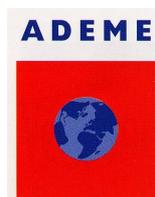


*Etat de l'art  
sur la  
pervaporation  
et la  
perméation de vapeur*

*marché ADEME n° 99-74-101*



**par**

**Robert CLÉMENT  
Anne JONQUIÈRES  
Pierre LOCHON**

---

*Rapport final révisé*

---

# Etat de l'art sur la pervaporation et la perméation de vapeur

par

Robert Clément, Anne Jonquières et Pierre Lochon

---

## SYNOPSIS

La séparation de liquides et de vapeurs, en particulier par voie thermique, est grande consommatrice d'énergie et des économies importantes pourraient être réalisées en substituant partiellement ou totalement des méthodes classiques comme la distillation par des procédés faisant appel aux phénomènes de perméation (transfert) dans les membranes denses.

Parmi ces techniques, la pervaporation et la perméation de vapeur, quoique très prometteuses dans le domaine de l'utilisation rationnelle de l'énergie, apparaissent particulièrement sous utilisées en France. Au-delà des aspects énergétiques, ces technologies propres présentent aussi des avantages concurrentiels par rapport aux procédés de séparation classiques quand il s'agit de fractionner des azéotropes, prévenir ou limiter la pollution, ou bien récupérer des composés dilués valorisables.

Ce document constitue un état de l'art exhaustif sur les utilisations actuelles de la pervaporation et de la perméation de vapeur dans le monde et analyse leurs possibilités d'extension. Il vise à aider des actions futures pour favoriser en France le développement de procédés qui tireraient partie des avantages de ces nouvelles technologies.

Rappelons que la pervaporation (PV) est un procédé de séparation des mélanges liquides qui réalise une vaporisation sélective à travers une membrane dense dont la face aval est généralement maintenue sous basse pression. Une variante de la pervaporation est la perméation de vapeur (VP) qui concerne la séparation de mélanges de vapeurs d'espèces condensables. Cette deuxième technique, plus récente, présente l'avantage de traiter directement des vapeurs et de permettre ainsi l'économie de l'énergie de vaporisation des espèces transférées. Elle est principalement utilisée pour extraire des molécules organiques de milieux aqueux ou gazeux (dépollution ou valorisation de composés récupérables).

Le rapport se décompose en 4 parties suivies d'annexes:

Partie I- Présentation des procédés de Pervaporation et de Perméation de Vapeur

Partie II- L'état industriel de la Pervaporation et de la Perméation de Vapeur

Partie III- Recherche et Développement en Pervaporation et Perméation de Vapeur

Partie IV- L'avis de l'expert

La première partie est destinée à donner au lecteur non averti, les bases scientifiques et techniques nécessaires à la bonne compréhension de ces techniques et de leurs possibilités d'utilisation. On décrit d'abord les phénomènes de base et leur terminologie usuelle, la mesure et la caractérisation des transferts observés. L'accent est ensuite mis sur l'importance du matériau assurant la séparation et sur la structure des membranes industrielles qui sont des matériaux composites avec une couche active extrêmement mince. Puis l'aspect procédé est abordé sous différents angles: la modélisation, le principe du couplage avec d'autres procédés de séparation comme la distillation (procédés hybrides) ou le couplage avec des réacteurs chimiques pour déplacer un équilibre réactionnel. Enfin, on donne un bref aperçu des applications principales et de leurs aspects industriels.

La deuxième partie constitue le cœur de l'étude. Elle rassemble et analyse de nombreuses données qui permettent de dresser un *bilan actuel* de l'état d'industrialisation de la pervaporation et de la perméation de vapeur. Les premières études ont montré que ce marché connaît des évolutions très rapides depuis les cinq dernières années. Pour mieux en cerner les grandes lignes, la méthode d'approche retenue repose sur cinq points abordés de manière complémentaire :

1- Les brevets sont des indicateurs sérieux de l'orientation d'une technique vers l'industrialisation. Ainsi, l'analyse des brevets européens et américains pour les vingt dernières années permet de dégager l'évolution des efforts réalisés pour mettre au point des applications impliquant la pervaporation et la perméation de vapeur.

En Europe, la prise de brevets sur ces deux technologies ne commence vraiment qu'en 1985. Durant les vingt dernières années, on compte 37 brevets sur la pervaporation et 17 pour la perméation de vapeur. Pour les 3/4 environ, ils concernent des industriels allemands, et très majoritairement les sociétés GFT (maintenant SULZER CHEMTECH) et GKSS.

Débutant également en 1985, la prise de brevets aux USA est beaucoup plus active (au total 7 fois plus en PV et 4 fois plus en VP). L'analyse des brevets américains sur la pervaporation révèle une activité maximale entre 1990 et 1995 suivie d'une décroissance régulière lors des cinq dernières années. Environ quatre fois moins nombreux en perméation de vapeur, les brevets apparaissent cette fois plutôt depuis 1995. Pour les deux techniques, ils appartiennent en large majorité à des industriels américains, principalement des groupes pétroliers tels que TEXACO et EXXON, suivis par MEMBRANE TECHNOLOGY AND RESEARCH (MTR), le leader américain des équipementiers spécialisés dans le domaine des séparations par membranes denses avec néanmoins une participation importante des sociétés allemandes GFT et GKSS qui entendent protéger leurs inventions sur le sol américain.

2- La recherche de l'ensemble des fournisseurs de membranes ou des équipementiers s'est avérée particulièrement délicate car ce marché présente un caractère fluctuant avec des changements rapides dans l'existence même des sociétés mis à part les plus importantes.

En Europe, le marché est dominé principalement par les acteurs allemands et suisses (SULZER CHEMTECH, GKSS, CM-CELFA, STERLING-SIHI, KUHNI etc.). Certains sont principalement des fournisseurs de membranes, d'autres s'occupent du développement de procédés et d'installations clé en main basés sur des membranes commerciales. D'autres enfin, plus rares, ont une approche intégrée et assurent la production de membranes, de modules et la réalisation d'installations (par exemple : SULZER CHEMTECH). Il faut noter l'apparition récente de modules équipés de membranes inorganiques pour la pervaporation et la perméation de vapeur qui présentent des performances accrues pour certaines séparations (extraction de l'eau par ex.) par rapport aux membranes polymères. En France, il n'existe actuellement qu'une seule entreprise, filiale de STERLING-SIHI qui commercialise des unités de perméation de vapeur.

Aux USA, la compagnie leader MTR se partage le marché de la PV et de la VP principalement avec deux autres sociétés, BEND RESEARCH et ISOTRONICS. Il faut y ajouter un autre domaine, celui du séchage de l'air ou de gaz par VP, qui intéresse d'autres groupes comme AIR PRODUCTS et WHATMAN. Un cas particulier, mais constituant une percée intéressante dans l'industrie pétrolière (MOBIL/EXXON), montre qu'un groupe industriel peut développer de manière complètement interne un procédé de séparation relevant de la PV.

3- La démarche suivante a été d'entrer en contact direct avec les industriels inventoriés pour mieux préciser les activités développées et les matériaux utilisés. Il s'agissait également d'analyser l'évolution du marché durant les dix dernières années pour ensuite essayer de mieux cerner les moteurs et les freins du développement de ces techniques. Cette approche a été normalisée en proposant un questionnaire rédigé pour constituer une base commune de traitement des informations collectées auprès de groupes industriels de natures très

diverses. Le taux de réponse n'est pas très élevé mais finalement des renseignements importants ont été obtenus de tous les acteurs majeurs en PV et VP suite à ce questionnaire, aux rencontres et aux échanges d'informations orales.

Parmi les points importants, il ressort que ces technologies permettent de réaliser d'importantes économies d'énergie et de matières premières en facilitant des séparations parfois très difficiles à réaliser de manière classique. Cependant les applications industrielles de la pervaporation ne concernent encore principalement que la déshydratation des solvants organiques bien que de nouveaux cas de séparation, très intéressants mais peu nombreux, commencent à voir le jour. Néanmoins, les industriels concernés n'anticipent qu'un taux de croissance très limité de la pervaporation pour les années à venir. En revanche, la perméation de vapeur utilisée pour l'extraction de COV d'effluents gazeux, est en plein essor puisque les industriels équipementiers observent un chiffre d'affaires qui double tous les ans depuis quelques années.

Les freins au développement, particulièrement pour la pervaporation, sont d'abord la méconnaissance de ces technologies dans l'industrie ou la méfiance des utilisateurs potentiels même lorsque le passage à un stade pilote a démontré la validité du procédé. Parmi les autres causes du retard à l'industrialisation citées figurent le coût, la fiabilité et la durée de vie des membranes, le problème de leur fabrication industrielle et de leur forte spécificité de séparation.

Par ailleurs, les industriels concernés ont pu identifier des moteurs potentiels du développement de ces techniques membranaires telles que des réglementations environnementales plus sévères ou l'augmentation du coût de l'énergie. Parmi les aides possibles, les industriels suggèrent la formation spécifique des ingénieurs et des opérations de promotion conduites par les agences gouvernementales. Du côté technique, un progrès serait réalisé en abaissant le coût des unités de séparation par l'amélioration des modules ou du procédé. Parmi les avancées souhaitées par les industriels, il faut ajouter l'amélioration des performances des membranes, la mise au point de formulations nouvelles facilitant leur fabrication industrielle ainsi que le développement de membranes inorganiques performantes.

- 4- Les différents types de membranes commercialisées en Europe et aux USA ont ensuite été répertoriées. En R&D, comme dans l'industrie, on distingue trois types de membranes par leurs caractéristiques propres. Les plus anciennes et les plus largement commercialisées sont les membranes hydrophiles destinées à la déshydratation des solvants organiques par pervaporation. La plupart sont à base d'alcool polyvinylique et mises au point par SULZER CHEMTECH. Plus récentes, les membranes organophiles permettent d'extraire les composés organiques des effluents aqueux ou gazeux. Leur principale application est actuellement la perméation de vapeur pour l'extraction de COV et, mis à part GKSS qui propose un matériau actif de type PEBA (polyether-bloc-amide), la plupart d'entre elles sont à base de polymères de type silicone. D'apparition très récente, un seul type de membrane organosélective destinée à la séparation de mélanges totalement organiques est actuellement disponible auprès de la société SULZER CHEMTECH mais sa structure n'est pas divulguée. Enfin, il faut citer l'arrivée au stade industriel de modules équipés de membranes inorganiques.
- 5- Le dernier point passe en revue les applications industrielles de la PV et de la VP en analysant certains exemples de manière détaillée. SULZER CHEMTECH (anciennement GFT) détient le quasi monopole des installations de pervaporation. Elles concernent en très grande majorité la déshydratation de solvants (comme l'éthanol et l'isopropanol), qui forment un azéotrope avec l'eau, à l'aide de procédés hybrides associant la distillation et la pervaporation. Une analyse détaillée de ces deux procédés hybrides montre les avantages de la pervaporation, en particulier son impact sur les coûts de production et les économies d'énergie très substantielles (pouvant dépasser 50%) qu'elle permet de réaliser. D'autres exemples de procédés hybrides sont décrits, notamment des installations couplant réaction et pervaporation pour déplacer un équilibre chimique. Ensuite, le développement

considérable de la perméation de vapeur est analysé en précisant les nombreux domaines d'intervention de cette technique aux USA et en Europe ainsi que ses avantages.

La troisième partie évalue la recherche et développement dans les domaines de la pervaporation et de la perméation de vapeur. Après avoir indiqué les acteurs principaux de la R&D en France et à l'étranger, plus de 700 publications parues durant les cinq dernières années sont analysées pour dégager les points marquants et les tendances nouvelles. Alors que la parution de brevets sur la pervaporation a fortement chuté durant les cinq dernières années, on note une remarquable constance de la production scientifique internationale sur le thème de la pervaporation avec environ 110 publications par an. Pour la perméation de vapeur, la production reste très faible avec environ 15 publications par an. La très grande majorité des études portent sur les matériaux, membranes et modules et sur différents types de séparations, avec pour chacun de ces deux domaines un poids d'environ 35% dans la production globale. Les études du transfert de matière ou de ses étapes élémentaires (sorption, diffusion) et de la physico-chimie des phénomènes de transport comptent chacune pour environ 10%, le reste de la production scientifique concernant divers domaines (articles généraux de mise au point, aspects technico-économiques, capteurs etc...). La déshydratation de composés organiques par des membranes hydrophiles et l'extraction de composés organiques volatils par des membranes organophiles restent les deux préoccupations majeures, même si plus récemment est apparu un très grand intérêt pour la séparation, beaucoup plus difficile, de composés organiques par des membranes organosélectives. Les recherches sur les matériaux membranaires concernent encore quasi-exclusivement (90%) les polymères. Parmi eux figurent les « grands classiques » des membranes denses (alcool polyvinylique et silicone) et des polymères très divers, certains étant très originaux surtout dans le cas des membranes organosélectives. Les travaux sur les matériaux inorganiques représentent actuellement moins du dixième de ceux réalisés sur les membranes polymères, la plupart concernant des membranes composites qui associent une charge minérale à une matrice polymère. Les publications sur les membranes exclusivement inorganiques sont encore extrêmement rares, ce qui contraste fortement avec l'émergence actuelle de ces matériaux dans l'industrie. De manière générale, il existe un décalage évident entre les préoccupations des chercheurs et l'état industriel de ces deux techniques. Les laboratoires restent le plus généralement en amont avec des préoccupations essentiellement fondamentales et manifestent une très faible présence dans l'évaluation de procédés hybrides d'intérêt industriel et l'estimation de leurs aspects technico-économiques.

Au terme de cette étude, les auteurs soulignent dans une quatrième partie la grande disparité qui existe entre les possibilités qui pourraient être offertes par ces techniques de séparation (économie d'énergie, de matières premières, amélioration de procédés...) et l'état actuel de faible implantation constatée en France. En quelques pages, ils analysent les différents aspects de ce constat et suggèrent plusieurs actions concrètes qui pourraient être envisagées pour aider au développement de ces procédés dans l'industrie française :

- 1- Aides générales au développement de ces procédés
  - 2- Aides à l'évaluation de la faisabilité au stade pilote
  - 3- Opérations de démonstration
  - 4- Opérations exemplaires
  - 5- Les voies les plus prometteuses en R&D.
-

# *Sommaire*

## Partie I Présentation des procédés de Pervaporation et de Perméation de Vapeur

	Pages
<b>I-A- La pervaporation</b>	<b>1</b>
I-A-1- Principe et historique	1
I-A-2- Phénomènes basiques et caractérisation du transfert en pervaporation	2
I-A-3- Matériaux membranaires	8
I-A-4- Procédés de pervaporation (continu, batch, couplages)	11
I-A-5- Applications et aspects industriels	15
I-A-6- Extraits bibliographiques	18
<b>I-B- La Perméation de Vapeur</b>	<b>26</b>
I-B-1- Qu'est-ce qu'un COV ?	26
I-B-2- Principe de la séparation par perméation de vapeur	27
I-B-3- Variables opératoires	28
I-B-4- Développement du procédé	29
I-B-5- Références bibliographiques	31

---

## Partie II L'état industriel de la Pervaporation et de la Perméation de Vapeur

	Pages
<b>II-1. Analyse des brevets européens et américains</b>	<b>35</b>
II-1-1. Les brevets européens (European Patents)	35
II-1-2. Les brevets américains	37
<b>II-2. Liste de fournisseurs ou d'équipementiers</b>	<b>41</b>
II-2-1. Les sources d'informations	41
II-2-2. Les fournisseurs en Europe	42
II-2-3. Les fournisseurs aux USA	45
II-2-4. Aperçu pour la sphère Asie-Pacifique	47

<b>II-3. Un questionnaire d'enquête structuré</b>	<b>48</b>
II-3-1. Présentation du questionnaire	48
II-3-2. Analyse des réponses reçues	48
II-3-2-1. Remarques générales	48
II-3-2-2. Les freins au développement de ces techniques	49
II-3-2-3. Les moteurs au développement de ces techniques	50
<b>II-4. Les différents types de membranes de PV et VP sur le marché</b>	<b>52</b>
II-4-1. Les membranes hydrophiles	52
II-4-2. Les membranes organophiles	53
II-4-3. Les membranes organosélectives	53
<b>II-5. Exemples d'applications industrielles de ces technologies</b>	<b>54</b>
II-5-1. Applications industrielles de la pervaporation	54
II-5-2. Applications industrielles de la perméation de vapeur	58
<b>II-6. Remerciements</b>	<b>62</b>
<b>II-7. Bibliographie</b>	<b>63</b>

---

**Partie III**  
**Recherche et Développement**  
**en Pervaporation et Perméation de Vapeur**

	Pages
<b>III.1 Acteurs de la recherche et développement</b>	<b>66</b>
III.1-1 Laboratoires français	66
III.1-2 Centres de développement	67
III.1-3 Acteurs étrangers	67
<b>III.2 Tendances nouvelles : analyse des recherches scientifiques (publications) de la période 1994-1999</b>	<b>69</b>
III.2-1 Volume des travaux	69
III.2-2 Domaines d'études	70
III.2-3 Perméabilité sélective recherchée	72
III.2-4 Nature des matériaux	73
III.2-4.1 Matériaux polymères	73
III.2-4.2 Matériaux inorganiques	75
III.2-5 Cas de la perméation de vapeur	75
<b>III.3 Conclusion</b>	<b>75</b>

## Partie IV

### L'avis de l'expert

<b>IV-1. Etat de l'art</b>	<b>Pages</b> <b>77</b>
<b>IV-2. Les actions envisageables</b>	<b>78</b>
IV-2-1. Aides générales au développement de ces procédés	78
IV-2-2. Aides à l'évaluation de la faisabilité au stade pilote	79
IV-2-3. Opérations de démonstration	80
IV-2-4. Opérations exemplaires	81
IV-2-5. Les voies les plus prometteuses en R&D	81

---

## Annexes

A-I-1.	Modélisation du procédé de pervaporation	page 84
	- Modélisation du procédé de pervaporation en continu	page 84
	- Modélisation du procédé de pervaporation en batch	page 89
A-I-2.	Principe de la séparation par perméation gazeuse	page 94
A-II-1.	Liste de demandes de dépôts de brevets européens (European Patents) concernant la pervaporation ou la perméation de vapeur pour la période des 20 dernières années.	page 99
A-II-2.	Liste des brevets européens (European Patents) concernant la pervaporation ou la perméation de vapeur pour la période des 10 dernières années.	page 102
A-II-3.	Liste des brevets américains par les acteurs principaux en pervaporation pour la période des 10 dernières années.	page 104
A-II-4.	Liste des brevets américains par les acteurs principaux en perméation de vapeur pour la période des 10 dernières années.	page 109
A-II-5.	International survey on pervaporation and vapour permeation industrialisation : questionnaire envoyé à tous les équipementiers ou fournisseurs de membranes référencés.	page 111
-		

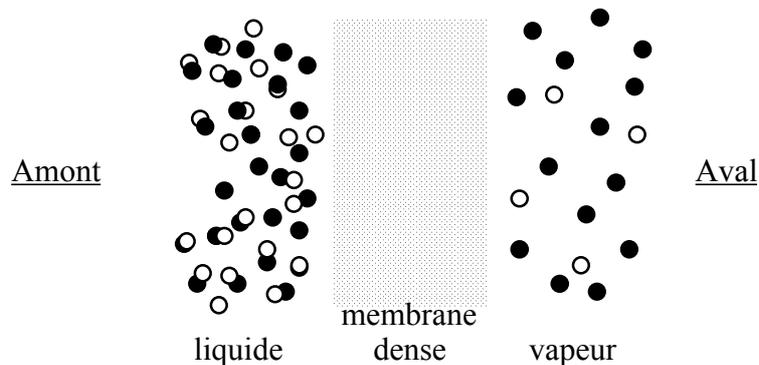
# **PARTIE I**

## **Présentation des procédés de Pervaporation et de Perméation de Vapeur**

# Partie I-A : La Pervaporation

## I-A-1- Principe et historique :

L'évaporation d'un mélange liquide à travers une membrane dense conduit au passage d'une vapeur, dans le compartiment aval, de composition généralement différente de celle de la charge dont elle est issue. Le transfert de matière est entretenu en maintenant le compartiment aval sous faible pression par pompage et condensation des vapeurs sur une paroi froide. Ce transfert sélectif, observé pour la première fois par KAHLENBERG en 1906 avec des mélanges d'hydrocarbures et d'alcool, a reçu sa dénomination définitive dans un article de KOBER publié en 1917.



Il s'agit donc d'un procédé dans lequel les espèces transférées subissent un changement d'état (vaporisation). Mais, à la différence de la simple évaporation qui se produit en distillation, l'interposition de la membrane modifie la composition de la charge à travers l'intervention de deux processus complémentaires. Tout d'abord, il se produit une inégale sorption des espèces à la face amont en contact avec le liquide; ce qui revient à modifier la composition du mélange qui franchit l'interface membranaire amont. Suite à ce facteur d'ordre thermodynamique, un deuxième facteur, d'ordre cinétique, intervient pour modifier la composition du mélange transféré; il s'agit de l'inégale mobilité des espèces dans le matériau (diffusivité). Ce deuxième processus constitue le facteur limitant majeur du transfert de matière et explique pourquoi l'observation de Kahlenberg est restée à l'état latent durant plusieurs décennies. En effet, tant qu'il n'a pas été possible de préparer des films polymères d'épaisseurs relativement faibles (quelques microns), il semblait irréaliste d'envisager toute application industrielle de cette observation, tant les surfaces de membranes à mettre en jeu auraient été gigantesques.

A la fin des années 50, la mise au point, par LOEB et SOURIRAJAN, d'une technique de fabrication de membranes asymétriques disposant d'une mince couche dense superficielle va contribuer à relancer les recherches dans ce domaine. En effet, à cette même époque, un groupe de recherche, de l'American Oil Compagny (USA), dirigé par BINNING va être à l'origine de

nombreux brevets et publications portant sur la séparation de mélanges d'hydrocarbures ou sur la séparation de mélanges d'usage industriel. Cependant, malgré les bonnes qualités de certaines séparations obtenues, l'industrialisation du procédé ne se produira pas à la suite de ces travaux.

Le relais sera alors principalement pris, à partir des années 65 et suivantes, par l'équipe dirigée par le Pr NEEL à Nancy qui va développer des études plus fondamentales sur le procédé et montrer l'incidence de la nature des substituants portés par les matériaux polymères sur la séparation obtenue. Ce groupe va aussi établir, par des mesures systématiques et la modélisation, tout l'intérêt économique du procédé lorsqu'il s'agit d'extraire un composé minoritaire d'un mélange ou lorsqu'il s'agit de déplacer un équilibre en cas de distillation difficile (azéotropie ou pseudo-azéotropie). Il apparaît alors clairement que la pervaporation constitue une technique complémentaire de la distillation et que dans certain cas, elle peut même se substituer très avantageusement à ce procédé classique de séparation.

Finalement, la sensibilité grandissante du monde industriel aux coûts de l'énergie et de la matière première aidant, les premiers pilotes sur la pervaporation vont être installés, à partir de 1982, par la firme allemande GFT (Gesellschaft für Trenntechnik). Installés au Brésil, ces unités avaient pour objectif de montrer la bonne compétitivité économique de la technique de pervaporation lorsqu'elle est utilisée pour déshydrater de l'éthanol, déjà rectifié par distillation, face au procédé de distillation ternaire. La même année, se tenait à Nancy le premier workshop international rassemblant une vingtaine d'universitaires spécialistes de cette méthode de séparation.

### **I-A-2- Phénomènes basiques et caractérisation du transfert en pervaporation**

- Le transfert de matière repose sur un mécanisme dit de "**solution-diffusion**". En effet, la membrane dense se comporte comme une lame solvante qui gonfle de façon sélective face au mélange liquide adjacent. C'est à dire que la composition du liquide qui entre dans la membrane, à la face amont, peut être très différente de celle de la charge liquide. Cette sélectivité de solvation constitue la première étape du transfert et va être fortement conditionnée par l'amplitude de l'affinité du matériau constituant la membrane avec les différentes entités présentes dans la charge à traiter. Cependant, chaque espèce qui pénètre dans le matériau contribue à modifier les propriétés intrinsèques de celui-ci. (on parle alors de phénomènes de plastification par analogie avec les traitements qui consistent à ajouter des adjuvants dans les polymères pour en modifier les propriétés mécaniques.) Il en résulte qu'il est difficile de déduire de manière sûre les propriétés de solvation d'un film donné, face à un mélange de deux espèces, à partir des comportements de ce polymère en présence de chacune de ces espèces considérées séparément.

La deuxième étape est constituée par la diffusion des espèces, contenues dans le film dense, sous l'influence du gradient d'activité qui existe pour chaque entité entre la face amont et la face aval. De nouveau, la composition locale du film a une grande incidence sur la mobilité

des molécules en transit et les lois de diffusion sont généralement complexes et en particulier la diffusivité ne peut pas être considérée, en pervaporation, comme une grandeur invariante, mais doit au contraire être envisagée comme une fonction de la composition locale.

La dernière étape du transfert consiste en une désorption, sous pression réduite, des molécules parvenues à la face aval. Dans les conditions normales de fonctionnement, ce dernier processus est bien plus rapide que les précédents et il est admis qu'il ne joue pas de rôle dans la sélectivité du transfert ni dans le contrôle du flux de transfert. Sous un bon vide, les vapeurs sont pratiquement continuellement évacuées vers le condenseur sans qu'une solvation conséquente ne puisse s'établir. On peut alors admettre que les concentrations en espèces migrantes sont quasiment nulles à la face aval. Il faut cependant noter que ce dernier processus peut devenir déterminant si l'installation de condensation est sous dimensionnée.

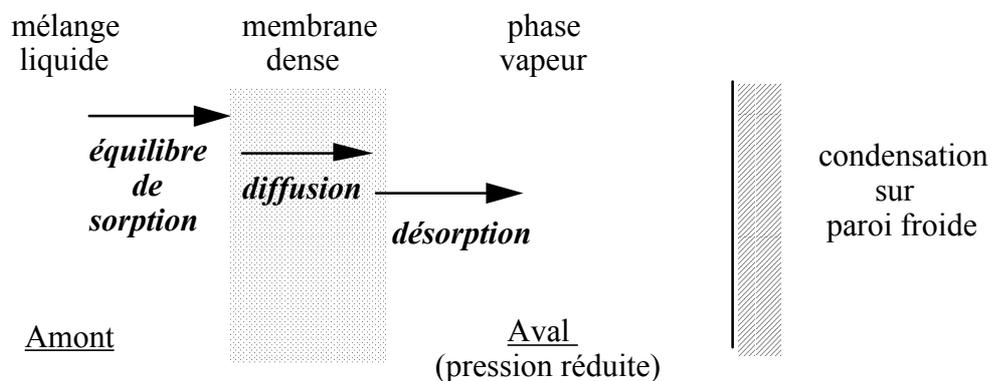


Fig. I-A-1: Schéma de principe du contrôle du transfert de matière en pervaporation (modèle de solution-diffusion)

- Il existe plusieurs variantes permettant **d'entretenir les gradients d'activité** (de concentration) à travers la membrane afin d'assurer un transfert de matière stabilisé :

- La plus courante consiste à établir initialement, dans le compartiment aval, une pression suffisamment réduite pour que toutes les espèces à transférer se trouvent à l'état vapeur (c.a.d. il faut que la pression de vapeur partielle de chaque espèce soit bien inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température de fonctionnement) et à disposer dans ce compartiment aval un condenseur assez efficace pour maintenir ces bas niveaux de pressions partielles. Un pompage annexe est alors ensuite utilisé pour compenser les éventuelles entrées d'air dans le système. On désigne habituellement cette procédure par le terme de "pervaporation sous vide" (vacuum-pervaporation).

- Une deuxième forme de mise en œuvre, beaucoup moins utilisée, consiste à assurer le gradient de potentiel des espèces à transférer en les évacuant à la face aval à l'aide d'un balayage de gaz inerte qui passe ensuite au contact d'un condenseur efficace. Cette procédure est désignée par le terme de "pervaporation sous balayage" (sweeping-gas pervaporation). Cette façon de procéder présente aussi un intérêt métrologique. Il en effet plus facile d'échantillonner

et d'analyser des vapeurs plutôt qu'un condensat qu'il faut réchauffer avant de pouvoir l'injecter dans un appareil de mesure.

- Le transfert de matière s'accompagne de deux **phénomènes induits** qui sont:

- La manifestation d'une forte asymétrie de gonflement de la partie active de la membrane. En effet, la couche amont qui est au contact de la charge liquide est plus ou moins fortement solvatée par ce liquide tandis que la couche en contact avec la vapeur est pratiquement sèche. L'emploi de l'adjectif "sèche" n'est pas strictement rigoureux car le transfert de matière implique le mouvement d'une quantité non nulle. Cependant, le fort gradient de concentration qui s'établit à la face aval ainsi que la faible pression de vapeur qui fait face à la membrane autorisent cette simplification de langage. Il s'établit donc un gradient de concentration entre la face amont et la face aval d'autant plus important que le matériau est plus susceptible de gonfler dans le mélange traité. Cette asymétrie génère des contraintes mécaniques qu'il faut gérer en limitant soit le gonflement de la membrane par des modifications physiques ou chimiques de celle-ci ou en connaissant le domaine de composition dans lequel elle résiste correctement à la charge. La tendance actuelle est bien sûr d'assurer à la membrane -au détriment du flux observé- une résistance mécanique suffisante dans tout le domaine de composition.

- La vaporisation du pervaporat à l'aval de la membrane s'accompagne de l'absorption de l'enthalpie de la transformation physique correspondante. Or la chaleur de vaporisation est essentiellement fournie par le liquide amont dont la température chute au contact de la membrane. Ce phénomène impose donc de disposer des échangeurs de chaleur dans le circuit amont afin de réchauffer la charge et maintenir l'amplitude du transfert à un niveau acceptable. Le corollaire à ce phénomène est qu'il est beaucoup plus intéressant de réaliser une séparation donnée en pervaporant le composé minoritaire; ce qui limite la surface de membrane nécessaire et surtout l'énergie de vaporisation, puisque -contrairement à la distillation- seule la fraction transférée consomme de l'énergie.

