-metals isotherm and log–log McCabe Thiele’s diagram in solvent extraction—A case study, *Hydrometallurgy.* 81 (2006) 1–8.

II- Comparaison entre méthode adaptée de McCabe-Thiele et outil graphique d'aide à la décision

Deux méthodes pour établir le design de cascades de membranes ont été détaillées dans les chapitres 5 et 6. On peut comparer ces méthodes selon deux critères : (i) l'effort de calculs et de mise en place de la méthode et (ii) le nombre d'informations obtenues avec chaque méthode.

II.1. Effort de calculs et mise en place de la méthode

L'outil graphique d'aide à la décision (Chapitre 5) se base sur des simulations qu'il est possible d'établir avec Excel (outil facile d'accès et très utilisé). Si une certaine pratique de la modélisation des procédés est nécessaire pour réussir à mettre en place les simulations, l'effort de calcul reste relativement faible même si la complexité du calcul augmente d'abord lorsqu'on simule des cascades avec recyclage et dans un deuxième temps si les flux et rétentions varient avec les concentrations (dans ce cas un calcul itératif est à mettre en place). L'utilisation des fichiers Excel établis au cours de cette thèse est simple et rapidement compréhensible (**Annexes 5 et 6**).

Par contre, la création des abaques de l'outil graphique d'aide à la décision est longue et besogneuse puisqu'il faut réaliser au moins une vingtaine de simulations pour chaque FRV et regrouper tous les résultats pour pouvoir ensuite utiliser efficacement les abaques. Le temps de mise en place de la méthode est donc relativement long puisqu'il faut environ 1 demi-journée pour réaliser les simulations et tracer tous les abaques à un FRV donné.

La méthode adaptée de McCabe-Thiele requièrent beaucoup plus d'efforts pour la compréhension des équations, pour le calcul ainsi que la maîtrise d'outils de calculs numériques comme Matlab ou Scilab qui a été utilisé dans cette étude car certains calculs sont itératifs (plusieurs semaines pour créer le code). Le tracé des courbes d'équilibre et des droites opératoires est simple si les rétentions sont constantes mais la complexité augmente très fortement s'il faut intégrer les variations de rétentions ce que nous n'avons pas fait encore.

Cependant, une fois le programme numérique de calcul installé, à conditions de travailler à rétentions constantes et FRV constant, l'utilisation de la méthode est très rapide (moins d'une minute pour obtenir le design de la cascade en accord avec les objectifs fixés) et une étude de sensibilité en faisant varier les objectifs de séparation ou le FRV est rapide à réaliser. Le temps d'utilisation de la méthode est donc court.

II.2. Nombre d'informations obtenues

Les simulations traduites sur l'outil graphique d'aide à la décision permettent d'obtenir une description détaillée du procédé. En plus du design de la cascade de membranes et des performances de séparation, les simulations réalisées permettent de calculer les concentrations dans chaque courant du procédé, l'aire de membrane à chaque étage et la consommation énergétique de chaque pompe.

La méthode adaptée de McCabe-Thiele ne donne par contre qu'une information globale sur le design du procédé (design de la cascade) et sur ses performances (rendements de récupération et pureté de chaque fraction).

II.3. Complémentarité des 2 méthodes

Les deux paragraphes précédents ont opposé l'outil d'aide à la décision basé sur des simulations et la méthode de McCabe-Thiele. Cependant, ces deux méthodes sont en fait complémentaires. Lorsque les objectifs de séparation sont clairement identifiés, la méthode de McCabe-Thiele est à utiliser en premier pour un « pré-design » de la cascade. Elle permet d'avoir une première idée du nombre d'étages dans chaque zone de retraitement de la cascade. Une fois le « pré-design » obtenu avec la méthode de McCabe-Thiele, l'outil graphique d'aide à la décision peut être créé en réalisant des simulations pour des designs de cascades proches de celui du « pré-design » (1 ou 2 étages en plus dans chaque zone et FRV proche de celui utilisé pour la méthode de McCabe-Thiele) pour limiter le nombre de simulations à réaliser. Avec les simulations de cascades sur Excel, un design final de la cascade est obtenu avec une connaissance détaillée de tous les courants et tous les étages de la cascade. Cependant, si l'objectif doit être clarifié ou identifié, seul l'outil graphique apporte une réponse avec les différents aspects à considérer.

II.4. Possibilités d'améliorations des 2 méthodes

II.4.1. Simulations et outil graphique d'aide à la décision

Les simulations et l'outil graphique d'aide à la décision dans la version proposée au chapitre 5 sont déjà performants. Quelques pistes d'amélioration peuvent néanmoins être suggérées :

- Concernant le design des cascades, une amélioration rapide à réaliser serait de pouvoir envisager des recyclages sur plusieurs étages différents et non uniquement entre deux étages consécutifs afin d'améliorer les performances de séparation. Cela rendrait cependant les simulations plus complexes et la construction des abaques plus longues puisqu'une nouvelle variable serait introduite.
- Une autre possibilité d'amélioration serait de faire des simulations et des abaques en faisant varier le FRV sur chaque étage afin d'optimiser la cascade.
- Les abaques proposés prennent en compte des critères sur les performances de séparation (rendements de récupération, pureté des fractions) et le coût du procédé (aire de membrane pour le coût d'investissement et le coût opératoire, et consommation énergétique pour le coût opératoire). D'autres critères pourraient être pris en compte, en particulier sur l'impact environnemental. Ce genre de critères est utilisé dans les Analyses de Cycles de Vie (ACV) mais il y a encore un manque de prise en compte quantitatif de l'impact environnemental des procédés de séparation membranaire (de la fabrication des membranes à leur utilisation et leur élimination [1]).
- Un calcul économique détaillé sur la cascade pourrait être ajouté même s'il est déjà implicitement partiellement pris en compte par l'aire de membrane et la consommation énergétique. Certaines études ont déjà pris en compte l'impact économique dans les analyses sur des cascades de membranes [2-4] et l'outil pourrait s'en inspirer.
- C'est la concentration moyenne du rétentat qui est utilisée pour les calculs de flux et de rétentions dans les simulations. Discrétiser la membrane en plusieurs morceaux permettrait d'affiner les calculs et de prendre aussi en compte la perte de charge qui se

crée dans les modules de filtration. Cependant cela nécessiterait un effort important sur Excel pour la mise en place des fichiers de calculs. Une discrétisation de membranes spirales d'osmose inverse et de membranes de pervaporation a déjà été réalisée dans la littérature [5-6] dont nous pourrions nous inspirer.

- Les simulations de cascades de membranes sont pour l'instant réalisées avec Excel. Développer le même genre de calculs pour créer un module sur un outil de simulations des procédés (ProSim, Aspen...) permettrait de pouvoir coupler les cascades de membranes avec d'autres procédés de séparation (distillation dans cette étude par exemple). Il existe déjà des modules de séparation membranaire pour la séparation de gaz dans Aspen [7-8] et des études ont aussi été réalisées pour intégrer un module de nanofiltration organique dans Aspen [9-11]. La limitation majeure actuelle est due au manque de modèles prédictifs sur les transferts et le colmatage.

II.4.2. Méthode de McCabe-Thiele

La méthode adaptée de McCabe-Thiele peut encore être améliorée. Pour l'instant, elle est utilisée en gardant le même FRV à chaque étage de la cascade. Une première amélioration serait de pouvoir faire varier le FRV à chaque étage. De même, la possibilité que la rétention varie avec la composition du mélange permettrait d'affiner la qualité des prédictions de cette méthode. Ces deux améliorations nécessitent néanmoins un effort de calculs important et diminue la lisibilité des graphiques de résultats puisque chaque étage serait basé sur une courbe de partage différente. De plus, il faudrait plus de données expérimentales (variation de la rétention en fonction de la composition du milieu) pour utiliser la méthode de McCabe-Thiele alors que pour l'instant elle nécessite uniquement 1 donnée de rétention par soluté.

Cette méthode pourrait être étendue à des systèmes à trois composants solubles avec l'utilisation de diagrammes ternaires. Elle est déjà conçue et utilisée de façon implicite pour des mélanges avec plus de deux constituants dans un solvant puisqu'en réalité il faut prendre en compte les deux solutés « limites » (le soluté le plus retenu des solutés à extraire dans le perméat et le soluté le moins retenu de ceux à récupérer dans le rétentat). L'utilisation de diagrammes ternaires pourrait quand-même avoir plusieurs avantages :

- Cela permettrait d'affiner les données sur la pureté du perméat et du rétentat si un autre soluté que les solutés « limites » est présent en quantité non négligeable.
- Si le troisième soluté pris en compte est le solvant (rétention nulle), il serait possible d'apprécier la quantité de solvant à séparer par une autre étape de purification après la cascade de membranes.

III- Conclusion

La méthode de McCabe-Thiele, couramment employée pour le dimensionnement de procédés de séparation, a été adaptée pour des séparations membranaires. Une analogie avec la distillation a été faite pour expliquer les besoins et la complexité de l'adaptation de la méthode. Elle permet de proposer un design rapide de cascade de membranes avec recyclages en ne nécessitant la connaissance que de la rétention des solutés. Les designs de la cascade sont obtenus selon des objectifs fixés en termes de rendements de récupération ou de pureté dans le perméat et rétentat final.

La méthode adaptée de McCabe-Thiele pourrait être améliorée en prenant en compte des variations de rétentions en fonction de la composition du mélange et de la concentration des solutés. Cependant, un effort expérimental conséquent doit être réalisé pour acquérir toutes les données nécessaires à cette amélioration. C'est pourquoi une fois encore il apparaît que la compréhension des mécanismes de transfert intervenant en OSN doit être améliorée comme expliqué dans les chapitres 1 et 4 afin de pouvoir prédire les performances de séparation et utiliser les prédictions de rétentions pour appliquer la méthode de McCabe-Thiele de façon prédictive.

Cette méthode est à utiliser en complément des simulations et de l'outil graphique d'aide à la décision présentés au chapitre 5 : la méthode adaptée de McCabe-Thiele permet d'obtenir un pré-design de la cascade de membranes qui est affiné dans un second temps par les simulations des cascades afin d'obtenir l'aire de membrane nécessaire et la consommation énergétique des pompes ainsi qu'une connaissance détaillée de la composition des différents courants dans tout le procédé.

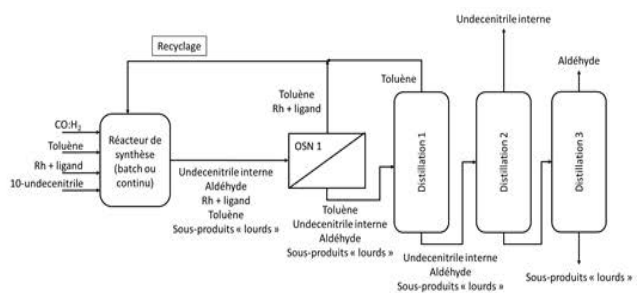
Références du paragraphe II

- [1] G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, A.G. Livingston, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chem.* 16 (2014) 4440–4473. doi:10.1039/C4GC00701H.
- [2] J. Vanneste, S. De Ron, S. Vandecruys, S.A. Soare, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Techno-economic evaluation of membrane cascades relative to simulated moving bed chromatography for the purification of mono- and oligosaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 600–609. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.016.
- [3] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [4] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilising targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115–126. doi:10.1016/j.ces.2014.03.029.
- [5] P. Kanchanalai, R.P. Lively, M.J. Realff, Y. Kawajiri, Cost and Energy Savings Using an Optimal Design of Reverse Osmosis Membrane Pretreatment for Dilute Bioethanol Purification, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 11132–11141. doi:10.1021/ie302952p.
- [6] Y. Du, L. Xie, Y. Wang, Y. Xu, S. Wang, Optimization of Reverse Osmosis Networks with Spiral-Wound Modules, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 11764–11777. doi:10.1021/ie300650b.
- [7] B. Belaïssaoui, Y. Le Moullec, H. Hagi, E. Favre, Energy efficiency of oxygen enriched air production technologies: Cryogeny vs membranes, *Sep. Purif. Technol.* 125 (2014) 142–150. doi:10.1016/j.seppur.2014.01.043.
- [8] A. Pascu, A. Badea, C. Dinca, L. Stoica, Simulation of polymeric membrane in Aspen Plus for CO₂ post-combustion capture, in: *Eng. Optim. 2014*, CRC Press, 2014: pp. 303–307. doi:10.1201/b17488-55.
- [9] D. Peshev, A.G. Livingston, OSN Designer, a tool for predicting organic solvent nanofiltration technology performance using Aspen One, MATLAB and CAPE OPEN, *Chem. Eng. Sci.* 104 (2013) 975–987. doi:10.1016/j.ces.2013.10.033.
- [10] S. Darvishmanesh, L. Firoozpour, J. Vanneste, P. Luis, J. Degreève, B. Van der Bruggen, Performance of solvent resistant nanofiltration membranes for purification of residual solvent in the pharmaceutical industry: experiments and simulation, *Green Chem.* 13 (2011) 3476–3483. doi:10.1039/C1GC15462A.
- [11] C.G. Lopresto, S. Darvishmanesh, A. Ehsanzadeh, A. Amelio, S. Mazinani, R. Ramazani, V. Calabrò, B. Van der Bruggen, Application of organic solvent nanofiltration for microalgae extract concentration, *Biofuels Bioprod. Biorefining.* 11 (2017) 307–324. doi:10.1002/bbb.1738.

Chapitre 7 : Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation

Résumé graphique

Intégration de la nanofiltration organique dans les procédés de chimie fine en intégrant le couplage réaction et séparation



I-	Bilan sur le procédé global d'hydroformylation	361
I.1.	Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé global d'hydroformylation 361	
I.1.1.	Simulations complètes des performances de la cascade (+1 -2).....	362
I.1.2.	Simulation réaction+séparation	365
I.2.	Comparaison avec le procédé de référence avec de la distillation uniquement	368
I.3.	Réflexion sur le choix de la pression transmembranaire.....	369
I.4.	Réflexion sur un milieu sans solvant.....	372
II-	Conclusion.....	373
	Références	374

Les résultats expérimentaux du chapitre 3 ont été utilisés dans les chapitres 5 et 6 pour simuler des cascades de membranes en se basant sur la séparation d'un mélange binaire en solution dans le toluène. Les constituants qui ont servi de modèle pour ce binaire (ternaire si on comptabilise le solvant) ont été choisis comme étant ceux les plus difficiles à séparer entre l'ensemble des constituants à retenir et l'ensemble de ceux à transmettre dans le perméat (Chapitre 3).

Les simulations des performances fondées sur les designs des cascades proposées dans les chapitres 5 et 6 vont être maintenant étendues au milieu complexe d'hydroformylation du 10-undecenitrile afin de discuter plus en détails l'intégration de l'OSN dans le procédé global.

I- Bilan sur le procédé global d'hydroformylation

I.1. Intégration de la nanofiltration organique dans le procédé global d'hydroformylation

En introduction, trois procédés d'hydroformylation des oléfines ont été présentés (**Figures 0-9, 0-10 et 0-11**) : le procédé de référence avec un train de distillations et deux variantes faisant intervenir la nanofiltration organique.

Le procédé le plus simple (**Figure 0-10**) intègre une seule étape de nanofiltration organique juste après le réacteur de synthèse. L'objectif de la séparation membranaire est de récupérer le ligand et le catalyseur au rhodium actif dans le rétentat pour les recycler vers le réacteur de synthèse. Dans le même temps, l'undecenitrile interne, sous-produit de la réaction, doit être extrait au maximum dans le perméat pour éviter son accumulation dans le réacteur de synthèse. La séparation voulue n'est pas possible en une seule étape de filtration (la rétention du système catalytique n'est pas totale et l'extraction du produit/sous-produit non plus) mais les résultats des chapitres 5 et 6 ont suggéré que des cascades de membranes peuvent répondre à ces objectifs de manière efficace en particulier une cascade avec recyclages (+1 -2) (**Figure 7-1**) à FRV=5 sur chaque étape qui apparaissait comme la plus simple avec un compromis de 99% de récupération du composé le moins retenu à conserver dans le rétentat sur la base de la rétention du ligand biphephos et au moins 70% de transmission dans le perméat du produit à transmettre sur la base de la rétention expérimentale de l'aldéhyde.

Le procédé le plus complexe (**Figure 0-11**) consistait en deux étapes de nanofiltration organique : une première filtration pour recycler le ligand et le catalyseur actif au rhodium vers le réacteur de synthèse et une seconde filtration pour éliminer l'undecenitrile interne du produit de la réaction. Les résultats du chapitre 3 ont montré que cette solution n'est pas envisageable puisque la sélectivité entre l'aldéhyde et l'undecenitrile est trop faible (environ 15 points de différence de rétention quelle que soit la pression transmembranaire entre 10 et 40 bar).

Par suite, seul l'intégration selon le procédé le plus simple présenté **Figure 0-10** sera discutée.

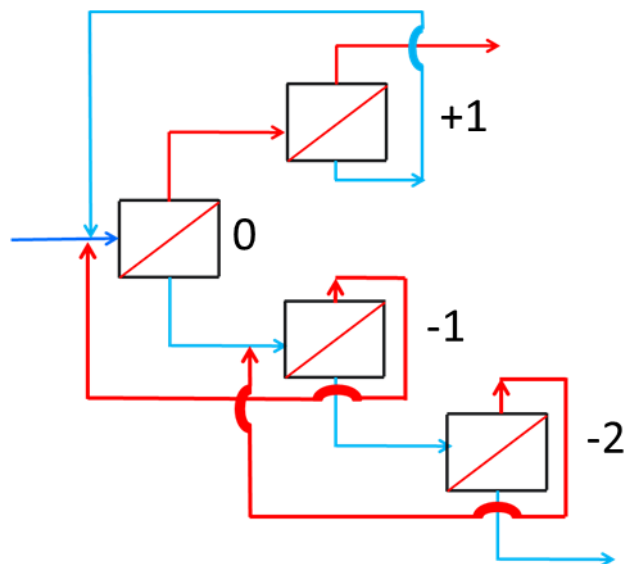


Figure 7-1 : Cascade de membranes à 4 étages avec recyclage avec 2 étages retraitement perméat et 1 étage retraitement rétentat (+1 -2)

1.1.1. Simulations complètes des performances de la cascade de membranes (+1 -2)

La simulation détaillée de la cascade avec recyclages (+1 -2) avec $FRV=5$ à chaque étage a été réalisée pour le milieu réactionnel complet en adoptant les deux hypothèses présentées dans le chapitre 5 selon que les rétentions étaient considérées constantes ou variables. Bien qu'il semble logique de privilégier les simulations à partir des rétentions variables, plus proches de la réalité, nous souhaitons évaluer les erreurs faites grâce aux simulations à partir des rétentions constantes.

La cascade de membranes est précédée d'une étape de réaction donnant 99% de conversion du 10-undecenitrile en 68% d'aldéhyde, 25% d'undecenitrile interne et 6% de sous-produit d'hydrogénation en accord avec les résultats expérimentaux de la réaction qui sont utilisés pour décrire le milieu à filtrer (**Tableau 0-1**).

- Compléments pour la simulation :

Les simulations présentées dans le chapitre 5 ont été adaptées et complétées pour un milieu final d'hydroformylation du 10-undecenitrile (**Tableau 7-1**). La concentration moyenne globale en produit et sous-produits (12-oxo-dodecanenitrile + undecenitrile interne + produit d'hydrogénation) dans le perméat est maintenant utilisée (dans les corrélations pour le calcul des rétentions et de la perméabilité) à la place de la concentration en produit A ($\overline{C_{R,A}}$). On note cette concentration $\overline{C_{R,tot}}$.

La corrélation du flux en fonction de la concentration reste la même que celle donnée au chapitre 5 (avec la concentration en aldéhyde qui est dorénavant remplacée par la concentration globale $\overline{C_{R,tot}}$). De même, les corrélations pour la rétention du 12-oxo-dodecanenitrile et du biphephos restent les mêmes que celles énoncées précédemment dans le chapitre 5.

Sachant que le catalyseur actif réel ne peut pas être synthétisé sous une forme stable qui pourrait être filtrée à part, un catalyseur « modèle » a été préparé en mélangeant du biphephos (0.05 mM) et du précurseur métallique Rh(acac)(CO)₂ (0.05 mM) (chapitre 3). La rétention expérimentale de ce nouveau complexe était 2% supérieure à celle du biphephos à 10 bar (**Figure 3-3**). Nous avons admis que cette différence de 2% était maintenue quelle que soit la concentration du milieu réactionnel.

La rétention de l'undecenitrile interne a été modélisée avec les données expérimentales de l'undecenitrile terminal de la **Figure 3-12** (il a été observé expérimentalement qu'à PTM=10 bar, les rétentions de l'undecenitrile interne et terminal sont concordantes). La régression des données expérimentales est donnée **Tableau 7-1** et elle est valable pour des concentrations globales $\overline{C_{R,tot}}$ supérieures à 1 M. Pour les concentrations inférieures à 1 M, la rétention est constante à 15%.

Enfin, la rétention du sous-produit d'hydrogénation (undecanenitrile) a été modélisée avec les données expérimentales du dodecanenitrile de la **Figure 3-11**. La régression des données expérimentales est donnée **Tableau 7-1** et elle est valable pour des concentrations globales $\overline{C_{R,tot}}$ supérieures à 1 M. Pour les concentrations inférieures à 1 M, la rétention est constante à 12%.

Le **Tableau 7-1** regroupe toutes les informations, hypothèses utilisées pour les simulations.

