

LBIRC2109

Génie des procédés

Opérations unitaires

D. Debecker

Opérations unitaires

Plan

Partim A – procédés physiques

Procédés mécaniques de séparation

1.1 Particules dans les fluides

1.2. Sédimentation – Centrifugation

1.3. Ecoulement en milieux poreux

1.4. Filtration

1.5. Fluidisation

1.6. Séparations membranaires

1.6.1. Description

1.6.2. Applications

1.6.3 Principe de diffusion

1.6.4. Matériaux

1.6.5. Transfert de masse

1.6.6. Dialyse

1.6.7. Electrodialyse

1.6.8. Osmose inverse

1.6.9. Perméation de gaz

1.6.10. Pervaporation

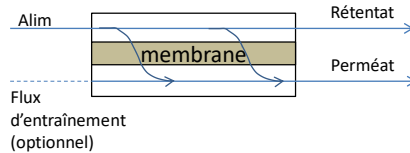
1.6.11. Les membranes dans les bioprocédés

1.6. Séparations membranaires

1.6.1. Description

Membrane: barrière semi-perméable à travers laquelle certaines espèces se meuvent plus vite que d'autres.

Schéma général:



Barrière physique est le plus souvent: un film polymère fin et non poreux

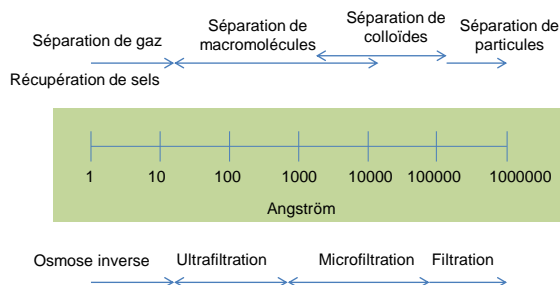
peut aussi être fait de matériaux polymère poreux,
céramiques ou métalliques ou même d'un liquide, gel ou gaz.

La membrane doit rester intègre dans le processus pour assurer une bonne sélectivité.

1. Procédés mécaniques de séparation

1.6. Séparations membranaires

Il existe différentes techniques membranaires classées en fonction du type de membranes (taille des pores) et en fonction de la séparation visée.



1.6. Séparations membranaires

1.6.2. Applications

Application à grande échelle

1940s: séparation de ^{235}U et ^{238}U à l'aide de membranes poreuses à base de fluorocarbones

1960s: osmose inverse pour dessaler l'eau de mer

1979: séparations appliquées aux mélanges de gaz (ex: enrichissement en H_2 dans le gaz de synthèse)

Depuis les années 1980: bioprocédés !

Ultrafiltration pour séparer les protéines

Microfiltration pour séparer les bactéries et les levures

Par comparaison avec les autres grands modes de séparation:

- solutions plus compactes
- nécessitent moins d'investissements
- plus facilement opérées, entretenues, contrôlées.

MAIS difficile à « up-scaler » pour de plus grands volumes (beaucoup d'unités parallèles plutôt qu'une plus grande unité)

1.6. Séparations membranaires

1.6.2. Applications

Dans l'industrie (quelques exemples)

Osmose inverse (OI)

Traitement des eaux usées, de surface, sous-terraines
Élimination de l'alcool de la bière

Microfiltration (MF)

Purifications d'antibiotiques
Récupération de cellules des milieux de culture

Ultrafiltration (UF)

Pré-concentration du lait (ind. fromagère)
Clarification de jus de fruits
Purif. de protéines recombinantes, AG, ADN,...

Perméation de gaz

Séparation de H_2 ou CO_2 du méthane
Séparation des isotopes de l' U
Récupération du méthane du biogaz

Dialyse

Hémodialyse
Extraction du sulfate de nickel de l'acide sulfurique

Electrodialyse

Sel de table à partir d'eau de mer
Eau ultrapure pour l'industrie des semi-conducteurs

Pervaporation

Déshydratation de l'alcool
Élimination de l'eau dans solvants organiques (et vice versa)

Membranes liquides

Récupération du zinc dans les eaux usées

1.6. Séparations membranaires


1.6.3. Diffusion

Loi de Fick (rappel)

3 observations:

- Le transfert de masse par simple diffusion moléculaire est causé par un gradient de concentration
- Le transfert de masse est proportionnel à la surface normale à la direction du transfert de masse
- Le transfert net s'interrompt quand les concentrations sont uniformes

Par analogie à la conduction de la chaleur, Fick propose une loi (pour un mélange A-B)

$$J_{A_z} = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad J_{B_z} = -D_{BA} \frac{dc_B}{dz}$$


LBIRC2109 - Opérations unitaires

7

1.6. Séparations membranaires

1.6.3. Diffusion

Séparation membranaires: on introduit un obstacle à cette diffusion naturelle

Perméance (\bar{P}_{Mi}) d'une espèce i dans une membrane

= ratio entre la perméabilité (P_{Mi}) et l'épaisseur de la membrane (l_M)

Flux transmembranaire (N_i)

$$N_i = P_{Mi} \times \text{"force motrice"} = \bar{P}_{Mi} \times \text{"différence de concentration"}$$

LBIRC2109 - Opérations unitaires

8

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux

Membranes et types de filtration

Il existe deux grands types de membranes:

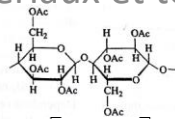
1. Membrane dense (non-poreuse): les espèces doivent se dissoudre dans le polymère et puis diffuser à travers lui
2. Membranes microporeuses:
 - microfiltration (MF): pores de 20 – 10000 nm
 - ultrafiltration (UF): pores de 1 – 20 nm
 - nanofiltration (NF): pores 0,1 – 1 nm

(Détails sur les matériaux utilisés: voir Henley, Seader, Roper 2011)

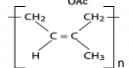
1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie

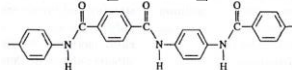
Triacétate de cellulose



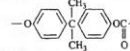
Polyisoprène



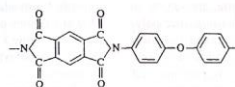
Polyamide aromatique



Polycarbonate



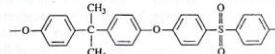
Polyimide



Polystyrène



Polysulfone



Polytetrafluoroéthylène



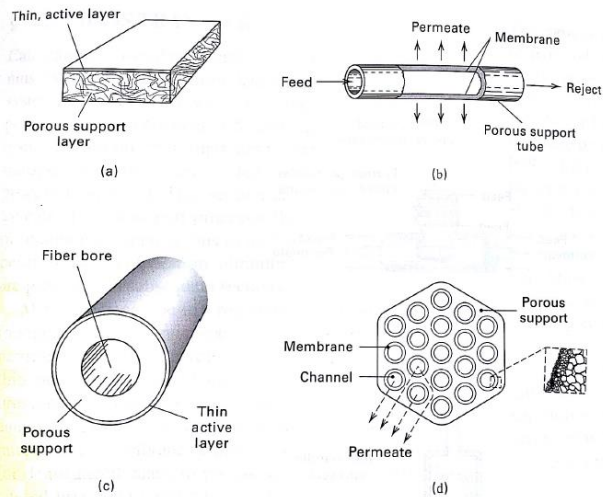
Extrait de : Separation
Process Principles, Henley,
Seader, Roper. © Wiley 2011

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie

Formes de membranes

- a) Feuille
- b) Membrane tubulaire
- c) Fibre creuse
- d) Monolithe



Extrait de : Separation Process Principles, Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

LBIRC2109 - Opérations unitaires

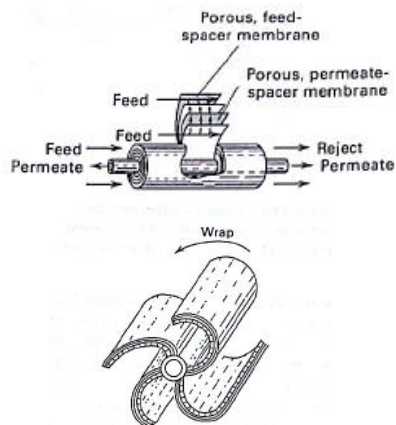
11

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie

Modules

- Module spirale
- Spirale à 4 feuilles



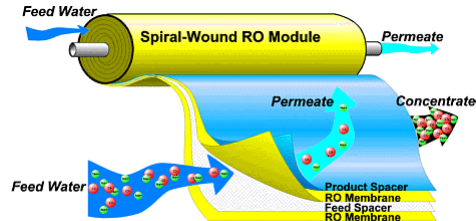
Extrait de : Separation Process Principles, Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