- La **qualité du transfert** est caractérisé par deux grandeurs qui sont le flux de matière traversant la membrane et la composition du pervaporat.

Le flux de matière,  $J$ , est le plus souvent exprimé en kilogrammes par heure et par mètre carré ( $\text{kg/h/m}^2$ ). Tandis que cette donnée est une grandeur réelle pour les membranes industrielles, les laboratoires de recherche expriment souvent cette grandeur en la rapportant à une épaisseur conventionnelle proche des épaisseurs pratiquement utilisées (1, 5 ou 10 microns). Cette procédure est mise en œuvre afin de s'affranchir du problème de variation de l'épaisseur de la couche active entre différents échantillons.

La sélectivité s'exprime à travers plusieurs variantes, mais elle se réfère toujours au composé préférentiellement transféré.

La plus simple est la comparaison de la composition du pervaporat,  $C'$ , à celle de la charge,  $C$ . La représentation la plus parlante est donc un diagramme liquide-vapeur analogue à ceux qui représentent les équilibres de distillation. Cette représentation a par ailleurs le mérite de

permettre une comparaison directe de l'efficacité des séparations obtenues avec les deux procédés.

Une autre grandeur très souvent utilisée est le facteur d'enrichissement  $\beta$  qui est égal au rapport des concentrations aval,  $C'$ , et amont,  $C$ , de l'espèce la plus perméable :

$$\beta = \frac{C'}{C}$$

Cette valeur est généralement exprimée à partir des teneurs massiques; mais le rapport des teneurs molaires est quelques fois utilisé. Cette notation est principalement intéressante pour dimensionner une installation car elle permet de calculer simplement  $C'$  à partir de la composition de la charge, à condition de disposer d'une fonction empirique reliant ces deux grandeurs.

Par analogie avec la sélectivité qui est utilisée en distillation ou en perméation gazeuse, une dernière expression peut aussi se rencontrer, il s'agit de la sélectivité  $\alpha$  (aussi appelé facteur de séparation) définie par la relation :

$$\alpha = \frac{C'}{1-C'} \times \frac{1-C}{C}$$

Remarque: Les deux expressions  $\alpha$  et  $\beta$  donnent des valeurs d'autant plus grandes que la teneur,  $C$ , du liquide d'origine est faible et l'effet est doublé pour l'expression de  $\alpha$  qui est un rapport de rapports; ce qui explique que l'usage de cette dernière tende à se faire plus rare, car la valeur de  $\alpha$  est peu expressive et, de plus, s'écarte beaucoup du sens physique quelle peut avoir en perméation gazeuse. En outre, une valeur de sélectivité n'a de sens que si on lui associe la valeur de la teneur initiale,  $C$ , qui lui correspond. Des formules, simples à établir, permettent de convertir une valeur exprimée selon un formalisme dans l'autre :

$$\alpha = \frac{1-C}{1-\beta C} \beta \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\alpha}{1+(\alpha-1)C}$$

• Puisque le niveau d'entrée de chaque espèce dans la membrane définit les profils de concentration et par conséquent influence les flux partiels de chaque espèce, il est évident que les **performances de la membrane** vont être fonction de la composition de la charge et de la température de fonctionnement. La caractérisation d'une membrane placée face à un mélange donné s'effectue donc en mesurant, en régime stabilisé, la composition et le flux global de pervaporat récupéré par unité de temps et de surface. Cette procédure est menée avec des mélanges liquides de différentes compositions connues. Ces mesures peuvent être conduites à l'aide d'une petite installation dont le schéma de principe est reproduit sur la figure 2.

Ces opérations peuvent être avantageusement réalisées à l'aide d'un dispositif automatisé couplant un ensemble pneumatique à un chromatographe via un ordinateur équipé de moyens d'acquisition et de commande. Ce deuxième type de montage (Fig. 3), plus complexe, présente divers avantages:

- éviter la perte de matière qui peut se produire lors de l'ouverture du piège condensant le pervaporat.
- augmenter la précision sur les délais de prélèvement (commande automatique des vannes)
- réduire les durées de mesure (masse échantillonnée de l'ordre du milligramme)

- mettre en évidence le délai de stabilisation de la membrane
- caractériser des films peu perméables (en recherche)

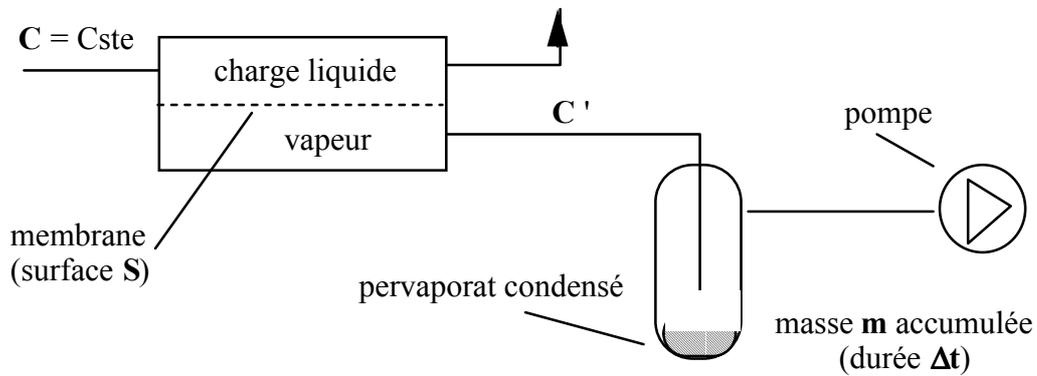


Fig. I-A-2: Schéma de principe d'une installation de caractérisation de membranes de pervaporation

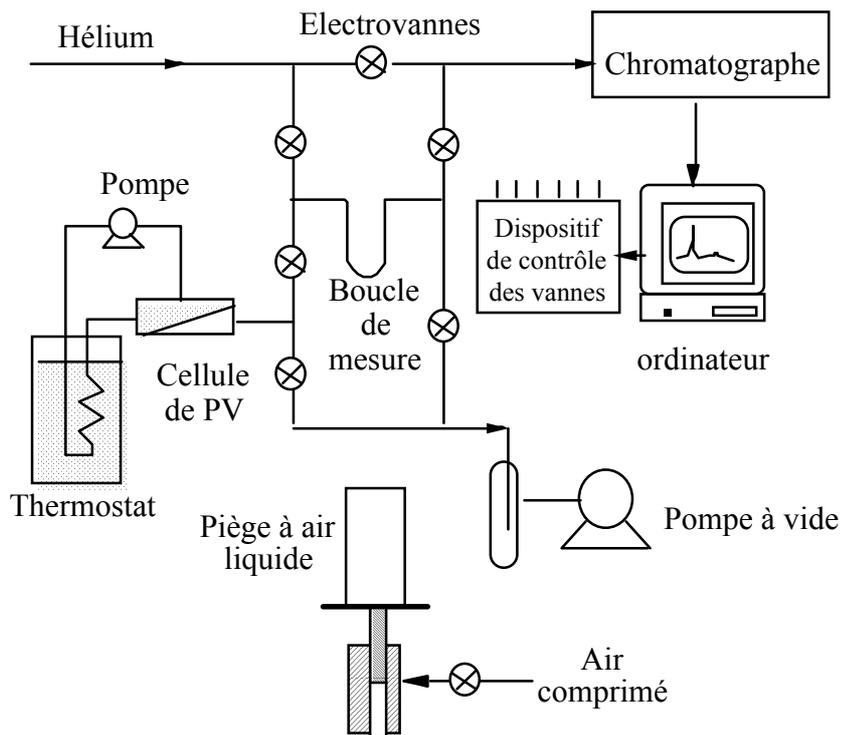


Fig. I-A-3: Schéma de principe d'un dispositif automatisé de caractérisation des membranes

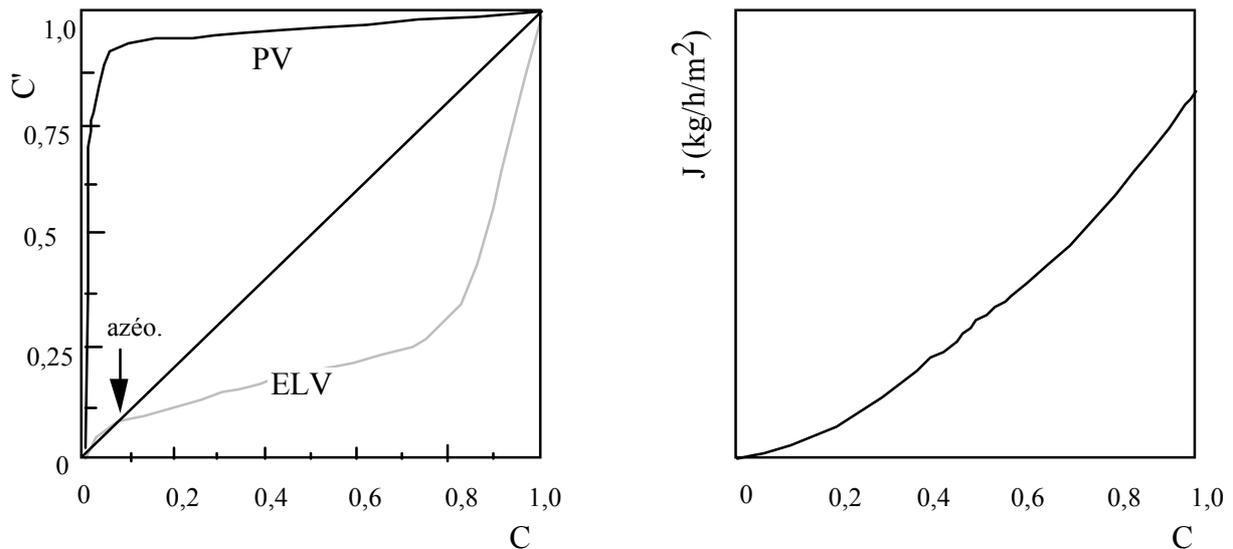


Fig. I-A-4: Exemple de diagrammes caractérisant une membrane de pervaporation

L'influence de la température se manifeste au niveau des processus de sorption et de diffusion et la variation des flux peut souvent être décrite par une loi de type Arrhénus, car les deux processus élémentaires obéissent généralement à une telle loi :

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

Si les énergies d'activation sont équivalentes pour les deux espèces transférées, la sélectivité est indépendante de la température. Ce comportement est très souvent observé; ce qui simplifie le traitement des équations. Dans le cas contraire, il faut utiliser, à la place du flux global de pervaporat, les expressions donnant les flux partiels de chaque composant en fonction de la composition et de la température :

$$J_i = f(C_i, T)$$

Les énergies d'activation peuvent varier de quelques kcal/mole à 20 kcal/mole pour les systèmes les plus associés tels que les mélanges aqueux traités sur des membranes portant des groupes fortement polaires. Cette énergie d'activation peut donc être importante. En effet, une valeur de  $E_a$  égale à 15 kcal/mole correspond approximativement à un doublement des flux chaque fois que la température de fonctionnement s'élève de 10°C. Une telle énergie d'activation incite évidemment à faire fonctionner le pervaporateur à la température la plus élevée possible qui soit compatible avec les propriétés de la membrane, la stabilité du mélange traité et l'optimisation économique entre les coûts de l'énergie et ceux de l'installation. Il est même habituel de faire fonctionner l'installation en légère surpression amont afin de dépasser les températures d'ébullition observées dans les conditions normales.

La surpression amont est pratiquement sans effet notable tant qu'elle reste voisine de quelques bar. Pour des contraintes supérieures à 10 bar, il peut y avoir intervention de deux effets antagonistes. Tout d'abord, il peut se produire une certaine compaction de la membrane qui aura pour effet de réduire le flux de transfert et, éventuellement, d'améliorer la sélectivité. Ensuite, le deuxième effet est analogue au phénomène d'osmose inverse. Il tendra à favoriser le

transfert du composé le plus soluble à travers la membrane lorsque la pression appliquée est supérieure à la variation de pression osmotique transmembranaire.

Comme cela a déjà été évoqué plus haut, la pression aval doit être maintenue franchement en dessous de la pression de vapeur saturante du composé le moins volatil afin d'éviter d'altérer sérieusement les caractéristiques de la membrane. En effet, lorsque la pression aval augmente, les gradients d'activité diminuent et donc les flux de matière sont réduits dans les mêmes rapports. De plus, la sélectivité de la membrane peut être modifiée dans des proportions encore plus importantes. L'augmentation de la pression de vapeur aval a en effet pour conséquence d'augmenter, préférentiellement avec l'espèce la plus condensable, le niveau de sorption de la partie aval de la membrane et de plastifier cette dernière; c'est à dire de la rendre plus perméable à l'autre espèce qui conserve un gradient d'activité relativement plus favorable. Si l'espèce la plus condensable est aussi celle qui est préférentiellement transférée dans les conditions normales de fonctionnement, alors la sélectivité diminue. On doit donc être vigilant quant à la qualité de la pression appliquée à la face aval de la membrane; ce problème peut en particulier se poser lors de la mise en équilibre d'une membrane, initialement saturée par le mélange de solvants, qui peut alors présenter transitoirement un flux de pervaporat différent de celui de son niveau de régime ainsi qu'une sélectivité très réduite.

### I-A-3-Matériaux membranaires

- Une bonne membrane est constituée par un matériau capable de donner lieu à un **flux de matière préférentiel** pour une espèce, généralement minoritaire, d'un mélange donné. Cet objectif ne peut être atteint que si ce soluté présente à la fois un bon pouvoir de solvation préférentielle et, éventuellement, une mobilité plus élevée que celle de l'espèce à maintenir dans le rétentat. En effet, plus le niveau d'entrée sera haut à la face aval de la membrane et plus le gradient de concentration sera favorable au passage de ce soluté. Les premières étapes de la recherche d'une membrane sélective consisteront donc souvent à sélectionner un polymère présentant de fortes interactions avec la molécule à transférer.

Cette démarche sera d'autant plus difficile que les deux constituants du mélange à séparer auront des propriétés physico-chimiques voisines. En revanche, si il s'agit de séparer deux molécules de propriétés nettement différentes, par exemple un composé polaire et un autre qui ne l'est pas ou relativement peu, il existera de nombreux matériaux répondant au critère précédent. Une première approche pourra consister à comparer les paramètres de solubilité de différents polymères avec ceux des deux molécules à séparer. En l'absence de données accessibles, des mesures de solvation préférentielle seront effectuées. Ces mesures consistent à analyser la composition des désorbats issus d'échantillons massifs de polymères, de diverses natures, maintenus au contact de mélanges liquides tests de compositions choisies.

Cela peut se traduire par des isothermes d'équilibre de sorption directement comparables aux courbes d'équilibre liquide-vapeur et aux courbes exprimant  $C'$  vs  $C$  en pervaporation.

L'expérience montre que la solvataion préférentielle indique presque toujours le sens dans lequel s'effectue la sélectivité de pervaporation.

Remarque : Les mélanges hydro-organiques, que l'on souhaite déshydrater, sont généralement éloignés de l'idéalité thermodynamique. En conséquence, les phénomènes précédents sont amplifiés et les séparations y sont généralement plus faciles à cause des propriétés particulières de l'eau. En effet, si la déshydratation d'un solvant à l'aide d'une membrane hydrophile s'effectue bien, ceci est dû au fait que l'eau, qui est une petite molécule, diffuse avec une vitesse qui est pratiquement deux ordres de grandeur plus rapide que celles des solvants organiques. Cette observation s'explique en admettant que la membrane contribue à individualiser les molécules d'eau qui sont naturellement très associées en phase liquide. A l'inverse, la très grande solvataion préférentielle des molécules organiques dans les membranes hydrophobes (cas des films en poly diméthyl siloxane ou PDMS) rend bien compte de la grande sélectivité de ces membranes pour le transfert des composés organiques. En effet, la sorption de l'eau dans ces élastomères, y compris à partir de mélanges titrant plus de 99% d'eau, reste souvent inférieure au pour-cent. Cependant le transfert de l'eau n'est pas négligeable et s'explique principalement par la mobilité de cette molécule.

- Cependant, si un matériau gonfle trop dans un milieu donné, sans pour autant s'y dissoudre, il risque de ne pas répondre au problème posé.

Tout d'abord, le film doit conserver des propriétés mécaniques suffisantes pour conserver une géométrie stable dans le milieu traité, sinon il y a risque de dégradation de la membrane par rupture de la couche active rendue beaucoup trop plastique. Certains polymères peuvent même absorber plusieurs fois leur masse et former de véritables gels qui ne présentent plus aucune tenue mécanique. Par exemple l'alcool polyvinylique non réticulé peut absorber des quantités d'eau représentant jusqu'à 8 fois sa masse sèche.

Ensuite, en présence d'un fort gonflement, le deuxième risque est l'entraînement d'une espèce dû à la présence de l'autre à un niveau de concentration élevé dans le film. Cela se produira surtout si la plastification a pour effet d'augmenter de façon importante le volume libre (accessible aux molécules mobiles) dans toute l'épaisseur de la membrane et faire perdre une partie de la sélectivité de transfert qui trouve son origine dans la grande différence de mobilité limite des espèces qui peut exister dans la zone aval du matériau, habituellement très faiblement gonflée.

La solution à ce dilemme consiste généralement à procéder à des modifications chimiques du film qui visent à réduire le gonflement de ce dernier sans trop en altérer les propriétés spécifiques à la séparation. La méthode la plus classique consiste à réticuler la couche active au cours de la fabrication du film. La réticulation peut se faire, par exemple, en introduisant une molécule difonctionnelle dans le collodion qui sert à couler le film puis à la faire réagir ensuite, généralement par une activation thermique, lorsque le solvant s'est évaporé. Mais il existe bien d'autres voies de fabrication qui conduisent à la formation en couche mince d'un matériau sélectif et résistant. Citons l'action des rayonnements, de la lumière ultraviolette, des plasmas

ou des électrons sur les polymères -ou de petites molécules- en cours de dépôts ou déjà déposés. La polymérisation interfaciale, qui consiste à faire réagir un polymère sur un autre à leur interface commune, est aussi quelques fois utilisée.

- Les **membranes industrielles** doivent assurer un flux de pervaporat le plus élevé possible. Cela s'obtient en réduisant la couche active à l'épaisseur la plus faible compatible avec l'absence de défauts. En conséquence, les films industriels sont composites et sont souvent composés d'une superposition de couches aux fonctions complémentaires. La base peut être formée par un matériau inerte, de type textile tissé ou non tissé, qui assure la résistance physique du film et en particulier sa stabilité dimensionnelle. Cette première couche est trop grossière pour permettre un dépôt efficace de la couche active avec une épaisseur minimale. Elle est donc souvent recouverte par une première membrane de type ultrafiltration dont les pores sont assez fins en surface pour éviter que le collodion ne puisse y pénétrer de façon trop importante lors de sa mise en place. Le matériau constituant cette sous couche est aussi choisi de telle sorte que ses propriétés ne soient pas antagonistes avec celles de la couche active (par exemple, on choisira un polymère hydrophile si on souhaite utiliser la membrane pour extraire de l'eau). Puis finalement la couche active superficielle, ne représentant qu'une fraction de micron (à la limite quelques microns), est fixée sur cette couche intermédiaire.

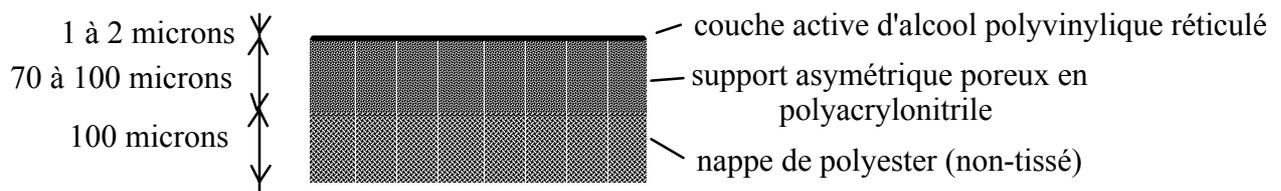


Schéma de la structure d'une membrane industrielle de pervaporation  
( membrane hydrophile GFT-1000 )

Remarques : Pour réaliser toutes ces opérations de fabrication, il faut que les matériaux soient filmogènes et possèdent de bon solvants. Les polymères dont la température de transition vitreuse est inférieure à la température de fonctionnement, constituent de bons candidats ( $T_g < T$ ). Cependant cette notion de  $T_g$  ne doit pas être prise de façon stricte, car la présence de solutés dans le matériau abaisse la température de transition vitreuse du système ainsi formé.

Le taux de cristallinité du polymère actif constitue un autre paramètre important. D'une part, les zones cristallines sont assimilables à des obstacles disposés sur le chemin des perméants et, d'autre part, ces zones cristallines font fonction de points de réticulation physique et contribuent aussi à réduire la mobilité des espèces libres. Un film plus cristallin sera donc plus sélectif et moins perméable. Cependant, la présence d'une teneur cristalline dans un film constitue plutôt un handicap pour le matériau car elle est un facteur de variabilité i) en présence de solvants capables de désorganiser les zones cristallines ou ii) dans des conditions thermiques extrêmes. On cherchera donc, en cas d'utilisation, à faire subir à ce type de film une

désorganisation stable à l'aide d'une réticulation, d'une modification chimique partielle ou en l'associant, avec un autre polymère, dans un alliage.

	T <sub>g</sub> (°C)	Cristallinité	δ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Poly diméthylsiloxane (PDMS)	-127	-	9,1
Poly éthylène (PE)	-125 à -80	++	7,9
Poly isoprène 1,4 cis	-72	-	7,9
Poly chloroprène	-45	-	8,7
Poly propylène atactique (PP)	-13	-	8,2
Poly fluorure de vinylidène	-18	++	12,2
Acétate de poly vinyle	+30	-	9,5
Poly méthyl méthacrylate syndiotactique	+45	+	9,5
Nylon 6-6	+50	++	13,5
Poly vinyl alcool (PVA)	+85	++	12,7
poly chlorure de vinyle (PVC)	+85	-	9,7
Poly acrylonitrile (PAN)	+80 à +100	++	13
Poly méthyl méthacrylate isotactique	+110	+	9,5
Tri acétate de cellulose	+116	+	10,4
Poly tétrafluoro éthylène (PTFE)	+127	++	6,2
Poly diphényl éther sulfone (PSF)	+195	+	-

δ : paramètre global de solubilité

Tableau I-A-1: Propriétés de quelques polymères usuels

#### I-A-4- Procédés de pervaporation

- Il existe plusieurs modèles théoriques pour rendre compte des performances des membranes de pervaporation. Citons l'approche réalisée avec le modèle thermodynamique de diffusion, l'approche phénoménologique ou encore le modèle de Stephan-Maxwell. Cependant, à ce jour aucun de ces formalismes n'est pleinement satisfaisant, car non universels et surtout ils gardent un pouvoir prédictif très limité. Ces modèles ont surtout un intérêt d'ordre fondamental lorsque l'on cherche à rendre compte des phénomènes de transfert en essayant de faire la part de chacun des processus de base en les quantifiant dans un cadre rationnel (sorption et diffusion) ou à essayer d'expliquer le sens de variation des caractéristiques avec les paramètres de fonctionnement (domaine de la recherche).

Pour dimensionner une installation de pervaporation, il sera donc toujours préférable de disposer d'une description expérimentale des performances de la membrane mesurées dans les conditions d'utilisation. Ces caractéristiques seront exprimées sous formes de lois mathématiques, généralement complètement empiriques, rendant compte au mieux des réalités

en fonction de la composition de la charge et de la valeur de la température au voisinage de la membrane.

$$\text{flux} = J_p(C,T) \text{ et sélectivité} = \beta(C,T)$$

Deux modes de fonctionnement sont envisageables selon les besoins de la production.

I-A-4-1-Modélisation du procédé de pervaporation en continu (Cf. annexe A-I-1)

I-A-4-2-Modélisation du procédé de pervaporation en batch (Cf. annexe A-I-2)

### I-A-4-3-Couplages de procédés

De nombreuses possibilités de couplages du procédé de pervaporation avec d'autres procédés de séparation peuvent être envisagés, mais c'est principalement la distillation qui est le plus souvent associée à la pervaporation.

#### • Couplage avec la distillation simple

Dans les cas des distillations difficiles, et lorsque le mélange à séparer est pauvre en eau, la pervaporation peut avantageusement s'appliquer au retrait des quelques pour-cent d'eau restant à éliminer dans un solvant. Cette situation se rencontre lorsque la courbe d'équilibre liquide-vapeur est soit très proche ou soit coupe la diagonale du diagramme (cas des azéotropes hydro-organiques positifs). L'adjonction d'une installation de pervaporation permet alors de réduire le nombre de plateaux nécessaires en distillation, en traitant une charge dont la composition s'écarte faiblement de la composition azéotropique. La pervaporation évite également le recours à l'entraînement par un tiers corps qui pollue toujours un peu le solvant final et qui surtout implique un surcoût dû à l'usage de trois colonnes couplées en distillation (investissement et énergie de fonctionnement). Le schéma suivant (Fig. I-5) est bien adapté à la déshydratation de l'éthanol à 95.

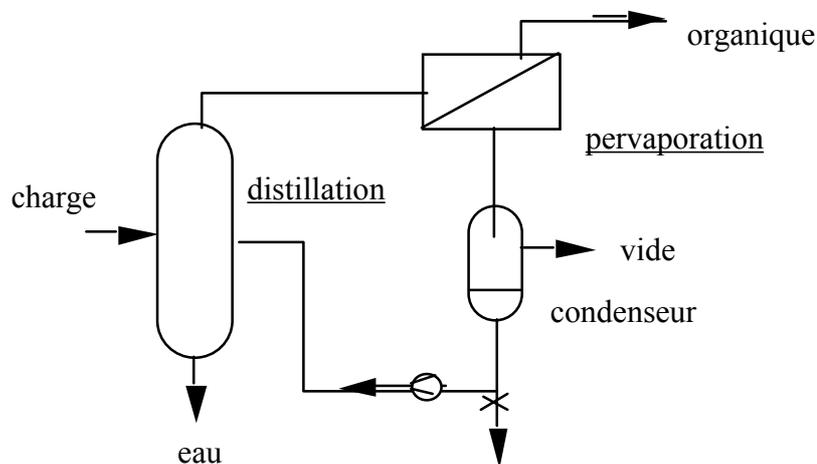


Fig.I-A-5 : Schéma de principe du couplage de la pervaporation avec une distillation simple

#### • Couplage avec deux colonnes de distillation

Si la composition azéotrope est proche de la composition médiane (50/50), le départ total d'eau par pervaporation n'est pas envisageable d'un point de vue économique. Cependant, la pervaporation peut encore éviter le recours à l'entraînement par un ternaire en contribuant simplement à franchir la composition azéotrope. Il s'agit donc d'une distillation assistée par pervaporation dans le domaine où la technique classique n'est pas efficace. Les bornes de composition d'entrée et de sortie du pervaporateur sont des grandeurs à optimiser en fonction des critères économiques (coûts énergétiques et natures des énergies disponibles, matériels disponibles et investissements). Ce type de couplage est, par exemple, mis en œuvre pour séparer le mélange azéotrope eau-pyridine (41,3% en eau) à l'aide d'une membrane hydrophile (Fig. I-6).

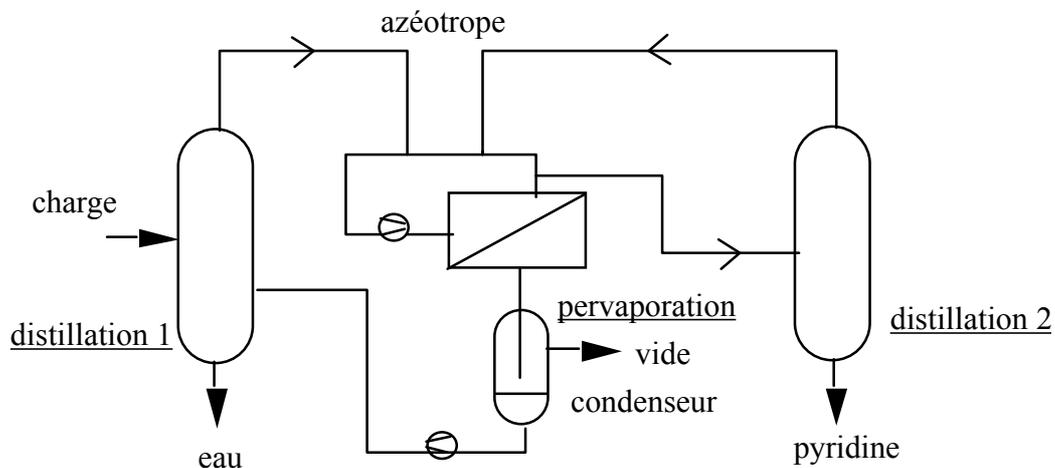


Fig.I-A-6 : Schéma de principe du montage permettant le franchissement de la composition azéotrope

#### • Couplage de la pervaporation avec une étape de décantation

Dans les cas où le mélange hydro-organique à séparer présente une miscibilité partielle dont la composition n'est pas trop faible en composé organique, il est possible d'exploiter cette propriété en combinant deux membranes de propriétés complémentaires (organophile et hydrophile) avec un décanteur intermédiaire. Le décanteur permet d'obtenir deux phases dont chacune est assez riche en constituant préférentiellement transféré par chaque membrane; ce qui autorise de bons flux de matière et limite également les phénomènes de polarisation de concentration au voisinage des membranes. Le schéma suivant (Fig.I-7) illustre le procédé mis au point par la société Texaco qui valorise de cette façon la méthyl éthyl cétone (MEC) contenue à faible teneur dans des effluents aqueux. Mais ce même procédé est aussi appliqué par GFT pour récupérer 98% du n-butanol contenu dans les solutions aqueuses saturées (7,7%).

