

École polytechnique de Louvain

Purification en aval de produits pour la synthèse de molécules renouvelables

Développement de membranes supportées par des liquides ioniques pour la purification du carbonate de glycérol par pervaporation

Auteur: **Ysaline DEPASSE**

Promoteur: **Patricia LUIS ALCONERO**

Lecteurs: **Julien ESTAGER, Patrick GÉRIN**

Année académique 2018-2019

Master [120] : ingénieur civil en chimie et science des matériaux

Préface

Ce mémoire s'inscrit dans le projet "Flow4Syn" lui-même appartenant au projet "Intense4Chem", lancé par l'Europe et la Wallonie dans le but de construire un avenir meilleur. Le projet "Flow4Syn" a plus précisément pour objectif de réduire le coût énergétique de la purification de produits de réaction et d'apporter une nouvelle solution à la distillation. Ce travail se focalise, dans ce cadre, sur la réaction de transestérification entre du glycérol et du carbonate de diméthyle, fortement développé aujourd'hui en raison de la production croissante de biodiesel qui engendre une grande quantité de sous-produit, à savoir, le glycérol. Un moyen d'utiliser ce glycérol est de produire du carbonate de glycérol à partir de également du carbonate de diméthyle. Le problème qui se pose est qu'un mélange de quatre composés est obtenu, deux d'entre eux formant un mélange azéotropique, impliquant donc de devoir être séparés par une technique alternative à la distillation. C'est là que la pervaporation intervient car c'est une technique qui permet de séparer un mélange azéotrope tout en diminuant le coût énergétique de cette séparation. L'enjeu du projet est de trouver la membrane qui permettrait à la sortie du réacteur d'éliminer le méthanol, le sous-produit, dirigeant la réaction vers la droite et engendrant ainsi une augmentation de la quantité de carbonate de glycérol produit tout en diminuant la quantité de méthanol. Dans ce travail, des supports en polyacrylonitrile dont les pores ont été imprégnés avec différents liquides ioniques ont été testés à différentes températures et avec une alimentation pure, soit de méthanol, soit de carbonate de diméthyle. Les résultats ainsi obtenus montrent que toutes les membranes testées ont été très sélectives pour le carbonate de diméthyle mais pas pour le méthanol.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier plusieurs personnes...

Tout d'abord, j'adresse mes plus vifs remerciements à ma promotrice, Patricia Luis Alconero pour m'avoir guidée tout au long de la réalisation de mon mémoire et pour le temps qu'elle m'a consacré. Je lui suis reconnaissante de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur ce sujet de mémoire.

Je tiens également à remercier Daria Nikolaeva, la superviseuse de mon mémoire qui m'a aidé dans la réalisation de mes expériences (notamment lorsque j'étais en stage au Certech) et l'écriture de ce travail. J'ai beaucoup apprécié les nombreuses discussions que nous avons eues, les conseils qu'elle m'a donnés et la motivation qu'elle m'a transmise lorsque j'étais anxieuse sur l'avancement du mémoire ou sur les résultats. Je la remercie pour sa présence et sa gentillesse.

Je voudrais également remercier les personnes du département KIMA qui m'ont permis d'utiliser des appareils d'analyse très utiles pour la réalisation de mon mémoire ainsi que d'avoir pris le temps d'analyser les différents résultats avec moi. Je tiens à nommer plus précisément, Pascal Van Velthem, Sabine Bebelman, Laurence Ryelandt, Quentin Mestrez, Jonathan Lorfevre et Luc Wautier et Frédéric Van Wonterghem régulièrement présents dans le laboratoire où je menais mes expériences.

Je remercie chaque personne qui a rendu cette expérience possible.

Enfin, j'aimerais exprimer ma gratitude à ma famille, à mes amis, pour leur soutien, leur aide, les différents échanges et conseils qu'ils m'ont donnés tout au long de mon cursus universitaire et plus précisément pendant la réalisation de mon mémoire.

Table des matières

Préface	i
Remerciements	ii
Table des figures	v
Liste des tableaux	viii
1 L'état de l'art	1
1.1 Contexte	1
1.2 Le glycérol	3
1.3 Le carbonate de diméthyle	4
1.4 Le carbonate de glycérol	4
1.5 Le méthanol	6
1.6 Le mélange carbonate de glycérol et méthanol	6
1.7 Pervaporation	7
1.7.1 Principe de fonctionnement	8
Modèle de solution-diffusion	8
1.7.2 Membranes	11
Matériaux utilisés	12
1.7.3 Liquides ioniques	12
Production des liquides ioniques	15
1.7.4 Membranes supportées par des liquides ioniques	19
Mécanismes de transport de masse	21
Préparation de membranes supportées par des liquides ioniques	21
2 Objectifs	22
3 Matériels et méthodes	23
3.1 Matériels	23
3.2 Méthodes	27
3.2.1 Préparation	27
3.2.2 Dégradation de la membrane	36
3.2.3 Unité de pervaporation	36
3.2.4 Caractérisation	37
4 Résultats et discussion	39
4.1 RMN	39
4.2 Résultats EDS	41
4.3 Résultats des différentes membranes	42
4.4 Résultats TGA-DSC	43
4.4.1 TGA	43
4.4.2 DSC	45

4.5	Résultats de l'unité de pervaporation	47
4.5.1	Performances en régime permanent	47
4.5.2	Influence du cation sur les performances de séparation	52
4.5.3	Influence de l'anion sur la performance de séparation	57
4.5.4	Influence de la température sur les performances de séparation . . .	60
4.6	Caractérisation après expérience	66
4.6.1	Résultats des tests de stabilité des membranes	66
4.6.2	Résultats des analyses par microscopie électronique à balayage (SEM)	67
4.6.3	Essais de traction	69
5	Conclusions	71
	Bibliographie	73
A		77
A.1	Données et calculs	77
A.1.1	Pression de vapeur	77
B		78
B.1	Résultats expérimentaux	78
B.1.1	Résultats des différentes membranes	78
B.1.2	Résultats des analyses DSC	79
B.1.3	Résultats de l'unité de pervaporation	80
	Influence de la température	80
C		86
C.1	Images SEM de la section transversale des membranes supportées par des liquides ioniques	86
D		88
D.1	Spectres RMN	88

Table des figures

1.1	Transestérification pour la production de biodiesel[6].	2
1.2	Principales transformations réalisées à partir du glycérol[8].	3
1.3	La molécule de glycérol[1].	3
1.4	La molécule de carbonate de diméthyle[1].	4
1.5	La molécule de carbonate de glycérol[1].	4
1.6	Synthèse du carbonate de glycérol[13].	5
1.7	Molécule de méthanol[16].	6
1.8	Principe de la pervaporation [19][20].	7
1.9	Profil de concentration dans un processus de pervaporation [19].	8
1.10	Profil des gradients de potentiel chimique, de pression et d'activité à travers la membrane [23].	9
1.11	Représentation schématique des membranes poreuses et non-poreuses[19]. .	11
1.12	Représentation schématique des membranes composites et à matrice mixte[19].	11
1.13	Classification des liquides ioniques, un sous-ensemble des sels fondus[28]. .	13
1.14	Applications des liquides ioniques[33].	15
1.15	Exemples de cations couramment utilisés dans les liquides ioniques[34]. . .	16
1.16	Exemple de chemins de synthèse typiques pour la préparation de liquides ioniques[34].	16
1.17	Représentation schématique des trois types de membranes liquides [22] (F : feed, M : membrane, R : receiving)[36].	20
1.18	Représentation schématique du transport à travers une membrane supportée par un liquide ionique (SILM)[37].	20
3.1	Montage expérimental de l'unité de pervaporation	26
3.2	Réaction de quaternisation 1	28
3.3	Réaction de quaternisation 2	28
3.4	Réaction de quaternisation 3	29
3.5	Réaction de quaternisation 4	29
3.6	Réaction de quaternisation 5	29
3.7	Réaction de métathèse 1	31
3.8	Réaction de métathèse 2	31
3.9	Réaction de métathèse 3	31
3.10	Réaction de métathèse 4	32
3.11	Réaction de métathèse 5 : étape 1	32
3.12	Réaction de métathèse 5 : étape 2	32
3.13	Réaction acide-base 1	34
3.14	Réaction acide-base 2	34
4.1	Spectre EDS du support membranaire en PAN	41

4.2	Spectre EDS des différentes SILM	42
4.3	(a), (c) Perte de masse des IL en fonction de la température et (b),(d) dérivée de la perte de masse en fonction de la température	43
4.4	Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) tetrabutylammonium bromide et (b) 1-octyl-3-methylimidazolium bromide	45
4.5	Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide et (b) 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide	45
4.6	Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 4-methyl-4-octylmorphilium bromide et (b) 4-methyl-4-octylmorphilium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	45
4.7	Flux massique d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle	48
4.8	Perméance d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle	51
4.9	Sélectivité d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle	52
4.10	Schéma des molécules de cations	52
4.11	Flux massique avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	53
4.12	Perméance avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	55
4.13	Sélectivité avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	56
4.14	Schéma des molécules d'anions	57
4.15	Flux massique avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	57
4.16	Perméance avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	58
4.17	Sélectivité avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle	59
4.18	Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (a) PAN (b) [1O3MIm][Br] (c) [1OMIm][NTf2]	60
4.19	Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (d) [ODABCO][Br] (e) [TBA][Br]	61
4.20	Le logarithme népérien de la perméance en fonction de $1/T$ pour (a) PAN (b) [1O3MIm][Br] (c) [1OMIm][NTf2]	63
4.21	Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (d) [ODABCO][Br] (e) [TBA][Br]	63
4.22	Sélectivité avec différentes SILM à différentes températures avec du méthanol	65
4.23	Sélectivité avec différentes SILM à différentes températures avec du carbonate de diméthyle	65
4.24	PAN (a) Microscopie électronique à balayage du support en PAN (b) Coupe transversale de la couche en polymère et des fibres (c) Pores du PAN avant utilisation (d) Pores du PAN après expérience à 30°C avec du DMC	67
4.25	SILM contenant du [1O3MIm][Br] (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC	68

4.26	SILM contenant du [1O3MIm][NTf2] (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC	68
4.27	SILM contenant du [ODABCO][Br] (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC	68
4.28	SILM contenant du [TBA][Br] (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC	68
4.29	Courbe d'essai traction (a) Courbe complète (b) Partie élastique	69
B.1	Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-Octyl- 3-methylimidazolium acetate et (b) 1-Octyl-3-methylimidazolium imidazolite	79
B.2	Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-(6- hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride et (b) 1-(8-hydroxyoctyl)-3- methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide	80
B.3	Flux en fonction du temps pour le PAN à différentes températures	80
B.4	Flux en fonction du temps pour le [1O3MIm][Br] à différentes températures	80
B.5	Flux en fonction du temps pour le [1O3MIm][NTf2] à différentes températures	81
B.6	Flux en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures . .	81
B.7	Flux en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures	81
B.8	Perméance en fonction du temps pour le PAN à différentes températures .	82
B.9	Perméance en fonction du temps pour le [1O3MIm][Br] à différentes tempé- ratures	82
B.10	Perméance en fonction du temps pour le [1O3MIm][NTf2] à différentes températures	82
B.11	Perméance en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures	83
B.12	Perméance en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures	83
B.13	Sélectivité en fonction du temps pour le PAN à différentes températures . .	83
B.14	Sélectivité en fonction du temps pour le [1O3MIm][Br] à différentes tempé- ratures	84
B.15	Sélectivité en fonction du temps pour le [1O3MIm][NTf2] à différentes températures	84
B.16	Sélectivité en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures	84
B.17	Sélectivité en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures	85
C.1	PAN (a) Coupe transversale du PAN avant utilisation (b) Pores du PAN après expérience à 30°C avec du MeOH	86
C.2	SILM avec du [1O3MIm][Br] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH .	86
C.3	SILM avec du [1O3MIm][NTf2] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH .	87
C.4	SILM avec du [C8DABCO][Br] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH .	87
C.5	SILM avec du [TBA][Br] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH	87

Liste des tableaux

3.2	Données expérimentales des réactions de quaternisation	30
3.4	Données expérimentales des réactions de métathèse	33
3.6	Données expérimentales des réactions de métathèse	35
4.2	Moyennes des données expérimentales pour la préparation des SILM	43
4.4	Températures caractéristiques des différents liquides ioniques provenant des analyses TGA	44
4.6	Températures caractéristiques des différents liquides ioniques provenant des analyses DSC	46
4.8	Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation	50
4.10	Résultats de la mesure du pH des liquides ioniques testés	53
4.12	Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation	54
4.14	Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation	55
4.16	Résultats de la mesure du pH des liquides ioniques testés	57
4.18	Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation	58
4.20	Coefficient de diffusion du méthanol et du DMC dans un liquide ionique à 30°C	59
4.22	Coefficient d'activation du flux de perméation pour le méthanol et le carbonate de diméthyle	61
4.24	Coefficient d'activation de la perméance pour le méthanol et le carbonate de diméthyle	64
4.27	Perte de poids des SILM mesurée après imprégnation dans les différents solvants pendant une certaine durée	67
4.29	Module de Young et élongation maximale des différentes membranes	70
A.2	Valeurs des coefficients dans l'équation d'Antoine	77
B.3	Données expérimentales de la préparation des SILM	79

Chapitre 1

L'état de l'art

1.1 Contexte

Dans le contexte d'aujourd'hui, pour répondre à la demande énergétique croissante, il devient urgent de trouver des moyens pour produire de l'énergie sans émettre de carbone. En effet, la consommation énergétique ne cesse de croître en raison de l'augmentation exponentielle de la population mondiale, de la croissance industrielle et de la demande de transports.

Aujourd'hui il est fondamental de trouver des solutions pour diminuer les émissions de dioxyde de carbone, un gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique, un phénomène de plus en plus alarmant. En 2014, la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère atteignait déjà les 400 ppm.[1]

En plus de l'interdiction progressive de circuler dans les grandes villes de certains pays avec des voitures au-delà d'une certaine ancienneté et fonctionnant au diesel ou à l'essence, il convient de trouver des transports alternatifs n'émettant pas ou très peu de dioxyde de carbone. Les voitures électriques sont maintenant bien connues du grand public mais une autre solution existe : l'utilisation de biocarburants. Ceux-ci permettraient également de réduire le coût énergétique puisqu'en raison de la constante diminution des réserves de pétrole, le coût en énergie des techniques relatives à cette extraction est constamment en augmentation. Les consommateurs seront d'accord pour dire que les prix affichés à la pompe ne cessent d'augmenter.[2] Dès lors, la production de biocarburants devient de plus en plus cruciale.[3]

Les biocarburants peuvent être classés en deux catégories ; les biocarburants de première génération et ceux de seconde génération. Ces catégories sont établies en fonction des matières premières utilisées pour leur production. Ceux de première génération sont obtenus à partir d'huile végétale, de sucre ou encore d'amidon. Ces types de biocarburants utilisant de la matière première non durable (produits alimentaires) sont les plus utilisés. Les biocarburants de seconde génération sont obtenus à partir de la biomasse lignocellulosique, comme par exemple, le bois, miscanthus, etc... Cette catégorie de biocarburants est dès lors plus écologique.[4][5]

Le processus conventionnel pour produire du biodiesel est la transestérification des graisses animales, des huiles végétales (huile de colza, de soja, etc....[6]) ou encore des huiles de cuisson usagées. La réaction qui en découle est illustrée à la figure 1.1. Plus précisément, ce

procédé fait intervenir la réaction entre un glycéride et un alcool à l'aide d'un catalyseur qui produit des esters alkyls d'acides gras (biodiesel) et un alcool. Il est important de mentionner que dans certains cas des pré-traitements des huiles ou des graisses utilisées sont nécessaires. Par exemple, il est indispensable d'éliminer l'eau car dans le cas où la réaction représentée à la figure 1.1 est catalysée par une base, l'eau provoquerait l'hydrolyse des triglycérides ce qui aurait pour conséquence la production d'une pâte à savon et non le biodiesel souhaité.

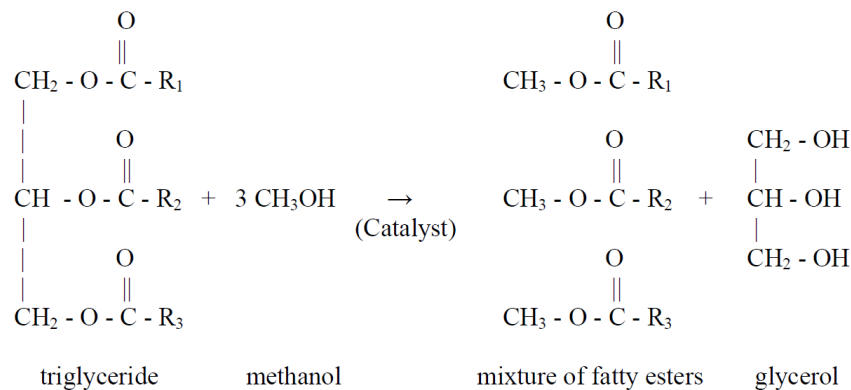


FIGURE 1.1 – Transestérification pour la production de biodiesel[6].

A l'échelle industrielle, cette réaction produit donc du biodiesel brut ainsi que du glycérol brut.[6] Le glycérol ainsi produit contient des impuretés telles que de l' H_2O , du CH_4 et des sels présents sous forme dissoute.[1] Ces deux produits devront donc subir par la suite une étape de nettoyage. Le glycérol ainsi obtenu peut être utilisé dans de nombreux domaines : l'industrie pharmaceutique et cosmétique pour ses propriétés émollientes et apaisantes, comme solvant dans les teintures ou encore dans les encres en raison de ses propriétés de conservation jouant ainsi le rôle de stabilisateur. Ceci n'étant qu'une liste exhaustive de son utilisation, c'est donc un composé fortement apprécié, et pourtant la quantité de glycérol utilisée dans ces nombreuses applications est bien inférieure à la quantité de glycérol produite. En effet, comme mentionné ci-dessus, dans le contexte environnemental actuel, la production de biodiesel et dès lors de glycérol ne cesse d'augmenter alors que l'augmentation de la consommation de glycérol n'est pas aussi significative.[7] Il faut donc trouver un moyen pour tirer profit de cette quantité excédentaire de glycérol.

Une solution prometteuse est son utilisation dans l'industrie de la chimie fine, c'est-à-dire synthétiser des produits qui répondent à des besoins bien spécifiques [8] en obtenant par exemple des éthers, des acétals, des cétals ou encore des esters qui pourront ensuite être utilisés dans un certain nombre d'applications dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, etc... [1].

Les principaux produits obtenus à partir du glycérol sont illustrés à la figure 1.2.

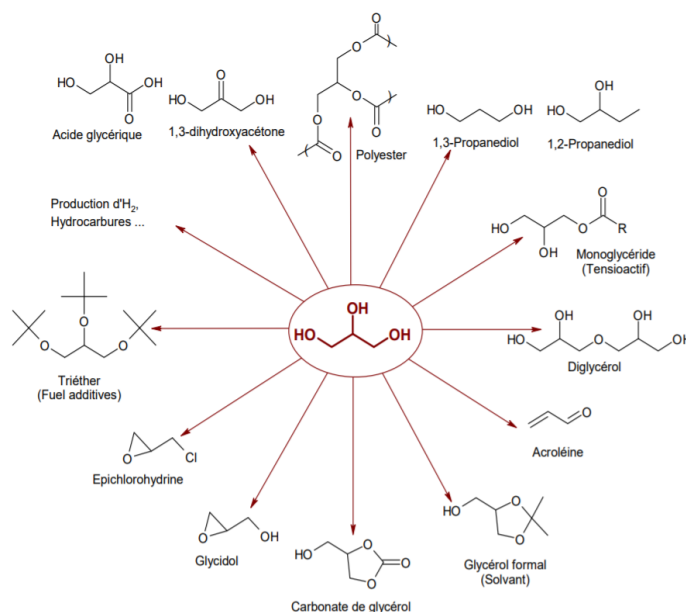


FIGURE 1.2 – Principales transformations réalisées à partir du glycérol[8].

Le produit à mettre en exergue ici est le glycérol de carbonate, noté GC, qui peut être obtenu par transestérification du glycérol avec du carbonate de diméthyle. Ce dernier pourrait être produit par d'autres méthodes, mais cette réaction avec le glycérol offre, d'une part, un moyen d'utiliser l'excédent de glycérol et d'autre part, apporte des conditions de réaction mineures, un processus simple, une séparation facile tout en ayant un rendement en GC élevé.[9]

Les sous-sections suivantes donnent un aperçu des différents composants qui interviennent dans cette réaction.

1.2 Le glycérol

La molécule de glycérol, notée GL, est représentée sur la figure 1.3. Il s'agit du 1,2,3-propanetriol. Ce composé a été découvert en 1779 par Carl Wilhelm Scheele, un chimiste suédois.

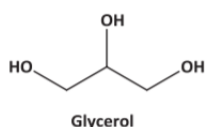


FIGURE 1.3 – La molécule de glycérol[1].

A température ambiante, le glycérol se présente sous forme d'un liquide polaire, transparent et visqueux. Il a la propriété d'être soluble dans l'eau et dans les milieux qui présentent une certaine polarité mais est insoluble dans les milieux non polaires et les hydrocarbures.[1]

La section précédente indiquait la principale source du glycérol mais il existe d'autres moyens d'obtenir du glycérol en grandes quantités. Il peut provenir de l'industrie du savon comme sous-produit ou de l'hydrolyse des huiles végétales et des graisses ou encore de la fermentation du sucre.

1.3 Le carbonate de diméthyle

La figure 1.4 représente la molécule de carbonate de diméthyle, notée DMC.

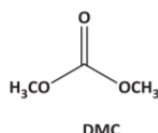


FIGURE 1.4 – La molécule de carbonate de diméthyle[1].

Le carbonate de diméthyle est un ester de carbonate qui se présente sous forme liquide à température ambiante, est transparent, incolore, non corrosif et biodégradable. Travailler avec cette substance comporte de nombreux avantages dont notamment le fait qu'elle est considérée comme étant un liquide faiblement toxique, que son odeur est agréable, se rapprochant fortement de celle du méthanol. Par ailleurs, le carbonate de diméthyle n'est pas irritant et non mutagène. Ce composé ne demande donc pas d'attention particulière lorsqu'il est manipulé.[10][11]

Le DMC est largement utilisé dans l'industrie chimique, pharmaceutique ou comme solvant dans l'industrie de la peinture et du revêtement, etc...[12]

1.4 Le carbonate de glycérol

La molécule de carbonate de glycérol est représentée à la figure 1.5 et est notée GC.

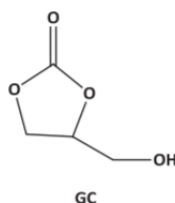


FIGURE 1.5 – La molécule de carbonate de glycérol[1].

Le carbonate de glycérol se retrouve dans un nombre croissant de nouvelles applications mais son plus gros désavantage aujourd'hui est son prix relativement élevé. Son utilisation reste donc limitée à des produits chimiques spéciaux.[1]

Ce composé est obtenu par diverses réactions qui sont représentées à la figure 1.6.

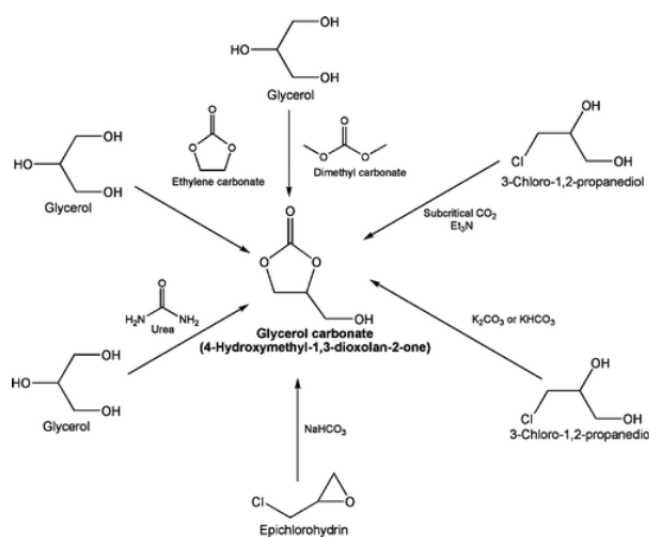


FIGURE 1.6 – Synthèse du carbonate de glycérol[13].

Comme déjà mentionné, la réaction présentée dans les sections suivantes est la transestérification du glycérol à partir du carbonate de diméthyle. Du méthanol, CH_3OH , est également produit durant cette réaction, celle-ci étant rendue possible grâce à l'ajout de catalyseurs dont plusieurs types peuvent être utilisés[14] :

- Homogènes : parmi ceux-ci le KOH peut être cité, tout comme le K_2CO_3 , le $NaOH$, le H_2SO_4 ou encore des liquides ioniques. Ces types de catalyseurs ont une meilleure activité mais sont difficiles à extraire du mélange réactionnel.
- Hétérogènes : parmi ceux-ci, le $CaCO_3$, tout comme le CaO , le Na_2O , le ZnO , le MgO , et bien d'autres. Il est possible de les extraire facilement du mélange réactionnel à l'aide d'un filtre mais ils ont une faible activité.

A titre d'exemple, le carbonate de glycérol peut être produit à l'aide de $NaOH/\gamma-Al_2O_3$. Ce catalyseur est hétérogène et s'avère être très efficace pour cette réaction. De plus, il peut facilement être récupéré et recyclé.

La réaction est alors réalisée dans les conditions suivantes :

- Utilisation d'un rapport molaire DMC/glycérol de 2.
- Rapport en poids catalyseur/glycérol de 3%.
- Réaction se déroulant pendant 1 heure.
- Température de réaction de 78 °C.

Lorsque la réaction est menée dans ces conditions, la valeur de conversion du glycérol obtenu est de 97,9% et la sélectivité en carbonate de glycérol atteint les 99%. Dans ce cas, le catalyseur employé a une performance de 80%.[15]

La réaction de transestérification étant une réaction à l'équilibre, elle implique une conversion faible des réactifs en produits. Cependant, certains paramètres peuvent être modifiés

afin d'obtenir une meilleure conversion. Les paramètres sur lesquels il est possible de jouer sont la température, le rapport molaires DMC/glycérol, le temps de réaction et le catalyseur employé (le type et la quantité).[14]

Le carbonate de glycérol est également utilisé dans de nombreux domaines. Il est notamment utilisé comme solvant organique sans COV dans l'industrie cosmétique, dans les peintures ou dans les batteries. Il est en outre utilisé comme agent solubilisant dans les tablettes détergentes et permet ainsi d'augmenter la vitesse de dissolution de ces tablettes dans l'eau. Ce composé se retrouve également dans les membranes utilisées pour la séparation des gaz, etc...[9][7]

1.5 Le méthanol

Le méthanol, noté MeOH, est un alcool. La molécule de méthanol est représentée sur la figure 1.7.

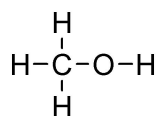


FIGURE 1.7 – Molécule de méthanol[16].

Le méthanol se trouve sous forme d'un liquide incolore, volatil[17] et inodorant à faible concentration. C'est un liquide inflammable et toxique.[18]

Le méthanol peut être utilisé pour produire divers dérivés tels que le formaldéhyde ou de l'acide acétique qui sont ensuite employés dans les produits pharmaceutiques, les colles, les peintures, etc...[18]

1.6 Le mélange carbonate de glycérol et méthanol

La production de carbonate de glycérol engendre donc un mélange à l'équilibre de quatre composés qui devront être séparés : le DMC, le GC, le MeOH et le GL. La difficulté réside ici dans le fait que le mélange carbonate de diméthyle + méthanol constitue un mélange azéotrope à 86,47% en mol à 1 bar de méthanol et ne peut donc pas être facilement séparé à l'aide d'une colonne de distillation. Même si cette colonne disposait d'un nombre infini d'étages, la composition du distillat obtenu serait toujours égale à la composition azéotropique, qui est donc la composition maximale qu'il est possible d'obtenir.[14] Une solution alternative pour réaliser cette séparation est d'avoir recours à la pervaporation. En effet, cette technique ne se base pas sur les différences de volatilités relatives des composants à séparer mais sur les différences de vitesses relatives de perméation à travers une membrane. Sans oublier que cette méthode permet en outre de diminuer considérablement la demande énergétique.[19]

1.7 Pervaporation

De façon générale la pervaporation est une sorte de séparation membranaire. L'utilisation d'une membrane qui agit comme une barrière sélective est une technologie qui se développe très rapidement ces dernières années.[19]

La pervaporation est utilisée pour séparer sélectivement des solvants à l'aide d'une membrane dense. Au niveau de la membrane deux phénomènes apparaissent ; la sorption sélective et la diffusion d'une partie des solvants. La spécificité de la pervaporation réside dans le fait qu'un changement de phase se produit pour les espèces diffusantes à travers la membrane. Le mot pervaporation est une combinaison des mots "perméation" et "évaporation". La membrane agit donc comme une barrière entre l'alimentation liquide et ce qu'on appelle le perméat qui se présente sous forme gazeuse. Ce processus est illustré à la figure 1.8.

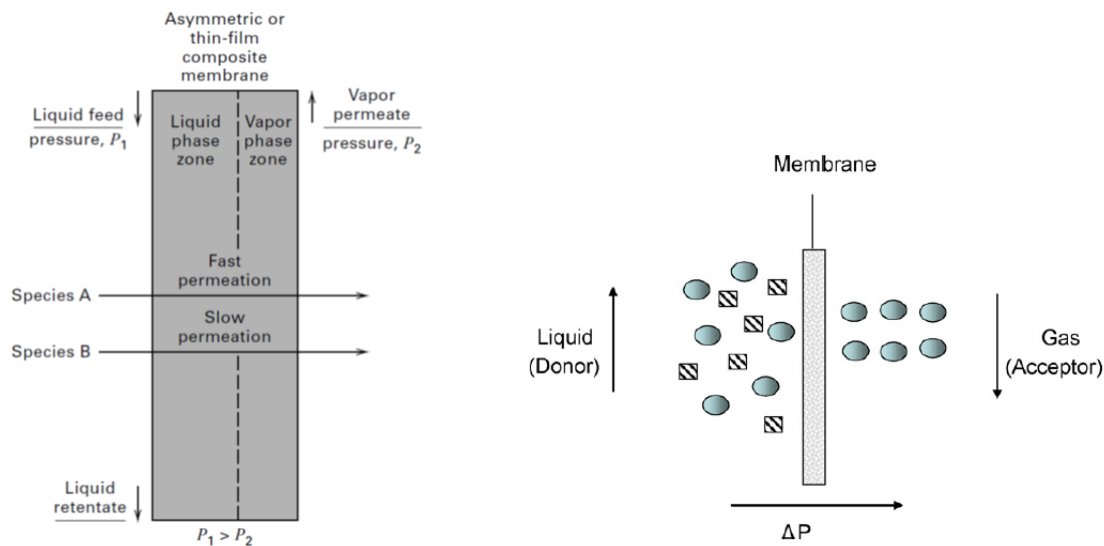


FIGURE 1.8 – Principe de la pervaporation [19][20].

Comme le montre l'image à gauche sur la figure 1.8, le liquide se trouve du côté dense et mince de la membrane. Ensuite, la figure indique que l'alimentation est à la pression P_1 . Cette pression est telle qu'elle permet de conserver la phase liquide dans le cas où l'alimentation est épuisée en espèces A et B et ainsi produire un rétentat liquide. Afin que le perméat se présente sous forme gazeuse, une pression P_2 est appliquée en-dessous ou au niveau du point de rosée du perméat. Cette pression P_2 doit être la plus faible possible afin de maximiser la force motrice de la perméation. Ceci est indispensable étant donné que le liquide qui est en contact avec la membrane est enclin à se dissoudre dans la membrane. Dû à cela, une augmentation de la perméabilité et une diminution de la sélectivité se manifeste.

La membrane est sélectionnée de telle sorte qu'elle laisse diffuser sélectivement une espèce notée A et possède une perméabilité finie pour l'espèce notée B. Dès lors, le rétentat est riche en B et le perméat riche en A.

Afin que le transport se produise à travers la membrane, un gradient de potentiel, d'activité chimique est créé de part et d'autre de la membrane en préchauffant l'alimentation et en vaporisant le perméat.[21][20]

1.7.1 Principe de fonctionnement

La figure 1.9 illustre les différentes étapes qui interviennent dans le mécanisme de perméation à travers la membrane.

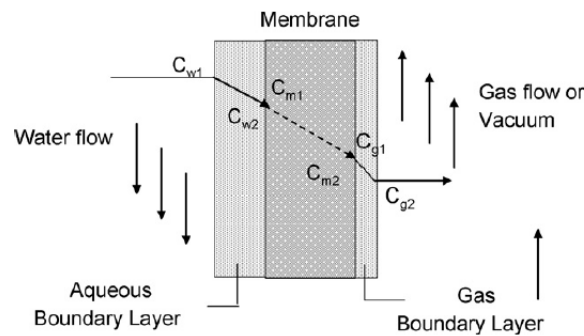


FIGURE 1.9 – Profil de concentration dans un processus de pervaporation [19].

Les étapes qui interviennent dans le transport de masse à travers la membrane sont les suivantes :

- Diffusion à travers la couche limite liquide, c'est-à-dire du côté de l'alimentation de la membrane. La concentration initiale C_{w1} diminue à C_{w2} .
- Sorption sélective des molécules dans la membrane. La concentration passe alors de C_{w2} à C_{m1} .
- Diffusion à travers la membrane sous un gradient de concentration. La concentration diminue jusqu'à C_{m2} à travers la membrane.
- Désorption dans la phase gazeuse du côté du perméat. La concentration passe de C_{m2} à C_{g1} .
- Diffusion à partir de la membrane à travers la couche limite du côté du perméat de la membrane. La concentration finale est alors égale à C_{g2} .

Le transfert de masse d'une espèce qui se produit à travers la membrane peut être décrit par le modèle de solution-diffusion.

Modèle de solution-diffusion

Ce modèle suppose un équilibre entre, d'une part, le liquide présent en amont de la membrane et, d'autre part, celui qui se trouve à la surface de celle-ci et entre la vapeur présente en aval de la membrane et celle du côté de la membrane.[20]

Dans ce modèle, le transport de masse est décrit en trois étapes[22] :

1. La sorption se produit dans la couche active du côté de l'alimentation.
2. Le perméat diffuse ensuite à travers la couche active selon la loi de Fick.[23][22]
3. Enfin, la désorption se produit dans la couche active du côté du perméat.

La vitesse globale du transport à travers la membrane est déterminée par l'étape de diffusion qui se justifie par le fait qu'il existe, au niveau des deux côtés de la membrane, des équilibres de sorption. Afin de décrire l'étape de perméation, la description se base sur le fait que les forces motrices de la température, de la concentration et de la pression sont reliées les unes aux autres.[24]

La vitesse pour la diffusion à travers la membrane d'une espèce i peut être décrite par la loi de Fick, comme suit[25] :

$$J_i = D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1.1)$$

- J_i : le flux partiel ou le taux de perméation du composant i .
- D_i : la diffusivité/ coefficient de diffusion du composant i .
- $\frac{dc_i}{dx}$: le gradient de concentration à travers la membrane.

La force motrice globale responsable de la diffusion du perméat à travers la membrane est le gradient dans son potentiel chimique μ_i . Le flux J_i d'un composant i peut donc également être décrit via l'équation 1.2, exprimé en $[g/cm^2s]$ [24] :

$$J_i = c_i U_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (1.2)$$

- U_i : un coefficient de proportionnalité.
- c_i : la concentration du composant i .
- $\frac{d\mu_i}{dx}$: le gradient de potentiel chimique du composant i .

Comme déjà mentionné, en pervaporation, le transport des espèces à travers la membrane est rendu possible lorsque la pression de vapeur du gaz du côté du perméat est maintenue inférieure à celle du liquide du côté de l'alimentation. Sur la figure 1.10 sont représentés les gradients de potentiel chimique, d'activité et de pression dus au transport des espèces à travers la membrane.[23]

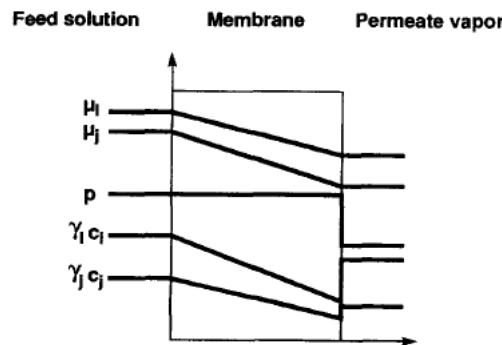


FIGURE 1.10 – Profil des gradients de potentiel chimique, de pression et d'activité à travers la membrane [23].

Il est donc possible d'exprimer la force motrice de la diffusion du perméat à travers la membrane en termes de pression partielle de vapeur.[20]

L'équation 1.1 peut être réécrite sous la forme suivante, plus utilisée dans un procédé de pervaporation [22] :

$$J_i = -D_{mi}\nabla c_i \quad (1.3)$$

- D_{mi} : la diffusivité (Fickian) du composant i dans la membrane.
- ∇c_i : le gradient de concentration molaire du composant i dans la membrane.

L'équation 1.3 peut être réécrite comme suit, connaissant les concentrations du côté du rétentat, c_{mi}^f , et du côté du perméat, c_{mi}^p [22] :

$$J_i = \frac{D_{mi}}{L} (c_{mi}^f - c_{mi}^p) \quad [mol_i/m^2.s] \quad (1.4)$$

- D_{mi} est exprimé en $[m^2/s]$.
- L : l'épaisseur de la membrane est exprimée en $[m]$.
- Les concentrations c_{mi}^f , c_{mi}^p sont exprimées en $[mol_i/m^3]$.

Les concentrations au niveau des deux côtés de la membrane peuvent être égalées selon la formule $c_{mi} = S_{mi}p_i$, avec S_{mi} exprimant la solubilité du composant i dans la membrane et p_i , la pression de vapeur du composant i . Cette égalité peut être utilisée étant donné que la pression diminue à l'intérieur de la membrane afin de passer d'un flux liquide à un flux gazeux. En insérant ce résultat dans l'équation 1.4, l'équation suivante est obtenue [22] :

$$J_i = \frac{D_{mi}S_{mi}}{L} (p_i^f - p_i^p) \quad (1.5)$$

Pour rappel, la différence $(p_i^f - p_i^p)$ correspond à la force motrice pour la pervaporation.

Enfin, les différentes pressions de vapeur peuvent être réécrites de la façon suivante :

$$\begin{aligned} p_i^f &= x_i \gamma_i p_i^{vap} \\ p_i^p &= y_i P_p \end{aligned}$$

- γ_i : le coefficient d'activité du composant i à une température donnée.
- x_i , y_i : la fraction molaire du rétentat et celle du perméat du composant i , respectivement.
- p_i^{vap} : la pression de vapeur du composant pur i .
- P_p : la pression totale du perméat.

En insérant ces deux dernières égalités dans l'équation 1.5, le résultat suivant est obtenu [22] :

$$J_i = \frac{D_{mi}S_{mi}}{L} (x_i \gamma_i p_i^{vap} - y_i P_p) \quad (1.6)$$

$$J_i = \bar{P}_i (x_i \gamma_i p_i^{vap} - y_i P_p) \quad (1.7)$$

$$J_i = \bar{P}_i \Delta p_i \quad (1.8)$$

- $\bar{P}_i = \frac{P_i}{L} = \frac{S_i D_i}{L}$: la perméance du composant i à travers la membrane d'épaisseur L .

1.7.2 Membranes

La membrane utilisée pour effectuer la pervaporation joue un rôle majeur dans l'efficacité de la séparation puisque ce processus se base sur l'interaction entre la membrane et les composants à séparer. Les principales caractéristiques de la membrane à prendre en compte sont : sa morphologie, sa géométrie et sa structure. [19][26]

Morphologie

Les membranes peuvent être de deux types, poreuses ou non poreuses telles que représentées à la figure 1.11

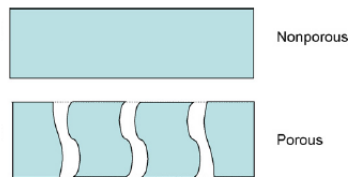


FIGURE 1.11 – Représentation schématisée des membranes poreuses et non-poreuses[19].

La taille et la forme des pores influencent de manière significative l'efficacité de la pervaporation ainsi que sa sélectivité. La membrane a également une influence sur le mécanisme de transport. Par exemple, dans les membranes poreuses la perméation se produit par exclusion de taille, c'est-à-dire que seules les particules qui ont une taille plus petites que les pores migrent de l'autre côté de la membrane. Cela a pour conséquence que ce type de membrane permet des flux plus élevés mais empêche d'avoir une sélectivité élevée. Dans le cas des membranes non poreuses, ce n'est pas aussi simple. La molécule doit dans un premier temps se répartir sur la membrane pour ensuite diffuser à travers la membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Cela implique que dans le cas d'une membrane non poreuse, la séparation est gouvernée par le coefficient de séparation (partition coefficient) et par la diffusivité du composant à travers la membrane. En pervaporation, ce sont les membranes non poreuses qui sont principalement utilisées puisqu'elles permettent d'obtenir une haute sélectivité.

D'autres types de membranes existent, comme les membranes composites et les membranes à matrice mixte telles que représentées sur la figure 1.12.

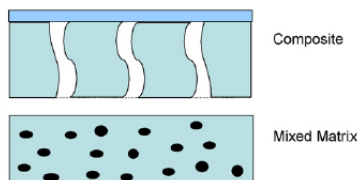


FIGURE 1.12 – Représentation schématisée des membranes composites et à matrice mixte[19].

Les membranes composites sont composées d'une fine couche à la surface de la membrane microporeuse. Ce type de membrane est composée de deux matériaux différents, l'un pour

la fine couche et l'autre pour le support. La sélectivité de la membrane est alors fonction de la couche supérieure. Dans le cas des membranes à matrice mixte, notées MMM, la matrice est composée d'un polymère qui contient des charges solides inorganiques telles que des tamis moléculaires, des zéolites, de la silice, etc... Ces solides sont ajoutés afin d'augmenter la sélectivité tout en gardant les avantages d'une membrane simplement composée d'un polymère. Il est démontré que lorsque la teneur en zéolite augmente, le flux de perméation ainsi que la sélectivité augmentent également.

Matériaux utilisés

Les membranes utilisées en pervaporation sont pour la plupart composées de polymères provenant des énergies fossiles. Les technologies membranaires ont eu un énorme succès en raison du fait qu'elles utilisent un composé, à savoir le pétrole, disponible et offrant des perspectives d'évolution en raison de sa polyvalence et sa stabilité à long terme. Par contre, il faut garder à l'esprit que si les produits pétrochimiques apportent de nombreux avantages pour cette technologie (haute stabilité thermique et chimique, haute résistance mécanique,...), ils sont néanmoins néfastes pour l'environnement.