LBIRC2109 - Opérations unitaires

12

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie



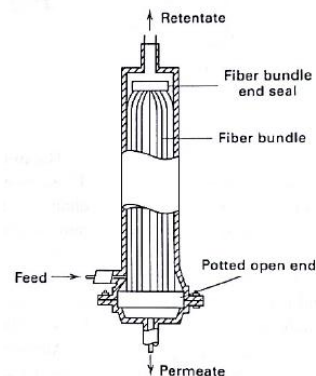
<http://osoindia.com/Knowledge.html>

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie

Modules

- Module de fibres creuses



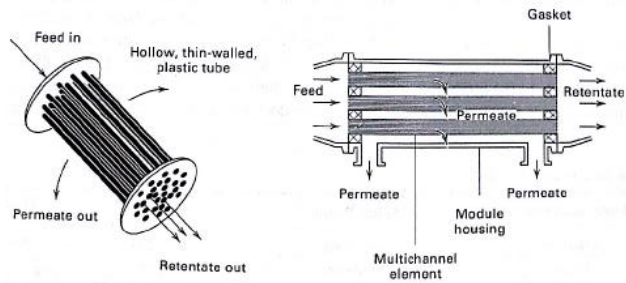
Extrait de : Separation Process Principles,
Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

1.6. Séparations membranaires

1.6.4. Matériaux et technologie

Modules

- Module tubulaire
- Module monolithique



Extrait de : Separation Process Principles,
Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

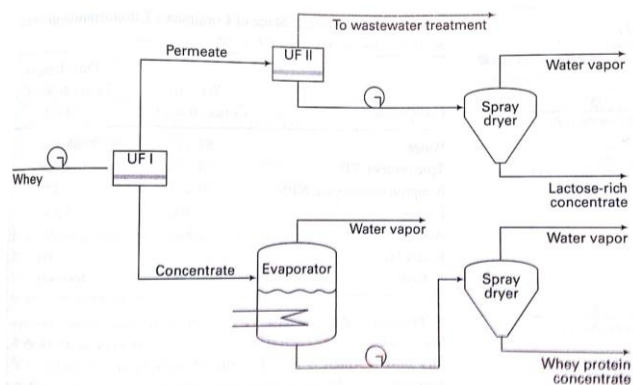
LBIRC2109 - Opérations unitaires

15

1.6. Séparations membranaires

1.6.4 Matériaux et technologie

Lait
↙
Caillé
↘
Lactosérum
↓
Concentrés de protéines
et lactose



Extrait de : Separation Process Principles,
Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

LBIRC2109 - Opérations unitaires

16

1.6. Séparations membranaires

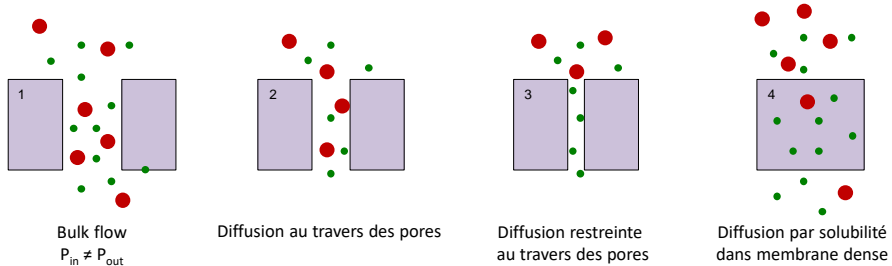
1.6.5. Transfert de masse

Membrane

- macroporeuse
- microporeuse
- dense (non poreuse)

Seules les membranes microporeuses ou non poreuses peuvent être sélectives.

Les membranes macroporeuses sont utilisées comme supports pour les membranes micro- ou non-poreuses



LBIRC2109 - Opérations unitaires

17

1.6. Séparations membranaires

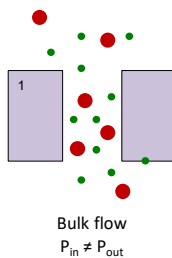
1.6.5. Transfert de masse

« Bulk flow » (flux massique)

Flux généré par une différence de pression
Accumulation de solutés retenus en amont (gâteau)

Voir filtration !