Tableau 7-1 : Informations et hypothèses sur les rétentions et la perméance à PTM=10 bar utilisées pour les simulations

Composé	Rétention constante	Rétention variable
Système catalytique au rhodium	90%	$\text{Rét (\%)} = (0.0025 \times \overline{C_{R,tot}}^2 - 2.0126 \times \overline{C_{R,tot}} + 92.01)$
Biphephos	88%	$\text{Rét (\%)} = (0.0025 \times \overline{C_{R,tot}}^2 - 2.0126 \times \overline{C_{R,tot}} + 90.01)$
12-oxo-dodecanenitrile (aldéhyde)	30%	$\text{Rét (\%)} = (-3.4869 \times \overline{C_{R,tot}}^2 + 3.6482 \times \overline{C_{R,tot}} + 29.738)$ si $\overline{C_{R,tot}} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{Rét (\%)} = 30$ si $\overline{C_{R,tot}} < 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Undecenitrile	15%	$\text{Rét (\%)} = (-2.4156 \times \overline{C_{R,tot}}^2 + 3.4989 \times \overline{C_{R,tot}} + 13.85)$ si $\overline{C_{R,tot}} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{Rét (\%)} = 15$ si $\overline{C_{R,tot}} < 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Sous-produit d'hydrogénation	12%	$\text{Rét (\%)} = (-0.800 \times \overline{C_{R,tot}}^2 - 1.200 \times \overline{C_{R,tot}} + 14.000)$ si $\overline{C_{R,tot}} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{Rét (\%)} = 12$ si $\overline{C_{R,tot}} < 1 \text{ mol.L}^{-1}$
Perméance	$L_{p,i} = 0.178 \times \overline{C_{R,tot}}^2 - 0.996 \times \overline{C_{R,tot}} + 2.934$ si $\overline{C_{R,tot}} < 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$ $L_{p,i} = -0.1 \times \overline{C_{R,tot}} + 1.8$ si $\overline{C_{R,tot}} > 2.5 \text{ mol.L}^{-1}$	

- Résultats de la simulation :

Les résultats de la simulation sont regroupés dans le **Tableau 7-2**. Globalement, les prédictions avec les deux hypothèses sont les mêmes avec une différence meilleure que 5% pour l'ensemble des résultats à l'exception de l'aire de membrane surestimée de 15% et de la quantité de rhodium extrait dans le perméat (sans solvant) sous-estimée de 26% (mais il s'agit de valeur très faible) avec l'hypothèse rétention constante.

Si on se focalise sur les prédictions à partir des rétentions variables, le FRV global de la cascade est de 16.2 ce qui signifie que 94% du volume d'alimentation de la cascade est extrait dans le perméat. Ce FRV nous paraît réaliste pour une application industrielle.

L'aire de membrane est réaliste par rapport à d'autres procédés industriels déjà existants (300 m² pour le procédé Max-Dewax de nanofiltration organique [1] ; 10000 m² pour le procédé S-Brane de pervaporation [2] et 339000 m² pour l'usine de Méry-Sur-Oise pour le traitement de l'eau par nanofiltration [3]).

Le catalyseur au rhodium pourra être recyclé à plus de 99% et le biphephos presque au même niveau. L'extraction de l'undecenitrile interne et du sous-produit d'hydrogénation (2 sous-produits de la réaction) est d'environ 90% tandis que celle du produit cible (12-oxo-dodecanenitrile) est de 82%.

Tableau 7-2 : Résultats de la simulation de la cascade avec recyclages (+1 -2) avec un FRV=5 à chaque étage pour tous les solutés du milieu réactionnel - production de 10 000 tonnes par an en produit soit un débit d'alimentation de la cascade de 6.4 m³.h⁻¹

	Rétentions constantes	Rétentions variables	Ecart relatif * (%)
Extraction du 12-oxo-dodecanenitrile dans le perméat	79 %	82.2 %	3.9
Extraction de l'undecenitrile dans le perméat	88.8 %	89.7 %	1.0
Extraction du sous-produit d'hydrogénation dans le perméat	90.0 %	90.9 %	1.0
Récupération du biphephos dans le rétentat	99.1 %	98.9 %	-0.2
Récupération du système catalytique au rhodium dans le rétentat	99.5 %	99.3 %	-0.2
Quantité de Rhodium dans le perméat sans solvant	0.4 ppm	0.6 ppm	26.4
Aire de membrane	1385 m ²	1198 m ²	-15.6
Consommation énergétique**	11 kW 1.7 kWh.m ⁻³	11 kW 1.7 kWh.m ⁻³	0
FRV global	16.2	16.2	0

*Ecart relatif = (Résultat Rét variable – Résultat Rét constante) / Résultat Rét variable

**Pour un milieu dilué avec le solvant

Pour illustrer la quantité d'undecenitrile interne retenue dans le rétentat et recyclée par la suite (sous-produit à extraire impérativement pour ne pas l'accumuler dans le réacteur de synthèse), on peut prendre l'exemple de la nanofiltration d'un litre de mélange post réactionnel :

- Le FRV est de 16.2, soit une extraction de 94% du volume d'alimentation dans le perméat. Il ne reste donc que 60 mL à recycler vers le réacteur de synthèse.
- Parmi ces 60 mL, il y a 44% de solvant donc uniquement 33.6 mL de solutés.
- Parmi ces 33.6 mL de solutés, 17% est de l'undecenitrile interne donc au final, uniquement 5.7 mL d'undecenitrile interne est recyclé vers le réacteur de synthèse.

En outre, le rétentat est composé à 44% de toluène donc 4% du toluène de l'alimentation de la cascade est récupéré dans le rétentat ce qui diminue d'autant la quantité de solvant à distiller lors de l'opération unitaire suivante.

I.1.2. Simulation réaction + séparation

Pour vérifier l'impact de l'intégration de la cascade de membranes (+1 -2) dans le procédé global d'hydroformylation du 10-undecenitrile, les étapes de réaction et de filtration ont été étudiées ensemble. Plusieurs cycles réaction + séparation ont été simulés selon plusieurs hypothèses de calculs :

- Il y a uniquement un apport en pré-catalyseur au rhodium et en ligand lors de la première réaction et les quantités sont celles correspondants aux conditions opératoires de la réaction optimisée par le partenaire 2 du projet ANR MemChem (rapport substrat/ligand=1000 et rapport ligand/précurseur métallique au rhodium=20).
- Tout le pré-catalyseur au rhodium est coordonné au biphephos (biphephos présent en large excès).
- La quantité d'undecenitrile terminal (10-undecenitrile) introduite dans le réacteur de synthèse pour chaque réaction reste la même et elle correspond à une concentration de 1 M d'undecenitrile terminal nouvellement introduit à chaque début de réaction.
- La réaction présente 99% de conversion en undecenitrile terminal avec une sélectivité de 68% en aldéhyde linéaire (12-oxo-dodecanenitrile), 25% en undecenitrile interne et 6% de produit d'hydrogénation (undecanenitrile) en accord avec les résultats expérimentaux du partenaire 2 (Equipe OMC – ISCR) du projet ANR MemChem (**Tableau 0-1**).
- La quantité globale de produits organiques (solvant plus tous les solutés) dans le réacteur est la même à chaque début de réaction. Cependant, comme il y a un recyclage d'une partie du milieu post réactionnel, la quantité de toluène présente à chaque début de réaction diminue pour compenser les volumes de réactifs et produits/sous-produits recyclés. Le principe du calcul est expliqué sur un exemple numérique (exemple fictif avec des valeurs numériques simples mais proches de la vraie composition du milieu réactionnel final) :
 - a. Réaction 1 : la quantité initiale de produit organique est de 500 moles avec 100 moles d'undecenitrile terminal (et donc 400 mol de toluène).

- b. OSN 1 : après l'étape de nanofiltration organique 50 moles de mélange sont présentes dans le rétentat et recyclées vers le réacteur de synthèse.
 - c. Réaction 2 : le milieu réactionnel initial est donc composé des 50 moles de mélange recyclé, de 100 moles d'undecenitrile terminal nouvellement introduit pour la seconde réaction et donc de 350 moles de toluène pour compléter le réacteur à 500 moles.
- Les performances de séparation correspondent à la cascade (+1 -2) présentée dans le **Tableau 7-2** (hypothèses rétentions variables).

En faisant l'hypothèse que le catalyseur ne se désactive pas, les simulations du couplage réaction + séparation ont montré que la perte en ligand et en catalyseur actif reste inférieure à 7% après 8 cycles réaction + séparation (**Figure 7-2**) ce qui suggère que le catalyseur peut être efficacement recyclé. Il faudrait néanmoins valider expérimentalement la procédure en prenant en compte la maîtrise de l'atmosphère contrôlée nécessaire à la stabilité du catalyseur. Des études faites par les partenaires 2 (Equipe OMC – ISCR) et 5 (Arkema) [4] avaient montré qu'après 5 cycles de recyclage du système catalytique (récupération par distillation sous vide), le système catalytique gardait sensiblement la même activité.

Les simulations montrent que ni l'aldéhyde ni les sous-produits (undecenitrile interne et sous-produit d'hydrogénation) ne s'accumulent dans le réacteur (**Figure 7-3**). La quantité de ces produits en début de réaction augmente jusqu'au troisième cycle réaction + séparation et elle reste ensuite constante. Il y a donc au maximum 1.9% d'aldéhyde, 0.3% d'undecenitrile interne et 0.06% de sous-produit d'hydrogénation dans le réacteur de synthèse en début de réaction ce qui ne devrait pas inhiber la réaction.

Néanmoins, avec 68% de conversion d'undecenitrile terminal en aldéhyde à chaque cycle, le Turn Over Number (TON : rapport du nombre de moles de produit synthétisé sur la nombre de moles de catalyseur au rhodium mis en jeu) n'est que de 68 000 après 5 réactions et 108 800 après 8 réactions alors que l'objectif industriel pourrait être de 200 000 minimum pour que le procédé soit économiquement viable. Il faudrait 15 cycles réaction + séparation sans ajout de catalyseur pour atteindre ce TON mais dans ce cas il ne resterait que 91.3% de catalyseur actif et 86.6% du ligand de départ pour la dernière réaction ce qui semble trop peu pour conserver les mêmes performances de séparation.

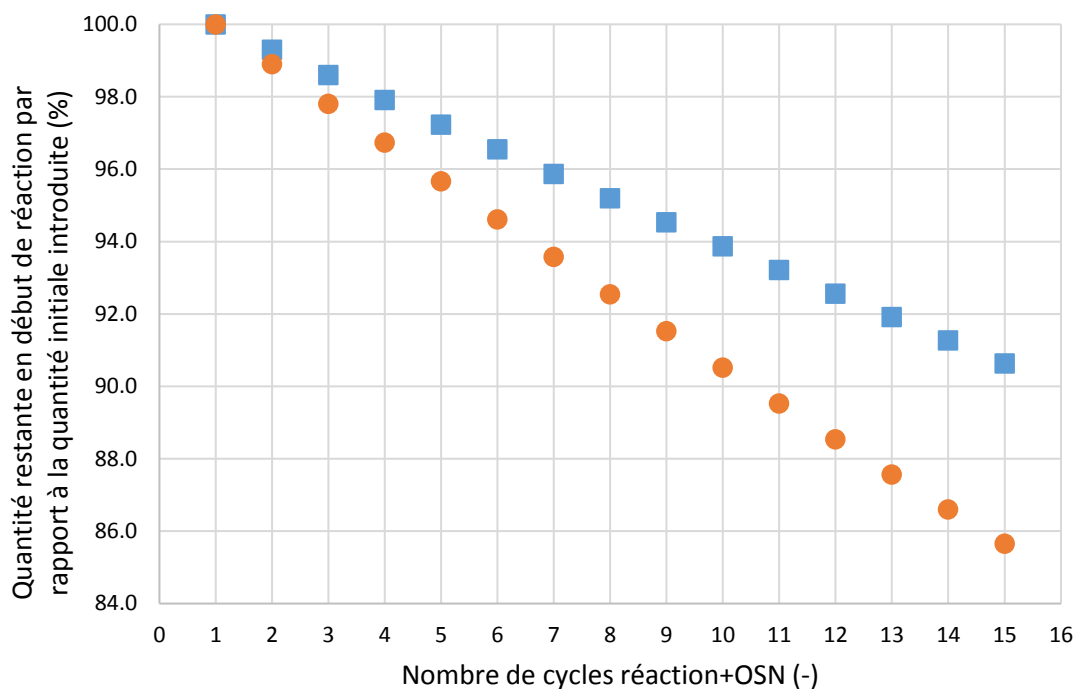


Figure 7-2 : Variation de la quantité de catalyseur actif (■) et de ligand biphephos (●) restant dans le réacteur en fonction du nombre de cycles réaction + OSN dans l'hypothèse d'une absence de désactivation du catalyseur

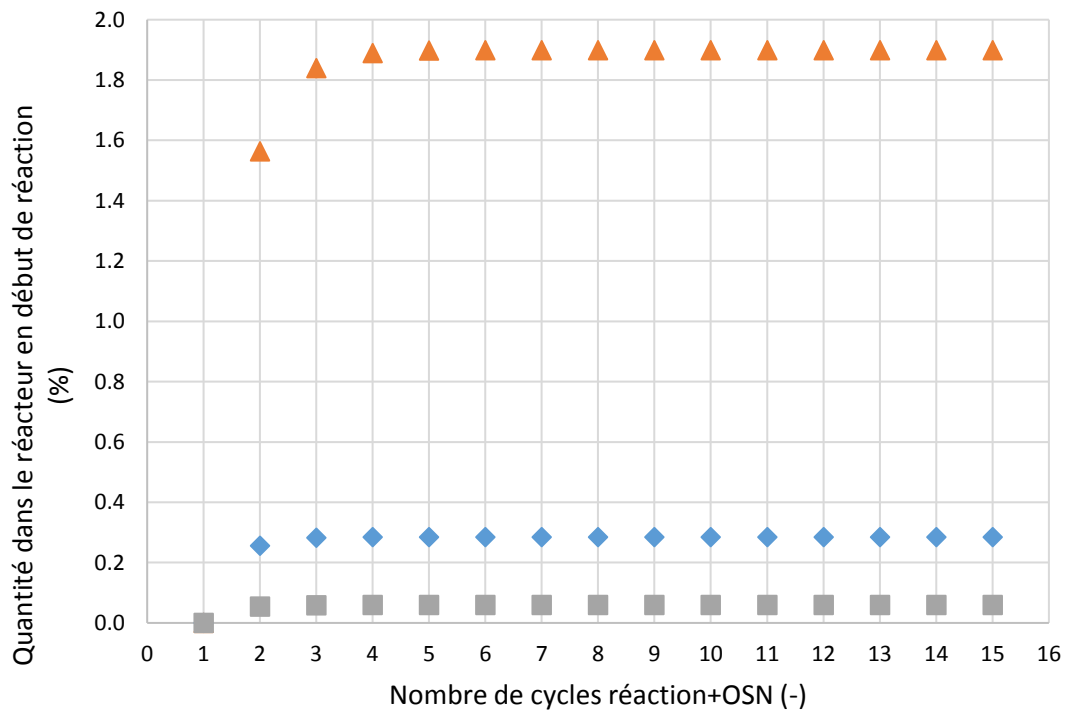


Figure 7-3 : Variation de la quantité d'undecenitrile interne (◆), de 12-oxo-dodecanenitrile (▲) et de sous-produit d'hydrogénation (■) présents dans le réacteur en début de réaction à chaque cycle réaction + OSN

I.2. Comparaison avec le procédé de référence avec de la distillation uniquement

Un calcul énergétique a été réalisé pour comparer le procédé de distillation classique (équation 1-59) avec la cascade de membranes (+1 -2) discutée ci-dessus. Bien que la cascade nécessite des pompes à au moins 7 endroits différents pour assurer la pression voulue dans toute l'installation, la consommation énergétique (11 kW) reste 16 fois moins élevée que pour une distillation classique (176 kW) avec 94% de récupération dans le distillat en tête de colonne (94% de récupération distillat correspond au FRV 16.2 de la cascade). Ce résultat témoigne encore une fois de la compétitivité énergétique des procédés membranaires [5-6].

De plus, la séparation membranaire permet a priori de ne pas désactiver le catalyseur puisqu'elle est réalisée à température ambiante alors que la distillation nécessite de chauffer le milieu. Cependant, il sera nécessaire de maîtriser la nanofiltration sans provoquer de contact à l'air et peut-être en maintenant une pression partielle en gaz de synthèse CO:H₂ pour éviter la désactivation du catalyseur. Cette gestion devra faire l'objet d'études ultérieures pour validation.

Par suite, en termes de coût réel du procédé, il est encore difficile d'apprécier avec exactitude la différence entre distillation et nanofiltration organique étant donné le peu de recul et d'informations disponibles sur les procédés industriels de nanofiltration organique.

Certaines études ont néanmoins montré que l'OSN permet un gain économique par rapport à la distillation. L'investissement principal provient de l'achat des membranes [7]. Micovic et al. [8] ont montré que pour des membranes dont le coût est inférieur à 150 €.m⁻².an⁻¹, le coût de purification grâce à la nanofiltration organique est inférieur à celui de la distillation pour la séparation du n-Dodecanal et de l'hexacosane dans le solvant n-Decane. En termes de durée de vie des membranes, il est habituel de considérer que les membranes d'osmose inverse pour le dessalement ont une durée de vie de 5 ans [6]. Dans l'industrie laitière le turn-over des membranes polymères d'ultrafiltration et de nanofiltration est de l'ordre de 18 à 36 mois selon le nombre et la nature des cycles de nettoyage imposés par les fluides filtrés. Pour les membranes de nanofiltration organique, la durée de vie des membranes supposée dans la littérature oscille entre 2 ans [9] et 5 ans [7]. Dans un premier temps, il est probablement prudent de baser les hypothèses de calcul sur une valeur basse de maximum 2 ans.

La prise en compte des impacts environnementaux est impérative pour proposer des procédés innovants et éco-efficaces, et répondre aux législations de plus en plus contraignantes à ce sujet. Il a été montré que l'empreinte carbone de la nanofiltration organique (en prenant en compte la fabrication de la membrane, son utilisation et sa destruction) est compétitive avec la distillation [6].

1.3. Réflexion sur le choix de la pression transmembranaire

Dès le début de l'étude, il a été choisi de se focaliser sur des nanofiltrations à une pression transmembranaire de 10 bar car c'est à cette pression que le compromis entre la transmission de l'aldéhyde à extraire et la rétention du biphephos à retenir est le meilleur. A cette pression, la rétention du biphephos est élevée (88% - 82% selon la concentration du milieu à filtrer). D'autres critères ont été présentés dans le chapitre 3 en faveur de nanofiltration à faible pression (diminution de la perte de charge, sécurité, durée de vie des membranes et du matériel, coût d'investissement dans les pompes...) même si l'inconvénient majeur est un flux de perméat plus faible.

Ce commentaire se traduit à travers une définition particulière de la sélectivité que nous exprimons par l'équation 7-1 qui souligne le compromis entre rétention du ligand biphephos et transmission de l'aldéhyde que les expressions classiques (équations 7-2 et 7-3) ne permettent pas de montrer avec autant d'acuité.

$$\text{Sélectivité globale} = \frac{\text{Tr}(A)}{\text{Tr}(A) + \text{Tr}(B)} \times \frac{\text{Ret}(B)}{\text{Ret}(A) + \text{Ret}(B)} \quad (7-1)$$

Avec $\text{Tr}(A)$ la transmission de l'aldéhyde : $\text{Tr}(A) = 1 - \text{Ret}(A)$

$\text{Tr}(B)$ la transmission du biphephos : $\text{Tr}(B) = 1 - \text{Ret}(B)$

$$\text{Sélectivité ciblant la transmission de A} = \frac{\text{Tr}(A)}{\text{Tr}(A) + \text{Tr}(B)} \quad (7-2)$$

$$\text{Sélectivité ciblant la rétention de B} = \frac{\text{Ret}(B)}{\text{Ret}(A) + \text{Ret}(B)} \quad (7-3)$$

Ainsi, à 10 bar, la sélectivité globale sur le milieu initial filtré (rétention de l'aldéhyde 30%, rétention du biphephos 88%) est de 0.63 alors qu'elle n'est que de 0.58 à 40 bar. Cependant avec l'évolution des rétentions en fonction du FRV, existerait-il un intérêt conduisant à revoir la PTM du procédé et des designs de cascades performantes à 40 bar ?

A PTM=40 bar, la rétention du biphephos est de 95% (rétention expérimentale la plus élevée) et celle de l'aldéhyde 52% (**Figure 3-2**). Par suite la sélectivité globale (équation 7-1) serait 0.58 dans le meilleur des cas.

Cependant le biphephos étant très fortement retenu, quel sera l'impact des recyclages perméat dans la zone retraitement rétentat (équivalents à des pseudo-diafiltration) et cette rétention presque totale permet-elle de simplifier la cascade par rapport au cas précédent dans lequel les deux molécules d'intérêt présentent des rétentions intermédiaires.

La méthode adaptée de McCabe-Thiele a été utilisée avec ces données de rétention, à FRV 5, 8 et 10 à chaque étage et avec les mêmes objectifs quand dans les chapitres 5 et 6 : plus de 70% d'extraction en aldéhyde et plus de 99% de récupération en biphephos dans le rétentat.

Pour l'analyse des résultats, une contrainte sur le FRV global de la cascade a été introduite (le calcul du FRV global est inclus dans le code Scilab avec la méthode de McCabe-Thiele) : $FRV_{global} < 50$ (même contrainte que celle utilisée pour le calcul de désirabilité du chapitre 5). Dans ces conditions, la méthode de McCabe-Thiele prédit qu'une cascade à 4 étages (+1 -2) avec 1 étage retraitement rétentat et 2 étages retraitement perméat avec un FRV 8 à chaque étage remplit les objectifs fixés (70.7% d'extraction d'aldéhyde ; 99.9% de récupération en biphephos ; $FRV_{global}=49$; **Tableau 7-3**).

Avec un étage en moins dans la zone de retraitement perméat (cascade (+1 -1)) toujours avec FRV 8 à chaque étage, la récupération en biphephos est de 98.8% soit très proche de l'objectif voulu (**Tableau 7-3**). Ce résultat suggère qu'en diminuant un peu le FRV à chaque étage, l'objectif de 99% de récupération en biphephos pourrait être atteint.

D'autres simulations sur des designs proches de celui déterminé par la méthode de McCabe-Thiele ont ensuite été réalisées pour affiner les résultats. Pour les simulations, différentes hypothèses, venant de résultats expérimentaux montrés au chapitre 3, ont été faites :

- Même équation pour l'évolution de la perméance avec la concentration qu'à 10 bar (le flux à 40 bar est presque une translation du flux à 10 bar – **Figure 3-9**).
- 52% de rétention de l'aldéhyde si sa concentration est inférieure à 4 M et 0% si sa concentration est supérieure à 4 M. Ce choix se justifie par 2 raisons : (i) une concentration de 4 M est environ la limite expérimentale à laquelle la rétention des solutés de structure proche de celle de l'aldéhyde devient nulle à $PTM=10$ bar (**Figure 3-12**) ; (ii) une simulation, en utilisant le modèle de solubilisation-diffusion couplé à la théorie du film et en utilisant les paramètres obtenus dans le chapitre 4, indique qu'à 4 M, la rétention du 12-oxo-dodecanenitrile serait de 4% (on a donc arrondi ici à 0%).

Ces 2 arguments sont néanmoins à prendre avec beaucoup de précautions puisque aucune expérience à 40 bar et à une telle concentration n'a été réalisée.