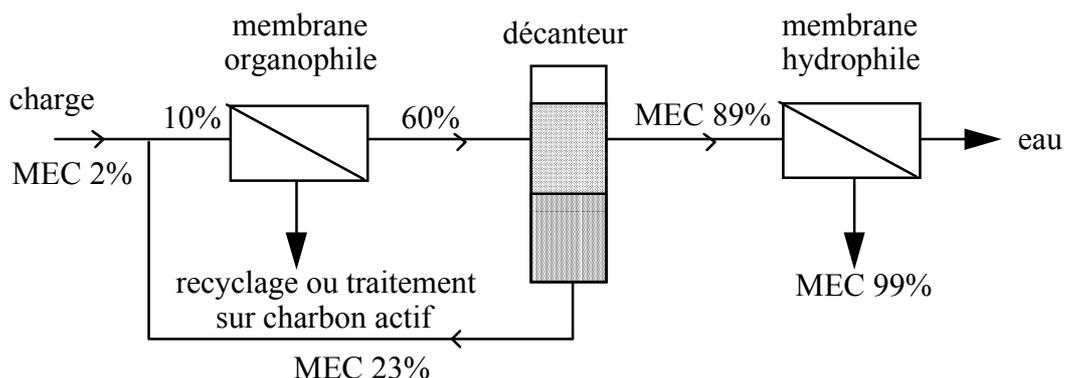


Fig.I-A-7 : Séparation par pervaporation couplée avec une décantation (procédé Texaco)

Remarques générales concernant la mise en œuvre de la pervaporation :

- Il est évident que la meilleure utilisation de la technique de pervaporation dans un procédé donné sera obtenue si son insertion est calculée au niveau d'une conception globale qui permettra l'optimisation de l'ensemble. Cependant, toutes sortes de schémas mixtes sont envisageables sur des installations préexistantes. En effet, l'ajout d'une séparation supplémentaire par pervaporation, à l'endroit où le procédé existant nécessite un investissement important, peut améliorer fortement la productivité de l'installation sans trop la modifier, ainsi que le montre l'exemple suivant.

Classiquement, l'isopropanol est déshydraté en quatre étapes (azéotrope positif à 12,2% d'eau) qui sont successivement une distillation sub azéotropique, un entraînement azéotropique avec du benzène ou du toluène suivi d'une décantation donnant deux phases respectivement recyclées vers la deuxième colonne et vers une troisième servant à retirer l'eau de l'entraîneur. Le fait d'intercaler une unité de pervaporation entre la première et la deuxième colonne permet de diminuer le taux de reflux de cette première colonne en acceptant une teneur de sortie en eau plus élevée qui est ensuite ajustée par pervaporation. En produisant un mélange sub azéotropique titrant 16% en eau au lieu de 12,2%, l'installation gagne ainsi 40% en productivité.

- La limitation la plus importante, qui freine la généralisation du couplage de la pervaporation à différents procédés, est sans doute le fait que les membranes peuvent parfois être sensibles aux variations de composition de la charge (nature chimique des composants). Cette variation se traduira dans la plupart des cas par une modification réversible des performances de la membrane (flux et sélectivité) mais il peut arriver, lorsque la composition est mal contrôlée ou lorsque la technique est utilisée par des utilisateurs peu au fait du domaine d'utilisation de la membrane, que des espèces indésirables puissent dégrader de façon irréversible la surface active du film qui perd alors ses propriétés sélectives. L'utilisation de la pervaporation demande donc, comme toutes les autres techniques de séparation par membranes, un contrôle préalable

de la qualité des charges à traiter. Par ailleurs, l'implantation du procédé de pervaporation dans un créneau particulier d'un procédé existant demande une étroite collaboration entre l'installateur et l'utilisateur afin d'optimiser l'ensemble du nouveau procédé.

- Lorsque l'on cherche à abaisser les concentrations résiduelles de la charge traitée à des niveaux très bas (typiquement moins de 0,1 %), on est confronté à la faible performance des membranes dont le flux est souvent, en première approximation, proportionnel à la teneur en espèce la plus perméable. Ce comportement défavorable est également amplifié par le phénomène de polarisation de concentration qui abaisse encore la teneur prise réellement prise en compte (c. à d. celle qui se trouve au contact de la membrane). Cet état de fait est surtout le plus critique lorsque les conditions hydrodynamiques ne sont pas ajustables (cas des fibres creuses) ou bien lorsque le coefficient de transfert est réduit du fait de la faible mobilité des espèces (molécules lourdes). La solution consiste alors à augmenter la surface de membrane ou la durée du traitement ou bien encore à utiliser une technique de finition complémentaire (adsorption, traitement sur charbon,...). Dans ce contexte, il faut aussi noter que la diminution de l'épaisseur de la couche active de la membrane aboutirait à l'amplification du phénomène de polarisation avec comme conséquence une chute très importante du taux de récupération de l'espèce organique dans le pervaporat.

#### **I-A-5- Applications et aspects industriels**

La pervaporation est un procédé industriel très récent puisque les premières installations datent du milieu des années 1980. Étant une technique jeune, la pervaporation est encore couverte par de nombreux brevets très récents (moins de 10 ans) et se trouve donc dans un environnement très concurrentiel.

Jusqu'à présent, les réalisations les plus nombreuses de cette technique se trouvent dans le domaine de la déshydratation des solvants organiques. Parmi ceux-ci, les alcools (éthanol, iso propanol...), les esters (acétate d'éthyle), les éthers (éther éthylique, THF), les amines (TEA, pyridine...) sont les plus fréquemment traités soit au niveau de la production ou encore au niveau de la régénération en tant que solvants de procédés. Tous ces traitements se font à l'aide de membranes hydrophiles, souvent principalement constituées de polyvinylalcool, spécialement élaborées pour fonctionner dans ces milieux.

Un deuxième volet d'utilisation repose sur les propriétés des membranes organophiles, dont la couche active est souvent formée de silicone, qui sont aptes à extraire les composés organiques de milieux aqueux. Elles sont mises en application pour récupérer des solvants dilués, pour extraire des arômes de milieux biologiques (méthode non dénaturante) ou pour désalcooliser les boissons (vin, bière). Actuellement, le principal domaine industriel semble être la dépollution des effluents aqueux (retrait des composés organiques halogénés) tandis que les autres possibilités d'application ont principalement fait l'objet de tests de faisabilité à travers des essais pilotes mettant en œuvre quelques m<sup>2</sup> de membrane.

Les installations de pervaporation, qui comprenaient souvent seulement quelques dizaines de mètres carrés lors de la précédente décennie, sont actuellement de tailles plus étendues. Des installations comptant plusieurs centaines, voire plusieurs milliers, de  $m^2$  sont maintenant en fonctionnement dans diverses branches de l'industrie à travers le monde (Europe, Japon, USA, Corée, Inde). Les niveaux de pureté obtenus sont généralement très élevés (couramment supérieurs à 98 à 99% et très souvent dans les gammes de 99,5 à 99,95% ). Les capacités de production sont typiquement de l'ordre de 1 à 30  $m^3$  par jour.

Les activités de recherche actuelles visent à obtenir, par pervaporation, la séparation d'espèces uniquement organiques. Le champ d'application principal est le domaine pétrolier où deux secteurs concernent des traitements de tonnages importants; il s'agit : i) de la désaromatisation des essences et ii) de l'aide à la synthèse des antidétonants oxygénés préparés en vue de remplacer totalement le plomb tétraéthyle. Ces deux thèmes feront sans doute l'objet de grands développements industriels en pervaporation dans les années prochaines car ils correspondent à des contraintes réglementaires et économiques où ce procédé de séparation peut apporter des contributions déterminantes.

Par exemple, le Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire (ENSIC-Nancy) a largement participé à la mise au point de plusieurs types de membranes répondant aux cahiers des charges définis par l'IFP dans le cadre des séparations visées ci-dessus. La recherche a été prolongée par des essais pilotes qui en ont confirmés la faisabilité industrielle. La suite dépend maintenant de décisions d'ordre politique.

Une autre raison, pour laquelle le développement industriel de la pervaporation est relativement lent, est qu'en principe chaque séparation demande une mise au point spécifique de la membrane optimale. Cependant, avec l'élargissement du champ d'application de la technique, de nouvelles familles de matériaux sont continuellement mises au point et servent elles-même de base pour réaliser des adaptations en vue de séparer des familles de mélanges de natures similaires à ceux pour lesquels la membrane initiale a été mise au point.

Les modules industriels de pervaporation sont encore très souvent de forme plane (membranes GFT). Cependant quelques tentatives ont été faites avec des modules à enroulement spiralé (Texaco et membranes MTR) ou avec des modules de fibres creuses (Tokuyama Soda). Ces différents types de modules possèdent les avantages et inconvénients résumés dans le tableau suivant.

Forme du module	Avantages	Inconvénients
<b>plan</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- bonne hydrodynamique</li> <li>- préparation des membranes</li> <li>- support inerte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- faible densité de surface</li> <li>- importante infrastructure</li> <li>- montage délicat</li> </ul>
<b>spiral</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- autoporté</li> <li>- densité de surface améliorée</li> <li>- moindre coût</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- pertes de charge et polarisation</li> <li>- remplacement des membrane difficilement réalisable</li> </ul>
<b>fibres creuses</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- idem spiral, en mieux</li> <li>- traitement de grands volumes à faibles teneurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- idem spiral, en pire</li> <li>- résistantes des colles variables selon les milieux</li> </ul>

Tableau I-2 : Propriétés comparées des différents types de modules utilisés en pervaporation

## **I-A-6-Extraits bibliographiques**

### **I-A-6-1- Ouvrages Généraux**

S. LOEB, Preparation and performance of high flux cellulose acetate desalination membranes chap. de "Desalination by reverse osmosis". M.I.T. press, Cambridge Mass. ,USA (1966)

Pervaporation membrane separation processes, Ed. par R.Y.M. HUANG  
Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1991)

Pervaporation , par Jean NÉEL  
Série "Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy"  
Lavoisier - Technique et Documentation - Paris (1997)

### **I-A-6-2 Quelques points particuliers**

I.AbouNemeh, A.Das, A.Saraf, K.K.Sirkar, A composite hollow fiber membrane-based pervaporation process for separation of VOCs from aqueous surfactant solutions.  
Journal of Membrane Science, 158(1-2), 187-209 (1999)

P. Aptel, J. Cuny, J.Jozefowicz and J. Néel, Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto polytetrafluoroethylene films.  
J. of Appl. Polym. Sci., 16, 1061-76 (1972); ibid. 18 , 351-64 et 365-78 (1974)

P. Aptel, N. Challard, J. Cuny et J. Néel, Application of the pervaporation process to the separation of azeotropic mixtures. Journal of Membrane Science,1, 271-287 (1976)

P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefowicz, G. Morel, J. Néel et B. Chauffer  
Perméabilité sélective et solvatation préférentielle. Eur. Polym. J., 14, 595-99 (1978)

R.Atra, G.Vatai, E.BekassyMolnar, Ethanol dehydration by pervaporation.  
Hungarian Journal of Industrial Chemistry, 27(2), 143-147 (1999)

R.Atra, G.Vatai, E.BekassyMolnar, Isopropanol dehydration by pervaporation.  
Chemical Engineering and Processing, 38(2), 149-155 (1999)

A.Bac, D.Roizard, P.Lochon, J.Ghanbaja, Synthesis and characterization of new highly selective polyaryloxyphosphazene-polysiloxane crosslinked copolymer films. Application to the extraction of organic compounds from water by pervaporation.  
Macromolecular Symposia, 102, 225-232 (1996)

R.W.Baker, J.G. Wijmans, A.L.Athayde, R.Daniels, J.H. Ly, M.Le, , The effect of concentration polarization on the separation of volatile organic compounds from water by pervaporation. Journal of Membrane Science; 137(1-2) 159-172 (1997)

R.W.Baker, Separation of volatile organic compounds from water by pervaporation.  
Mrs Bulletin, 24(3), 50-53 (1999)

I. J. Ball, S. C. Huang, K. J. Miller, R. A. Wolf, J. Y. Shimano, R. B. Kaner, The pervaporation of ethanol water feeds with polyaniline membranes and blends.  
Synthetic Metals, 102(1-3), 1311-1312 (1999)

A.Baudot, M.Marin, Dairy aroma compounds recovery by pervaporation.  
Journal of Membrane Science, 120(2) 207-220 (1996)

- A.Baudot, I.Souchon, M.Marin, Total permeate pressure influence on the selectivity of the pervaporation of aroma compounds. *Journal of Membrane Science* 158 (1-2) 167-185 (1999)
- A.Baudot, M.Marin, Improved recovery of an ester flavor compound by pervaporation coupled with a flash condensation. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38(11) 4458-4469 (1999)
- E.Bode, C.Hoempler, Transport resistances during pervaporation through a composite membrane: Experiments and model calculations. *Journal of Membrane Science*, 113(1) 43-56 (1996)
- S. Bruneau, F. Viguiet and D. Richon, *Electricité de France*, An automated pilot plant to provide detailed knowledge about the pervaporation industrial process. Proceedings of the Seventh International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry. Reno, Nevada-USA (1995) pp.206-17. Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA
- H. Brusckke, W. Schneider and H. Steinhauser, Optimization of pervaporation hybrid processes, Proceedings of the twelfth Annual Membrane Technology - Separation planning conference, Boston-USA (1994) . Ed. Business Communications Co. Norwalk, CT 06855, USA
- B.Cao, T.Kajiuchi, Pervaporation separation of styrene-ethylbenzene mixture using poly(Hexamethylene sebacate)-based polyurethane membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(4), 753-761 (1999)
- S.G.Cao, Y.Q.Shi, G.W.Chen, Properties and pervaporation characteristics of chitosan-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blend membranes for MeOH-MTBE. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(6), 1452-1458 (1999)
- W.H.Chan, C.F.Ng, S.Y.LamLeung, X.M.He, Water-alcohol separation by pervaporation through chemically modified poly(Amidesulfonamide)s. *Journal of Membrane Science*, 160(1), 77-86 (1999)
- G.Charbit, F.Charbit, C.Molina, Study of mass transfer limitations in the deterpenation of waste waters by pervaporation. *Journal of Chemical Engineering of Japan*; 30(3), 382-387 (1997)
- H.L.Chen, J.Tan, M.E.Liu, C.L.Zhu, Study of composite membrane of cellulose acetate or polyvinyl alcohol blended with methylmethacrylate-acrylic acid copolymer for pervaporation separation. *Chinese Journal of Polymer Science*, 17(3), 299-302 (1999)
- X.Chen, W.J.Li, Z.Z.Shao, W.Zhong, T.Y.Yu, Separation of alcohol-water mixture by pervaporation through a novel natural polymer blend membrane-chitosan/silk fibroin blend membrane. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(6), 975-980 (1999)
- M.Chentoufi, L.Dlimi, A.Frouji, A.Elmidaoui, C.Guizard, L.Cot, Separation of organic mixtures by grafted inorganic membranes in pervaporation process. *Comptes Rendus de l'Academie Des Sciences Serie II Fascicule C Chimie* 1(8) 503-508 (1998)
- C.W. Cho and S.T. Hwang, Continuous membrane fermentor separator for ethanol fermentation. *Journal of Membrane Science*, 57 , 21-42 (1991)

- R.Clément, Z.Bendjama, Q.T.Nguyen, J.Néel, Extraction of Organics from Aqueous Solutions by Pervaporation - A Novel Method for Membrane Characterization and Process Design in Ethyl Acetate Separation. *Journal of Membrane Science*; 66(2-3), 193-203 (1992)
- M.O. David, R. Gref, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation-esterification coupling: Basic kinetic model. *Trans. I. Chem. E.* , 69A, 335-340 (1991)
- M.O. David, R. Gref, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation-esterification coupling: Modelling of the influence of different operating parameters. *Trans. I. Chem. E.* , 69A, 341-346 (1991)
- M.O. David, Q.T. Nguyen and J. Néel, Pervaporation membranes endowed with catalytic properties based on polymer blends. *Journal of Membrane Science*,73 ,129-141 (1992)
- L.Domingues, F.Recasens, M.A.Larrayoz, Studies of a pervaporation reactor: kinetics and equilibrium shift in benzyl alcohol acetylation. *Chemical Engineering Science* 54(10) 1461-1465 (1999)
- C.Dotremont, S.Vandenende,H.Vandommele, C.Vandecasteele, Concentration Polarization and Other Boundary Layer Effects in the Pervaporation of Chlorinated Hydrocarbons. *Desalination* **95**, 91-113 (1994)
- E.Favre, Q.T.Nguyen, S.Bruneau,, Extraction of 1-butanol from aqueous solutions by pervaporation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 65(3) 221-228 (1996)
- X.S.Feng, R.Y.M.Huang, Permeate pressure build-up in shellside-fed hollow fiber pervaporation membranes. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 73(6) 833-843 (1996)
- X.S.Feng, R.Y.M.Huang, Liquid separation by membrane pervaporation: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 36(4) 1048-1066 (1997)
- Z.Gao, Y.Yue,W.Li, Application of zeolite-filled pervaporation membrane. *Zeolites*,16,70-4 (1995)
- A.Heintz, W.A .Stephan, Generalized Solution-Diffusion Model of the Pervaporation Process Through Composite Membranes .1. Prediction of Mixture Solubilities in the Dense Active Layer Using the Uniquac Model. *Journal of Membrane Science*,89,143-51 (1994) .2. Concentration Polarization, Coupled Diffusion and the Influence of the Porous Support Layer. *Journal of Membrane Science*,89,153-69 (1994)
- U.Hommerich, R.Rautenbach, , Design and optimization of combined pervaporation/distillation processes for the production of MTBE. *Journal of Membrane Science* 146(1) 53-64 (1998)
- A.Ito, Y.Feng, H.Sasaki, , Temperature drop of feed liquid during pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 133(1) 95-102 (19987)
- K.Jian, P.N.Pintauro, Asymmetric PVDF hollow-fiber membranes for organic/water pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 135(1) 41-53 (1997)
- W.Jehle, T.Staneff, B.Wagner, J.Steinwandel, Separation of glycol and water from coolant liquids by evaporation, reverse osmosis and pervaporation. *Journal of Membrane Science*,102, 9-19 (1995)
- W.C.Ji, S.K.Sikdar, S.T.Hwang, Modeling of Multicomponent Pervaporation for Removal of Volatile Organic Compounds from Water. *Journal of Membrane Science*; 93(1), 1-19 (1994)

- W.C.Ji, S.K.Sikdar, , Pervaporation using adsorbent-filled membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35(4) 1124-1132 (1996)
- K.Jian, P.N.Pintauro, Asymmetric PVDF hollow-fiber membranes for organic/water pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*; 135(1), 41-53 (1997)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Contribution of sorption to global mass transfer during pervaporation of ethyl tert-butyl ether-ethanol mixtures through a polyurethaneimide film. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 91, 1247-1251 (1995)
- A.Jonquière, D.Roizard, J.Cuny, A.Vicherat, P.Lochon, Polarity measurements in block copolymers (polyurethaneimides) and correlation with their pervaporation features. *Journal of Applied Polymer Science*, 56, 1567-1579 (1995)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureimides) on their pervaporation features. *Journal of Membrane Science*, 118, 73-84 (1996)
- A.Jonquière, R.Clément, D.Roizard, P.Lochon, , Pervaporative transport modelling in a ternary system: Ethyltertiarybutylether/ethanol/polyurethaneimide. *Journal of Membrane Science*, 109(1) 65-76 (1996)
- A.Jonquière, D.Roizard, P.Lochon, Polymer design for pervaporation membranes: Influence of the soft segment size of block copolymers (polyurethaneimides or polyureimides) on their pervaporation features. *Journal of Membrane Science*, 118(1) 73-84 (1996)
- A.Jonquière, D.Roizard, J.Cuny, P.Lochon, Solubility and polarity parameters for assessing pervaporation and sorption properties. A critical comparison for ternary systems alcohol/ether/polyurethaneimide. *Journal of Membrane Science*; 121(1) 117-133 (1996)
- J.D.Jou, W.Yoshida, Y.Cohen, A novel ceramic-supported polymer membrane for pervaporation of dilute volatile organic compounds. *Journal of Membrane Science*; 162(1-2), 269-284 (1999)
- E.Julien, Y.Aurette, Pervaporation and membrane stripping: Potentialities on micropollutants removal from water, in *Environmental Technologies and Trends* edited by Springer-Verlag Berlin (1997) , pages 62-80 (ISBN 3-540-61342-0)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Pervaporation of Dilute Organic-Waters Mixtures - A Literature Review on Modelling Studies and Applications to Aroma Compound Recovery. *Journal of Membrane Science*; 76(2-3): 121-146 (1993)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Aroma Compound Recovery with Pervaporation - Feed Flow Effects. *Journal of Membrane Science*; 81(1-2), 163-171 (1993)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Aroma Compound Recovery with Pervaporation - The Effect of High Ethanol Concentrations. *Journal of Membrane Science*; 91(1-2), 189-198 (1994)
- H.O.E.Karlsson, G.Tragardh, Heat transfer in pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 119(2) 295-306 (1996)
- P.A. Kober, Pervaporation, perstillation and percrystallization. *Journal of American Chemical Society*, 39 ,944-50, (1917)
- S.V.Kononova, Y.P.Kuznetsov, R.Apostel, D.Paul, H.H.Schwarz, New polymer multilayer pervaporation membrane. *Angewandte Makromolekulare Chemie*, 237 45-53 (1996)

- J. Krug, *BASF*, Principal possibilities, practical difficulties for the use of pervaporation in the chemical industry. Proceedings of the fourth International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry. Fort Lauderdale, Florida-USA (1989) pp.297-303. Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA
- W. Kujawski, Q.T. Nguyen et J. Néel, Dehydration of water-pyridine mixtures by pervaporation. Proceedings of the International Symposium "Membranes and Membrane separation processes" pp.67-68 Torun - Poland (1989)
- Y.M.Lee, B.K.Oh, Pervaporation of Water-Acetic Acid Mixture Through Poly(4-Vinylpyridine-co-Acrylonitrile) Membrane. *Journal of Membrane Science*,85,13-20 (1994)
- F.Lipnizki, R.W.Field, Simulation and process design of pervaporation plate-and-frame modules to recover organic compounds from waste water. *Chemical Engineering Research & Design*; 77(A3), 231-240 (1999)
- F.Lipnizki, S.Hausmanns, P.K.Ten, R.W.Field, G.Laufenberg, Organophilic pervaporation: prospects and performance. *Chemical Engineering Journal*; 73(2): 113-129 (1999)
- Q.Liu, R.D.Noble, J.L.Falconer, H.H.Funke, Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane. *Journal of Membrane Science*; 117(1-2), 163-174 (1996)
- M.G.Liu, J.M.Dickson, P.Cote, Simulation of a pervaporation system on the industrial scale for water treatment .1. Extended resistance-in-series model. *Journal of Membrane Science*, 111(2) 227-241 (1996)
- G.S.Luo, M.Niang, P.Schaetzel, Separation of ethyl tert-butyl ether-ethanol by combined pervaporation and distillation. *Chemical Engineering Journal* 68(2-3) 139-143 (1997)
- G.S.Luo, M.Niang, P.Schaetzel, A high performance membrane for sorption and pervaporation separation of ethyl tert-butyl ether and ethanol mixtures. *Separation Science and Technology* 34(3) 391-401 (1999)
- J.Mencarini, R.Coppola, C.S.Slater, Separation of Tetrahydrofuran from Aqueous Mixtures by Pervaporation. *Separation Science and Technology*, 29,465-81 (1994)
- P. Meares, The sorption and diffusion of vapours in polymers. Proceedings of the third International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry. Nancy (1988) (pp.12-20) Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA
- K.Meckl, R.N.Lichtenthaler, Hybrid process using pervaporation for the removal of organics from process and waste water. *Journal of Membrane Science*, 113(1) 81-86 (1996)
- J. Néel, Q.T. Nguyen, R. Clément and L. Le Blanc, Fractionation of a binary liquid mixture by continuous pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 15, 43-62 (1983)
- J. Néel, P. Aptel and R. Clément, Basic aspects of pervaporation. *Desalination*, 53, 297 (1985)
- J. Néel, Q.T. Nguyen, R. Clément and D.J. Lin, Influence of downstream pressure on the pervaporation of water-tetrahydrofurane mixtures through a regenerated cellulose membrane. *Journal of Membrane Science*,27 ,217-32 (1986)
- Q.T.Nguyen, R.Clément, I.Noazar, P.Lochon, Performances of poly (vinylpyrrolidone-co-vinyl acetate)-cellulose acetate blend membranes in the pervaporation of ethanol-ethyl tert-butyl ether mixtures - Simplified model for flux prediction.

Separation and Purification Technology 13(3) 237-245 (1998)

B.K.Oh, Y.M.Lee, Effects of functional group and operating temperature on the separation of pyridine-water mixture by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 113(2) 183-189 (1996)

I.Papaefstathiou, U.Bilitewski, M.D.L.Decastro, Pervaporation: An interface between fermenters and monitoring. *Analytica Chimica Acta*, 330(2-3) 265-272 (1996)

H.C.Park, N.E.Ramaker, M.H.V.Mulder, C.A.Smolders, Separation of MTBE-methanol mixtures by pervaporation. *Separation Science and Technology*, 30, 419-433 (1995)

C.H.Park, C.Q.Geng, Mathematical, modeling of fed-batch butanol fermentation with simultaneous pervaporation. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 13(6) 612-619 (1996)

C.C.Pereira, A.C.Habert, R.Nobrega, C.P.Borges, New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process. *Journal of Membrane Science* 138(2) 227-235 (1998)

R.Psaume, P.Aptel, Y.Aurette, J.C.Mora, J.L.Bersillon, Pervaporation: Importance of concentration polarization in the extraction of trace organics from water. *Journal of Membrane Science*; 36, 373-384 (1988)

B.Raghunath, S.T.Hwang, Effect of Boundary Layer Mass Transfer Resistance in the Pervaporation of Dilute Organics. *Journal of Membrane Science*; 65(1-2), 147-161 (1992).

N.Rajagopalan, M.Cheryan, Pervaporation of grape juice aroma. *Journal of Membrane Science*, 104, 243-250 (1995)

R.Rautenbach, R.Knauf, J.Vier, Design of membrane processes with the Aspen Plus simulation program .2. Design of reverse osmosis and pervaporation plant. *Chemie Ingenieur Technik*, 68(4) 441-444 (19986)

D.Roizard, A.Jonquière, C.Leger, I.Noazar, L.Perrin, Q.T.Nguyen, R.Clément, H.Lenda, P.Lochon, J.Néel, Alcohol/ether separation by pervaporation. High performance membrane design. *Separation Science and Technology* 34(3) 369-390 (1999)

M.S.Schehlmann, E.Wiedemann, R.N.Lichtenthaler, Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures. *Journal of Membrane Science*, 107(3) 277-282 (1995)

S.Schnabel, P.Moulin, Q.T.Nguyen, D.Roizard, P.Aptel, Removal of volatile organic components (VOCs) from water by pervaporation: separation improvement by Dean vortices. *Journal of Membrane Science*; 142(1), 129-141 (1998)

S.I.Semenova, H.Ohya, K.Soontarapa, Hydrophilic membranes for pervaporation: An analytical review. *Desalination*, 110(3) 251-286 (1997)

C.S.Slater, K.M.Devine, A.J.Meier, Pervaporation for the separation of methyl ethyl ketone from binary process mixtures. *Separation Science and Technology*, 32(6) 1127-1142 (1997)

J.F.Smetana, J.L.Falconer, R.D.Noble, Separation of methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane. *Journal of Membrane Science*; 114(1), 127-130 (1996)

C.Staudtbickel, R.N.Lichtenthaler, Integration of pervaporation for the removal of water in the production process of methylisobutylketone. *Journal of Membrane Science*, 111(1) 135-141 (1996)

B.K.Srinivas, M.M.Elhalwagi, Optimal Design of Pervaporation Systems for Waste Reduction. *Computers & Chemical Engineering*; 17(10), 957-970 (1993)

H. Strathmann, C.M. Bell and J. Kerres, Gas separation and pervaporation: Membrane and module development. *Desalination*, 77, 259-78 (1990)

Y.M.Sun, T.L.Huang, Pervaporation of ethanol-water mixtures through temperature-sensitive poly(vinyl alcohol-g-N-isopropylacrylamide) membranes. *Journal of Membrane Science*, 110(2) 211-218 (1996)

H.Tarjus, C.Vauclair, V.Rollet, P.Schaetzel, Multistage and multicomponent separation in pervaporation: The non-isothermal model. *Chemical Engineering & Technology*, 22(4), 331-335 (1999)

R.A.Tidball and G.F.Tusel, Advantages of combining distillation and pervaporation in power ethanol production. *Proceedings of the first International Conference on Pervaporation processes in the Chemical Industry*. Atlanta, Georgia, USA (1986) pp.142-53  
Ed. Bakish Materials Corp. , P.O. Box 148, ENGLEWOOD, New Jersey, USA

L.M.Vane, F.R.Alvarez, E.L.Giroux, Reduction of concentration polarization in pervaporation using vibrating membrane module. *Journal of Membrane Science*, 153(2), 233-241 (1999)

R.W.Vangemert, F.P.Cuperus, Newly developed ceramic membranes for dehydration and separation of organic mixtures by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 105,287-291 (1995)

C.Visvanathan, B.Basu , J.C.Mora, Separation of volatile organic compounds by pervaporation for a binary compound combination: Trichloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34,3956-62 (1995)

M. Wesslein, A. Heintz and R.N. Lichtenthaler, Pervaporation of liquid mixtures through polyvinylalcohol membranes. I Study of water containing binary systems with complete and partial miscibility. *Journal of Membrane Science*, 51 ,169-79 (1990)

J.G.Wijmans, A.L. Athayde, R.Daniels, J.H.Ly, H.D.Kamaruddin, I.Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 109, 135-46 (1996)

J.G.Wijmans, A.L.Athayde, R.Daniels, J.H.Ly, H.D.Kamaruddin, I.Pinnau, The role of boundary layers in the removal of volatile organic compounds from water by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 109(1) 135-146 (1996)

H.A.Xie, Q.T.Nguyen, P.Schaetzel and J.Néel, Dehydration of Amines and Diamines by Pervaporation with Ionomer and PVA-Based Membranes. *Journal of Membrane Science*, 81, 97-108 (1993)

T.Yamaguchi, Y.Miyazaki, S.Nakao, T.Tsuru, S.Kimura, Membrane design for pervaporation or vapor permeation separation using a filling-type membrane concept. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37(1) 177-184 (1998)

B.L.Yang, S.Goto, Pervaporation with reactive distillation for the production of ethyl ter-butyl ether. *Separation Science and Technology*, 32(5) 971-981 (1997)

H.Yang, Z.H.Ping, Y.C.Long, Q.T.Nguyen, Improved hydrophobic zeolites to fill silicone membranes for ethyl acetate extraction from water by pervaporation. *Canadian Journal of Chemistry / Revue Canadienne de Chimie*; 77(10), 1671-1677 (1999)

C.K.Yeom, J.G.Jegal, K.H.Lee, Characterization of relaxation phenomena and permeation behaviors in sodium alginate membrane during pervaporation separation of ethanol-water mixture. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(10) 1561-1576 (1996)

C.K.Yeom, K.H.Lee, A study on permeation behavior of a liquid mixture through PVA membranes having a crosslinking gradient structure in pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 59(2) 1271-1276 (1996)

C.K.Yeom, K.H.Lee, A study on desorption resistance in pervaporation of single component through dense membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(2) 221-232 (1997)

S.M.Zhang, E.Drioli, Pervaporation Membranes (review). *Separation Science and Technology*, 30,1-31 (1995)

W.Zhang, X.J. Yu, Q.A.Yuan, Ethanol fermentation coupled with complete cell recycle pervaporation system: Dependence of glucose concentration. *Biotechnology Techniques*, 9, 299-304 (1995)

---

## Partie I-B : La Perméation de vapeur

### I-B-1- Qu'est-ce qu'un Composé Organique Volatil (COV) ?

La dénomination de composés organiques volatils s'applique dès que la pression de vapeur de l'espèce est supérieure à 0,1 mm Hg à 20 °C. Ces composés sont volatilisés au cours de différentes opérations industrielles et contribuent à la pollution atmosphérique ainsi qu'à l'effet de serre. Des considérations économiques, renforcées par des aspects réglementaires, visent actuellement à réduire la quantités de COV libérés dans l'atmosphère.