Le matériau le plus utilisé pour la préparation de membranes pour la pervaporation dans le cas de déshydratation de substances organiques est le polyvinyl acetate, noté PVA dû à son fort caractère hydrophile. Le PVA se présente sous forme réticulée afin d'augmenter la stabilité mécanique de la membrane et de la rendre insoluble dans l'eau.[26]

1.7.3 Liquides ioniques

Depuis le début du XXI^e siècle, les liquides ioniques sont en pleine croissance en raison de leurs caractéristiques spéciales et polyvalentes et se retrouvent dans de plus en plus d'applications. Ces composés sont principalement utilisés dans les processus de séparation puisque ceux-ci apportent une solution alternative pour un monde plus durable.[27] En effet, ces composés sont considérés comme étant des "solvants verts" en raison du fait qu'ils ne peuvent pas être rejetés dans l'atmosphère sous forme organique volatile dû à leur pression de vapeur négligeable à température ambiante. La toxicité des liquides ioniques dépend de leur nature et particulièrement de la nature du cation. En règle générale, la toxicité augmente avec l'augmentation de la chaîne alkyle mais le taux de biodégradabilité augmente également. Il convient par conséquent de trouver un compromis entre biodégradabilité et toxicité.[22]

De façon générale, un liquide ionique est un composé organique entièrement composé d'ions. C'est un sel organique qui est liquide à température ambiante. Pendant longtemps ces liquides ont d'ailleurs été appelés "sels fondus", les liquides ioniques faisant partie de la famille des sels fondus [28], comme indiqué sur la figure 1.13.

Les liquides ioniques comprennent pour la plupart un cation organique et un anion qui peut être soit organique, soit inorganique. Au moins un de ces ions doit être volumineux et avec une faible symétrie afin que le sel soit présent sous forme liquide à basse température.[27] Cela a pour conséquence d'encombrer les empilements cristallins et donc de diminuer la température de fusion.[29]

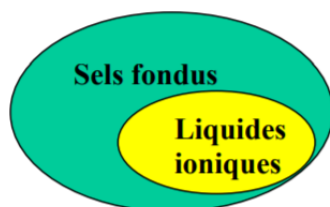


FIGURE 1.13 – Classification des liquides ioniques, un sous-ensemble des sels fondus[28].

Les ions sont des particules de taille moléculaire ou atomique qui sont porteurs de charges électriques. Dans une phase gazeuse, les ions peuvent se retrouver sous forme d'ions individuels, par contre dans la phase solide ou dans la phase liquide, ils se présentent sous la forme de combinaisons électriques neutres d'anions, chargés négativement et, de cations, chargés positivement.[30]

A haute température, les liquides ioniques sont composés d'ions monoatomiques, comme par exemple le Ca^{2+} et le F^- . A température légèrement inférieure, ces liquides sont constitués de cations ammonium ou phosphonium quaternaires avec un large choix d'anions comme par exemple le $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$. A température ambiante, ces sels fondus sont composés de gros cations organiques (comme par exemple le 1-éthyl-3 méthylimidazolium) et d'anions polyatomiques (comme par exemple le $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$).[30]

Ces types de composés possèdent les propriétés suivantes :

- Ils sont non volatils.[31]
- Ils sont ininflammables[31][32] dû au fait qu'ils ne disposent pas de pression de vapeur mesurable à température et pression ambiantes.[32]
- Ils ont une bonne stabilité thermique lorsque la température est inférieure à 400°C et une bonne stabilité chimique.[31] La stabilité thermique est influencée par la nature des anions puisqu'elle influence la température de dégradation des liquides ioniques ainsi que le mécanisme de dégradation. Cette stabilité augmente avec la taille de l'anion.[22]
- Ils peuvent être hydrophobes ou hydrophiles [31] selon la nature de l'anion présent pour former des liaisons avec l'hydrogène de l'eau. Les liquides ioniques dérivés d'imidazolium sont quant à eux généralement hygroscopiques.[28]
- Ils sont capables de dissoudre un grand nombre de matériaux organiques, inorganiques, biochimiques ou des composés issus du pétrole, et sont donc considérés comme étant de très bons solvants.[32]
- Ils sont en général plus denses que l'eau. Leur densité est comprise entre 1 et $1,6 \text{ g/cm}^3$ et est contrôlée selon la nature de l'anion. Il est possible d'augmenter leur densité en diminuant la température.[28]

- Les gaz ont généralement une solubilité assez faible dans les liquides ioniques. Cette solubilité peut être améliorée en diminuant la température ou en augmentant la pression. Hormis pour le dioxyde de carbone, la loi d'Henry peut être appliquée pour les gaz.[28]
- La miscibilité des solvants organiques dans les liquides ioniques est d'autant plus grande quand ces solvants disposent d'une grande polarité. Par conséquent, les alcools à chaînes courtes et les cétones, l'acétonitrile, le THF et le dichlorométhane ont une grande miscibilité dans les liquides ioniques.[28]
- La viscosité des liquides ioniques est généralement plus élevée que celle des solvants organiques couramment utilisés. La structure chimique des liquides ioniques, la température et la présence d'impuretés influencent leur viscosité. La structure du cation peut augmenter la viscosité en augmentant la longueur de la chaîne alkyle dû à l'augmentation stérique que cela engendre. L'anion influence la viscosité via sa symétrie. Au plus la viscosité augmente au plus la symétrie de cet anion augmente et au plus l'anion est sphérique. De façon générale, la viscosité des liquides ioniques est régie par les liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals, la mobilité et le poids moléculaire.[22]

Les liquides ioniques qui comportent des cations à courtes chaînes alkyles sont présents sous forme de solides cristallins à fortes interactions. Les liquides constitués de chaînes alkyles de longueur intermédiaire disposent de grands domaines liquides et se solidifient lorsqu'ils sont à l'état vitreux. En ce qui concerne les liquides ioniques comprenant de longues chaînes alkyles, ils sont amphiphiles, mènent à la formation de mésophases et induisent une cristallisation en feuillets.[28]

Les liquides ioniques les plus souvent utilisés sont les alkyropyridiniums, les N,Ndialkylimidazoliums et les alkylphosphoniums qui peuvent être associés à différents anions inorganiques tels que le Br, le Cl, le I, le BF₄, le NTf₂ et le BF₆, ou des anions organiques tels que le tosylate, l'acétate et le triflate. Par conséquent, il existe un grand nombre de combinaisons possibles en vue d'obtenir des liquides ioniques sur mesure en fonction de l'application.[29] Il est donc possible d'optimiser leur interaction avec des substances spécifiques présentes dans des mélanges, ce qui permet ainsi de réaliser un grand nombre de séparations de natures très variées.[27]

La figure 1.14 indique les différents domaines dans lesquels les liquides ioniques sont utilisés.

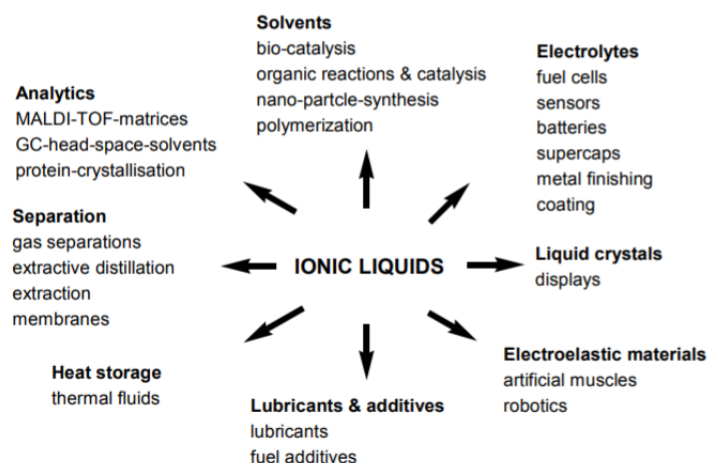


FIGURE 1.14 – Applications des liquides ioniques[33].

Il est possible de combiner les liquides ioniques avec un support solide mais dans ce cas l'utilisation de ces liquides à la place des solvants moléculaires classiques résulte en une caractéristique négative, à savoir, une viscosité relativement élevée. Cependant, il est possible d'annihiler ce défaut en utilisant des phases liquides ioniques supportées, notées SILM (Supported Ionic Liquid Membrane), plutôt que des liquides ioniques en vrac.

Production des liquides ioniques

L'objectif ici est de résumer les différents moyens de synthèse des liquides ioniques. En effet, il existe de nombreuses méthodes du fait que les chercheurs ont chacun des astuces qui leur sont propres pour améliorer le chemin de synthèse de ces liquides.[34]

Le premier article parlant de la préparation d'un liquide ionique, à savoir le nitrate d'éthylammonium, a été publié en 1914. À cette époque, ce composé avait été produit grâce à une solution aqueuse d'éthylamine refroidie en excès avec de l'acide nitrique 3M. Ensuite, un procédé de distillation était utilisé afin d'éliminer l'eau ainsi que l'excès d'éthylamine du mélange dans le but d'obtenir un sel pur. Ce sel avait la propriété d'être présent sous forme liquide à température ambiante. Cette méthode est la plus simple mais ne peut être appliquée que pour une petite gamme de sels.[34]

La figure 1.15 décrit les classes de cations les plus répandues.[34][35]

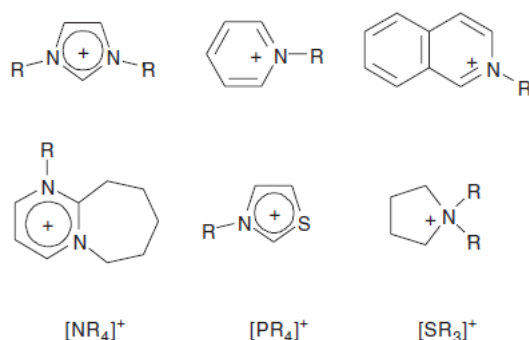


FIGURE 1.15 – Exemples de cations couramment utilisés dans les liquides ioniques[34].

Ce type de liquides ioniques est produit avec une méthode plus complexe. De façon générale, il est possible de séparer en deux la synthèse de tels liquides. D'une part, la formation du cation sélectionné et d'autre part, l'échange d'anions afin de former le liquide ionique souhaité. Un exemple de ce chemin de réaction est illustré à la figure 1.16 dans le cas où des sels d'ammonium sont désirés.

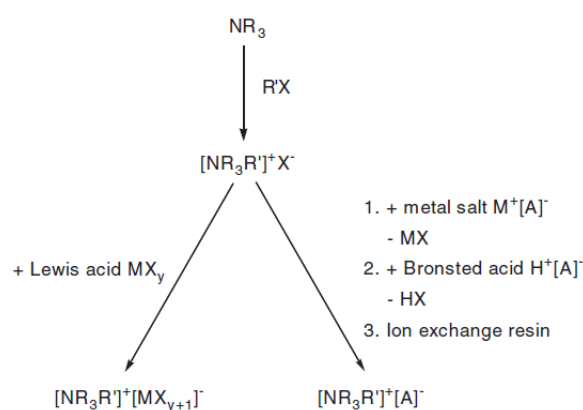


FIGURE 1.16 – Exemple de chemins de synthèse typiques pour la préparation de liquides ioniques[34].

Dans certains cas, seule la première étape est nécessaire, dans d'autres seule la deuxième étant donné que certains cations se retrouvent déjà sur le marché à un prix abordable.[34]

Réactions de quaternisation

Il est possible de produire les cations souhaités de deux façons; soit par protonation avec un acide libre comme expliqué ci-dessus dans le cas du nitrate d'éthylammonium, soit par quaternisation d'une phosphine ou d'une amine en présence généralement d'un haloalcane. Comme déjà mentionné, la réaction de protonation décrite ci-dessus peut être appliquée pour les mêmes sels mais lorsque le poids moléculaire des amines est plus élevé, cette méthode ne peut être utilisée en raison d'un risque de contamination par une amine résiduelle.

La réaction de quaternisation est un procédé d'alkylation qui apporte quelques avantages à savoir[34] :

- Les haloalcanes sont largement présents sur le marché et à des prix raisonnables.
- Les températures auxquelles les réactions de substitution se déroulent ne sont pas trop élevées.
- Il est facile par la suite de convertir les sels d'halogénures obtenus en combinaison avec d'autres anions.

Dans une réaction de quaternisation, des halogénures d'alkyle jouent aisément le rôle d'agents d'alkylation en raison de leur prix raisonnable et de leur disponibilité.[33] Les haloalcanes utilisés dans la réaction de quaternisation sont des bromoalcanes, des chloroalcanes et des iodoalcanes. Le fluoroalcane, quant à lui, ne peut pas être utilisé pour former des sels de fluorure, une autre méthode doit dès lors être utilisée pour synthétiser ce sel. Les réactions de substitution nucléophile imposent ces conditions de réaction et sont de moins en moins exigeantes dans l'ordre suivant $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$. Par conséquent, les chloroalcanes sont les moins réactifs et les iodoalcanes, les plus réactifs. Cette réactivité est cependant affectée négativement par l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. En fonction du type d'haloalcane utilisé, la durée nécessaire pour mener à bien la réaction varie, de même que la température.[34]

Les réactions de quaternisation sont très simples puisqu'il suffit juste de mélanger l'amine ou le phosphine avec l'haloalcane avant d'agiter et chauffer le mélange. La réaction ne nécessite pas l'utilisation de solvant puisque les réactifs sont habituellement liquides et miscibles entre eux ; au contraire des produits de sels d'halogénures qui sont, eux, non miscibles avec les composés initiaux. Cependant, dans la pratique, un solvant est utilisé. Celui-ci est ensuite éliminé en même temps que le produit initial présent en excès, par simple décantation étant donné que les solvants utilisés sont moins denses que les sels d'halogénures. Lorsque la réaction est terminée et la décantation du solvant finalement achevée, le sel doit être chauffé sous vide afin d'éliminer toute trace de solvant et de produit de départ. Ce chauffage ne peut pas être fait à une température supérieure à 80°C sinon une inversion de la réaction de quaternisation se produira. [34]

Dans certains cas, pendant la réaction de quaternisation, il a été observé qu'un fort dégagement de chaleur se produit lorsque la vitesse de réaction augmente, particulièrement lorsque des bromoalcanes sont utilisés. Lorsque les réactions sont réalisées à grande échelle, il est donc vivement conseillé de surveiller les réactions.[34] Cet excès de chaleur a pour effet de décolorer le produit, ce qui montre que le solvant comporte dès lors des impuretés.[33] Dans le cas des iodoalcanes, la réaction peut s'effectuer à température ambiante. Les sels ainsi formés sont sensibles à la lumière, il faut donc empêcher les rayons lumineux d'atteindre le récipient de réaction.[34]

Dans la plupart des cas, le montage expérimental pour la quaternisation consiste en un condenseur à reflux. Afin d'éliminer l'eau et l'oxygène pendant la réaction, il est préférable d'effectuer celle-ci soit sous azote, soit sous tout autre gaz inerte. Il est nécessaire d'éliminer

l'oxygène lorsqu'un sel d'halogénure incolore doit être obtenu.[34]

Il est également fondamental de faire en sorte que la réaction soit à l'abri de l'humidité étant donné que les produits utilisés sont très souvent hygroscopiques.[34]

Une chose importante à mentionner est le fait que cette méthode peut être utilisée pour produire d'autres composés que les sels d'halogénures.[34]

Réactions d'échanges d'anions

Les réactions d'échanges d'anions peuvent être séparées en deux parties : le traitement des sels d'halogénures à l'aide de liquides ioniques à base d'acides de Lewis et la métathèse anionique. Ces deux parties sont décrites ci-dessous.[34]

- Le traitement de sel d'halogénure quaternaire, $[R'R_3N]^+X^-$, à l'aide d'un acide de Lewis, MX_y , permet de former plus d'une espèce anionique en fonction des proportions relatives de $[R'R_3N]^+X^-$ ainsi que de MX_y . Ce type de liquides ioniques, c'est-à-dire à base d'acides de Lewis, est le plus couramment produit par un simple mélange du sel d'halogénure quaternaire avec l'acide de Lewis dans de bonnes proportions[34][33] et ne nécessite donc pas l'utilisation d'un solvant.[33] La réaction qui se produit est exothermique, certaines précautions sont donc parfois nécessaires lors de l'ajout d'un réactif. L'excès de chaleur locale peut dans certains cas décomposer et décolorer le liquide ionique.[34][33] Il est possible d'éviter cela en refroidissant avec un bain de glace le mélange réactionnel[33] ou en ajoutant progressivement l'acide de Lewis au sel d'halogénure par petites portions afin de permettre la dissipation de la chaleur.[33][34] Les différents produits étant pour la plupart sensibles à l'eau, il est conseillé d'utiliser un dessiccateur pour effectuer la réaction et ensuite pour stocker les liquides ioniques avant leur utilisation. Il est par conséquent vivement recommandé de préparer seulement la quantité nécessaire étant donné que la décomposition par hydrolyse est inévitable avec le temps. La seule façon d'empêcher cette décomposition est de stocker ces liquides ioniques dans des flacons scellés sous vide.[34]
- La métathèse anionique permet de produire des liquides ioniques non contaminés par des anions ou des cations indésirables. La solubilité des liquides ioniques dans l'eau dépend fortement de l'anion et du cation utilisés. Seule la préparation de liquides ioniques immiscibles dans l'eau sera décrite ici car elle constitue la méthode la plus simple. Celle-ci consiste dans un premier temps à préparer une solution aqueuse d'un sel d'halogénure avec le cation souhaité. Ensuite, l'échange de cations peut s'effectuer de deux façons, soit avec l'acide libre de l'anion approprié, soit avec un sel d'ammonium ou de métal. La première façon est préférentiellement choisie car elle ne produit que du HCl, HI ou du HBr comme sous-produit qui peuvent être éliminés facilement du produit final en le lavant à l'eau. La réaction de métathèse étant exothermique, un refroidissement du sel d'halogénure dans un bain de glace est souvent recommandé.[34]

Purification des liquides ioniques

La distillation pourrait en principe éliminer les impuretés volatiles présentes dans les liquides ioniques. Cependant, il est conseillé d'éliminer au préalable les impuretés présentes dans les produits de départ, mais également de favoriser les voies de synthèse des liquides ioniques qui produisent le moins de produits secondaires ou des voies de synthèse qui permettent de les retirer facilement du produit final. En plus de cela, l'absence de pression de vapeur des liquides ioniques rend leur purification très compliquée. [34]

La purification des matières premières pour produire un cation se fait dans un premier temps par distillation. Le lavage des haloalcanes se fait avec de l'acide sulfurique concentré jusqu'à la fin de la décoloration de l'acide. Ils sont ensuite neutralisés à l'aide d'une solution de NaHCO_3 et de l'eau déionisée. Les solvants utilisés à l'étape de quaternisation doivent eux aussi être séchés et distillés avant emploi afin d'obtenir des liquides ioniques incolores. Lors de l'étape de métathèse anionique, la purification des liquides ioniques obtenus pose dans certains cas problème. Les impuretés présentes le plus souvent sont des anions halogénures ou des cations non désirés qui ne sont pas efficacement séparés du produit final. Pourtant, il est important de pouvoir les séparer car dans certaines applications ils peuvent être préjudiciables aux bonnes performances des liquides ioniques. Les sels immiscibles dans l'eau peuvent quant à eux être purifiés de manière efficace par simple lavage à l'eau. [34]

Dans certaines applications, il est nécessaire d'obtenir des liquides ioniques incolores. Or, fréquemment, les sels jaunissent, principalement lors de la réaction de quaternisation. Les impuretés responsables de cette coloration pourraient provenir soit de réactions secondaires indésirables qui impliquent la polymérisation ou l'oligomérisation de quelques amines libres, soit des haloalcanes utilisés. Les impuretés responsables de cette coloration sont par ailleurs présentes en très petites quantités, quasiment pas détectables par micro-analyse courante. Dans le cas où des liquides ioniques incolores doivent être obtenus, il est donc recommandé d'effectuer la réaction de quaternisation dans un système dégazé et scellé sous azote par exemple. De plus, il est nécessaire de maintenir la température de réaction la plus basse possible. [34]

L'eau comme impureté pose également problème. Comme mentionné ci-dessus les autres solvants sont facilement éliminés en chauffant le liquide ionique sous vide mais il n'en va pas de même pour l'eau. Elle peut être éliminée en chauffant le liquide ionique à une température au-dessus de 70°C pendant quelques heures tout en agitant le liquide ce qui diminue suffisamment la quantité d'eau qui contamine le liquide ionique. [34]

1.7.4 Membranes supportées par des liquides ioniques

Les membrane liquides sont utilisées pour effectuer un procédé de pervaporation puisqu'elles permettent d'améliorer l'étape de diffusion. En effet, comme expliqué dans les sections sur la pervaporation, le transfert de masse à travers les membranes se produit en trois étapes, l'adsorption des espèces sur la surface de la membrane, leur diffusion à travers cette membrane et enfin la désorption du côté du perméat ; l'étape de diffusion étant l'étape limitante de ce procédé. Le fait d'introduire des liquides dans une membrane permet d'augmenter la diffusivité de par leur diffusivité trois à quatre fois plus élevée que celle des solides. En outre, l'utilisation de liquides facilite l'extraction. [22]

Il existe différents types de membranes liquides, représentées sur la figure 1.17[22] :

- Des membranes liquides en vrac (BLM).
- Des membranes liquides en émulsion (ELM).
- Des membranes liquides supportées (SLM) qui offrent une stabilité plus élevée que les deux autres types de membranes et qui sont les seules à pouvoir être appliquées à la pervaporation.

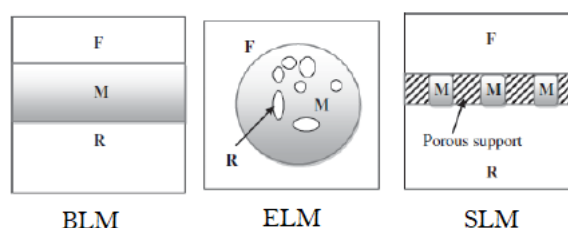


FIGURE 1.17 – Représentation schématique des trois types de membranes liquides [22] (F : feed, M : membrane, R : receiving)[36].

Les SLM sont constituées d'un support poreux dans lesquels un solvant, un liquide ionique dans le cas présent, y est maintenu sous l'action de forces capillaires. Un système à trois phases est donc formé étant donné que les phases d'alimentation et de stripping sont séparées comme représenté sur la figure 1.18.

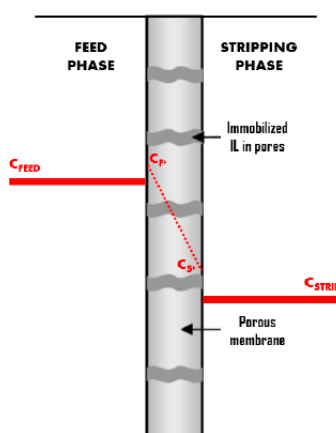


FIGURE 1.18 – Représentation schématique du transport à travers une membrane supportée par un liquide ionique (SILM)[37].

Les membranes supportées par des liquides ioniques (SILM) offrent une alternative plus respectueuse de l'environnement en comparaison avec des technologies membranaires liquides qui utilisent, elles, des substances toxiques et volatiles. L'utilisation de SILM permet par ailleurs d'obtenir une meilleure efficacité pour les processus de séparation.[38]

La figure 1.18 illustre également le transport de masse à travers une SILM.[37]

Les membranes supportées par des liquides ioniques offrent une combinaison des propriétés exceptionnelles des liquides ioniques et des avantages du mécanisme de transport facilité par le support. Les SILM permettent d'avoir recours à de plus petits équipements, à une

faible consommation énergétique et possèdent une haute stabilité grâce aux propriétés dissolvantes des liquides ioniques.[39] En effet, les SILM sont supportées par des matériaux très poreux, ce qui permet d'augmenter la zone interfaciale où le transfert de masse se produit et donc d'avoir recours à des équipements plus compacts. En plus de cela, la combinaison du stripping et de l'extraction mène à un transport de masse non limité par les limites de solubilité.[37]

Vu la faible quantité de liquides ioniques requis dans une SILM, le fait d'utiliser de tels composés qui sont relativement chers n'est pas pénalisant.[37]

Mécanismes de transport de masse

Le modèle de diffusion-solution permet de décrire en cinq étapes le transport de masse qui se produit dans une membrane supportée par un liquide ionique[22][40] :

- La convection forcée d'une grande partie de l'alimentation à l'interface alimentation-membrane.
- Le partage des substrats entre l'alimentation (C_{Feed}) et le liquide ionique présent dans les pores de la membrane(C_{Fi}).
- La diffusion à travers la membrane des espèces adsorbées, est induite par un gradient de concentration de part et d'autre de la membrane.
- Le partage des substrats entre le liquide ionique (C_{Si}) et la phase réceptrice (stripping phase) (C_{Strip}).
- La convection forcée à partir de l'interface du côté de la phase de stripping vers la phase réceptrice.

Préparation de membranes supportées par des liquides ioniques

L'étape de préparation influence fortement les performances de la membrane du fait de la haute viscosité des liquides ioniques. Il existe trois manières de préparer des SILM[40] :

- L'immersion directe : dans ce cas, la membrane utilisée comme support est mise en contact avec le liquide ionique.[40] L'excès de liquide ionique est ensuite éliminé de la surface membranaire de deux façons différentes ; soit en tamponnant la membrane avec un tissu propre, soit en le laissant s'éliminer goutte à goutte pendant quelques heures.[22]
- Le procédé sous pression : le liquide ionique est ici immobilisé dans la membrane dans une unité d'ultrafiltration en appliquant une pression d'azote dans le but de forcer l'écoulement du liquide dans les pores de la membrane et ainsi déplacer l'air présent dans les pores. Une fois qu'une fine couche est obtenue à la surface, la pression appliquée est retirée et l'excès de liquide ionique est retiré comme dans la méthode d'immersion directe.
- Le procédé sous vide : la membrane est dans un premier temps introduite dans une chambre à vide dans le but d'éliminer l'air présent dans les pores de la membrane. Ensuite, la membrane est plongée dans un volume de liquide ionique tout en maintenant le vide. L'excès de liquide ionique est ensuite éliminé de la même manière que dans les cas précédents.

Chapitre 2

Objectifs

Ce mémoire vise le développement de liquides ioniques sur un support catalytique en vue d'intensifier la réaction qui se produit entre le glycérol et le carbonate de diméthyle et de ce fait l'élimination in-situ du sous-produit, le méthanol.

Plus spécifiquement, les objectifs sont au nombre de trois :

1. Concevoir et synthétiser des liquides ioniques basiques aux propriétés catalytiques pour intensifier la production de carbonate de glycérol.
2. Développer et démontrer la stabilité des membranes supportées par ces liquides ioniques en les incorporant dans les pores du support membranaire.
3. Étudier la possibilité d'appliquer ces membranes supportées par des liquides ioniques dans une unité de pervaporation en vue de d'éliminer le méthanol du mélange réactionnel dans une configuration idéale.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

3.1 Matériels

Les produits chimiques

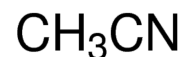
Pour la synthèse des liquides ioniques et l'unité de pervaporation, les produits chimiques repris ci-dessous ont été utilisés. La description de ces produits est disponible sur le site de Sigma-Aldrich.

Acetonitrile

Numéro CAS : 75-05-8

Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide

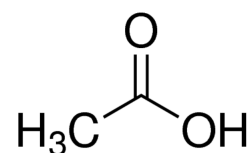


Acide acétique

Numéro CAS : 64-19-7

Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide

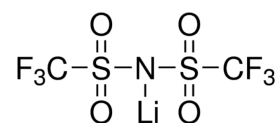


Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt

Numéro CAS : 90076-65-6

Apparence (Couleur) : Blanc

Apparence (Forme) : Poudre ou cristaux

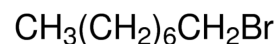


1-Bromo-octane

Numéro CAS : 111-83-1

Apparence (Couleur) : Incolore-Jaune claire

Apparence (Forme) : Liquide

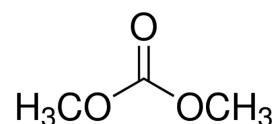


Carbonate de diméthyle

Numéro CAS : 616-38-6

Apparence (Couleur) : Incolore à jaune très pâle

Apparence (Forme) : Liquide

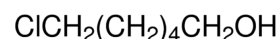


6-Chloro-hexanol

Numéro CAS : 2009-83-8

Apparence (Couleur) : Incolore

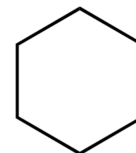
Apparence (Forme) : Liquide ou liquide visqueux

**Cyclohexane**

Numéro CAS : 110-82-7

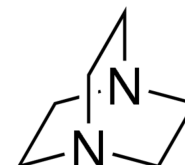
Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide

**Dabco**

Apparence (Couleur) : Incolore

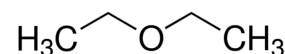
Apparence (Forme) : Liquide visqueux

**Diethyl ether**

Numéro CAS : 60-29-7

Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide

**Ethanol**

Numéro CAS : 64-17-5

Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide

**Hydroxyde de Sodium**

Numéro CAS : 1310-73-2

Apparence (Couleur) : Blanc

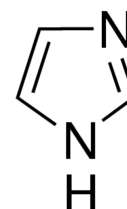
Apparence (Forme) : Pellets

**Imidazole**

Numéro CAS : 1310-73-2

Apparence (Couleur) : Blanc

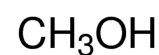
Apparence (Forme) : Poudre cristalline

**Methanol**

Numéro CAS : 67-56-1

Apparence (Couleur) : Incolore

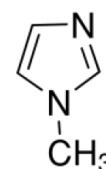
Apparence (Forme) : Liquide

**1-Méthylimidazole**

Numéro CAS : 616-47-7

Apparence (Couleur) : Incolore-Jaune

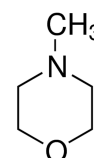
Apparence (Forme) : Liquide

**4-Methylmorpholine**

Numéro CAS : 109-02-4

Apparence (Couleur) : Incolore

Apparence (Forme) : Liquide



Potassium sulfate

Numéro CAS : 7778-80-5

Apparence (Couleur) : Blanc

Apparence (Forme) : Poudre

**Sodium hydrogen sulfate**

Numéro CAS : 7681-38-1

Apparence (Couleur) : Blanc à blanc cassé

Apparence (Forme) : Cristaux ou granules

**Strontium hydroxyde octahydrate**

Numéro CAS : 1311-10-0

Apparence (Couleur) : Blanc

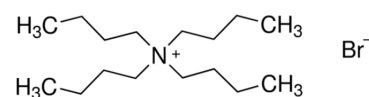
Apparence (Forme) : Poudre ou cristal ou morceau(x)

**Tetrabutylammonium bromide**

Numéro CAS : 1643-19-2

Apparence (Couleur) : Blanc

Apparence (Forme) : Cristaux ou poudre cristalline

**Les membranes**

Une membrane d'ultrafiltration plate faite en polyacrylonitrile (PAN) fabriquée par *Synder filtration* (USA) a été utilisée comme support pour la préparation des SILM.

Les ustensiles

Les ustensiles suivants ont été utilisés [41] :

— *Pour la synthèse des liquides ioniques*

- Ballon de 500mL avec un bouchon
- Plaque chauffante et magnétique
- Aimant
- Réfrigérant
- Balance placée sous hotte
- Spatule
- Berlins
- Tubes gradués
- Pince de serrage
- Papier aluminium
- Gants protégeant du froid
- Seringues

— *Pour l'unité de pervaporation*

- Gants en nitrile
- Gants protégeant du froid
- Pipette
- Spatule moyenne
- Dessiccateur

- Boîte de Pétri
- Mouchoirs en papier
- Ciseaux
- Pince
- Balance
- Tube cylindrique gradué

Le montage expérimental de l'unité de pervaporation

La figure 3.1 représente le montage expérimental fourni par *Sulzer chemtech AG*.

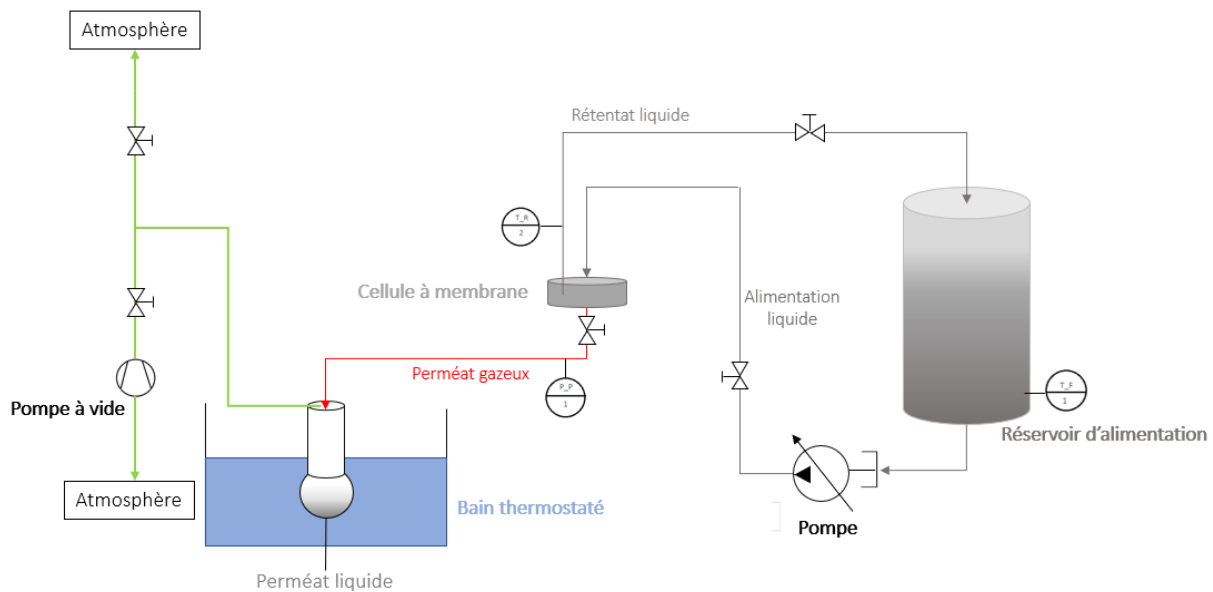


FIGURE 3.1 – Montage expérimental de l'unité de pervaporation

L'installation comprend [22][42] :

- Un réservoir dans lequel se trouve l'alimentation ayant une capacité maximale de 1,5 L.
- Un bain thermostaté à circulation *Julabo* dans lequel l'alimentation passe continuellement afin d'avoir un contrôle sur la température.
- Une pompe *Speck pumpen* qui sert à amener l'alimentation jusqu'à la membrane.
- Une cellule à membrane en acier qui contient une pièce en métal fritté poreuse servant de support pour la membrane. La cellule comprend un joint annulaire en caoutchouc pour optimiser l'étanchéité du module à membrane.
- Une pompe à vide *Thermo Fisher Scientific* qui sert à créer le vide du côté du perméat de la membrane et ainsi à assurer la vaporisation des espèces de ce côté de la membrane.
- Un condenseur *Huber* dans lequel un ballon à fond rond contenant le perméat du module à membrane est plongé afin de le condenser.
- Un thermocouple GMH 3230 de *Greisinger Electronic* connecté à la cellule membranaire afin de mesurer la température de l'alimentation et celle du rétentat.

- Un capteur de pression DVR2 *Vacuubrand* pour le perméat.
- Un capteur de débit volumétrique DK34 *Krohne Messtechnik GmbH*.

3.2 Méthodes

3.2.1 Préparation

Préparation des liquides ioniques

Les liquides ioniques utilisés ont été synthétisés au Certech. La première étape de la synthèse de ces liquides ioniques, appelée réaction de quaternisation, consiste à mélanger une phosphine ou une amine en présence d'un haloalcane. De l'acétonitrile est ensuite ajouté comme solvant pour augmenter la miscibilité entre les réactifs. Le mélange est alors chauffé et mis sous agitation magnétique pendant un certain temps. Le temps de réaction dépend des réactifs utilisés car comme expliqué dans la section 1.7.3, le 1-bromo-octane est plus réactif que le 1-chloro-octane et demande donc un temps de réaction plus court.

Le protocole à suivre pour la réalisation de ce type de réaction est le suivant :

1. Regrouper tous les produits chimiques nécessaires (réactif 1, réactif 2, solvant) sous la hotte ainsi que tous les ustensiles utiles.
2. Peser le ballon utilisé ainsi que l'aimant et le bouchon du ballon.
3. Placer l'agitateur dans le ballon et le mettre sur la balance présente sous la hotte.
4. Tarer ensuite la balance et verser la quantité souhaitée de réactif 1 dans le ballon. Si le réactif est solide utiliser une spatule sinon verser une certaine quantité de réactif dans un berlin et prélever une petite quantité à l'aide d'une pipette.
5. Tarer à nouveau la balance et rajouter la quantité nécessaire de réactif 2 dans le ballon.
6. Ajouter ensuite le solvant dans le ballon à l'aide d'un tube gradué.
7. Remplir un bain d'huile.
8. Placer ensuite le ballon à l'aide de pince de serrage au-dessus du bain d'huile préalablement déposé sur la plaque chauffante et magnétique.
9. Placer le réfrigérant sur le ballon et protéger le ballon des rayons lumineux à l'aide de papier aluminium.
10. Activer l'agitation et plonger le ballon dans le bain d'huile à hauteur du niveau de liquide à l'intérieur du ballon.
11. Régler la température de réaction, c'est-à-dire à la température d'ébullition du solvant utilisé.
12. Laisser tourner la réaction pendant la durée de réaction.
13. Une fois la réaction terminée, il est nécessaire d'éliminer le solvant, à savoir l'acétonitrile. Pour ce faire, le ballon contenant est placé dans un évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à ce que le solvant ait fini de s'évaporer (+/- 40 minutes).
14. Afin d'éliminer les éventuelles impuretés présentes et les réactifs qui n'auraient pas réagi, le liquide ionique est ensuite nettoyé à l'aide d'abord d'un premier solvant, à

savoir le cyclohexane. Pour ce faire, il faut ajouter 100mL de cyclohexane dans le ballon et mélanger le tout. Deux phases distinctes sont alors observées.

15. Récupérer à l'aide d'une seringue la phase du dessus qui comprend le cyclohexane mélangé avec les impuretés,
16. Répéter les deux étapes décrites ci-dessus avec 50mL de cyclohexane.
17. Refaire les 3 dernières étapes en remplaçant le cyclohexane par de l'éther diéthylique.
18. Une fois les lavages terminés, placer le ballon dans l'évaporateur rotatif à température pendant 20 minutes afin d'éliminer l'éther diéthylique, puis à 40°C pendant 30 minutes pour éliminer le cyclohexane.
19. Afin d'éliminer les dernières traces de solvants, placer le ballon dans une rampe à vide.
20. Enfin, peser le ballon afin de connaître la quantité obtenue de produit lavé et séché.

Les liquides ioniques suivants ont été obtenus en réalisant des réactions de quaternisation en suivant le protocole décrit ci-dessus.

1. **1-Octyl-3-methylimidazolium bromide** : La réaction de quaternisation est représentée sur la figure 3.2.

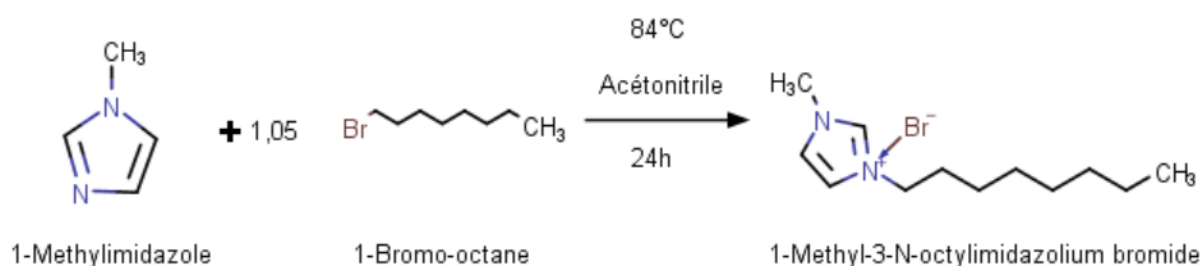


FIGURE 3.2 – Réaction de quaternisation 1

2. **1-(6-hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride** : La réaction de quaternisation est représentée sur la figure 3.3.