Dans ces conditions et en imposant les mêmes objectifs que précédemment, une cascade (+1 -1) avec un FRV de 5 à chaque étage a été finalement choisie (**Tableau 7-3**). Les performances de séparation de la cascade en termes de rendements de récupération sont similaires à la cascade optimisée à $PTM=10$ bar (**Tableau 7-2**). Par contre à 40 bar, l'aire de membrane est beaucoup plus faible et la consommation énergétique plus élevée.

Tableau 7-3 : Résultats des simulations de cascades à PTM=40 bar selon diverses hypothèses sur la rétention des solutés

Design de la cascade	Rétentions constantes		Rétentions variables
	(+1 -2)	(+1 -1)	(+1 -1)
FRV à chaque étage	8	8	5
Extraction du 12-oxo-dodecanenitrile dans le perméat	70.7 %	75.5	75.8 %
Récupération du biphephos dans le rétentat	99.9 %	98.8 %	99.3 %
Aire de membrane (m ²)	394	258	291
Consommation énergétique (kW)	46.4	30.8	35.3
FRV global	49	50	17.0

Sous réserve de vérifications expérimentales il apparait donc que le choix fondé sur la meilleure sélectivité (10 bar) de séparation pourrait être remis en question dès lors que la rétention du soluté à retenir est quasi totale (biphephos à 40 bar) et qu'ainsi on pourrait économiser un étage à la cascade.

Des performances sur les rendements de récupération similaires pourrait être obtenues à PTM=10 bar et PTM=40 bar. D'autres critères pourront être utilisés pour discuter ces deux propositions (**Tableau 7-4**).

Outre la performance globale, davantage de critères nous semblent en faveur d'une nanofiltration à 10 bar (6 sur 8). En particulier la consommation énergétique serait beaucoup plus élevée avec 3 étages à 40 bar que 4 étages à 10 bar. Néanmoins, l'aire de membrane serait beaucoup plus faible dans la cascade à PTM=40 bar que pour celle à 10 bar et plusieurs publications ont souligné que l'aire de membrane a un impact très significatif sur le coût du procédé [10-11]. Sethi et al. [12] ont par exemple utilisé des corrélations pour calculer le coût des instruments de contrôle, des tuyauteries ou encore des cuves de stockage en fonction de l'aire de membranes.

Tableau 7-4 : Résumé de la comparaison entre les cascades à PTM=10 bar (cascade (+1 -2)) et à PTM=40 bar (cascade (+1 -1))

Type de critère	Critère	PTM la plus favorable	
		10 bar (+1 -2)	40 bar (+1 -1)
Non quantifiable (ou pas quantifié dans cette étude)	Sécurité	X	
	Perte de charge	X	
	Dégradation membrane	X	
	Dégradation des autres équipements	X	
	Complexité de la cascade		X
Quantifiable	Aire de membrane		X
	Consommation énergétique	X	
	Prix des pompes (Cf Chapitre 3)	X	

Il est donc difficile de se prononcer de manière définitive sur le choix de la pression transmembranaire optimale mais le choix de faire la majeure partie de l'étude à PTM=10 bar n'est en aucun cas remis en cause.

Un calcul économique détaillé permettrait d'affiner le choix de la pression transmembranaire mais il dépend du coût des membranes et de leur durée de vie [10] qui n'est pas connu avec précision à l'heure actuelle. Une autre possibilité serait d'imposer des pressions transmembranaires différentes sur chaque étage de la cascade pour optimiser la cascade mais faute de temps nous n'avons pas abordé cet aspect.

I.4. Réflexion sur un milieu sans solvant

La réaction peut aussi se faire sans solvant. Dans ce cas, les performances de la réaction avec le 10-undecenitrile sont similaires à celles en présence de toluène [4] mais l'absence de ce dernier rendrait le procédé de synthèse moins impactant sur l'environnement.

En termes de nanofiltration, la problématique est simplifiée. Le produit (et les sous-produits) liquide(s) jouent désormais le rôle de solvant qui doit être transmis mais il faut toujours favoriser la rétention du système catalytique, cette fois sans avoir à se soucier de celle de l'aldéhyde (rétention nulle puisqu'il fait office de solvant). Les résultats présentés dans le chapitre 3 (dans le toluène) illustrent que la rétention du biphephos et du catalyseur augmente avec la pression transmembranaire dans les conditions testées entre PTM=10 bar et 40 bar. Cependant il est difficile à ce stade de savoir si la rétention du biphephos suivra le même comportement avec et sans toluène et si elle restera quasi constante avec l'augmentation du FRV comme c'était le cas à 10 bar dans le toluène ou pas.

Une étude spécifique de l'OSN de ce milieu sans toluène devra être conduite pour répondre à l'ensemble des questions soulevés.

II- Conclusion

Les résultats des simulations des chapitres 5 et 6 avaient permis d'identifier qu'une cascade de membranes fonctionnant à une pression transmembranaire de 10 bar à 4 étages (+1 -2) avec recyclages comprenant 1 étage retraitement rétentat et 2 étages retraitement perméat avec un FRV de 5 à chaque étage donnerait des résultats prometteurs pour l'application visée.

La discussion présentée dans ce chapitre a permis de choisir un procédé d'hydroformylation combinant un réacteur de synthèse, une cascade de membranes de nanofiltration organique et un train de distillation (**Figure 0-10**) et d'exclure un procédé faisant appel à plusieurs cascades de membranes de nanofiltration organique qui supposaient une sélectivité des séparations que nous ne pouvons pas atteindre (**Figure 0-11**).

Des simulations de plusieurs cycles réaction + OSN (cascades) ont ensuite été réalisées. Sous réserve de savoir gérer les transferts entre le réacteur de synthèse et la cascade de membranes de nanofiltration organique et probablement de maintenir une atmosphère contrôlée CO/H₂, pour assurer la stabilité du catalyseur, même après 8 cycles, la quantité de catalyseur au rhodium actif et la quantité de ligand resteraient supérieures à 93% de la quantité de départ ce qui confirme le recyclage potentiellement efficace du système catalytique. Si l'atmosphère CO/H₂ ne peut être maintenue, il est probable que seul le ligand biphephos pourra être efficacement recyclé dans le réacteur, le catalyseur recyclé étant devenu inactif. Compte-tenu du coût du ligand, cette option demeure intéressante.

De plus, l'extraction du produit de la réaction et des sous-produits est suffisamment élevée pour qu'il ne représente pas plus de 3% du nombre de moles dans le réacteur en début de réaction. Les simulations réalisées montrent qu'il n'y a pas d'accumulation de sous-produit non réactif dans le réacteur et que leur quantité tend à se stabiliser après quelques cycles. Ces performances permettraient après 8 cycles réactions + OSN, d'atteindre un TON de l'ordre de 109 000.

Références

- [1] L.S. White, A.R. Nitsch, Solvent recovery from lube oil filtrates with a polyimide membrane, *J. Membr. Sci.* 179 (2000) 267–274. doi:10.1016/S0376-7388(00)00517-2.
- [2] L.S. White, Development of large-scale applications in organic solvent nanofiltration and pervaporation for chemical and refining processes, *J. Membr. Sci.* 286 (2006) 26–35. doi:10.1016/j.memsci.2006.09.006.
- [3] <http://www.sedif.com/mery.aspx> (accessed August 21, 2017).
- [4] J. Ternel, J.-L. Couturier, J.-L. Dubois, J.-F. Carpentier, Rhodium-Catalyzed Tandem Isomerization/Hydroformylation of the Bio-Sourced 10-Undecenitrile: Selective and Productive Catalysts for Production of Polyamide-12 Precursor, *Adv. Synth. Catal.* 355 (2013) 3191–3204. doi:10.1002/adsc.201300492.
- [5] W.L. Peddie, J.N. van Rensburg, H.C.M. Vosloo, P. van der Gryp, Technological evaluation of organic solvent nanofiltration for the recovery of homogeneous hydroformylation catalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 121 (2017) 219–232. doi:10.1016/j.cherd.2017.03.015.
- [6] G. Szekely, M.F. Jimenez-Solomon, P. Marchetti, J.F. Kim, A.G. Livingston, Sustainability assessment of organic solvent nanofiltration: from fabrication to application, *Green Chem.* 16 (2014) 4440–4473. doi:10.1039/C4GC00701H.
- [7] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [8] J. Micovic, K. Werth, P. Lutze, Hybrid separations combining distillation and organic solvent nanofiltration for separation of wide boiling mixtures, *Chem. Eng. Res. Des.* 92 (2014) 2131–2147. doi:10.1016/j.cherd.2014.02.012.
- [9] P. Schmidt, E.L. Bednarz, P. Lutze, A. Górak, Characterisation of Organic Solvent Nanofiltration membranes in multi-component mixtures: Process design workflow for utilising targeted solvent modifications, *Chem. Eng. Sci.* 115 (2014) 115–126. doi:10.1016/j.ces.2014.03.029.
- [10] J. Vanneste, S. De Ron, S. Vandecruys, S.A. Soare, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Techno-economic evaluation of membrane cascades relative to simulated moving bed chromatography for the purification of mono- and oligosaccharides, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 600–609. doi:10.1016/j.seppur.2011.06.016.
- [11] J. Vanneste, D. Ormerod, G. Theys, D. Van Gool, B. Van Camp, S. Darvishmanesh, B. Van der Bruggen, Towards high resolution membrane-based pharmaceutical separations, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 98–108. doi:10.1002/jctb.3848.
- [12] S. Sethi, M.R. Wiesner, Cost Modeling and Estimation of Crossflow Membrane Filtration Processes, *Environ. Eng. Sci.* 17 (2000) 61–79. doi:10.1089/ees.2000.17.61.

Conclusion générale

La nanofiltration organique appliquée à la séparation des solutés présents dans un milieu post réactionnel de chimie fine impliquant un catalyseur homogène (sous diverses formes : pré-catalyseur, ligand, catalyseur actif, catalyseur désactivé) a un fort potentiel. Cette thèse s'est focalisée sur l'intégration de l'OSN dans un procédé d'hydroformylation d'une oléfine fonctionnalisée.

Le cas d'étude a été l'hydroformylation du 10-undecenitrile dans le toluène pour former le 12-oxo-dodecanenitrile qui est un intermédiaire pour la synthèse du monomère du polyamide-12. A partir des résultats obtenus par le partenaire 2 (Equipe OMC – ISCR) du projet ANR MemChem sur les performances de la réaction d'hydroformylation, un système catalytique à base de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ comme précurseur métallique et de biphephos comme ligand a été étudié en nanofiltration organique dans le toluène car c'est le système catalytique le plus efficace pour la réaction (et le solvant qui donne les meilleures performances de réaction aussi). Ce choix a été consolidé a posteriori par les études de filtration qui ont montré que tous les ligands testés ont des performances similaires en termes de filtration et qu'il fallait, dans ce cas, s'appuyer sur la performance de la réaction pour choisir le système catalytique.

C'est avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 en PDMS que les performances de séparation sont les meilleures puisqu'elle présente le flux de perméat le plus élevé parmi les membranes testées, la meilleure rétention en biphephos et que la différence de rétention entre le soluté le moins retenu des solutés à retenir (biphephos) et le soluté le plus retenu de ceux à extraire (12-oxo-dodecanenitrile : produit de la réaction) est la plus grande. Cette membrane est utilisée principalement pour des applications de pervaporation à l'échelle laboratoire et industrielle et c'est une des avancées significatives de ce projet de l'avoir utilisée en nanofiltration organique pour le recyclage de catalyseurs organométalliques homogènes dans le toluène.

La différence de rétention entre le biphephos et le 12-oxo-dodecanenitrile a servi de critère pour le choix de la pression transmembranaire optimale pour la séparation. C'est à 10 bar qu'elle est la plus élevée. De plus, à cette pression transmembranaire, la rétention en ligand biphephos est élevée (88%).

Malgré des performances de nanofiltration prometteuses, la séparation n'est pas suffisamment efficace en une étape puisque le biphephos n'est pas totalement retenu (88% de rétention à $\text{PTM}=10$ bar) et le 12-oxo-dodecanenitrile n'est pas complètement transmis (30% de rétention à $\text{PTM}=10$ bar). C'est pourquoi des cascades de membranes (procédés multi-étagés dont le principe est que le milieu à filtrer passe à travers plusieurs membranes différentes) ont été étudiées. Des simulations de cascades de membranes sans recyclage, avec différents types de recyclages, et avec un retraitement du perméat et/ou un retraitement du rétentat ont mis en avant le potentiel de ce type de procédés pour améliorer les performances de séparation obtenues en une étape.

Néanmoins, la conception de cascades de membranes efficaces répondant à des objectifs de séparation qui peuvent être exprimés en termes de pureté du rétentat et du perméat et/ou en termes de rendements de récupération est encore mal maîtrisée. Pour palier ce manque de méthodes pour le design des cascades de membranes, deux méthodologies complémentaires ont été développées.

La méthode de McCabe-Thiele, couramment utilisée en distillation pour le dimensionnement de colonnes à distiller, a été adaptée aux séparations membranaires en phase liquide pour des séparations de solutés à rétentions intermédiaires et présents en proportions très différentes (rapport concentration en substrat de la réaction sur concentration en ligand égal à 1000). Cette méthode permet de déterminer des designs de cascades avec recyclage d'un étage vers l'étage précédent répondant à des objectifs de séparation exprimés en puretés ou en rendements de récupération d'un mélange de deux solutés (les solutés à choisir sont ceux qui représentent la séparation la plus difficile afin de ne pas sous-dimensionner la cascade, c'est-à-dire dans le cas présent la séparation entre le biphephos et le 12-oxo-dodecanenitrile). Elle nécessite, dans l'approche proposée ici, uniquement de connaître la rétention des deux solutés qui est ensuite considérée constante pour le calcul.

Afin d'affiner les performances de prédiction de la méthode de McCabe-Thiele, il faudrait connaître la variation de rétention des solutés en fonction de leur concentration et de la composition du mélange. Cela nécessite un effort expérimental considérable d'où le besoin d'améliorer les modèles prédictifs en nanofiltration organique comme déjà prescrit de nombreuses fois dans la littérature. Aujourd'hui encore, plusieurs modèles sont utilisés et ils diffèrent principalement par la représentation de la membrane.

Dans cette étude, un modèle de solubilisation-diffusion a été utilisé pour décrire les performances de la membrane Sulzer PERVAP 4060 en PDMS (dense). L'importance de prendre en compte les phénomènes de transfert dans la membrane (diffusion ici) et aussi en amont de la membrane a été mise en avant. En effet, la polarisation de concentration qui consiste en une augmentation de la concentration en soluté en amont de la membrane, a un impact significatif sur la différence de pression osmotique réelle qui influe sur le flux de perméat.

Il a aussi été mis en évidence que la structure chimique des solutés pourrait avoir un rôle sur leur comportement en nanofiltration organique. Les solutés filtrés dans cette étude peuvent être répartis en trois groupes : (i) les solutés susceptibles de s'auto-associer entre eux (par des liaisons hydrogènes de groupements acide carboxylique), (ii) les solutés avec deux groupes fonctionnels, (iii) les solutés avec un seul groupe fonctionnel. Cette répartition a d'abord été faite de manière qualitative (en se basant principalement sur la géométrie au niveau des carbones des fonctions chimiques, sur l'existence de moments dipolaires et sur les caractéristiques des groupes fonctionnels) sans parvenir pour l'instant à la corréler aux paramètres de solubilité (globaux ou décomposition selon les paramètres de solubilité de Hansen). Le calcul des perméabilités des solutés (paramètre du modèle de solubilisation-diffusion) a corroboré de manière quantitative cette répartition même si un effet de la pression doit aussi être pris en compte. En effet, si à 10 bar trois comportements sont bien observés, à 30 bar les solutés avec un ou deux groupes fonctionnels semblent appartenir à une même distribution ce qui suggère que différents phénomènes sont mis en jeu et que leur poids relatif varie avec la pression.

La seconde méthode pour le design des cascades de membranes se base sur des simulations de cascades dont les données d'entrée sont issues d'expériences (flux et rétentions). Elle consiste à créer un outil graphique d'aide à la décision qui se compose de plusieurs abaques en 2D reliant deux à deux divers critères de séparation (pureté, rendement de récupération, aire de membrane

ou consommation énergétique). Il peut servir à déterminer des objectifs de séparation atteignables et aussi d'identifier des designs de cascades qui répondent à des objectifs fixés. En première approche, l'outil d'aide à la décision a été construit avec des simulations faites en considérant la rétention constante. Dans un second temps, des simulations en faisant varier la rétention avec la concentration en 12-oxo-dodecanenitrile (soluté majoritaire dont la concentration impose sa rétention et la rétention du biphephos) ont été réalisées afin d'affiner les résultats. Ces nouvelles simulations nécessitent un effort expérimental important puisqu'il faut connaître la variation de rétention avec la concentration d'où là encore le même constat concernant le besoin de modèles pour la prédiction des performances de séparation. Il a été montré que dans notre cas d'étude, les différences entre les simulations avec des rétentions constantes ou des rétentions variables sont inférieures à 5% pour les rendements de récupération (en faveur d'une transmission dans le perméat plus élevée lors des simulations avec des rétentions variables) mais d'environ 15% pour l'aire de membrane (aire de membrane plus élevée lors des simulations avec rétentions constantes).

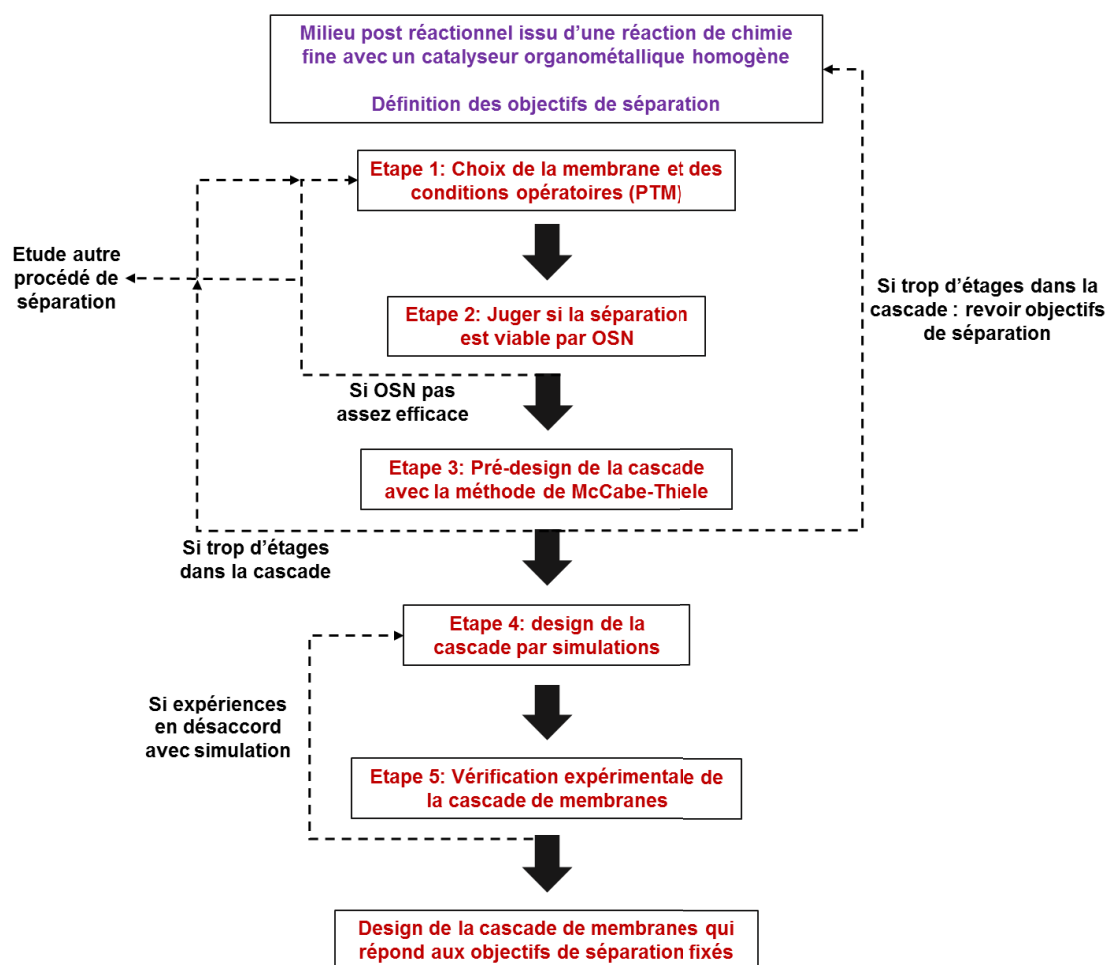
Avec les deux outils présentés précédemment, il a été identifié qu'une cascade avec recyclages à 4 étages (+1 -2) comprenant 1 étage retraitement rétentat et 2 étages retraitement perméat (plus l'étage d'alimentation en tant que quatrième étage) et fonctionnant avec un FRV de 5 à chaque étage donnerait des performances intéressantes puisque la récupération dans le rétentat du biphephos et du catalyseur serait de l'ordre de 99% et que l'extraction dans le perméat en produit et sous-produits serait comprise entre 80% et 90%. Cette cascade nous paraît réaliste pour une application industrielle (le FRV global est de 16.2 soit une extraction de 94% du volume d'alimentation, l'aire de membrane est de 1198 m² et la consommation énergétique est de 1.7 kWh.m⁻³) en accord avec les informations de la littérature sur des procédés industriels de séparations membranaires.

Pour confirmer l'efficacité de l'intégration de cette cascade dans le procédé global d'hydroformylation, des simulations de plusieurs cycles réaction + séparation ont été réalisées. Aucun produit/sous-produit ne s'accumulerait à plus de 3% dans le réacteur de synthèse et après 8 cycles, plus de 93% du système catalytique de départ serait encore recyclé dans le réacteur. Ces performances permettraient d'atteindre un TON de l'ordre de 109 000 après 8 cycles.

Les résultats de ces simulations doivent maintenant être confrontés à l'expérience. Comme la réalisation expérimentale à l'échelle laboratoire de cascades est difficile (beaucoup de matériels à utiliser et des difficultés de contrôle du procédé), vérifier les résultats des simulations étages par étages ou en faisant des expériences sur une gamme de concentrations qui couvre toute la variation de concentration simulée seraient 2 solutions envisageables expérimentalement. Ces expériences de recyclages du système catalytique devraient probablement se faire en maintenant une atmosphère contrôlée CO/H₂ afin de garder le catalyseur au rhodium actif.