En 1990, 590 000 tonnes de rejets en COV en France ( hydrocarbures - 33 % / alcools - 24 % / hydrocarbures halogénés - 16 % / aldéhydes et cétones - 15 % / éthers et esters - 5 % ). Les principales émissions sont réalisées dans les secteurs indiqués dans le tableau I-B-1.

Famille	Répartition en % (France - année 1990)	Principaux COV	Sources Industrielles des COV
Hydrocarbures	33	<b>Pentane</b> <b>Hexane</b> <b>Toluène</b> Styrène <i>Xylène</i>	Industrie pétrolière (*) Peintures Production de plastiques
Hydrocarbures halogénés	16	<b>Tétrachloréthylène</b> <b>Trichloréthane</b> Fréons Chlorure de vinyle Trichloréthylène Chloroforme	Nettoyage à sec Dégraissage de métaux Unités de réfrigération Synthèse de PVC
Ethers et esters	5	Acétate d'éthyle Oxyde d'éthylène Oxyde de propylène	Imprimerie Stérilisation en hôpital
Aldéhydes et cétones	15	<b>Acétone</b> Méthyléthylcétone Acétaldéhyde Formaldéhyde	Peintures Adhésifs  Fibres isolantes
Alcools	24	<b>Métanol</b> Ethanol Isopropanol t-Butanol	Imprimerie  Production de caoutchouc

d'après E. Favre, D. Tondeur, J. Néel, H.E.A. Bruschke, Informations Chimie n°372, Octobre 1995, 80-87

Tableau I-B-1 : Natures et origines des principaux composés organiques volatils (COV)

Notes : Les COV indiqués en gras, représentent les principales espèces émises aux USA (80 % de la totalité).

(\*) Sur le plan industriel, un important créneau potentiel d'application de la perméation de vapeur est aussi constitué par la récupération et la valorisation de monomères issus du dégazage

des polymères suite à leur synthèse ou par la récupération des hydrocarbures vaporisés lors des opérations de transfert des carburants [Baker, 1998].

### **I-B-2- Principe de la séparation par perméation de vapeur**

La séparation par perméation de vapeurs repose sur le même principe que le procédé de séparation par perméation gazeuse (Cf. annexe I-2). Cependant, à la différence de la perméation gazeuse où le film est choisi sous forme vitreuse ( $T_g$  élevée) afin de pouvoir séparer des gaz permanents de diamètres cinétiques très voisins, les matériaux constituant le film de perméation de vapeur sont choisis de telle manière que le composé organique volatil y soit très favorablement sorbé relativement à l'azote qui sert de référence pour représenter l'air. La couche active de la membrane sera donc très souvent formée à partir d'un matériau élastomère (silicone, chloroprène, ...). Plus la taille d'une molécule est grande et plus sa solubilité sera importante dans les élastomères. En revanche, la mobilité des solutés diminue lorsque leur taille augmente et le choix des matériaux élastomères vise donc à amplifier les fortes interactions (forces de dispersion, forces polaires) que les molécules de COV, comportant de nombreux atomes, sont aptes à manifester relativement au comportement des gaz permanents.

Le transfert des COV par perméation de vapeur s'effectue selon un processus de solution-diffusion dans lequel la première étape joue le rôle essentiel. En première approximation, le flux d'une espèce pure,  $J_i$ , est proportionnel à sa solubilité dans le matériau,  $S_i$ , à sa diffusivité,  $D_i$ , à la différence de pression partielle transmembranaire,  $\Delta P_i$ , et inversement proportionnel à l'épaisseur,  $e$ , de membrane sélective.

$$J_i = S_i \cdot D_i \cdot \Delta P_i / e$$

Il est ainsi possible de définir, à l'instar de la perméation gazeuse, des perméabilités,  $P_i = S_i \cdot D_i$ , pour chaque constituant de la vapeur et ainsi qu'un facteur de séparation idéal,  $\alpha^*_{ij}$ , par couple de composés  $i$  et  $j$ , qui est le rapport des perméabilités de 2 composants purs.

$$\alpha^*_{ij} = P_i / P_j$$

$\alpha^*_{ij}$  est généralement défini relativement au composé qui transfère préférentiellement, soit l'espèce  $i$ . Dans le cas des COV, le composé  $j$  est souvent assimilé à l'azote (composé principal de l'air). La perméabilité est exprimée en Barrer.

$$(1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg} = 0,75 \cdot 10^{-15} \text{ Nm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}).$$

Le facteur de séparation idéal est toujours supérieur au facteur de séparation mesuré, car le premier ignore les effets de synergies qui se produisent en présence de plusieurs composants mobiles dans la membrane (sorption, gonflement, entraînement,...)

	Volume molaire à 20°C (cm <sup>3</sup> )	Solubilité (g/100 g)	P (Barrer)	$\alpha^*_{\text{COV/N}_2}$	Pression de vapeur à 40°C (mm Hg)
Azote	—	0.011	280	—	—
Eau	18	0.38	23 000	82	55
Ethanol	58.4	6.5	45 000	161	134
Acétone	73.5	29.6	22 500	80	422
Acétate d'éthyle	97.9	75.2	120 000	428	191
Toluène	106.3	115	210 000	750	59
Chloroforme	79.7	207	283 000	1 010	379

d'après E. Favre, D. Tondeur, J. Néel, H.E.A. Brüsckke, Informations Chimie n°372, Octobre 1995, 80-87

Tableau I-B-2 : Caractéristiques d'un film homogène de silicone (PDMS) face à différents COV à 40°C.

Une autre caractéristique de la perméation de vapeurs est le domaine de pression dans lequel cette technique est généralement mise en œuvre, en effet les pressions de fonctionnement amont sont modérés (de 1 à 15 bar) et la pression aval est très souvent inférieure à la pression atmosphérique (0,01 à 1 bar) afin d'amplifier le flux et la sélectivité de transfert .

### I-B-3- Variables opératoires

La solubilité des composés organiques diminuant plus rapidement que celle de l'azote dans les élastomères, la **température** de la séparation doit, si possible, être limitée à des valeurs proches de l'ambiante (pratiquement celle de la température de rejet de l'effluent, soit entre -20 °C et 60 °C) afin de favoriser le transfert du COV.

Le paramètre capital qui permet de contrôler les performances d'une installation de perméation de vapeur est le **rapport des pressions aval et amont**. Il existe donc 3 variantes; soit comprimer les vapeurs en amont, soit détendre les vapeurs en aval ou enfin, associer compression en amont et détente en aval de la membrane (cas le plus général). La pression aval est couramment de 10 fois à 100 fois plus faible que celle qui est imposée à l'amont.

Le COV sera d'autant plus concentré dans le perméat que le rapport des pressions transmembranaire sera important et que la membrane sera sélective ( $\alpha$  réel élevée) mais, cette teneur en aval sera également directement liée à la teneur initiale en COV dans la charge. En particulier, il est quasiment impossible, par cette seule technique, de purifier de l'air qui

contient moins de 0,1 % en volume de COV. (le seuil pratique est souvent fixé à 0,5 %). Un palliatif consiste alors à coupler la perméation de vapeur à une unité de condensation afin d'abaisser la pression partielle en COV dans la partie aval et d'augmenter ainsi la sélectivité du transfert. Au contraire, si la charge contient beaucoup de COV (ou si celui-ci est difficilement condensable - et à l'aide d'un recyclage) il est possible de condenser les vapeurs en amont. Dans les deux cas, le couplage de la perméation de vapeur avec un condenseur permet de faire fonctionner ce dernier avec des fluides beaucoup moins froids que lorsque ce même dispositif fonctionne seul avec le même objectif d'épuration. (la substitution du fluide cryogénique par de l'eau froide conduit alors à une économie d'énergie).

Il s'agit également de trouver l'optimum entre la recherche du taux maximum d'épuration des vapeurs rejetées dans le rétentat et la limitation de la fraction du mélange qui doit à travers la membrane pour atteindre cet objectif. En effet, ces grandeurs varient de façons contradictoires; il n'y a pas d'épuration importante sans transfert conséquent. Le **taux de prélèvement** (stage cut) est donc un paramètre important, qui associé au rapport des pressions amont et aval, permet de s'adapter à la problématique définie par les caractéristiques de la membrane, la composition du mélange à séparer et la composition finale souhaitée. (le taux de prélèvement est usuellement compris entre 10 et 70 %)

Remarque: Certains auteurs utilisent le terme d'évapoméation pour désigner le transfert de vapeur lorsque la source originelle est un mélange liquide qui ne se trouve pas au contact direct de la membrane mais y est amené par évaporation. Dans certains cas, ce procédé serait plus sélectif que la pervaporation. En particulier, il permet de réduire la résistance au transfert à l'interface (liquide-membrane en pervaporation) par réduction de l'épaisseur des couches limites lorsque le liquide est fortement agité (interface liquide-vapeur en évapoémation). Cependant, ce procédé est beaucoup plus proche de celui de pervaporation que de celui de perméation de vapeur, car les solutés sont tous condensables dans des conditions voisines. Inversement, d'autres auteurs utilisent le terme de perméation de vapeur pour décrire un phénomène qui correspond à la séparation de liquides condensables par transfert à travers une membrane dense suite à une évaporation...

#### **I-B-4- Développement du procédé**

Les premiers dispositifs pilotes ou industriels de perméation de vapeur ont été installés aux USA, en Allemagne ou au Japon pour traiter des COV valorisables (oxyde d'éthylène) ou difficiles à traiter par les techniques classiques (chlorure de vinyle, hydrocarbures halogénés). A la fin de l'année 1994, il y avait 38 installations de perméation de vapeur en activité dans le monde dont 26 issus de la société MTR<sup>®</sup> (USA). Les autres sociétés étant GKSS<sup>®</sup> et Sempas<sup>®</sup> en Allemagne, NKK Nitto<sup>®</sup> au Japon [Favre, 1994]. Selon une mise au point récente [Baker, 1998], le nombre d'installations vendues dans le monde est actuellement voisin de la centaine.

Tout comme la perméation gazeuse, la technique présente de **nombreux avantages**. Elle est non destructive et permet donc de recycler les COV récupérés; ce qui peut conduire, dans certains cas, à des retours sur investissement de quelques années simplement sur la base de la valeur des matières premières recyclées. Sa mise en œuvre est aisée dans la mesure où elle ne nécessite pas de période de mise en régime (contrairement à beaucoup d'autres procédés de séparation), ne consomme ni ne génère de sous produit et ne demande que l'énergie utile au compresseur (de l'ordre de 0,2 à 0,3 kWh par m<sup>3</sup> d'effluent traité). Cette technique se substitue particulièrement bien aux procédés destructifs (incinération) lorsque ces derniers génèrent des sous produits toxiques (cas des composés halogénés). Par ailleurs, cette technique de séparation, ainsi que les autres techniques mettant en jeu des membranes, bénéficie d'installations modulaires qui présentent l'avantage de s'adapter facilement à des capacités de production variables. (faibles débits ou faibles volumes et extension de capacité aisée).

La principale **limitation** au développement de la perméation de vapeur est constituée par le niveau du seuil inférieur d'épuration auquel elle peut prétendre. Actuellement, les performances de ce procédé d'extraction permet d'abaisser les niveaux de pollution en COV aux environs de 100 ppm en volume alors que les normes légales tendent à se situer un ordre de grandeur plus bas. L'avenir de la perméation de vapeur se trouve donc sans doute dans son couplage avec d'autres procédés; ce qui permettra de trouver un optimum de fonctionnement global. (par exemple perméation de vapeur + finition par adsorption; ce qui peut soulager de manière significative le dispositif d'adsorption).

La bibliographie actuellement disponible sur ce procédé de séparation récent est très restreinte et traite pour l'essentiel des aspects "procédés" et "couplage de procédés" beaucoup plus que des aspects "matériaux pour membranes denses" qui ont déjà été fortement développés dans le cadre de la perméation gazeuse et de la pervaporation. Ce dernier point est d'autant moins étudié que le principe de base, à savoir la sorption préférentielle du composé organique relativement à l'azote, semble être optimal avec les films comportant une couche active à base de silicone. En revanche, lorsque le procédé est voisin de la pervaporation (évapoméation) la mise au point de la membrane reste l'action prioritairement développée.

### **I-B-5- Références bibliographiques**

- A. Alpers, B. Keil, O. Ludtke, K. Ohlrogge, Organic vapor separation: Process design with regards to high-flux membranes and the dependence on real gas behavior at high pressure applications. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(10), 3754-3760 (1999)
- R.W. Baker, J.G. Wijmans, J.H. Kaschemekat, The design of membrane vapor-gas separation systems. *Journal of Membrane Science*, 151, 55-62 (1998)
- D. Bhaumik, S. Majumdar, K.K. Sirkar, Pilot-plant and laboratory studies on vapor permeation removal of VOCs from waste gas using silicone-coated hollow fibers. *Journal of Membrane Science*, 167(1), 107-122 (2000)
- J.S. Cha, R. Li, K.K. Sirkar, Removal of water vapor and VOCs from nitrogen in a hydrophilic hollow fiber gel membrane permeator. *Journal of Membrane Science*, 119(1), 139-153 (1996)
- S. Chabot, C. Roy, G. Chowdhury, T. Matsuura, Development of poly(vinylidene fluoride) hollow-fiber membranes for the treatment of water-organic vapor mixtures. *Journal of Applied Polymer Science*, 65(7), 1263-1270 (1997)
- R.J. Cranford, H. Darmstadt, J. Yang, C. Roy, Polyetherimide/polyvinylpyrrolidone vapor permeation membranes. Physical and chemical characterization. *Journal of Membrane Science*, 155(2), 231-240 (1999)
- F. Debeaufort, A. Voilley, P. Meares, Water vapor permeability and diffusivity through methylcellulose edible films. *Journal of Membrane Science*, 91(1-2), 125-133 (1994)
- E. Favre, P. Schaetzel, Q.T. Nguyen, R. Clément, J. Néel, Sorption, diffusion and vapor permeation of various penetrants through dense poly(dimethylsiloxane) membranes. A transport analysis. *Journal of Membrane Science*, 92(2), 169-184 (1994)
- E. Favre, D. Tondeur, J. Néel, H.E.A. Brüscke, Récupération des COV par perméation de vapeur. Etat de la technique et perspectives. *Informations Chimie*, 372, 80-87 (1995)
- Y. Feng, S. Honma, A. Ito, Improved measurement device for vapor permeation and pervaporation. *Journal of Applied Polymer Science*, 63(4), 433-438 (1997)
- A. Fouda, J. Bai, S.Q. Zhang, O. Kutowy, T. Matsuura, Membrane separation of low volatile organic compounds by pervaporation and vapor permeation. *Desalination*, 90(1-3), 209-233 (1993)
- H.Y. Fu, L. Jia, J.P. Xu, Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of Gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. 1 . Sulfonation of PPO and characterization of the products. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(8), 1399-1404 (1994)
- H.Y. Fu, L. Jia, J.P. Xu, Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of Gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. 2 . Permeation behavior of gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(8), 1405-1409 (1994)
- P. Gibson, D. Rivin, A. Berezin, A. Nadezhdinskii, Measurement of water vapor diffusion through polymer films and fabric/membrane laminates using a diode laser spectroscopy. *Polymer Plastics Technology and Engineering*, 38(2), 221-239 (1999)
- T. Hamada, M. Taya, S. Tone, S. Nakatsuka, Pervaporation and vapor permeation behavior of water and 2-propanol in water-selective membranes.

Journal of Chemical Engineering of Japan, 30(4), 600-608 (1997)

T.Hamada, M.Taya, S.Tone, S.Nakatsuka, Comparison between pervaporation and vapor permeation for separation of water-alcohol mixtures using a polyion complex membranes. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 23(2), 327-330 (1997)

A. Hillaire, Etude de la récupération de composés organiques volatils d'effluents gazeux par perméation de vapeur à travers des membranes denses. Thèse INPL - 13 novembre 1998

A. Hillaire, E. Favre, Isothermal and nonisothermal permeation of an organic vapor through a dense polymer membrane. Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(1), 211-217 (1999)

A.Ito, K.Adachi, Y.Feng, Separation of aromatics by vapor permeation through solvent swollen membrane. Journal of Chemical Engineering of Japan, 28(6), 679-683 (1995)

A.Ito, Permeation of vapor and pervaporation of organic vapors through polymer membranes. Sekiyu Gakkaishi - Journal of the Japan Petroleum Institute, 42(2), 77-85 (1999)

A.E.Jansen, W.F.Versteeg, B.Vanengelenburg, J.H.Hanemaaijer, B.P.Termeulen, Methods to improve flux during alcohol water azeotrope separation by vapor permeation. Journal of Membrane Science, 68(3), 229-239 (1992)

L.D.Jia, X.F.Xu, H.J.Zhang, J.P.Xu, Sulfonation of polyetherketone and its effects on permeation behavior to nitrogen and water vapor. Journal of Applied Polymer Science, 60(8), 1231-1237 (1996)

L.Jia, X.F.Xu, H.J.Zhang, J.P.Xu, Permeation of nitrogen and water vapor through sulfonated polyethersulfone membrane. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 35(13), 2133-2140 (1997)

L.Jia, H.Y.Fu, J.Xu, A.Hirai, Studies on the sulfonation of poly(phenylene oxide) (PPO) and permeation behavior of Gases and water vapor through sulfonated PPO membranes. 3 . Sorption behavior of water vapor in PPO and sulfonated PPO membranes. Journal of Applied Polymer Science, 52(1), 29-37 (1994)

T.Kataoka, T.Tsuru, S.Nakao, S.Kimura, Permeation equations developed for prediction of membrane performance in pervaporation, vapor permeation and reverse osmosis based on the solution-diffusion model. Journal of Chemical Engineering of Japan, 24(3), 326-333 (1991)

T.Kataoka, T.Tsuru, S.Nakao, S.Kimura, Membrane transport properties of pervaporation and vapor permeation in ethanol-water system using polyacrylonitrile and cellulose acetate membranes. Journal of Chemical Engineering of Japan, 24(3), 334-339 (1991)

K.Kuraoka, Z.Shugen, K.Okita, T.Katkitani, T.Yazawa, Permeation of methanol vapor through silica membranes prepared by the CVD method with the aid of evacuation. Journal of Membrane Science, 160(1), 31-39 (1999)

S.Marais, M.Métayer, T.Q.Nguyen, M.Labbe, L.Perrin, J.M.Saiter, Permeometric and gravimetric studies of sorption and diffusion of water vapor in an unsaturated polyester. Polymer, 41(7), 2667-2676 (2000)

N.R. Miranda, J.T. Willits, B.D. Freeman, H.B.Hopfenberg, Organic vapor sorption and transport in a thermotropic liquid crystalline polyester. Journal of Membrane Science, 94, 67-83 (1994)

- X.Q.Nguyen, M.Sipek, Q.T.Nguyen, Permeation of carbon dioxide and water vapor in plasticized poly(vinylchloride) starch blends - anomalous behavior. *Polymer*, 33(17), 3698-3705 (1992)
- K.Okamoto, N.Tanihara, H.Watanabe, K.Tanaka, H.Kita, A.Nakamura, Y.Kusuki, K.Nakagawa, Vapor permeation and pervaporation of water ethanol mixtures through polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 68(1-2), 53-64 (1992)
- D.R.Paul, Water vapor sorption and diffusion in glassy polymers. *Macromolecular Symposia*, 138, 13-20 (1999)
- T.Petersen, K.M.Lien, Design of hybrid distillation and vapor permeation processes. *Journal of Membrane Science*, 102, 21-30 (1995)
- I.Pinnau, L.G.Toy, Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2, 2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. *Journal of Membrane Science*, 109(1), 125-133 (1996)
- T.K.Poddar, K.K.Sirkar, A hybrid of vapor permeation and membrane-based absorption-stripping for VOC removal and recovery from gaseous emissions. *Journal of Membrane Science*, 132(2), 229-233 (1997)
- M.S.Schehlmann, E.Wiedermann, R.N.Lichtenthaler, Pervaporation and vapor permeation at the azeotropic point or in the vicinity of the LLE boundary phases of organic/aqueous mixtures. *Journal of Membrane Science*, 107(3), 277-282 (1995)
- K.A.Schult, D.R.Paul, Techniques for measurement of water sorption and permeation in polymer films. *Journal of Applied Polymer Science*, 61(11), 1865-1876 (1996)
- Y.H.Wang, M.Y.Teng, K.R.Lee, D.M.Wang, J.Y.Lai, Application of pervaporation and vapor permeation processes to separate aqueous ethanol solution through chemically modified nylon 4 membranes. *Separation Science and technology*, 33(11), 1653-1665 (1998)
- P.Wang, N.S.Schneider, N.H.Sung, Sorption and diffusion of organic vapors in two fluoroelastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 71(9), 1525-1535 (1999)
- B.G.Wang, Y. Miyazaki, T. Yamaguchi, S.H. Nakao, Design of vapor permeation membrane for VOC removal by the filling membrane concept. *Journal of Membrane Science*, 164, 25-35 (2000)
- B.Will, R.N.Lichtenthaler, Comparison of the separation of mixtures by vapor permeation and by pervaporation using PVA composite membrane. 1. Binary alcohol water systems. *Journal of Membrane Science*, 68(1-2), 119-125 (1992)
- T.Yamaguchi, Y.Miyazaki, S.Nakao, T.Tsuru, S.Kimura, Membrane design for pervaporation or vapor permeation separation using a filling-type membrane concept. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37(1), 177-184 (1998)
- C.K.Yeom, K.H.Lee, Vapor permeation of ethanol-water mixtures using sodium alginate membranes with crosslinking gradient structure. *Journal of Membrane Science*, 135(2), 225-235 (1997)
- I.Yilgor, E.Yilgor, Hydrophilic polyurethaneurea membranes: Influence of soft block composition on the water vapor permeation rates. *Polymer*, 40(20), 5575-5581 (1999)

## **PARTIE II**

### **L'état industriel des techniques de Pervaporation et de Perméation de Vapeur**

## Partie II : L'état industriel de ces techniques

Le laboratoire ayant très fortement contribué aux premiers développements industriels de ces techniques, plus particulièrement de la pervaporation, l'historique de l'état industriel de ces techniques est bien connu et décrit jusqu'à la fin de l'année 1996 (1). Depuis cette date, ce marché a connu des évolutions qui nécessitent une réactualisation des connaissances.

Afin de pouvoir dresser un bilan actualisé, nous avons donc finalement opté pour la méthode suivante en cinq points :

- 1/ Analyse des brevets européens et américains
- 2/ Etablir une liste de fournisseurs de membranes ou d'équipementiers
- 3/ Réaliser une enquête structurée
- 4/ Etablir une liste des membranes disponibles commercialement
- 5/ Evaluer les différents domaines d'applications de ces techniques

Dans la suite de ce rapport, nous détaillons chacun des points précédents.

### II-1- Analyse des brevets européens et américains

La production de brevets reste un indice important pour évaluer l'état d'industrialisation d'une technique ou son potentiel de développement dans l'industrie. Nous avons dressé un bilan pour les brevets européens (European Patents) et américains (US Patents) pour les vingt dernières années, ce qui permet de retracer un historique quasiment complet et de dégager les grandes lignes d'évolution de la production de brevets sur la pervaporation et la perméation de vapeur.

#### II-1-1- Les brevets européens (European Patents)

Contrairement à l'Office Américain des Brevets qui ne donne accès qu'aux brevets qu'il délivre, l'Office Européen des Brevets conserve et met aussi à disposition du public les *demandes de dépôt de brevets*, ce qui permet de se faire une idée plus exacte de l'effort réalisé dans un certain domaine technologique.

La Figure II-1 montre le nombre de demandes de dépôt de brevets européens concernant la pervaporation et la perméation de vapeur entre 1980 et 1999. L'histogramme montre une demande moyenne de quelques brevets par an en pervaporation avec un maximum en 1994 où 8 demandes ont été déposées à l'Office Européen des Brevets, sur un total de 57 demandes déposées dans la période considérée. Le nombre de demandes de dépôts de brevets européens sur la perméation de vapeur (28) ne représente qu'environ la moitié du nombre total de demandes déposées pour ces deux techniques durant ces vingt dernières années.

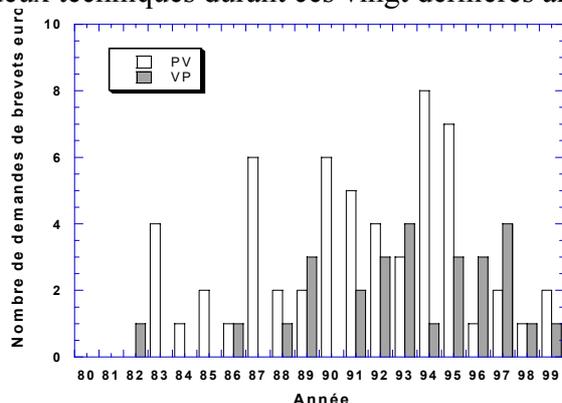


Figure II-1. Nombre de demandes déposées à l'Office Européen des Brevets concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1980 et 1999.

La Figure II-2 indique le nombre de brevets accordés pour la période 1980-1999. L'histogramme obtenu pour la pervaporation montre que ce nombre augmente progressivement

jusqu'à un maximum de 6 en 1995 puis décroît pour atteindre une valeur moyenne de 2, correspondant au niveau atteint en 1989, pour un nombre total de brevets sur la pervaporation égal à 37 pour la période considérée. Durant la même période, seulement 17 brevets ont été accordés pour la perméation de vapeur.

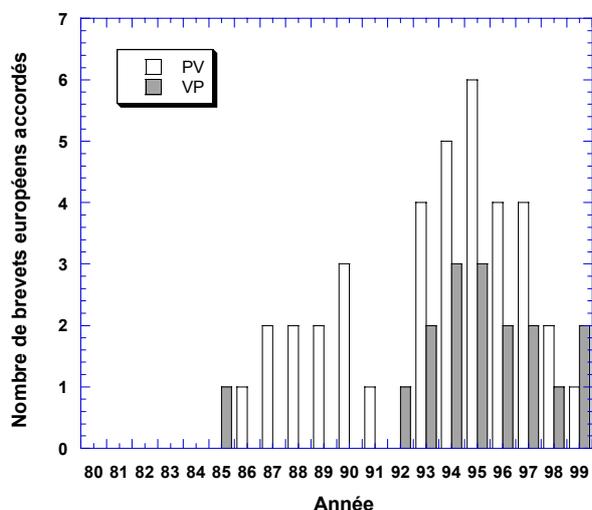


Figure II-2. Nombre de brevets délivrés par l'Office Européen des Brevets concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1980 et 1999.

<b>Dans le domaine de la pervaporation</b>	<b>Nombre de brevets européens (Nombre total = 37)</b>
GFT and associates (Germany)	13
GKSS (Germany)	10
Ube Industries (Japan)	2
Akzo GmbH (Germany)	1
Atenburger Electronic GmbH (Germany)	1
Bend Research Inc. (USA)	1
Hoechst Celanese Corporation (Germany)	1
Krebs (Suisse)	1
Metallgesellschaft (Germany)	1
Naturin GmbH (Germany)	1
Novamont (Italy)	1
Starcosa GmbH (Germany)	1
Tenneco Canada Inc.(Canada)	1
TNO (The Netherlands)	1
X Flow (The Netherlands)	1
<b>Dans le domaine de la perméation de vapeur</b>	<b>Nombre de brevets européens (Total number = 17)</b>
GFT and associates (Germany)	3
GKSS (Germany)	7
Asahi Glass Company (Japan)	1
Henkel (Germany)	1
Hoechst (Germany)	1
MTR (USA)	1
TNO (The Netherlands)	2
X Flow (The Netherlands)	1

Tableau II-1. Les industriels ayant obtenu la délivrance de brevets européens par l'Office Européen des Brevets entre 1980 et 1999 pour les domaines de la pervaporation et la perméation de vapeur.