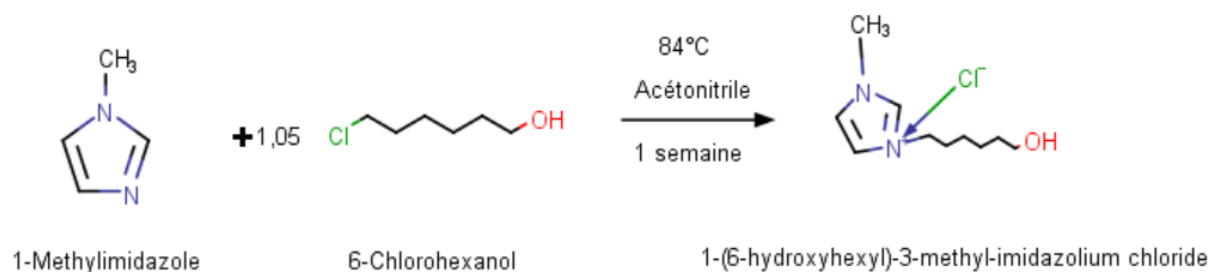


FIGURE 3.3 – Réaction de quaternisation 2

3. **1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide** : La réaction de quaternisation est représentée sur la figure 3.4

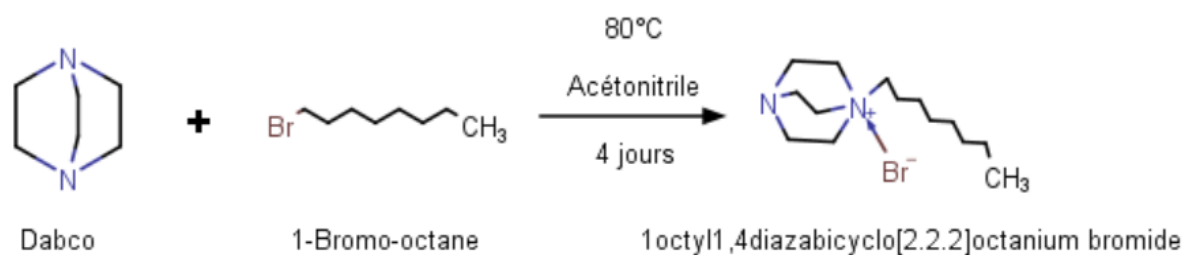


FIGURE 3.4 – Réaction de quaternisation 3

4. **1-Methyl-3-octylimidazolium chloride** : La réaction de quaternisation est représentée sur la figure 3.5

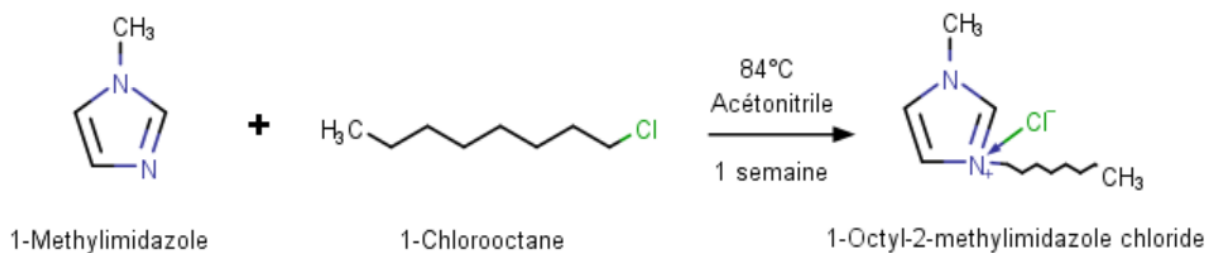


FIGURE 3.5 – Réaction de quaternisation 4

5. **4-Methyl-4-octylmorphilium bromide** : La réaction de quaternisation est représentée sur la figure 3.6

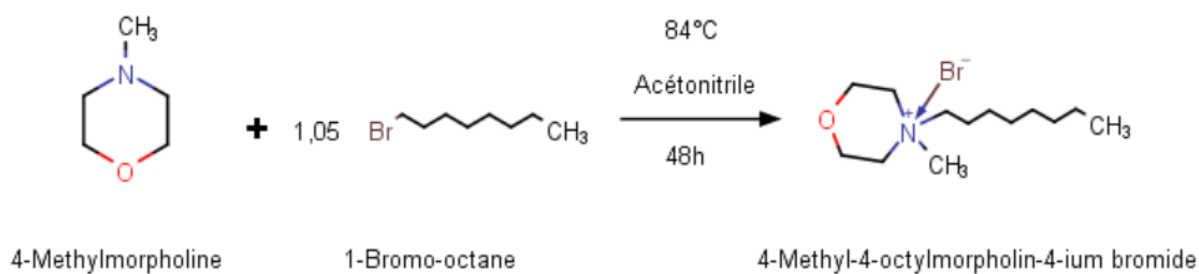


FIGURE 3.6 – Réaction de quaternisation 5

Les données expérimentales de ces réactions de quaternisation sont indiquées dans le tableau 3.2.

Liquides ioniques	Réactif 1	Masse du réactif 1	Réactif 2	Masse du réactif 2	Masse obtenue du produit	η
		[g]		[g]	[g]	[%]
[1O3MIm][Br] ^a	1-Methyl-imidazole	14,22	1-Bromo-octane	36,29	47,725	100,12
[1(6H)3MIm][Cl] ^b	1-Methyl-imidazole	11,47	6-Chloro-hexanol	19,84	28,616	93,65
[ODABCO][Br] ^c	Dabco	11,5	1-Bromo-octane	19,33	31,505	100,66
[1M3OIm][Cl] ^d	1-Methyl-imidazole	17,87	1-Chloro-octane	33,88	35,764	71,2
[4M4OM][Br] ^e	1-Methyl-morpholine	20	1-Bromo-octane	40,2	49,726	82,6

TABLE 3.2 – Données expérimentales des réactions de quaternisation

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-(6-hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride

^c 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^d 1-Methyl-3-octylimidazolium chloride

^e 4-Methyl-4-octylmorphilium bromide

Il est possible d'obtenir d'autres liquides ioniques, à partir de ceux obtenus par réaction de quaternisation, en changeant l'anion de ceux-ci par métathèse anionique. Ce type de réaction consiste à mélanger le liquide ionique avec un sel métallique contenant l'anion souhaité. A nouveau, les deux réactifs sont ensuite mélangés avec un solvant, à savoir de l'eau déminéralisée afin d'augmenter la miscibilité entre eux. Le mélange est ensuite chauffé et placé sous agitation. Comme pour les réactions de quaternisation, le temps de réaction dépend des réactifs utilisés.

Le protocole à suivre pour la réalisation de ce type de réaction est similaire à celui d'une réaction de quaternisation excepté le fait que le ballon ne doit pas être protégé des rayons lumineux.

Les liquides ioniques suivants ont été obtenus en réalisant des métathèses anioniques sur une certaine quantité des liquides ioniques obtenus par réaction de quaternisation.

1. **1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide** : La réaction est représentée sur la figure 3.7.

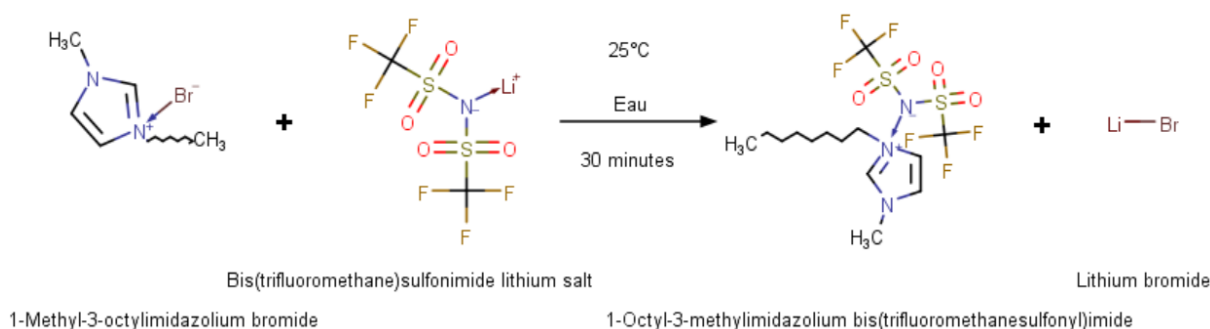


FIGURE 3.7 – Réaction de métathèse 1

2. **1-(8-hydroxyoctyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide** : La réaction de métathèse anionique est représentée sur la figure 3.8.

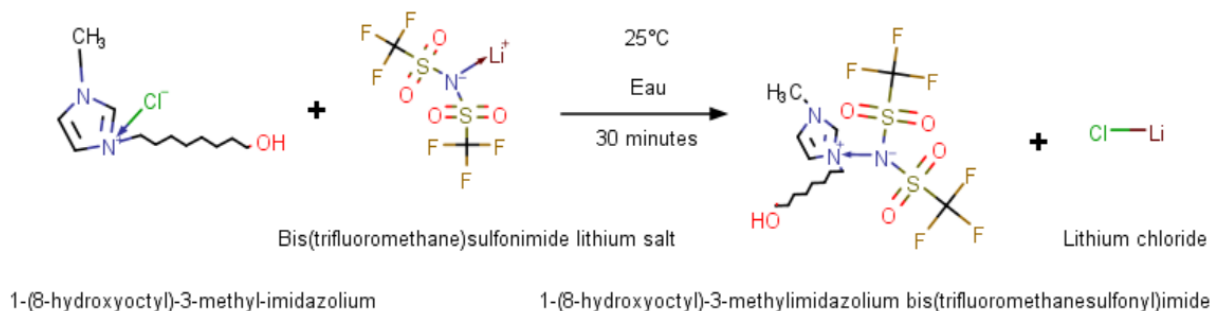


FIGURE 3.8 – Réaction de métathèse 2

3. **1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide** : La réaction est représentée sur la figure 3.9.

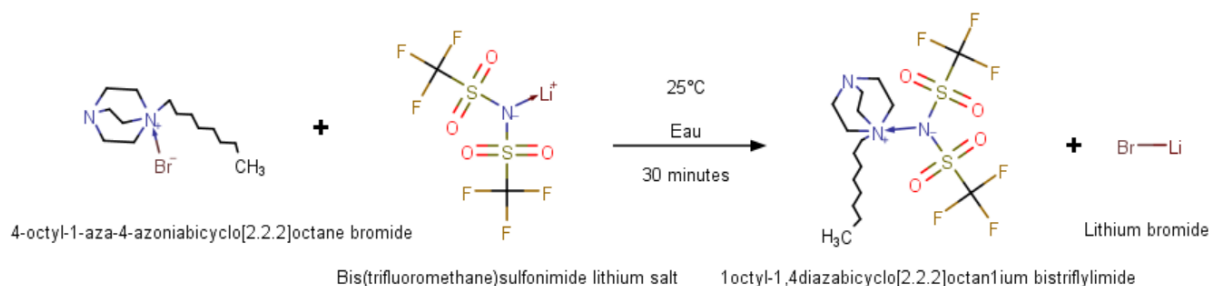


FIGURE 3.9 – Réaction de métathèse 3

4. **4-Methyl-4-octylmorpholinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide** : La réaction est représentée sur la figure 3.10.

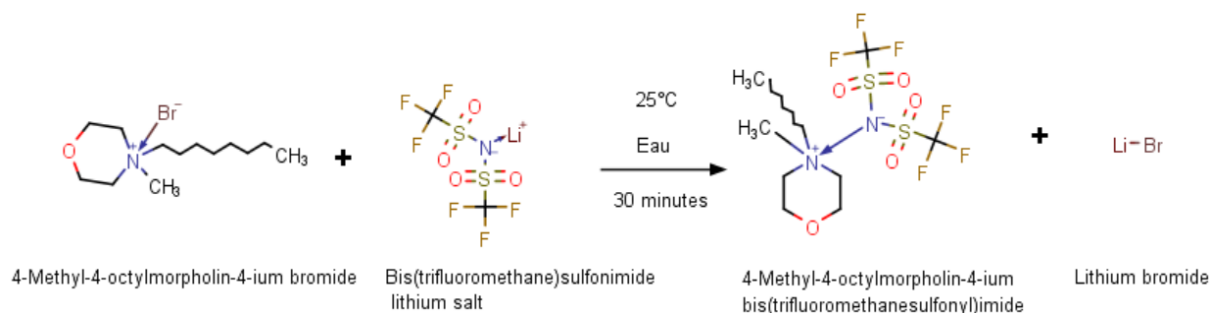


FIGURE 3.10 – Réaction de métathèse 4

5. **1-Octyl-3-methylimidazolium hydroxyde** : Les réactions pour obtenir ce produit sont représentées sur la figure 3.11 et 3.12.

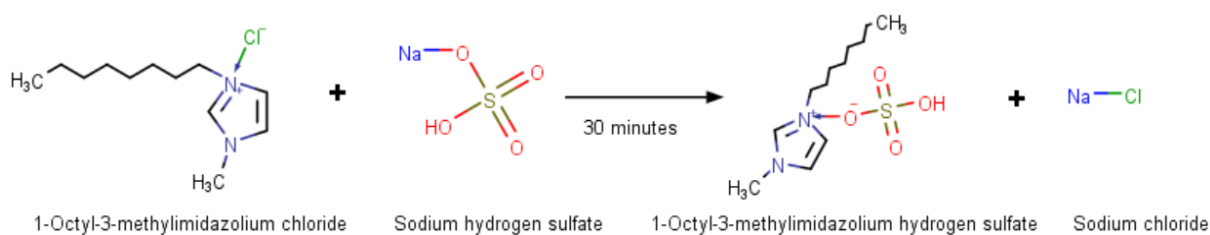


FIGURE 3.11 – Réaction de métathèse 5 : étape 1

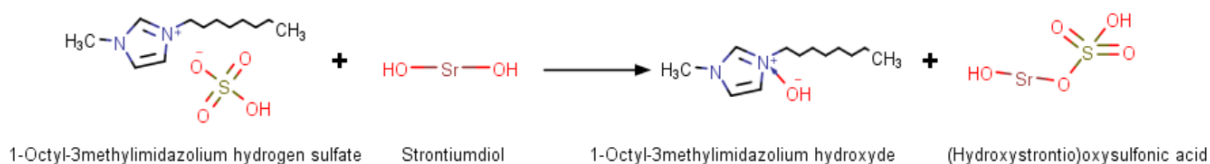


FIGURE 3.12 – Réaction de métathèse 5 : étape 2

Les données expérimentales de ces réactions de métathèses anioniques sont indiquées dans le tableau 3.4.

Liquides ioniques	Réactif 1	Masse du réactif 1 [g]	Réactif 2	Masse du réactif 2 [g]	Masse obtenue du produit [g]	η [%]
[1O3MIm][NTf2] ^a	[1O3MIM][Br]	12,28	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium-salt	12,76	16,646	78,77
[1(6H)3MIm][NTf2] ^b	[1(6H)3MIm][Cl]	13,615	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium-salt	15,8	20,888	77,23
[ODABCO][NTf2] ^c	[ODABCO][Br]	21,356	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium-salt	20,54	31,852	90,07
[4M4OM][NTf2] ^d	[4M4OM][Br]	13,196	Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide lithium-salt	12,87	-	-
[1O3MIm][HSO ₄] ^e	[1O3MIm][Cl]	25,183	Sodium hydrogen sulfate	14,56	25,186	78,93
[1O3MIm][OH] ^f	[1O3MIm][HSO ₄]	8,602	Strontium hydroxyde	4,3	-	-

TABLE 3.4 – Données expérimentales des réactions de métathèse

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^b 1-(8-hydroxyoctyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^c 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^d 4-Methyl-4-octylmorphilium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^e 1-Octyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate

^f 1-Octyl-3-methylimidazolium hydroxyde

Enfin une dernière série de liquides ioniques peut être obtenue en réalisant une réaction acide-base avec un des IL préalablement synthétisé.

1. **1-Octyl-3-methylimidazolium acetate** : La réaction est représentée sur la figure 3.13.

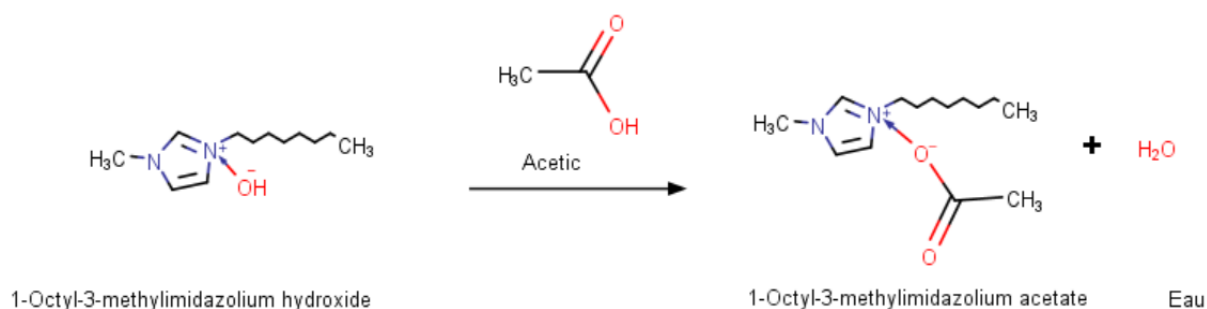


FIGURE 3.13 – Réaction acide-base 1

2. **1-Octyl-3-methylimidazolium imidazolite** : La réaction est représentée sur la figure 3.14.

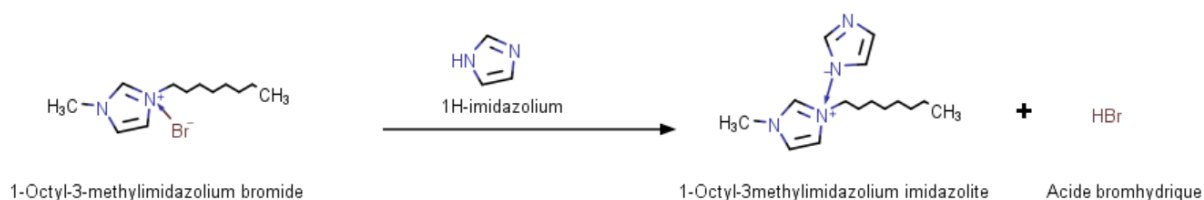


FIGURE 3.14 – Réaction acide-base 2

En pratique cette réaction est un peu plus compliquée et nécessite de nombreuses étapes. Le protocole à suivre pour obtenir ce liquide ionique est le suivant :

1. Ajouter 9,9 g d'imidazole à une solution de NaOH (5,85 g) et de méthanol (45 mL) dans un ballon.
2. Agiter le mélange pendant 2 heures à 25° C.
3. Ajouter après les 2 heures une solution de 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide (31 g) dans un 20mL de méthanol.
4. Agiter le mélange pendant 6 heures à 25°C.
5. Une fois qu'un précipité blanc s'est formé dans le fond du ballon, ajouter 60mL de diethyl ether à la solution.
6. Agiter le mélange pendant 20 heures à 25°C.
7. Ajouter 31,45 g de potassium de calcium au mélange et mettre le ballon au frigo pendant 12 heures.
8. Éliminer le précipité résultat de bromure de sodium par filtration.
9. Ajouter ensuite 60mL de diethyl ether au mélange.
10. Filtrer sous vide ensuite le mélange.
11. Évaporer le solvant à l'aide d'un piège à vide sous azote.

Les données expérimentales de ces deux dernières réactions sont indiquées dans le tableau 3.6.

Liquides ioniques	Réactif 1	Masse du réactif 1	Réactif 2	Masse du réactif 2	Masse obtenue du produit	η
		[g]			[g]	[%]
[1O3MIm][acetate] ^a	[1O3MIM][OH]	6,237	Acide acétique	1,1592	6,375	92,3
[1O3MIm][imidazolate] ^a	[1O3MIM][Br]	31	Imidazole	9,9	28,819	98,95

TABLE 3.6 – Données expérimentales des réactions de métathèse

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium acetate

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium imidazolate

Préparation des supports

Les supports nécessaires sont découpés dans le matériau de support en feuille plate en polyacrylonitrile (PAN) à l'aide d'un échantillon circulaire avec des ciseaux. Chaque membrane est ensuite pesée.

Préparation d'une membrane supportée par un liquide ionique

La pièce métallique poreuse utilisée comme support est placée dans la cellule membranaire avec la membrane. La vanne H41 est alors fermée et la pompe à vide est activée. La vanne H20 est ensuite lentement ouverte afin d'aspirer la membrane pour que celle-ci repose à plat dans la cellule et ne subisse aucune contorsion. Le module est ensuite fixé avec le joint en caoutchouc, la pression indiquée sur le manomètre devrait alors diminuer lentement jusqu'à atteindre minimum 10mbar.[41][22]

Une fois le vide correctement appliqué sur la membrane, celle-ci est humidifiée avec un des liquides ioniques (environ 100 μ L) à l'aide d'une pipette. Le liquide est alors réparti sur toute la surface du support à l'aide d'une spatule. La cellule à membrane est ensuite fermée et le support et le liquide ionique à sa surface sont ensuite soumis à +/- 50mbar pendant une certaine durée (+/- deux heures). Après deux heures, l'excès de l'IL est éliminé de la surface de la SILM à l'aide d'un mouchoir en papier et le poids final de la SILM est noté. Il est donc possible d'estimer la quantité totale de IL qui se trouve à l'intérieur de la SILM en faisant la différence entre le poids total final de la SILM et le poids du support après le séchage dans l'étuve sous vide. L'équation 3.1 exprime cette relation.[41]

$$m_{IL} = m_{SILM} - m_{Support} \quad (3.1)$$

Nettoyage

Il est nécessaire de rincer le joint, le support métallique, ainsi que les parois de la chambre de la cellule à membrane avec de l'éthanol après chaque application/ utilisation afin d'éviter toute contamination croisée entre les différents liquides ioniques de la cellule et

pour empêcher la contamination de l'installation de pervaporation avec un excès de liquide ionique. Les pinces, les spatules et toutes les surfaces susceptibles d'avoir été en contact avec un liquide ionique doivent également être nettoyées avec de l'éthanol pour éliminer les résidus de l'IL. Les déchets de solvant ainsi obtenus doivent ensuite être éliminés dans le conteneur de déchets correspondant. Les gants et les tissus contaminés doivent être collectés dans la corbeille à déchets chimiques.[41]

3.2.2 Dégradation de la membrane

Afin de savoir si une membrane supportée par un liquide ionique peut être réutilisée pour plusieurs expériences réalisées sur plusieurs jours, il est nécessaire de mesurer à quelle vitesse ces SILM se dégradent avec le temps. Pour ce faire, un morceau de SILM est placé dans une vial remplie avec soit du MeOH, soit du DMC. La masse initiale de la vial ainsi que celle du morceau de SILM est mesurée préalablement. Ensuite, après 24h et 168h, le solvant est retiré de la vial et la masse est ensuite mesurée. Ainsi, il est possible de mesurer la quantité de liquide ionique perdue par le support grâce à l'équation 3.2.

$$\text{Perte de poids}(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (3.2)$$

- m_0 est la masse initiale de la SILM.
- m_1 est la masse finale de la SILM après avoir été immergée dans l'un des solvants pendant une certaine durée.

3.2.3 Unité de pervaporation

Afin d'obtenir les différentes courbes d'état d'équilibre des différentes SILM, des expériences de pervaporation ont été menées pendant 6 heures. Les expériences ont été réalisées avec différentes SILM, différentes températures (20°C, 30°C, 40°C, 50°C) et avec deux alimentations différentes (100%MeOH, 100%DMC).

La marche à suivre est la suivante :

1. Allumer le condenseur et régler la température à -65°C.
2. Allumer le chauffage et régler la température de chauffe souhaitée (30°C, 40°C ou 50°C).
3. Peser la SILM sélectionnée pour l'expérience.
4. Mettre la pièce métallique poreuse dans la cellule membranaire ainsi que la SILM. La vanne H41 est alors fermée et la pompe à vide activée. La vanne H20 est ensuite lentement ouverte afin d'aspirer la SILM pour que celle-ci repose à plat dans la cellule et ne subisse aucune contorsion. Le module est ensuite fixé avec le joint en caoutchouc, la pression indiquée sur le manomètre devrait alors diminuer lentement jusqu'à atteindre minimum 5mbar.
5. Fermer ensuite la vanne H20.
6. Fermer la vanne H02, ouvrir les vannes H01, H10 et H05.
7. Remplir le réservoir d'alimentation avec l'alimentation sélectionnée (100%MeOH, 100%DMC).

8. Fermer les vannes H01 et H10.
9. Ouvrir à moitié la vanne H30 et mettre en marche la pompe de circulation et moduler sa puissance avec la vanne H30 afin d'avoir un écoulement de 80-90 L/h.
10. Une fois que la température souhaitée du condenseur et du chauffage est atteinte ouvrir la vanne H20 et commencer l'expérience.

Chaque demi-heure, le flacon dans le bain réfrigéré est échangé avec un autre de masse connue et est ensuite pesé afin de connaître la quantité de perméat qui est passée à travers la membrane et dès lors pouvoir mesurer le flux transmembranaire.

Enfin, après chaque expérience, la membrane est retirée de l'unité de pervaporation, est essuyée pour éliminer le liquide d'alimentation restant et est pesée le lendemain pour vérifier que le liquide ionique est toujours immobilisé dans ses pores.

3.2.4 Caractérisation

Spectroscopie RMN

Afin de vérifier le contenu et la pureté des liquides ioniques synthétisés, ceux-ci ont été analysés par spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN). En effet, il est possible que la composition du liquide ionique ne corresponde pas à celle attendue en raison d'une éventuelle contamination avec des ustensiles mal nettoyés, des réactifs qui n'ont pas réagi et qui n'ont pas été correctement éliminés, etc... Pour réaliser une telle mesure, 20-30 mg de liquide ionique ont été mélangés à 0,5 mL de $CDCl_3$ (ou de CD_3OD lorsque les liquides ioniques n'étaient pas solubles dans le $CDCl_3$). Dans le cas du $[1O3MIm][OH]$, du D_2O comme solvant deutéré a été utilisé. Les spectres RMN 1H et ^{13}C ont été enregistrés à température ambiante (295 K) sur un spectromètre Bruker Avance 500 fonctionnant à 500,13 MHz pour le proton 1H et 125,76 MHz pour le carbone ^{13}C . Les expériences ont été effectuées à l'aide d'une tête de sonde BBO{1H,X} équipée d'une bobine à gradient z. Les décalages chimiques 1H et ^{13}C ont été référencés au $CDCl_3$ (7,26 ppm pour 1H et 77,16 ppm pour les spectres RMN ^{13}C) ou CD_3OD (3,31 ppm pour 1H et 49,00 ppm pour les spectres RMN ^{13}C). Des programmes zg standard ont été utilisés pour les expériences de RMN 1D. Un schéma de découplage Waltz-16 avec une impulsion de 80 sec a été utilisé pour les analyses RMN $^{13}C^1H$. Les analyses RMN 2H ont été effectuées avec un "lock-off" à l'aide d'une séquence RMN zg2h.

Caractérisation de la basicité des liquides ioniques

Les valeurs de pH des différents liquides ioniques ont été mesurées à l'aide d'un pH-mètre électronique. Pour ce faire, quelques gouttes du liquide ionique à caractériser sont versées dans une petite vialle et ensuite diluées avec quelques millilitres d'eau pure. Le capteur est alors plongé dans la vialle à hauteur du liquide. L'eau pure ayant un pH de 7, elle n'influence pas le pH du liquide ionique. Cependant, certains liquides ioniques n'étant pas miscibles avec l'eau, il n'est pas possible de mesurer le pH de manière très précise. Pour les liquides ioniques miscibles dans l'eau, il faut alors laisser tremper 10 secondes du papier pH dans la solution. Il faut ensuite regarder la correspondance entre la couleur du papier

et celle du pH associé à cette couleur.

Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse thermogravimétrique a été utilisée afin de mesurer la variation à une température donnée de la masse des liquides ioniques avec le temps. Pour ce faire, les échantillons ont été chauffés de 25°C à 900°C avec une vitesse de chauffe de 10°C par minute.

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Simultanément, une calorimétrie différentielle à balayage a été réalisée afin d'obtenir la température de transition vitreuse des IL ainsi que leurs enthalpies de vaporisation. Ces quantités ont été obtenues sur base d'un échantillon de référence. La température allait de -50°C à 200°C.

Analyse par microscopie électronique à balayage (SEM)

Afin de démontrer que le liquide ionique a bien pénétré dans le support poreux, la morphologie de la section transversale du support seul et ensuite celle des membranes préparées avec les différents liquides ioniques ont été analysées par microscopie électronique à balayage. Préalablement, les membranes ont été immergées dans de l'azote liquide et ont ensuite été coupées en petits morceaux rectangulaires à l'aide d'un couteau afin de ne pas avoir de coupures nettes. Finalement, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or (Quorum Q150 RS) dans le but de les rendre conducteurs.

Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)

Les détecteurs sont placés très près de l'échantillon et mesurent l'énergie des photons entrants qui appartiennent aux rayons X. Ce type d'analyse génère des spectres avec des pics correspondant à tous les différents éléments présents dans l'échantillon. Un logiciel a été utilisé pour l'auto-identification des pics. Les mêmes échantillons que ceux pour l'analyse par microscopie électronique à balayage ont été utilisés.

Essai de traction

Un essai de traction a été réalisé sur les différentes SILM produites afin d'analyser le comportement élastique des différentes membranes ainsi que leur degré de résistance à la rupture. Cette analyse a été réalisée à l'aide d'un instrument d'essai de traction (Modèle Zwick Roel, Allemagne). Les échantillons ont été coupés afin d'avoir les dimensions suivantes ; 5 cm de large et 7 cm de long. Chaque échantillon a ensuite été placé entre deux mors distants de 45,29 mm et un logiciel d'acquisition (testXpert II) a permis de tracer la courbe caractéristique de traction. Une vitesse de 2 mm/min en traverse a été utilisée. Pour chaque membrane, trois échantillons ont été testés.

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 RMN

Les différents spectres RMN obtenus ont été placés dans l'Annexe D. À partir de ceux-ci, les informations suivantes ont pu être extraites.

1-Methyl-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bromide

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 10.23 (s, 1H), 7.61 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.42 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.24 (dd, $J = 7.5$ and 7.3 Hz, 2H), 4.05 (s, 3H), 1.83 (quint, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.30-1.10 (m, 10H), 0.78 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 137.2, 128.8, 122.0, 50.0, 36.7, 31.6, 30.3, 28.9, 28.8, 26.2, 22.5, 14.0.

3-(8-Hydroxyoctyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-2-deuterium chloride

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.65 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.58 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 4.22 (dd, $J = 7.4$ and 7.3 Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 3.53 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 1.89 (quint, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.55-1.49 (m, 2H), 1.40-1.30 (m; 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 137.6 (t 1 :1 :1, $^1J_{13\text{C}-2\text{H}} = 33.6$ Hz), 124.9, 123.6, 62.9, 50.8, 36.4, 33.5, 31.1, 30.3, 30.0, 27.2, 26.8. ^2H NMR (76.8 MHz, CD_3OD) δ : 9.00 (s, 1D).

Ces molécules montrent un échange H/D avec l'anneau imidazole, confirmé également par les expériences RMN ^{13}C et ^2H . Néanmoins, ces molécules semblent être correctes.

3-(6-Hydroxyhexyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-2-deuterium chloride

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.66 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.59 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 4.23 (dd, $J = 7.4$ and 7.3 Hz, 2H), 3.94 (s, 3H), 3.56 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 1.91 (quint, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.58-1.52 (m, 2H), 1.48-1.34 (m, 4H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 137.6 (t 1 :1 :1, $^1J_{13\text{C}-2\text{H}} = 33.4$ Hz), 124.9, 123.6, 62.6, 50.7, 36.4, 33.3, 31.1, 27.0, 26.3. ^2H NMR (76.8 MHz, CDCl_3) δ : 9.01 (s, 1D).

Ces molécules montrent également un échange H/D avec l'anneau imidazole, confirmé également par les expériences RMN ^{13}C et ^2H . Néanmoins, ces molécules semblent être correctes.

1-Methyl-3-octyl-1H-imidazol-3-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.74 (s, 1H), 7.32 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 4.15 (dd, $J = 7.6$ and 7.4 Hz, 2H), 3.93 (s, 3H), 1.85 (quint, $J = 7.5$ Hz, 2H), 1.30-1.18 (m, 10H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 136.1,

123.8, 122.3, 119.9 (1J13C-19F = 320.5 Hz, 2C), 50.3, 36.4, 31.7, 30.2, 29.0, 28.9, 26.2, 22.6, 14.1.

1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bromide

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.61 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 3.41-3.38 (m, 2H), 3.19 (t, J = 7.5 Hz, 6H), 1.72-1.66 (m, 2H), 1.32-1.10 (m, 10H), 0.79 (t, J = 7.0 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 64.6, 52.4, 45.4, 31.5, 29.1, 29.0, 26.3, 22.5, 22.1, 14.0.

Cette molécule montre des signaux dus à la présence de matières premières, néanmoins le liquide ionique est correct.

4-Methyl-4-octylmorpholin-4-ium bromide

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 4.10-4.05 (m, 2H), 4.00-3.96 (m, 2H), 3.87-3.84 (m, 2H), 3.78-3.74 (m, 2H), 3.65-3.60 (m, 2H), 3.50 (s, 3H), 1.77-1.71 (m, 1H), 1.39-1.16 (m, 10H), 0.83 (t, J = 7.0 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 65.6, 60.8, 59.7, 47.2, 31.6, 29.2, 29.1, 26.3, 22.6, 22.0, 14.1.

4-Methyl-4-octylmorpholin-4-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.98-3.96 (m, 4H), 3.43-3.40 (m, 4H), 3.36-3.30 (m, 2H), 1.77-1.71 (m, 2H), 1.40-1.20 (m, 10H), 0.87 (t, J = 7.0 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 119.9 (1J13C-19F = 320.6 Hz, 2C), 66.7, 60.6, 60.1, 46.7, 31.7, 29.0, 28.9, 26.1, 22.6, 21.6, 14.1.

3-(8-Hydroxyoctyl)-1-methyl-1H-imidazol-3-ium-2-deuterium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ : 7.60 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 4.19 (dd, J = 7.4 and 7.3 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.53 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.88 (quint, J = 7.0 Hz, 2H), 1.56-1.48 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, 8H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CD_3OD) δ : 137.5 (t 1 :1 :1, 1J13C-2H = 33.0 Hz), 124.9, 123.6, 121.2 (1J13C-19F = 320.7 Hz, 2C), 62.9, 50.8, 36.4, 33.5, 31.0, 30.2, 30.0, 27.1, 26.8. 2H NMR (76.8 MHz, CD_3OD) δ : 8.89 (s, 1D).

Ces molécules montrent un échange H/D avec l'anneau imidazole, confirmé également par les expériences RMN ^{13}C et ^2H . Néanmoins, ces molécules semblent être correctes.

1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 3.31-3.28 (m, 6H), 3.20-3.17 (m, 6H), 3.16-3.13 (m, 2H), 1.72-1.66 (m, 2H), 1.36-1.20 (m, 10H), 0.87 (t, J = 6.9 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 119.9 (1J13C-19F = 320.6 Hz, 2C), 65.2, 52.7, 45.2, 31.7, 29.0, 28.9, 26.2, 22.6, 21.9, 14.1.

3-Methyl-1-octyl-1H-imidazol-3-ium hydroxide

^1H NMR (500 MHz, D_2O) δ : 8.66 (br s, 1H), 7.42 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 4.14 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.82 (quint, J = 7.0 Hz, 2H), 1.26-1.21 (m, 10H), 0.81 (t, J = 7.0 Hz, 3H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125 MHz, D_2O) δ : 135.6 (t 1 :1 :1, 1J13C-2H = 33.0 Hz), 123.5, 122.2, 49.6, 35.6, 31.0, 29.2, 28.2, 28.0, 25.3, 22.0, 13.4. 2H NMR (76.8 MHz, D_2O) δ : 8.66 (s, 1D).

Ce composé a été enregistré dans D₂O et montre un échange H/D, comme dans le cas du CD₃OD, mais d'autres espèces deutériées sont également présentes en solution, ce qui pourrait être dû à une petite quantité de matières premières encore présentes.

3-Methyl-1-octyl-1H-imidazol-3-ium acetate

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 10.14 (s, 1H), 7.45 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 1.7 Hz, 1H), 4.21 (dd, J = 7.5 and 7.4 Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 1.82 (s, 3H), 1.80 85 (quint, J = 7.5 Hz, 2H), 1.28-1.12 (m, 10H), 0.80 (t, J = 7.0 Hz, 3H). ¹³C{¹H} NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 177.9, 138.2, 123.5, 121.6, 49.9, 36.4, 31.7, 30.3, 29.0, 28.9, 26.3, 25.0, 22.6, 14.0.

Cette molécule montre également des signaux dus à la présence de matières premières, néanmoins le liquide ionique est correct.

4.2 Résultats EDS

Les différents spectres obtenus des cinq membranes sont représentés à la figure 4.1 et 4.2.

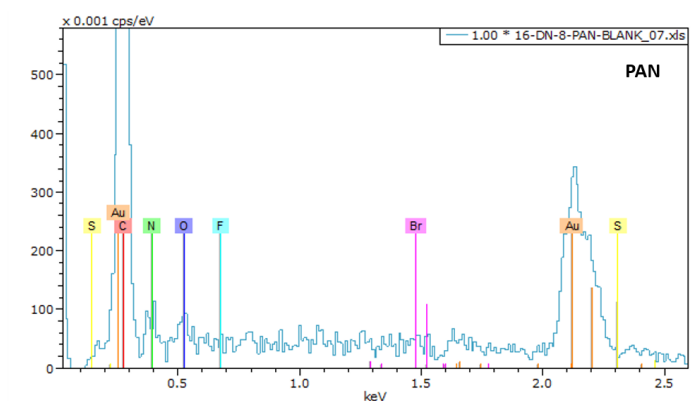


FIGURE 4.1 – Spectre EDS du support membranaire en PAN

Dans le cas du support membranaire, les pics d'or proviennent de la préparation des échantillons. Ensuite, les pics de carbone et d'azote proviennent du polyacrylonitrile.

Les différents graphes de la figure 4.2 prouvent la présence des différents liquides ioniques dans les pores du support membranaire. En effet, dans le cas du [1O3MIm][Br], du [ODABCO][Br] et du [TBA][Br], un pic pour le brome est observé qui provient de l'anion de ces liquides ioniques. Dans le cas du [1O3MIm][NTf₂], le spectre montre un pic fluor dû à l'anion [NTf₂].

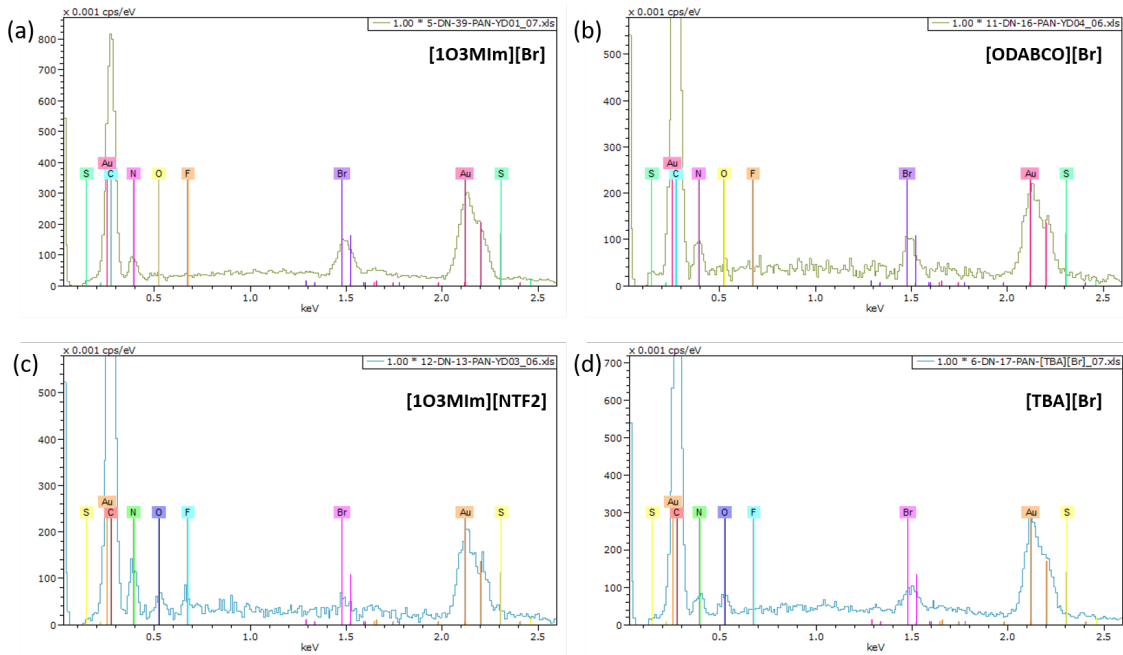


FIGURE 4.2 – Spectre EDS des différentes SILM

4.3 Résultats des différentes membranes

Lors du processus d'immobilisation des liquides ioniques dans les pores du support membranaire, la pression est fixée à 50 mbar pendant deux heures. Il est important que la pression reste constante durant l'imprégnation afin de maintenir un niveau suffisamment élevé d'interactions entre la membrane et le liquide ionique. Si l'interaction entre les deux est trop faible, le liquide ionique ne sera pas retenu par la membrane, passera à travers celle-ci et sera aspiré par le vide.

Les résultats obtenus pour la préparation des différentes membranes sont présentés dans le tableau 4.2.

A partir du tableau 4.2, il est possible de voir que la membrane supportée avec du 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ([103MIm][NTf2]) est celle qui perd la plus grande quantité de liquide ionique au cours de l'expérience. Ces pertes de poids pour les différentes membranes peuvent provenir, soit d'un excès de IL sur la surface de la membrane au moment de la pesée, soit d'une perte de IL dans les pores de la membrane pendant l'expérience.

Liquides ioniques	Masse du support	Durée d'imprégnation	Température d'imprégnation	Pression d'imprégnation	Masse du IL imprégné	Perte de poids (après expérience) %
	[g]	[h :mm]	[°C]	[mbar]	[g]	
[1O3MIm][Br] ^a	0,4313	1h54	20,49	53	0,0525	8,475
[1O3MIm][NTf2] ^b	0,4227	1h42	22,96	53	0,1654	16,85
[ODABCO][Br] ^c	0,4436	1h29	21,49	52	0,09135	8,738
[TBA][Br] ^d	0,4164	1h26	20,77	51	0,0853	8,75

TABLE 4.2 – Moyennes des données expérimentales pour la préparation des SILM

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide^c 1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide^d Tetrabutylammonium bromide

4.4 Résultats TGA-DSC

4.4.1 TGA

La figure 4.3 reprend les différents graphes obtenus à partir de l'analyse thermique gravimétrique.

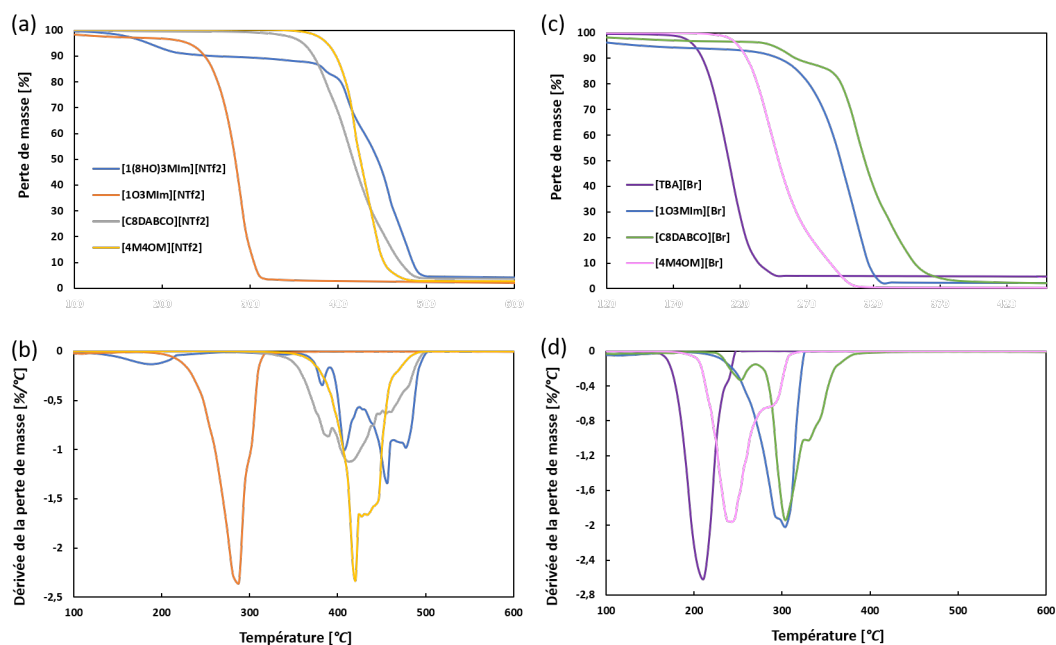


FIGURE 4.3 – (a), (c) Perte de masse des IL en fonction de la température et (b),(d) dérivée de la perte de masse en fonction de la température

Le tableau 4.4 reprend les différentes températures de décomposition reprises à la figure 4.3.