L'étude menée a permis de développer une méthodologie en 5 étapes pour l'intégration de la nanofiltration organique dans les procédés de chimie fine. Pour utiliser cette méthodologie, on suppose que le milieu à filtrer est connu (choix du système catalytique, du substrat, du solvant et composition du milieu réactionnel final par exemple) et que les objectifs de séparation sont fixés au préalable (rendements de récupération et/ou pureté).

La figure ci-dessous résume la méthodologie d'étude proposée pour l'intégration de la nanofiltration organique dans les procédés de chimie fine.



Méthodologie d'intégration de la nanofiltration organique dans les procédés de chimie fine

- Etape 1 : choix de la membrane et des conditions opératoires

Cette étape correspond aux résultats du chapitre 3.

Un screening de membranes est d'abord réalisé pour trouver celle qui présente les meilleures performances de séparation. La membrane doit avoir (i) un flux le plus élevé possible (pour favoriser la productivité du procédé), (ii) la rétention du catalyseur la plus élevée et (iii) la rétention du produit et des sous-produits éventuels la plus faible.

En ce qui concerne le ou les substrats de la réaction, il faut avoir la rétention la plus élevée afin de les recycler vers le réacteur de synthèse. Néanmoins, pour de nombreuses réactions (hydroformylation, hydrogénation, métathèse par fermeture de cycle), la structure chimique et la masse molaire du substrat et du produit sont proches d'où des difficultés à séparer efficacement ces deux solutés par OSN. Il serait quand-même possible d'enrichir le perméat et le rétentat en l'un des deux solutés. Le mieux est de travailler sur une réaction dont le taux de conversion est élevé afin d'avoir un minimum de substrat à retraiter voire aucun substrat en fin de réaction comme c'est le cas pour la réaction d'hydroformylation étudiée.

Dans cette étude, toutes les membranes ont été testées à des PTM de 10 et 30 bar. Ces 2 PTM sont suffisamment différentes pour observer des variations significatives de rétentions. D'autres choix de PTM pourraient être faits (aller jusqu'à 40 bar ou filtrer à 5 bar) mais des tests à 2 PTM uniquement semblent suffisants pour comparer les membranes entre elles.

Ensuite il faut choisir les conditions opératoires les plus favorables à la séparation et en particulier la pression transmembranaire. Un des critères utilisables pour choisir la PTM est la différence de rétentions entre le soluté le moins retenu à récupérer dans le rétentat et le soluté le plus retenu à extraire dans le perméat (le biphephos et le 12-oxo-dodecanenitrile pour l'étude de l'hydroformylation du 10-undecenitrile). Ce critère a été retranscrit sous forme mathématique avec la sélectivité globale (chapitre 7).

L'inconvénient de ce critère est qu'il ne prend pas en compte le flux de perméat alors que son impact sur la productivité et donc sur le coût est important. Néanmoins, pour des applications de chimie fine pour lesquelles le coût des solutés à séparer est élevé, il est légitime de penser que la qualité et la récupération des produits sont à privilégier.

- Etape 2 : pertinence de continuer la séparation par OSN

A partir des résultats de l'étape 1, il faut juger si la membrane et les conditions opératoires sélectionnées permettent une séparation suffisamment efficace. Cette étape ne nécessite, en l'état actuel, aucune expérience ni aucun calcul et se fonde sur le recul et les données de la littérature pour le type d'application visée. Elle sert à arrêter l'étude si la séparation n'est pas viable par OSN.

Si la membrane sélectionnée est jugée trop peu efficace, deux solutions sont alors possibles : (i) recommencer l'étape 1 pour trouver une membrane plus performante ; (ii) étudier un autre procédé de séparation.

Si la membrane semble avoir des performances suffisantes, l'étude continue à l'étape 3.

Pour cette deuxième étape, il pourrait être intéressant d'essayer de trouver un critère empirique pour juger de la pertinence de la séparation comme il en existe déjà en distillation par exemple (en distillation on calcule généralement la volatilité relative qui est le rapport entre la pression de vapeur saturante du composé à vaporiser et la pression de vapeur saturante de l'autre composé et on estime que si la volatilité relative est supérieure à 1.1, la distillation est pertinente pour faire la séparation). En séparation membranaire, ce critère devrait prendre en compte à la fois la sélectivité globale et le flux de perméat.

Même avec une membrane performante, il est difficile d'avoir la séparation voulue en 1 étape puisque les solutés à récupérer dans le rétentat ne sont pas totalement retenus et les solutés à extraire dans le perméat ne sont pas totalement transmis. Pour pallier les performances insuffisantes d'une seule membrane, on utilise des cascades de membranes (chapitres 5 et 6). Les cascades de membranes avec recyclage d'un étage vers le précédent ont particulièrement montré leur efficacité (chapitre 5) et vont être considérées dans la suite de la méthodologie.

- Etape 3 : « pré-design » de la cascade de membranes avec la méthode adaptée de McCabe-Thiele

Pour l'étude des cascades de membranes, on préconise de commencer par un pré-design de la cascade avec la méthode de McCabe-Thiele (Chapitre 6). A ce stade, cette méthode ne nécessite pas d'autres expériences puisqu'elle utilise uniquement les rétentions des solutés qui ont été déterminées dans les conditions standards de la réaction obtenues à l'étape 1.

La méthode de McCabe-Thiele permet de déterminer un design de la cascade de membranes en accord avec les objectifs de séparation fixés. Si la cascade prédite comporte plus de 5 étages (supposée comme la limite industrielle pour ce genre d'applications), 3 solutions sont encore possibles : (i) revoir les objectifs de séparation à la baisse pour diminuer le nombre d'étages de la cascade ; (ii) revenir à l'étape 1 pour trouver une membrane plus sélective ; (iii) étudier un autre procédé de séparation.

Si la cascade de membranes prédite comporte au plus 5 étages, la méthodologie continue jusqu'à l'étape 4.

Concernant l'étape 3 (et l'étape 4 qui est décrite ci-dessous), il n'a pas été proposé dans cette étude d'utiliser des procédés de diafiltration intégrée dans la cascade [1-2]. Ce choix a été fait pour plusieurs raisons :

- L'impact environnemental va augmenter si on ajoute du solvant même si celui-ci peut être en partie recyclé.
- Le solvant de diafiltration ajouté est récupéré dans le perméat. Ainsi, le volume de perméat à traiter dans l'étape suivante du procédé par distillation (**Figure 0-10**) sera plus grand ce qui va nécessiter une plus grande colonne à distiller et une consommation énergétique plus importante.
- D'un point de vue fondamental, l'étude bibliographique avait permis d'identifier un manque de méthodologie pour le design de cascades de membranes sans diafiltration. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur ce type de procédé. Des études similaires seraient à mener sur les cascades de membranes avec diafiltration.

- Etape 4 : simulations et design de la cascade de membranes

Cette quatrième étape s'appuie sur les simulations et l'outil graphique d'aide à la décision décrits au chapitre 5. Le « pré-design » de la cascade est déjà connu grâce à la méthode de McCabe-Thiele. Les simulations vont permettre d'avoir une meilleure connaissance des performances de la cascade (détermination de l'aire de membrane, de la consommation

énergétique et de la composition des courants à chaque étage) et d'affiner sa conception (FRV à chaque étage, nombre d'étages).

Des simulations plus précises en intégrant des variations de rétentions avec la concentration doivent aussi être réalisées afin d'obtenir le design final de la cascade ainsi que la composition de chaque courant du procédé (en particulier les niveaux de concentration).

- Etape 5 : vérification expérimentale

La dernière étape consiste à vérifier les résultats des simulations. Les différents moyens de faire la vérification expérimentale ont déjà été détaillés dans le chapitre 5.

Si les résultats expérimentaux sont en désaccord avec les simulations, il faut refaire les simulations en prenant en compte les nouvelles données expérimentales pour déterminer un nouveau design de cascade et/ou de nouvelles conditions opératoires. La nouvelle cascade doit ensuite être vérifiée expérimentalement. Cette procédure itérative est à répéter jusqu'à ce que la simulation et l'expérience soient en accord. Le design final de la cascade avec les conditions opératoires à chaque étage est alors connu.

Cette étude a confirmé et complété plusieurs manques observés dans la littérature même si de nombreux progrès sont encore à réaliser.

(i) Des expériences avec des mélanges de solutés plutôt qu'avec les solutés pris individuellement sont à privilégier puisqu'il peut exister des interactions entre les différents solutés qui peuvent modifier les rétentions et le flux de perméat.

(ii) Des stratégies expérimentales consistant à utiliser des molécules modèles plutôt que les vrais solutés du milieu réactionnel (car molécules modèles moins chers et disponibles commercialement) sont à éviter ou à utiliser avec prudence. Parmi toutes les molécules testées pour modéliser le 12-oxo-dodecanenitrile (diéthyl sebacate, acide 10-undecenoïque, 10-undecenal), aucune n'a eu le même comportement sur une large gamme de concentration car les fonctions chimiques en bout de chaîne carbonée n'étaient pas les mêmes et elles semblent avoir un impact significatif sur la rétention. Dans le cas de la métathèse (**Annexe 2**), cette stratégie s'est avérée efficace car les molécules modèles avaient uniquement un groupement CH₂ en plus que les molécules de la vraie réaction d'intérêt.

(iii) Cette étude a encore montrée que la collaboration entre ingénieurs/chercheurs chimistes de synthèse et ingénieurs/chercheurs procédé est primordiale puisque le choix de la membrane et du système catalytique qui permettent d'optimiser le procédé doit être fait en intégrant les performances de réaction et de séparation. De plus, la connaissance de la cinétique de la réaction et des mécanismes réactionnels est importante afin de déterminer et quantifier les objectifs de séparation. Dans le cas de l'hydroformylation du 10-undecenitrile, il avait été identifié que l'undecenitrile interne (sous-produit de la réaction) ne se ré-isomérisé pas en undecenitrile terminal et risque de s'accumuler dans le réacteur de synthèse d'où le besoin de l'extraire efficacement par nanofiltration et donc de se fixer aussi des objectifs en termes d'extraction de l'undecenitrile interne.

(iv) Les nanofiltrations organiques ont été réalisées avec de l'azote N_2 pour imposer la pression (montage MET) ou en laissant la solution d'alimentation à l'air libre (cellule SEPA). Comme la réaction d'hydroformylation se fait avec du gaz de synthèse CO/H_2 , il faudrait s'intéresser à la faisabilité de la séparation en présence de ce gaz pour ne pas désactiver le catalyseur.

(v) A court terme, l'utilisation des cascades de membranes avec des agencements plus ou moins complexes semble être une solution pour l'intégration de la nanofiltration organique dans les procédés industriels. Si leur design est rationalisé (avec la méthode de McCabe-Thiele et l'outil graphique d'aide à la décision proposés dans ce travail par exemple) et optimisé, ces procédés multi-étagés sont compétitifs avec la distillation classique et ils nécessitent une consommation énergétique plus faible.

(vi) Les simulations réalisées avec la méthode de McCabe-Thiele ou pour la conception de l'outil graphique d'aide à la décision ont été effectuées en considérant que le facteur de réduction volumique est le même à chaque étage afin de simplifier les méthodes et l'étendue des calculs. Une optimisation du FRV à chaque étage est à envisager pour améliorer les performances des cascades et il existe des outils comme la désirabilité présentée dans cette thèse pour aider à l'optimisation. De même, utiliser des membranes différentes et/ou des conditions opératoires (PTM) différentes à chaque étage pourraient permettre d'optimiser les cascades de membranes.

(vii) Des études sur le contrôle des cascades de membranes en prenant en compte la variabilité éventuelle de la composition de l'alimentation (réaction dont les performances seraient différentes sur plusieurs cycles) et des variations des performances des membranes avec le temps sont aussi à faire. Cela pourrait être un critère supplémentaire pour le design des cascades (réponse du procédé à des variations de l'alimentation du procédé ou à une flexibilité du marché selon les besoins en produit).

(viii) En terme de flexibilité, la membrane Sulzer PERVAP 4060 a été performante avec 2 milieux post réactionnels (l'un pour l'hydroformylation, l'autre pour la métathèse) fonctionnant à des concentrations très différentes (alimentation à la concentration de 1 M pour l'hydroformylation contre 4.2 mM pour la métathèse) ce qui montre que cette membrane pourrait être utilisée pour différentes applications dans le toluène. Ce critère de flexibilité est primordial dans l'industrie de la chimie fine dans laquelle la plupart des opérations unitaires fonctionnent en batch et elles sont utilisées dans différents procédés.

Par contre, peu de données sont à ce jour disponibles sur la membrane Sulzer PERVAP 4060 dans d'autres solvants. Des mesures de flux et de rétentions dans d'autres solvants (éthanol, diméthyl carbonate, hexane, heptane) avec divers colorants ont été réalisées par le partenaire 3 du projet MemChem (LRGP) et certains résultats sont prometteurs.

(ix) A plus long terme, la synthèse de membranes plus sélectives et utilisables pour une large variété d'applications (différents solvants, variation de la taille, de la structure et des fonctions chimique des solutés, concentrations en solutés variables) est nécessaire. Des études pour améliorer le flux de perméat sans diminuer la sélectivité des membranes sont aussi à voir afin de diminuer l'aire de membrane et par conséquent le coût du procédé. Enfin, les méthodes de fabrication des membranes doivent être respectueuses de l'environnement.

(x) La compréhension des mécanismes de transfert intervenant en nanofiltration organique reste bien-sûr une priorité afin de prédire les performances de séparation qui seront ensuite utilisées pour le design de cascades de membranes et aussi pour la synthèse de membranes plus performantes.

(xi) Des études à d'autres échelles, avec d'autres types de modules de filtration (modules industriels spirales) sont à réaliser car les performances de filtration (la rétention en particulier) varient avec l'hydrodynamique. En effet, à des pressions transmembranaires supérieures à 20 bar, des rétentions significativement différentes ont été observées avec les 2 micro-pilotes utilisés dans cette étude.

De plus, l'influence de la perte de charge pourrait être mise en avant sur des pilotes de tailles industrielles. D'un point de vue expérimental, il serait intéressant d'utiliser des pompes de recirculation avec régulateur de débit (par conséquent un régulateur de la vitesse de recirculation) pour estimer l'impact du régime d'écoulement sur la rétention avec un même montage.

(xii) Même si le nombre de membranes commerciales résistantes aux solvants organiques est encore limité, s'appuyer sur une base de données regroupant des flux et des rétentions d'une large variété de molécules (dont certaines pourraient être très proches du milieu réactionnel avec cependant des précautions à prendre comme indiqué dans une remarque précédente) pourrait aider à identifier les membranes les plus prometteuses avant de réaliser de nouvelles expériences.

De telles bases de données existent déjà pour d'autres procédés [3-4] mais en nanofiltration organique ce n'est pas encore formalisé dans la littérature car cela demande un travail considérable et l'un des inconvénients vient du fait de l'hétérogénéité des membranes et la diversité des systèmes de filtrations qui pourraient entraîner un biais dans la réconciliation des données de la littérature.

(xiii) Des études sur la durée de vie des membranes dans les solvants organiques et sur une durée prolongée de mise sous pression sont nécessaires afin de prouver la stabilité du procédé et affiner les calculs économiques qui nécessitent de connaître la durée de vie des membranes.

(xiv) Il est aussi important d'essayer d'obtenir plus de données sur les installations industrielles de filtration en fonctionnement (dans des milieux organiques et aussi dans des milieux aqueux)

afin de pouvoir justifier certains choix sur la conception et les conditions opératoires du procédé (nombre d'étages maximum d'une cascade de membranes, FRV maximum à chaque étage et sur la cascade globale, fréquence de remplacement des membranes...).

(xv) Enfin, pour asseoir la nanofiltration organique comme un procédé compétitif vis-à-vis des procédés de séparation plus conventionnels, des études sur l'impact environnemental (Analyse de Cycle de Vie) sont indispensables afin de montrer le faible d'impact sur l'environnement des procédés membranaires, de la fabrication des membranes, leur application, à leur fin d'utilisation.

Références de la conclusion générale

- [1] W.E. Siew, A.G. Livingston, C. Ates, A. Merschaert, Continuous solute fractionation with membrane cascades – A high productivity alternative to diafiltration, *Sep. Purif. Technol.* 102 (2013) 1–14. doi:10.1016/j.seppur.2012.09.017.
- [2] J.F. Kim, A.M. Freitas da Silva, I.B. Valtcheva, A.G. Livingston, When the membrane is not enough: A simplified membrane cascade using Organic Solvent Nanofiltration (OSN), *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 277–286. doi:10.1016/j.seppur.2013.05.050.
- [3] J. Ding, C. Yang, T. Chai, Recent Progress on Data-Based Optimization for Mineral Processing Plants, *Engineering*. 3 (2017) 183–187. doi:10.1016/J.ENG.2017.02.015.
- [4] P. Buerger, J. Akroyd, J.W. Martin, M. Kraft, A big data framework to validate thermodynamic data for chemical species, *Combust. Flame*. 176 (2017) 584–591. doi:10.1016/j.combustflame.2016.11.006.

Annexes

Annexe 1 : Analyse RMN ^1H de l'undecenitrile

Les analyses RMN ^1H ont été réalisées par Lucas Le Goanvic et Jean-François Carpentier (partenaire 2 - Equipe OMC). La Figure représente le spectre RMN ^1H de l'undecenitrile de départ qui est composé d'environ 94% d'undecenitrile terminal (10-undecenitrile) et de 7% d'undecenitrile interne (majoritairement le 9-undecenitrile). L'undecenitrile terminal est indentifiable par ses pics caractéristiques à 5.68 ppm et 5.89 ppm. L'undecenitrile interne a des pics à 5.40 ppm et 5.20 ppm.

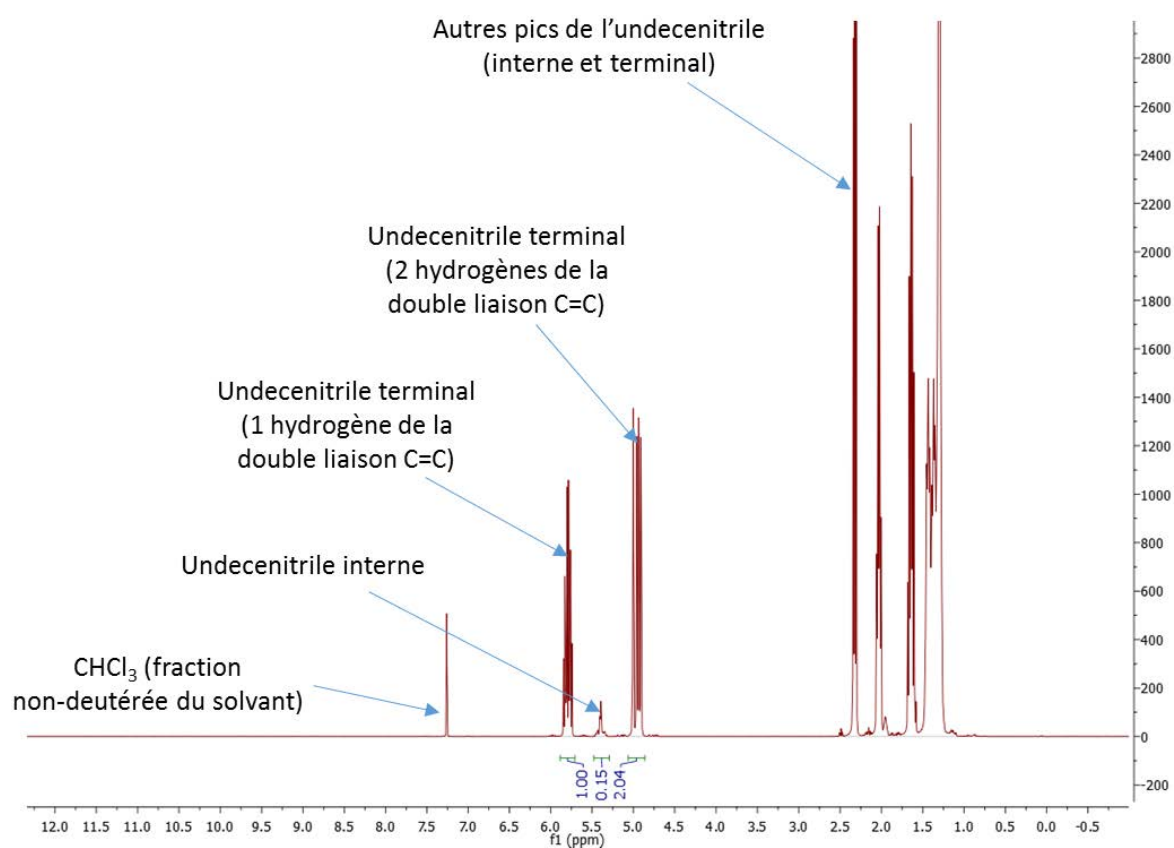


Figure A1-1 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 23°C) de l'undecenitrile utilisé comme substrat de la réaction d'hydroformylation

1) La réaction de métathèse et les applications de l'OSN pour le recyclage des catalyseurs de cette réaction

La métathèse des oléfines est une réaction de formation de liaison carbone-carbone obtenue par réarrangement intra ou inter-moléculaire, pendant laquelle plusieurs intermédiaires peuvent parfois être formés. Les réactions de métathèse des oléfines ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de la découverte de catalyseurs efficaces, capables de réaliser différents types de métathèses des oléfines. Certains de ces catalyseurs sont commerciaux et ce type de réaction est maintenant très largement répandu dans le monde de la chimie organique, des polymères et des matériaux. L'attribution du prix Nobel de chimie en 2005 conjointement à Yves Chauvin, Robert H. Grubbs et Richard R. Schrock pour leurs importantes contributions au développement de cette réaction en démontre l'intérêt majeur.

Métathèse veut dire échange. Cette réaction consiste donc à échanger les deux doubles liaisons C=C d'une oléfine pour donner deux nouvelles oléfines (**Figure A2-1**). Parmi les différents types de métathèse, la métathèse par fermeture de cycle (RCM pour ring closing metathesis) consiste à échanger deux doubles liaisons C=C d'une même molécule pour la rendre cyclique.