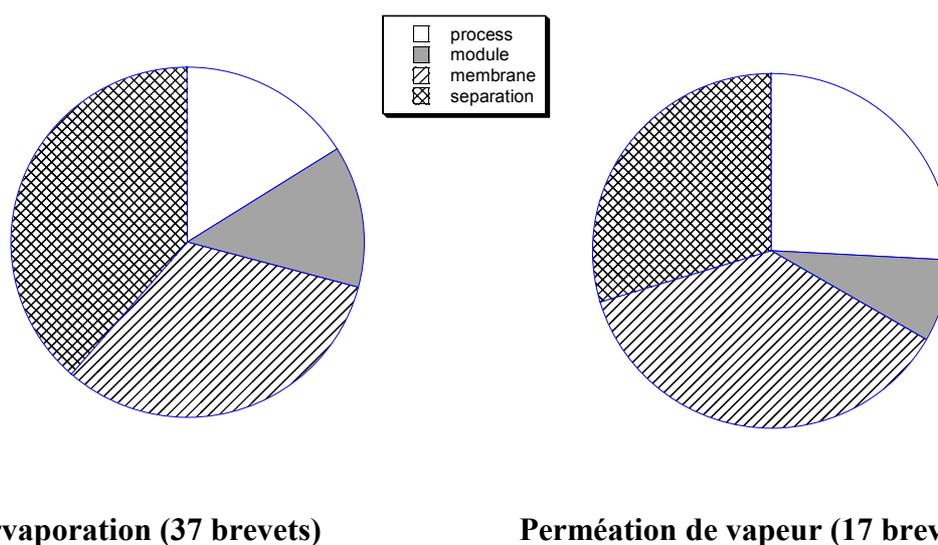
*Les brevets européens sur la pervaporation délivrés entre 1980 et 1999 concernent pour les trois-quarts des industriels allemands, le groupe GFT et associés représentant plus du tiers des brevets accordés (13/37 soit 35%) (voir Tableau II-1). Dans la même période, GKSS se voit accorder dix brevets européens, c'est-à-dire presque autant que GFT, ce qui le place parmi les*

leaders européens de la pervaporation industrielle. L'examen des 17 brevets européens sur la perméation de vapeur délivrés dans la même période montre de nouveau une prédominance allemande au niveau européen dans ce domaine avec 7 brevets pour GKSS, et 3 pour GFT et associés.

D'une manière générale, les différents brevets délivrés peuvent concerner 4 domaines complémentaires :

- Développement de procédés
- Développement de modules
- Développement de membranes
- Application à la séparation.

La Figure II-3 présente l'importance relative de chacun des domaines précédents dans les brevets européens délivrés entre 1980 et 1999 pour la pervaporation et la perméation de vapeur. Même si cette figure se fonde sur une analyse qualitative des brevets considérés, elle permet de se rendre compte de la *complémentarité des approches* au niveau européen pour le développement de la *pervaporation* où les travaux portent sur l'ensemble des domaines cités sans négliger l'une ou l'autre des approches. La même conclusion vaut pour la perméation de vapeur bien que l'on note une légère décroissance de la part consacrée au développement de modules de perméation. Ceci peut certainement être attribué au développement déjà réalisé pour les modules de pervaporation qui peuvent aussi être utilisés pour des applications en perméation de vapeur.



**Pervaporation (37 brevets)**

**Perméation de vapeur (17 brevets)**

Figure II-3. Les différents domaines développés dans les brevets européens accordés sur la PV et la VP entre 1980 et 1999.

Note : La liste des demandes de dépôts de brevets européens (European Patents) concernant la PV et VP pour la période des 20 dernières années est donnée en Annexe A-II-1. Celle des brevets européens sur la PV et VP délivrés pendant la même période fait l'objet de l'Annexe A-II-2.

#### II-1-2. Les brevets américains (US Patents)

Entre 1980 et 1999, la pervaporation a fait l'objet de 263 brevets américains, ce qui représente plus de 7 fois le nombre de brevets européens (European Patents) sur la pervaporation accordés dans la même période. Parallèlement à des débuts très prometteurs en Europe, on constate ainsi un fort intérêt pour la pervaporation aux Etats-Unis marqué par une très forte augmentation du nombre de brevets américains sur la PV entre 1985 et 1992 comme le montre très clairement la Figure II-4. Durant les sept dernières années, on constate néanmoins une décroissance importante du

nombre de brevets américains sur cette technologie avec un retour à un niveau comparable à celui atteint en 1989, juste avant le pic des années 1990-1992.

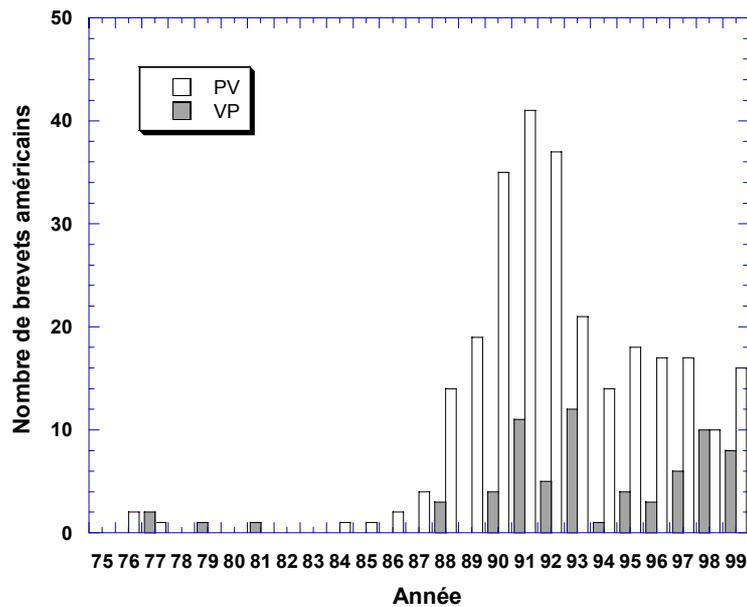


Figure II-4. Nombre de brevets américains concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1975 et 1999.

*Durant la même période, 68 brevets américains portent sur la perméation de vapeur, ce qui correspond à 4 fois le nombre de brevets européens (European Patents) parus sur la même technique. Comparés aux brevets américains portant sur la pervaporation, ceux portant sur la perméation de vapeur restent toujours très minoritaires (20%) par rapport à l'ensemble des brevets portant sur ces deux techniques de séparation par membrane, mais la Figure II-4 semble indiquer un intérêt nouveau dans ces dernières années.*

Parmi les principaux auteurs de brevets américains sur la pervaporation, on trouve des auteurs américains mais aussi des industriels étrangers essayant de protéger leurs inventions aux USA comme le montre le Tableau II-2. De façon très nette, ce sont les *groupes pétroliers* Texaco (29 brevets) et encore plus Exxon (69 brevets) qui ont publié le nombre le plus important de brevets américains sur la pervaporation, avec une activité particulièrement intense dans ce domaine entre 1989 et 1995. Puis vient Membrane Technology and Research (Menlo Park, CA), le leader américain avec 15 brevets sur la pervaporation, le dernier datant de 1998. On note aussi la contribution de Bend Research (Bend, OR) qui a publié 5 brevets sur la pervaporation durant les dix dernières années, et celle d'Arkenol (6 brevets) qui s'intéresse à cette technique pour la production de sucres par des procédés de fermentation, domaine original par rapport à l'ensemble des inventions brevetées.

Parmi les industriels étrangers, on retrouve un grand nombre de brevets de GFT et associés (15 brevets) et sept brevets de GKSS.

On doit par ailleurs noter l'intérêt du Japon pour le développement de ces technologies sur le sol américain avec 7 brevets déposés par Mitsubishi Chemical Corporation et Mistubishi Kasei Engineering Company, 4 brevets par Daicel Chemical Industries (Tokyo, Japan) et 8 brevets déposés par des agences gouvernementales du Japon, ce qui représente un total de 19 brevets, plus que les contributions de MTR et GFT dans ce domaine.

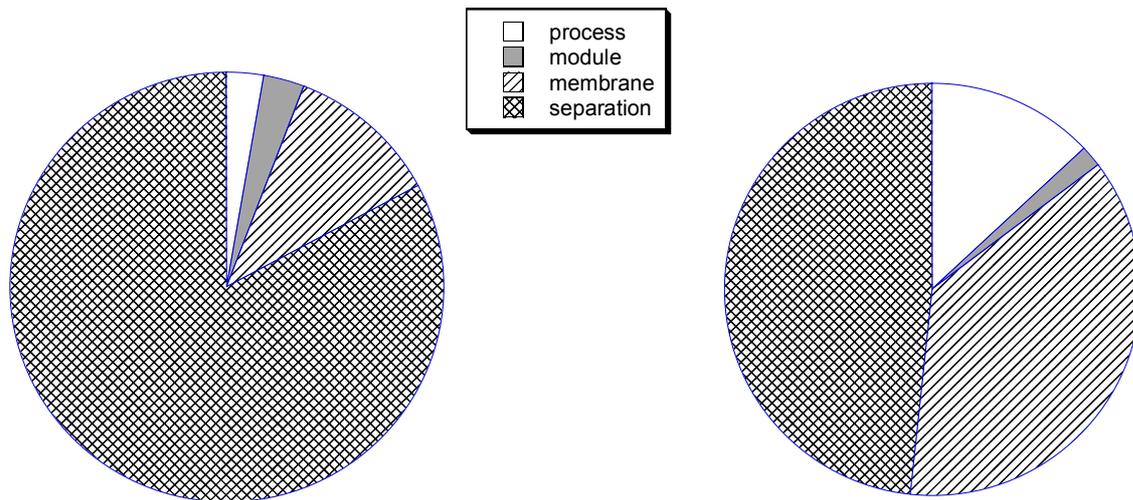
<b>Industriel</b>	<b>Nombre de brevets américains sur la PV</b>
Exxon Research and Engineering	69
Texaco	29
Membrane Technology and Research	15
GFT and associates	14
GKSS	7
Mitsubishi Chemical Corporation and Mitsubishi Kasei Engineering Company	7
Arkenol	6
Bend Research	5
Air Products and Chemicals	3
BASF	3
Bayer	5
Daicel Chemical Industries (Japan)	4
Dow Chemical Company	6
Hoechst	3

Tableau II-2. Les principaux industriels ayant publié des brevets américains sur la pervaporation entre 1980 et 1999. Nombre total de brevets : 263. On notera que le total des brevets de ce tableau (176) est bien inférieur à 263, témoignant du nombre relativement important d'industriels n'ayant déposé qu'un seul brevet sur la technique (contribution mineure) ou, fait plus marquant, d'organismes publics américains ou étrangers (universités etc...) qui n'entrent pas dans la catégorie indexée.

L'étude des différents domaines décrits dans ces brevets (développement de procédés, de modules, de membranes ou l'application à des séparations) permet de déceler des différences importantes dans les approches des acteurs principaux de la recherche industrielle américaine en pervaporation.

Ainsi, la Figure II-5 montre très clairement la différence d'approche entre les deux grands groupes pétroliers américains. Entre 1980 et 1999, Texaco se focalise quasi-exclusivement sur la recherche de nouvelles applications en séparation utilisant des matériaux existants ou de très rares formulations innovantes. Dans la même période, Exxon privilégie très nettement la recherche de nouveaux matériaux avec un nombre très important de brevets portant sur de nouvelles formulations très originales et leurs applications en séparation.

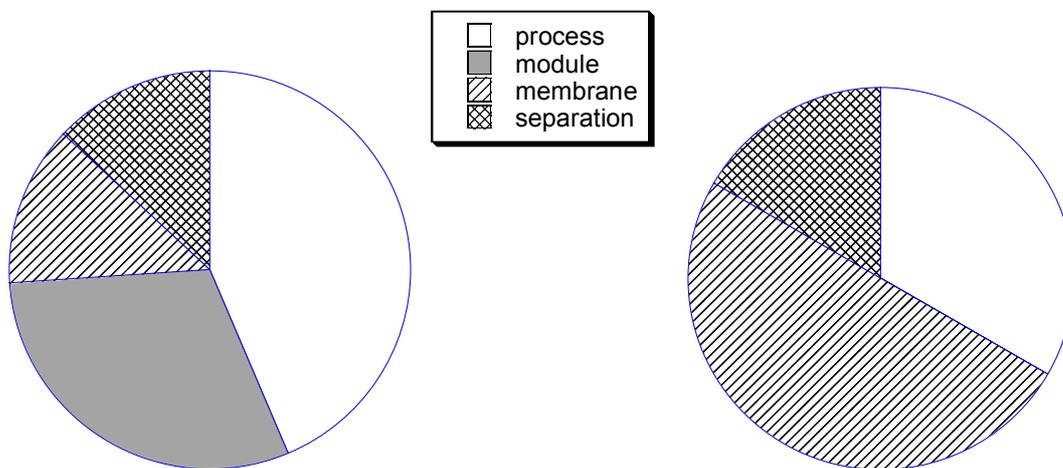
L'analyse des brevets de Membrane Technology and Research révèle une approche encore différente, avec un accent très fort porté sur la technologie correspondant aux développements de procédés et de modules innovants alors que Bend Research intègre quasiment l'ensemble des différentes approches dans ses 5 brevets (Figure II-6).



**Texaco (29 brevets)**

**Exxon (69 brevets)**

Figure II-5. Les différents domaines développés dans les brevets américains sur la pervaporation déposés par Texaco et Exxon (1980-1999).



**Membrane Technology and Research (15 brevets)**

**Bend Research (5 brevets)**

Figure II-6. Les différents domaines développés dans les brevets américains sur la pervaporation déposés par MTR et Bend Research (1980-1999).

Parmi les principaux auteurs des 68 brevets américains sur la perméation de vapeur parus entre 1980 et 1999, on retrouve Membrane Technology and Research (MTR) qui reste le leader aux USA avec presque un tiers des brevets sur cette technologie (voir Tableau II-3). On notera la variété des intérêts de MTR qui revendique la perméation de vapeur pour le traitement du gaz naturel, la séparation méthane/azote, la récupération de monomères etc... Avec 4 brevets parus dans la même période, Gilbarco revendique la perméation de vapeur pour la récupération d'effluents provenant de cuves de stockage de composés organiques volatils (essences et autres...) tandis que Bend Research se focalise principalement sur le développement de nouveaux matériaux et leur utilisation dans des modules de perméation à fibres creuses. Le récent intérêt de American Air Liquide ou L'Air Liquide est aussi à noter avec le développement de systèmes spécifiques pour la récupération de composés perfluorés.

<b>Industriel</b>	<b>Nombre de brevets américains sur la VP</b>
Membrane Technology and Research	20
American Air Liquide ou L'Air Liquide	5
Gilbarco	4
Bend Research	4
GKSS	4

Tableau II-3. Les principaux industriels ayant publié des brevets américains sur la perméation de vapeur entre 1980 et 1999. Nombre total de brevets : 68. On notera que le total des brevets de ce tableau (37) est bien inférieur à 68, témoignant du nombre relativement important d'industriels n'ayant déposé qu'un seul brevet sur la technique (contribution mineure) comme GFT, Henkel, The Dow Chemical Company, TNO etc.

Etant donné le faible nombre de brevets sur la perméation de vapeur, nous n'analysons pas de manière statistique les différents domaines abordés mais notons cependant l'approche toujours très technologique de MTR pour le développement de cette nouvelle technique.

Note : La liste des brevets américains par les acteurs principaux en pervaporation est donnée en Annexe II-3. Celle des brevets américains par les acteurs principaux en perméation de vapeur est donnée en Annexe II-4.

## **II-2- Liste de fournisseurs ou d'équipementiers**

Cette partie du travail est de loin *la plus délicate* car il s'agit de dresser une liste la plus exhaustive possible, au moins pour l'Europe et les Etats-Unis. La sphère Asie-Pacifique est aussi active dans ce domaine mais la recherche d'informations la concernant est beaucoup plus difficile et, en accord avec l'ADEME, l'équipe s'est limitée aux éléments qu'elle a pu rassembler sans prétendre à une quelconque exhaustivité.

### II-2.1- Les sources d'informations

*Les premiers éléments d'informations nous ont montré que ce marché connaît des changements rapides et que seuls les contacts directs ou les recoupements d'informations pouvaient permettre d'établir un véritable état des lieux.*

Aussi, l'étude se fonde-t-elle sur des sources les plus différenciées possibles en faisant une large part à nos connaissances, aux annuaires déjà existant dans le domaine des industries chimiques (2,3) ou des procédés de séparation par membranes (4,5), à l'ouvrage de référence de Jean Néel sur la pervaporation (1) et à des informations accessibles en ligne sur le réseau Internet comme l'Electronic Membrane Information Library (EMILY) (6) qui propose l'accès gratuit à un annuaire en ligne non-actualisé (7), le site de Membrane On Line (8), le site du Club Français des Membranes (9) ou le Forum de Discussion sur les procédés de séparation par membranes animé par l'Université de Twente (10). On note par ailleurs que l'accès à certaines ressources du réseau sur l'industrialisation des procédés de séparation par membranes présente un coût très élevé, avec par exemple le cas de l'annuaire en ligne sur les procédés de séparation par membranes proposé par T. Sasano et al. (11) dont la consultation intégrale serait facturée 9 975 US\$.

## II-2.2- Les fournisseurs en Europe

*Notre effort a principalement porté sur l'Europe où le marché est clairement dominé par deux acteurs principaux allemands (GKSS et SULZER CHEMTECH (ex-GFT)) qui furent à l'origine des premiers développements industriels de ces technologies en Europe.* A ces deux leaders viennent s'ajouter d'autres entreprises ayant une activité moindre en pervaporation et/ou perméation de vapeur. C'est donc en Allemagne, et dans une moindre mesure en Suisse, que l'activité industrielle en PV et VP est la plus intense avec des entreprises qui parfois se complètent pour donner l'accès à des unités de séparation clé en main. C'est par exemple le cas en Suisse où KUHNI propose des unités de séparation sur la base de modules développés par d'autres groupes comme CM-CELFA Membrantrenntechnik.

Dans les deux tableaux suivants, nous indiquons les coordonnées des fournisseurs et équipementiers allemands (Tableau II-4) et suisses (Tableau II-5).

<b>Allemagne</b>	
<b>Aluminium Rheinfelden GmbH (VP)</b> <b>Bereich VACONO</b> Postfach 1140 D-79601 Rheinfelden Tel : +49 7623 93511 Fax : +49 7623 93547	<b>GKSS (PV, VP)</b> Postfach 1160 21494 Geesthacht Germany Tel: +49 4152 87 2440 Fax: +49 4152 87 2444 Contact : Dr K. Ebert
<b>Berkefeld-Filter Anlagenbau GmbH (PV)</b> Lückenweg 5 D-29227 Celle Germany Tel: +49 5141 803155 Fax: +49 5141 803100	<b>STERLING-SIHI Anlagentechnik (VP)</b> Lindenstrasse 170 25524 Itzehoe Germany Tél : +49 4821 771 374 Fax : +49 48 21 771 501 Contact : Dr K. Stürken
<b>Beroplan GmbH (PV, VP)</b> Kirkeler Strasse 9 D-66424 Homburg Germany Tel : +49 6841 817171 Fax : +49 6841 817172 Site web : <a href="http://www.beroplan.de">http://www.beroplan.de</a> Contact : B. Ohlemann	<b>SULZER CHEMTECH (PV,VP)</b> Friedrichsthalerstrasse 19 D-66540 Neunkirchen Germany Tel: +49 6821 792 38 Fax: +49 6821 792 50 e-mail : <a href="mailto:info@sulzermembranes.com">info@sulzermembranes.com</a> Site Web: <a href="http://www.sulzerchemtech.com/t1_pervaporation.htm">http://www.sulzerchemtech.com/t1_pervaporation.htm</a> Contact : Dr H. Brüsckce
<b>Borsig GmbH (VP)</b> Egellstrasse 21 D-13507 Berlin Germany Tel : +49 30 430101 Fax : +49 30 430122 e-mail : <a href="mailto:bhoting@borsig.de">bhoting@borsig.de</a>	<b>Wolftechnik Filtersysteme GmbH (PV)</b> Malmsheimer Strasse 67 D-71263 Weil der Stadt Germany Tel: +49 7033 30140 Fax: +49 7033 301420

Tableau II-4. Coordonnées des principaux fournisseurs et équipementiers en pervaporation et perméation de vapeur en Allemagne.

<b>Suisse</b>
<b>CM-CELFA Membrantrenntechnik AG (PV, VP)</b>
Bahnhofstrasse CH-6423 Seewen-Schwyz Suisse Tel : +41 819 74 81 Fax : +41 819 74 50
<b>KREBS SWISS (PV, VP)</b>
Chemical and Process Plants Claridenstrasse 20 CH-8022 Zurich Suisse Tel : +41 1 286 74 74 Fax : +41 1 286 74 01
<b>KÜHNI (PV, VP)</b>
Chemical Engineering and Environmental Technology Gewerbestr. 28 P. O. Box 51 CH-4123 Allschwill Suisse Tel : +41 61 486 37 37 Fax : +41 61 486 37 77

Tableau II-5. Coordonnées des principaux fournisseurs et équipementiers en pervaporation et perméation de vapeur en Suisse.

Parmi les leaders allemands et suisses, SULZER CHEMTECH et CM-CELFA Membrantrenntechnik fournissent des membranes, des modules et peuvent aussi réaliser des installations clé en main alors que STERLING-SIHI Anlagentechnik, KREBS SWISS et KUHNI sont des exemples typiques d'équipementiers qui se focalisent sur le développement de procédés et d'installations clé en main sur la base des membranes développées par d'autres industriels. Par son statut d'institut de recherche appliquée, GKSS n'a pas pour vocation première l'industrialisation des membranes et procédés mais il s'est fortement impliqué dans ce domaine et peut en particulier fournir des membranes à tout industriel capable de les assembler dans un module. Créé en juin 1999, le groupe industriel allemand BEROPLAN est relativement polyvalent puisqu'il commercialise des unités de filtration (micro, ultra et nano), d'osmose inverse et aussi de pervaporation ou perméation de vapeur. Le secteur VACONO d'ALUMINIUM RHEINFELDEN, en collaboration avec GKSS qui fournit les membranes utilisées par VACONO, ainsi que le groupe allemand BORSIG se sont focalisés sur l'industrialisation d'unités de perméation de vapeur pour la récupération de vapeurs d'hydrocarbures dans les industries chimiques et les terminaux pétroliers pour satisfaire les nouvelles normes européennes de protection de l'environnement.

Bien qu'ayant développé une activité en pervaporation il y a quelques années avec notamment des succès en recherche ayant conduit à l'obtention de brevets (*cf* § II-1.), on remarquera qu'HOECHST ne figure plus parmi les fournisseurs potentiels, ayant abandonné cette partie de l'activité en raison des difficultés rencontrées pour le développement commercial de ce procédé.

Par ailleurs, SULZER CHEMTECH commercialise aussi actuellement des modules de démonstration de PV ou VP équipés de membranes céramiques (modules PERVAP<sup>®</sup> SMS) et le procédé devrait être industrialisé dans les prochaines années. Dans le même ordre d'idées, KÜHNI propose des installations clé en main de PV ou VP sur la base de modules équipés de membranes inorganiques tubulaires. Très récemment apparues sur le marché de la pervaporation et de la perméation de vapeur, les membranes inorganiques présentent des caractéristiques exceptionnelles (en termes de flux, sélectivité, résistance chimique et thermique) et pourraient jouer un rôle important dans le développement industriel de ces procédés de séparation par membranes.

*Comparés à l'Allemagne et dans une moindre mesure à la Suisse, les autres pays d'Europe semblent très en retard dans l'industrialisation des procédés de pervaporation et de perméation de vapeur, comme le montre clairement le Tableau II-6 qui ne compte que trois références.*

<p><b>Grande-Bretagne</b>  <b>The SMART Chemical Company Ltd (PV)</b>  Unit 5  Blatchford Road  Horsham  West Sussex RH13 SQR  Great Britain  Tel : +44 1403 262694  Fax : +441403 269295  e-mail : smartchemicals@btconnect.com  Contact : Dr Karon Buck</p>
<p><b>France</b>  <b>Sterling Fluid Systems (VP)</b>  1 avenue Georges Politzer  78 190 TRAPPES  Tél : 01 34 82 39 00  Fax : 01 34 82 39 61  Contact: Dr Jean-Pierre Ramon</p>
<p><b>Pays-Bas</b>  <b>PERVATECH BV (PV,VP)</b>  Rondweg 48  7468 MC Enter  The Netherlands  Tel : +31 547 383114  Fax : +31 547 385153  e-mail : <a href="mailto:info@pervatech.nl">info@pervatech.nl</a>  Site Web : <a href="http://www.aquatec-rai.com/aquatec98/velterop">http://www.aquatec-rai.com/aquatec98/velterop</a> (site non actualisé)  Contact : Dr F. M. Velterop</p>

Tableau II-6. Coordonnées des fournisseurs et équipementiers en PV ou VP dans les pays d'Europe autres que l'Allemagne et la Suisse.

Fondée en Grande Bretagne en 1993, la société SMART CHEMICAL COMPANY commercialise actuellement des unités de pervaporation pour la concentration ou le séchage de solvants organiques à partir de membranes zéolites tubulaires. Aux Pays-Bas, le même type d'approche est par ailleurs revendiqué par PERVATECH BV (anciennement connu sous le nom de VELTEROP Ceramic Membrane Technology) qui commercialise des unités de séparation équipées de membranes céramiques tubulaires pour le séchage de gaz (azote etc...) ou de solvants

organiques. Ces deux sociétés européennes ont donc clairement opté pour l'utilisation des nouvelles membranes inorganiques en pervaporation ou perméation de vapeur.

Après l'abandon de l'activité «pervaporation» par le CARBONE LORRAINE, à notre connaissance il n'existe en France à l'heure actuelle qu'une seule entreprise en activité dans les domaines qui nous intéressent. Cette entreprise, du nom de STERLING FLUID SYSTEM, est un équipementier qui commercialise des unités de perméation de vapeur fabriquées par un industriel allemand (STERLING/SIHI Anlagentechnik GmbH) (Tableau II-6).

### II-2.3- Les fournisseurs aux USA

***Aux Etats-Unis, il est clair que Membrane Technology & Research (MTR) reste le leader incontesté de l'industrialisation de ces deux techniques. Deux autres groupes revendiquent des actions dans les deux domaines concernés PV et VP (Bend Research et Isotronics) (Tableau II-7).***

Etats-Unis
<p><b>Bend Research Inc.</b> (PV, VP)            64 550 Research Road            Bend            OR 97701            USA            Tel : +1 541 382 41 00</p>
<p><b>Isotronics</b> (PV, VP)            5234 East Hatcher            Paradise Valley            AZ 85253            USA            Tel: +1 602 998 1694            Fax: +1 602 922 7003            Site Web: <a href="http://www.isotronics.com">http://www.isotronics.com</a></p>
<p><b>Membrane Technology &amp; Research Inc</b> (PV,VP)            1360 Willow Road            Menlo Park            CA 94025            USA            Tel: +1 415 328 2228            Fax: +1 415 328 6580            Site Web: <a href="http://www.mtrinc.com">http://www.mtrinc.com</a>            Contact : Dr Andre Da Costa</p>

Tableau II-7. Coordonnées des principaux industriels en pervaporation et perméation de vapeur aux Etats-Unis.

Par ailleurs, comme nous l'avons vu par l'examen des brevets sur ces techniques, les groupes pétroliers se sont aussi intéressés à la PV ou la VP. Il semble selon une information transmise par David Tuohey, un ancien ingénieur ayant participé à la recherche en pervaporation chez Texaco que ce groupe ait finalement abandonné en 1996 le projet PV en raison de la difficulté à trouver les

premiers industriels à risquer l'investissement dans cette nouvelle technologie. Notons que cette date correspond aussi à l'interruption brutale de la parution de brevets sur la PV de Texaco, malgré une activité de recherche très intense et la réalisation de modules de PV dans les années 1990.

Ce n'est manifestement pas la politique du groupe issu de la fusion Mobil/Exxon qui montre sur son site Web l'introduction d'un procédé de séparation par membrane pour l'extraction de solvants d'huiles de lubrification dans un flow-sheet d'un complexe de raffinerie (12). De plus amples informations sur ce procédé de séparation par membrane (MAX-DEWAX<sup>TM</sup>), qui relève de la PV, sont données par un brevet de Mobil Oil paru en 1997 (13). Même si elle reste peut-être limitée, l'introduction d'un tel procédé sur un site de raffinerie nous semble être une percée intéressante de tels procédés dans l'industrie pétrolière qui était restée jusqu'à présent très réticente vis-à-vis de ces nouvelles technologies.

Nous avons aussi cherché à contacter Exxon Research and Engineering, l'auteur du nombre le plus important de brevets sur la pervaporation parus entre 1990 et 1995 mais le courrier nous a été retourné bien que l'adresse ait été vérifiée sur les Pages Jaunes avant envoi. Ainsi, les changements très rapides intervenant en raison des nombreux échanges et fusions dans le monde industriel rendent souvent très difficiles les prises de contact visant à obtenir des informations actualisées sur le développement de ces technologies. Le colloque annuel de la North American Membrane Society (NAMS 2000) a été l'occasion de rencontrer récemment Robert Schucker, l'auteur de la majorité des brevets Exxon sur la pervaporation dans les années 1990-1995. Selon lui, Exxon serait parvenu à implanter la pervaporation pour la séparation aromatiques/alcanes en Europe dans des unités du groupe Exxon, procédé développé sur la base de ses propres brevets, mais Exxon n'aurait pas persévéré dans cette voie en raison d'un retour sur investissement trop faible.