Liquides ioniques	Première température de dégradation [°C]	Deuxième température de dégradation [°C]	Température à la fin de la dégradation [°C]
[1O3MIm][NTf2] ^a	190	410	500
[1O3MIm][Br] ^b	300	-	330
[ODABCO][NTf2] ^c	410	-	500
[ODABCO][Br] ^d	250	310	390
[4M4OM][NTf2] ^e	410	-	500
[4M4OM][Br] ^f	240	-	330
[TBA][Br] ^g	190	410	500
[1(8HO)3MIm][NTf2] ^h	190	450	500

TABLE 4.4 – Températures caractéristiques des différents liquides ioniques provenant des analyses TGA

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^c 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^d 1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^e 4-Methyl-4-octylmorphilium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^f 4-Methyl-4-octylmorphilium bromide

^g Tetrabutylammonium bromide

^h 1-(8-Hydroxyoctyl)-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Il est possible de voir que pour certains des liquides ioniques, une fois la décomposition initiée, celle-ci se produit en une seule étape rapide. Cela est dû à la formation de sels protiques neutres. Lorsque la courbe de dégradation thermique contient deux étapes relativement importantes de perte de masse cela signifie qu'il y a un excès de base ou d'acide dans le mélange.[43] Le tableau 4.4 reprend donc ces deux températures caractéristiques ainsi que la température à laquelle la dégradation est finie.

La température de décomposition des liquides ioniques varie de 190 à 500°C. Les graphes (a) et (b) de la figure 4.3 montrent que pour le même anion, à savoir le [NTf2], la gamme de température à laquelle la décomposition se produit est plus ou moins la même pour trois liquides ioniques composés de cations différents. Par contre, lorsque le cation est le [1O3MIm] la décomposition commence à une température inférieure.

Dans le cas où l'anion est du brome, la température de décomposition varie lorsque le cation change selon l'ordre suivant ; [TBA] < [4M4OM] < [1O3MIm] < [ODABCO].

À partir du tableau 4.4, il est possible de voir qu'en changeant la nature de l'anion pour un même cation, la température de décomposition varie, excepté pour le 1-octyl-3-methylimidazolium où la température ne change pas de manière significative en modifiant l'anion.

Les graphes permettent également de constater que les liquides ioniques ayant le [NTf2] comme anion ont une température de dégradation plus élevée que ceux avec le [Br]. Cela

peut s'expliquer par le fait que la stabilité thermique des IL est liée à l'activité chimique de la molécule. Le [NTf₂] a une plus grande activité que le [Br] en raison du nombre de doubles liaisons dont il dispose.

4.4.2 DSC

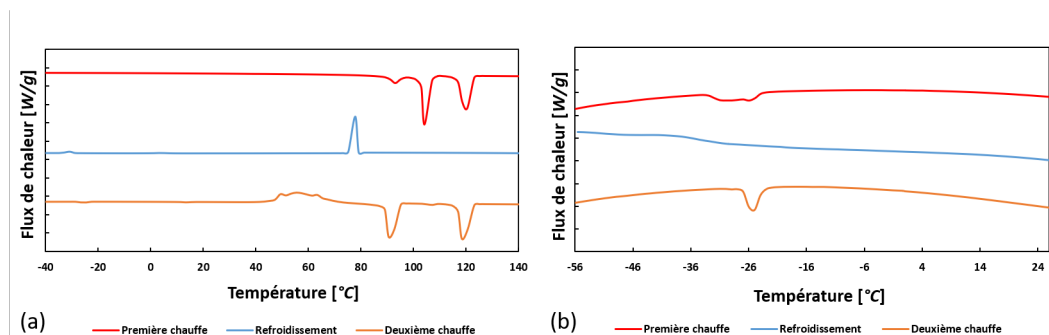


FIGURE 4.4 – Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) tetrabutylammonium bromide et (b) 1-octyl-3-methylimidazolium bromide

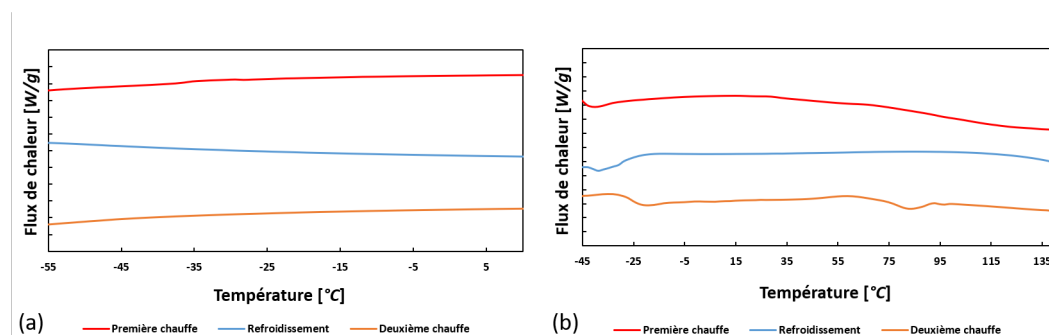


FIGURE 4.5 – Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide et (b) 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

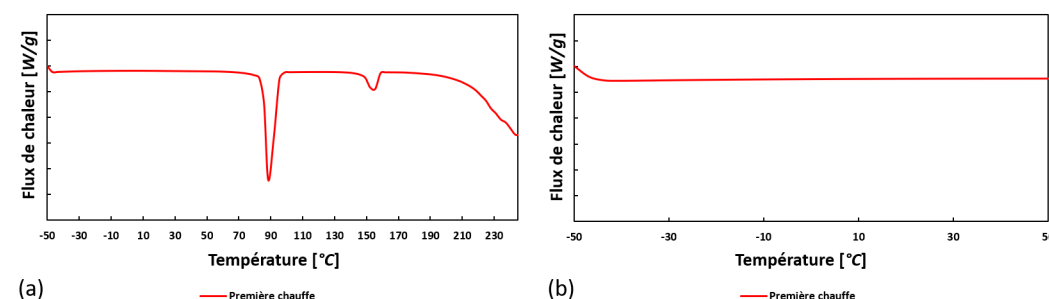


FIGURE 4.6 – Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 4-methyl-4-octylmorphilium bromide et (b) 4-methyl-4-octylmorphilium-bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Le tableau 4.6 reprend les différentes températures caractéristiques des liquides ioniques mentionnées sur les différents graphes ci-dessus ou en annexe.

Liquides ioniques	Température de fusion [°C]	Température de cristallisation [°C]
[1O3MIm][Br] ^a	-25	-
[1O3MIm][NTf2] ^b	-	-
[1O3MIM][Acetate] ^e	190	-
[1O3MIm][Im] ^f	100	-
[ODABCO][Br] ^c	80	-
[TBA][Br] ^d	110	78
[1(6HH)3MIm][Cl] ^g	20	-
[1(8HO)3MIm][NTf2] ^h	-	-
[4M4OM][Br] ⁱ	90	-
[4M4OM][NTf2] ^j	-	-

TABLE 4.6 – Températures caractéristiques des différents liquides ioniques provenant des analyses DSC

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^c 1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^d Tetrabutylammonium bromide

^e 1-Octyl-3-methylimidazolium acetate

^f 1-Octyl-3-methylimidazolium imidazolate

^g 1-(6-Hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride

^h 1-(8-Hydroxyoctyl)-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

ⁱ 4-Methyl-4-octylmorphilium bromide

^j 4-Methyl-4-octylmorphilium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Sur les différents graphes obtenus en DSC, différents types de pics peuvent être observés. Les pics orientés vers le bas correspondent à une perte de flux de chaleur de l'échantillon, ou en d'autres termes à une transition endothermique. À l'inverse, les pics orientés vers le haut représentent une transition exothermique.

Sur le graphe 4.4 (a), un pic endothermique est observé qui correspond à la cristallisation du liquide ionique. Pour les autres IL, aucun processus de cristallisation n'a pu être observé. Cela signifie que ces composés possèdent un rapport T_g/T_f (T_g , T_f étant respectivement la température de transition vitreuse et de fusion) faible.[43]

Les graphes 4.4 (a) et (b) et 4.6 (a) contiennent un ou plusieurs pics endothermiques qui correspondent au processus de fusion des différents liquides ioniques. Il a été démontré qu'une grande majorité des liquides ioniques fondent à une température comprise entre leur température de transition vitreuse et 1,5 fois cette température ($T_g < T_f < 1,5T_g$).[44]

En s'intéressant aux graphes 4.5 (a) et (b) et 4.6 (b), il est possible de remarquer que, lorsque leur anion est le [NTf2], les cations repris ci-après ont une stabilité croissante dans l'ordre suivant ; [ODABCO] < [1O3MIm] $\approx$ [4M4OM].

En analysant de manière identique les graphes 4.4 (a) et (b) et 4.6 (a), il est possible de voir que lorsque leur anion est le brome, les cations sont stables thermiquement dans l'ordre suivant ; [1O3MIm] < [4M4OM] < [TBA].

L'ordre varie donc en fonction de l'anion du liquide ionique. Lorsque [1O3MIM] est combiné avec le [NTf2], sa stabilité équivaut quasi celle du [4M4OM]. Par contre, lorsque l'anion est du [Br], [1O3MIm] est plus stable que [4M4OM]. A partir des graphes 4.4 (a), 4.5 (a) et 4.6 (a) et (b), il est possible de dire que l'anion [NTf2] est plus stable thermiquement que [Br]. En d'autres termes, la nature du cation n'influence pas de manière significative la stabilité thermique du liquide ionique, du moins lorsque l'anion est le [NTf2]. Cela peut s'expliquer par le fait que c'est la longueur de la chaîne de l'anion qui influence cette stabilité. Le [NTf2] étant plus encombrant que le [Br], cela induit des forces de Van der Waals plus importantes et rend ainsi la molécule plus stable, l'anion n'influence donc pas beaucoup la stabilité thermique. Par contre, lorsque l'anion est du [Br], l'anion a son importance.

4.5 Résultats de l'unité de pervaporation

Cette section présente les résultats des tests de performance.

Premièrement, l'évolution des différentes mesures (flux, perméance et sélectivité idéale) seront présentées à la température de référence (30°C) en comparant les résultats obtenus dans le cas où seul le support en PAN est testé dans l'unité et la SILM de référence, c'est à dire du PAN avec du 1-octyl-3-methylimidazolium bromide.

Dans un second temps, l'influence du cation et de l'anion du liquide ionique dans les pores du support à la température de référence sera analysée.

Enfin, l'influence de la température sur ces résultats sera commentée pour les différents liquides ioniques.

Afin de faciliter l'écriture, la sélectivité idéale sera notée dans la suite du rapport comme "sélectivité" étant donné qu'elle se calcule à partir de la perméance et donc des flux avec une alimentation pure.

4.5.1 Performances en régime permanent

Flux

Le flux de perméation, J , à travers une membrane permet de déterminer la productivité de celle-ci. Il correspond à la quantité de perméat qui passe à travers la membrane.

Le graphe 4.7 représente l'évolution du flux massique du perméat à travers la membrane au cours du temps à la température de référence, c'est-à-dire à 30°C, avec le support PAN et la SILM de référence imprégnée de 1-octyl-3-methylimidazolium bromide.

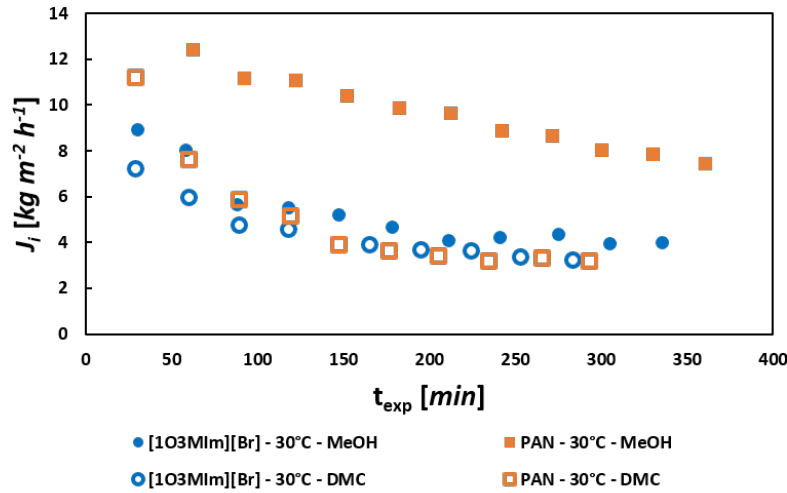


FIGURE 4.7 – Flux massique d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle

A partir de ce graphe, il est possible d'affirmer que les différents flux décroissent avec le temps jusqu'à atteindre l'état stationnaire ; autrement dit que le flux massique devient constant avec le temps, après en moyenne 150 minutes, soit 2 heures 30. Pour la SILM avec le liquide ionique de référence, la tendance de la courbe peut s'expliquer par le fait qu'au début de l'expérience le liquide ionique présent dans les pores de la SILM est pur, c'est-à-dire qu'il n'y pas encore de solvant mélangé avec celui-ci. Ensuite, au fur et à mesure de l'expérience, le méthanol ou le carbonate de diméthyle passe au travers de la membrane, plus précisément au travers du liquide ionique présent dans les pores de cette membrane. Le liquide dissout donc le méthanol ou le carbonate de diméthyle, augmentant ainsi au sein du liquide ionique la concentration en méthanol ou en carbonate de diméthyle (selon l'expérience). En ce qui concerne le support seulement, au début de l'expérience, ses pores sont vides, ce qui favorise la perméation au travers de la membrane. Au fur et à mesure de l'expérience les pores se remplissent avec l'alimentation. Pour le méthanol l'état d'équilibre prend plus de temps à être atteint, ce qui pourrait provenir du fait que ce composé ne s'accumule pas autant que le méthanol dans les pores du support.

Il est possible de démontrer que le fait d'ajouter un composé dans les pores de la membrane a tendance à diminuer le flux massique, ce qui paraît assez logique étant donné que dans le cas du PAN, le perméat doit diffuser dans des espaces confinés (des pores) et dans une SILM avec du [1O3MIm][Br], il est question de diffusion dans un liquide ce qui est en effet plus compliqué. Dans les pores, deux modes de transport peuvent se produire, la diffusion de transport et l'auto-diffusion.[45]

Le graphe 4.7 illustre également que le flux massique pour les deux membranes à 30°C est plus important lorsque l'alimentation est du méthanol. Une piste pour tenter de comprendre ces différences de comportement entre le méthanol et le carbonate de diméthyle

est de regarder, d'une part, les types de forces intervenant au sein d'un composé et d'autre part, de s'intéresser aux différences de paramètres de solubilité des différents composés intervenant dans la séparation.

Un liquide est capable de rester à l'état liquide sous l'action de quatre forces de cohésion qui s'opposent à l'agitation thermique ; les forces des liaisons hydrogènes et les forces de Van der Waals qui comprennent les interactions de Debye, de London et de Keesom. Afin qu'une substance passe de l'état liquide à l'état gazeux grâce à un apport de chaleur, l'énergie apportée par celui-ci doit être supérieure à l'énergie contenue dans les liaisons chimiques pour pouvoir les rompre.[46]

L'interaction entre l'alimentation et les composants de la membrane découle de la diffusivité et de la solubilité des composants. Le passage de l'alimentation au travers des pores vers le côté du perméat dépend de cette interaction.

Le paramètre de solubilité d'un composé a tout d'abord été introduit par Joël Hildebrand. Celui-ci a calculé ce paramètre en partant de l'énergie de cohésion par volume comme indiqué dans l'équation 4.1.

$$\delta_{Hil} = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} \quad (4.1)$$

- δ étant le paramètre de solubilité.
- ΔH_v étant l'enthalpie de vaporisation.
- V étant le volume molaire.

Ce paramètre a ensuite été redéfini par Charles M. Hansen en le divisant en trois composants ; les forces de dispersion de London, notées δ_D , les forces de polarité de Keesom, notées δ_P et les forces des liaisons hydrogènes, notées δ_H . Les interactions de Debye étant négligeables face aux autres paramètres, Hansen ne les a pas pris en compte dans la formulation du paramètre de solubilité. En considérant ensuite que l'énergie de cohésion est obtenue à partir de l'équation 4.2, les différentes substances peuvent être localisées dans un espace à trois dimensions.

$$\delta_{Han} = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2} \quad (4.2)$$

Pour savoir si deux liquides sont miscibles entre eux ou si un composé solide est soluble dans un liquide, il suffit de regarder leur position dans cette espace 3D. Si les deux substances sont voisines, cela signifie qu'elles ont un paramètre de solubilité proche et auront donc tendance à interagir ensemble.[46]

Les paramètres de solubilité des différents composants intervenant dans cette partie sont repris dans le tableau 4.8.

Composé	δ_{Hil} MPa ^{1/2}	δ_{Han} MPa ^{1/2}	δ_D MPa ^{1/2}	δ_P MPa ^{1/2}	δ_H MPa ^{1/2}	Température [°C]	Source
[1O3MIm][Br] ^a	24,11	-	-	-	-	30	[47]
PAN ^b	-	27,43	21,7	14,1	9,1	-	[48]
MeOH ^c	-	29,6	15,1	12,3	22,3	-	[42]
DMC ^d	-	18,69	15,5	3,9	9,7	-	[42]

TABLE 4.8 – Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b Polyacrylonitrile

^c Méthanol

^d Carbonate de diméthyle

A partir du tableau 4.8, il est possible de dire que le support en polyacrylonitrile (PAN) interagit plus avec le carbonate de diméthyle qu'avec le méthanol étant donné que les paramètres de solubilité sont plus proches pour le PAN et le DMC que pour le PAN et le MeOH. La même conclusion peut être tirée pour le 1-octyl-3-methylimidazolium bromide avec une différence moindre entre le DMC et le MeOH.

Une autre piste pour expliquer le fait qu'avec le méthanol le flux mesuré est plus élevé, est de comparer les deux molécules, le MeOH et le DMC. Le méthanol étant plus polaire que le carbonate de diméthyle, il devrait en principe entraîner une interaction électrostatique plus importante. Par ailleurs, la molécule de méthanol étant plus petite que celle du carbonate de diméthyle, elle a une plus grande facilité à se faufiler entre les molécules du liquide ionique. Enfin, le méthanol a la capacité de faire des liaisons hydrogènes plus importantes avec les IL que le carbonate de diméthyle.[42]

Perméance

Grâce à l'équation 1.8 obtenue dans le chapitre 1, il est possible de calculer la perméance d'une membrane et ainsi projeter une évaluation de sa performance. Au plus la perméance est grande, au plus la membrane est performante. Pour rappel, la perméance se calcule grâce à la relation suivante :

$$\bar{P}_i = \frac{j_i}{x_i \gamma_i P_i^0 - y_i P_p} \quad (4.3)$$

- $\bar{P}_i$ étant la perméance, exprimée en GPU sachant que 1 GPU correspond à $10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{(\text{cm}^2 \text{ scmHg})}$.
- P_i^0 étant la pression de vapeur du composant i , calculée via l'équation A.1 présentée dans l'Annexe A.
- P_p étant la pression totale du côté du perméat, mesurée quant à elle expérimentalement.

La perméabilité se calcule également via la relation 4.4 qui a déjà été abordée dans le chapitre 1.

$$\bar{P}_i = \frac{S_i D_i}{L} \quad (4.4)$$

La perméabilité est donc inversement proportionnelle à l'épaisseur de la membrane. Les performances de la membrane peuvent dès lors être optimisées en développant une couche active sélective la plus fine possible. Or, ici, toutes les membranes testées ont une couche active de même épaisseur, ce n'est donc pas ce paramètre qui influence la perméance. Par contre la perméabilité est proportionnelle à la diffusivité et à la solubilité du composant à travers la membrane.

La figure 4.8 représente l'évolution de la perméance au cours du temps pour les deux membranes testées.

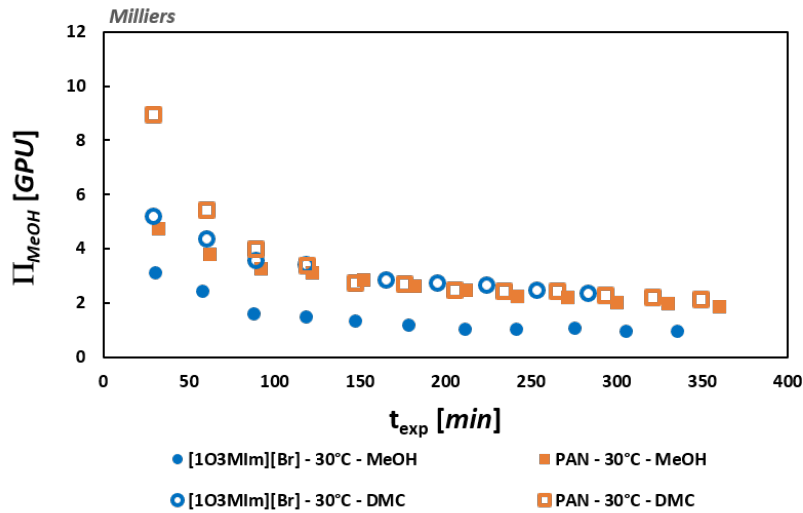


FIGURE 4.8 – Perméance d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle

Comme le montre le graphe 4.8, la perméance diminue au cours du temps pour finalement se stabiliser après 150 minutes pour les deux membranes et les deux solvants. Le temps pour atteindre l'état d'équilibre pour le flux massique et pour la perméance est donc identique, ce qui est logique puisque la perméance se calcule à partir de ce flux et est le seul facteur dans son expression qui varie de manière significative avec le temps.

À la lecture du graphe 4.8, il ressort que la perméance est plus ou moins équivalente pour les deux membranes et les deux solvants sauf pour la SILM avec du 1-octyl-3-methylimidazolium bromide avec du méthanol. Ce comportement pourrait provenir du fait que le DMC est un composé hydrophobe, à l'inverse du MeOH qui est hydrophile. Du fait que le [103Mim][Br] et le PAN sont hydrophiles, le DMC aura, par conséquence, plus tendance à pénétrer dans le milieu que le MeOH.

La perméance ainsi que la sélectivité tiennent compte de l'interaction réelle entre les molécules de l'alimentation et celles de la membrane. Par conséquent, lorsque la perméance ou la sélectivité est élevée, cela révèle une certaine affinité entre les composants intervenant

dans le procédé et donc des conditions favorables à la perméation de la charge.

Sélectivité

La sélectivité, notée α , permet également de déterminer la capacité de la membrane à forcer la diffusion d'une espèce spécifique.

$$\alpha_{ij} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} \quad (4.5)$$

- i, j étant, soit le méthanol, soit le carbonate de diméthyle.

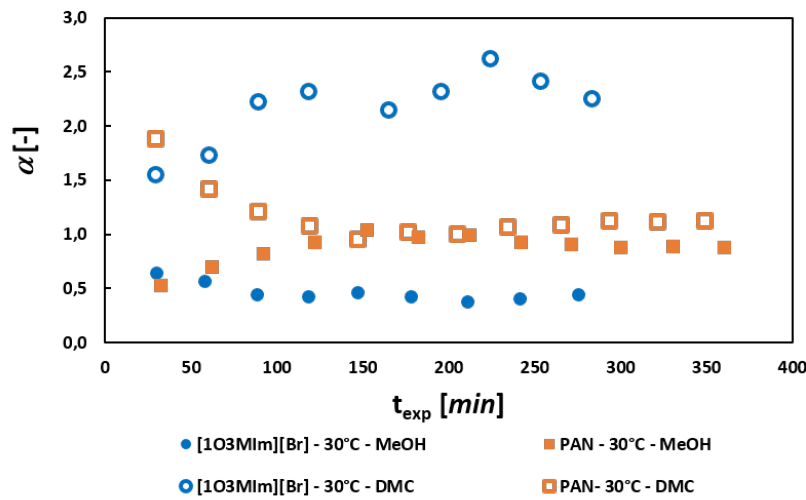


FIGURE 4.9 – Sélectivité d'une SILM avec le liquide de référence à la température de référence avec du méthanol et du carbonate de diméthyle

Comme le montre le graphe 4.9, la sélectivité des différentes membranes avec les différentes alimentations est plus ou moins constante avec le temps. Il ressort également de ce graphe qu'à 30 °C, la sélectivité la plus haute est obtenue avec la SILM et une alimentation composée de carbonate de diméthyle. Par contre avec du méthanol comme alimentation, cette membrane offre une sélectivité inférieure à celle de la membrane composée seulement du support.

4.5.2 Influence du cation sur les performances de séparation

Les cations suivants ont été comparés.

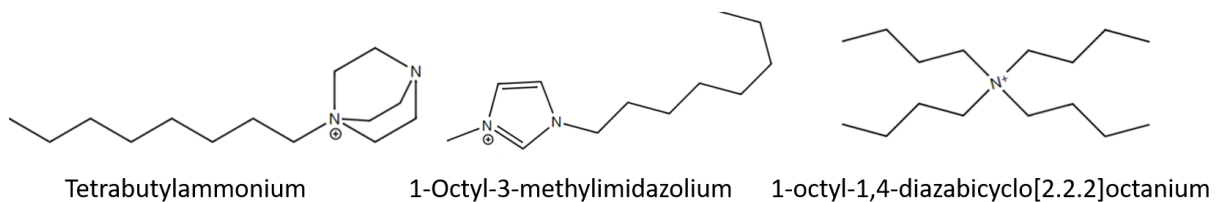


FIGURE 4.10 – Schéma des molécules de cations

Le tableau 4.10 reprend les résultats des mesures de pH. Cependant, ces mesures peuvent, en réalité, être quelque peu différentes que celles indiquées. En effet, elles ont été réalisées en diluant dans de l'eau pure les liquides ioniques, alors que, certains d'entre eux n'étaient pas complètement miscibles, ce qui peut influencer légèrement le pH. Néanmoins, ce tableau permet de voir quel composé est le plus ou le moins basique.

	[DABCO][Br] ^a	[103MIm][Br] ^b	[TBA][Br] ^c
pH	9	9,43	8

TABLE 4.10 – Résultats de la mesure du pH des liquides ioniques testés

^a 1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^c Tetrabutylammonium bromide

Flux

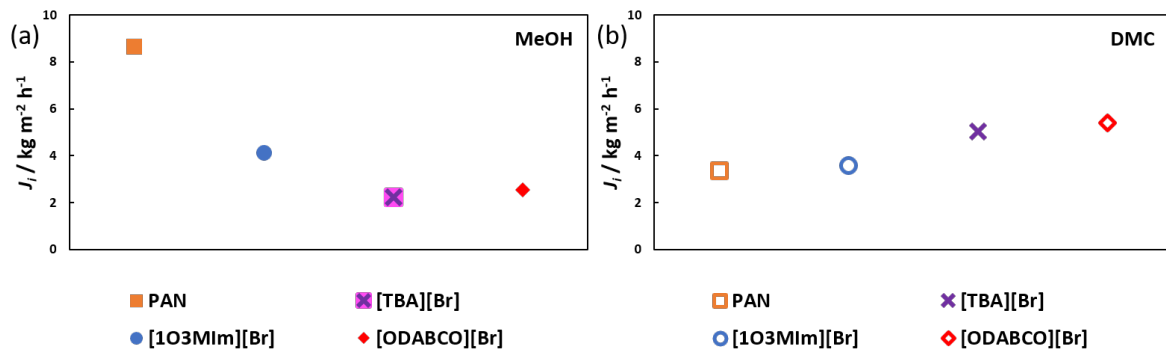


FIGURE 4.11 – Flux massique avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

A partir de la figure 4.11 (a), il est possible de voir que lorsque l'alimentation est du méthanol, le flux est plus important lorsque seul le PAN est testé. Pour le [103MIm][Br] le flux est inférieur mais supérieur à celui du [ODABCO][Br] et du [TBA][Br]. Le flux est le même pour le [ODABCO][Br] et le [TBA][Br].

Pour le graphe (b) de la figure 4.11, il est possible de voir qu'avec le carbonate de diméthyle comme alimentation, le flux est plus important pour les SILM contenant du [TBA][Br] et [ODABCO] et ensuite est approximativement identique pour le PAN et la SILM contenant du [103MIm][Br].

Comme déjà expliqué, le flux varie d'un composé à l'autre et d'une SILM à l'autre en raison de leur différence de solubilité. Le tableau 4.12, apporte une explication à cela : le [103MIm][Br] a un flux plus important que les autres liquides ioniques lorsque le solvant est du méthanol car comme démontré dans ce tableau, ce liquide ionique a une solubilité plus proche du méthanol que les autres liquides ioniques.

En ce qui concerne le [ODABCO][Br], aucune valeur de coefficient de solubilité n'a pu être trouvée mais au vu de sa structure, il devrait avoir une solubilité comprise entre

celle du [1O3MIm][Br] et celle du [TBA][Br] étant donné que ce paramètre est fonction de la cohésion de la molécule, elle-même fonction des forces en son sein. Par conséquent, le [1O3MIm][Br] a un paramètre de solubilité plus important dû à ces doubles liaisons, ensuite c'est le [ODABCO][Br] au vu de son cycle et de son azote comportant un doublet non liant et enfin le [TBA][Br] disposant seulement des liaisons simples C-C et C-N.

Composé	δ_{Hil} MPa ^{1/2}	δ_{Han} MPa ^{1/2}	δ_D MPa ^{1/2}	δ_P MPa ^{1/2}	δ_H MPa ^{1/2}	Température [°C]	Source
[1O3MIm][Br] ^a	24,11	-	-	-	-	30	[47]
[ODABCO][Br] ^b	-	-	-	-	-	-	
[TBA][Br] ^c	14	-	-	-	-	-	[49]
MeOH ^d	-	29,6	15,1	12,3	22,3	-	[42]
DMC ^e	-	18,69	15,5	3,9	9,7	-	[42]

TABLE 4.12 – Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^c Tetrabutylammonium bromide

^d Méthanol

^e Carbonate de diméthyle

Un autre paramètre affectant l'interaction entre la charge et la SILM est la diffusivité du composant, déterminant si les molécules sont capables de passer au travers de la membrane.

Dans le cadre de ce mémoire, les effets pris à part de la sorption et de la diffusion à partir de leurs énergies d'activation ne seront pas pris en compte. Seuls les coefficients de diffusion du méthanol et du carbonate de diméthyle dans les liquides ioniques sont calculés via la corrélation empirique développée par Scheibel[42] :

$$D_{iIL} = C \frac{T \left(1 + \left(3 \frac{V_{mIL}}{V_{m_i}} \right) \right)^{2/3}}{\eta_{IL} V_{m_i}^{1/3}} \quad (4.6)$$

$$(4.7)$$

- D_{iIL} étant la diffusivité du composant i à travers un liquide ionique exprimée en cm^2/s .
- η_{IL} étant la viscosité du liquide ionique exprimée en $mPas$.
- T étant la température exprimée en K .
- V_{mIL} , V_{m_i} étant respectivement les volumes molaires du liquide ionique et du composant i , exprimés en cm^3/mol .
- C étant une constante égale à $2,7 \cdot 10^{-7}$ pour les liquides ioniques.

Les résultats des différents coefficients sont indiqués dans le tableau 4.14.

Composé	Coefficient de diffusion _{MeOH} m^2/s	Coefficient de diffusion _{DMC} m^2/s	Source
[1O3MIm][Br] ^a	$3,29.10^{-11}$	$1,54.10^{-11}$	[42]
[ODABCO][Br] ^b	-	-	
[TBA][Br] ^c	-	-	

TABLE 4.14 – Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^c Tetrabutylammonium bromide

Aucune valeur n'a pu être trouvée pour le [ODABCO][Br] et le [TBA][Br], l'équation 4.7 ne pouvant être utilisée car elle ne convient que pour la diffusion qui se produit dans un liquide, alors que le [ODABCO] et le [TBA][Br] se présentent sous forme solide. La diffusion est plus compliquée dans ces deux SILM étant donné que dans un solide les molécules sont plus proches les unes des autres, rendant le passage du perméat plus difficile. Parallèlement, vu l'aspect des deux composés, le [TBA][Br] étant plus compact que le [ODABCO][Br], la diffusion devrait être plus faible dans le [TBA][Br]. Par conséquent les coefficients de diffusion devraient être classés dans l'ordre suivant pour le méthanol et le carbonate de diméthyle ; [TBA][Br] < [ODABCO][Br] < [1O3MIm][Br], les coefficients de diffusion pour le DMC étant inférieurs à ceux du MeOH. Cela est assez logique étant donné que la molécule de méthanol est plus petite que celle du carbonate de diméthyle rendant sa diffusion au travers du liquide ionique plus facile. Les tableaux 4.10 et 4.14 démontrent que les coefficients de diffusion suivent la même tendance que le pH.

Perméance

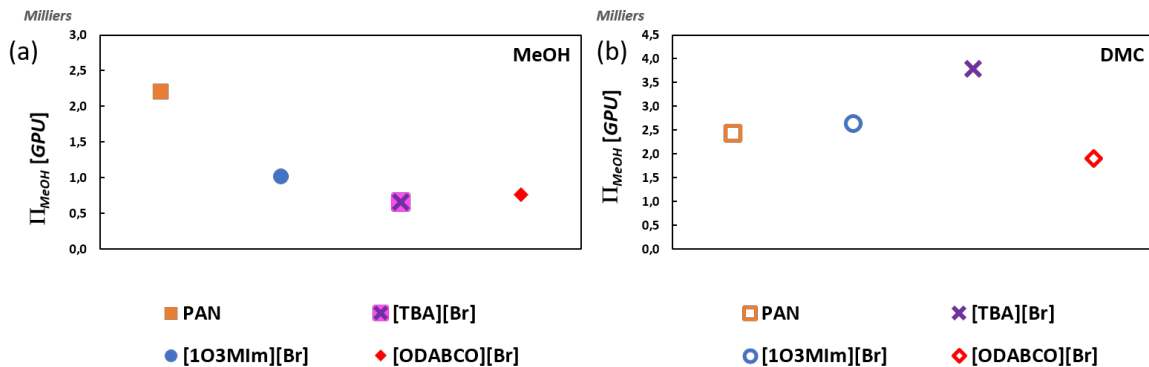


FIGURE 4.12 – Perméance avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

Suivant le graphe 4.12, le DMC montre une perméance approximativement deux fois plus élevée que celle du MeOH. Cela peut également s'expliquer par le caractère hydrophobe/

hydrophile des différents composés. Il a déjà été mentionné que le PAN, le [1O3MIm][Br] et le MeOH sont hydrophiles alors que le DMC est hydrophobe. En ce qui concerne le [ODABCO][Br] et le [TBA][Br], ils présentent un caractère hydrophobe mais comme il est possible de voir sur le graphe 4.12, le caractère hydrophobe/ hydrophile des liquides ioniques n'influence pas la perméance. Cela peut s'expliquer par le fait que le DMC rencontre dans un premier temps le support en PAN et ensuite diffuse au travers du liquide ionique et par conséquent seul le caractère hydrophile du support influence la perméance.

Il est important de mentionner que le [TBA][Br] est déjà connu pour être réactif avec le DMC. Comme il est possible de voir sur le graphe 4.12 (b), ce composé présente la plus grande perméance avec le DMC, ce qui confirme sa réactivité avec le DMC.

Sélectivité

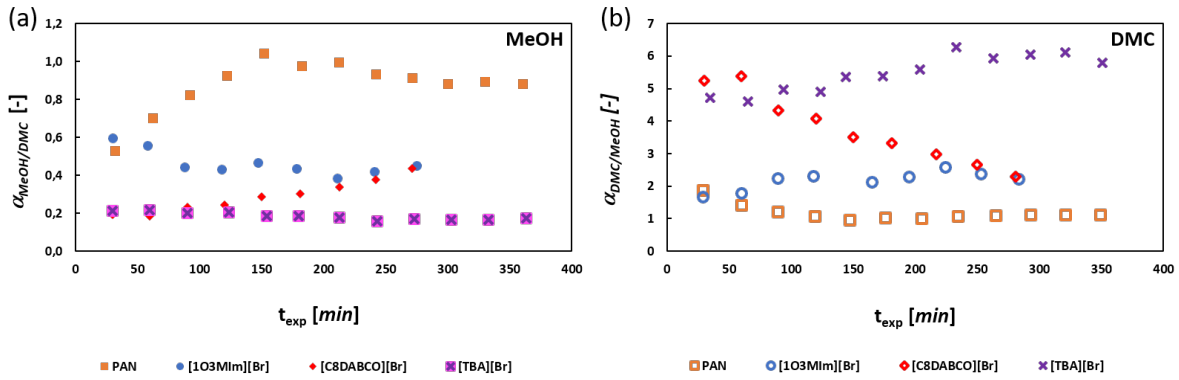


FIGURE 4.13 – Sélectivité avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

Comme l'illustre la figure 4.13, la sélectivité des SILM est environ sept fois plus grande pour le carbonate de diméthyle que pour le méthanol, or, ce n'est pas le résultat escompté. En effet, comme déjà mentionné, il est plus intéressant de séparer le sous-produit du mélange de départ, à savoir le méthanol car en éliminant ce composé, la réaction est dirigée vers la droite favorisant ainsi la production de carbonate de glycérol et par là même la consommation du carbonate de diméthyle.

Il est cependant intéressant d'analyser l'influence du cation sur cette sélectivité. Sur la figure 4.13 (a), il est possible de voir que le support en PAN seul a une sélectivité plus importante que toutes les SILM pour le MeOH. En ce qui concerne le carbonate de diméthyle, le PAN a la sélectivité la plus faible, ce qui signifie que si le but recherché est d'éliminer le DMC, il est important d'ajouter des liquides ioniques dans les pores du support. La SILM contenant du [TBA][Br] est celle qui montre la sélectivité la plus grande et pourrait provenir d'une interaction élevée entre le [TBA] et le DMC menant peut-être à une réaction. Pour le [ODABCO][Br], la sélectivité est dans un premier temps très élevée mais diminue ensuite fortement jusqu'à atteindre la même sélectivité que le [1O3MIM][Br]. Ce comportement pourrait provenir d'une réaction entre le [ODABCO][Br] et le DMC. L'azote comportant un doublet non liant pourrait avoir été consommé par le DMC et le cation serait alors transformé. Au vu de la courbe, ce nouveau cation serait moins sélectif

pour le DMC.

Le fait d'obtenir une sélectivité très élevée pour le [TBA][Br] confirme encore une fois sa réactivité avec le DMC.

4.5.3 Influence de l'anion sur la performance de séparation

Les anions suivants ont été comparés.

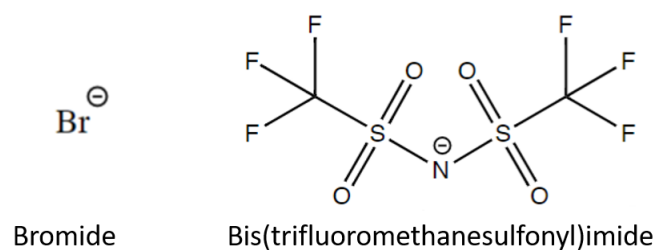


FIGURE 4.14 – Schéma des molécules d'anions

Le tableau 4.16 reprend une fois encore les résultats des mesures de pH de ces deux liquides ioniques.

	[1O3MIm][Br] ^a	[1O3MIm][NTf2] ^b
pH	9,43	10,64

TABLE 4.16 – Résultats de la mesure du pH des liquides ioniques testés

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

Flux et perméance

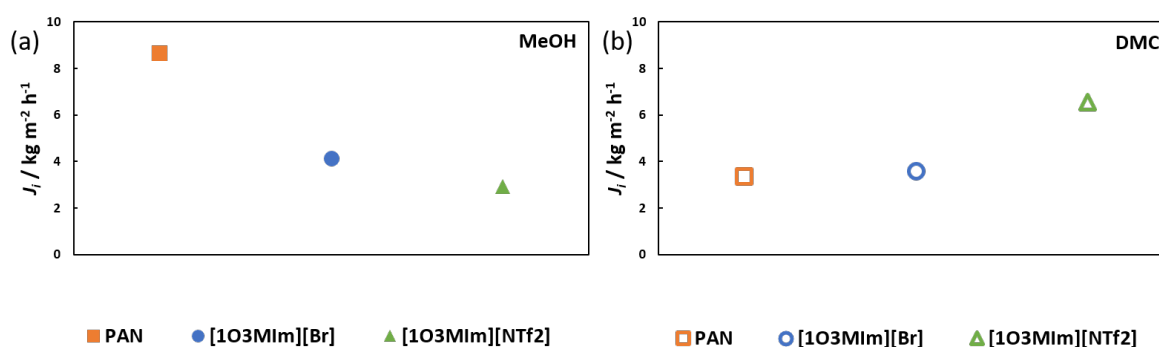


FIGURE 4.15 – Flux massique avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

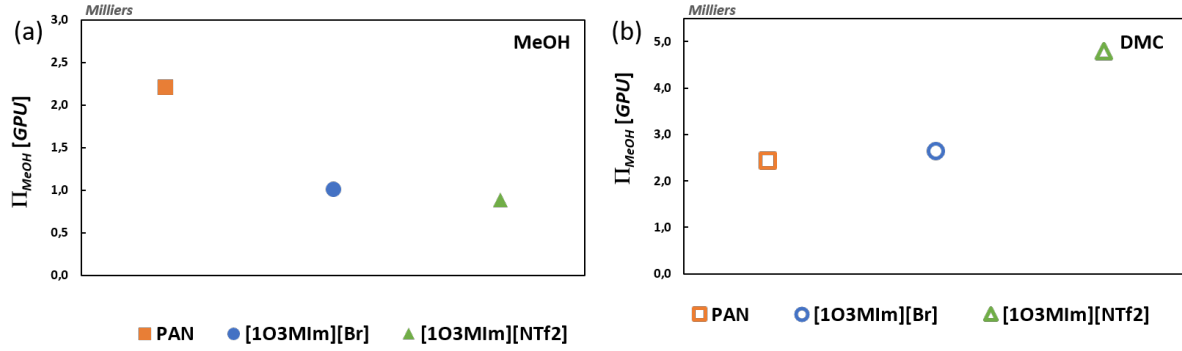


FIGURE 4.16 – Perméance avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

Le graphe 4.15 illustre que le flux est le plus important avec le PAN pour le méthanol, ensuite pour le [1O3MIm][Br] et enfin le [1O3MIm][NTf2].