Non désiré pour la séparation membranaire (puisqu'il emporte « tout »)



En général, on essaye d'éviter le flux massique en séparation membranaire.

LBIRC2109 - Opérations unitaires

18

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **liquide** à travers des **pores**

Pression identique de part et d'autre de la membrane (pas de « bulk flow »)

MAIS concentrations des différents composants différentes

→ il y a MIGRATION

et (si les espèces migrent à différentes vitesses)

→ SEPARATION

Flux transmembranaire (N_i) pour chaque soluté i donné par une forme modifiée de la loi de Fick

$$N_i = \frac{D_{e_i}}{l_M} (c_{i_0} - c_{i_L})$$

D_{e_i} = diffusivité effective

c_i = concentration de i dans le liquide des deux côtés de la membrane

l_M = épaisseur de la membrane

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **liquide** à travers des **pores**: concepts clés

Diffusivité effective: $D_{e_i} = \frac{\varepsilon D_i}{\tau} K_r$

Où

D_i est le coefficient moléculaire de diffusion du soluté i dans la solution

ε est la porosité dans la membrane

τ est la tortuosité des pores

K_r est un facteur de restriction qui permet de tenir compte des collisions entre le soluté qui diffuse et les parois des pores.

Facteur de restriction (Beck & Schultz): $K_r = \left[1 - \frac{d_m}{d_p} \right]^4$ pour $(d_m/d_p) \leq 1$

Ratio de sélectivité $S_{ij} = \frac{D_i K_{r_i}}{D_j K_{r_j}}$

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **gaz** à travers les **pores** d'une membrane

Pas de « bulk flow »

La loi de Fick s'applique.

Si la P et la t° sont égales de part et d'autre et si le gaz est idéal:

$$N_i = \frac{D_{e_i} c_M}{Pl_M} (p_{i_0} - p_{i_L}) \quad \text{Où } c_M \text{ est la concentration totale en gaz (P/RT)}$$

Diffusivité effective est le résultat de la diffusion ordinaire et de la diffusion de Knudsen

$$D_{e_i} = \frac{\varepsilon}{\tau} \left[\frac{1}{(1/D_i) + (1/D_{K_i})} \right]$$

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **gaz** à travers les **pores** d'une membrane

Diffusion de Knudsen:

- La taille des pores et/ou la pression (vide) sont telles que le libre parcours moyen des molécules est plus grand que le diamètre des pores
- Les collisions les plus probables sont entre les molécules et les parois plutôt qu'entre les molécules
- Souvent le cas dans les micropores.

$$D_{K_i} = \frac{d_p \bar{v}_i}{3}$$

Dans le cas de pore cylindriques et droits
(théorie cinétique des gaz)

Avec

$$\bar{v}_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}}$$

Vitesse moléculaire moyenne
(avec M = masse moléculaire)

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **gaz** à travers les **pores** d'une membrane

Dans le cas où la diffusion de Knudsen prédomine, la sélectivité est directement reliée à la masse moléculaire des composés !

$$S_{AB} = \frac{P_{M_A}}{P_{M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

Note: ce ratio de perméabilité n'est élevé que pour des mélanges de molécules qui ont des masses moléculaires assez différentes. Dans la plupart des cas, il est faible et cette méthode est peu pratique. Mais elle a quand même été appliquée dans certains cas...

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion à travers une membrane **non poreuse**

Les molécules s'adsorbent à la surface amont de la membrane, diffusent à travers la membrane et se désorbent à la surface aval

Diffusivité_{soluté dans solide} << Diffusivité_{liquide} << Diffusivité_{gaz}

Exemple – diffusivité [cm²/s]

Eau dans air:	0,25
Eau dans éthanol liquide:	1,2 . 10 ⁻⁵
Eau dans polymère de cellulose-acetate:	1,0 . 10 ⁻⁸