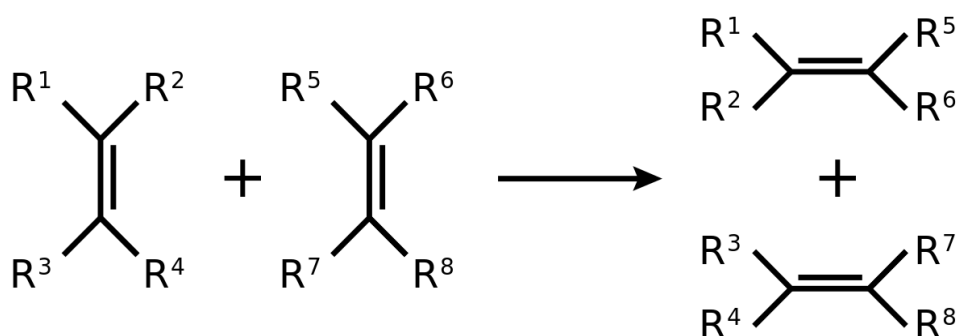


Figure A2-1 : Réaction de métathèse des oléfines

En 1971, Chauvin et al. [1] ont publié leur proposition de mécanisme qui fait intervenir une entité métal-carbène (2) (**Figure A2-2**). La coordination de l'oléfine (1) sur une entité est suivie de la formation d'un intermédiaire métallocyclobutane (3) par cycloaddition [2+2] de l'oléfine. Après départ d'une molécule d'éthylène (4), la coordination de la deuxième double liaison du second substrat (6) sur le complexe métal-carbène (5) permet d'obtenir un nouvel intermédiaire métallocyclobutane (7). La dernière étape de la réaction est la libération du produit de la réaction (8) avec régénération de l'entité métal-alkylidène (2).

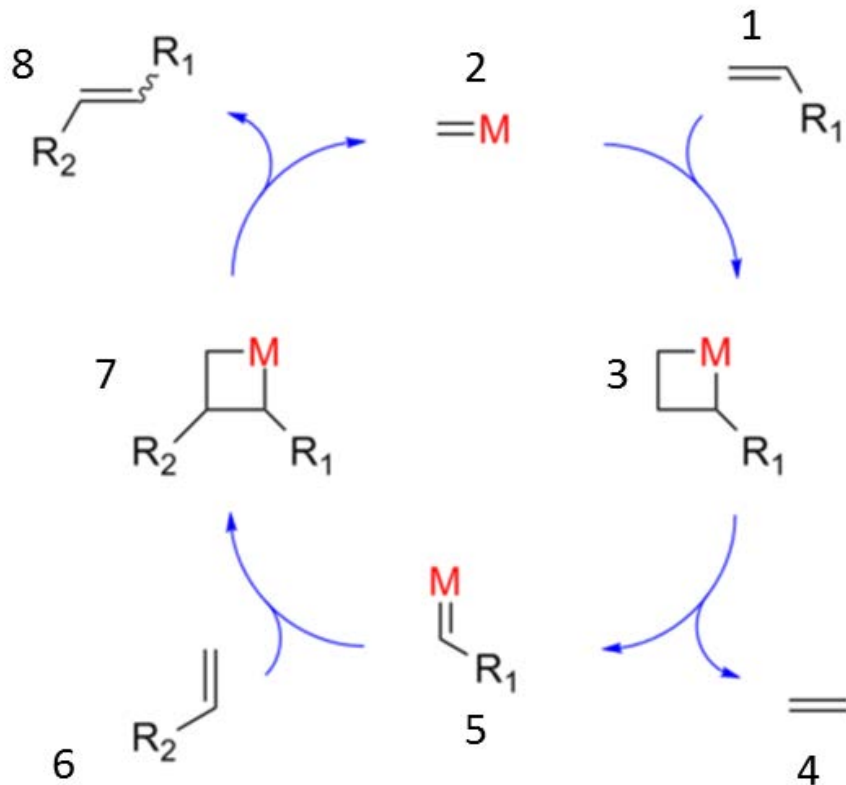


Figure A2-2 : Mécanisme réactionnel de la métathèse

Si l'on se place sous l'angle du catalyseur organométallique, Hoveyda a proposé un mécanisme connu sous le nom de « boomerang ». La Figure A2-3 montre la structure d'un catalyseur classiquement utilisé, le catalyseur de Grubbs-Hoveyda II.



Figure A2-3 : Structure du pré-catalyseur de Grubbs-Hoveyda II

Selon Hoveyda, le complexe organométallique en relarguant le ligand isopropoxystyrène permet d'obtenir l'espèce active catalytique qui transformera le substrat pour donner le produit désiré. A la fin de la réaction, le ligand isopropoxystyrène relargué se coordine de nouveau à

l'espèce catalytique active pour redonner la forme initiale du pré-catalyseur, une étape connue sous le nom d'effet boomerang (**Figure A2-4**) [2].

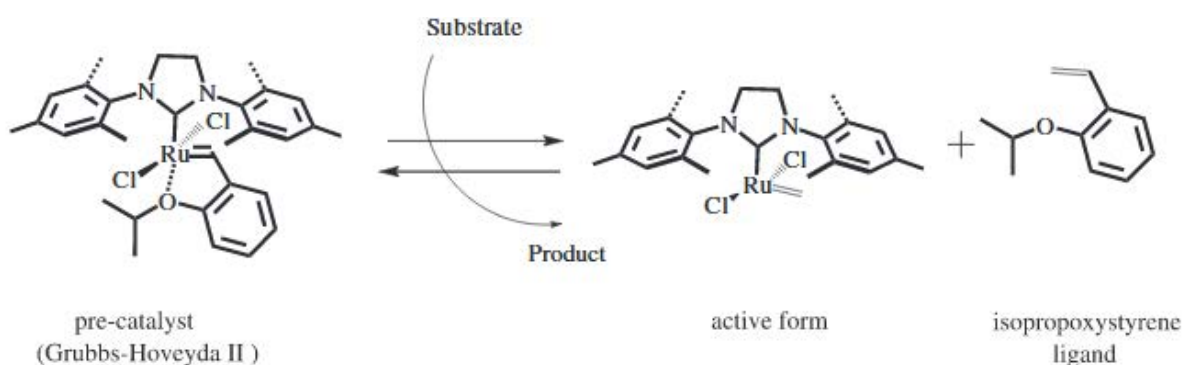


Figure A2-4 : Mécanisme de métathèse en accord avec l'effet boomerang

Vorfalt et al. [3] ont montré en 2010 l'absence de cet effet boomerang : l'étape de retour du ligand isopropoxystyrène n'existe pas. Ils se sont basés sur des analyses de spectroscopie UV-visible, de fluorescence et de RMN du ^{19}F . C'est pour cela qu'il est important de différencier le pré-catalyseur qui est considéré comme un réservoir de l'espèce catalytique, et l'espèce catalytique réellement active qui a perdu son ligand isopropoxystyrène.

La plupart des applications industrielles de la métathèse des oléfines proviennent de la chimie lourde (pétrochimie) avec l'utilisation de catalyseur hétérogène [4].

Le procédé SHOP (Shell Higher Olefins Process) développé aux cours des années 70 consiste en la transformation sélective de l'éthylène en α -oléfines à l'aide d'un complexe phosphinoénolate du nickel II (90-100 °C et 100-110 bar). Dans ce procédé, où le 1,4-butanediol est utilisé comme solvant, la métathèse a été utilisée dans une étape clé visant à la transformation des fractions légères ($< C_6$) et lourdes ($> C_{18}$) obtenues dans la première étape. Le procédé Philips trioléfines consiste à obtenir le but-2-ène et l'éthylène par métathèse du propène en utilisant un catalyseur à base de molybdène.

Un des rares exemples d'application industrielle utilisant un catalyseur homogène, est celui de la société américaine Materai qui développe la synthèse d'intermédiaires pharmaceutiques et de phéromones comme l'acétate de 5-décényle en utilisant le pré-catalyseur Grubbs II [5].

En nanofiltration organique, d'une manière générale, de très bonnes rétentions (supérieures à 98%) du catalyseur ont été obtenues [6-9]. Dans plusieurs études concernant le couplage réaction-séparation, une baisse de la conversion apparaît après un ou deux cycles réaction + séparation. Cette baisse de la conversion est due à la désactivation du catalyseur qui en présence du substrat libère un ligand. Le retour du ligand ne se fait pas lorsque la réaction est terminée (pas d'effet boomerang) d'où une diminution de la quantité de catalyseur utilisable pour les réactions suivantes et une baisse de la conversion.

2) La réaction de métathèse pour la synthèse de la Yuzu lactone

La réaction de métathèse a été étudiée pour comparer la stratégie d'intégration de l'OSN dans un procédé de chimie fine avec celle proposée pour l'hydroformylation du 10-undecenitrile. Cette réaction avait déjà été étudiée par le même consortium dans un projets ANR précédent (ANR NanoRemCat2) mais avec un autre substrat [7-8,10-11].

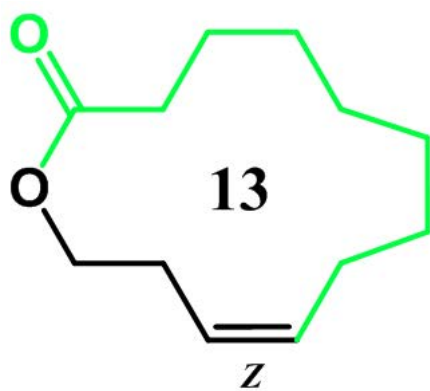
Le cas d'étude proposé ici consiste à réaliser la métathèse par fermeture de cycle dans le toluène pour produire de la Yuzu lactone, une molécule utilisée pour donner de la saveur ou un parfum [12,13]. L'objectif est d'obtenir l'isomère Z de la molécule.

Comme le substrat pour la synthèse de la Yuzu lactone est très onéreux (synthétisé à partir de l'acide 9-undecenoïque : 486 € pour 100 g), un autre substrat facilement synthétisable et à faible coût a d'abord été étudié pour optimiser la réaction ainsi que les conditions opératoires pour la filtration (synthétisé à partir de l'acide 10-undecenoïque : 27 € pour 100 g). Ce substrat modèle a un carbone en plus que celui pour la Yuzu lactone (macrocycle à 14 atomes contre 13 atomes) (Figure A2-5).

Pour faire la réaction, un catalyseur homogène soluble doit être utilisé (Figure A2-6). Deux pré-catalyseurs ont été testés dans cette étude par Frédéric Hild puis Rim Makhoul (post-docs) sous la direction du Dr Cédric Fischmeister (partenaire 2 du projet MemChem) : un catalyseur Z-sélectif et le catalyseur de Grubbs-Hoveyda II couramment utilisé pour la métathèse.

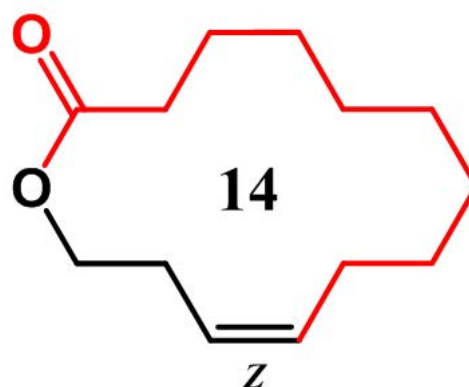
La réaction se fait à 60°C, sous vide et pendant 24 h. Plusieurs constats sur les performances de réaction vont influencer sur la stratégie d'étude de la séparation :

- Le pré-catalyseur Z-sélectif ne permet pas de convertir le substrat en produit avec le toluène comme solvant (0% de conversion). Dans la littérature, ce catalyseur a été étudié pour des réactions dans le 1,2-dichloroéthane dans lequel il a présenté un très bon rendement et une très bonne sélectivité en isomère Z (85%) [14].
- L'étude s'est donc focalisée sur le pré-catalyseur Grubbs-Hoveyda II qui donne entre 70% et 80% de conversion mais avec seulement 8% d'isomère Z ce qui ne remplit pas les objectifs en termes de performances de réaction pour l'instant.
- Comme la réaction n'est pas totale, il faudra aussi s'intéresser à la séparation produit-substrat.
- Le catalyseur Grubbs-Hoveyda II est désactivé à environ 85% après la réaction (estimé par UV), il est donc nécessaire de prendre en compte le catalyseur actif restant ainsi que le catalyseur désactivé.



Yuzu lactone

(a)



Macrocycle modèle

(b)

Figure A2-5 : a) Structure de la Yuzu lactone (macrocycle à 13 atomes) - b) Structure du macrocycle modèle (macrocycle à 14 atomes)

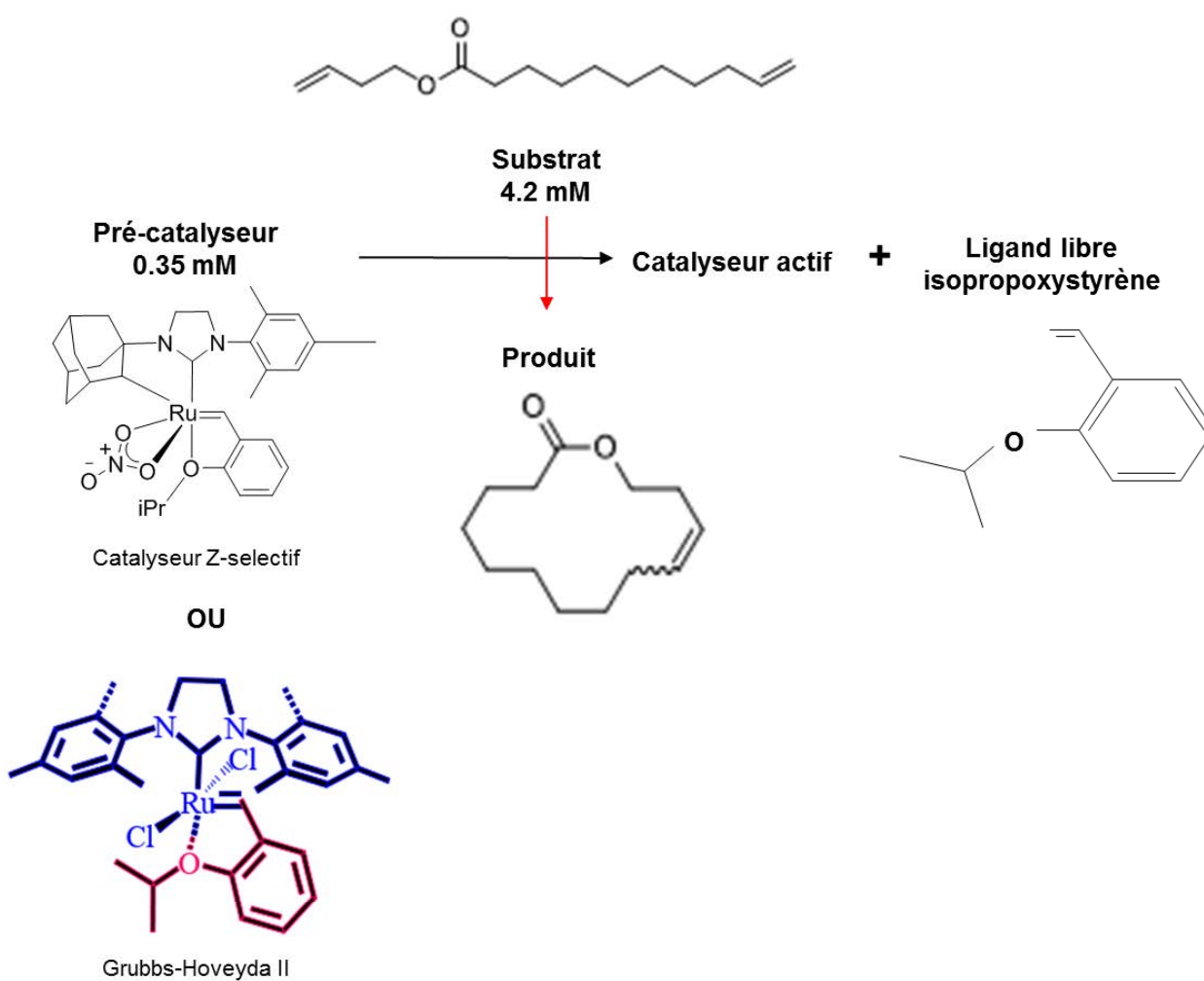


Figure A2-6 : Réaction de métathèse par fermeture de cycle

Une description des solutés utilisés pour l'étude de la recyclabilité des catalyseurs utilisés pour la synthèse de la Yuzu lactone est donnée **Tableau A2-1**. Les produits / réactifs ont été analysés par GC (**Tableau A2-2**) et les catalyseurs par UV (**Tableau A2-3**).

Tableau A2-1 : Solutés utilisés pour l'étude du procédé de métathèse

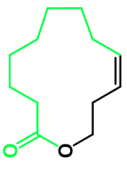

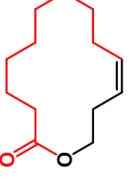

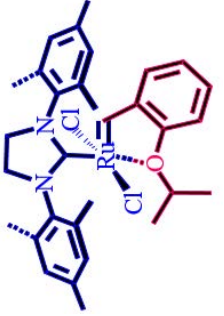
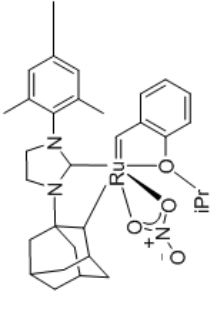
Nom du soluté	Autre appellation utilisée	Formule chimique semi-développée	Fabricant / provenance	Pureté	MW (g.mol ⁻¹)
Yuzu lactone	Macrocycle à 13 atomes		Réaction de métathèse du partenaire 2	Dépend de la réaction	196
But-3-en-1-yl dec-9-enoate	Substrat Yuzu		Synthétisé par partenaire 2	Dépend de la réaction	224
Macrocycle modèle	Macrocycle à 14 atomes		Réaction de métathèse du partenaire 2	Dépend de la réaction	210
But-3-en-1-yl undec-10-enoate	Substrat macrocycle modèle		Synthétisé par partenaire 2	Dépend de la réaction	238
Pré-catalyseur de Grubbs-Hoveyda II	-		Sigma-Aldrich	97%	627
Pré-catalyseur Z-sélectif	-		Synthétisé par partenaire 2	Dépend de la synthèse	619

Tableau A2-2 : Programmation de la méthode d'analyse pour chaque soluté de la réaction de métathèse du Yuzu lactone ou du macrocyle modèle

Soluté	Durée de l'analyse (min)	Température injecteur (°C)	Température colonne (°C)	Température détecteur (°C)	Temps de rétention (min)
Macrocyle modèle	40	300	100°C pendant 5 min puis augmentation jusqu'à 250°C à 15°C/min pendant 20 min	320	11.8
Substrat macrocyle modèle					12.0
Yuzu lactone					10.8
Substrat Yuzu					11.1

Tableau A2-3: Détails des analyses UV des différents catalyseurs

Soluté	Longueur d'onde de mesure (nm)	Ligne de base (nm)
Grubbs-Hoveyda II	377	600-700
Catalyseur Z-sélectif	344	600-700

3) Résultats de l'OSN sur un milieu de métathèse

3.1. OSN du milieu modèle

Dans le chapitre 3, il a été souligné que la membrane Sulzer PERVAP 4060 a le flux de perméat au toluène le plus élevé parmi toutes les membranes testées dans cette thèse. Cette membrane a donc été utilisée pour l'étude sur la métathèse même si d'autres résultats prometteurs sur la rétention du catalyseur Grubbs-Hoveyda II ou de dérivés avaient déjà été obtenus avec la membrane Starmem 122 [7-8].

Il n'y a pas de réduction du flux de perméat lors de filtration du mélange réactionnel final par rapport au flux au toluène quelles que soient la pression et le système catalytique utilisé. Cela est dû aux faibles concentrations du milieu réactionnel (4.2 mM en substrat et 0.35 mM en pré-catalyseur).

3.1.1. OSN sur un milieu avec le pré-catalyseur Grubbs-Hoveyda II

Avec la membrane Sulzer PERVAP 4060, les rétentions du catalyseur Grubbs-Hoveyda II (pré-catalyseur et espèce catalytique désactivée) sont comprises entre 86% et 99% selon la pression transmembranaire (**Figure A2-7**). Le catalyseur désactivé est moins retenu que le pré-catalyseur (résultat déjà montré par [8]). La rétention du pré-catalyseur varie entre 97% (PTM=10 bar) et 99% (PTM=40 bar) ce qui est compétitif avec les données de la littérature [6-11].

Le produit de la réaction et le substrat sont beaucoup moins retenus que le catalyseur sous ses différentes formes (47 points de différence au minimum entre la rétention du catalyseur désactivé et celle du produit). Par contre ces 2 solutés ont des rétentions proches, il ne sera donc pas possible de les séparer totalement avec cette membrane. Un enrichissement du produit sera néanmoins possible par OSN.

Tout comme dans le cas de la réaction d'hydroformylation, le meilleur compromis rétention catalyseur – transmission produit est à 10 bar. C'est donc à cette pression qu'il se fera les expériences avec le vrai milieu réactionnel de la Yuzu lactone

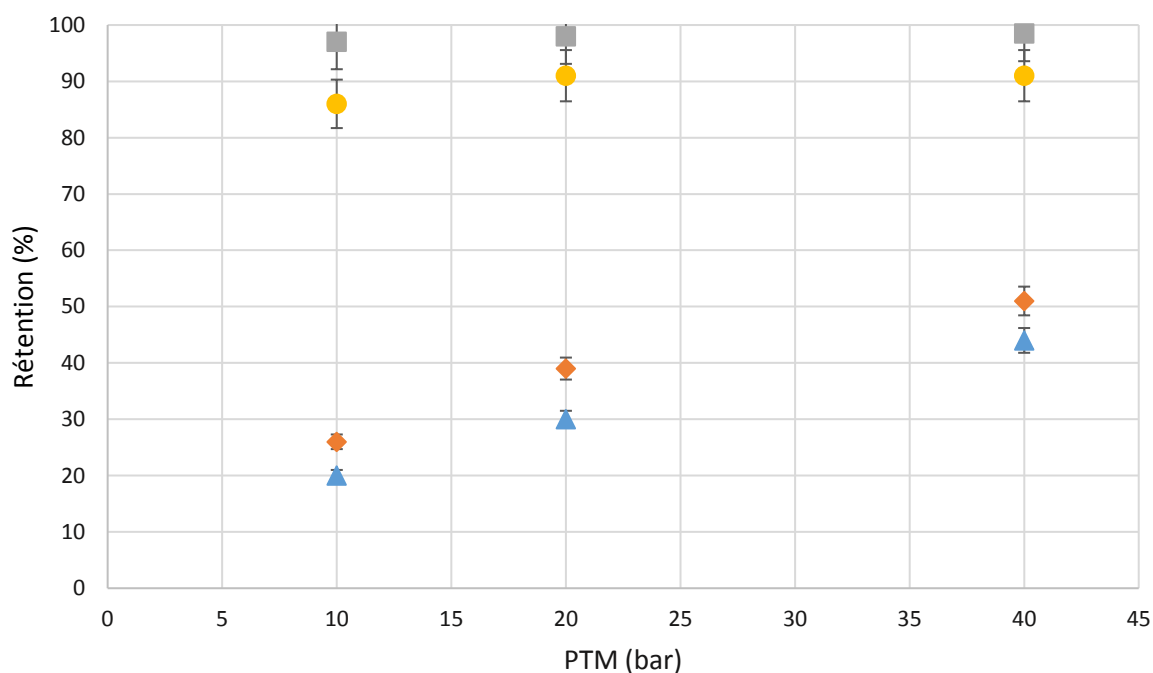


Figure A2-7 : Rétention des différents solutés du milieu de métathèse du macrocyle modèle avec le pré-catalyseur Grubbs-Hoveyda II – ■ : pré-catalyseur ; ● : catalyseur désactivé ; ◆ : substrat ; ▲ : macrocyle modèle (produit)

3.1.2. OSN sur un milieu avec le pré-catalyseur Z-sélectif

Comme expliqué en introduction de cette partie, le pré-catalyseur Z-sélectif ne convertit pas le substrat lorsque la réaction se fait dans le toluène. Des expériences de nanofiltration ont néanmoins été réalisées avec ce pré-catalyseur sur un milieu post-réactionnel avec 0% de conversion (**Figure A2-8**).