Pour le carbonate de diméthyle, l'ordre est inversé. Cela peut être à nouveau expliqué par les paramètres de solubilité dont les valeurs sont indiquées dans le tableau 4.18. Cependant, dans ce tableau, la valeur trouvée pour le [1O3MIm][NTf2] est pour une température de 25°C, or la température à laquelle les expériences ont été menées est de 30°C. Il a été démontré que le paramètre de solubilité diminue avec une augmentation de la température et par conséquent le [1O3MIm][NTf2] peut avoir un paramètre de solubilité inférieur à celui du [1O3MIm][Br]. Il est dès lors normal d'observer un flux plus important pour le méthanol avec le [1O3MIm][Br] car il a un paramètre de solubilité plus proche du méthanol comparé au [1O3MIm][Br].

Cette conclusion vaut également pour le carbonate de diméthyle.

Composé	δ_{Hil} MPa ^{1/2}	δ_{Han} MPa ^{1/2}	δ_D MPa ^{1/2}	δ_P MPa ^{1/2}	δ_H MPa ^{1/2}	Température [°C]	Source
[1O3MIm][Br] ^a	24,11	-	-	-	-	30	[47]
[1O3MIm][NTf2] ^b	24,671	-	-	-	-	25	[42]
MeOH ^c	-	29,6	15,1	12,3	22,3	-	[42]
DMC ^d	-	18,69	15,5	3,9	9,7	-	[42]

TABLE 4.18 – Paramètres des différents composés intervenant dans l'unité de pervaporation

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^c Méthanol

^d Carbonate de diméthyle

Composé	Coefficient de diffusion _{MeOH} m^2/s	Coefficient de diffusion _{DMC} m^2/s	Source
[1O3MIm][Br] ^a	$3,29.10^{-11}$	$1,54.10^{-11}$	[42]
[1O3MIm][NTf2] ^b	$3,2.10^{-10}$	$1,49.10^{-10}$	[42]

TABLE 4.20 – Coefficient de diffusion du méthanol et du DMC dans un liquide ionique à 30°C

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

A nouveau, à partir du tableau 4.16 et 4.20, il est possible de voir que l'ordre des coefficients est le même que le pH.

Le fait d'obtenir un flux plus élevé avec le DMC pour le [1O3MIm][NTf2] montre qu'une interaction se produit entre ce liquide ionique et le DMC ce qui expliquerait également pourquoi cette SILM montre la perte de IL la plus grande au cours de l'expérience comme indiqué dans le tableau 4.2.

Sélectivité

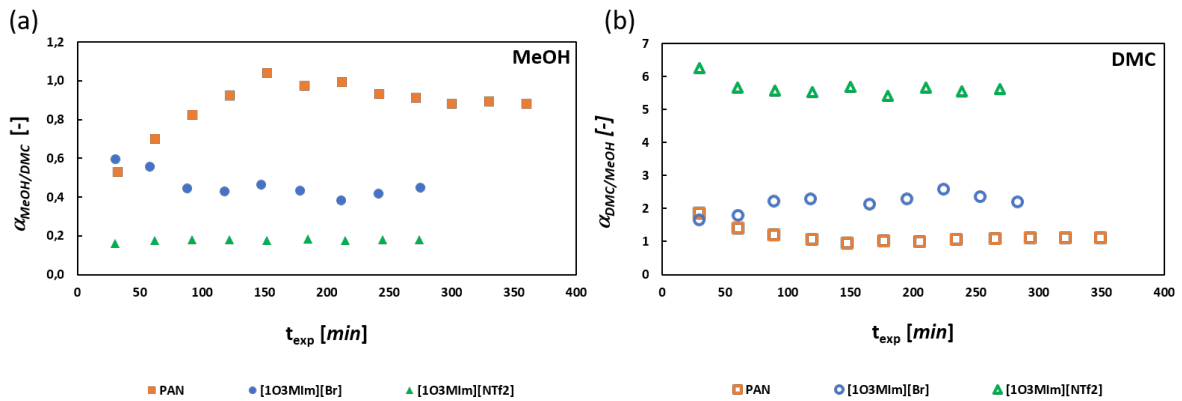


FIGURE 4.17 – Sélectivité avec différentes SILM à la température de référence avec (a) du méthanol et (b) du carbonate de diméthyle

La figure 4.17 (a) montre que la sélectivité la plus élevée est obtenue pour le PAN, ensuite pour le [1O3MIm][Br] et enfin le [1O3MIm][NTf2]. A nouveau, ce n'est pas le résultat recherché car ajouter du liquide ionique n'augmente pas les performances de la membrane. Par contre, pour le carbonate de diméthyle (figure (b)), c'est le [1O3MIm][NTf2] qui montre la plus grande sélectivité, preuve donc que ces deux composés ont une forte interaction entre eux.

4.5.4 Influence de la température sur les performances de séparation

Flux

Le flux massique varie avec la température selon la relation 4.8.

$$J_i = J_{0i} \exp\left(-\frac{E_{F_i}}{RT}\right) \quad (4.8)$$

- J_{0i} est constant.
- E_{F_i} est l'énergie d'activation du flux.

En faisant une régression linéaire de $\ln(J_{i_{\text{exp}}})$ en fonction $1/T$ avec T exprimé en K, le terme $-\frac{E_{F_i}}{R}$ est obtenu. Il est ensuite possible d'obtenir les différents coefficients d'activation du flux de perméation en multipliant ce facteur par la valeur de R , à savoir $8,314 \text{ J/molK}$. Les différentes régressions linéaires réalisées pour les différentes membranes sont reprises dans les graphes 4.18 et 4.19.

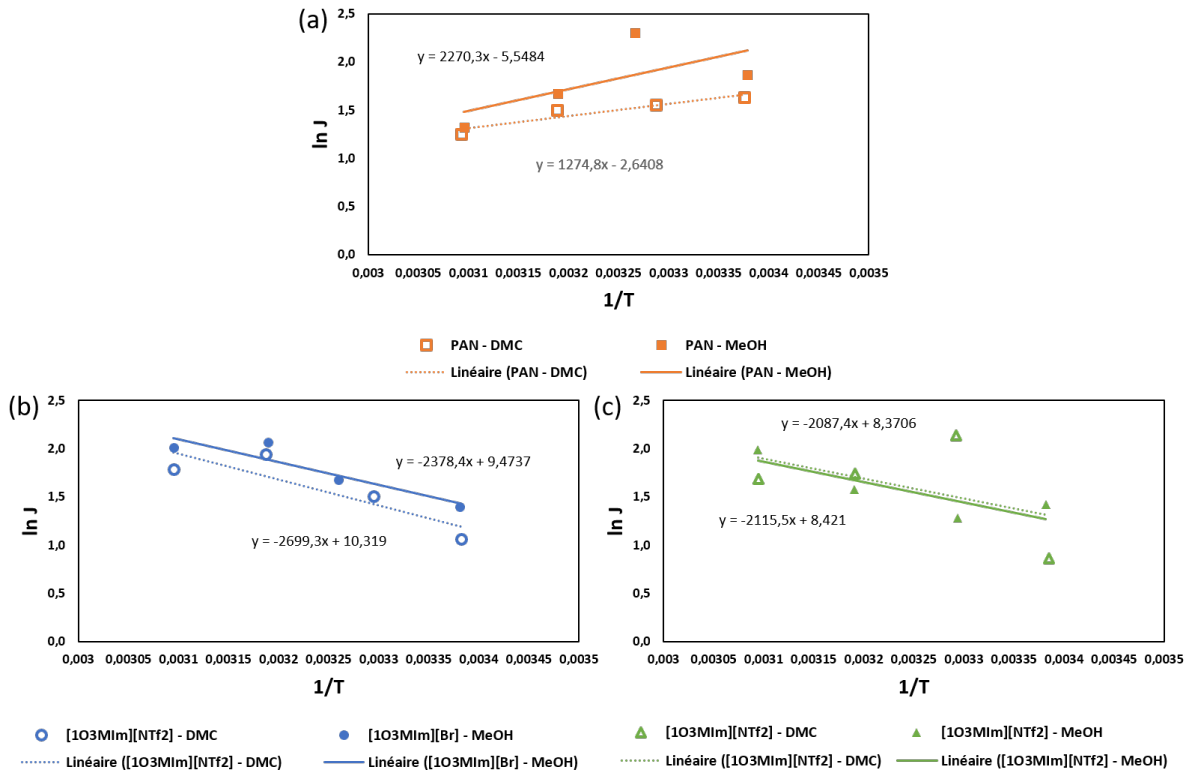


FIGURE 4.18 – Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (a) PAN (b) [103MIm][Br] (c) [103MIm][NTf2]

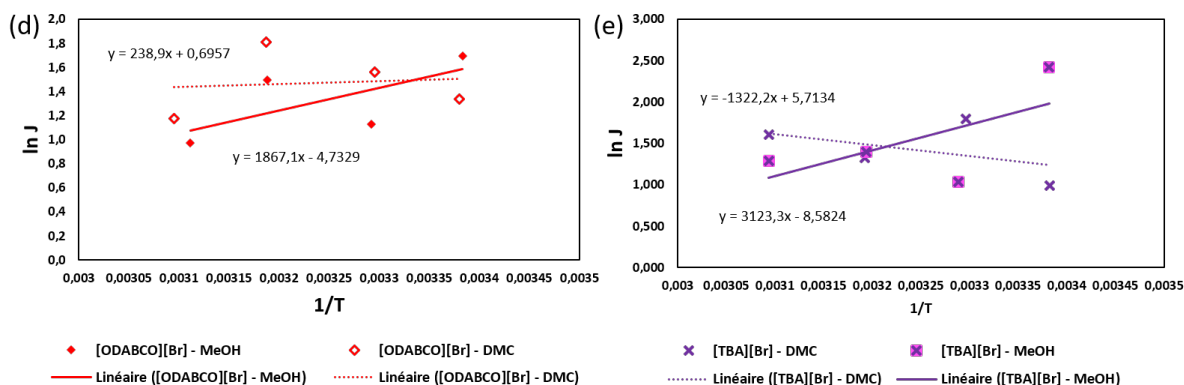


FIGURE 4.19 – Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (d) [ODABCO][Br] (e) [TBA][Br]

Le tableau 4.22 reprend les différentes valeurs des énergies d'activation calculées à partir de ces différentes régressions linéaires.

Composé	Coefficient d'activation du flux de perméation pour le MeOH J/mol	Coefficient d'activation du flux de perméation pour le DMC J/mol
PAN ^a	-18 875,27	-10 598,69
[1O3MIm][Br] ^b	19 774,02	22 441,98
[1O3MIm][NTf2] ^c	17 588,27	17 354,64
[ODABCO][Br] ^d	-15 523,07	-1 986,21
[TBA][Br] ^e	-25 950,49	10 992,77

TABLE 4.22 – Coefficient d'activation du flux de perméation pour le méthanol et le carbonate de diméthyle

^a Polyacrylonitrile

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^c 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^d 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^e Tetrabutylammonium bromide

Au vu de l'équation 4.8, les flux devraient en principe augmenter avec la température : en effet, accroître ce paramètre devrait améliorer la vitesse de transport de masse due à une différence de pression plus élevée de part et d'autre de la membrane. Cette différence plus importante est induite par l'augmentation de la pression de vapeur du côté de la membrane qui est en contact avec le liquide d'alimentation, ce qui entraîne une augmentation de la force motrice. Augmenter la température induit également une diminution de la viscosité des liquides ioniques et une augmentation de l'énergie thermique et dès lors une plus grande mobilité des molécules. Ceci crée ainsi plus de passage pour les molécules de l'alimentation à travers le IL, ce qui induit, par conséquent, une augmentation des coefficients de diffusion.[50]

Lorsque les différentes courbes représentées sur les figures 4.18 et 4.19 ont une pente négative cela révèle, tout d'abord, un coefficient d'activation positif, et démontre ensuite

que le flux augmente avec la température, ce qui rejoint la tendance attendue. Dans le cas du méthanol, la membrane en PAN et les SILM contenant du [ODABCO][Br] et du [TBA][Br], les différents graphes montrent une pente positive et donc une diminution du flux avec la température. Ce comportement est également observé, dans le cas du carbonate de diméthyle, pour la SILM contenant du [ODABCO][Br] ainsi que pour la membrane en PAN. Pour rappel, il a déjà été démontré que le [ODABCO][Br] réagit avec le DMC, les résultats repris ici confirment donc cette hypothèse qui pourrait aussi être valable pour le [TBA][Br].

A partir du tableau 4.22, les énergies d'activation du flux peuvent être classées dans l'ordre suivant :

- dans le cas du méthanol :

$$E_{F_{[TBA][Br]}} < E_{F_{PAN}} < E_{F_{[ODABCO][Br]}} < E_{F_{[1O3MIm][NTf2]}} < E_{F_{[1O3MIm][Br]}}.$$

- dans le cas du carbonate du diméthyle :

$$E_{F_{PAN}} < E_{F_{[ODABCO][Br]}} < E_{F_{[TBA][Br]}} < E_{F_{[1O3MIm][NTf2]}} < E_{F_{[1O3MIm][Br]}}.$$

A partir du tableau 4.22, il est également possible de constater que pour chaque membrane l'énergie d'activation du flux est plus grande dans le cas du DMC que du MeOH, excepté pour la SILM contenant du [1O3MIm][Br] où les deux coefficients sont plus ou moins égaux. Cela indique que la température a une plus grande influence sur le flux du carbonate de diméthyle.

Perméance

Lorsque la température est prise en compte, l'équation 4.3 peut se réécrire de la manière suivante :

$$\bar{P}_i = \bar{P}_{0i} \exp\left(-\frac{E_{P_i}}{RT}\right) \quad (4.9)$$

- $\bar{P}_{0i}$ est constant.

La méthode appliquée pour le flux peut être reprise dans le cas de la perméance. Les graphes 4.20 et 4.21 reprennent les différentes régressions linéaires.

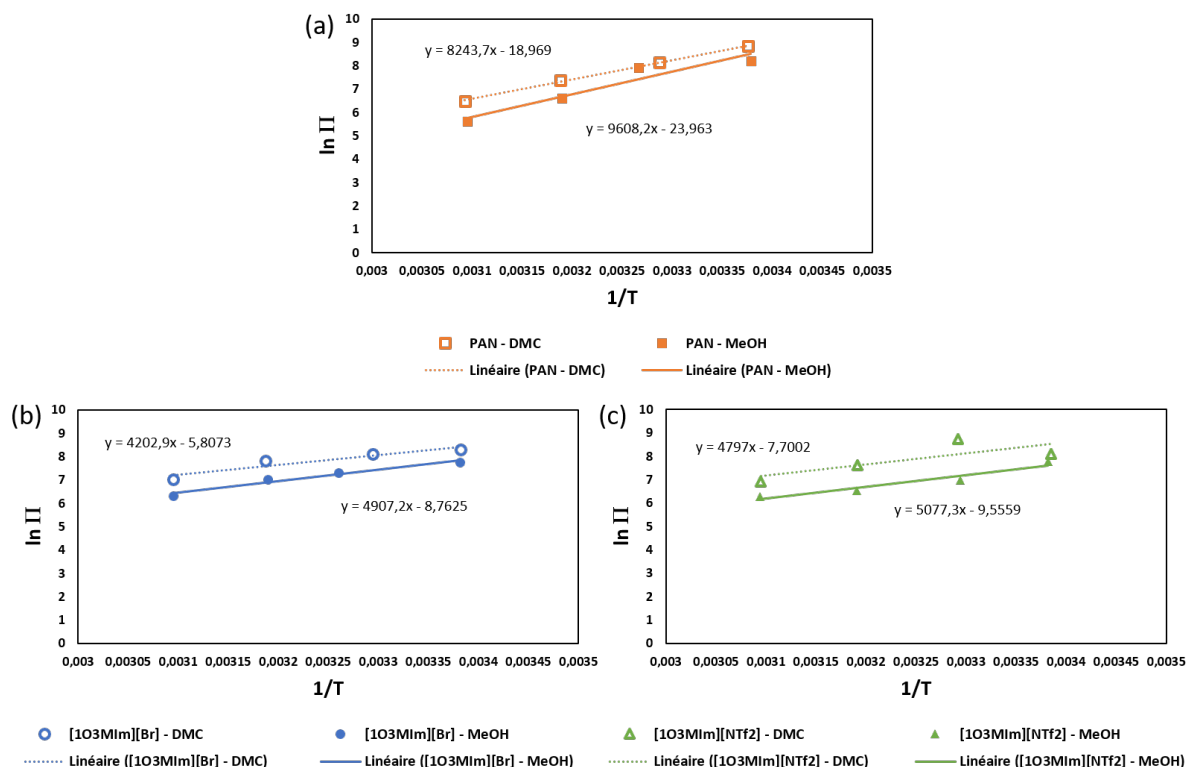


FIGURE 4.20 – Le logarithme népérien de la perméance en fonction de $1/T$ pour (a) PAN (b) [1O3MIm][Br] (c) [1O3MIm][NTf2]

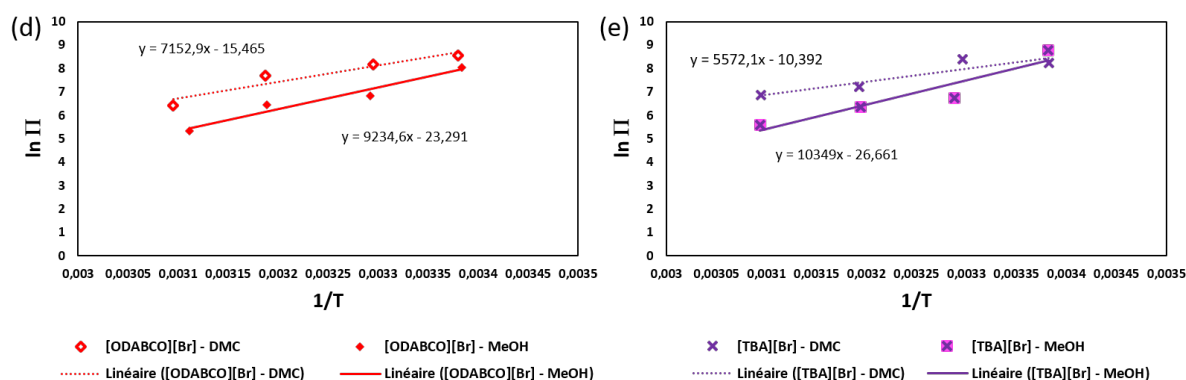


FIGURE 4.21 – Le logarithme népérien du flux en fonction de $1/T$ pour (d) [ODABCO][Br] (e) [TBA][Br]

Le tableau 4.24 reprend les différentes valeurs des énergies d'activation calculées à partir des différentes régressions linéaires.

Composé	Coefficient d'activation de la perméance pour le MeOH J/mol	Coefficient d'activation de la perméance pour le DMC J/mol
PAN ^a	-79 882,57	-68 538,12
[1O3MIm][Br] ^b	-40 798,46	-34 942,91
[1O3MIm][NTf ₂] ^c	-42 212,67	-39 882,26
[ODABCO][Br] ^d	-76 776,46	-59 469,21
[TBA][Br] ^e	-86 041,59	-46 326,44

TABLE 4.24 – Coefficient d'activation de la perméance pour le méthanol et le carbonate de diméthyle

^a Polyacrylonitrile

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^c 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^d 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^e Tetrabutylammonium bromide

Dans ce cas également, lorsque ces courbes ont une pente négative, cela correspond à une augmentation de la perméance avec la température. Sur les différents graphes des figures 4.20 et 4.21, la perméance diminue avec une augmentation de la température et ce pour toutes les membranes testées. Dans certains cas, la température entraîne donc une perméance et un flux opposés. Cette différence de comportement provient du fait que le flux dépend de la force motrice alors que la perméance tient compte des interactions réelles.

Pour rappel, deux processus complémentaires se produisent lorsque la charge est mise en contact avec la membrane : la sorption de certaines espèces au niveau de la face de la membrane qui est en contact avec le liquide, et la mobilité de ces espèces au sein des pores de la membrane ; c'est-à-dire leur diffusivité. Lorsque les molécules du perméat sont relativement petites, la diffusion domine et, comme déjà mentionné, ce paramètre augmente avec la température de par l'augmentation de l'énergie thermique ; la sorption du perméat quant à elle ne varie pas beaucoup. Par contre, lorsque le perméat est composé de molécules plus larges, les deux processus s'opposent. Au vu des résultats, il ressort donc que c'est l'étape de sorption qui domine car la perméance diminue et suit la même tendance que le phénomène de sorption.[51][52]

A partir du tableau 4.24, les énergies d'activation de la perméance peuvent être classées dans l'ordre suivant :

- dans le cas du méthanol :

$$E_{F_{[TBA][Br]}} < E_{F_{PAN}} < E_{F_{[ODABCO][Br]}} < E_{F_{[1O3MIm][NTf2]}} < E_{F_{[1O3MIm][Br]}}.$$

- dans le cas du carbonate du diméthyle :

$$E_{F_{PAN}} < E_{F_{[ODABCO][Br]}} < E_{F_{[TBA][Br]}} < E_{F_{[1O3MIm][NTf2]}} < E_{F_{[1O3MIm][Br]}}.$$

Les énergies d'activation des membranes sont donc classées dans le même ordre pour le flux et la perméance.

Dans le cas de la perméance, les énergies d'activation sont plus importantes pour le DMC que pour le MeOH pour toutes les membranes testées. Par conséquent, la température a une influence plus importante sur la perméance du carbonate de diméthyle.

Sélectivité

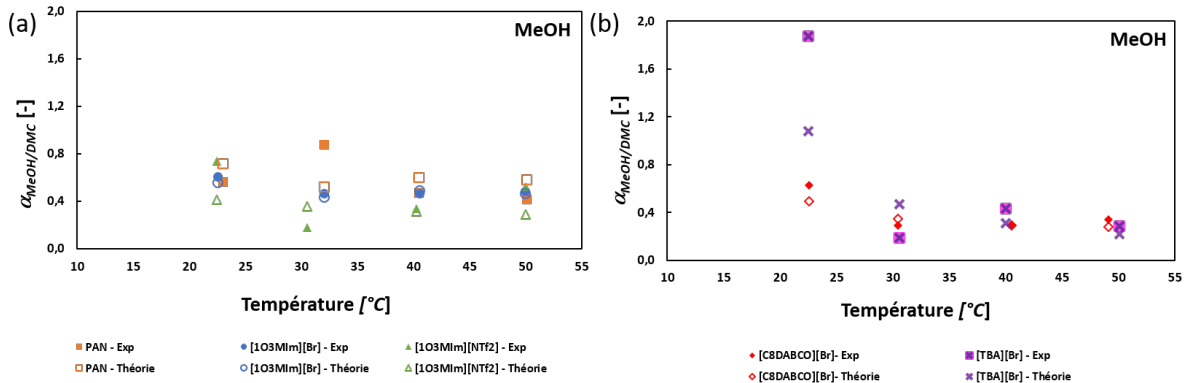


FIGURE 4.22 – Sélectivité avec différentes SILM à différentes températures avec du méthanol

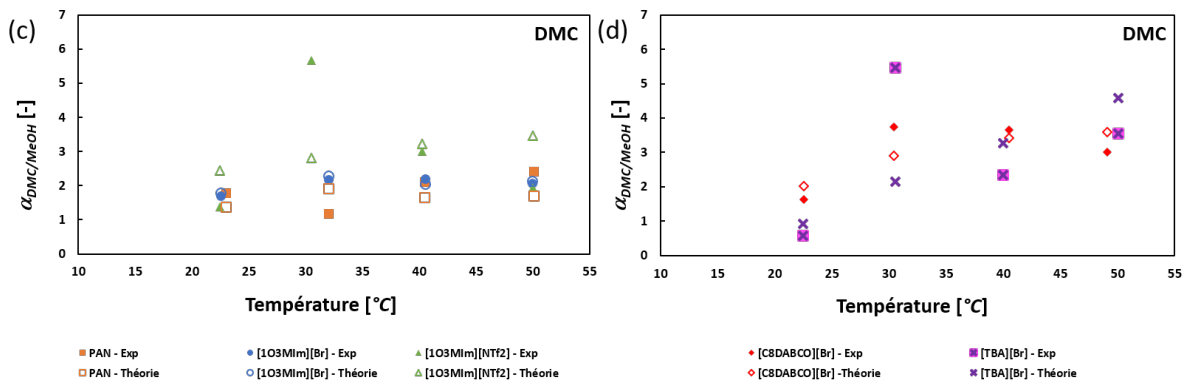


FIGURE 4.23 – Sélectivité avec différentes SILM à différentes températures avec du carbonate de diméthyle

Les graphes (a) et (b) de la figure 4.22 montrent que la sélectivité pour le méthanol diminue légèrement avec la température pour la SILM contenant du [ODABCO][Br] et le support en PAN. Pour les autres, la sélectivité est globalement constante.

En revanche, les graphes (c) et (d) de la figure 4.23 montrent que la sélectivité pour le carbonate de diméthyle augmente avec la température. Deux résultats opposés sont donc observés, en fonction de l'alimentation.

4.6 Caractérisation après expérience

4.6.1 Résultats des tests de stabilité des membranes

Le tableau 4.27 reprend la perte de poids des membranes mesurées lors des tests de stabilité.

Au vu des résultats du tableau 4.27, excepté pour la SILM contenant du [ODABCO], la perte de masse mesurée après 24h ou 168h est quasi identique, tout en étant inférieure pour le carbonate de diméthyle que pour le méthanol qui a donc plus tendance à dissoudre ces liquides ioniques. Dans le cas du [ODABCO], l'inverse est observé avec une grande différence avec le DMC entre la mesure prise après 24h et celle prise après 168h. Cela peut s'expliquer par le fait que ce liquide ionique réagit avec le DMC et plus le temps de mise en contact est grand, plus la réaction se poursuit, ce qui diminue ainsi la quantité de liquide ionique dans les pores du support.

Liquides ioniques	Type de support	Solvant	Durée [h]	Perte de poids [%]
-	PAN	MeOH	24	0%
-	PAN	MeOH	168	1%
-	PAN	DMC	24	1%
-	PAN	DMC	168	1%
[1O3MIm][Br] ^a	PAN	MeOH	24	14%
[1O3MIm][Br]	PAN	MeOH	168	15%
[1O3MIm][Br]	PAN	DMC	24	8%
[1O3MIm][Br]	PAN	DMC	168	9%
[1O3MIm][NTf2] ^b	PAN	MeOH	24	22%
[1O3MIm][NTf2]	PAN	MeOH	168	22%
[1O3MIm][NTf2]	PAN	DMC	24	23%
[1O3MIm][NTf2]	PAN	DMC	168	19%

Liquides ioniques	Type de support	Solvant	Durée [h]	Perte de poids [%]
[ODABCO][Br] ^c	PAN	MeOH	24	10%
[ODABCO][Br]	PAN	MeOH	168	9%
[ODABCO][Br]	PAN	DMC	24	11%
[ODABCO][Br]	PAN	DMC	168	30%
[TBA][Br] ^d	PAN	MeOH	24	14%
[TBA][Br]	PAN	MeOH	168	15%
[TBA][Br]	PAN	DMC	24	11%
[TBA][Br]	PAN	DMC	168	11%

TABLE 4.27 – Perte de poids des SILM mesurée après imprégnation dans les différents solvants pendant une certaine durée

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide

^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

^c 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide

^d Tetrabutylammonium bromide

4.6.2 Résultats des analyses par microscopie électronique à balayage (SEM)

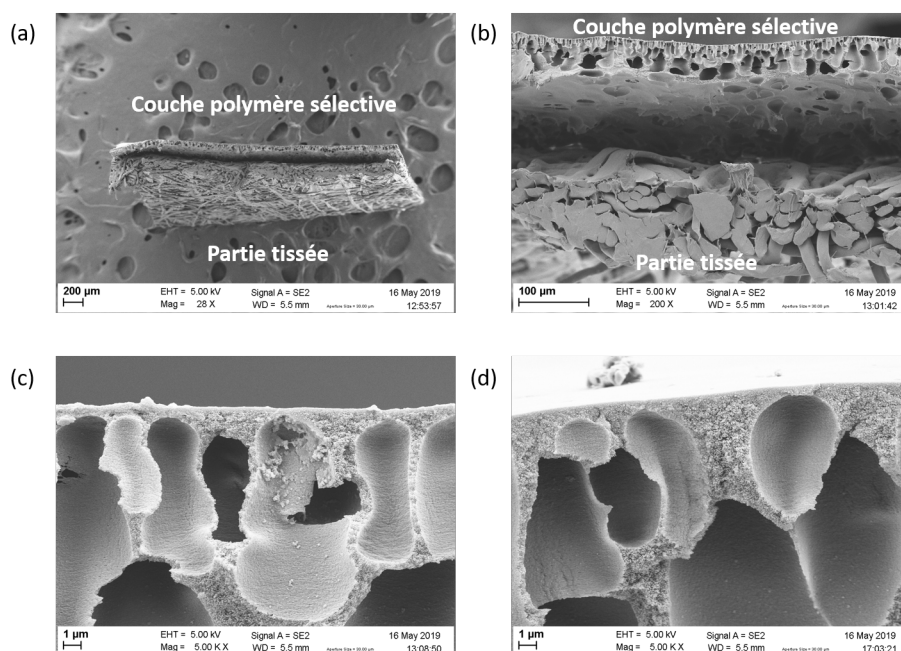


FIGURE 4.24 – PAN (a) Microscopie électronique à balayage du support en PAN (b) Coupe transversale de la couche en polymère et des fibres (c) Pores du PAN avant utilisation (d) Pores du PAN après expérience à 30°C avec du DMC

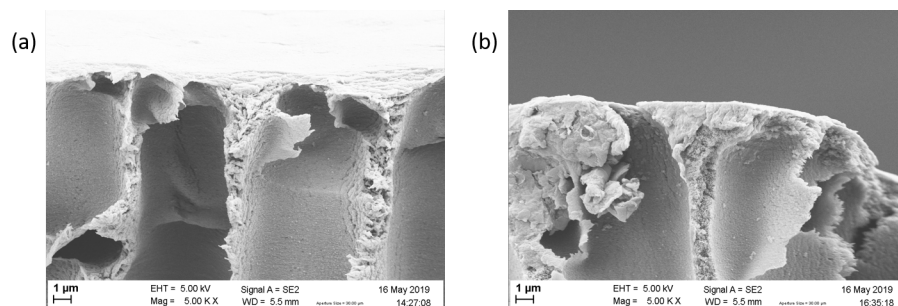


FIGURE 4.25 – SILM contenant du $[103MIm][Br]$ (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC

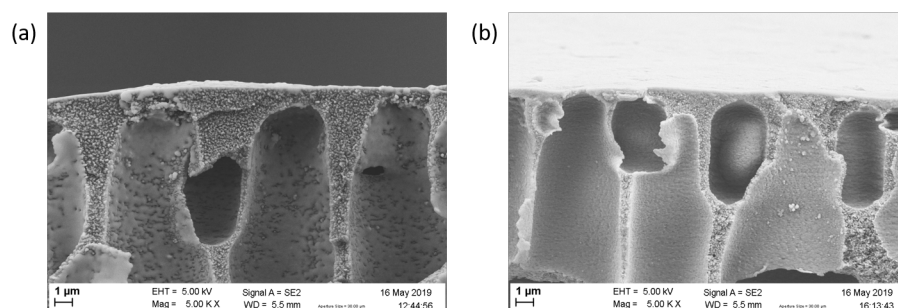


FIGURE 4.26 – SILM contenant du $[103MIm][NTf2]$ (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC

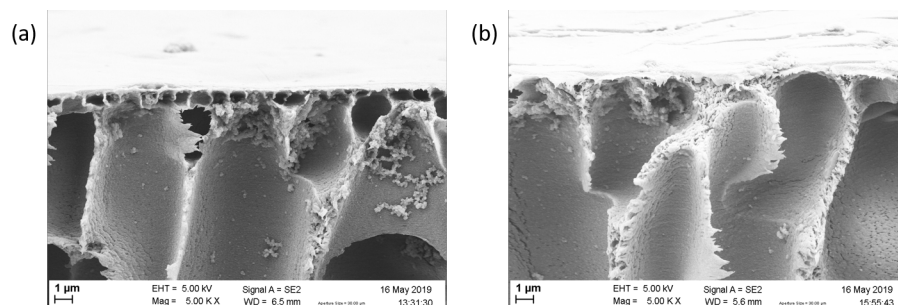


FIGURE 4.27 – SILM contenant du $[ODABCO][Br]$ (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC

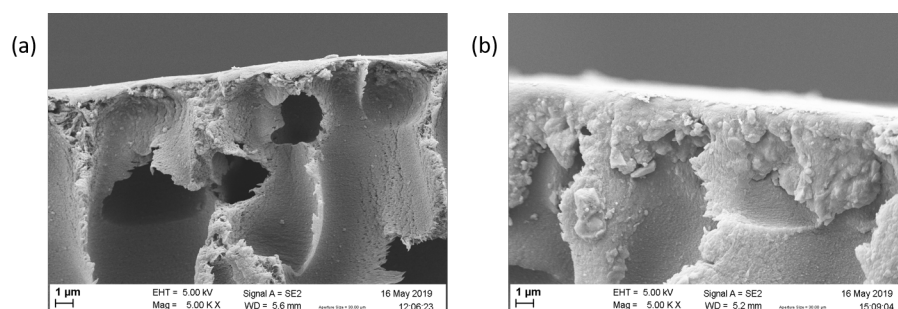


FIGURE 4.28 – SILM contenant du $[TBA][Br]$ (a) Pores de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du DMC

Ces différentes images SEM ainsi que celles placées dans l'Annexe C, ne permettent pas de voir la présence des liquides ioniques dans les pores du support, excepté pour la figure 4.28, où une légère différence permettrait peut-être de confirmer la présence de [1O3MIm][NTf2] dans les pores.

4.6.3 Essais de traction

La figure 4.29 (a) représente l'évolution de la contrainte appliquée en fonction de l'élongation de la membrane contenant du [1O3MIm][Br]. Le graphe (b) sur cette même figure reprend la partie élastique de la courbe qui correspond à priori à la résistance de la partie en polymère de cette membrane. Au-delà de cette partie, il s'agit de la résistance à la traction de la partie tissée du support membranaire car comme l'indique la figure 4.24 (a) et (b), le support en PAN est composé de deux parties distinctes.

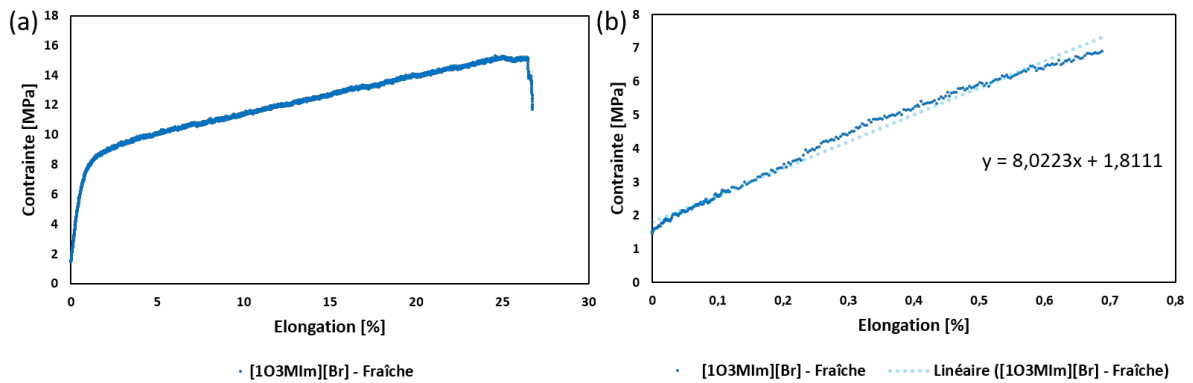


FIGURE 4.29 – Courbe d'essai traction (a) Courbe complète (b) Partie élastique

Le tableau 4.29 reprend les valeurs particulières qu'il est possible d'obtenir à partir des différentes courbes d'essais de traction.

A partir du tableau 4.29, les modules de Young des différentes membranes fraîches peuvent être classés dans l'ordre suivant ;

$$E_{\text{PAN}} > E_{[\text{TBA}][\text{Br}]} > E_{[\text{ODABCO}][\text{Br}]} > E_{[\text{1O3MIm}][\text{Br}]} \simeq E_{[\text{1O3MIm}][\text{NTf2}]} \quad (4.10)$$

Ce module fournit des informations quant à la rigidité d'un matériau. Au vu des résultats, le fait d'ajouter du liquide ionique dans les pores diminue la rigidité de la membrane. Pour rappel, le [1O3MIm][Br] et [1O3MIm][NTf2] sont présents sous forme liquide tandis que le [TBA][Br] et [ODABCO][Br] le sont sous forme solide. Par conséquent, ajouter un liquide ionique solide diminue légèrement la rigidité de la membrane alors qu'un liquide diminue plus fortement cette rigidité. Les membranes fraîches comparées à celles qui ont été utilisées dans l'unité de pervaporation présentent plus ou moins le même module de Young, ce qui démontre que ce paramètre n'affecte pas la rigidité de la membrane.

Support	IL	Fraîche ou utilisée	Module de Young MPa	Élongation maximale de la couche polymère %	Limite d'élasticité MPa	Élongation maximale %
PAN ^a	-	Fraîche	13,95	1,09	20,27	38,03
PAN	-	Utilisée	15,053	0,75	11,74	16,28
PAN	[1O3MIm][Br] ^b	Fraîche	8,02	0,69	6,09	34,87
PAN	[1O3MIm][Br] ^b	Utilisée	8,69	0,75	6,53	26,28
PAN	[1O3MIm][NTf2] ^c	Fraîche	8,21	0,70	6,84	29,75
PAN	[1O3MIm][NTf2] ^c	Utilisée	8,10	0,62	6,59	26,56
PAN	[ODABCO][Br] ^d	Fraîche	9,51	0,69	7,70	32,99
PAN	[TBA][Br] ^e	Fraîche	11,12	0,77	9,81	24,73

TABLE 4.29 – Module de Young et élongation maximale des différentes membranes

^a Polyacrylonitrile^b 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide^c 1-Octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide^d 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide^e Tetrabutylammonium bromide

En ce qui concerne l'élongation maximale de la partie en polymère du support membranaire, les différentes membranes ont plus ou moins la même valeur, seul le support membranaire montre une élongation légèrement plus importante. Il en va de même pour la limite d'élasticité. Par conséquent, le liquide ionique présent dans les pores du support membranaire a tendance à diminuer la résistance à la traction de la membrane. Par contre, lorsque le support a été utilisé dans l'unité de pervaporation, il perd une partie de sa résistance dû à la plastification (gonflement) de la membrane au cours de l'expérience qui a tendance à étendre le réseau en polymère[53].

L'élongation maximale d'une membrane, qui correspond à l'élongation maximale des fibres tissées, varie d'une membrane à l'autre, sans réelle logique, du fait du caractère anisotropes des fibres tissées.

Chapitre 5

Conclusions

Le but de ce travail était de démontrer la stabilité des membranes supportées par des liquides ioniques et d'examiner la possibilité de les appliquer dans une unité de pervaporation en vue d'éliminer, dans une configuration idéale, le méthanol du mélange réactionnel. Pour ce faire, les expériences ont été menées avec une alimentation de méthanol ou de carbonate de diméthyle pur.

Les performances obtenues avec le support en polyacrylonitrile et une membrane supportée par un liquide ionique de référence (1-octyl-3-methylimidazolium bromide) ont alors été comparées. Les expériences ont démontré qu'ajouter un liquide ionique dans les pores du support membranaire réduit le flux de perméation au travers de la membrane mais permet d'obtenir une sélectivité plus élevée lorsque l'alimentation est composée de carbonate de diméthyle pur.

Ensuite, l'influence du cation des liquides ioniques sur les performances de séparation a été analysée. Il a été constaté que pour une alimentation pure de méthanol, le flux, la perméance ainsi que la sélectivité sont réduits dans les membranes supportées par des liquides ioniques testées. Ce comportement provient du fait que ces liquides ioniques montrent une plus grande affinité avec le carbonate de diméthyle de par leur coefficient de solubilité et la différence de caractère hydrophobe-hydrophile. Ainsi, lorsque l'alimentation est du carbonate de diméthyle, les performances sont meilleures pour la SILM et plus particulièrement pour le tetrabutylammonium bromide.

Des conclusions analogues ont pu être tirées en ce qui concerne l'influence de l'anion.

Enfin, l'effet de la température a été évalué pour les différentes membranes testées. Il en est ressorti que tantôt le flux augmente avec la température comme prédit par la théorie, tantôt diminue pour certaines membranes du fait d'une interaction entre le liquide ionique et l'alimentation.

La perméance, elle, diminue dans toutes les configurations. A plus basse température, la solubilité des liquides ioniques est plus élevée apportant une plus grande quantité d'espèces adsorbées à la surface de la membrane mais la diffusion est, quant à elle, réduite. En augmentant la température, l'inverse se produit ; il y a moins d'espèces adsorbées mais leur diffusion au sein du liquide ionique est améliorée. Au vu des tendances observées, il a été conclu que l'étape de sorption limite le processus de perméation impliquant une diminution de la perméance lorsque la température augmente.

Finalement, en ce qui concerne la sélectivité, aucune règle ne prévaut ; dans certaines configurations, elle augmente, dans d'autres, elle diminue.

En résumé, dans l'état actuel du procédé, les différents liquides ioniques testés n'ont pas un grand intérêt dans le cas de l'élimination du méthanol du mélange réactionnel. Cependant, ce mémoire a permis de trouver deux liquides ioniques montrant une très grande affinité avec le carbonate de diméthyle ; le tetrabutylammonium bromide et le 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide, ce qui pourrait ouvrir d'autres perspectives à l'avenir en cas de modification du procédé.