Par ailleurs, le séchage (déshydratation) de l'air ou de gaz constitue aussi un des domaines émergents de la perméation de vapeur qui intéresse non seulement MTR mais aussi d'autres groupes comme Air Products and Chemicals et Whatman (Tableau II-8).

<b>Etats-Unis – Perméation de vapeur pour le séchage d'air ou de gaz</b>
<b>Air Products and Chemicals - Permea Division</b> 11444 Lackland Road St. Louis MO 63146 USA Tel: +1 314 995 3300 ou +1 800 635 8842      Fax: +1 314 995 3500 Site Web: <a href="http://www.airproducts.com/permea/index.htm">http://www.airproducts.com/permea/index.htm</a>
<b>Membrane Technology &amp; Research Inc</b> 1360 Willow Road Menlo Park CA 94025 USA Tel: +1 415 328 2228      Fax: +1 415 328 6580 Site Web: <a href="http://www.mtrinc.com">http://www.mtrinc.com</a> Contact :Dr Andre Da Costa
<b>Whatman</b> 9 Bridewell Pl. Clifton NJ 07014 USA Tel: +1 973 773 5800 Site Web: <a href="http://www.whatman.com/markets/industrial.htm">http://www.whatman.com/markets/industrial.htm</a>

Tableau II-8. Coordonnées des principaux industriels aux Etats-Unis commercialisant des unités de séchage d'air (ou de gaz) par perméation de vapeur.

## II-2.4- Aperçu pour la sphère Asie-Pacifique

Nous avons aussi cherché à étudier la sphère Asie-Pacifique, mais la recherche d'informations sur cette partie du monde est rendue difficile par l'éloignement et la barrière des langues qui fait qu'en particulier sur Internet, de nombreuses informations la concernant sont illisibles bien qu'indexées par des moteurs de recherche performants. A ce jour, nous avons référencé quelques groupes japonais travaillant dans les domaines concernés par le biais d'annuaires spécialisés, de l'analyse des brevets et de l'ouvrage de référence en pervaporation de Jean Néel (1) (Tableau II-9).

<b>Japon</b>
<b>Daicel Chemical Industries, Ltd.</b> 2-5, Kasumigaseki 3-chome Chiyoda-ku Tokyo Japan
<b>Kuraray Co., Ltd.</b> Maruzen Bldg. 2-3-10 Nihonbashi Chuo-ku Tokyo 103 Japan
<p style="text-align: center;"><b>Mitsubishi Chemical Corporation</b></p> 5-2 Marunouchi 2-chome Chiyoda-ku Tokyo Japan Tel : + 8 1 3 3283 5536 Fax : + 8 1 3 3283 5809 Contact : Dr Munehisa Okada Site Web : <a href="http://www.m-kagaku.co.jp/">http://www.m-kagaku.co.jp/</a>
<p style="text-align: center;"><b>Toyobo Company</b></p> 2-8 Dojima-hama 2-chome Kita-ku Osaka 530 Japan
<b>Ube Industries Ltd.</b> Ube Building 2-3-11 Higashi-Shinagawa Shinagawa-ku Tokyo Japan

Tableau II-9. Coordonnées des principaux industriels au Japon travaillant en pervaporation ou perméation de vapeur.

*Afin de préciser le champ d'actions des entreprises sélectionnées et d'actualiser des informations souvent obsolètes, nous avons souhaité entrer en contact direct avec chaque industriel référencé, dans un premier temps sur la base d'un questionnaire structuré permettant une approche comparable de chacun d'entre eux.*

## **II-3- Un questionnaire d'enquête structuré**

### II-3-1. Présentation du questionnaire

Dans un premier temps, il s'agissait de normaliser l'approche des différents groupes travaillant en PV et VP en leur proposant un questionnaire permettant de dégager les grandes lignes de leur activité dans ces domaines et d'établir une base commune permettant un réel traitement de l'information collectée.

Mais loin de se limiter à une approche « normalisée », ce questionnaire en quatre parties (voir Annexe A-II-5) visait à collecter des informations actuelles et précises sur les différents points intéressant l'ADEME :

- Dans une première partie sont demandées des informations générales sur le groupe industriel avec le nom d'une personne à contacter, et les références d'un éventuel site Internet.
- La deuxième partie concerne les membranes et procédé de pervaporation et tente de cerner les activités en recherche, pilote et industrialisation de ce procédé ainsi que les caractéristiques des membranes utilisées.
- La troisième partie reproduit à l'identique les questions de la deuxième partie, dans le domaine de la perméation de vapeur.
- La dernière partie tente de dégager les caractéristiques principales du marché durant les dix dernières années (évolution, taux de couverture etc...) et de préciser les freins et les moteurs pour le développement de ces techniques.

Nous avons envoyé ce questionnaire à tous les fournisseurs et équipementiers que nous avons référencés pour l'Europe, les Etats-Unis et le Japon avec des échéances dépendant de la date de l'envoi et de l'éloignement géographique. Dès réception, chaque groupe contacté pouvait demander une version électronique de ce questionnaire qui permettait de gagner du temps.

### II-3-2. Analyse des réponses reçues

#### II-3-2-1. Remarques générales

Malgré un faible taux de réponse comme l'on pouvait s'y attendre pour ce type de démarche à laquelle tous les acteurs majeurs dans le domaine ont cependant bien voulu répondre sauf MTR, cette initiative permet de dégager certains points qui méritent d'être signalés :

- Il est difficile d'obtenir des informations précises et complètes sur les activités des acteurs industriels majeurs en PV et VP. Ainsi, parmi les leaders européens GKSS nous a fourni une copie d'un article général écrit par cet Institut sur la PV sans répondre au questionnaire fourni tandis que SULZER CHEMTECH (ex-GFT) et STERLING FLUID SYSTEMS (et son homologue allemand STERLING-SIHI Anlagentechnik) ont opté pour la voie du compromis en donnant les grandes lignes de leur activité actuelle, sans généralement pouvoir préciser le nom de leurs clients pour respecter le contrat qui les lie avec eux et qui stipule généralement que le nom du client ne doit pas être divulgué. Le leader américain MTR nous a par ailleurs clairement indiqué qu'il ne souhaitait pas

répondre à ce questionnaire pour des raisons de confidentialité mais il y a eu contact et échange d'informations. Ainsi, les réponses reçues ne peuvent être qu'une des sources d'information sur les membranes disponibles commercialement ou les applications industrielles de ces procédés, points qui font l'objet des deux parties suivantes de ce rapport.

- Certains industriels indexés comme ayant une activité dans ces domaines dans des annuaires spécialisés n'ont, en fait, pas (ou plus) d'activité en PV et VP. C'est par exemple le cas de FuMA-Tech qui commercialise des membranes denses pour d'autres procédés etc...
- Certains industriels très actifs en PV dans les années 1995 (TEXACO, HOECHST...) ont abandonné leur activité en pervaporation pour une raison commune : la très grande difficulté à industrialiser et à commercialiser de façon rentable le procédé qu'ils avaient par ailleurs développé de façon très satisfaisante.
- La très grande majorité des applications industrielles de la pervaporation reste encore limitée à la déshydratation de solvants organiques sur la base de membranes hydrophiles de type alcool polyvinylique (PVA) réticulé
- Ces technologies permettent d'importantes économies de matières premières et d'énergie et apportent parfois des solutions très spécifiques à des problèmes particulièrement difficiles à résoudre par les technologies classiques (exemple : cas de la récupération du chlorure de vinyle)
- Les industriels anticipent une croissance significative de la perméation de vapeur (de l'ordre de 5 à 10% en parts de marché, correspondant à un chiffre d'affaires doublant tous les ans depuis quelques années, selon MTR et STERLING-SIHI Anlagentechnik qui s'accordent sur ces estimations) alors que la croissance de la pervaporation devrait rester beaucoup plus limitée (SULZER CHEMTECH anticipe un taux zéro pour les années à venir et MITSUBISHI CHEMICALS prévoit même une faible décroissance de son activité en PV pour la même période)

### II-3-2-2. Les freins au développement de ces techniques membranaires

Dans une partie du questionnaire (voir en Annexe A-II-5), nous avons demandé aux fournisseurs et équipementiers en PV et VP de nous indiquer quels sont, selon eux, les freins au développement et à l'industrialisation de ces nouvelles technologies en nous précisant le degré de pertinence pour chacun d'entre eux.

- Les acteurs européens mentionnent de façon unanime la difficulté à implanter ces nouvelles techniques dans l'industrie, et la pervaporation en particulier, en raison d'une *méconnaissance* de ces technologies dans l'industrie ou de la *méfiance* des industriels potentiellement utilisateurs même lorsque ces technologies ont fait leur preuve au stade pilote. Ce sont les deux freins qui sont systématiquement considérés comme les plus pertinents sur l'échelle de 5 que nous avons soumise à l'appréciation des industriels sollicités (Tableau II-10). Avec le même degré de pertinence, un industriel japonais (MITSUBISHI CHEMICALS) considère aussi le coût élevé des modules et les problèmes liés à la fabrication industrielle des membranes.
- Parmi les autres freins au développement de ces techniques, les industriels mentionnent le coût encore élevé des membranes, des problèmes au niveau des propriétés ou de la fiabilité des membranes, de leur fabrication industrielle et de leur durée de vie ainsi que la forte spécificité de ces procédés de séparation.

<b>Critères pour l'estimation du degré de pertinence de plusieurs freins potentiels à la diffusion de la PV et VP dans l'industrie</b>					
	<b>Non pertinent</b>	<b>Faiblement pertinent</b>	<b>Pertinent</b>	<b>Très pertinent</b>	<b>Extrêmement pertinent</b>
<b>Coût élevé du process design</b>	1	1			
<b>Coût élevé de fonctionnement</b>	1	1			
<b><u>Coût élevé des modules</u></b>		1		<b>1</b>	<b>1</b>
<b><u>Coût élevé des membranes</u></b>		1	1	<b>1</b>	
<b>Fiabilité des modules</b>		1	1		
<b>Propriétés des modules</b>		1	1		
<b><u>Durée de vie des modules</u></b>			1	<b>2</b>	
<b>Fiabilité des membranes</b>		1	1		
<b><u>Propriétés des membranes</u></b>		1	<b>2</b>		
<b><u>Durée de vie des membrane</u></b>			1	<b>2</b>	
<b><u>Fabrication industrielle des membranes</u></b>		1		<b>1</b>	<b>1</b>
<b><u>Forte spécificité de séparation de la PV et VP</u></b>			<b>3</b>		
<b><u>Manque de R&amp;D</u></b>		1	<b>2</b>		
<b><u>Méconnaissance des potentiels de la PV et VP dans l'industrie</u></b>			1		<b>3</b>
<b><u>Méfiance de l'industrie vis-à-vis de ces nouvelles technologies</u></b>			1		<b>3</b>

Tableau II-10 : Les différents freins au développement industriel de la pervaporation et de la perméation de vapeur dans l'industrie (à partir des réponses des trois industriels européens majeurs en PV et VP et de celle de MITSUBISHI CHEMICALS, industriel japonais). *Les chiffres indiqués correspondent au nombre de réponses obtenues pour chaque catégorie.*

### II-3-2-3. Les moteurs du développement de ces techniques membranaires

Dans une autre partie du questionnaire (voir en Annexe A-II-5), nous avons aussi demandé aux fournisseurs et équipementiers en PV et VP d'identifier quels sont, ou pourraient être, une aide au développement industriel de ces technologies, ceci dans le but clairement mentionné d'identifier des domaines d'actions futures pour la promotion de ces technologies dans l'industrie selon le projet de l'ADEME.

D'après les réponses analysées (Tableau II-11), des spécifications environnementales plus sévères et l'augmentation du coût de l'énergie seraient très certainement de très fortes incitations au développement de ces nouvelles technologies.

Parmi les aides générales au développement de ces procédés jugées les plus pertinentes par les industriels, on note aussi la formation spécifique des ingénieurs de l'industrie et les opérations de promotion de ces techniques par les agences gouvernementales. Ces derniers points sont par ailleurs tout à fait en accord avec la vaste campagne de formation (création d'un logiciel didactique de démonstration des capacités de la pervaporation (14)) et de promotion de la pervaporation (en particulier par des opérations de démonstration sur le terrain : décontamination du sol dans une base américaine après pollution par le tétrachloroéthylène (15)) lancée récemment par l'Environmental Protection Agency aux USA.

Par ailleurs, on note qu'une amélioration des modules ou du procédé serait aussi souhaitée pour diminuer le coût des unités de séparation qui semble rester un des freins importants à la large diffusion de ces techniques dans l'industrie.

Enfin, tout ce qui pourrait accroître les performances des membranes (en termes de flux, sélectivité, stabilité, durée de vie, résistance à la température...) aiderait aussi le développement de ces technologies membranaires. Les industriels mentionnent ainsi un intérêt pour de nouvelles formulations polymères devant faciliter la réalisation des membranes industrielles (moins de solvants volatils etc...) et le développement de membranes inorganiques qui présentent des propriétés exceptionnelles (très hauts flux, bonne sélectivité et résistance aux températures élevées).

<b>Critères pour l'estimation du degré de pertinence de plusieurs moteurs potentiels pour le développement de la PV et VP dans l'industrie</b>					
	<b>Non pertinent</b>	<b>Faiblement pertinent</b>	<b>Pertinent</b>	<b>Très pertinent</b>	<b>Extrêmement pertinent</b>
<b>Meilleures performances des membranes (flux, sélectivité)</b>			<b>3</b>		
<b>Augmentation de la durée de vie des membranes</b>			<b>2</b>	<b>1</b>	
<b>Meilleure stabilité des membranes</b>			<b>1</b>	<b>2</b>	
<b>Nouvelles formulations polymères pour faciliter la réalisation des membranes industrielles</b>		<b>1</b>	<b>2</b>		
<b>Nouvelles formulations polymères contenant moins de solvants volatils</b>	<b>1</b>		<b>2</b>		
<b>Développement de nouveaux polymères filmogènes</b>		<b>1</b>		<b>2</b>	
<b>Développement de matériaux membranaires inorganiques</b>		<b>1</b>		<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Meilleure conception des modules</b>		<b>1</b>		<b>1</b>	
<b>Meilleure conception de procédé</b>			<b>2</b>	<b>1</b>	
<b>Développement de procédés hybrides fondés sur la PV ou VP</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	
<b>Spécifications environnementales plus sévères</b>			<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Augmentation du coût de l'énergie</b>		<b>1</b>	<b>1</b>		<b>1</b>
<b>Formation spécifique pour les ingénieurs</b>	<b>1</b>		<b>1</b>	<b>1</b>	
<b>Opérations de promotion de ces techniques par les agences gouvernementales</b>			<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<i>Autres facteurs :</i>					
<b>Diminution du coût de l'ensemble du système de séparation</b>					<b>1</b>

Tableau II-11 : Les différents moteurs du développement industriel de la pervaporation et de la perméation de vapeur dans l'industrie (à partir des réponses des trois industriels européens majeurs en PV et VP et de celle de MITSUBISHI CHEMICALS, industriel japonais). Les chiffres indiqués correspondent au nombre de réponses obtenues pour chaque catégorie.

## II-4. Les différents types de membranes de PV et VP sur le marché

*Il n'existe en fait que très peu de fournisseurs de membranes de PV et VP en Europe et aux USA* (§ II-2 et Réf.1). La structure chimique de la couche active est soit très simple et quasiment commune à tous les fournisseurs (exemple : PVA, PDMS etc...) soit plus complexe et très spécifique à certains mélanges, exclusivement organiques en particulier, et alors souvent confidentielle.

Comme il est d'usage dans ce domaine, on distingue 3 types de membranes qui présentent des caractéristiques propres :

- les membranes hydrophiles
- les membranes organophiles
- les membranes organosélectives.

### II-4-1. Les membranes hydrophiles

Ce sont les premières membranes à avoir été commercialisées pour la déshydratation des solvants organiques par pervaporation. La déshydratation des liquides organiques avec ce type de membranes reste encore aujourd'hui le principal domaine d'application de la pervaporation dans l'industrie.

Hydrophiles, ces membranes permettent l'extraction de l'eau avec des flux et sélectivité qui dépendent de la structure chimique de la couche active et de la manière dont celle-ci a été réticulée. Comme le montre le Tableau II-12, la très grande majorité des membranes hydrophiles actuellement disponibles sur le marché est à base d'alcool polyvinylique (PVA), plus ou moins réticulé ou réticulé par des agents spéciaux pour garantir la tenue des membranes en milieu acide (membrane PERVAP 2205) ou en milieu fortement solvant (membrane PERVAP 2202). On note l'approche originale de GKSS avec le développement de membranes Simplex de type polyélectrolytes complexes. De part sa nature d'institut de recherche, GKSS n'a pas pour vocation première la commercialisation des membranes mais il peut en fournir à tout industriel capable de les assembler dans un module.

Membrane	Structure	Remarques
<b>PERVAP 2200</b>	PVA réticulé/support PAN	
<b>PERVAP 2201</b>	PVA fortement réticulé/ PAN	Sélectivité ↗ Flux ↘
<b>PERVAP 2202</b>	PVA spécialement réticulé/PAN	Déshydratation des esters
<b>PERVAP 2205</b>	PVA spécialement réticulé/PAN	Déshydratation des acides
<b>PERVAP 2210</b>	PVA faiblement réticulé/PAN	Déshydratation finale des alcools
<b>PERVAP 2510</b>	PVA spécialement réticulé/PAN	Déshydratation de l'iso-propanol
<b>CM-Celfa</b>	PVA réticulé/PAN	
<b>GKSS Simplex</b>	Polyélectrolytes complexes/PAN	

Tableau II-12 : Les membranes hydrophiles produites industriellement en Europe et aux USA. *PERVAP® est une marque déposée par le groupe SULZER CHEMTECH.*

#### II-4-2. Les membranes organophiles

Les membranes organophiles ont été développées plus récemment que les membranes hydrophiles. A l'inverse des premières, elles permettent de traiter des effluents aqueux ou gazeux pour en éliminer un composé organique.

A l'heure actuelle, il n'existe à notre connaissance que très peu d'exemples de l'utilisation industrielle de telles membranes pour le traitement d'effluents aqueux par pervaporation malgré le fort potentiel apparent de cette technique, en particulier pour l'extraction de composés organiques très peu solubles dans l'eau. Cela contraste avec le nombre de travaux de recherche dans ce domaine, très probablement en raison des faibles créneaux pour ce type d'applications et des petits volumes concernés. MTR mentionne cependant qu'à l'avenir, l'extraction d'arômes par pervaporation pourrait être une application importante des membranes organophiles qui permettent une séparation à basse température et évite ainsi la dégradation de ces produits à haute valeur ajoutée.

La plupart des applications actuelles des membranes organophiles concernent donc la perméation de vapeur, l'exemple type concernant l'extraction de composés hydrocarbonés de l'air ou de gaz (MTR).

Comme pour les membranes hydrophiles, on retrouve la prédominance très forte de certaines structures chimiques (PDMS et apparentés) parmi les membranes organophiles commerciales (Tableau II-13). Là encore, GKSS se distingue par la mise au point d'une membrane originale de type poly(éther-bloc-amide) (PEBA) qui permet le traitement d'effluents aqueux contenant des phénols.

Membrane	Structure	Remarques
<b>PERVAP 1060</b>	PDMS réticulé/support PAN	
<b>PERVAP 1070</b>	PDMS réticulé + silicalite / PAN	Recommandé pour les composés organiques très solubles dans l'eau
<b>MTR 100</b>	PDMS réticulé/support poreux	
<b>MTR 200</b>	EPDM / PDMS réticulé / support poreux	Couche active = bi-couches
<b>GKSS PEBA</b>	PEBA / support poreux	Extraction des phénols
<b>GKSS PDMS</b>	PDMS réticulé / support poreux	
<b>GKSS PMOS</b>	PMOS réticulé / support poreux	

Tableau II-13 : Les membranes organophiles produites industriellement en Europe et aux USA. *PERVAP® est une marque déposée par le groupe SULZER CHEMTECH.*

#### II-4-3. Les membranes organosélectives

A notre connaissance, il n'existe à l'heure actuelle que deux exemples d'applications industrielles très récentes de la pervaporation ou de la perméation de vapeur avec ce type de membranes qui font néanmoins l'objet de recherches au niveau international car elles permettent de séparer des mélanges de composés organiques et présentent de très forts enjeux, en particulier pour l'industrie pétrolière pour :

- La séparation de mélanges azéotropiques : exemple : purification du MTBE et de l'ETBE, nouveaux agents promoteurs d'indice d'octane utilisés aux USA et en Europe en remplacement des additifs au plomb pour la protection de l'environnement
- La séparation de composés de points d'ébullition très proches ou dont la courbe d'équilibre-liquide vapeur témoigne d'un enrichissement quasi-nul en phase vapeur : exemple : extraction de composés aromatiques des alcanes (débenzénification des essences)

Deux cas d'applications industrielles des membranes organosélectives sont réalisés par SULZER CHEMTECH et concernent l'extraction de méthanol de mélanges exclusivement organiques de type Méthanol/Ester méthylique et seront détaillés dans un chapitre suivant (§ II-5. Exemples d'applications industrielles de la pervaporation et la perméation de vapeur).

Le Tableau II-14 indique les références des membranes organosélectives disponibles commercialement et rappelle leur domaine d'application, sans indiquer leur structure chimique qui reste confidentielle.

Membrane	Remarque	Domaine d'application
PERVAP 2256 1	Extraction du méthanol	Exemple : séparation méthanol/ester méthylique ou éther méthylique (MTBE)
PERVAP 2256 2	Extraction d'éthanol	Exemple : séparation éthanol/éther éthylique (ETBE)

Tableau II-14 : Les membranes organosélectives produites industriellement. *PERVAP®* est une marque déposée par le groupe *SULZER CHEMTECH*.

## **II-5. Exemples d'applications industrielles de ces technologies**

### II-5-1. Applications industrielles de la pervaporation

*Selon les documents techniques de SULZER CHEMTECH (ex-GFT) et l'analyse de J. Néel dans son ouvrage de référence sur la pervaporation (1), 90% des unités de pervaporation commercialisées dans le monde l'ont été par GFT ou ses associés qui détiennent donc un quasi-monopole sur l'industrialisation de cette technologie.*

*Entre 1984 (début de l'industrialisation de la PV par GFT) et 1996, 63 unités de pervaporation ont été installées. Comme le montre le Tableau II-15, seule l'une d'entre elles concerne une application autre que la déshydratation de solvants organiques qui constitue encore à l'heure actuelle le grand domaine d'application de la pervaporation dans l'industrie. On recense 22 unités de déshydratation de l'éthanol (première application industrielle de la PV), 16 unités de déshydratation de l'isopropanol et 12 unités multifonctionnelles destinées à traiter un certain nombre de solvants organiques de manière polyvalente.*

D'autres applications concernent la déshydratation des esters ou des esters, ainsi que le séchage de quelques mélanges de solvants organiques.

On note aussi deux cas qui, bien qu'anecdotiques, illustrent bien d'autres potentialités intéressantes de la pervaporation :

- La déshydratation de la triéthylamine qui montre la faisabilité du procédé même pour une base organique forte à partir d'une membrane spécialement conçue par GFT pour ce type d'application (GFT 2302).
- La récupération de trichloroéthylène dans une unité de nettoyage à sec, qui est un des rares exemples d'industrialisation de la pervaporation pour l'extraction de COV de l'eau, malgré le fort potentiel de certaines membranes (PDMS et dérivés) pour ce type d'applications. Nous savons par ailleurs que MTR a aussi déjà commercialisé quelques unités de pervaporation pour l'extraction de COV de l'eau.

Les capacités de production de ces unités varient généralement entre 5 000 et 30 000 l/jour et seules quelques installations ont été conçues pour traiter des capacités bien supérieures ayant atteint jusqu'à 150 000 l/jour pour l'unité de Béthéniville qui n'est actuellement plus en service.

12 ans d'industrialisation de la pervaporation par GFT et associés (1984-1996)
<p><b>Pour la déshydratation de solvants organiques (62 unités)</b></p> <p><i>Déshydratation des alcools formant un azéotrope avec l'eau</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Ethanol</u> (22 unités) : <b>Allemagne</b> : Brüggemann, Holtzman, Rhône-Poulenc, Schering, Spradau, <b>Autriche</b> : Vogelbusch, <b>France</b> : Béthéniville, Distillerie de Provins, <b>Italie</b> : Bracco et Bracco Pharma, <b>Hongrie</b> : Nitrokemia, <b>Japon</b> : Kurita, Mitsubishi et plusieurs groupes industriels en chimie et pharmacie (noms non-divulgués), <b>Malaisie</b> : industrie chimique, <b>Slovaquie</b> : Slovako-Farma, <b>Taiwan</b> : industrie chimique...</li> <li>• <u>Isopropanol</u> (16 unités) : <b>Allemagne</b> : Bayer et industries chimique et pharmaceutique (noms non-divulgués), <b>France</b> : Expansia, et industrie pharmaceutique, <b>Irlande</b> : Pfizer Pharma, <b>Japon</b> : Horikawa Chemicals, NEC, Ohgaki, Sumitomo, et industrie chimique, <b>Pays-Bas</b> : DSM-Andeno, Philips, <b>USA</b> : Fluor Daniel, Sterling, Union Carbide</li> </ul> <p><i>Unités multifonctionnelles (12 unités)</i></p> <p><b>Allemagne</b> : Bayer, Deutsch Solvay, Dynamit Nobel, <b>Canada</b> : Exxon, <b>France</b> : EDF (Les Renardières), <b>Grande-Bretagne</b> : Chemoxy, <b>Irlande</b> : Pfizer Pharma, <b>Japon</b> : Niigata, Kao, <b>USA</b> : Pfizer</p> <p><i>Déshydratation d'autres solvants ou de mélanges réactionnels</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Esters</u> (4 unités) : <b>Allemagne</b> : Dynamit Nobel, et industrie chimique (noms non divulgués), <b>Inde</b> : Chemox (accélération de la synthèse de l'oxalate d'éthyle)</li> <li>• <u>Ethers</u> (4 unités) : <b>France</b> : Sipsy (MTBE), <b>Japon</b> : Chuo Chemicals, <b>Suisse</b> : Sandoz, <b>USA</b> : BASF</li> <li>• <u>Mélanges de solvants</u> (3 unités) : <b>Allemagne</b> : Bosch, Dynamit Nobel, <b>Japon</b> : Hitachi Chemicals</li> <li>• <u>Triéthylamine</u> (1 unité) : <b>Japon</b> : industrie chimique</li> </ul> <p><b>Extraction de COVs de l'eau (1 unité)</b></p> <p><i>Récupération et recyclage de COVs</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Tétrachloroéthylène</u> (1 unité) : récupération du TCE dans une unité de nettoyage à sec</li> </ul>

Tableau II-15. Les 63 unités de pervaporation installées par GFT et associés sur une période de 12 ans entre 1984 et 1996. *Remarque : Parfois seul le type d'industrie est cité conformément aux clauses de confidentialité liant GFT et son client.* (Sources : Documents techniques de GFT et ouvrage de référence de J. Néel (1)).

*Parce qu'elle s'affranchit des limitations thermodynamiques imposées par les azéotropes qui nécessitent l'utilisation de tiers corps en distillation, la pervaporation représente une solution très adaptée au fractionnement des mélanges azéotropiques dans le cas où le composé à extraire est minoritaire (16,17).*

C'est typiquement le cas de la **déshydratation de l'éthanol** par des procédés hybrides distillation/pervaporation qui ont été très largement étudiés comme le montre l'excellente mise au point de F. Lipnizki *et al.* sur les procédés hybrides mettant en jeu la pervaporation (18).

D'un point de vue général, ces procédés hybrides permettent :

- de produire un *éthanol « anhydre » (c'est-à-dire à très faible teneur en eau) de meilleure qualité que le procédé classique de distillation* (pas de contamination possible par le tiers corps habituellement utilisé en distillation et qui rend l'alcool impropre à un usage dans l'industrie pharmaceutique) (19-21)
- des *économies d'énergie importantes* par rapport à la distillation azéotropique avec tiers corps (18-20,22). L'étude réalisée par le groupe LURGI (19) sur une installation industrielle ayant tourné pendant un an pour déshydrater de l'éthanol à 94 pds % par un procédé hybride distillation/PV montre que le procédé hybride décrit, s'il ne permet pas de gagner en coûts d'investissement, permet une économie d'environ 60% en coûts opératoires (principalement dues à des économies d'énergie) comme le montrent les résultats du bilan rapporté dans le Tableau II-16. Ces chiffres sont à rapprocher de ceux de Brüsckhe et Tusel qui revendiquent des économies de l'ordre de 28% en coûts d'investissement et de 40 % en coûts opératoires pour un procédé hybride plus complexe associant la pervaporation à deux unités de distillation dans le cas de la déshydratation d'éthanol dans la même plage de concentration (94%-99,85%) (21).

Poste de dépense	Distillation azéotropique (tiers-corps = cyclohexane)	Pervaporation
Vapeur basse pression	50-75	6,25
Eau de refroidissement	7,5	2
Energie électrique	2,25	5,70
Tiers-corps	2,4-4,5	*
Membranes	*	8-16
<b>Total des coûts</b>	<b>62-89</b>	<b>22-30</b>

Tableau II-16. Comparaison des coûts pour la déshydratation d'éthanol à 94 pds% par distillation azéotropique et par pervaporation. Coûts évalués en Deutsch Mark par tonne d'éthanol anhydre produit (99,8 pds%). (Source : Bilan réalisé en 1988 sur une installation industrielle de LURGI ayant tourné pendant un an (19)).