Les rétentions du substrat sont concordantes avec celles obtenues avec l'autre système catalytique ce qui tend à montrer que la présence du catalyseur n'influe pas sur la rétention des autres solutés.

Par ailleurs, le pré-catalyseur Z-sélectif et son espèce désactivée ont des rétentions respectivement supérieures à 95% et 84% (rétentions concordantes avec l'autre pré-catalyseur

de masse molaire proche) ce qui illustre que pour d'autres applications de ce catalyseur dans le toluène, sa récupération par OSN est possible.

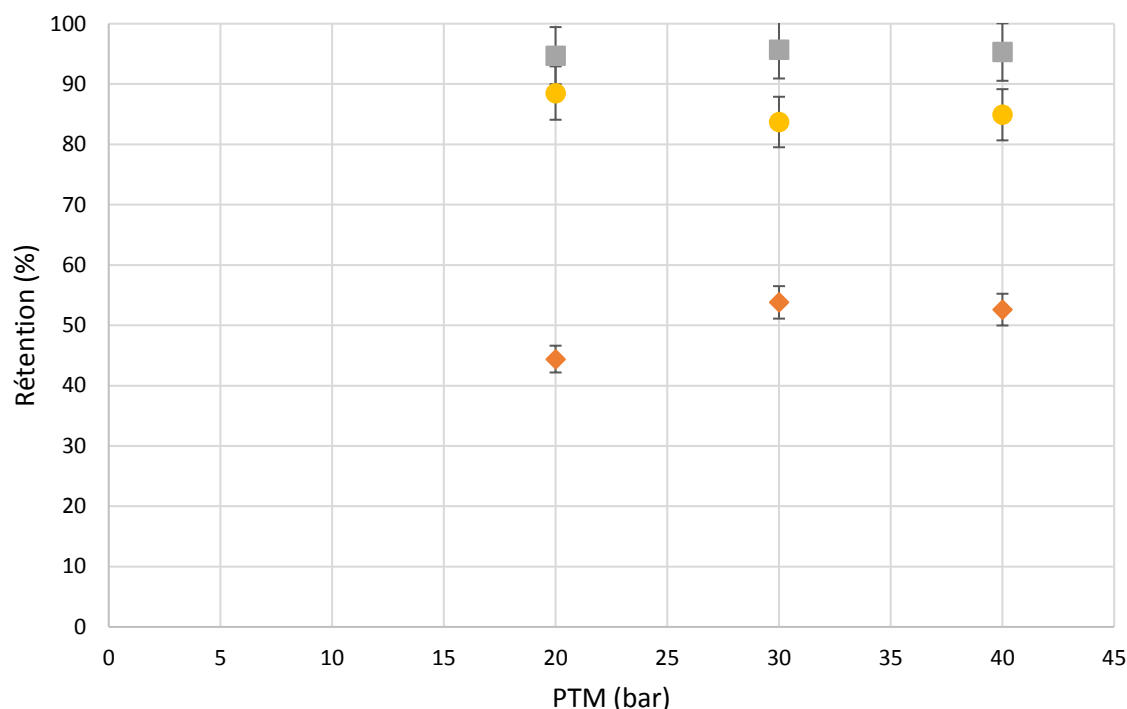


Figure A2-8 : Rétention des différents solutés du milieu de métathèse du macrocycle modèle avec le pré-catalyseur Z-sélectif – ■ : pré-catalyseur ; ● : catalyseur désactivé ; ◆ : substrat

3.2. OSN du milieu réel

Avec le milieu réel (synthèse avec le pré-catalyseur Grubbs-Hoveyda II), la réaction est moins efficace (71% de conversion contre 81% auparavant) et le catalyseur est autant désactivé (environ 85% de désactivation). Les filtrations avec le milieu réel ont été réalisées à PTM=10 bar car c'est à cette pression que le compromis transmission du produit – rétention du catalyseur est le plus favorable (identifié avec le milieu réactionnel modèle).

Le flux est le même avec le milieu réel qu'avec le milieu modèle et il est donc concordant avec le flux du toluène pur.

La rétention du pré-catalyseur est concordante avec les deux milieux à 97% (**Figure A2-9**). Le milieu réactionnel (Yuzu ou macrocycle modèle) n'a pas d'influence sur le comportement du pré-catalyseur dans ces conditions.

La rétention du substrat est aussi concordante avec les deux milieux réactionnels.

La rétention du macrocycle à 13 atomes (Yuzu lactone) est plus faible que le macrocycle à 14 atomes (produit modèle) (15% contre 20%). C'est un résultat positif puisque le modèle sur-estime la rétention du produit réel à extraire.

Tous ces résultats suggèrent que dans ce cas, l'étude du milieu modèle permet de bien décrire le comportement en nanofiltration organique du milieu réel.

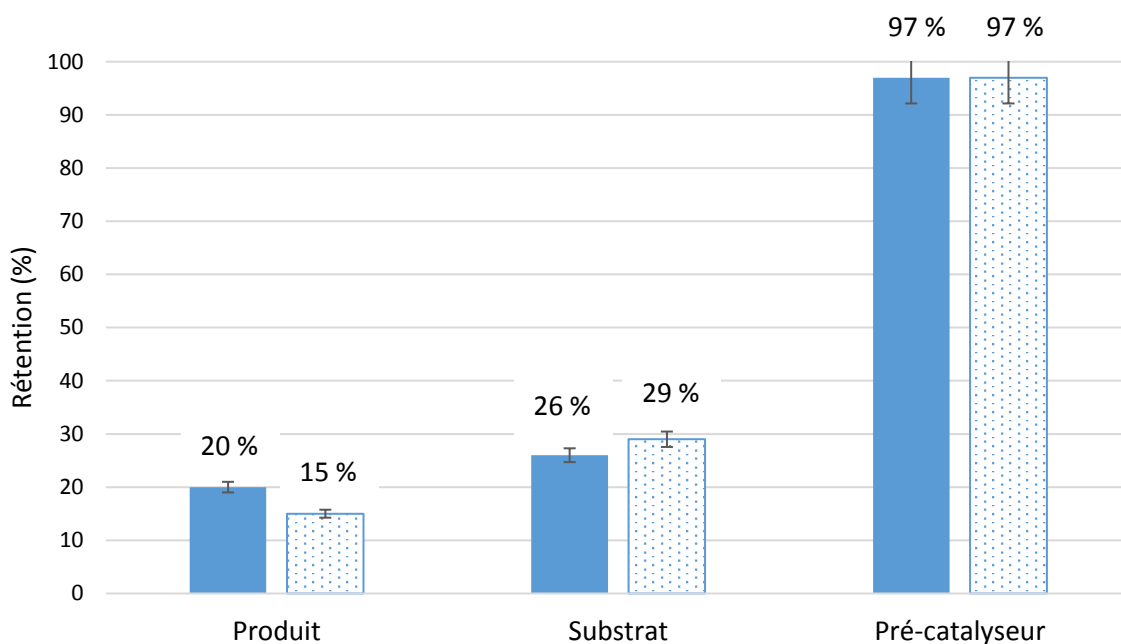


Figure A2-9 : Comparaison des rétentions à PTM=10 bar entre le macrocycle à 14 atomes (colonnes pleines) et la Yuzu lactone (colonnes avec des points)

Des analyses ICP ont enfin été réalisées afin de déterminer la quantité de ruthénium dans le perméat final.

A PTM=10 bar avec le milieu réactionnel modèle (macrocycle modèle), il reste 130 ppm de ruthénium dans la solution récupérée dans le perméat (après évaporation du toluène) après filtration à FRV=3.7. Cela n'est pas suffisant pour respecter les contraintes des produits cosmétiques et pharmaceutiques (< 5 à 10 ppm selon les sources [7,15]) mais les performances de séparation sont néanmoins très prometteuses car 99.66% du ruthénium a été retenu dans le rétentat (il y a 38 500 ppm de Ru dans le milieu réactionnel final si la réaction est totale et environ 36 000 ppm si la réaction atteint seulement 80% de conversion). Dans ces conditions (FRV=3.7, rétention du produit de 20%), 65% du produit synthétisé est extrait dans le perméat et il serait possible d'en extraire plus (augmenter le FRV, diafiltration, cascades de membranes) mais dans le même temps la perte en Ru serait plus élevée.

A PTM=20 bar avec le milieu réactionnel modèle (macrocycle modèle), la teneur en ruthénium baisse à 102 ppm dans le perméat (après évaporation du toluène) après filtration à FRV=3.7 aussi, ce qui confirme que la rétention du catalyseur augmente avec la pression transmembranaire. Cet abattement en ruthénium n'est toujours pas suffisant pour respecter les contraintes en termes de qualité des produits cosmétiques.

3.3. Comparaison avec d'autres procédés de purification

Le **Tableau A2-4** compare les performances obtenues en OSN avec certains autres procédés conventionnels de purification. Les procédés de purification présentés dans ce tableau ne sont pas exhaustifs puisque d'autres méthodes ont aussi été testées dans la littérature comme des extractions avec du CO₂ supercritique ou des séparations par chromatographie [15,16].

La nanofiltration organique réalisée dans cette étude ne permet pas d'obtenir des quantités en Ru aussi faibles qu'avec les autres méthodes mais cela est dû au fait que le système étudié a une charge élevée en Ru (8% de catalyseur soit 38 500 ppm dans la solution de départ à filtrer). Cependant, l'OSN permet d'avoir des niveaux d'abattement équivalents voir supérieurs aux autres méthodes de purification. De plus, les autres procédés présentent certains inconvénients par rapport à l'OSN :

- Un ajout de produits chimiques est nécessaire pour les procédés d'extraction ou de lavage et ils sont parfois toxiques ($\text{Pb}(\text{OAc})_4$, DMSO)
- Les procédés avec immobilisation du catalyseur nécessitent plus d'étapes de synthèse et ils entraînent parfois une baisse de l'activité du catalyseur

Tableau A2-4 : Comparaison des performances de purification de l'OSN avec d'autres procédés conventionnels

Référence	Méthode de purification	Catalyseur	Quantité Ru en fin de réaction	Quantité Ru après purification	Abattement en Ru
Cette étude	OSN à PTM=10 bar	Grubbs-Hoveyda II	38 500 ppm (si réaction totale)	130 ppm	99.66 %
Cette étude	OSN à PTM=20 bar	Grubbs-Hoveyda II	38 500 ppm (si réaction totale)	102 ppm	99.74 %
Hong et al. [17]	Extraction aqueuse (5 lavages avec H_2O) couplée avec traitement au charbon actif	poly-(ethylene glycol) (PEG) supported N-heterocyclic carbene-based ruthenium complex	4 400 ppm	< 0.04 ppm	> 99.9 %
Knight et al. [18]	Oxydation et lavage avec solution aqueuse contenant 15% de peroxyde d'hydrogène	Grubbs Mark 2	410 ppm	2 ppm	99.5 %
Paquette et al. [19]	Oxydation avec $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ puis filtration sur gel de silice	Catalyseur de Grubbs	16.9 $\mu\text{g. mg produit}^{-1}$ = 16.9 ppm	0.3 $\mu\text{g. mg produit}^{-1}$ = 0.3 ppm	98.2 %
Yang et al. [20]	Immobilisation du catalyseur homogène	Catalyseur de type Grubbs-Hoveyda immobilisé	10 000 ppm	0.14 ppm	> 99.9 %
Cho et al. [21]	Adsorption sur charbon actif	Catalyseur de Grubbs	71.58 $\mu\text{g. 5 mg produit}^{-1}$ = 14.32 ppm	0.36 $\mu\text{g. 5 mg produit}^{-1}$ = 0.07 ppm	99.5 %

Références de l'annexe 2

- [1] J. L. Herisson, Y. Chauvin, Transformation catalysis of olefins by tungsten complexes. 2. Telomerization of cyclic olefins in presence of acyclic olefins. *Makromolekulare Chemie*, 141(FEB 9), 161 (1971)
- [2] J.S. Kingsbury, J.P.A. Harrity, P.J. Bonitatebus, A.H. Hoveyda, A Recyclable Ru-Based Metathesis Catalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 791–799. doi:10.1021/ja983222u.
- [3] T. Vorfalt, K.J. Wannowius, V. Thiel, H. Plenio, How Important Is the Release–Return Mechanism in Olefin Metathesis?, *Chemistry - A European Journal* 16 (2010) 12312–12315
- [4] J.C. Mol, Industrial applications of olefin metathesis, *J. Mol. Catal. Chem.* 213 (2004) 39–45. doi:10.1016/j.molcata.2003.10.049.
- [5] R.L. Pederson, I.M. Fellows, T.A. Ung, H. Ishihara, S.P. Hajela, Applications of Olefin Cross Metathesis to Commercial Products, *Adv. Synth. Catal.* 344 (2002) 728–735. doi:10.1002/1615-4169(200208)344:6/7<728::AID-ADSC728>3.0.CO;2-4.
- [6] W.L. Peddie, J.N. van Rensburg, H.C.M. Vosloo, P. van der Gryp, Technological evaluation of organic solvent nanofiltration for the recovery of homogeneous hydroformylation catalysts, *Chem. Eng. Res. Des.* 121 (2017) 219–232. doi:10.1016/j.cherd.2017.03.015.
- [7] G. Nasser, T. Renouard, S. Shahane, M. Camus, C. Fischmeister, M. Rabiller-Baudry, Interest and Limitations of a Nanofiltration Membrane Reactor in a Model Ring Closing Olefin Metathesis Reaction Performed in Toluene, *Procedia Eng.* 44 (2012) 304–306. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.396.
- [8] M. Rabiller-Baudry, G. Nasser, T. Renouard, D. Delaunay, M. Camus, Comparison of two nanofiltration membrane reactors for a model reaction of olefin metathesis achieved in toluene, *Sep. Purif. Technol.* 116 (2013) 46–60. doi:10.1016/j.seppur.2013.04.052.
- [9] E.J. O’Neal, K.F. Jensen, Continuous Nanofiltration and Recycle of a Metathesis Catalyst in a Microflow System, *ChemCatChem.* 6 (2014) 3004–3011. doi:10.1002/cctc.201402368.
- [10] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, *ChemSusChem.* 1 (2008) 927–933. doi:10.1002/cssc.200800152.
- [11] A. Keraani, M. Rabiller-Baudry, C. Fischmeister, C. Bruneau, Immobilisation of an ionically tagged Hoveyda catalyst on a supported ionic liquid membrane: An innovative approach for metathesis reactions in a catalytic membrane reactor, *Catal. Today.* 156 (2010) 268–275. doi:10.1016/j.cattod.2010.04.024.
- [12] L. Rodefeld, W. Tochtermann, A new approach to (9Z)-dodec-9-en-12-olide (Yuzu lactone) via phase transfer catalysis cyclization, *Tetrahedron.* 54 (1998) 5893–5898. doi:10.1016/S0040-4020(98)00268-3.

- [13] K. Tomiyama, H. Aoki, T. Oikawa, K. Sakurai, Y. Kasahara, Y. Kawakami, Characteristic volatile components of Japanese sour citrus fruits: Yuzu, Sudachi and Kabosu, *Flavour Fragr. J.* 27 (2012) 341–355. doi:10.1002/ffj.3104.
- [14] V.M. Marx, M.B. Herbert, B.K. Keitz, R.H. Grubbs, Stereoselective Access to Z and E Macrocycles by Ruthenium-Catalyzed Z-Selective Ring-Closing Metathesis and Ethenolysis, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 94–97. doi:10.1021/ja311241q.
- [15] G.C. Vougioukalakis, Removing Ruthenium Residues from Olefin Metathesis Reaction Products, *Chem. – Eur. J.* 18 (2012) 8868–8880. doi:10.1002/chem.201200600.
- [16] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S.P. Nolan, Sustainable Concepts in Olefin Metathesis - *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 6786–6801 <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200605099/full> .
- [17] S.H. Hong, R.H. Grubbs, Efficient Removal of Ruthenium Byproducts from Olefin Metathesis Products by Simple Aqueous Extraction, *Org. Lett.* 9 (2007) 1955–1957. doi:10.1021/ol070512j.
- [18] D.W. Knight, I.R. Morgan, A.J. Proctor, A simple oxidative procedure for the removal of ruthenium residues from metathesis reaction products, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 638–640. doi:10.1016/j.tetlet.2009.11.092.
- [19] L.A. Paquette, J.D. Schloss, I. Efremov, F. Fabris, F. Gallou, J. Méndez-Andino, J. Yang, A Convenient Method for Removing All Highly-Colored Byproducts Generated during Olefin Metathesis Reactions, *Org. Lett.* 2 (2000) 1259–1261. doi:10.1021/ol000036w.
- [20] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M.R. Buchmeiser, Novel Metathesis Catalysts Based on Ruthenium 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-2-ylidenes: Synthesis, Structure, Immobilization, and Catalytic Activity, *Chem. – Eur. J.* 10 (2004) 5761–5770. doi:10.1002/chem.200400278.
- [21] J.H. Cho, B.M. Kim, An Efficient Method for Removal of Ruthenium Byproducts from Olefin Metathesis Reactions, *Org. Lett.* 5 (2003) 531–533. doi:10.1021/ol027423l.

1) Membranes commerciales modifiées

Dans le cadre du projet ANR MemChem, les partenaires 3 et 4 à Nancy (LRGP et IJL) ont modifié des membranes commerciales Sulzer PERVAP 4060 (membrane commerciale la plus performante pour la séparation des constituants du milieu final de la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile – chapitre 3) avec des traitements de surface par plasma pour rajouter des couches de polyélectrolytes [1]. Le principe est d'activer la surface de la membrane avec un traitement plasma (ce traitement permet d'ioniser la surface de la membrane) puis de greffer sur la surface activée des couches de polyélectrolytes en alternant une couche chargée positivement et une couche chargée négativement (**Figure A3-1**). L'ajout de 10 couches de polyélectrolytes représente une épaisseur de 50 à 200 μm .

Ces membranes modifiées ont été testées à Rennes pour comparer leurs performances avec celles de la membrane commerciale. La liste des membranes modifiées est donnée **Tableau A3-1**. Les formules des différents polyélectrolytes sont données **Figure A3-2**.

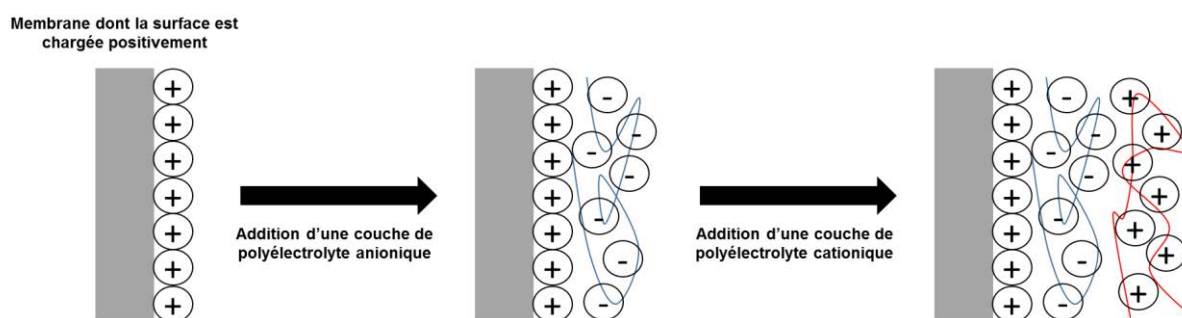


Figure A3-1 : Principe de la modification de surface des membranes

Tableau A3-1: Référence des membranes Sulzer PERVAP 4060 modifiées par 10 couches de polyélectrolytes

Référence membrane	Polyélectrolytes
Modifiée #1	PDDA / PSS sans sel
Modifiée #2	PDDA / PSS sans sel
Modifiée #3	PDDA / PSS avec du sel NaCl (0.5 M)
Modifiée #4	PDDA / PSS avec du sel NaCl (0.5 M)
Modifiée #5	PDDA / PAA
Modifiée #6	PAH / PSS

PDDA: poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)

PSS: poly(styrene sulfonate)

PAH: poly(allylamine hydrochloride)

PAA: poly(acrylic acid)

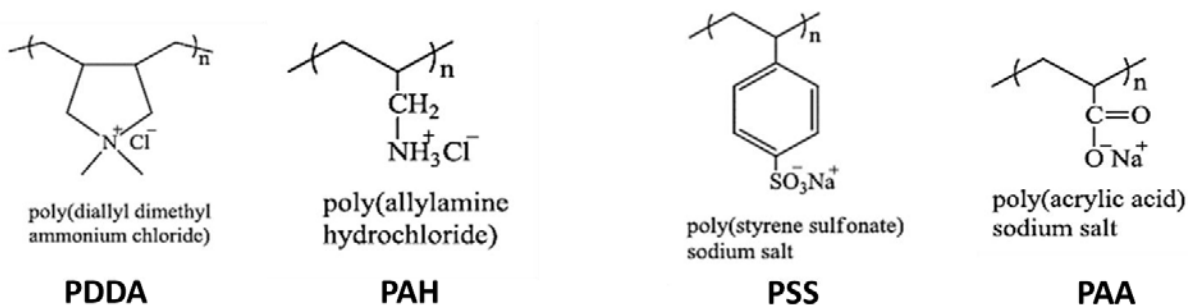


Figure A3-2: Polyélectrolytes utilisés pour la modification des membranes Sulzer PERVAP 4060

2) OSN avec les membranes Sulzer PERVAP 4060 modifiées

Les objectifs de ces modifications pour améliorer les performances du procédé sont : (i) d'augmenter la sélectivité de la membrane ; (ii) d'augmenter le flux de perméat. D'un point de vue fondamental, les résultats obtenus avec les membranes modifiées pourraient servir à améliorer la compréhension des mécanismes de transfert en OSN.