Bibliographie

- [1] B. Peres Pinto CLAUDIO J.A. MOTA et A. Lúcia de LIMA. *A Versatile Renewable Feedstock for the Chemical Industry*. Springer International Publishing (Cham), 2017. URL : <https://link-springer-com.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/content/pdf/10.1007%2F978-3-319-59375-3.pdf>.
- [2] James MURRAY-WHITE. *The Problem With Fossil Fuels*. URL : <http://www.sustainablebuild.co.uk/problemsfossilfuels.html>. (accessed: 29:09:2018).
- [3] Inc BELL PERFORMANCE. *Biodiesel: Advantages and Potential Problems*. URL : http://cdn2.hubspot.net/hub/68152/file-458350385-pdf/Bell_Performs/Biofuels_-_Advantages_and_Potential_Problems.pdf?t=1389735167000. (accessed: 29:09:2018).
- [4] INCONNU. *Les biocarburants de 2e génération proches de l'industrialisation*. URL : <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/Espace-Decouverte/Tous-les-Zooms/Les-biocarburants-de-2e-generation-proches-de-l-industrialisation>. (accessed: 22:11:2018).
- [5] INCONNU. *Biofuels - The fuel of the future*. URL : <http://biofuel.org.uk/types-of-biofuels.html>. (accessed: 22:11:2018).
- [6] INCONNU. *Transesterification to biodiesel*. URL : <http://www.etipbioenergy.eu/value-chains/conversion-technologies/conventional-technologies/transesterification-to-biodiesel>. (accessed: 22:11:2018).
- [7] Marion FOURDINIER. "Etude d'un procédé industriel continu de synthèse catalytique d'un produit chimique". Thèse de doct. Université d'Orléans, 2010. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00858400/document>. (accessed: 22:11:2018).
- [8] Ayman KARAM. "Le glycérol, une matière première renouvelable pour la préparation catalytique de nouveaux bioproduits". Thèse de doct. École nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers, 2010. URL : <http://nuxeo.edel.univ-poitiers.fr/nuxeo/site/esupversions/1cf84068-9da7-4528-990a-bd702ae1504f>. (accessed: 22:11:2018).
- [9] Zhenmin Liu et AL. "Synthesis of Glycerol Carbonate by Transesterification of Glycerol and Dimethyl Carbonate over KF/ γ -Al₂O₃ Catalyst". In : *Journal of the Brazilian Chemical Society* 25(1) (2014), p. 152–160.
- [10] Pietro TUNDO et Maurizio SELVA. "The Chemistry of Dimethyl Carbonate". In : *Acc. Chem. Res.* 35(9) (2002), p. 706–716.
- [11] Abdalla A.O.G. and Liu D. "Dimethyl Carbonate as a Promising Oxygenated Fuel for Combustion: A Review". In : *Energies* 11 (2018), p. 1552.

- [12] Wenqi Li et AL. "Sorption and pervaporation study of methanol/dimethyl carbonate mixture with poly(etheretherketone) (PEEK-WC) membrane". In : *Journal of Membrane Science* 567 (2018), p. 303–310.
- [13] José R. Ochoa-Gómez et AL. "A Brief Review on Industrial Alternatives for the Manufacturing of Glycerol Carbonate, a Green Chemical". In : *Org. Process Res. Dev.* 16 (2012), p. 389–399.
- [14] Antoine GOFFINET. *Separation of dimethyl carbonate and methanol mixture by pervaporation using HybSi ceramic membrane*. Master thesis. 2017-2018.
- [15] Rongxian Bai et AL. "Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate catalyzed by NaOH/ γ -Al₂O₃". In : *Fuel Processing Technology* 106 (2013), p. 209–214.
- [16] UNKNOWN. *Attitude à risque*. URL : <http://tpe-cancer-poumon-traitements-pss-1ere-s.e-monsite.com/pages/presentation-du-cancer-du-poumon/attitude-a-risque.html>. (accessed: 06:12:2018).
- [17] SCF. *Méthanol*. URL : <http://www.societechimiquedefrance.fr/methanol.html>. (accessed: 06:12:2018).
- [18] METHANEX. *Qu'est-ce que le Méthanol ?* URL : <https://www.methanex.com/sites/default/files/safety/what-is-methanol/Mx-Safe-Handling-Fr.pdf>. (accessed: 06:12:2018).
- [19] Ornthida SAE-KHOW et Somenath MITRA. "Pervaporation in chemical analysis". In : *Journal of Chromatography A* 1217 (2010), p. 2736–2746.
- [20] Patricia Luis ALCONERO. *Course about Pervaporation and gas permeation*.
- [21] INCONNU. *Basic principles of pervaporation*. URL : http://shodhganga.inflibnet.ac.in/bitstream/10603/85710/8/08_chapter%202.pdf. (accessed: 01:11:2018).
- [22] Jason De SCHUTTER. *Development of supported ionic liquid membranes for the purification of glycerol carbonate using pervaporation*. Master thesis. 2017-2018.
- [23] J.G. WIJMANS et R.W. BAKER. "The solution-diffusion model: a review". In : *Journal of Membrane Science* 107 (1995), p. 1–21.
- [24] Johannes G. (Hans) WIJMANS et Richard W. BAKER. "The Solution-Diffusion Model: A Unified Approach to Membrane Permeation". In : *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation* (2006), p. 160–189.
- [25] H. E. A. BRÜSCHKE. "State-of-Art of Pervaporation Processes in the Chemical Industry". In : *Membrane Technology in the Chemical Industry* (2001), p. 128–172.
- [26] Francesco Galianoa et AL. "Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications". In : *Journal of Membrane Science* 564 (2018), p. 562–586.
- [27] Héctor RODRÍGUEZ. *Ionic Liquids for Better Separation Processes*. Springer International Publishing (Cham), 2016, p. v–14. URL : <https://link-springer-com.proxy.bib.ucl.ac.be/2443/content/pdf/10.1007%2F978-3-662-48520-0.pdf>.
- [28] Thibaut GUTEL. "Les liquides ioniques, leur utilisation et leur role comme solvants de réaction catalytique". Thèse de doct. Université Claude Bernard - Lyon 1, 2007. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00182860/document>.

- [29] Jean-Christophe PLAQUEVENT. “Qu’attendre des liquides ioniques en chimie organique ?” In : *La revue du Comité pour l’histoire du CNRS* 1(2) (2012), p. 126–133. URL : <http://hrc.revues.org/162>.
- [30] Yizhak MARCUS. *Ionic Liquid Properties From Molten Salts to RTILs*. Springer International Publishing (Cham), 2016, p. 7. URL : <https://link-springer-com.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/content/pdf/10.1007%2F978-3-319-30313-0.pdf>.
- [31] INCONNU. *Liquides ioniques*. URL : <http://fr.solvionic.com/famille/liquides-ioniques?page=2&PHPSESSID=d7aa77e43ae3907ed8f901cd06bf2cff>. (accessed: 22:11:2018).
- [32] Barbara KIRCHNER et Eva PERLT. *Ionic Liquids II*. Springer International Publishing (Cham), 2018, p. 89–90. URL : <https://link-springer-com.proxy.bib.ucl.ac.be:2443/content/pdf/10.1007%2F978-3-319-89794-3.pdf>.
- [33] Johanna KÄRKKÄINEN. “Preparation and characterization of some ionic liquids and their use in the dimerization reaction of 2-methylpropene”. Thèse de doct. Faculty of Science of the University of Oulu, 2007. URL : <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789514283550.pdf>.
- [34] Dr. Peter Wasserscheid et AL. *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH, 2007, p. 7–40.
- [35] Alastair J.S. McIntosh et AL. “Methods of Synthesis and Purification of Ionic Liquids”. In : *Application, Purification, and Recovery of Ionic Liquids* (2016), p. 59–99.
- [36] Pius Dore OLA et Michiaki MATSUMOTO. *Supported Ionic Liquid Membranes for Metal Separation*. URL : <https://www.intechopen.com/books/progress-and-developments-in-ionic-liquids/supported-ionic-liquid-membranes-for-metal-separation>. (accessed: 03:12:2018).
- [37] Ricardo Abejón et AL. “Supported Ionic Liquid Membranes for Separation of Lignin Aqueous Solutions”. In : *Processes* 6(9) (2018), p. 143.
- [38] I.G.B.N. Makertiharth et AL. “Supported Ionic Liquid Membrane in Membrane Reactor”. In : *Chemical Engineering Department, Institut Teknologi Bandung* (2017).
- [39] Haozhen Dou et AL. “Supported ionic liquid membranes with high carrier efficiency via strong hydrogen-bond basicity for the sustainable and effective olefin/paraffin separation”. In : *Chemical Engineering Science* 193 (2019), p. 27–37.
- [40] L.J. Lozano et AL. “Recent advances in supported ionic liquid membrane technology”. In : *Journal of Membrane Science* 376 (2011), p. 1–14.
- [41] Daria NIKOLAEVA. *SOP: Supported Ionic Liquid Membranes*.
- [42] Cristhian Molina FERNANDEZ. *Application of supported ionic liquid membranes in the purification of bio-based molecules using pervaporation*. Master thesis. 2017-2018.
- [43] Maha HANNA. “Étude physico-chimique de liquides ioniques protoniques pour piles à combustible PEMFCs”. Thèse de doct. Institut polytechnique de Grenoble, 2008. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00442670/document>. (accessed: 08:04:2018).
- [44] Yuanyuan CAO et Tiancheng MU. “Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis”. In : *Industrial Engineering Chemistry Research* 53(20) (2014), p. 8651–8664.

- [45] Mauricio Rincon Bonilla et AL. “Diffusion in Pore Networks: Effective Self-Diffusivity and the Concept of Tortuosity”. In : *Journal of Physical Chemistry* 117(7) (2013), p. 3343–3357.
- [46] Patrick de LANTY. “Paramètres de solubilité: Clef du succès en formulation !” In : *OCL* 12(4) (2005), p. 299–301.
- [47] Qiao-Na Zhu et AL. “Practical Determination of the Solubility Parameters of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bromide ([C_nC1im]Br, n = 5, 6, 7, 8) Ionic Liquids by Inverse Gas Chromatography and the Hansen Solubility Parameter”. In : *Molecules* 24(7) (2019), p. 1346.
- [48] PRIRIKA. *Hansen Solubility Parameters(HSP) Application Notes*. URL : <https://www.pirika.com/ENG/HSP/E-Book/Chap20.html>. (accessed: 11:05:2019).
- [49] S. Wu et M. A. Rogers J. GAO. “Harnessing Hansen solubility parameters to predict organogel formation”. In : *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012), p. 1265.
- [50] Hai-Yan Niu et AL. “Pervaporation Separation of Dimethyl Carbonate/Methanol Binary Mixtures with Poly(vinyl alcohol)-perfluorsulfonic Acid/poly(acrylonitrile) Hollow Fiber Composite Membranes”. In : *Fibers and Polymers* 14(10) (2013), p. 1587–1594.
- [51] Wooyoung Won et AL. “Separation of dimethyl carbonate/methanol/water mixtures by pervaporation using crosslinked chitosan membranes”. In : *Separation and Purification Technology* 31(2) (2003), p. 129–140.
- [52] Ghoshna Jyoti et AL. “Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction”. In : *Journal of Engineering* (2015), p. 24.
- [53] Wenqi LI. “Pervaporation for the separation of transesterification reaction mixtures”. Thèse de doct. niversité Catholique de Louvain, 2019.

Annexe A

A.1 Données et calculs

A.1.1 Pression de vapeur

La pression de vapeur d'un composant i se calcule via la relation d'Antoine :

$$\log P_i^0 = A + \frac{B}{T + C} \quad (\text{A.1})$$

Les valeurs de A , B et C dépendent du composant i . Ces valeurs pour le méthanol et le carbonate de diméthyle sont reprises dans le tableau A.2.[42]

Nom du composant i	A	B	C
Méthanol	7,26415	-1615,59	-30,437
Carbonate de diméthyle	6,4338	-1413	-44,25

TABLE A.2 – Valeurs des coefficients dans l'équation d'Antoine

Annexe B

B.1 Résultats expérimentaux

B.1.1 Résultats des différentes membranes

Code SILM	Masse du support [g]	IL	Durée de l'imprégnation [h :mm]	Quantité de IL [g]	Perte de poids [%]
PAN-1	0,402	-	-	0	-1,9
PAN-2	0,3946	-	-	0	-4,5
PAN-3	0,4192	-	-	0	-10,1
PAN-4	0,4792	-	-	0	-10,6
PAN-5	0,3982	-	-	0	-5,9
PAN-6	0,4542	-	-	0	-4,8
PAN-7	0,3982	-	-	0	-8,8
PAN-8	0,4062	-	-	0	-10,4
PAN-YD01-1 ^a	0,4501	[1M3OIm][Br]	2h00	0,1125	14,2
PAN-YD01-2	0,4157	[1M3OIm][Br]	2h00	0,0597	7,2
PAN-YD01-3	0,4441	[1M3OIm][Br]	1h38	0,0411	5
PAN-YD01-4	0,4375	[1M3OIm][Br]	1h35	0,0403	3,3
PAN-YD01-5	0,4235	[1M3OIm][Br]	2h00	0,0969	13,7
PAN-YD01-6	0,4054	[1M3OIm][Br]	2h00	0,0957	12,5
PAN-YD01-7	0,4217	[1M3OIm][Br]	2h00	0,1226	15,1
PAN-YD01-8	0,4526	[1M3OIm][Br]	2h00	0,0349	-3,2
PAN-YD03-1 ^b	0,4336	[1O3MIm][NTf2]	1h30	0,1459	19,6
PAN-YD03-2	0,4292	[1O3MIm][NTf2]	1h27	0,1091	13,6
PAN-YD03-3	0,4224	[1O3MIm][NTf2]	1h31	0,1753	19,9
PAN-YD03-4	0,4139	[1O3MIm][NTf2]	1h30	0,1721	19,7
PAN-YD03-5 ^b	0,4043	[1O3MIm][NTf2]	1h42	0,1513	19,7
PAN-YD03-6	0,4095	[1O3MIm][NTf2]	1h45	0,1814	23
PAN-YD03-7	0,4265	[1O3MIm][NTf2]	2h00	0,1974	19,3
PAN-YD03-8	0,4428	[1O3MIm][NTf2]	2h12	0,1907	17,2
PAN-YD04-1 ^c	0,4447	[C8DABCO][Br]	1h30	0,0843	4,9
PAN-YD04-2	0,4409	[C8DABCO][Br]	1h30	0,0828	6,1
PAN-YD04-3	0,4505	[C8DABCO][Br]	1h30	0,0862	6,8
PAN-YD04-4	0,4551	[C8DABCO][Br]	1h30	0,0901	10,1
PAN-YD04-5 ^c	0,4515	[C8DABCO][Br]	1h30	0,1105	10,5
PAN-YD04-6	0,4562	[C8DABCO][Br]	1h30	0,0726	4
PAN-YD04-7	0,4019	[C8DABCO][Br]	1h15	0,0909	9,9
PAN-YD04-8	0,4477	[C8DABCO][Br]	1h30	0,1134	17,6

Code SILM	Masse du IL support [g]	IL	Durée de l'impré- gnation [h :mm]	Quantité de IL [g]	Perte de poids [%]
PAN-[TBA][Br]-1 ^d	0,4707	[TBA][Br]	1h30	0,0648	8,5
PAN-[TBA][Br]-2	0,404	[TBA][Br]	1h15	0,0978	14,2
PAN-[TBA][Br]-3	0,3858	[TBA][Br]	1h14	0,0588	3
PAN-[TBA][Br]-4	0,425	[TBA][Br]	1h30	0,0987	7,8
PAN-[TBA][Br]-5	0,4204	[TBA][Br]	1h30	0,0722	4,3
PAN-[TBA][Br]-6	0,443	[TBA][Br]	1h30	0,0873	9,1
PAN-[TBA][Br]-7	0,4524	[TBA][Br]	1h37	0,1008	13,1
PAN-[TBA][Br]-8	0,3802	[TBA][Br]	1h30	0,1021	10

TABLE B.3 – Données expérimentales de la préparation des SILM

^a 1-Octyl-3-methylimidazolium bromide^b bis(trifluoromethanesulfonyl)imide^c 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide^d Tetrabutylammonium bromide

B.1.2 Résultats des analyses DSC

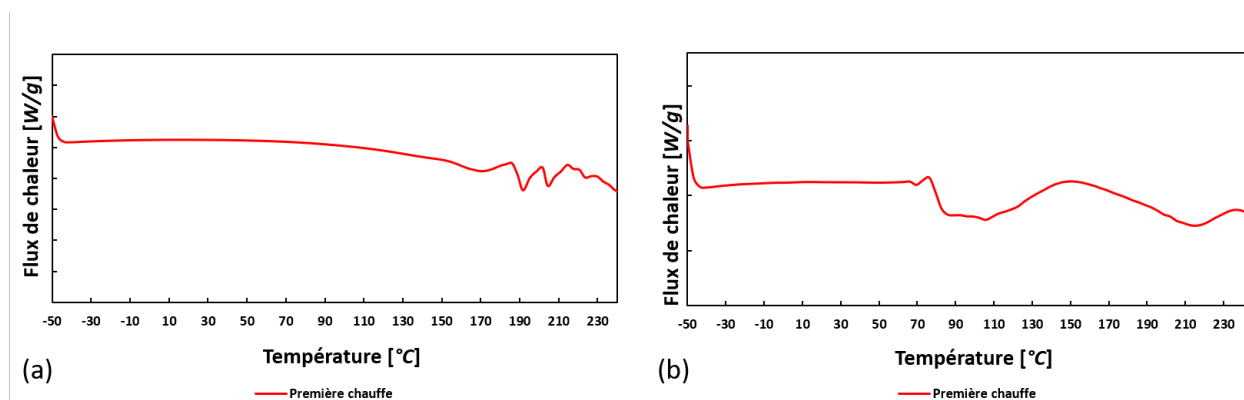


FIGURE B.1 – Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-Octyl-3-methylimidazolium acetate et (b) 1-Octyl-3-methylimidazolium imidazolate

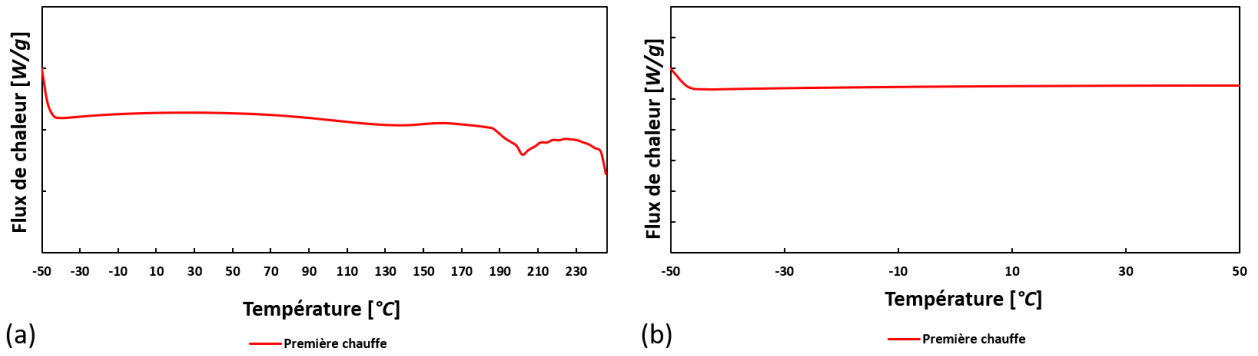


FIGURE B.2 – Flux de chaleur en fonction de la température (signal DSC) du (a) 1-(6-hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride et (b) 1-(8-hydroxyoctyl)-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

B.1.3 Résultats de l'unité de pervaporation

Influence de la température

Flux

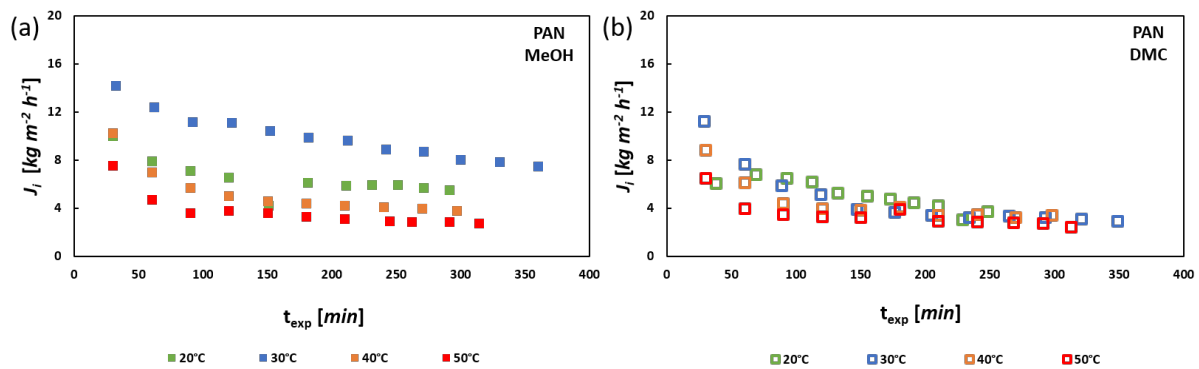


FIGURE B.3 – Flux en fonction du temps pour le PAN à différentes températures

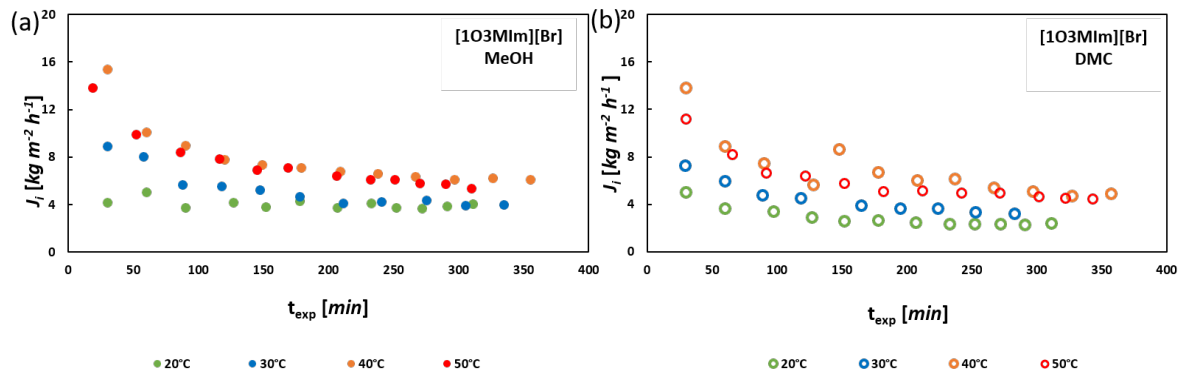


FIGURE B.4 – Flux en fonction du temps pour le [103MIm][Br] à différentes températures

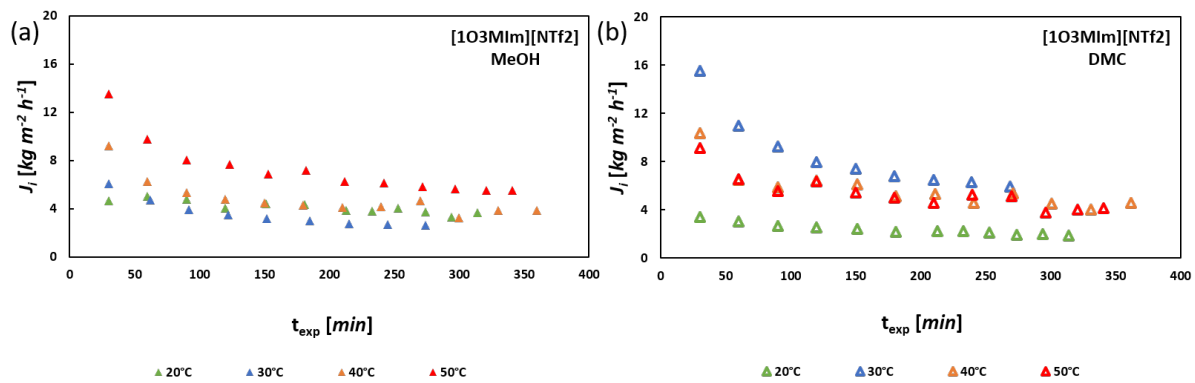


FIGURE B.5 – Flux en fonction du temps pour le [103MIm][NTf2] à différentes températures

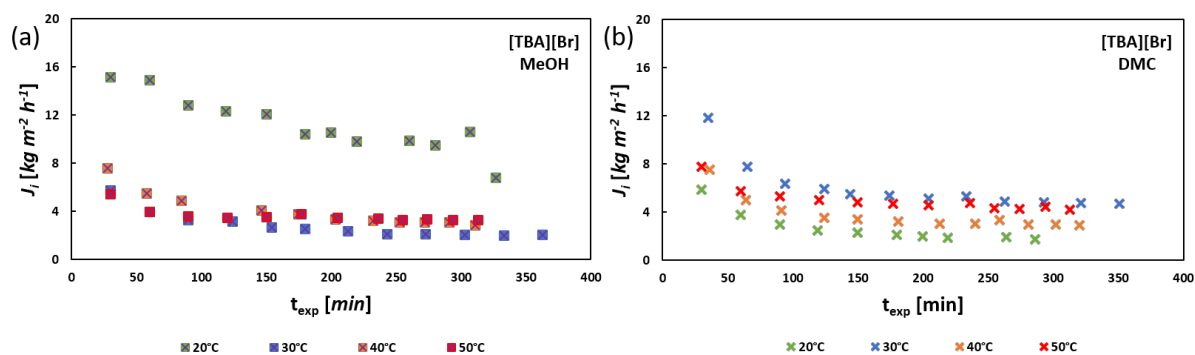


FIGURE B.6 – Flux en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures

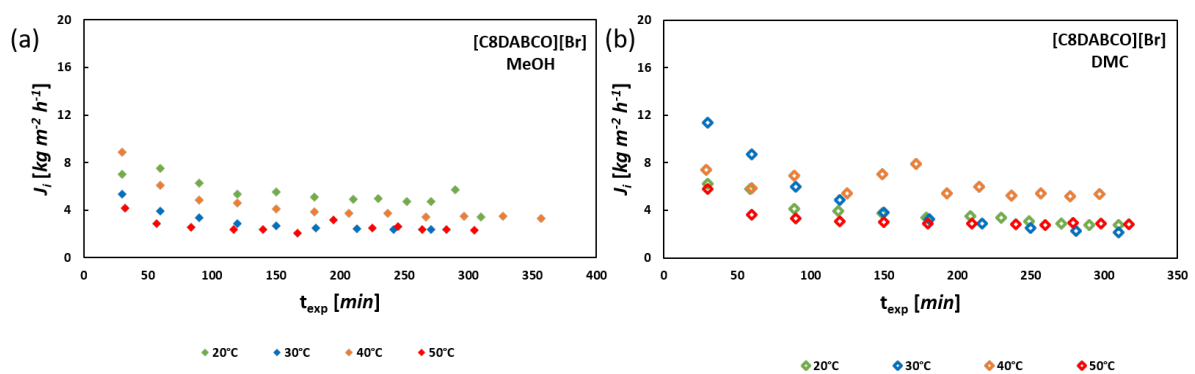


FIGURE B.7 – Flux en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures

Perméance

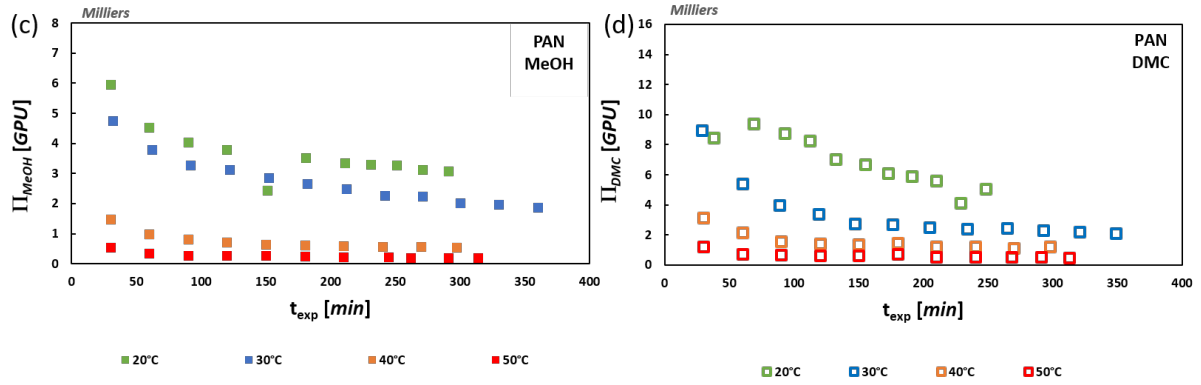


FIGURE B.8 – Perméance en fonction du temps pour le PAN à différentes températures

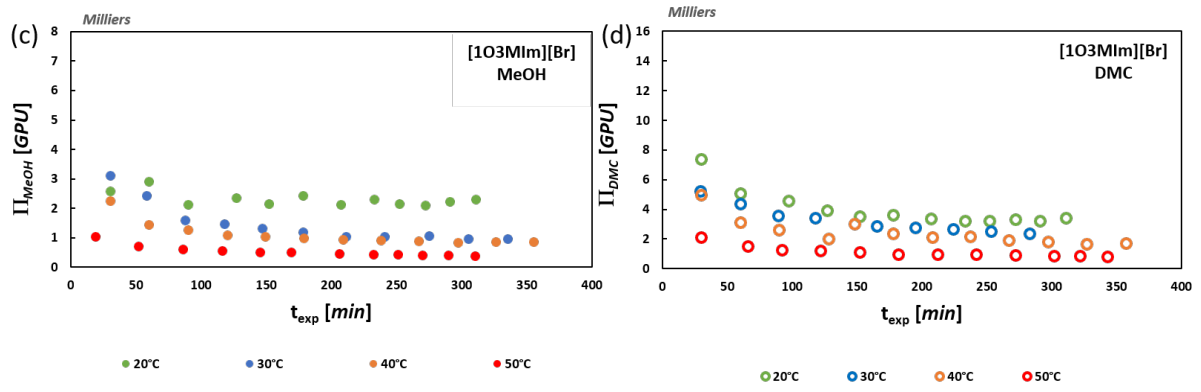


FIGURE B.9 – Perméance en fonction du temps pour le [1O3MIm][Br] à différentes températures

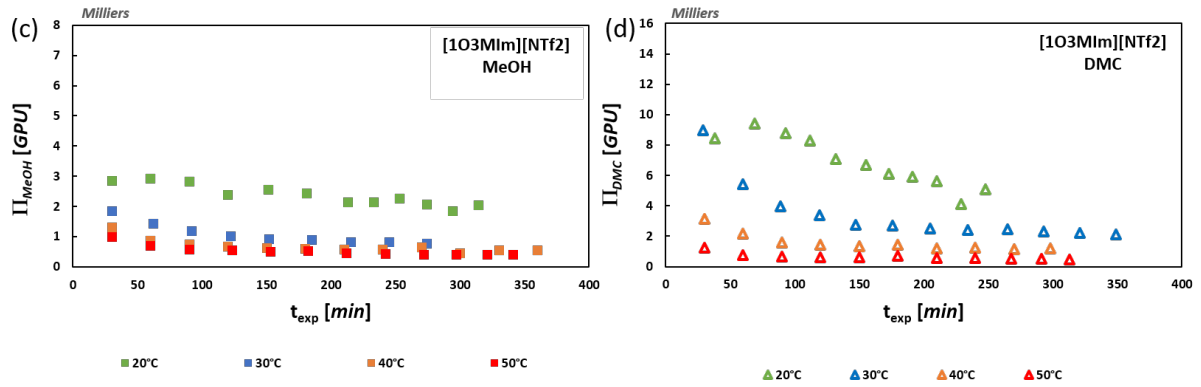


FIGURE B.10 – Perméance en fonction du temps pour le [1O3MIm][NTf2] à différentes températures

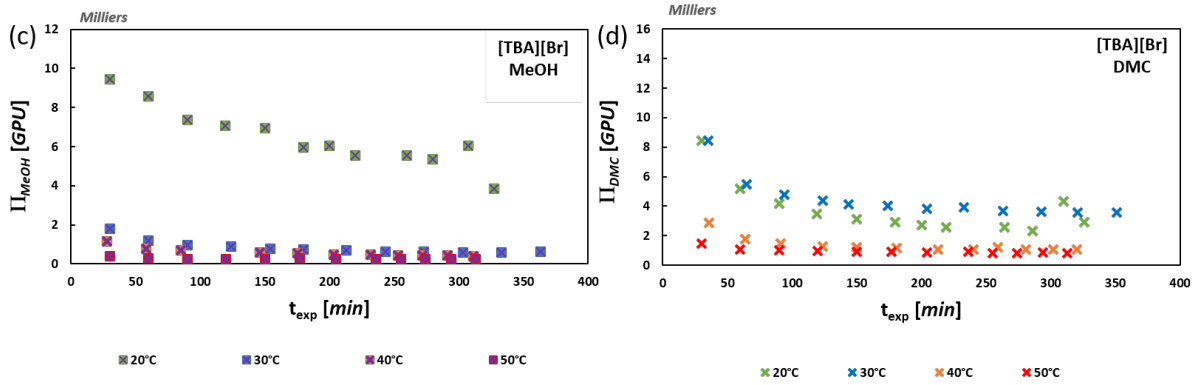


FIGURE B.11 – Perméance en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures

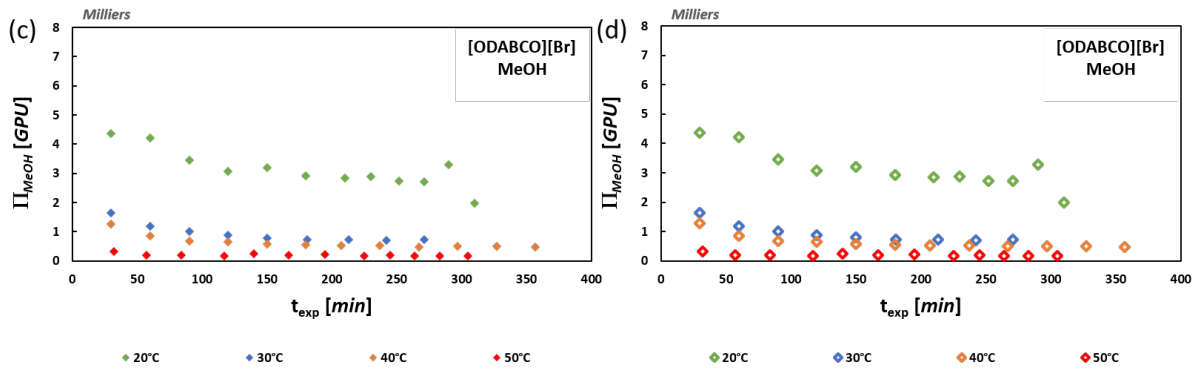


FIGURE B.12 – Perméance en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures

Sélectivité

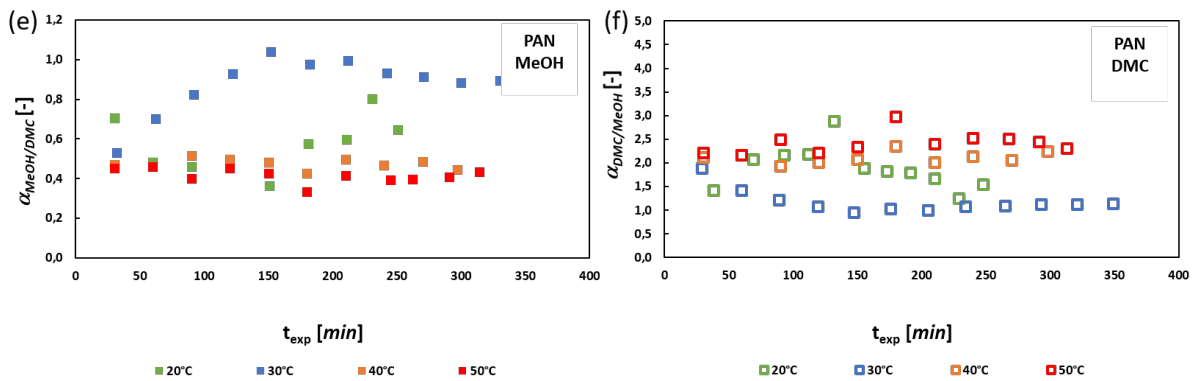


FIGURE B.13 – Sélectivité en fonction du temps pour le PAN à différentes températures

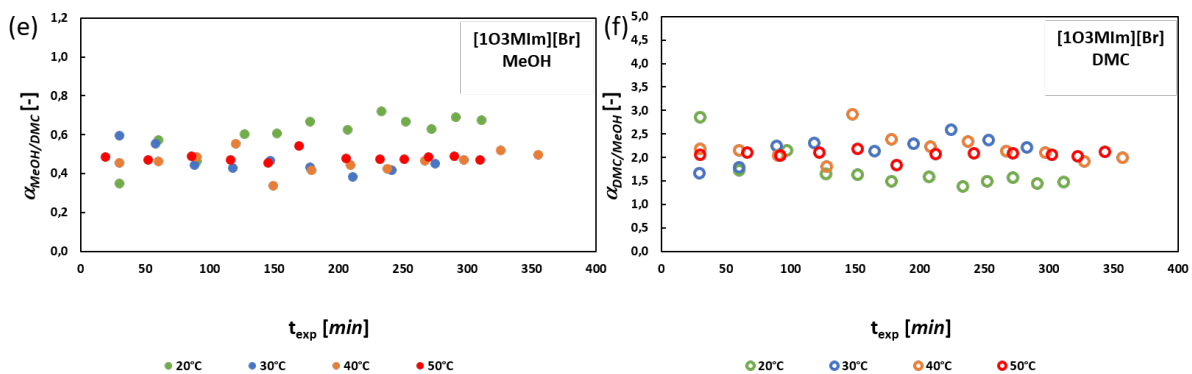


FIGURE B.14 – Sélectivité en fonction du temps pour le [103MIm][Br] à différentes températures

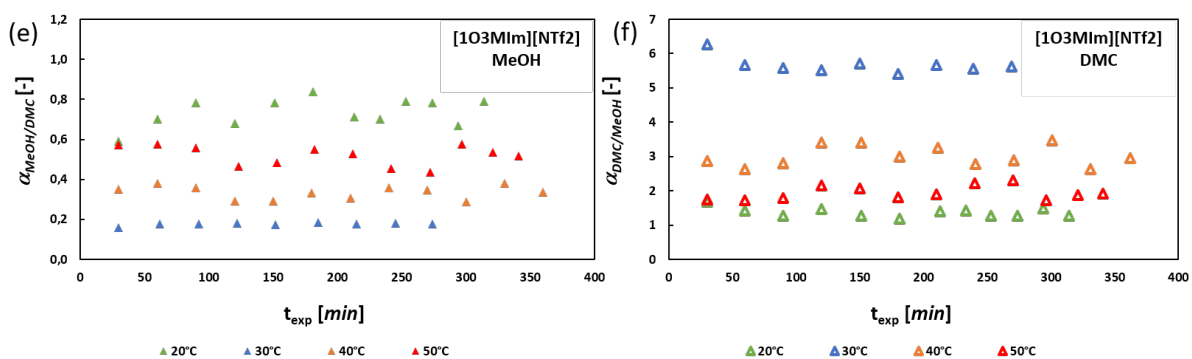


FIGURE B.15 – Sélectivité en fonction du temps pour le [103MIm][NTf2] à différentes températures

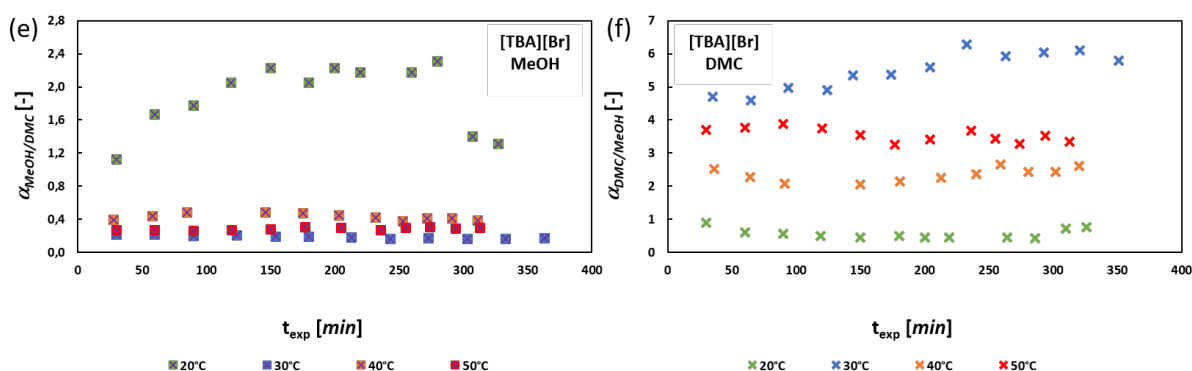


FIGURE B.16 – Sélectivité en fonction du temps pour le [TBA][Br] à différentes températures

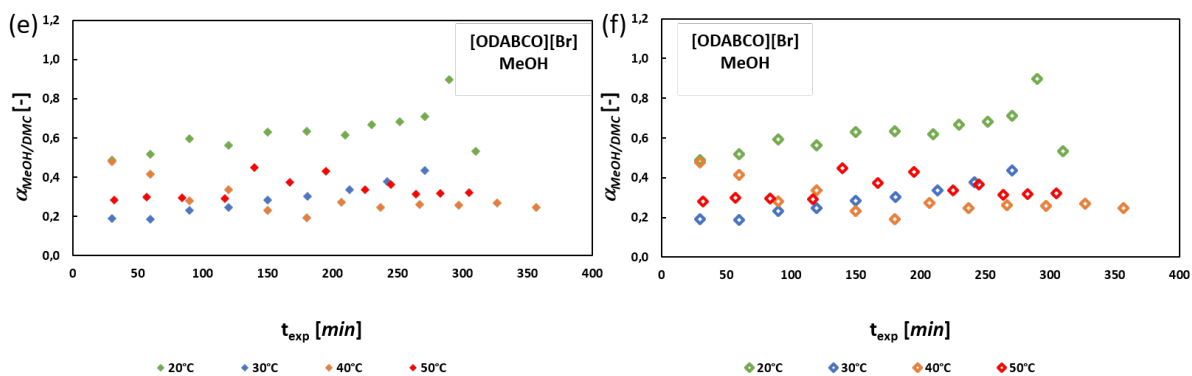


FIGURE B.17 – Sélectivité en fonction du temps pour le [C8DABCO][Br] à différentes températures

Annexe C

C.1 Images SEM de la section transversale des membranes supportées par des liquides ioniques

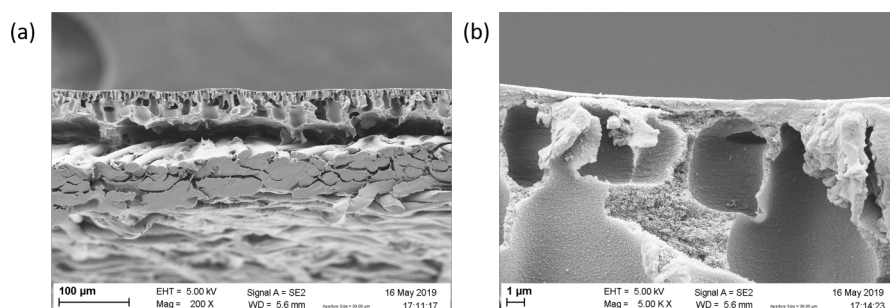


FIGURE C.1 – PAN (a) Coupe transversale du PAN avant utilisation (b) Pores du PAN après expérience à 30°C avec du MeOH

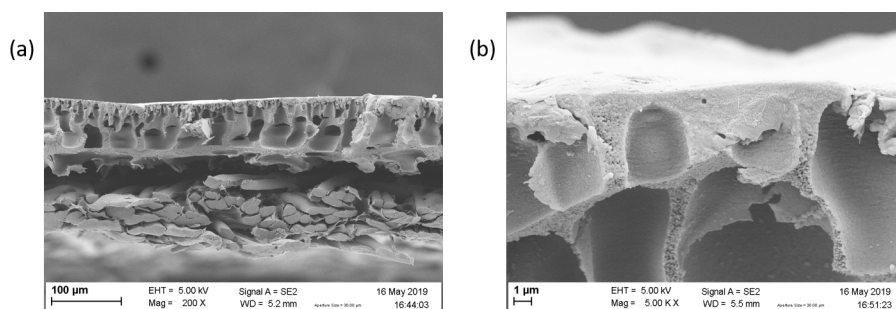


FIGURE C.2 – SILM avec du $[103\text{MIm}][\text{Br}]$ (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH

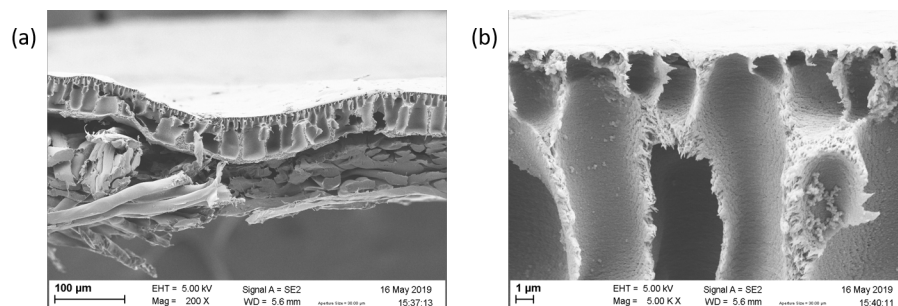


FIGURE C.3 – SILM avec du [1O3MIm][NTf2] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH

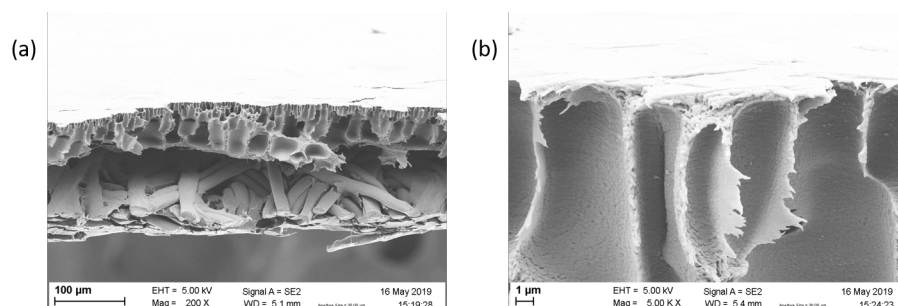


FIGURE C.4 – SILM avec du [C8DABCO][Br] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH

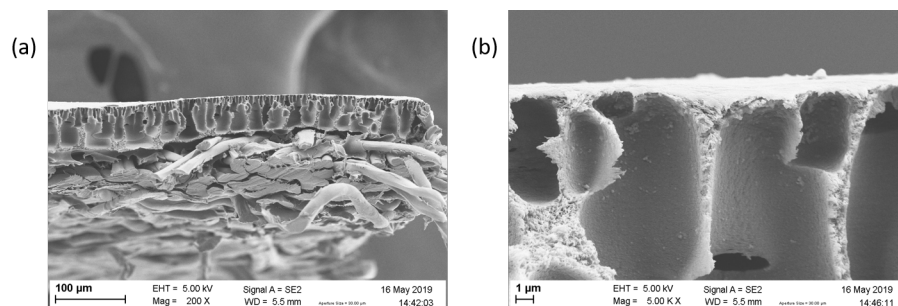


FIGURE C.5 – SILM avec du [TBA][Br] (a) Coupe transversale de la SILM avant utilisation (b) Pores de la SILM après expérience à 30°C avec du MeOH

Annexe D

D.1 Spectres RMN

Les codes suivants ont été utilisés :

- YD01 correspond au 1-octyl-3-methylimidazolium bromide.
- YD02 correspond au 1-(8-hydroxooctyl)-3-methyl-imidazolium chloride.
- YD02-bis correspond au 1-(6-hydroxyhexyl)-3-methyl-imidazolium chloride.
- YD03 correspond au 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.
- YD04 correspond au 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octanium bromide.
- YD06 correspond au 4-methyl-4-octylmorpholin-4-ium bromide.
- YD09 correspond au 4-Methyl-4-octylmorphil-4-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.
- YD09 correspond au 1-(8-hydroxyoctyl)-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.
- YD10 correspond au 1-octyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan-1-ium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide.
- YD21 correspond au 1-octyl-3-methylimidazolium hydroxide.
- YD23 correspond au 1-octyl-3-methylimidazolium acetate.
- YD24 correspond au 1-octyl-3-methylimidazolium imidazolate.