Les petites molécules diffusent mieux que les grosses

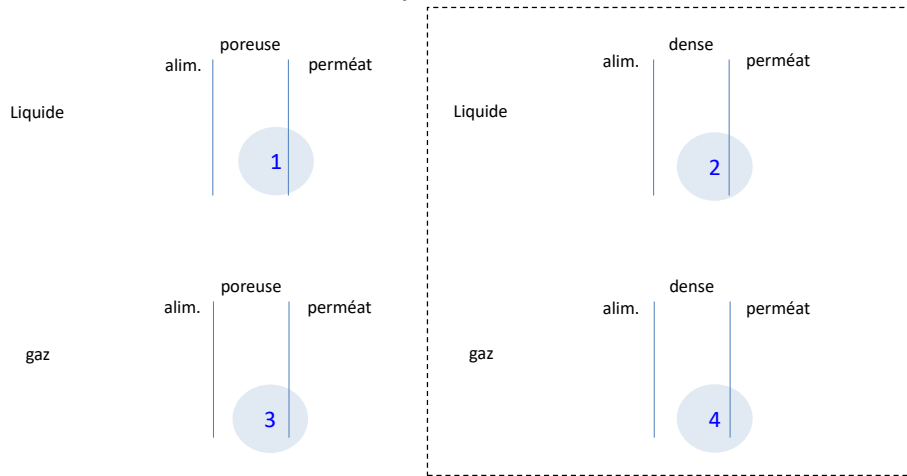
Exemple – diffusivité dans le PE basse densité [cm²/s]:

He	6,80 . 10 ⁻⁶
H ₂	0,47 . 10 ⁻⁶
N ₂	0,32 . 10 ⁻⁶
Propane	0,03 . 10 ⁻⁶

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion à travers une membrane **non poreuse**



LBIRC2109 - Opérations unitaires

25

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion à travers une membrane **non poreuse**

Modèle de la « solution-diffusion » de Lonsdale, Merten & Riley

- basé sur la loi de Fick
- force motrice = différence de concentration aux deux faces
- hypothèse de l'équilibre thermodynamique à l'interface fluide-membrane

3 résistances possibles au transfert:

- résistance de la couche limite en amont
- résistance de la membrane
- résistance de la couche limite en aval

LBIRC2109 - Opérations unitaires

26

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **liquide** à travers une membrane

Membrane **poreuse** :

1

- profil de concentration continu
- Concentration dans le feed adjacent à la surface = concentration dans le liquide à l'entrée du pore

Membrane **dense**:

2

- profil de concentration discontinu
- Concentration dans la membrane dense est significativement plus faible que la concentration dans le feed adjacent à la surface

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **liquide** à travers une membrane

Coefficients de partition

$$K_{i_0} = \frac{c_{i_0}}{c_{i_0}} \quad K_{i_L} = \frac{c_{i_L}}{c_{i_L}}$$

Fick: $N_i = \frac{D_i}{l_M} (c_{i_0} - c_{i_L})$

$$N_i = \frac{K_i D_i}{l_M} (c_{i_0}' - c_{i_L}') \quad \text{Si...}$$

$$N_i = \frac{K_i D_i}{l_M} (c_{i_F} - c_{i_P}) \quad \text{Si...}$$

Membrane **dense**:

2

- Profil de concentration discontinu
- Concentration dans la membrane dense est significativement plus faible que la concentration dans le feed adjacent à la surface

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **gaz** à travers une membrane

Membrane **poreuse** :

3

- Profil de concentration continu
- Concentration dans le feed adjacent à la surface = concentration dans le gaz à l'entrée du pore

Membrane **dense**:

4

- Profil de concentration discontinu
- Concentration dans la membrane dense est significativement plus faible que la concentration dans le feed adjacent à la surface

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Diffusion de **gaz** à travers une membrane

Loi de Henry

$$H_{i_0} = \frac{c_{i_0}}{p_{i_0}} \quad H_{i_L} = \frac{c_{i_L}}{p_{i_L}}$$

Fick: $N_i = \frac{D_i}{l_M} (c_{i_0} - c_{i_L})$

$$N_i = \frac{H_i D_i}{l_M} (p_{i_0} - p_{i_L})$$

Si...

$$N_i = \frac{H_i D_i}{l_M} (p_{i_F} - p_{i_P})$$

Si...