2.1. Flux au toluène pur

Toutes les membranes modifiées ont des flux au toluène différents par rapport à la membrane commerciale (**Figure A3-3**) ce qui illustre bien que les modifications apportées ont eu un impact sur les performances de filtrations. Cependant cet impact est négatif ici puisque le flux est plus faible qu'avec la membrane commerciale (productivité du procédé plus faible). Toutes les membranes modifiées respectent la loi de Darcy entre 10 et 40 bar.

On constate que les membranes modifiées #1 et #2, qui ont subi les mêmes modifications, ont pourtant des flux différents. Ces différences de flux de perméat doivent être dues à l'hétérogénéité du matériau de départ qui a déjà été montrée dans la partie I-4 du chapitre 3 et dans l'étude bibliographique (**Tableau 1-1**).

Les membranes modifiées #1, #5 et #6 ont des flux de perméat concordants à PTM=10 bar (et quelle que soit la pression pour les membranes #5 et #6) bien qu'elles n'aient pas subi les mêmes modifications. Ces 3 membranes ont les flux les plus élevés après la membrane commerciale.

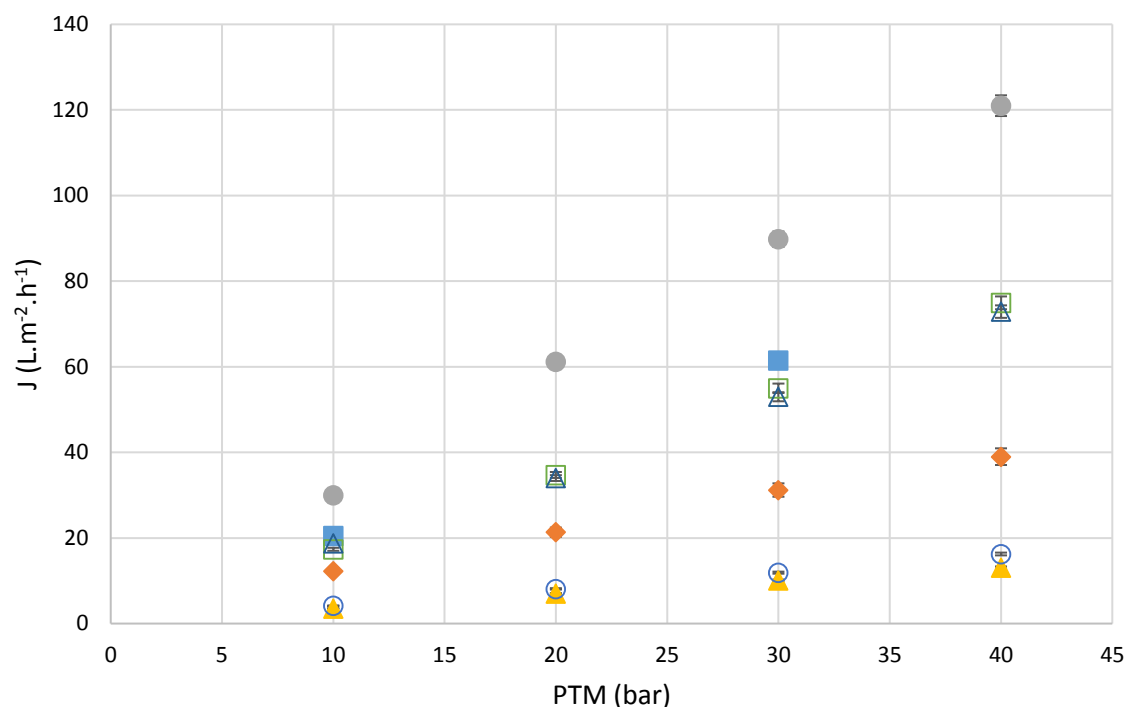


Figure A3-3 : Flux de perméat au toluène pur – ● : Sulzer PERVAP 4060 ; ■ : membrane modifiée #1 ; ◆ : membrane modifiée #2 ; ▲ : membrane modifiée #3 ; ○ : membrane modifiée #4 ; □ : membrane modifiée #5 ; △ : membrane modifiée #6

2.2. OSN mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM

Pendant les filtrations du mélange undecenitrile 1 M – biphephos 1 mM à FRV 2, le flux de perméat a diminué pour toutes les membranes par rapport au flux au toluène pur. La diminution de flux oscille entre 19% et 43%.

La membrane modifiée #3 a eu une soudaine augmentation de flux après 11 h de mise sous pression (flux 90% plus élevé que le flux initial au toluène). Cette augmentation pourrait s'expliquer par une désorption des couches de polyélectrolytes de la surface de la membrane. Après rinçage, toutes les membranes retrouvent leur flux initial au toluène, il n'y a donc pas un colmatage irréversible de la membrane.

La plupart des membranes modifiées donnent des rétentions du biphephos à 10 et 30 bar concordantes avec la membrane commerciale (**Tableau A3-2**).

De même pour l'undecenitrile, les rétentions avec les membranes modifiées sont en général proches de la rétention obtenue avec la membrane commerciale.

La membrane modifiée #1 présente une rétention de l'undecenitrile de 10 points plus faibles à PTM=10 bar que la membrane commerciale Sulzer PERVAP 4060.

La membrane modifiée #6 a une rétention 9 points plus élevée que la membrane commerciale à PTM=30 bar.

Ces résultats montrent que d'une manière générale à ce stade les modifications effectuées n'ont pas eu d'impact significatif sur les rétentions du mélange undecenitrile-biphephos.

Tableau A3-2 : Rétention de l'undecenitrile (1 M) et du biphephos (1 mM) en mélange à FRV=2 avec les différentes membranes modifiées et comparaison avec la membrane commerciale Sulzer PERVAP 4060

Membrane	PTM (bar)	Rétention undecenitrile (%)	Rétention biphephos (%)
Sulzer PERVAP 4060	10	15	88
	30	32	94
Membrane modifiée #1	10	5	83
	30	25	83
Membrane modifiée #2	10	12	83
	30	24	84
Membrane modifiée #3	10	16	86
	30	29	92
Membrane modifiée #4	10	12	78
	30	25	86
Membrane modifiée #5	10	15	88
	30	35	93
Membrane modifiée #6	10	17	91
	30	41	95

- [1] J. Bassil, H. Alem, G. Henrion, D. Roizard, Tailored adhesion behavior of polyelectrolyte thin films deposited on plasma-treated poly(dimethylsiloxane) for functionalized membranes, Appl. Surf. Sci. 369 (2016) 482–491. doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.146.

Annexe 4 : OSN avec différents systèmes catalytiques pour la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile

Le partenaire 2 (Equipe OMC – ISCR) du projet ANR MemChem a étudié plusieurs systèmes catalytiques pour optimiser les performances de la réaction. Il a rapidement été montré que l'utilisation d'un précurseur métallique au rhodium $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ est plus efficace qu'un précurseur métallique au ruthénium [1]. Pour le choix du ligand, le biphephos permet d'obtenir les meilleures performances de réaction. Des résultats prometteurs ont aussi été obtenus avec d'autres ligands, c'est pourquoi plusieurs d'entre eux ont été testés en nanofiltration pour que le choix du ligand soit fait en intégrant les performances de réaction et de séparation.

La **Figure A4-1** montre la formule chimique de plusieurs ligands qui ont été utilisés pour optimiser la réaction d'hydroformylation du 10-undecenitrile et la nanofiltration.

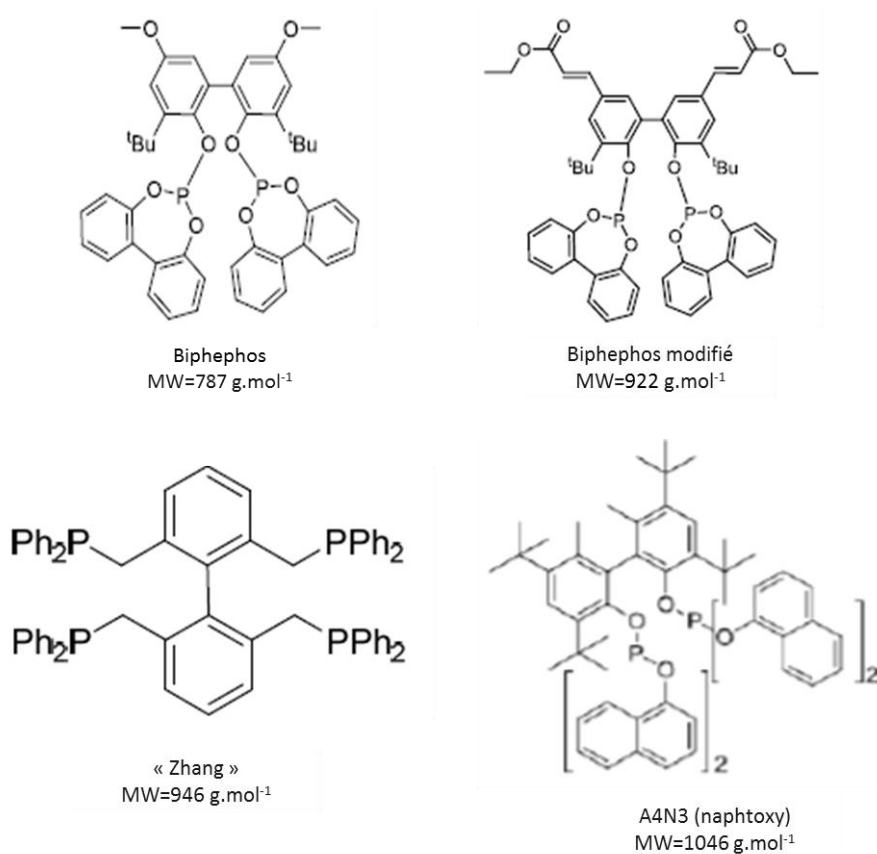


Figure A4-1 : Ligands pour l'hydroformylation utilisés pour la réaction et la nanofiltration organique

1) Performances des réactions

Les performances des différents systèmes catalytiques dans les conditions opératoires optimisées sont regroupées dans le **Tableau A4-1**. Toutes les réactions ont été réalisées dans

les conditions standards, c'est-à-dire en solution dans le toluène à une concentration initiale 1 M en substrat (environ 94% undecenitrile terminal), le précurseur métallique est Rh(acac)(CO)₂ avec un rapport substrat sur précurseur métallique de 20 000, le ligand est 20 fois en excès par rapport au précurseur métallique et la réaction est menée à 120°C et sous 20 bar de gaz de synthèse (CO:H₂ - 1:1).

Comme expliqué en introduction, le biphospho choisi comme ligand prioritaire pour l'étude en début de projet est le ligand le plus performant pour la réaction d'hydroformylation étudiée. En effet, le substrat de la réaction est presque totalement converti avec 68% d'aldéhyde formé (presque uniquement de l'aldéhyde linéaire) en seulement 1.5 h.

Avec le ligand A4N3, seulement 64% d'aldéhyde est formé avec le plus faible rapport linéaire sur branché parmi tous les ligands testés. En fin de réaction, il y a 32% d'undecenitrile interne. Le ligand « Zhang » permet d'obtenir la plus grande quantité d'aldéhyde (86%). Par conséquent, la quantité de sous-produits (undecenitrile interne et produit d'hydrogénation) est aussi la plus faible parmi les ligands testés. L'inconvénient de ce ligand est qu'il faut 18 h de réaction pour convertir 100% de substrat.

Enfin, le biphospho modifié permet d'obtenir 72% d'aldéhyde avec le meilleur rapport linéaire sur branché. D'une manière générale, les performances avec le biphospho modifié sont proches de celles obtenues avec le biphospho.

Tableau A4-1 : Performances des réactions dans les conditions opératoires optimisées avec les différents systèmes catalytiques [1]

Ligand	Biphospho	A4N3	« Zhang »	Biphospho modifié
Durée de la réaction (h)	1.5	3	18	4
Undecenitrile terminal fin réaction (%)	1	1	0	0
Undecenitrile interne fin réaction (%)	25	32	12	24
Aldéhyde fin réaction (%)	68	64	86	72
Rapport aldéhyde linéaire / aldéhyde branché	99.0/1.0	98.0/2.0	98.3/1.7	99.2/0.8
Produit hydrogéné fin réaction (%)	6	3	1	4
Conversion undecenitrile terminal (%)	99	99	100	100
Efficacité hydroformylation (%)	74	69	92	77

Solvant : toluène ; T=120°C ; P=20 bar en gaz de synthèse (CO/H₂ 1:1) ; 1 M en substrat ; ratio [Substrat]/[Ligand]=1 000 ; ratio [Substrat]/[Précurseur métallique]=20 000

2) Performances de filtration avec la membrane PERVAP 4060

2.1. Milieu de filtration

Les études de nanofiltration ont été réalisées sur des milieux post réactionnels avec la membrane Sulzer PERVAP 4060 #3.

Pour faire une expérience de nanofiltration avec le montage MET, il faut au minimum 90 mL de solution ce qui entraîne plusieurs difficultés en termes de réaction.

Les réactions sont en général effectuées avec des réacteurs d'un volume de 90 mL mais avec environ 15 mL de solution. Pour avoir des volumes suffisants de milieu post réactionnel, les réactions ont été réalisées soit dans un réacteur de 90 mL avec des volumes de solution de 80 mL ; soit dans un réacteur de 300 mL avec des volumes de solution entre 100 mL et 230 mL. Dans ces conditions, l'agitation du système est différente et le transfert gaz-liquide est moins efficace d'où une diminution des performances de réactions.

De plus, les ligands « Zhang » et biphephos modifiés ne sont pas des produits commerciaux et ils sont donc synthétisés par le partenaire 2. Ces synthèses sont longues et elles présentent plusieurs étapes dont les rendements sont parfois faibles [1]. Avec le ligand « Zhang », il a fallu 95 mg de ligand pour obtenir les 100 mL de milieu post réactionnel utilisé en nanofiltration organique. Avec le biphephos modifié, 30 mL de milieu réactionnel ont été obtenus, c'est pourquoi il a fallu diluer la solution par 3 pour avoir un volume suffisant pour la nanofiltration.

La composition des milieux réactionnels sur lesquels les filtrations ont été réalisées, est indiquée dans le **Tableau A4-2**. Tous les systèmes catalytiques ont été filtrés jusqu'à FRV 2 et à PTM=10 bar qui correspond à la meilleure PTM identifiée avec l'étude du biphephos.

Tableau A4-2 : Compositions des milieux post réactionnels utilisés pour la nanofiltration organique

Ligand	Biphephos	A4N3	« Zhang »	Biphephos modifié
Volume solution (mL)	90	230	100	90
Concentration initiale en substrat+produit+sous-produits pour la nanofiltration (M)	1	1	1	0.33
Undecenitrile terminal (%)	0	10	8	1
Undecenitrile interne (%)	30	32	12	29
Aldéhyde (%)	64	56	79	66
Rapport aldéhyde linéaire / aldéhyde branché	99.0/1.0	97.8/2.2	99.3/0.7	99.0/1.0
Produit d'hydrogénation (%)	6	2	1	4
Conversion undecenitrile terminal (%)	100	90	92	99
Efficacité hydroformylation (%)	72	67	92	71

Solvant : toluène ; T=120°C ; P=20 bar en gaz de synthèse (CO/H₂ 1:1) ; 1 M en substrat ; ratio [Substrat]/[Ligand]=1 000 ; ratio [Substrat]/[Précurseur métallique]=20 000

2.2. Flux de perméat

Avec le ligand biphephos et le ligand A4N3, les flux de perméat pendant les filtrations étaient concordants à des valeurs respectives de 26.3 L.m⁻².h⁻¹ et 24.2 L.m⁻².h⁻¹. Le flux a baissé d'environ 25% lors de ces expériences par rapport au flux au toluène pur.

Par contre avec le ligand « Zhang », le flux de perméat était plus faible (18.7 L.m⁻².h⁻¹) et il ne représentait que 56% du flux initial au toluène. Cette différence de flux pourrait être due à la plus grande quantité d'aldéhyde présente dans le milieu (79% avec le ligand « Zhang » contre 64% et 56% avec les ligands biphephos et A4N3 respectivement). Cependant, des flux concordants avaient été observés entre les solutions contenant du biphephos à 1 M avec 100% d'undecenitrile et un mélange 50%-50% undecenitrile-aldéhyde.

Le flux de perméat avec le milieu du biphephos modifié était plus élevé ($30.5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ soit $J_{\text{OSN}}/J_0=0.83$) car la concentration initiale globale en substrat+produit+sous-produits était 3 fois plus faible due à la nécessité de faire une dilution pour avoir un volume suffisant de solution à filtrer.

Après rinçage au toluène, le flux de perméat au toluène revient à sa valeur initiale dans chacun des cas, il n'y a donc pas de colmatage irréversible.

2.3. Rétentions des solutés

La rétention des solutés à FRV 2 et à PTM=10 bar est donnée **Figure A4-2**.

Il n'y a pas de sélectivité entre l'undecenitrile terminal et l'undecenitrile interne dans les milieux avec les ligands biphephos, A4N3 et biphephos modifié et leur rétention est de 15%. Avec le milieu contenant le ligand « Zhang », l'undecenitrile terminal a une rétention de 20% contre 15% pour l'interne. Une rétention plus élevée de l'undecenitrile terminal par rapport à l'undecenitrile interne avait déjà été observée à des PTM de 30 et 40 bar avec un milieu post réactionnel avec le biphephos (**Figure 3-3**). Elle était de 5 points à PTM=30 bar et de 8 points à PTM=40 bar.

Pour le 12-oxo-dodecanenitrile, sa rétention est de 28%, 29% et 28% dans les milieux biphephos, « Zhang » et biphephos modifié respectivement, ce qui est concordant avec les expériences déjà réalisées avec ce soluté. La rétention est supérieure (37%) avec le A4N3 pour lequel la quantité d'aldéhyde est plus faible. Comme suggéré dans le chapitre 3, la composition du mélange undecenitrile-aldéhyde pourrait modifier les rétentions de ces solutés. Le système catalytique étant présent en très faible quantité par rapport au substrat/produit de la réaction, son influence doit être faible sur les performances de séparation. Néanmoins, comme dans les conditions optimisées il y a 68% d'aldéhyde, les rétentions de ce soluté obtenues avec les ligands biphephos, « Zhang » et biphephos modifié sont les plus proches du vrai milieu réactionnel.

Les systèmes catalytiques ont été analysés en UV. Avec cette technique de mesure et avec un ligand en large excès par rapport au précurseur métallique, il n'est pas possible de différencier le ligand libre de celui coordonné au rhodium. Ce sont donc des performances globales de rétention du système catalytique qui sont données. La rétention du système catalytique a été concordantes avec les 4 ligands avec des valeurs autour de 90%. Pourtant les ligands ont des masses molaires différentes (de 787 g.mol^{-1} pour le biphephos à 1046 g.mol^{-1} pour le A4N3) ce qui démontre une nouvelle fois que ce critère ne suffit pas à prédire des différences de rétentions entre les ligands comme déjà montré par Keraani et al. [2] pour des catalyseurs de métathèse.

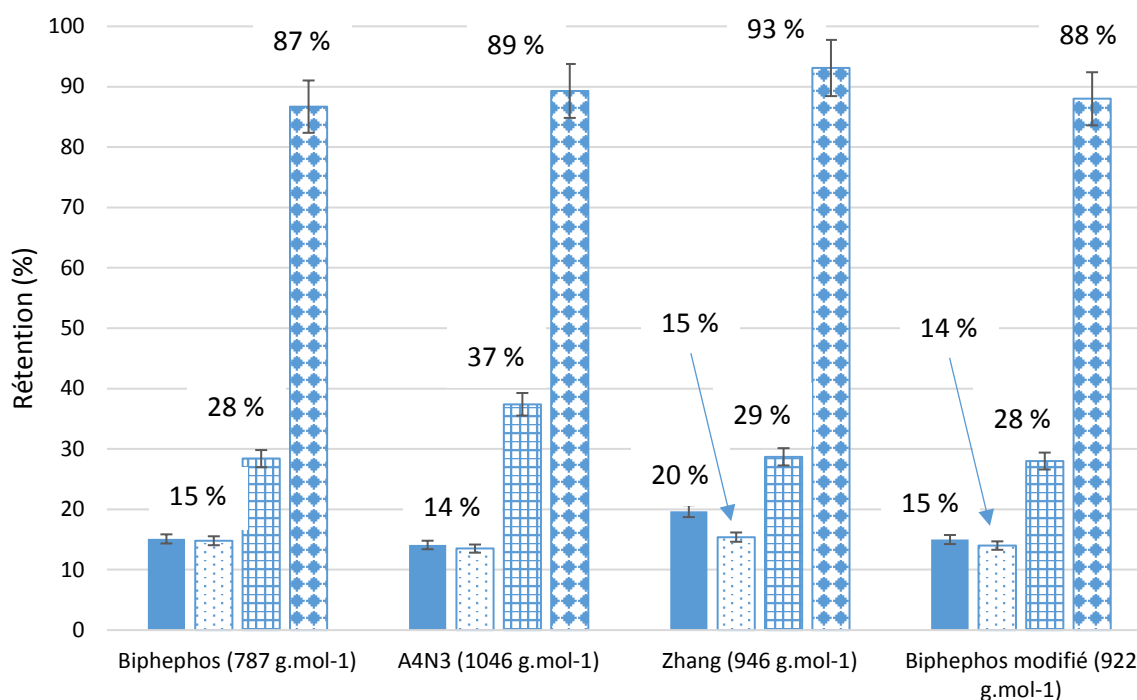


Figure A4-2 : Réentions des solutés à PTM=10 bar et FRV=2 – colonne pleine : undecenitrile terminal ; colonne avec des points : undecenitrile interne ; colonne avec des carreaux : 12-oxododecanenitrile ; colonne à damiers : système catalytique

Le système catalytique avec le ligand A4N3 a aussi été filtré à PTM=20 bar et 30 bar (**Tableau A4-3**). La comparaison des résultats avec le biphephos illustre que les rétentions de l'undecenitrile interne, de l'aldéhyde et du système catalytique restent concordantes quel que soit le ligand utilisé. En revanche, la rétention de l'undecenitrile terminal est 6 points plus élevée à 30 bar dans le milieu post réactionnel du biphephos.