**La déshydratation de l'isopropanol** (deuxième application industrielle de la pervaporation par ordre d'importance) constitue un second cas d'école très largement étudié. La comparaison des coûts énergétiques de trois procédés utilisés pour la déshydratation de cet alcool (distillation, adsorption et pervaporation) montre que la pervaporation surclasse très largement les autres techniques séparatives classiques en terme d'économie d'énergie (Tableau II-17) selon une étude décrite par le groupe industriel allemand BMVT (23). Après une série d'études concordantes et très bien résumées dans la mise au point de F. Lipnizki *et al.* (18), on admet généralement que le procédé hybride distillation/pervaporation permet une économie en coûts opératoires de l'ordre de 30 à 40% par rapport au procédé classique de distillation par entraînement avec tiers-corps (généralement le benzène), gain principalement lié à une économie d'énergie.

Poste de dépense	Distillation azéotropique	Adsorption	Pervaporation
Energie d'évaporation	17	3,3	3,9
Energie de condensation	17	*	*
Eau de refroidissement	*	3,3	3,9
Pompes etc...	2	22	4
<b>Total des coûts</b>	<b>36</b>	<b>29</b>	<b>12</b>

Tableau II-17. Evaluation des dépenses énergétiques (en kW/h) pour la déshydratation de 100 kg d'isopropanol (à partir de l'azéotrope : isopropanol 88 pds %) par trois procédés concurrents. (Source : Bilan réalisé par le groupe industriel allemand BMVT (23)).

*Un autre exemple d'application industrielle de la pervaporation qui tend à se développer selon SULZER CHEMTEC, concerne les procédés hybrides associant un réacteur chimique à une unité de pervaporation, généralement dans le but de déplacer un équilibre chimique (estérification...). C'est par exemple le cas de l'unité installée par GFT chez Chemox en Inde où l'enjeu est l'amélioration de la synthèse d'oxalate d'éthyle par déplacement de la réaction d'estérification par soutirage en continu de l'eau produite (voir Tableau II-15). Une autre étude réalisée par A. Dams et J. Krug de chez BASF (24) montre clairement les avantages de ce type de*

procédé pour les réactions d'estérification, les économies d'énergie ayant été estimées à 58% pour un procédé relativement complexe couplant le réacteur chimique, une unité de distillation et une unité de pervaporation (Voir Schéma de procédé : Figure II-7).

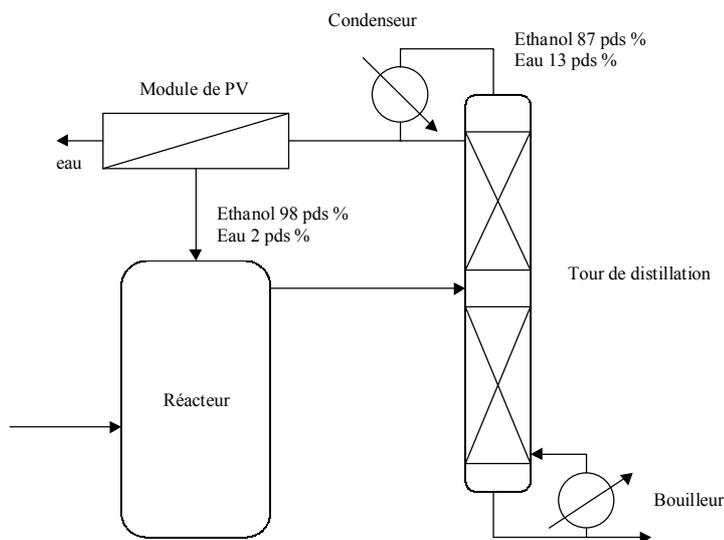


Figure II-7. Schéma du procédé hybride étudié par BASF pour déplacer un équilibre d'estérification en réalisant une économie d'énergie de 58% par rapport au procédé de déshydratation classique (la distillation) (d'après (24)).

***L'application industrielle de la pervaporation pour la séparation de mélanges exclusivement organiques représente certainement un des enjeux importants pour le développement de cette technologie dans l'industrie.***

Dans le cadre d'un contrat européen de type BRITE EURAM, GFT (aujourd'hui SULZER CHEMTECH) a développé avec l'aide de plusieurs partenaires dont l'Institut Français du Pétrole et notre laboratoire, le LCPM, un nouveau type de membranes de pervaporation très performantes qui permettent d'extraire des alcools de mélanges alcool /éther /hydrocarbure. L'application industrielle visée est la purification des éthers MTBE et ETBE, agents promoteurs d'indice d'octane utilisés aux USA et en Europe en remplacement des additifs au plomb pour la protection de l'environnement. L'intérêt de la pervaporation pour la purification de l'ETBE a été *validée au stade pilote* par l'Institut Français du Pétrole à Solaize. L'IFP a par ailleurs évalué que ce nouveau procédé (procédé hybride distillation/pervaporation) permettait des économies d'énergie variant entre 10 et 30 % (dépendant des conditions de la réaction de synthèse de l'ETBE) par rapport au procédé classique de purification de l'ETBE (25). Ce premier travail important sur la séparation de mélanges exclusivement organiques par pervaporation constitue la première mise au point de membranes organosélectives industrielles actuellement commercialisées par SULZER CHEMTECH pour l'extraction de méthanol ou d'éthanol (membranes PERVAP® 2256, application décrite en page 25).

Une autre étude avancée de procédé réalisée par TEXACO montre l'intérêt de la pervaporation pour la purification du carbonate de diméthyle qui forme un mélange azéotrope contenant environ 70 pds % de méthanol (26). Il n'est évidemment pas question d'éliminer tout le méthanol de cet azéotrope par pervaporation (cas défavorable où le composé à extraire serait largement majoritaire dans la charge à traiter). La pervaporation couplée à la distillation permet de franchir la barrière azéotrope et de réinjecter le mélange obtenu au niveau d'un plateau inférieur, selon un procédé finalement sensiblement voisin de celui breveté par l'Institut Français du Pétrole

pour la purification de l'ETBE par extraction d'éthanol (27). Comparé à la distillation, le procédé hybride Distillation/Pervaporation permet des économies importantes en coûts fixes et opératoires comme le montrent les données économiques de TEXACO rassemblées dans le Tableau II-18. Malgré le coût significatif du remplacement des membranes, les coûts opératoires ne sont que d'environ 40 % ceux du procédé conventionnel de distillation, principalement en raison de l'utilisation de moins de vapeur à une pression sensiblement moins élevée (économie d'énergie).

Poste de dépense	Distillation	Distillation/Pervaporation (procédé hybride)
Coûts fixes	$1,5 \times 10^6$	$0,6 \times 10^6$
Coûts des utilitaires	171 000	45 000
Coût du remplacement Des modules	*	21 000
<b>Total des coûts opératoires</b>	171 000	66 000

Tableau II-18. Comparaison des coûts pour la purification du carbonate de diméthyle par distillation et par un procédé hybride Distillation/Pervaporation. Coûts évalués en Dollars Américains pour une production annuelle de 907 tonnes de carbonate de diméthyle. (Source : Etude économique réalisée en 1991 par TEXACO (26)).

*Malgré ces débuts prometteurs, il n'existe aujourd'hui qu'une seule application industrielle de la pervaporation avec des membranes organosélectives.*

Cette application concerne la production d'un ester méthylique par extraction de méthanol, unité installée par SULZER CHEMTECH dans une industrie de chimie fine (nom non divulgué) avec une capacité de production de 8,5 tonnes par jour (source : réponse de SULZER CHEMTECH au questionnaire d'enquête). C'est à notre connaissance le premier exemple d'industrialisation de la pervaporation pour la séparation d'un mélange exclusivement organique. On notera qu'il ne concerne pas l'industrie pétrolière, encore très réticente vis-à-vis de cette nouvelle technologie malgré la démonstration de son intérêt au stade pilote, mais l'industrie de la chimie fine.

De manière générale, SULZER CHEMTECH développe actuellement au stade pilote différentes approches extrêmement intéressantes, devant conduire très prochainement à une industrialisation croissante de la pervaporation pour la séparation de mélanges organiques :

- Développement de procédés hybrides de type Estérification/Pervaporation et Distillation/Pervaporation
- Développement de la pervaporation avec des membranes inorganiques qui présentent de très hauts flux et une très bonne résistance chimique et thermique. Ce travail a conduit à la réalisation du système PERVAP<sup>®</sup> SMS- Silica Membrane System (28) avec un module équipé de membranes céramiques tubulaires développé par SULZER CHEMTECH sous licence de l'ECN, la Fondation pour la Maîtrise de l'Energie aux Pays-Bas (29). Le système PERVAP<sup>®</sup> SMS- Silica Membrane System est actuellement disponible sous la forme de petites unités de démonstration et ne devrait être véritablement industrialisé que dans quelques années d'après une communication récente de N. Wynn de chez SULZER CHEMTECH à la dernière réunion annuelle de la North American Membrane Society (NAMS 2000) (30).

#### II-5-2. Applications industrielles de la perméation de vapeur

Selon un bilan réalisé par Favre *et al.* (31), il y avait en 1994 environ 38 installations de perméation de vapeur en activité dans le monde dont 26 étaient des unités MTR. Quatre ans plus tard, dans une mise au point de Baker *et al.* (32), MTR estime à environ une centaine les unités industrielles de perméation de vapeur dans le monde. Ce chiffre pourrait même actuellement

atteindre 160 unités d'après une étude de GKSS rapportée lors du dernier congrès EUROMEMBRANE en Septembre 1999 (33). *Malgré une incertitude sur le nombre exact d'unités actuellement en service, ces chiffres indiquent clairement une implantation croissante de la perméation de vapeur dans l'industrie.*

A l'origine aux USA où cette technologie s'est très majoritairement développée, la perméation de vapeur était plutôt réservée à de petites unités pour la récupération de composés relativement chers dans le but de faire des économies de matières premières. C'était par exemple le cas pour les fréons ou leurs substituts très coûteux pour lesquels la perméation de vapeur semble avoir été bien adoptée par l'industrie frigorifique américaine. Un autre exemple concerne la récupération d'oxyde d'éthylène, composé toxique utilisé pour la stérilisation par voie chimique.

A l'heure actuelle, les applications industrielles de la perméation de vapeur se sont beaucoup diversifiées comme le montre le Tableau II-19 résumant les principaux domaines d'activité de MTR, dont la mission principale est la récupération de composés hydrocarbonés légers issus de gaz tels que l'azote, l'hydrogène ou le méthane.

Ainsi, l'industrialisation de la perméation de vapeur par MTR intéresse principalement aujourd'hui 3 autres grands secteurs :

- L'industrie pétrochimique où elle permet la récupération et le recyclage de monomères (éthylène, propylène, chlorure de vinyle...) et de gaz inertes servant à la dévolatilisation des polymères correspondants avec des efficacités très élevées, pouvant atteindre plus de 99% pour le chlorure de vinyle où la VP est certainement une solution très avantageuse pour éviter tous les problèmes causés par ce monomère toxique soumis à une législation particulièrement contraignante
- La production de gaz naturel où elle permet le conditionnement à *température ambiante* du gaz naturel par élimination des hydrocarbures en C3+ et éventuellement des gaz acides (H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>)
- La production de Gaz de Pétrole Liquéfiés (GPL) en particulier sur des installations isolées (typiquement plate-forme off-shore) en opérant à *température ambiante*

*Parmi les avantages de cette technologie dont le retour sur investissement est généralement inférieur à un an d'après MTR (34), on note des économies importantes de matières premières (recyclage des monomères), une solution très adaptée au cas de la récupération des composés toxiques qui obéissent à une législation spéciale (chlorure de vinyle), le travail dans des conditions de température et pression beaucoup plus modérées que dans les procédés habituels et donc les économies d'énergie qui en résultent. C'est particulièrement le cas pour le traitement du gaz naturel et la production de GPL où la perméation de vapeur permet d'éviter des systèmes de réfrigération et de turbo-éjecteurs consommateurs d'énergie.*

<b>Exemples d' industrialisation récente de la perméation de vapeur par MTR</b>	
<b>Dans l'industrie pétrochimique</b>	<p><i>Récupération de monomères et recyclage de gaz inertes pour la dévolatilisation des polymères</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Polypropylène : Amoco, DSM, Formosa Plastics, Huntsman et Targor</li> <li>• PVC : Oxychem, Westalke, EVC, Geon, Solvay, Aiscondel, Hydro Polymers</li> <li>• Polyéthylène : Exxon, Formosa Plastics, Fina, Texas Eastman, Elenac</li> </ul>
<b>Production de gaz naturel</b>	<p><i>Conditionnement du gaz naturel</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Elimination des hydrocarbures en C3+</li> <li>• Elimination des gaz acides</li> <li>• Séchage de gaz</li> </ul>
<b>Production de GPL</b>	<p><i>Récupération de GPL lors du conditionnement du gaz naturel par un procédé hybride VP/PSA</i></p>

Tableau II-19. Les principaux domaines d'industrialisation de la perméation de vapeur aux Etats-Unis par MTR (Source : documents techniques de MTR (34)).

En Europe, les débuts de l'industrialisation de la perméation de vapeur concernent quelques unités, plus importantes que celles initialement implantées aux USA à la même époque, qui furent installées dans des terminaux pétroliers pour limiter les pertes d'hydrocarbures lors des opérations de transfert (31). Selon une communication récente à EUROMEMBRANE'99 (33), GKSS poursuit actuellement cette démarche en s'intéressant de petites unités pour la récupération des vapeurs de carburants dans les stations services. C'est le secteur VACONO d'ALUMINIUM RHEINFELDEN qui industrialise ces unités de perméation de vapeur (système VACONOVENT® (35)) utilisant des membranes GKSS pour la récupération d'hydrocarbures. Par ailleurs, le groupe allemand BORSIG (système VAPOURED® (36)) commercialise aussi des unités de perméation de vapeur pour la même application.

Le groupe STERLING (STERLING FLUID SYSTEMS en France, et STERLING-SIHI Anlagentechnik en Allemagne) a déjà aussi industrialisé en Europe des unités de perméation de vapeur pour le séchage d'hydrocarbures, le conditionnement du gaz naturel, l'élimination de COVs de l'air (chlorure de méthylène, acétone et hexane) et s'est aussi intéressé à l'application de cette technologie au cas très intéressant du chlorure de vinyle (Tableau II-20). La concentration moyenne en COV des effluents traités est de l'ordre de 10 g/ Nm<sup>3</sup> et les taux de récupération peuvent être très élevés (99,6%), le record ayant été atteint dans une unité de perméation de vapeur installée en Israël pour la récupération du chlorure de méthylène avec un taux de récupération de 99,97% et une concentration résiduelle très faible (0,02 g/ Nm<sup>3</sup>) qui peut être traitée facilement par un procédé d'adsorption (37). Le groupe STERLING a ainsi logiquement aussi développé et industrialisé un procédé hybride Perméation de Vapeur/Adsorption (VP/PSA) pour l'élimination de COVs de l'air permettant de traiter des débits variant entre 70 et 1700 Nm<sup>3</sup>/h. STERLING signale d'importantes économies en matières premières (chlorure de méthylène, hexane, chlorure de vinyle) et d'énergie (en particulier pour le chlorure de vinyle), ce qui correspond exactement aux revendications aussi formulées par le concurrent américain MTR. Le nom des différents clients industriels ne nous a pas été communiqué. On peut cependant signaler que toutes les applications visent l'industrie chimique ou pétrochimique, avec une exception qui concerne l'industrie pharmaceutique (extraction d'acétone de l'air).

<b>Exemples d'industrialisation de la perméation de vapeur par le groupe STERLING en Europe</b>		
<b>Type de séparation</b>	<b>Composés</b>	<b>Capacité de traitement</b>
<b>Séchage de gaz</b>	Hydrocarbures	1 500 kg/h
<b>Extraction de COVs de l'air</b>	Acétone	10 Nm <sup>3</sup> /h
	Chlorure de méthylène	70 à 1700 Nm <sup>3</sup> /h
	Hexane	250 Nm <sup>3</sup> /h
	Chlorure de Vinyle	200 Nm <sup>3</sup> /h
<b>Extraction de COVs de gaz légers autres que l'air</b>	Conditionnement du gaz naturel	700 Nm <sup>3</sup> /h

Tableau II-20. Les différentes unités de perméation de vapeur installées par le groupe STERLING en Europe (Source : Réponse de STERLING au questionnaire d'enquête)

Par ailleurs, on note une diversification des activités de SULZER-CHEMTECH (ex-GFT, initialement pionnier mondial dans le domaine de la pervaporation) qui industrialise maintenant aussi la perméation de vapeur pour le séchage, l'extraction de COV de l'air et l'élimination de méthanol ou d'éthanol de mélanges exclusivement organiques (Tableau II-21). Ce groupe développe aussi actuellement cette technologie pour l'extraction de COV de gaz autres que l'air (récupération de monomères comme l'éthylène).

Exemples d'industrialisation de la perméation de vapeur par SULZER CHEMTECH		
Type de séparation	Composés	Capacité de traitement
Séchage de gaz	Isopropanol	5 t/jour
	Isopropanol/Alcool n-butylique	62 t/jour
Extraction de COVs de l'air	Méthanol/Acétate de méthyle	300 m <sup>3</sup> /h
Séparation de mélanges exclusivement organiques	Méthanol/Borate de triméthyle (az.)	25 t/jour

Tableau II-21. Les différentes unités de perméation de vapeur installées par SULZER CHEMTECH (Source : Réponse de SULZER CHEMTECH au questionnaire d'enquête)

Parmi les différents avantages de cette technologie, SULZER CHEMTECH mentionne des économies importantes de matières premières grâce au recyclage de solvants usagés (l'exemple type étant le recyclage de l'isopropanol) et la séparation de mélanges azéotropiques de type MeOH/composé organique. La séparation du mélange azéotrope MeOH/ Borate de triméthyle permet par ailleurs une économie d'énergie significative et constitue, à notre connaissance, le seul exemple d'industrialisation de la perméation de vapeur (procédé hybride estérification/perméation de vapeur, Figure II-8) pour la séparation de mélanges exclusivement organiques. La séparation des mélanges exclusivement organiques par perméation de vapeur est un domaine qui pourrait connaître un fort développement dans les années futures selon SULZER CHEMTECH (38) qui se concentre sur le développement de procédés hybrides (distillation/perméation de vapeur ou estérification/perméation de vapeur) pour ce domaine d'applications.

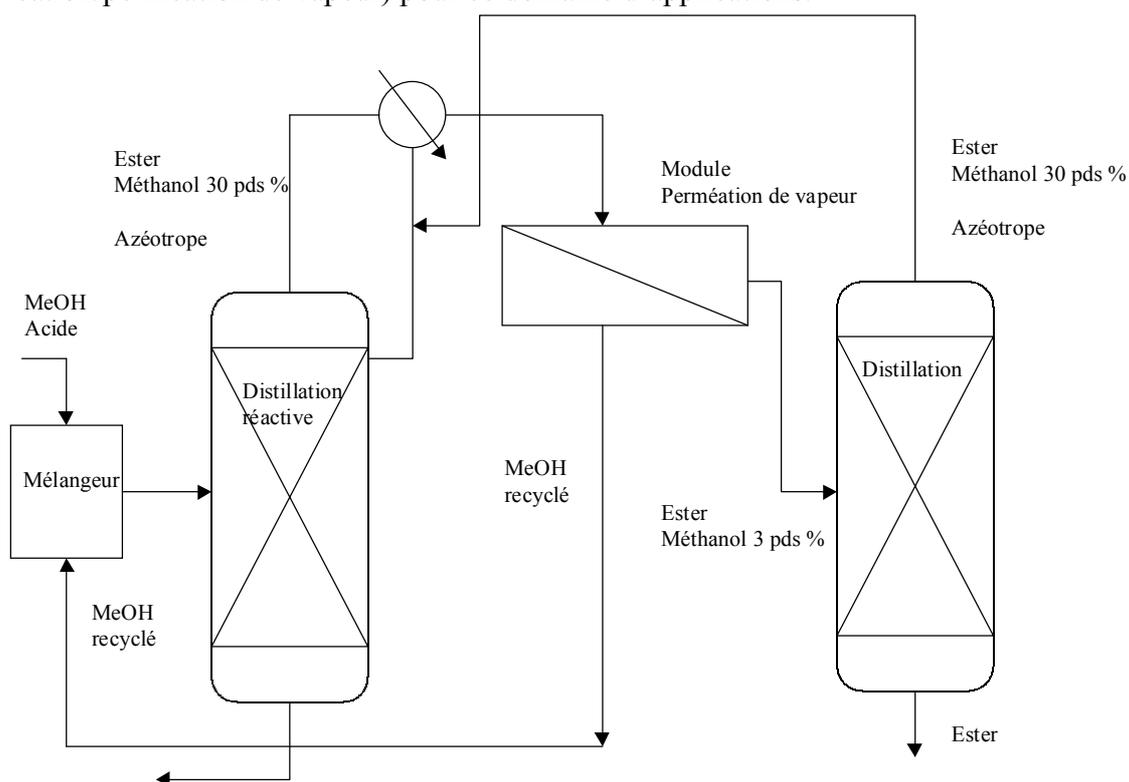


Figure II-8. Schéma du procédé hybride industrialisé par SULZER CHEMTECH pour la séparation du mélange Méthanol/Borate de triméthyle (d'après (38)).

Comme pour la pervaporation, on note par ailleurs l'intérêt de SULZER CHEMTECH pour les membranes inorganiques qui permettent l'extraction d'eau, de méthanol ou d'éthanol avec de forts flux et permettent d'étendre le champ d'application de la perméation de vapeur aux hautes

températures (déplacement des équilibres de polycondensation...). Ainsi les systèmes PERVAP® SMS- Silica Membrane System (28) que nous avons déjà présentés (voir page 25) et qui sont actuellement disponibles sous forme de petites unités de démonstration, pourraient aussi être utilisés pour des applications en perméation de vapeur.

## II-7. Remerciements

Etablir un état des lieux de l'industrialisation des techniques de PV et VP n'aurait pas été possible sans le concours de nombreuses personnes qui ont été sensibles à la démarche proposée par l'ADEME et ont pris le temps de répondre à nos questions.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Dr R. Schucker, l'auteur de la majorité des brevets EXXON dans les années 1990-1995, Dr U. Lenhard de chez FUMA-TECH, Dr K. Bödecker de chez GKSS, la société HOECHST, Dr I. Prevost, Dr J. Larue et Dr J. Ballaguet de l'INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, Dr A. Da Costa et Dr A. Mairal de chez MEMBRANE TECHNOLOGY AND RESEARCH (MTR), Dr J. P. Ramon de chez STERLING FLUID SYSTEMS et Dr K. Stürken de chez STERLING-SIHI ANLAGENTECHNIK, Dr H. Brüscke et Dr N. Wynn de chez SULZER CHEMTECH, Dr David Tuohey un ingénieur ayant participé aux projets pervaporation chez TEXACO, et Dr M. Okada de chez MITSUBISHI CHEMICALS.

## *Bibliographie*

1. J. Néel, Pervaporation, Tec & Doc (Ed.), 1997.
2. Woice ofACHEMA, World International Catalogue of International Chemical Equipment, CD-ROM, DECHEMA, Frankfurt, 2000.
3. KOMPASS <http://www.kompass.com/>
4. European Membrane Guide, Mulder, Tholen et Maaskant, Alinea (Ed.), livre + disquette, The Netherlands, 1997.
5. The 1998 Guide to Membrane and Separations Industry, Business Communications Co. (BCC) (Ed.), 1998 (246 pages) (Prix du livre 550 US \$, table des matières accessible en ligne <http://www.prgguide.com/reports/healthcare/r2-224w.html> ).
6. Electronic Membrane Information Library (EMILY) <http://www.ccw.ac.za/emily/>
7. International Directory of Membranes <http://www.ccw.ac.za/emily/database/index.html> Ce site donne accès à une base sur les fournisseurs de membranes dont la dernière mise à jour date d'Août 1996.
8. Membrane On Line <http://www.membraneonline.com>
9. Site du Club Français des Membranes <http://www.cfm-membrane.com>
10. Forum de discussion sur Internet : Membrane- discussion (membrane-discuss@ct.utwente.nl)
11. Separation Membranes, T. Sasano, B. Heydorne, H. Janshekar, 1996 (146 pages) (rapport disponible en ligne pour les souscripteurs, prix pour l'accès à l'intégralité du rapport 9 975 \$, <http://scup.sric.sri.com/Public/Reports/MEMBR000/Navigation.html> )
12. A propos de l'introduction d'une unité de séparation par membrane de PV ou VP (MAX-DEWAX™) dans un flow-sheet d'un complexe de raffinerie de Mobil, [http://www.mobil.com/mobil\\_research/refin/refin.html](http://www.mobil.com/mobil_research/refin/refin.html)
13. US patent 5 651 877 : Lubricating oil dewaxing with membrane separation, Mobil Oil Corporation, 1997.
14. J. Waterman, J. Springer, L. T. Dawson, Pervaporation software abstract, Proceedings of the Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM'99, Toronto, Canada, 12-18 Juin 1999, p 140 (contribution de l'US Environmental Protection Agency).
15. L. Vane, F. Alvarez, E. Giroux, Field demonstration of pervaporation for separation of volatile organic compounds from surfactant-based soil remediation fluid, Proceedings of the Congress on Membranes and Membrane Processes ICOM'99, Toronto, Canada, 12-18 Juin 1999, p 36 (contribution de l'US Environmental Protection Agency).
16. P. Aptel, N. Challard, J. Cuny et J. Néel, Application of the pervaporation process to separate azeotropic mixtures, Journal of Membrane Science, 1 (1976) 271-287.
17. J. Néel, R. Clément, Q. T. Nguyen, La pervaporation : un nouveau procédé de fractionnement des mélanges liquides, Entropie, 137/138 (1987) 53-56.
18. F. Lipnizki, R. W. Field et P. K. Ten, Pervaporation-based hybrid process : a review of process design, applications and economics, Journal of Membrane Science, 153 (1999) 183-210.
19. U. Sander, P. Soukup, Design and operation of a pervaporation plant for ethanol dehydration, Journal of Membrane Science, 36 (1988) 463-475. (contribution du groupe LURGI)
20. G. Tusel, A. Ballweg, Method and apparatus for dehydrating mixtures of organics liquids and water, U. S. Patent 4 405 409 (1983). (contribution de GFT)
21. G. Tusel, H. Brüscke, Use of pervaporation systems in the chemical industry, Desalination, 53 (1985) 327-338. (contribution de GFT)
22. H. Brüscke, G. Tusel, Economics of industrial pervaporation processes, dans Proceedings of the Conference on Membranes and Membrane Processes, 1986, p 581-586. (contribution de GFT) (Chemical Abstracts 106 : 198 297 a)

23. J. Bergdorf, Case study of solvent dehydration in hybrid processes with and without pervaporation, Proceedings of Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg, Germany, 11-15 Mars 1991, (Ed. R. Bakish), Bakish Materials Corporation, p 362-382 (contribution du groupe industriel allemand BMVT).
24. A. Dams, J. Krug, Pervaporation aided esterification – Alternatives in plant extension for an existing chemical process, Proceedings of Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg, Germany, 11-15 Mars 1991, (Ed. R. Bakish), Bakish Materials Corporation, p 338-348 (contribution du groupe industriel BASF).
25. I. Prevost, E. Maucci, C. Chau, J. Ballaguet, A. Forestiere, Mise en œuvre des nouvelles membranes de pervaporation pour la production d'éthers-carburant, dans Intégration des membranes dans les procédés, Lyon, 3-5 Mai 2000, Récents Progrès en Génie des Procédés, N°74, Vol. 14, 2000, p 155-161. (contribution de l'Institut Français du Pétrole).
26. V. Shah, C. Bartels, Engineering considerations in pervaporation applications, Proceedings of Fifth International Conference on Pervaporation Processes in the Chemical Industry, Heidelberg, Germany, 11-15 Mars 1991, (Ed. R. Bakish), Bakish Materials Corporation, p 331-337 (contribution du groupe industriel TEXACO).
27. C. Streicher, US Patent 5 607 557, Ethyl tertio-butyl ether purification process combining a membrane method and distillation, Institut Français du Pétrole, 1997.
28. PERVAP® SMS – Silica Membrane System, Brochure technique de SULZER CHEMTECH, Mai 2000.
29. ECN : The Netherlands Energy Research Foundation : présentation générale en ligne : <http://www.ecn.nl/main.html>
30. N. Wynn, Pervaporation Membrane Reactors and Pervaporation Membrane Enhanced Reactions – Industrial cases, Proceedings of the Eleventh Annual Conference of the North American Membrane Society (NAMS 2000), Boulder, Colorado, USA, 23-27 Mai 2000, p 90. (contribution de SULZER CHEMTECH).
31. E. Favre, D. Tondeur, J. Néel, H. Brüsckke, Récupération des COV par perméation de vapeur : état de la technique et perspectives, Informations Chimie, 372 (1995) 80-87.
32. R. Baker, J. Wijmans, J. Kaschemekat, The design of membrane vapor-gas separation systems, Journal of Membrane Science, 151 (1998) 55-62. (contribution de MTR)
33. K. Ohlrogge, J. Wind, K. Stürken, New applications for the separation of organic vapors, in Proceedings of Euromembrane'99 (I. Genné, R. Leysen, J. Schaep, C. Vandecasteele, Eds), Louvain, Belgique, 1999, Volume 1, p 50-51.
34. Documents techniques de MTR accessibles en ligne <http://www.mtrinc.com/>
35. VACONOVENT® , systèmes pour réduire les émissions de vapeurs dans les stations services, information en ligne : <http://www.alurheinfeld.com/pages/Allvace.htm> .
36. BORSIG Membrane Gas Processing, Hydrocarbon Vapour Recovery Units, brochure technique de BORSIG GmbH ( description du système VAPOURED® ), Mai 2000.
37. J. P. Ramon, Technologie des membranes denses : récupération des COV par perméation de vapeur, dans Intégration des Membranes dans les Procédés, Récents Progrès en Génie des Procédés (P. Aptel, J. Boudrant, G. Daufin et C. Gavach, coordinateurs), Lyon, 3-5 Mai 2000, Volume 14, p 91-96. (contribution de STERLING FLUID SYSTEMS)
38. E. Maus, H. Brüsckke, Optimization of hybrid systems – Coupling of pervaporation with distillation processes, dans Intégration des membranes dans les procédés, Lyon, 3-5 Mai 2000, Récents Progrès en Génie des Procédés, N°74, Vol. 14, 2000, p 145-148. (contribution de SULZER CHEMTECH).