Membrane **dense**:

4

- Profil de concentration discontinu
- Concentration dans la membrane dense est significativement plus faible que la concentration adjacente à la surface (alim)

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Membrane non poreuse **idéale**

Doit avoir un facteur de séparation élevé

$$\alpha_{A,B} = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B}$$

y_i est la fraction molaire de i dans le perméat

x_i est la fraction molaire de i dans le rétentat

Si les résistances dans les couches limites externes peuvent être négligées:

$$N_A = \frac{H_A D_A}{l_M} (p_{A_F} - p_{A_P}) = \frac{H_A D_A}{l_M} (x_A P_F - y_A P_P)$$

$$N_B = \frac{H_B D_B}{l_M} (p_{B_F} - p_{B_P}) = \frac{H_B D_B}{l_M} (x_B P_F - y_B P_P)$$

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Membrane non poreuse **idéale**

Si on n'utilise pas de gaz d'entraînement

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{y_A}{y_B} = \frac{H_A D_A (x_A P_F - y_A P_P)}{H_B D_B (x_B P_F - y_B P_P)}$$

Si on peut négliger la pression en aval par rapport à la pression en amont

$$\alpha_{A,B}^* = \frac{H_A D_A}{H_B D_B} = \frac{P_{M_A}}{P_{M_B}} \quad \text{Facteur de séparation idéale}$$

Souvent: grandes perméabilités mais faibles facteurs de séparation

faible perméabilités mais grands facteurs de séparation

α^* fixe la limite supérieure à la séparation accessible pour un mélange et une membrane donnés

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Résistances externes

Perméation de gaz:

- diffusion dans la masse de la membrane = très lent
- Diffusion dans couches limites de gaz = rapide

Résistances externes
négligeables
($p_{i0} = p_{iF}$)

Procédés membranaires impliquant des liquides:

- Diffusion dans les couches limites = lent
- (parfois) diffusion dans la membrane = rapide

Résistances externes
non-négligeables
(c_{i0} ou $c'_{i0} \neq c_{iF}$)

Dans ce cas

- gradient dans les couches limites (films adjacents à la membrane)
- impact sur la vitesse de transfert dans la membrane

Polarisation de concentration = accumulation d'espèces que ne diffusent pas du côté amont de la membrane (d'espèces diffusantes du côté aval)

1.6. Séparations membranaires

1.6.5. Transfert de masse

Résistances externes

Au « steady state », les vitesses de transfert d'une espèce i à travers les trois résistances sont égales.

Liquide et membrane poreuse:

$$N_i = k_{iF} (c_{iF} - c_{i0}) = \frac{D_{e_i}}{l_M} (c_{i0} - c_{iL}) = k_{iP} (c_{iL} - c_{iP})$$

$$N_i = \frac{c_{iF} - c_{iP}}{\frac{1}{k_{iF}} + \frac{l_M}{D_{e_i}} + \frac{1}{k_{iP}}}$$

Liquide et membrane dense:

$$N_i = k_{iF} (c_{iF} - c'_{i0}) = \frac{K_i D_i}{l_M} (c'_{i0} - c'_{iL}) = k_{iP} (c'_{iL} - c_{iP})$$

$$N_i = \frac{c_{iF} - c_{iP}}{\frac{1}{k_{iF}} + \frac{l_M}{K_i D_i} + \frac{1}{k_{iP}}}$$

1.6. Séparations membranaires

1.6.6. Dialyse

Alimentation: liquide à pression P_1 qui contient un solvant et deux solutés (A, B)
+ de la matière dispersée, insoluble (colloïdes).

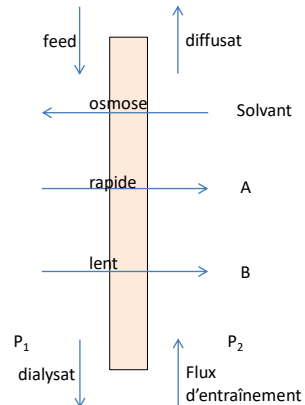
Membrane fine microporeuse

Quand $P_1 = P_2$, le solvant peut aussi passer - **Osmose**
(direction inverse !)

Intéressant quand les différences de concentration et de perméabilité sont élevées

Hemodialyse: urée, créatine, acide urique, phosphates, chlorures sont éliminés du sang sans enlever les composés essentiels plus volumineux, ni les cellules (rein artificiel)

Exemple du cellophane (double d'épaisseur quand immergé).