Ces résultats ont confirmé que c'est à une pression transmembranaire de 10 bar que l'écart entre la rétention du système catalytique et de l'aldéhyde est le plus élevé.

Tableau A4-3 : Comparaison des rétentions à PTM=20 bar et 30 bar (FRV=2) des solutés issus de milieux post réactionnels avec le biphephos et le A4N3

	PTM=20 bar		PTM=30 bar	
	Biphephos	A4N3	Biphephos	A4N3
Rétention système catalytique global (%)	92	93	94	93
Rétention undecenitrile terminal (%)	25	23	32	26
Rétention undecenitrile interne (%)	24	23	27	26
Rétention aldéhyde (%)	44	44	49	47

3) Comparaison des ligands selon les performances de réaction et de séparation

D'un point de vue réactionnel, le biphephos est le ligand le plus efficace puisqu'il permet d'obtenir 99% de conversion en substrat en 1.5 h pour former 68% d'aldéhyde presque entièrement linéaire.

En termes de filtration, les rétentions des différents systèmes catalytiques sont concordantes à PTM=10 bar. De légères différences apparaissent sur les rétentions des autres solutés à PTM=10 bar :

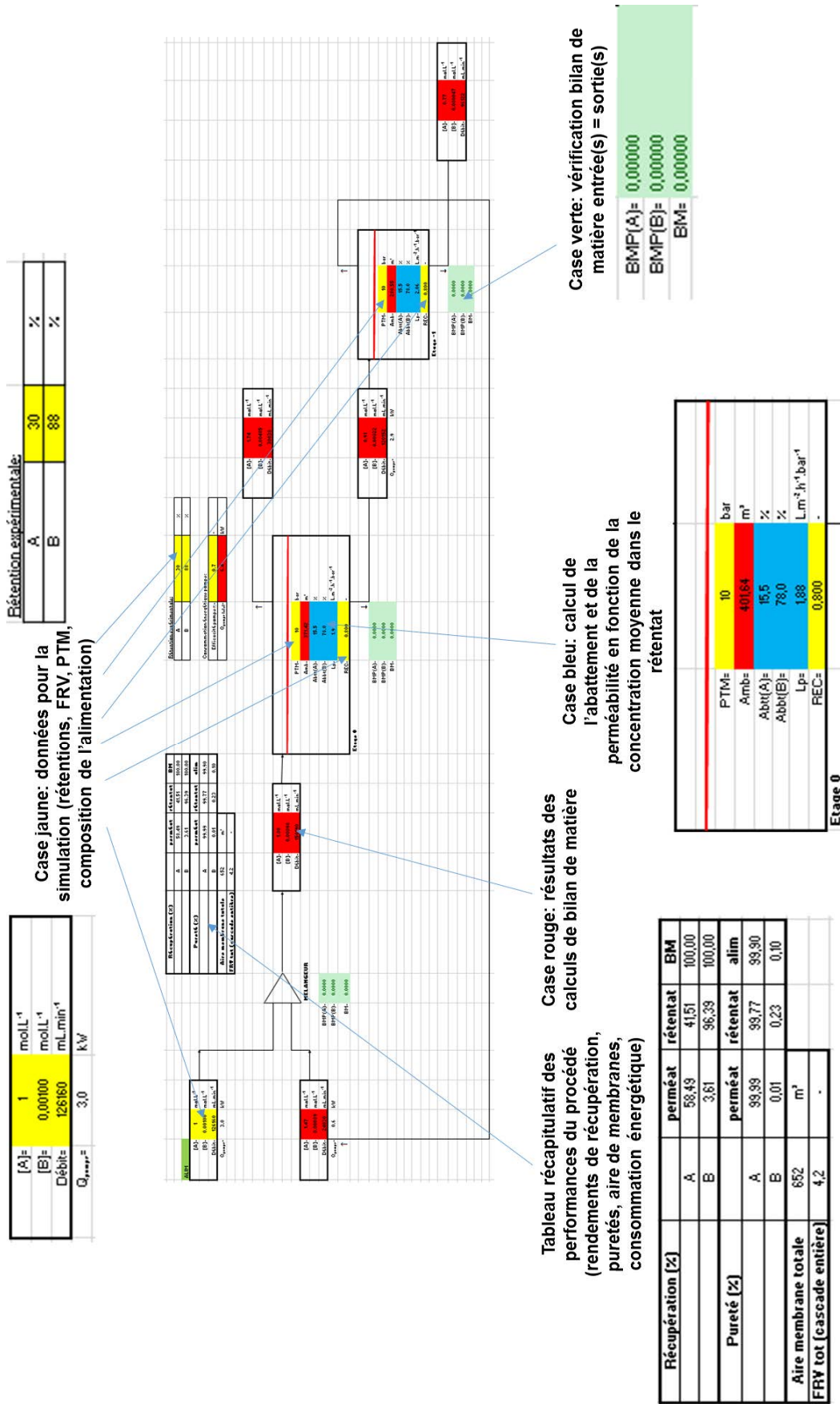
- Avec le ligand « Zhang », la rétention de l'undecenitrile interne est la plus élevée, ce sous-produit va donc avoir tendance à plus s'accumuler dans le réacteur de synthèse après recyclage.
- Avec le ligand A4N3, la rétention du 12-oxo-dodecanenitrile est la plus élevée ce qui défavorise l'extraction du produit de la réaction à valoriser.
- Les rétentions de tous les solutés sont concordantes entre elles avec le biphephos et le biphephos modifié comme ligand de la réaction. Alors que le biphephos est un produit commercial, le biphephos modifié est long et difficile à synthétiser ce qui va rajouter un coût au procédé global. Sa synthèse se fait en 8 étapes dont les 2 dernières étapes ont des rendements moyens de 42% et 60% respectivement [1].

Ces résultats confirment le choix du biphephos comme ligand le plus efficace pour le procédé d'hydroformylation du 10-undecenitrile.

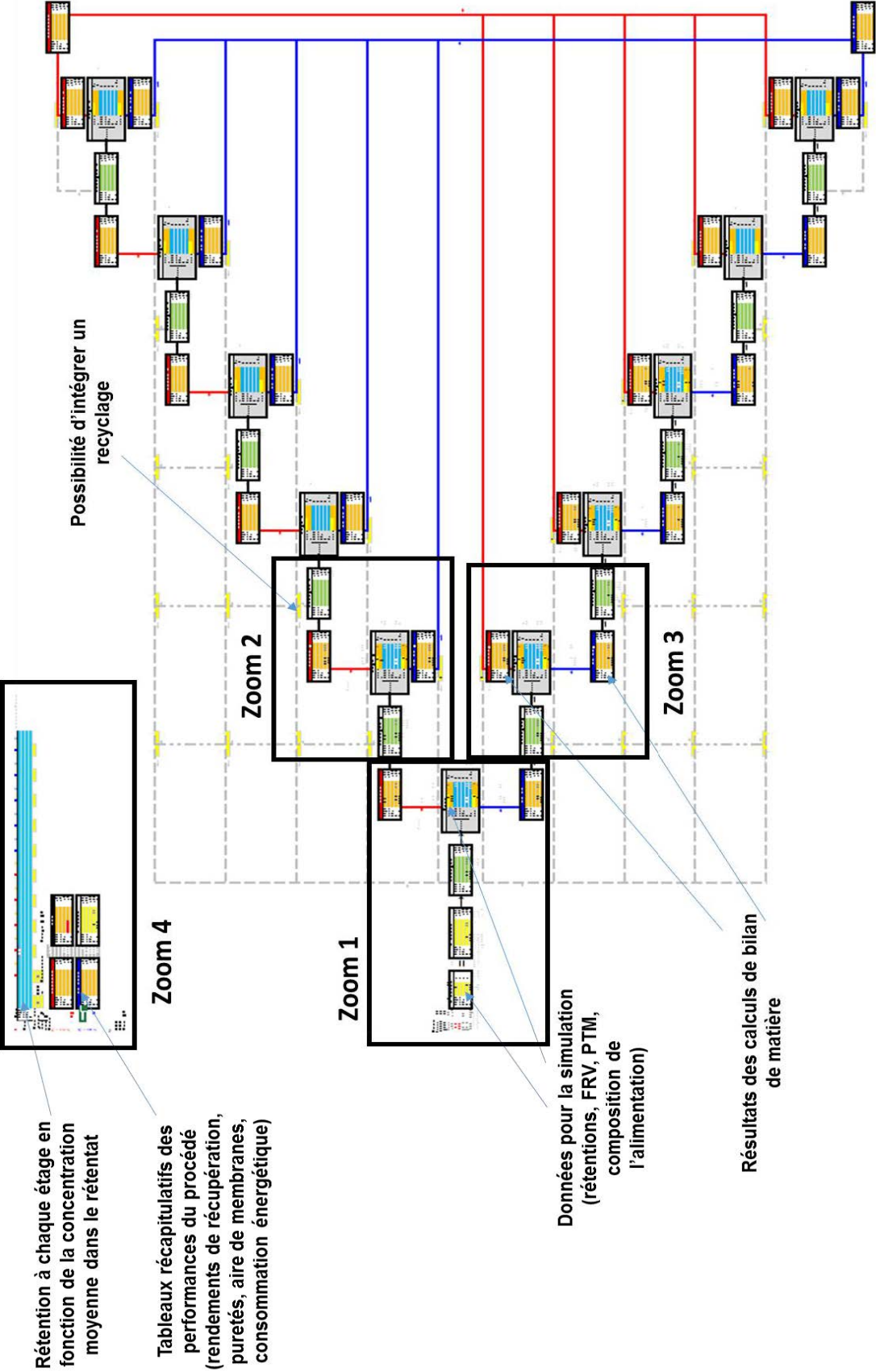
Un dernier argument qui n'a pas été étudié dans ce projet concerne la désactivation du catalyseur après plusieurs cycles de réaction et de séparation. Comme tous les systèmes catalytiques sont retenus de la même façon, le système catalytique qui se désactive le moins pourrait être le plus avantageux.

- [1] L. Le Goanvic, Hydroformylation processes for the catalytic production of biosourced monomers, Thèse de l'université de Rennes 1 (2017), France.
- [2] A. Keraani, T. Renouard, C. Fischmeister, C. Bruneau, M. Rabiller-Baudry, Recovery of enlarged olefin metathesis catalysts by nanofiltration in an eco-friendly solvent, ChemSusChem. 1 (2008) 927–933. doi:10.1002/cssc.200800152.

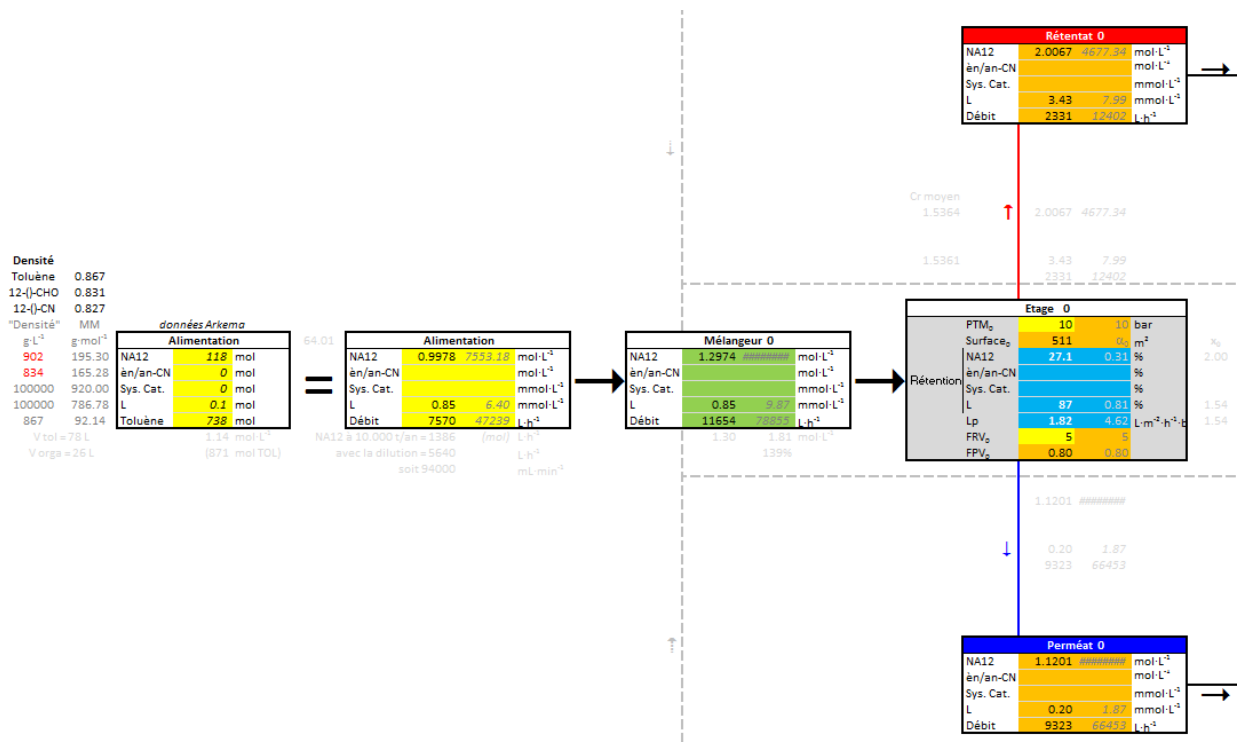
Annexe 5 : Structure du fichier Excel pour les simulations de cascades de membranes avec rétentions constantes



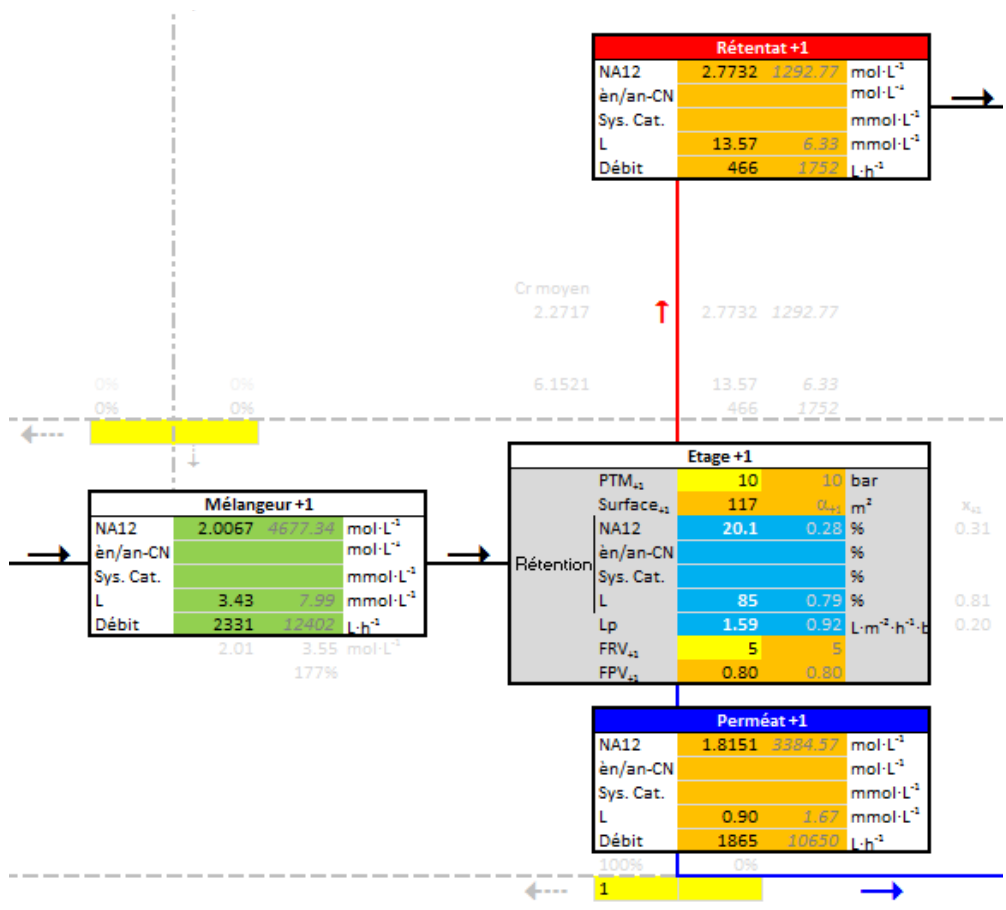
Annexe 6 : Structure du fichier Excel pour les simulations de cascades de membranes avec rétentions variables



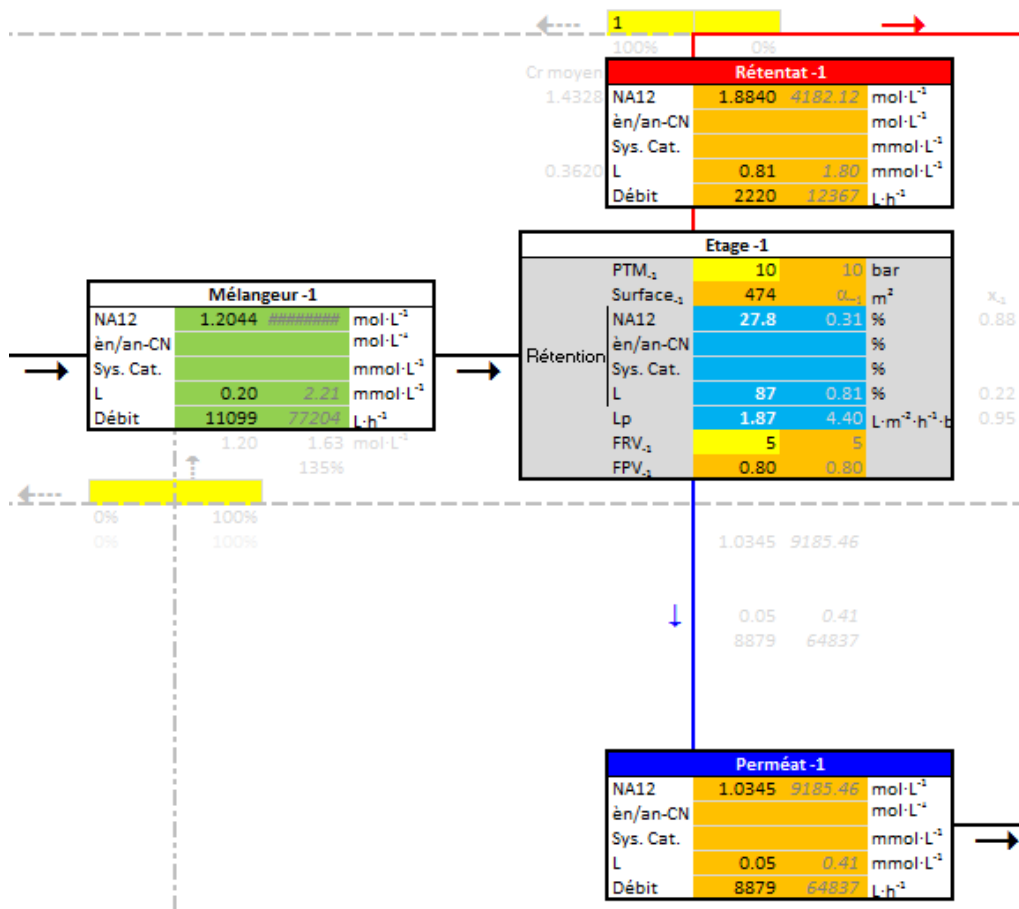
Zoom 1



Zoom 2



Zoom 3



Zoom 4

Etage	0	(0)	+1	(+1)	+2	(+2)	+3	(+3)	+4	(+4)	+5	(+5)	-1	(-1)	-2	(-2)
NA12	27.1	27.1	20.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	27.8	27.8	28.9	28.9
èn/an-CN	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sys. Cat.	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
L	86.9	85.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	87.5	87.5	87.5
Automatique	x	x											x	x		
pression	10	Bar	FRV	5												
recyclage	-1	x	→ 0													
efficacité	0,7															

Configuration : 4 étages (+1 0 -1 -2)

Résultats

Récupération (%)	Rétentat final			à reporter			Total		
	NA12	èn/an-CN	Sys. Cat.	NA12	èn/an-CN	Sys. Cat.	NA12	èn/an-CN	Sys. Cat.
17,1	2,7732	1094,11	6,33	0,00	0,00	6,33	0,9992	6401,00	6,40
98,8	16,03	6,33	395	1,00	6,40	7,43	1,00	6,40	7,40
3,1	395	1483	5306,89	6406	47239	53689,89	6406	47239	53689,89

Perméation (%)	Perméat final			Alimentation		
	NA12	èn/an-CN	Sys. Cat.	NA12	èn/an-CN	Sys. Cat.
82,9	0,8827	5306,89	1239	0,9992	6401,00	6012
1,2	0,01	0,08	16,2	1,00	6,40	16,2
96,9	6012	45757	11	6406	47239	11

Surface membraire 1239

Résumé

L'intégration de la nanofiltration organique dans les procédés de chimie fine impliquant des catalyseurs organométalliques solubles a un fort potentiel car ce procédé éco-efficace de séparation à l'échelle moléculaire ne désactive pas les catalyseurs contrairement à la distillation classiquement utilisée.

L'objectif de cette thèse est d'intégrer la nanofiltration organique dans le procédé d'hydroformylation du 10-undecenitrile dans le toluène. Un procédé en une étape de nanofiltration ne permet pas de remplir les objectifs de séparation qui sont l'extraction du produit et le recyclage du système catalytique (Rh, biphephos). Des simulations de cascades de membranes basées sur les données expérimentales de flux et de rétentions variables en fonction de la concentration, acquises en première partie de thèse, ont permis d'identifier un design de cascade à 4 étages avec recyclages réaliste et compétitif pour une conception industrielle.

Mots-clés : nanofiltration organique, hydroformylation, catalyseur organométallique homogène, cascades de membranes, simulations, toluène

Abstract

The integration of organic solvent nanofiltration in processes of fine chemistry involving homogeneous metal catalysts has a great potential because this eco-friendly process, efficient at molecular scale, does not deactivate the catalyst contrary to conventional distillation.

The aim of this study is to integrate organic solvent nanofiltration in the process of 10-undecenitrile hydroformylation in toluene. A one-step nanofiltration does not permit to fulfill the goals of the separation, which are to extract the product and to recycle the catalytic system (Rh, biphephos). Simulations of membrane cascades based on experimental data of flux and retention according to the concentration (acquired in the first part of the thesis) highlighted that a four stages cascades with recycling is realistic and competitive for an industrial plant.

Keywords : organic solvent nanofiltration, hydroformylation, homogeneous metal catalyst, membrane cascades, simulations, toluene