3. Ionic Liquids_12-03-2019

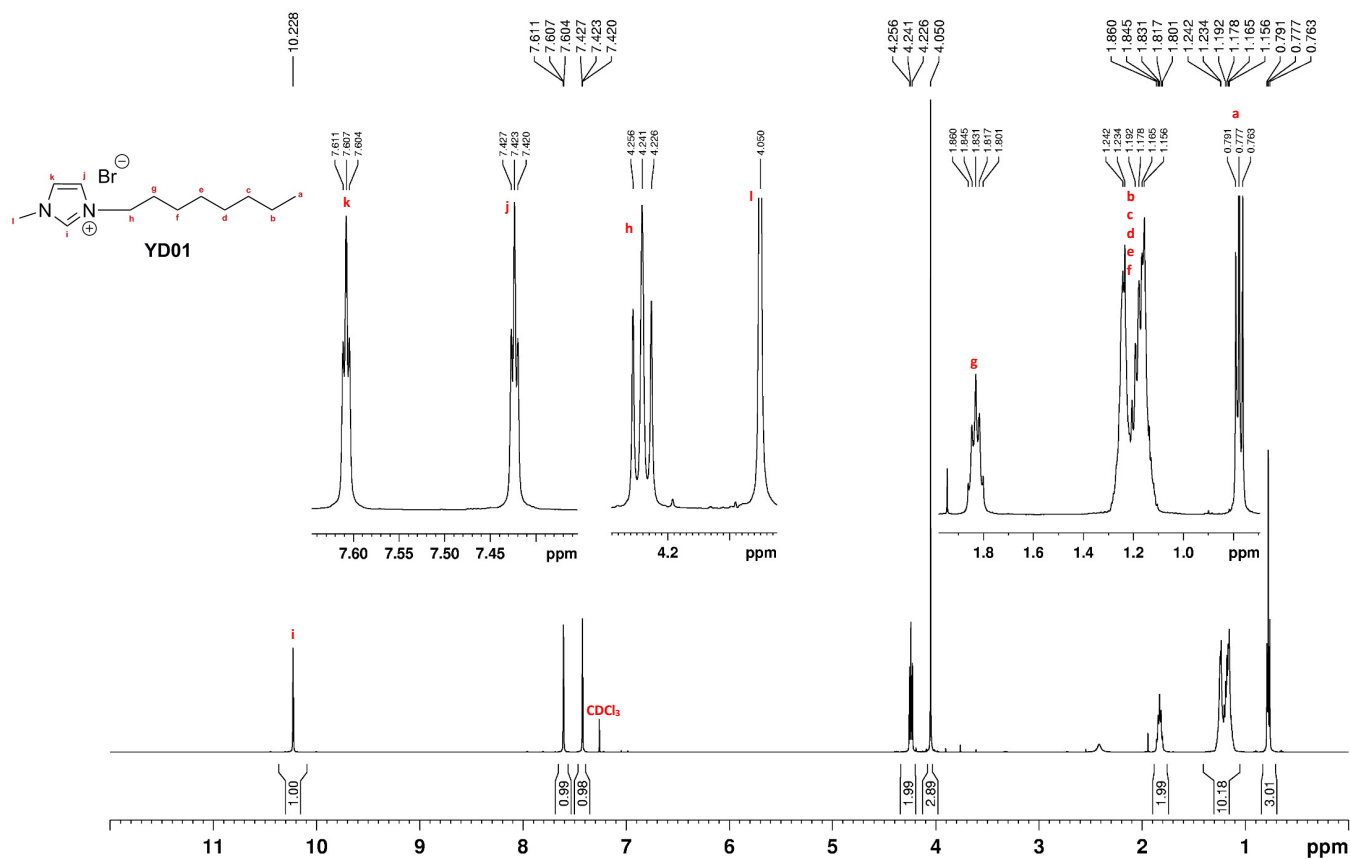
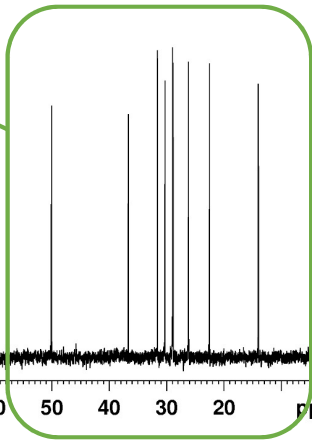


Figure 1. ^1H NMR spectrum of YD01 in CDCl_3 .



5

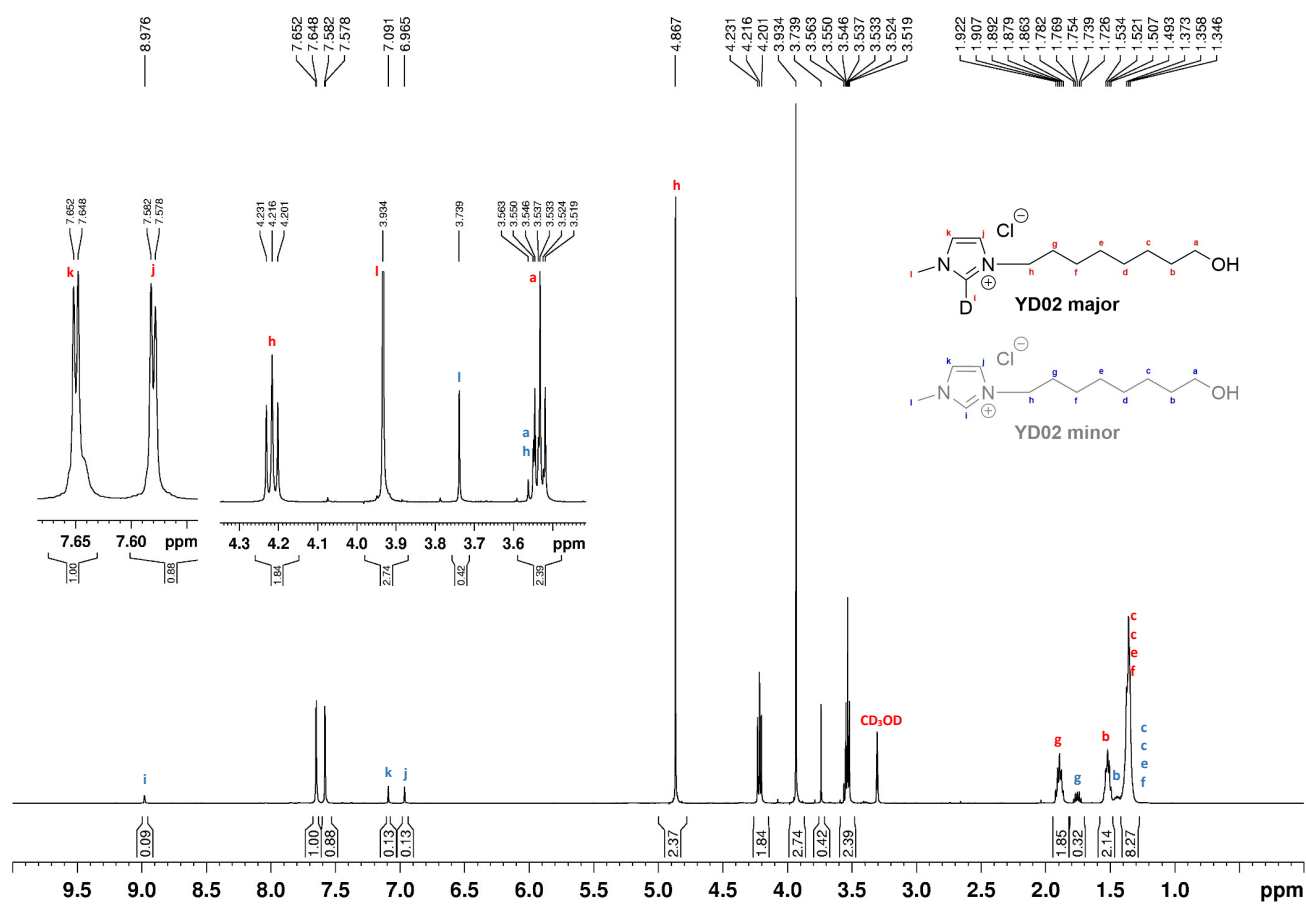


Figure 3. ¹H NMR spectrum of YD02 in CD₃OD.

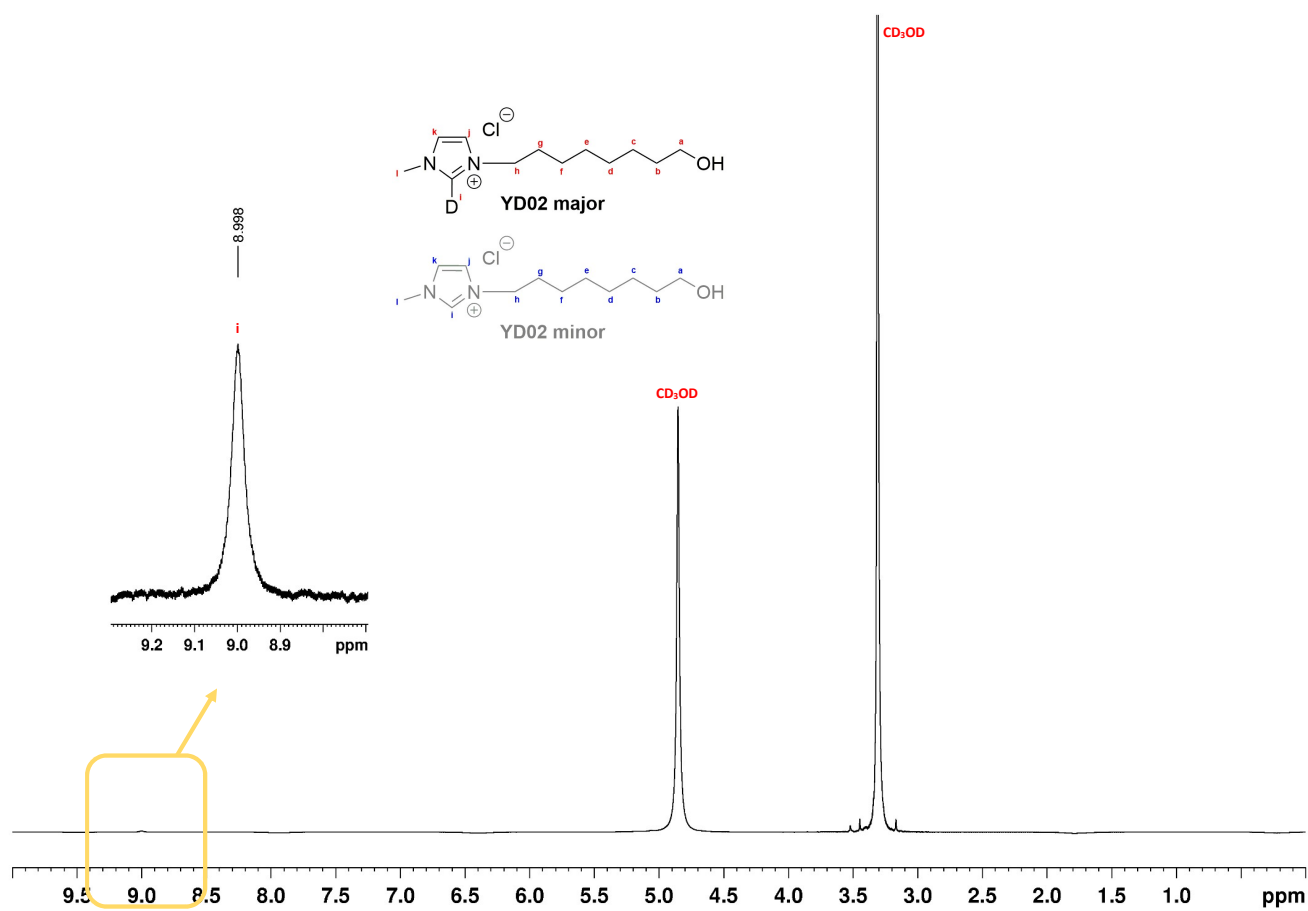


Figure 5. ^2H NMR spectrum of YD02 in CD_3OD .

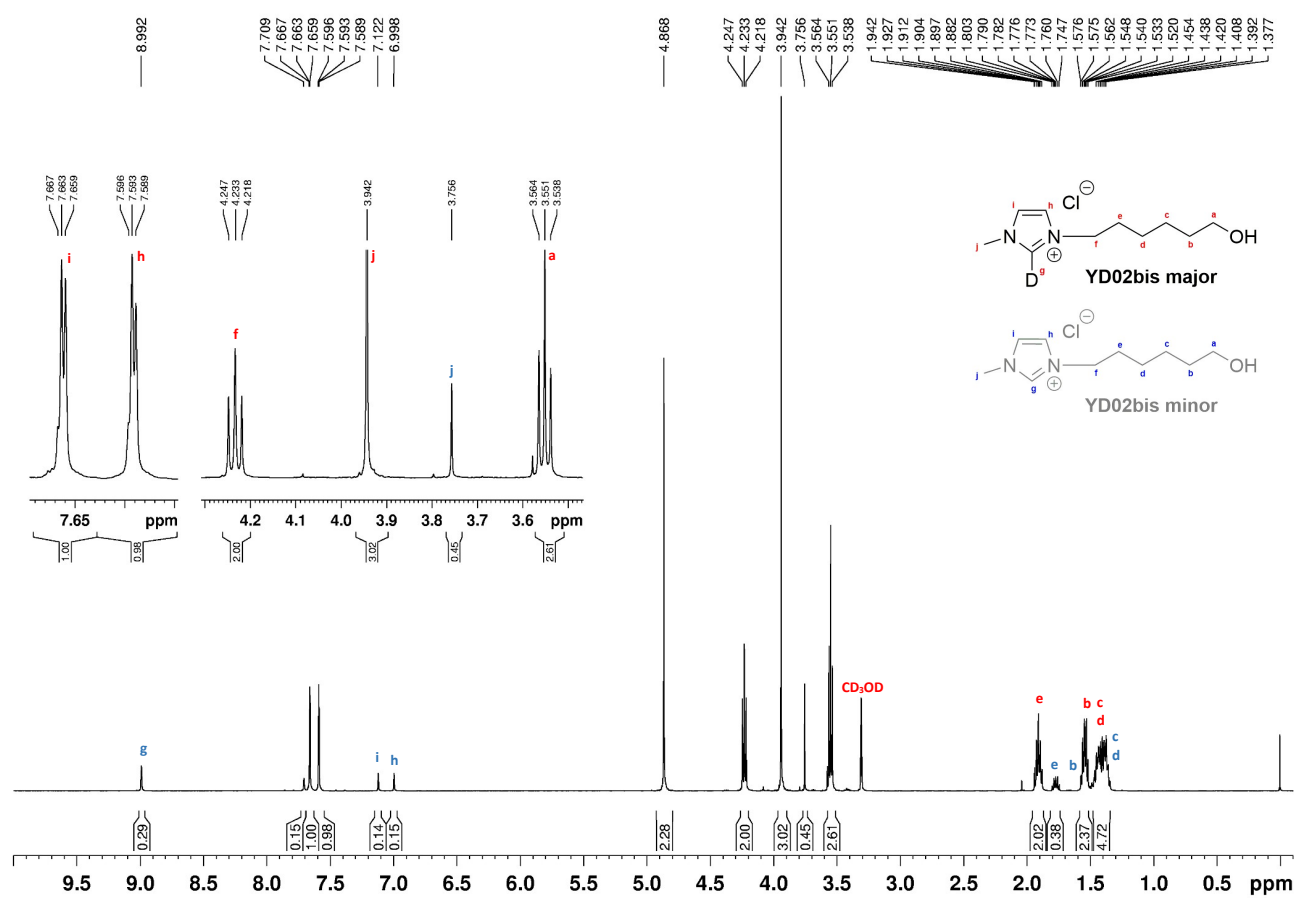


Figure 6. ¹H NMR spectrum of YD02bis in CD₃OD.

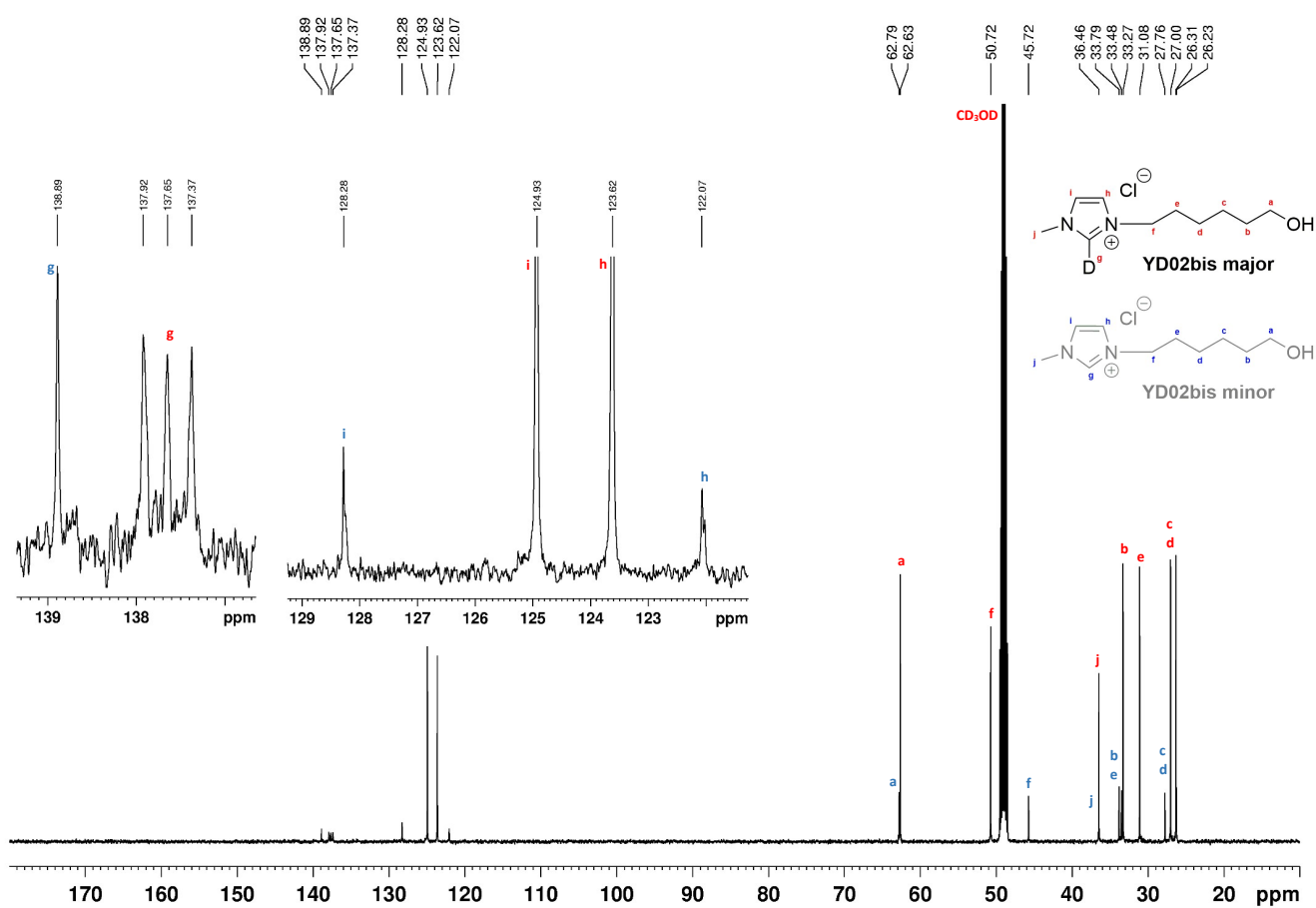
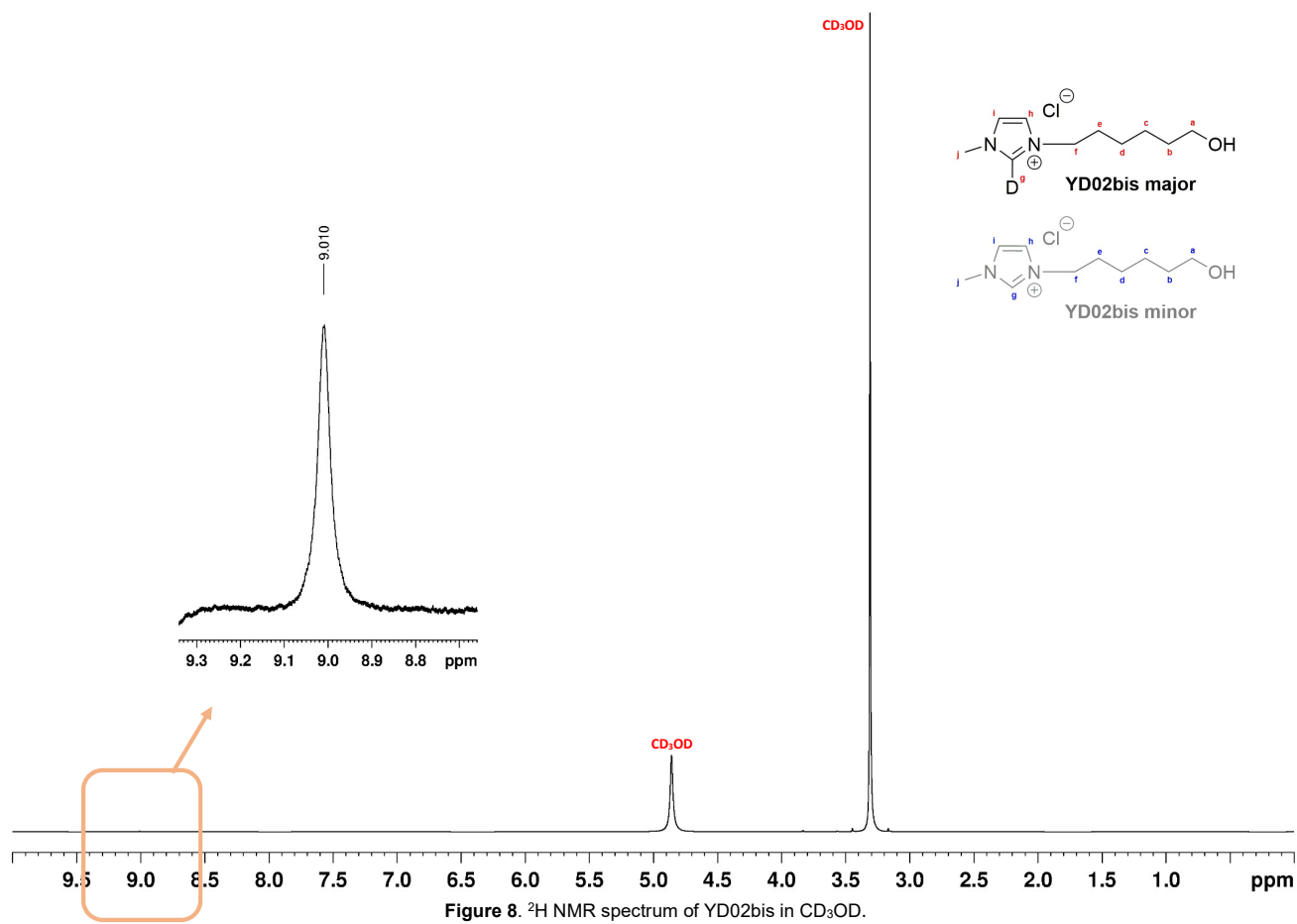
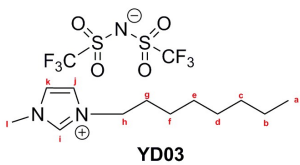


Figure 7. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD02bis in CD_3OD .







13

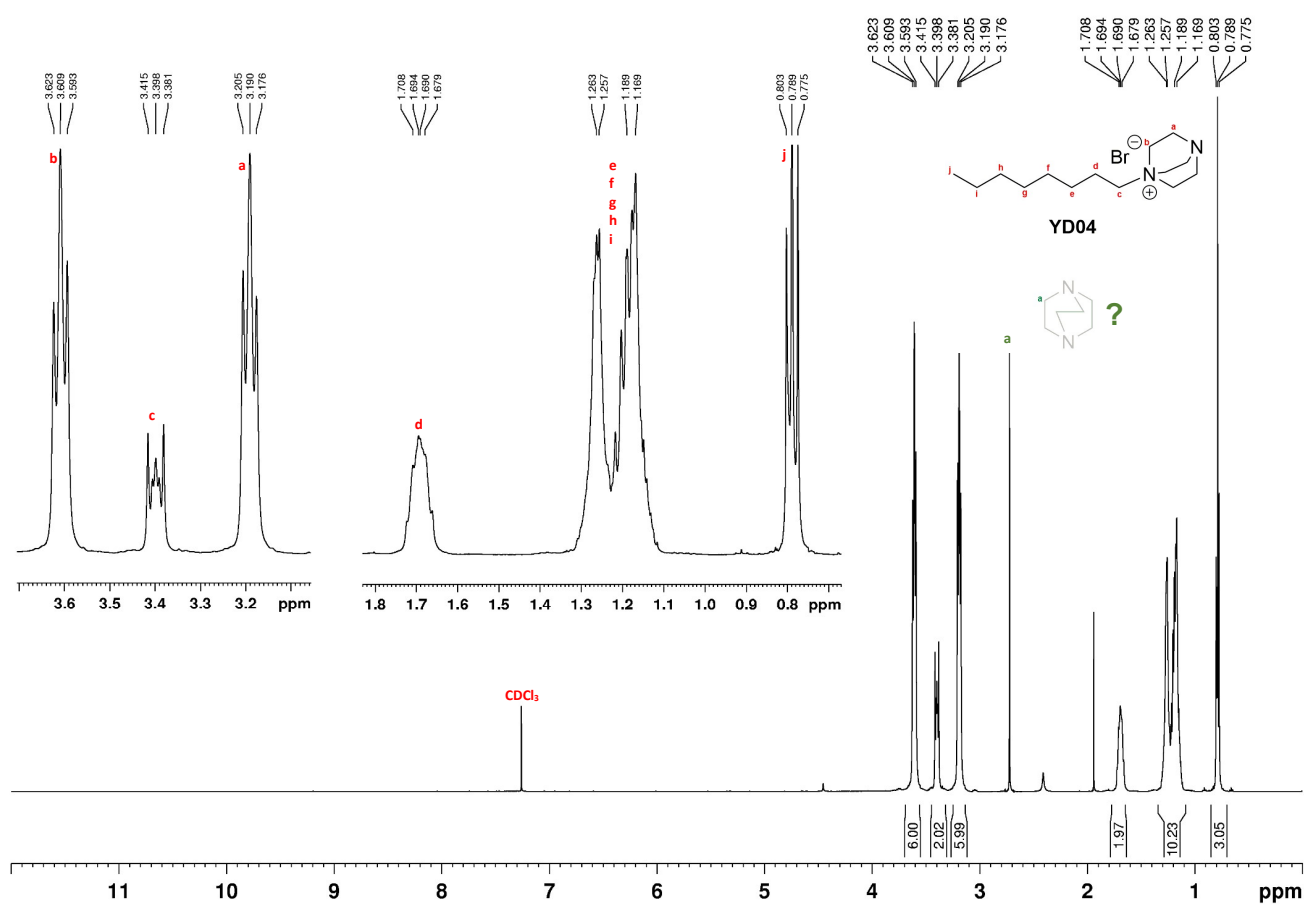


Figure 11. ¹H NMR spectrum of YD04 in CDCl₃.

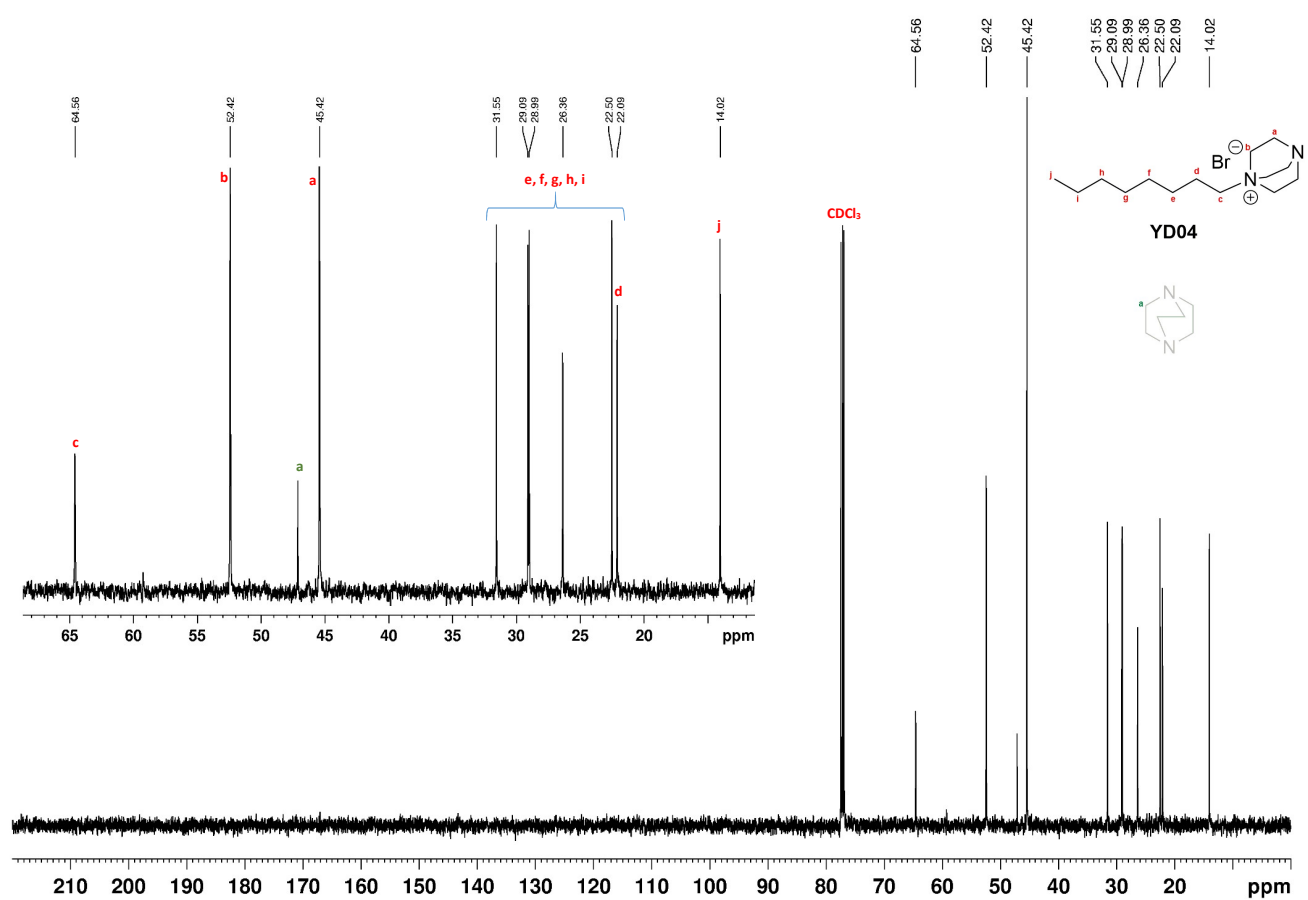


Figure 12. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD04 in CDCl_3 .

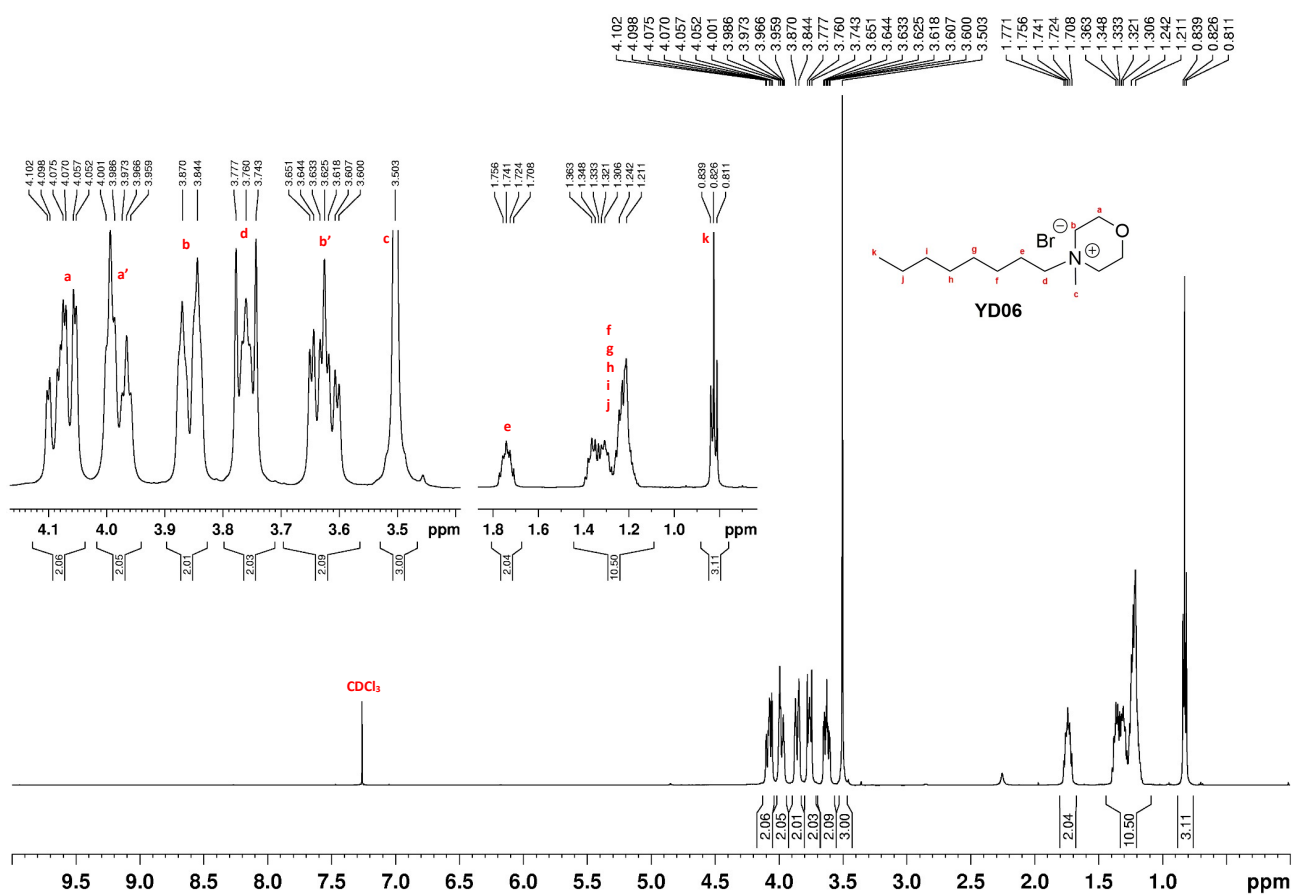


Figure 13. ¹H NMR spectrum of YD06 in CDCl₃.

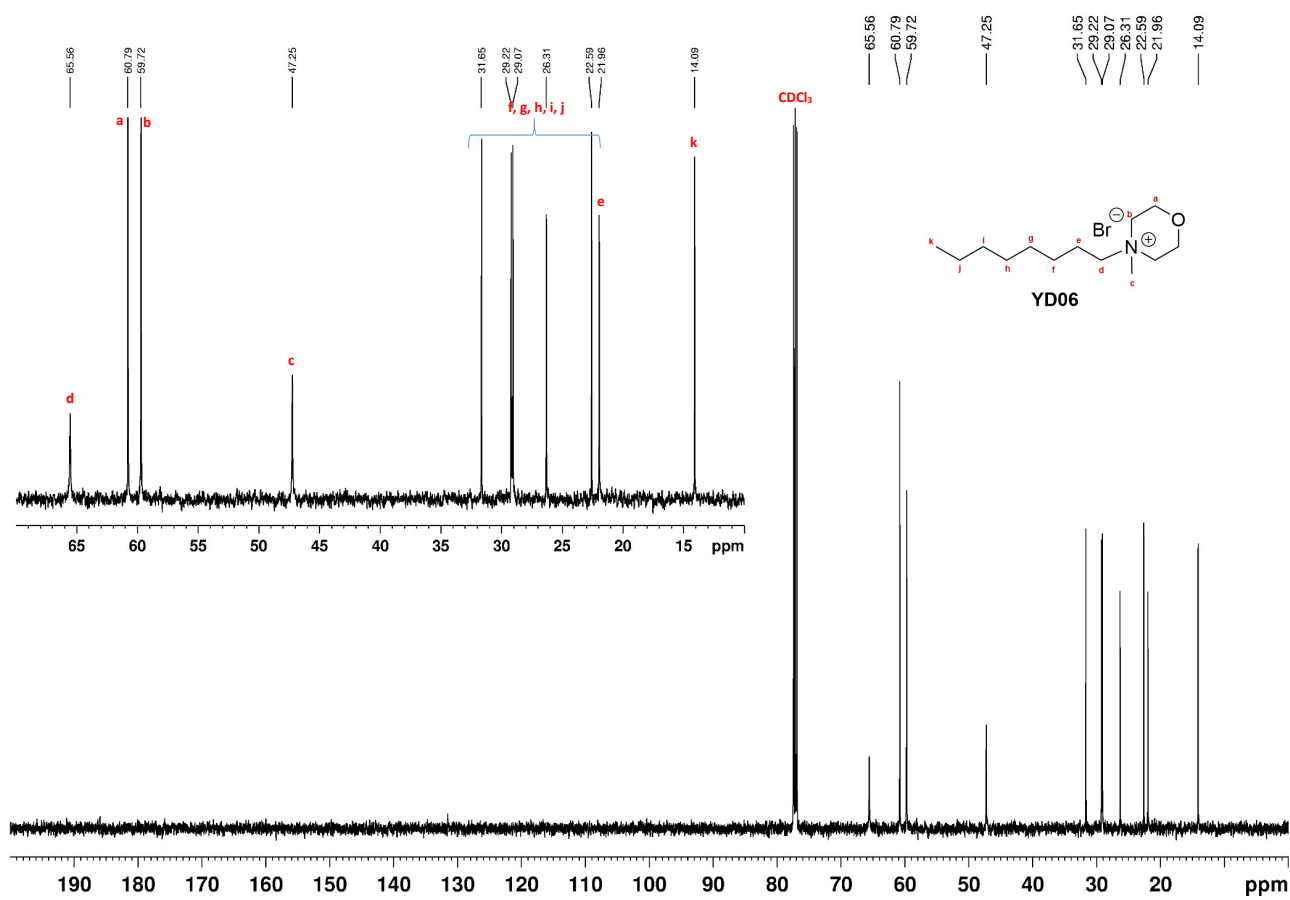


Figure 14. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD06 in CDCl_3 .