1.6. Séparations membranaires

1.6.7. Electrodialyse

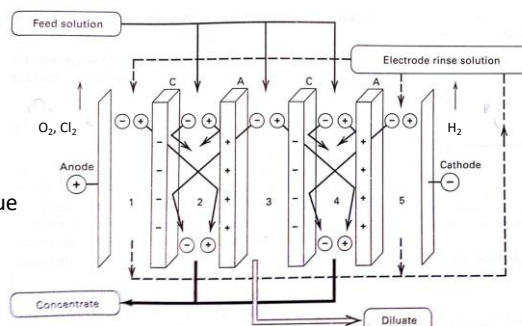
Procédé électrolytique pour séparer un mélange aqueux d'électrolytes en un concentrât et un diluât, via un champs électrique et des membranes ion-sélectives.

Membranes sélectives
(ion-exchange membranes)

Courant électrique appliqué

- Réduction à la cathode
- Oxydation à l'anode
- Courant via conduction ionique

Concentration des ions dans les compartiments 2 et 4



Extrait de : Separation Process Principles,
Henley, Seader, Roper. © Wiley 2011

1.6. Séparations membranaires

1.6.8. Osmose inverse

Osmose = passage du solvant à travers une membrane en fonction d'un gradient de concentration...

! Contre productif en opérations unitaires !



Osmose inverse = passage du solvant à travers une membrane contre le gradient de concentration...

! Utile en séparation !



LBIRC2109 - Opérations unitaires

37

1.6. Séparations membranaires

1.6.9. Perméation de gaz

Alimentation gazeuse sous haute pression qui contient des espèces de faible masse moléculaire qui doivent être séparées d'autres espèces de plus grande masse moléculaire.

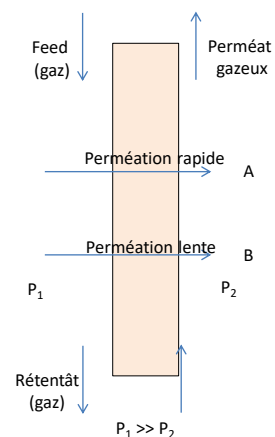
L'autre côté de la membrane est maintenu à très faible pression.

Membrane dense (ou microporeuse)

Peu onéreux et flexible

Séparation de l'azote et de l'oxygène

Purification de H_2 , CH_4 , CO , CO_2 ,...



LBIRC2109 - Opérations unitaires

38

1.6. Séparations membranaires

1.6.10. Pervaporation

Alimentation liquide à une pression suffisamment élevée pour maintenir l'état liquide (rétentât appauvri en A et B)

Le perméat est maintenu à une faible pression (gaz)

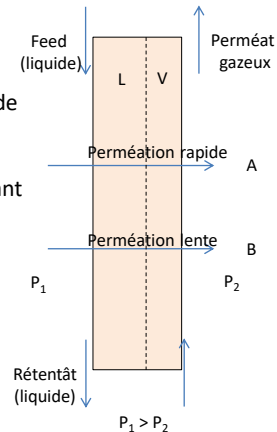
La limite entre liquide et gaz peut être située à la surface de la membrane ou au sein de celle-ci

Surtout utile lorsque la concentration du principal perméant dans l'alimentation est faible.

Déshydratation de l'alcool

Élimination de l'eau dans les solvants organiques

Élimination de composés organiques dans l'eau



1.6. Séparations membranaires

1.6.11. Bio-procédés membranaires

Quelques considérations spécifiques au bio-procédés

1. Sélectivité
2. Biocompatibilité
3. Stabilité chimique
4. Stabilité mécanique
5. Compatibilité économique

Purification membranaire en bio-procédés

Biofiltration membranaire // filtration mais avec des particules bcp plus fines (il faut des membranes plutôt que des « grilles » comme filtres)

- Récolte de cellules depuis les milieux de culture (centrifugation, MF)
- Lyse cellulaire (chimique et/ou physique)
- Clarification (MF)
- Purification (UF)
- Filtration stérile (MF à 0,22 μm)

1.6. Séparations membranaires

1.6.11. Bio-procédés membranaires

Membranes en bio-technologies

1. Préserver la bio-activité
2. Satisfaire aux spécifications ultra sévères
3. OK opération à petite échelle
4. OK en batch

Les défis qu'il reste à relever...

- Mettre en place des procédés intégrés
- Comprimer les délais (le pharma est pressé !)
- Miniaturiser
- Accommoder les variations dues aux cultures cellulaires (vivant !)