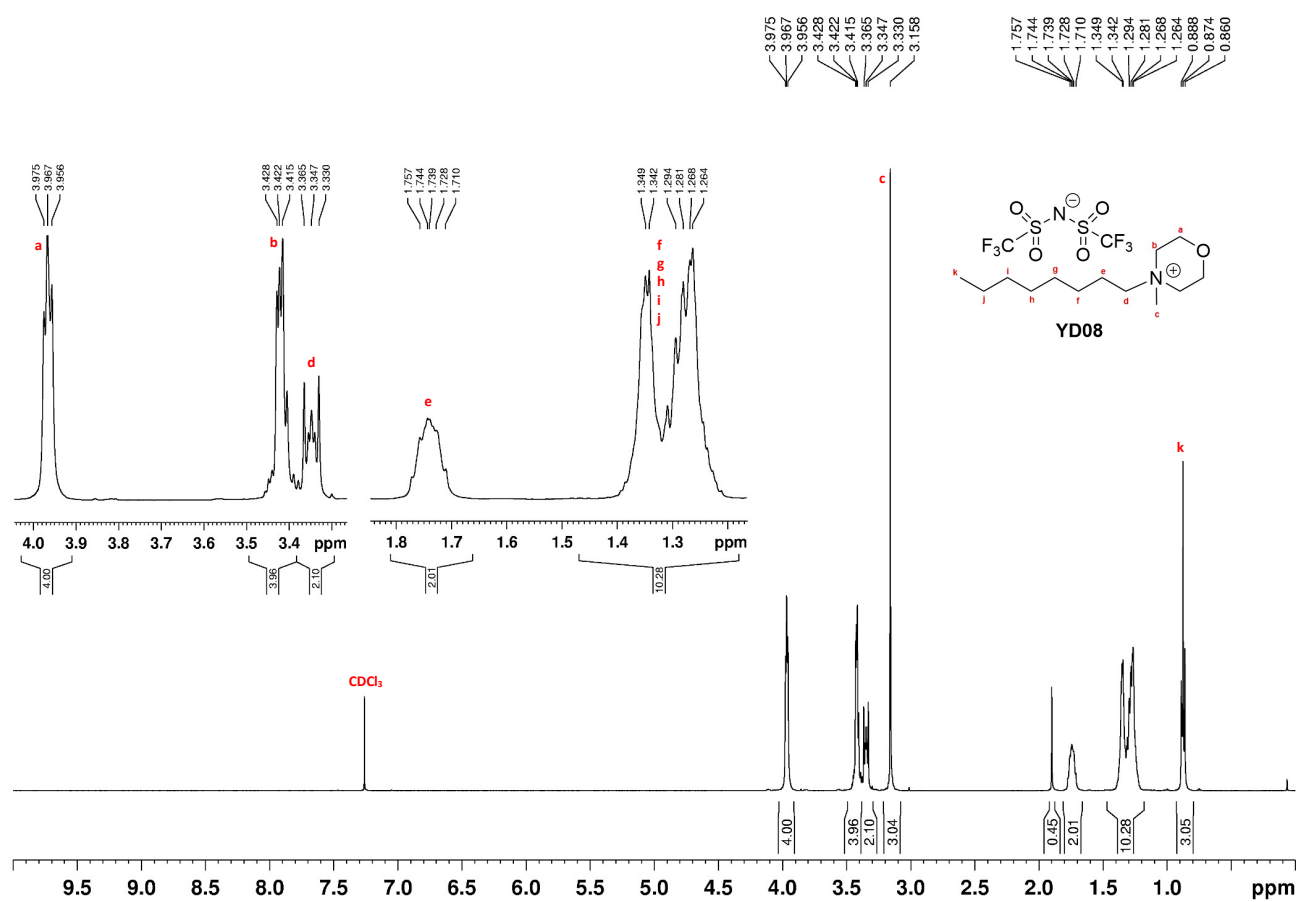


Figure 15. ^1H NMR spectrum of YD08 in CDCl_3 .

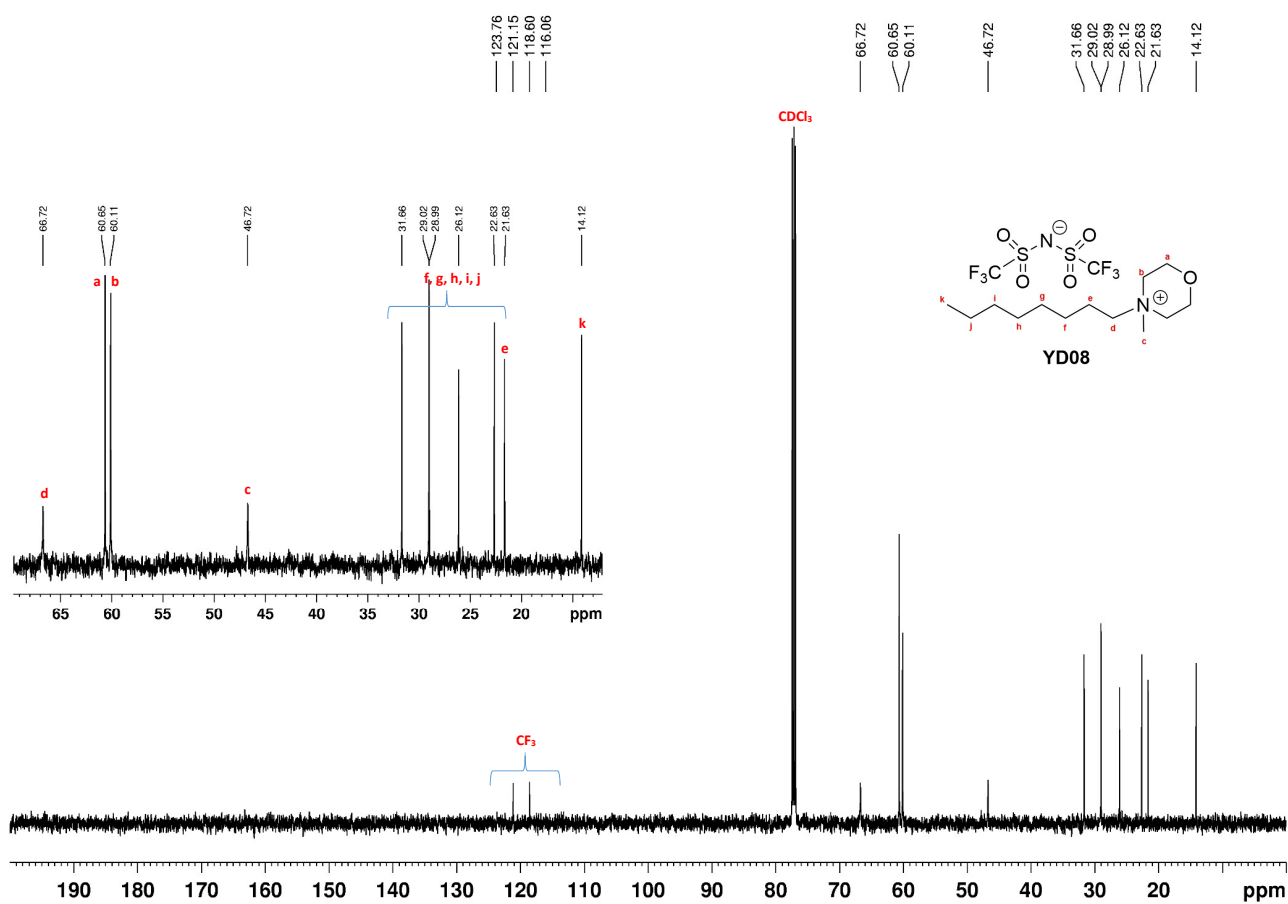


Figure 16. ¹³C{¹H} NMR spectrum of YD08 in CDCl₃.

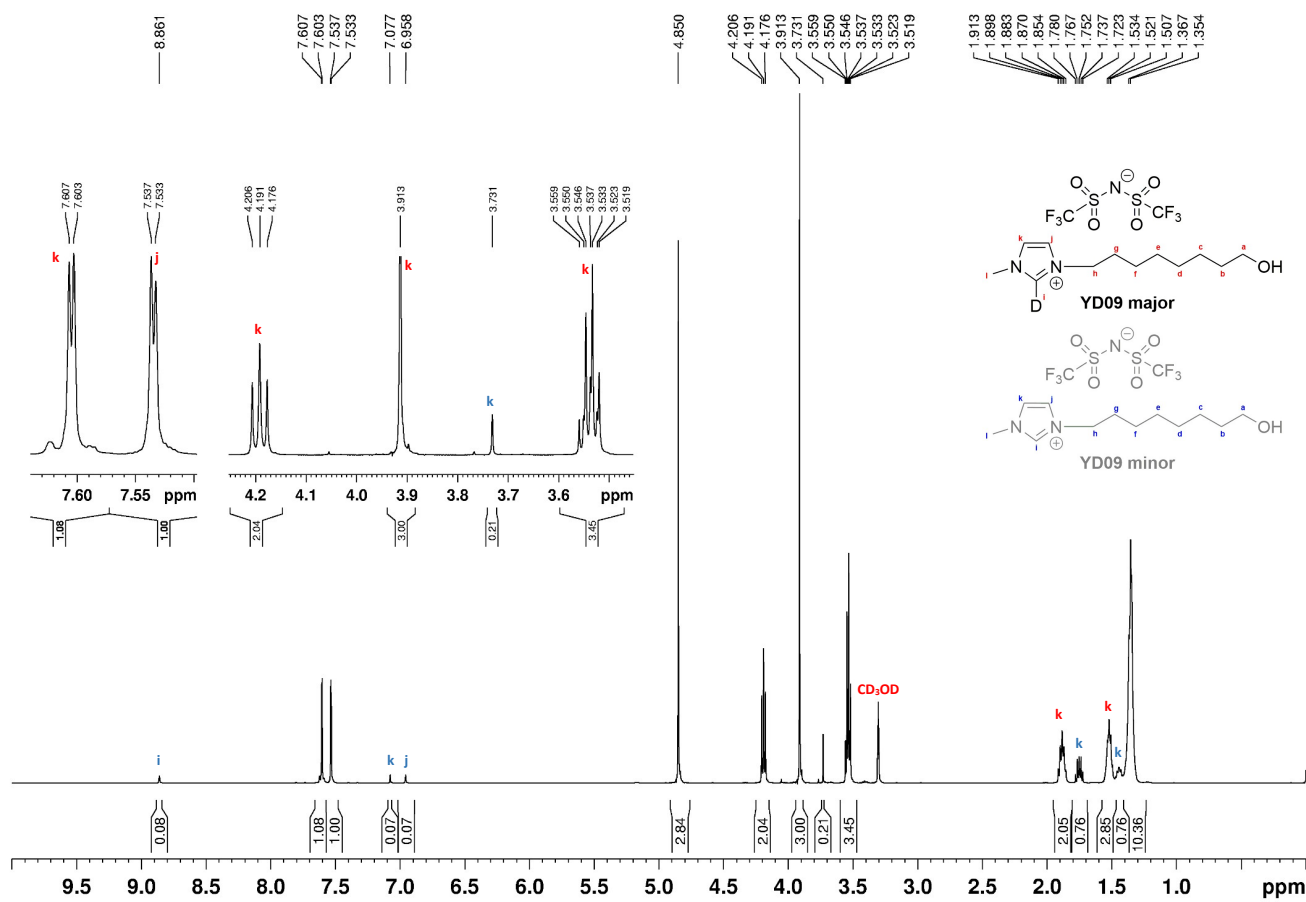


Figure 17. ¹H NMR spectrum of YD09 in CD₃OD.

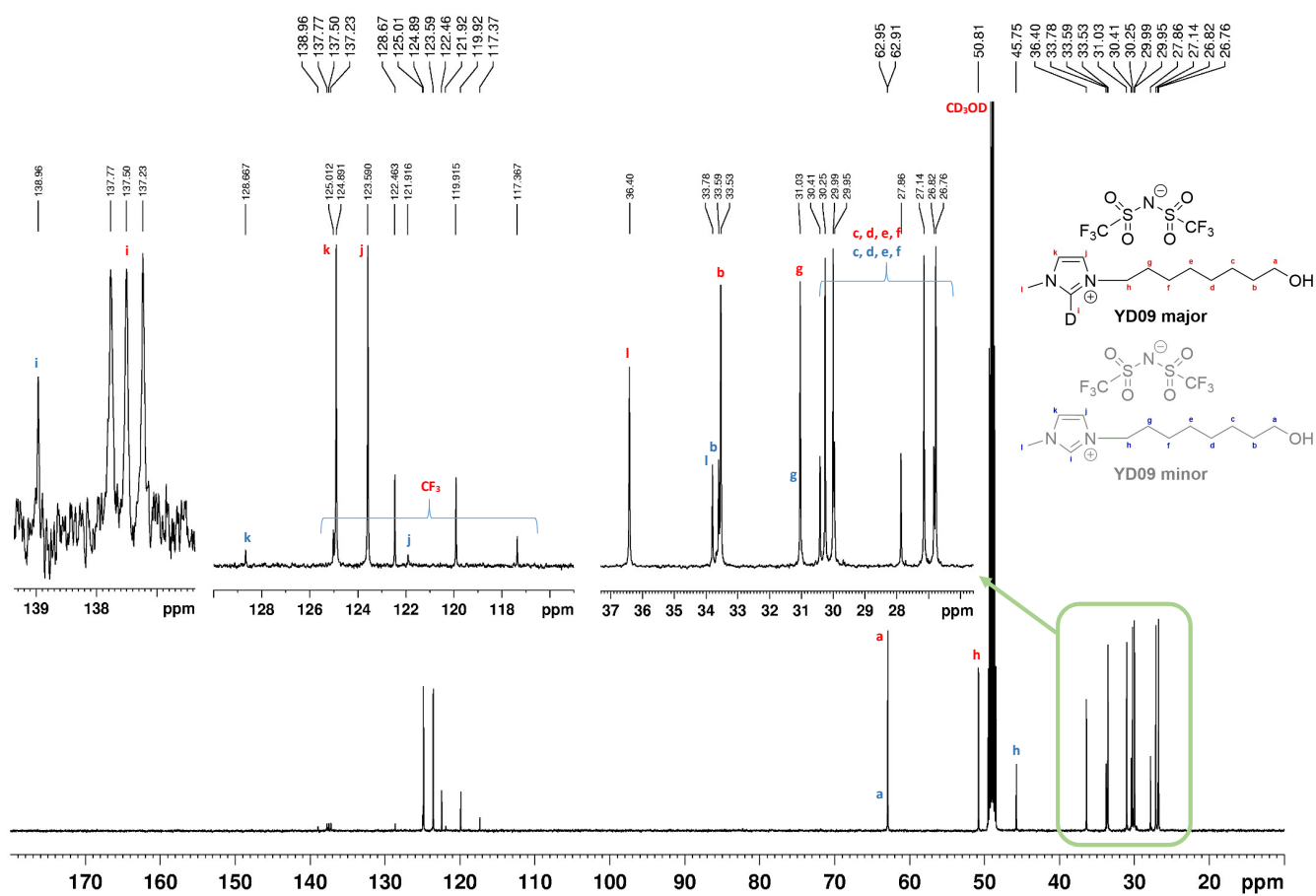


Figure 18. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD09 in CD_3OD .

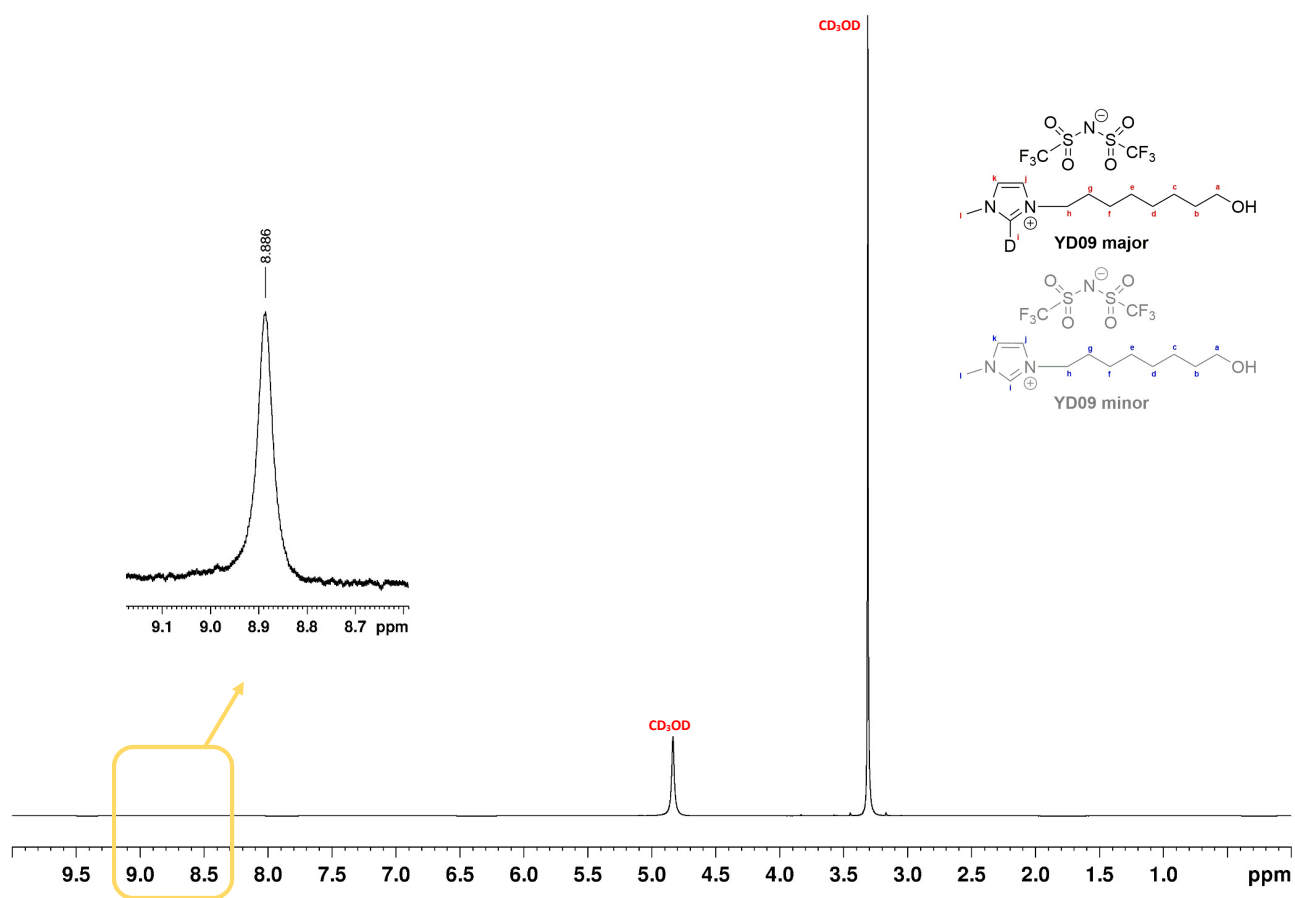


Figure 19. ^2H NMR spectrum of YD09 in CD_3OD .

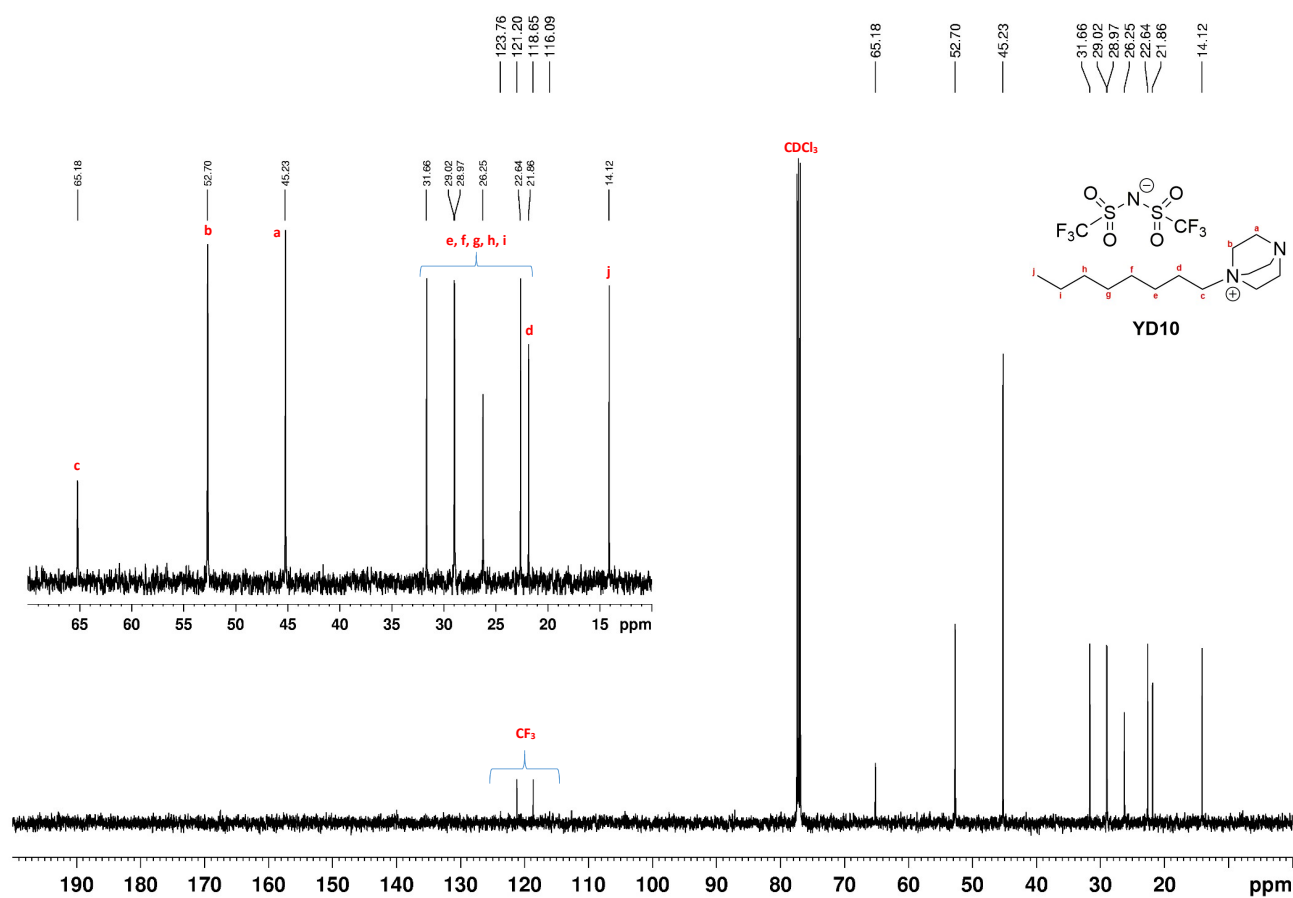


Figure 21. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD10 in CDCl_3 .

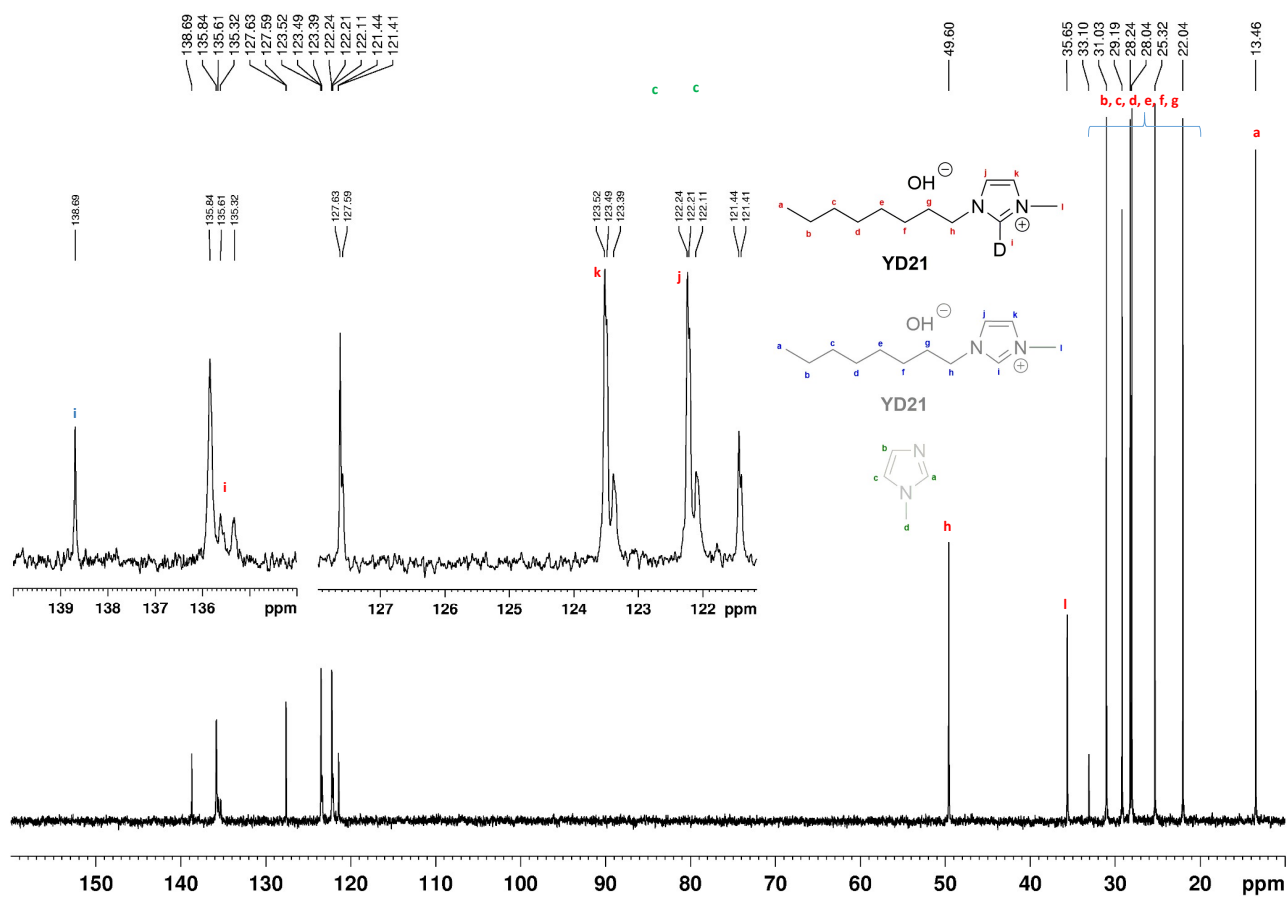


Figure 23. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD21 in D_2O .

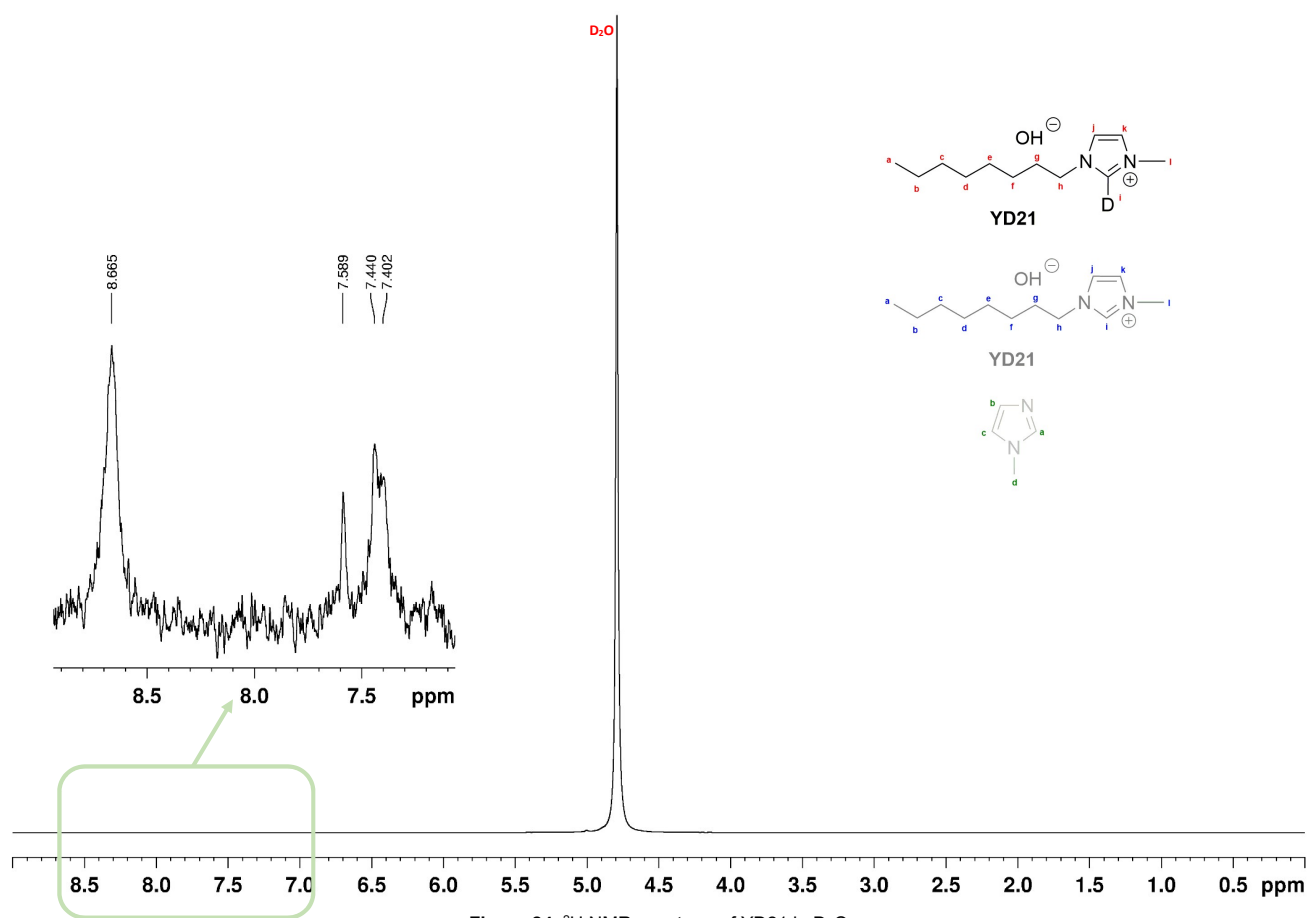


Figure 24. ²H NMR spectrum of YD21 in D₂O.

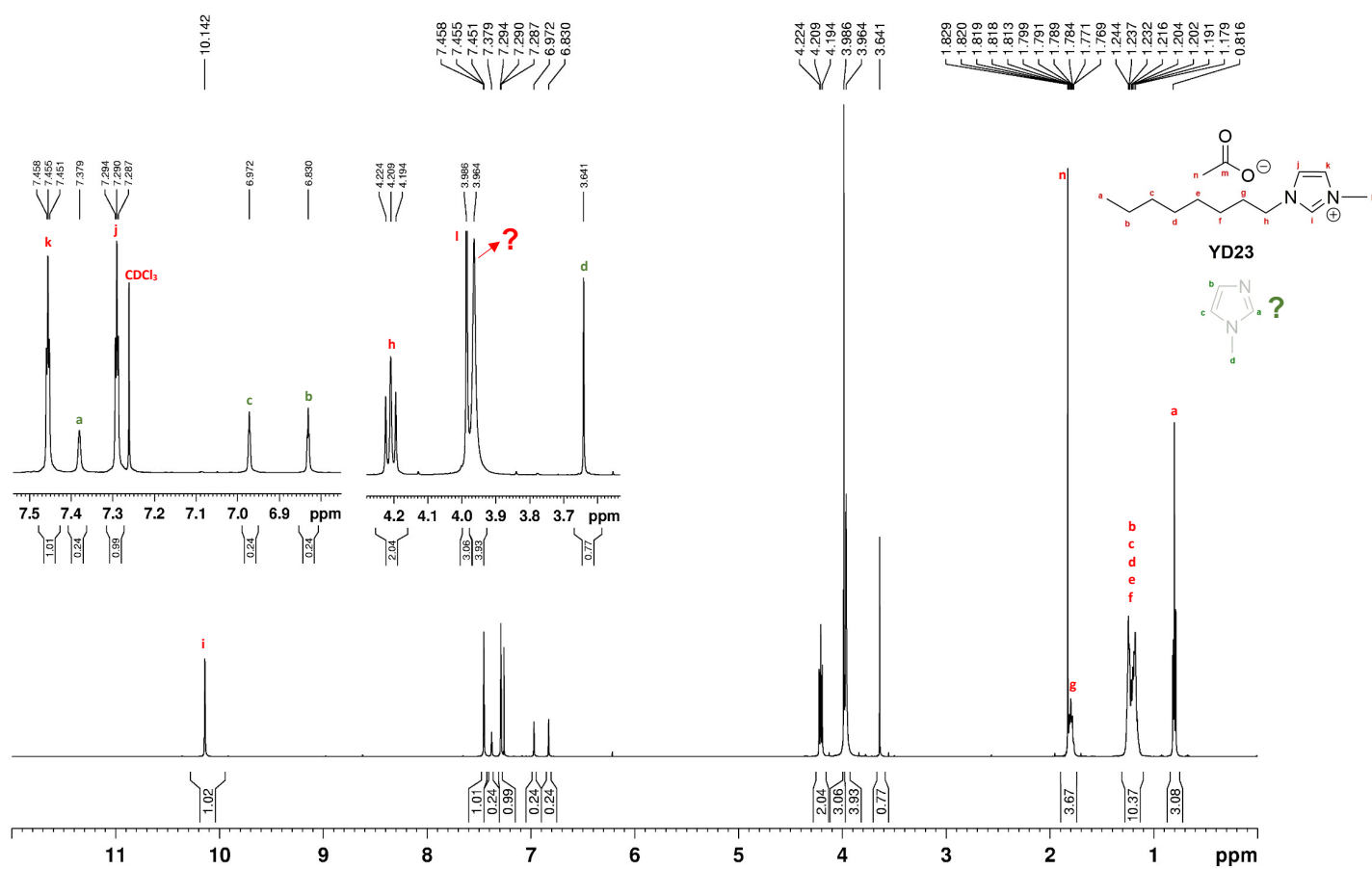


Figure 25. ^1H NMR spectrum of YD23 in CDCl_3 .

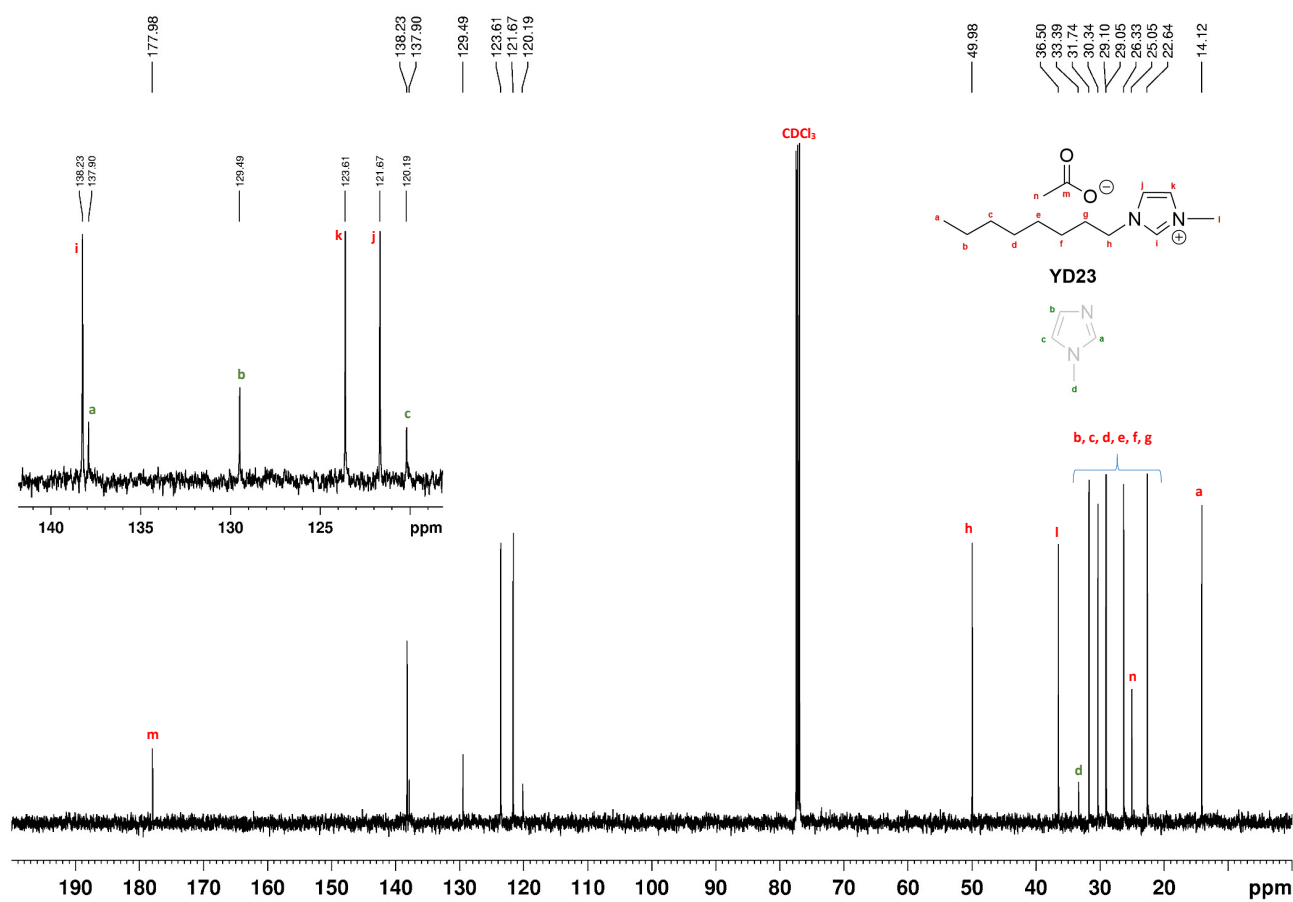


Figure 26. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD23 in CDCl_3 .

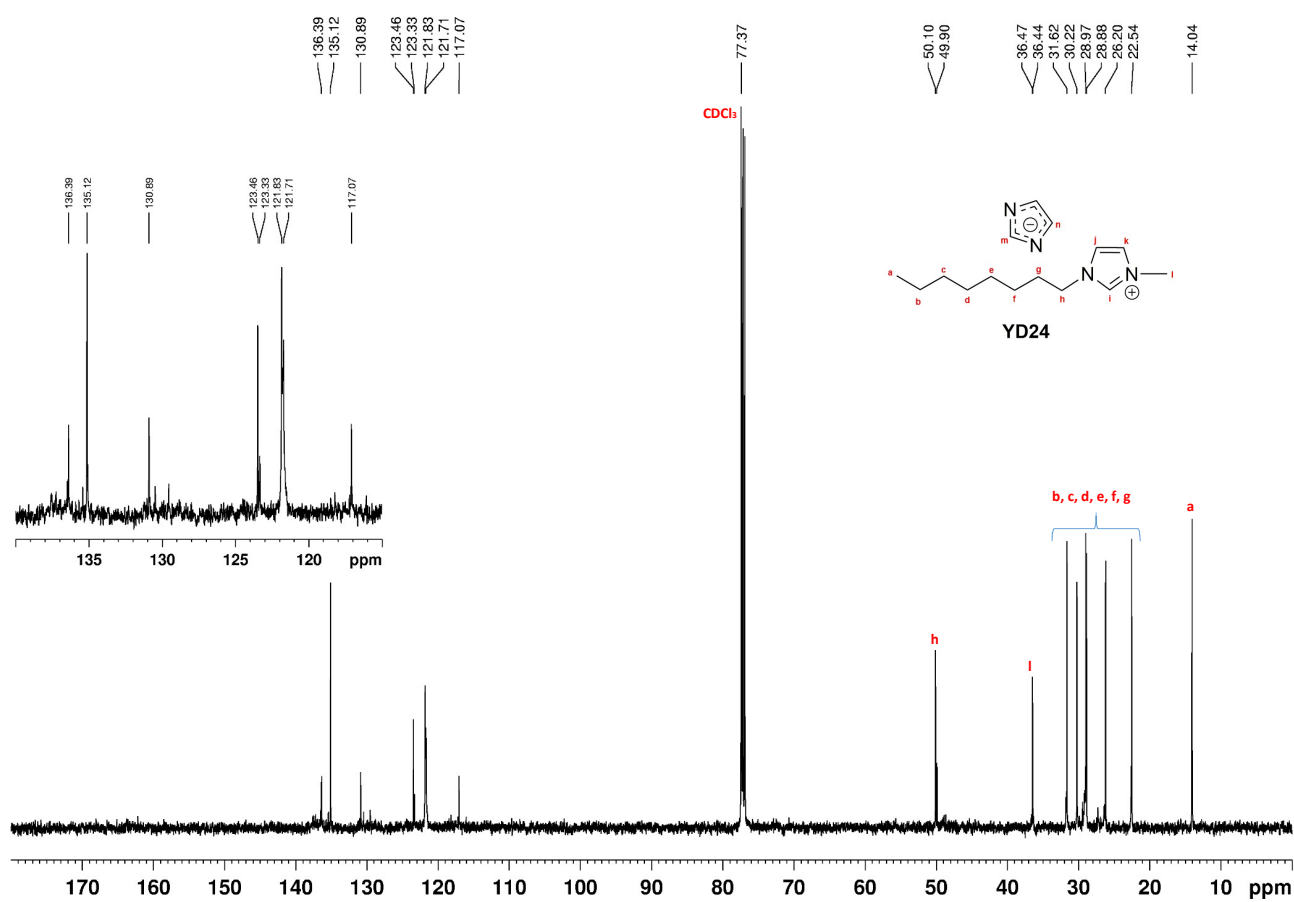


Figure 28. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of YD24 in CDCl_3 .

UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN
École polytechnique de Louvain

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique | www.uclouvain.be/epl