## **PARTIE III**

### **La Recherche et Développement en Pervaporation et en Perméation de Vapeur**

# Partie III : Recherche et Développement en Pervaporation et Perméation de Vapeur

## **III.1 Acteurs de la recherche et développement**

### III.1-1 Laboratoires français :

Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire UMR CNRS-INPL 7568  
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1 rue Grandville BP 451 54001 Nancy Cedex  
Robert Clément, Anne Jonquière, Pierre Lochon, D. Roizard.

Laboratoire Polymères, Biopolymères, Membranes UMR CNRS 6522  
Université de Rouen, UFR des Sciences, 76821 Mont Saint-Aignan Cedex.  
Michel Métayer, Quang Trong Nguyen.

Laboratoire des Matériaux et Procédés Membranaires UMR CNRS 9987  
Université de Montpellier II, 2 place E. Bataillon, F 34095 Montpellier Cedex 5  
André Deratani, Jean Sarrazin.

Laboratoire d'Etude des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux UMR CNRS 5627  
Université Claude Bernard Lyon I, 43 bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex  
Marielle Escoubès, Eliane Espuche.

Laboratoire de Génie et Microbiologie des Procédés Alimentaires  
CBAI-INRA, F78850 Thiverval-Grignon  
Michèle Marin, Isabelle Souchon.

Laboratoire de Thermodynamique des Procédés, Dept. de Génie Chimique,  
IUT de Caen, bd du Maréchal Juin, 14032 Caen Cedex.  
Pierre Schaetzel

Laboratoire de Génie des Procédés Alimentaires et Biotechnologiques  
ENSBANA, campus Universitaire, 1 Esplanade Erasme, 21000 Dijon.  
Andrée Voilley.

Laboratoire de Génie des Procédés du Centre de Recherches et de Transfert de Technologie  
Université de Nantes-Saint Nazaire, bd de l'Université BP 406 F-44602 Saint Nazaire Cedex  
Thierry Lamer, Francis Quemeneur.

Laboratoire d'Etudes et d' Applications des Procédés Séparatifs  
ENSSPICAM  
Domaine Universitaire de St Jérôme, Av. Escadrille Normandie Niemen  
13397 Marseille  
Philippe Moulin

ESA CNRS 5073 Organisation Moléculaire (Evolution et Matériaux fluorés)  
Université Montpellier 2, bat17, case 017, 2 place Eugène bataillon 34095 Montpellier Cedex  
François Schue

Laboratoire des Sciences du Génie Chimique UPR 6811  
Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1 rue Grandville BP 451 54001 Nancy Cedex  
Eric Favre

### III.1-2 Centres de développement

Institut Français du Pétrole, Département « Techniques de Séparation »  
1-4 avenue de Bois-Préau, 92285 Rueil-Malmaison Cedex  
Joseph Larue, Isabelle Prévost, Christophe Chau  
Institut Français du Pétrole, CEDI « René Navarre », BP3 69390 Vernaison  
Jean Pierre Ballaguet.

EDF Direction des Etudes et des Recherches, Centre des Renardières  
BP 1, 77250 Moret sur Loing.  
Catherine Baumgartner

### III.1-3 Acteurs étrangers

La première catégorie d'acteurs qui participe sans doute le plus efficacement aux futurs développements de ces techniques, nouvelles membranes et leur industrialisation, modules, nouvelles applications et nouvelles conceptions de procédés, est celle qui a été décrite dans la partie II et sur laquelle il n'est pas nécessaire de revenir. Comprenant des organismes ou sociétés comme GKSS ou SULZER Chemtech, elle participe également aux publications scientifiques dans des revues internationales.

L'autre catégorie concerne essentiellement des laboratoires de type universitaire parmi lesquels on peut extraire la liste non exhaustive suivante :

Physikalisch-Chemisches Institut,  
Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg, Germany  
R.N. LICHTENTHALER; A.HEINTZ.

University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712  
KOROS W.J., LLOYD DOUGLAS R., PAUL D.R.

Tulane University, LA, USA, Department of Chemical Engineering  
PAPADOPOULOS K., PINTAURO R.N.

Rhein Westfal Th Aachen, Inst Verfahrenstech  
Turmstr 46, D-52056 Aachen, Germany  
RAUTENBACH R .

US Environmental Protection Agency, Ohio, USA

TNO Institut of Environmental Science, Energy Res. and Proc. Innovation, The Netherlands

University of New South Wales, Sydney Australia  
T. FANE

Democritus National Research Centre, Grece  
PETROPOULOS J.H.

Inst Super Tecn, Dept Chem Engn  
AV Rovisco Pais, P 1096 Lisbon, Portugal  
De PINHO M.N.

Univ. Calabria, Dept Chem Engn & Mat  
I 87030 Arcavacata Di Rende/CS, Italy  
DRIOLI E.

Univ Bath, Dept Chem Engn  
Bath BA2 7AY, Avon, England  
FIELD R.W. / LIPNIZKI F.

Univ Waterloo, Dept Chem Engn  
Waterloo/ON N2L 3G1, Canada  
HUANG R.Y.M.

Russian Acad Sci, Inst Macromol Cpds  
St Petersburg 199004, Russia  
KUZNETSOV Y.P. / BUYANOV A.L.

Korea Res Inst Chem Technol, Membranes & Separat Lab  
POB 9, Taejon 305606, South Korea  
LEE K.H. / RHIM J.W.

Nanya Jr Coll Technol, Dept Chem Engn  
Chungli 32034, Taiwan  
LEE K.R.

Hanyang Univ, Coll Engn, Dept Ind Chem  
Seoul 133791, South Korea  
LEE Y.M.

Univ Ottawa, Ind Membrane Res Inst, Dept Chem Engn  
Ottawa, ON K1N 6N5, Canada  
MATSUURA T.

Univ Twente, Fac Chem Technol  
POB 217, NL-7500 AE Enschede, The Netherlands  
MULDER M.H.V. / SMOLDERS C.A. / STRATHMANN H.

Meiji Univ, Dept Ind Chem  
Kawasaki, Kanagawa 21471, Japan  
NAKAGAWA T.

Fudan Univ, Dept Macromol Sci, Lab Mol Engn Polymers Educ Minist  
Shanghai 200433, Peoples R China  
PING Z.H.

Osaka Univ, Grad Sch Engrg Sci, Dept Sci & Chem Engrg  
Toyonaka, Osaka 560, Japan  
TONE S. / HAMADA T. / TAYA M.

Kansai Univ/Fac Engr, Chem Branch  
Osaka 5648680, Japan  
URAGAMI T.

AV Topchiev Petrochem Synth Inst  
Moscow 117912, Russia  
VOLKOV V.V., PLATE N.A., YAMPOLSKII Y.

Kyoto Inst Technol, Dept Polymer Sci & Engr  
Kyoto 6068585, Japan  
YOSHIKAWA M.

Univ Fed Rio de Janeiro, Coppe Chem Engr Prog  
POB 68502, BR 21945970 Rio Janeiro, Brazil  
BORGES C.P. / PEREIRA C.C. / HABERT A.C. / NOBREGA R.

Max Planck Inst Polymerforsch  
Ackermannweg 10, D 55128 Mainz, Germany  
MULLER P, LATHE F.

New Jersey Inst Technol, Dept Chem Engr Chem & Environm Sci  
Newark, NJ 07102 USA  
SIRKAR K.K.

### **III-2. Tendances nouvelles : analyse des recherches scientifiques (publications) de la période 1994-1999**

Cette analyse résulte de l'examen de plus de 700 publications ayant comme préoccupations la pervaporation, la perméation de vapeur et les études de phénomènes connexes comme celles portant sur la sorption, la diffusion et plus généralement le transfert de matière dans les membranes denses.

#### **III.2-1 Volume des travaux:**

L'évolution du nombre des publications françaises et étrangères, année par année, est reporté sur la Figure III.2-1.

Les recherches sur la pervaporation et ce qui s'y rapporte sont relativement abondantes et ont donné lieu, mis à part une légère décroissance en 1995, à un nombre quasi constant de 110 à 120 publications par année. L'activité en perméation de vapeur est 5 à 6 fois moins importante (13 à 23 publications) avec par conséquent des variations relatives plus élevées. Elle ne correspond pas, ou peut être c'en est une conséquence, au développement industriel actuel très important de ce procédé.

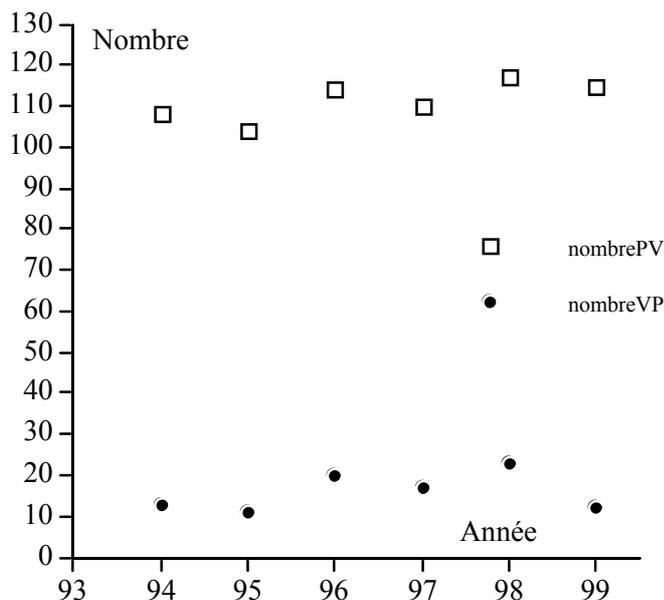


Figure III.2-1: nombre de publica-tions par année en pervaporation (PV) et perméation de vapeurs (VP)

### III.2-2 Domaines d'étude:

Concernant la pervaporation, les travaux répertoriés dans les publications axent leurs préoccupations sur un aspect ou deux, rarement plus, soit fondamental soit appliqué de cette technique de séparation. On peut ainsi définir 11 domaines d'études alimentés par un nombre très variable de publications, certaines ayant un rapport plus lointain avec la pervaporation utilisée comme procédé de séparation.

Selon la fréquence des publications, on distingue les domaines majeurs et mineurs suivants, l'abréviation entre parenthèses correspondant à celle de la représentation graphique :

#### A-Domaines d'étude majeurs

- matériaux, membranes et modules (memb/mod)
- étude de séparations (séparation)
- étude de type procédé (procédé)
- étude du transfert de matière, modèles(transfert)
- sorption, diffusion, perméation (sorp/diff)
- physicochimie des phénomènes (physchem)

#### B-Domaines d'étude mineurs

- pervaporation à la base de capteurs (détecteur)
- articles généraux (revues)
- aspects technico-économiques (économie)
- préparation de polymères pour élaborer de nouveaux matériaux membranaires (polymprep.)
- autres articles ou autres utilisations (autres)

La fréquence relative avec laquelle ces différents domaines sont abordés dans les publications est reportée en fonction des années 1994 à 1999 sur les Figures III.2-2 et III.2-3

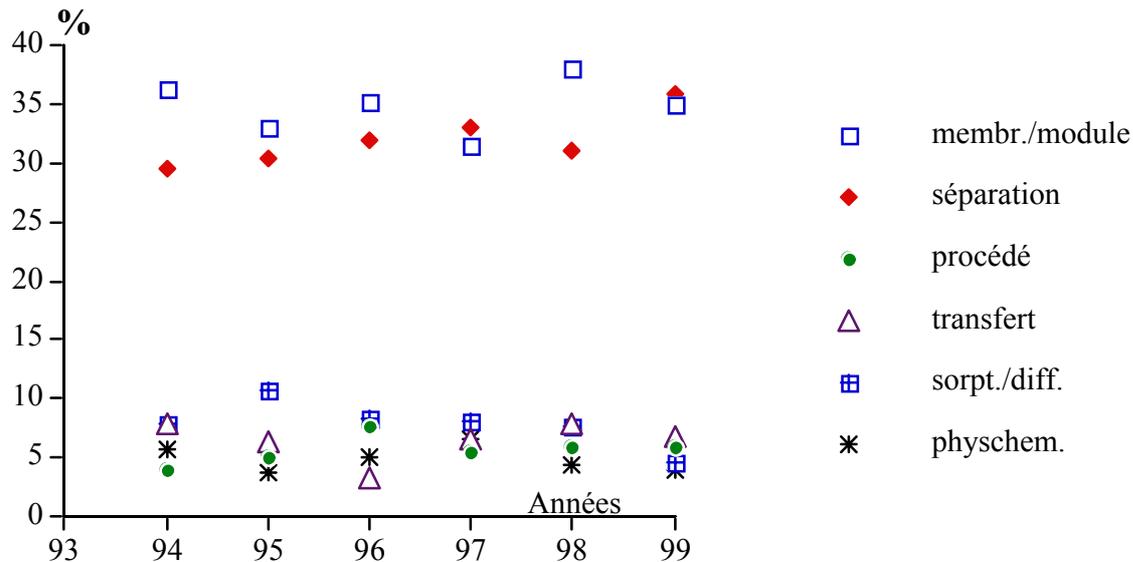


Figure III.2-2: répartition relative en fonction de l'année des différents domaines d'étude relevés dans la littérature scientifique de 1994 à 1999. Domaines majeurs

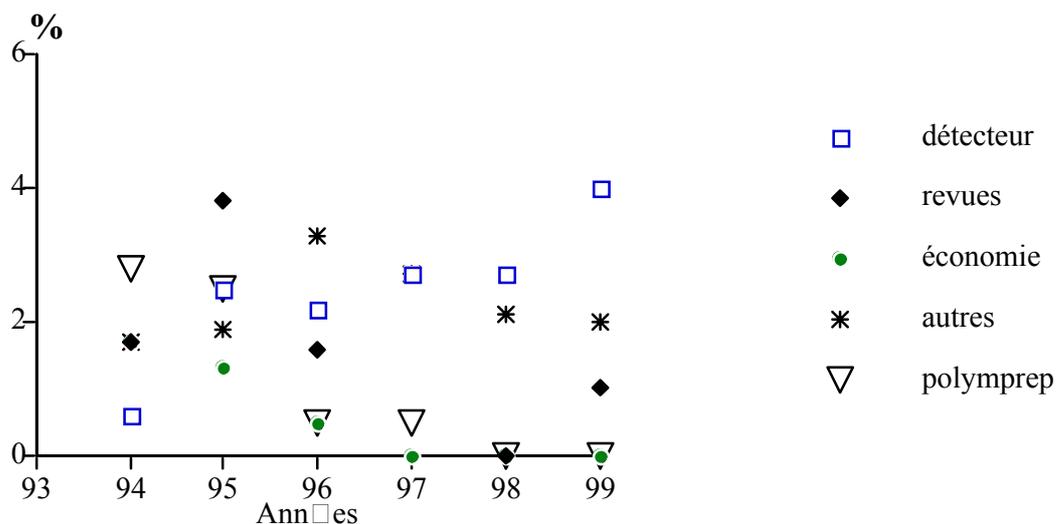


Figure III.2-3: répartition relative en fonction de l'année des différents domaines d'étude relevés dans la littérature scientifique de 1994 à 1999. Domaines mineurs.

Il apparaît clairement d'après la Figure III.2-2 que deux domaines sont particulièrement privilégiés. Il s'agit des aspects matériaux, membranes ou modules et des études sur la séparation de mélanges divers. Ils occupent chacun de 30 à 37% des préoccupations des chercheurs, l'aspect matériau étant légèrement supérieur à l'aspect séparation, avec cependant une constance remarquable dans le temps.

Les autres thèmes majeurs, soit appliqués comme l'étude de procédés ou plus fondamentaux comme les modèles de transfert de matière, les processus de sorption-diffusion ou les aspects physico-chimiques de type relation propriétés-structure, se retrouvent à un niveau 3 à 4 fois plus bas et ont une évolution quasi horizontale.

C'est grosso modo également le cas des thèmes mineurs (Fig.III.2-3) bien que le faible nombre de publications ne permettent pas une analyse significative. A signaler, cependant, le très faible nombre d'études sur les aspects technico-économiques, quasi nul les trois dernières années. Cette observation jointe à la rareté relative des travaux sur les aspects procédés reflètent certainement le faible nombre d'équipes qualifiées dans ces domaines.

### III.2-3 Perméabilité sélective recherchée:

Les trois domaines d'études donnant lieu au plus grand nombre d'investigations (presque les trois quarts) sont: matériaux et membranes, séparations, sorption-diffusion. Il était intéressant d'examiner sur quel type de liquide ou de séparation ils étaient essentiellement axés: déshydratation de composés organiques (symbole hydro $\phi$ ), extraction de composés organiques de l'eau (symbole orga $\phi$ ) ou séparation de composés organiques (symbole organoselect). Selon les 3 domaines considérés on obtient les résultats illustrés par les Figures III.2-4, III.2-5 et III.2-6.

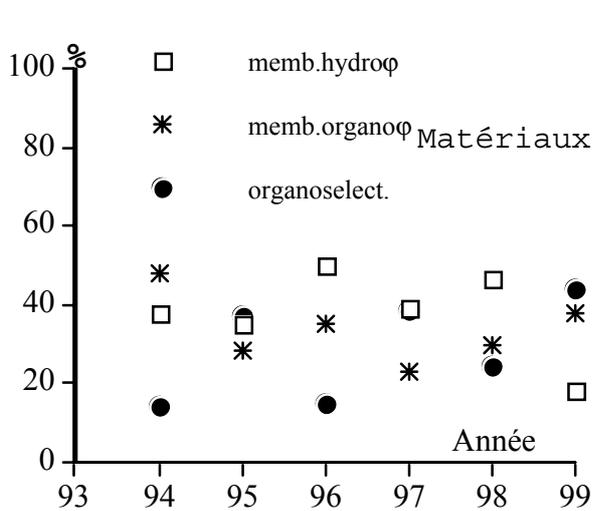


Figure III.2-4: types de matériaux étudiés de 1994 à 1999.

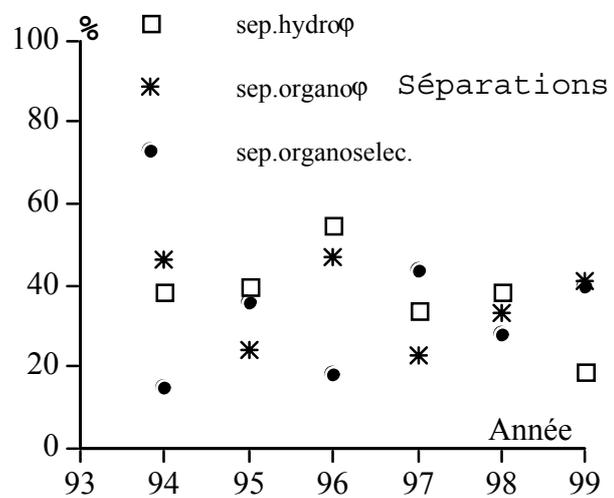


Figure III.2-5: types de séparations étudiées de 1994 à 1999.

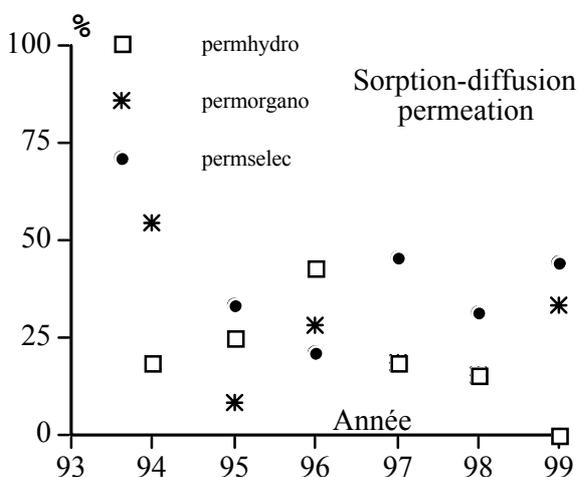


Figure III.2-6: types de perméabilité étudiés selon l'approche sorption-diffusion de 1994 à 1999.

Lorsque l'étude est axée toute ou en partie sur le matériau (Fig. III.2-4), on observe un intérêt constant et presque égal pour les hydrophiles et les organophiles avec une baisse sensible pour les premiers en 1999. L'intérêt pour les organosélectifs semble rejoindre les précédents en fin de la période considérée. Du point de vue des séparations (Fig.III.2-5), la conclusion est identique en remarquant cependant que les études sur l'aspect organosélectif sont sujettes à de grandes variations d'une année à l'autre. L'effort sur la compréhension des processus de base comme la sorption et la diffusion à partir de mélanges organiques apparaît soutenu dans le temps car ces systèmes sont à l'origine de problèmes fondamentaux intéressants et importants. En revanche, dans les dernières années (Fig.III.2-6) les mélanges hydro-organiques ou plus simplement la perméation de l'eau dans les matériaux retiennent beaucoup moins l'intérêt des chercheurs.

### III.2-4- Nature des matériaux :

Les résultats en recherche ou des applications déjà en cours permettent de penser qu'à l'heure actuelle, les différents types de séparations définies ci-dessus peuvent être réalisés à l'aide de 3 grands types de membranes: en matériaux polymères (memb/polym), en matériaux inorganiques (memb/inorg.) et en matériaux hybrides (memb/hydr.).

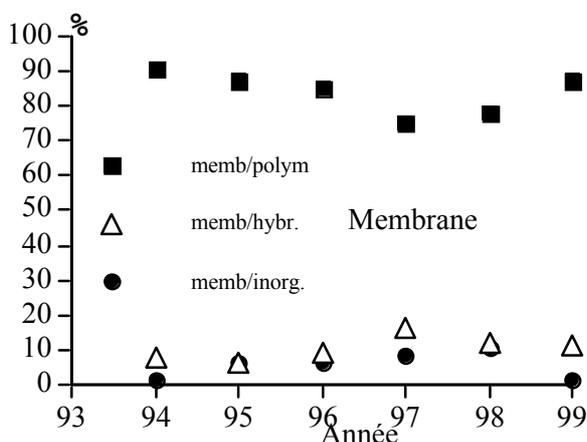


Figure III.2-7: nature des matériaux membranaires objets des études publiées de 1994 à 1999.

#### III.2-4.1 Matériaux polymères

L'analyse de la littérature illustrée par la Figure III.2-7 montre la très large prédominance (75 à 90%) et constance des études sur le matériau polymère.

Dans le domaine de la pervaporation et des phénomènes qui lui sont directement liés (sorption et la diffusion) et en se limitant aux aspects nouveaux matériaux ou nouvelles séparations (n'impliquant pas obligatoirement un nouveau matériau) ainsi qu'aux relations structure-propriétés de perméabilité sélective, on dénombre dans la période considérée 378 cas d'études portant sur des structures macromoléculaires identiques ou différentes. Ces cas peuvent être classés en 14 types différents regroupant des analogies structurales conditionnant dans une certaine mesure le type de perméabilité envisagée bien que ce dernier point doive être considéré avec grande précaution. Le tableau III.1 donne la fréquence relative de chaque structure type parmi tous les cas considérés.

Structure macromoléculaire type	Fréquence %
<b>Matériaux organophiles</b>	
A-Élastomère silicone seul ou modifié ou hybride	11,6
B-Autre structure de type organosilylée ou phosphorée.	5
C-Squelette principalement hydrocarboné (élastomères par ex.)	5,3
D-Polymères halogénés (fluorés en particulier)	3,7
E-Enchaînement de cycles aromatiques simples (ex :polyoxyphénylène)	5,5
<b>Matériaux hydrophiles</b>	
F-Polysaccharides: chitosane et dérivés (très nombreux), cellulosiques	14
G-Polymères ioniques, polyélectrolytes simples ou complexes	10,7
H-Alcool polyvinylique simple, réticulé ou modifié	10,8
<b>Matériaux polaires</b>	
I-Polycondensats à blocs: polyuréthanes, polyimides, polyuréthaneimides	10,8
J-Polyamides ou copolyamides (ex.PEBA) aliphatiques ou aromatiques	8
K-Acryliques	11,1
L-Polymères porteurs de groupes basiques: pyrrolidone, pyridine etc.	2,6
M-Autres polymères polaires: polyéthers, polyesters...	2,9
<b>Autres matériaux</b>	
N-Membrane liquide supportée	0,5

Tableau III.1: Proportion relative (fréquence) des études portant sur une structure macromoléculaire type relevées dans les publications de la période 1994-1999.

Les matériaux, devenus maintenant des "grands classiques", qui ont permis dans les années antérieures de mettre en évidence les premières possibilités d'applications de la pervaporation et de poser les bases d'étude des processus fondamentaux de sorption et de diffusion, sont toujours très étudiés. En suivant l'ordre arbitraire des différentes rubriques du tableau III.1, on trouve d'abord des matériaux de type ou à base de silicone dont les propriétés organophiles permettent l'extraction de composés organiques de l'eau (également d'effluents gazeux en perméation de vapeur). On remarque cependant dans cette période des tentatives assez nombreuses pour mettre au point des structures de même type (souvent avec un fort volume libre) mais nouvelles, impliquant des enchaînements contenant des éléments de la 3ème ligne de la classification périodique: silicium ou phosphore.

Néanmoins, les matériaux les plus étudiés et de façon très large restent ceux présentant une structure de base avec des propriétés hydrophiles marquées même si une partie encore restreinte des préoccupations les concernant se tournent vers des séparations autres que celle de l'eau. Il s'agit en premier des structures de type polysaccharides: dérivés cellulosiques classiques, chitosanes et dérivés particulièrement étudiés dans cette période dans la sphère asiatique, alginates etc. Ensuite l'alcool polyvinylique apparaît encore très étudié sous des formes d'utilisation très diverses (réticulées, modifiée, en mélange ...). Les polymères porteurs de charges ioniques, les polyélectrolytes simples ou sous forme complexe (Symplex par ex.) font également l'objet de nombreux essais.

Parmi les polymères polaires, les enchaînements à blocs (polyuréthanes, polyimides, polyuréthaneimides et autres) et les dérivés acryliques dominant largement. Il faut leur ajouter les structures type polyamide, les polyaromatiques et les divers polyéthers ou polyesters. Ils représentent à peu près le tiers des polymères étudiés mais leur proportion reste encore inférieure à celle des « hydrophiles ». C'est dans cette catégorie qu'apparaissent les recherches

les plus originales sur la séparation de mélanges purement organiques. Il faut y ajouter les approches encore peu nombreuses mais intéressantes sur l'élaboration de polymères portant des sites latéraux très spécifiques principalement de type base de Lewis. Se distinguent également les recherches sur l'influence de l'accumulation d'atomes d'halogènes, notamment le fluor, sur les propriétés de perméabilité.

Les séparations les plus étudiées sont la déshydratation des liquides organiques principalement les alcools et l'extraction de COV de l'eau. Dans le cas des systèmes purement organiques, les études portent surtout sur l'extraction d'alcools légers (méthanol, éthanol) de leur mélange avec un éther ou un ester formant souvent un azéotrope et sur la séparation aromatiques-alcanes.

Finalement et de manière globale les travaux, en volume, restent d'abord sur des matériaux assez classiques en cherchant de nouvelles solutions même s'il en existent de très performantes déjà en application industrielle. Ils se distinguent donc des brevets relevés dans la même période. Les nouveaux challenges que constituent en particulier les séparations des mélanges organiques n'excitent l'imagination que d'une fraction relativement faible des chercheurs mais qui fait preuve de grande originalité.

#### III.2-4.2 Matériaux inorganiques

Les études faisant intervenir un matériau hybride ne représentent au plus que le 1/10 environ de celles sur les polymères. Très souvent leur utilisation a pour but d'améliorer les performances du polymère servant de matrice.

Les recherches sur les membranes de type purement inorganique sont très peu nombreuses et même si elles sont importantes dans la démonstration des possibilités de ces matériaux dans des séparations diverses, cela conduit à une situation qui contraste fortement avec l'émergence de ces matériaux dans l'industrie des procédés de séparation par membranes denses.

#### III-2-5 Cas de la perméation de vapeur

Etant donné le faible volume des travaux sur la perméation de vapeur (cf.§1), il n'est pas possible de réaliser une analyse aussi détaillée que la précédente mais on peut relever quelques tendances. Dans ce domaine les préoccupations sont nettement de type organophile (extraction de Composés Organiques Volatils d'effluents gazeux) bien que la perméation de l'eau soit encore très étudiée et touche d'autres domaines que les techniques de séparation, celui des matériaux barrières par exemple. On relève une grande diversité de matériaux et les composés silicones très utilisés dans l'industrie correspondante ne sont ici pas plus présents que d'autres. En revanche, les matériaux inorganiques apparaissent relativement plus souvent qu'en pervaporation. Thématiquement ce sont les aspects sorption, diffusion et perméation qui viennent en tête avec la remarque qu'ils recouvrent et complètent les recherches analogues en pervaporation. Ici encore peu d'efforts dans le domaine du procédé.

### **III-3 Conclusion**

Il existe un décalage évident entre les préoccupations des chercheurs et l'état industriel actuel de la technique. Les laboratoires restent d'une manière notable en amont, position cependant très utile car elle aspire à mieux expliquer les phénomènes pour améliorer leur conséquences. Néanmoins dans le contexte de recherche de procédés de séparation nouveaux impliquant la pervaporation (importance des procédés hybrides) et leur avantages technico-économiques, la littérature scientifique apparaît très peu présente.

## **PARTIE IV**

### **L'avis de l'expert**

## Partie IV : l'avis de l'expert

### IV-1. Etat de l'art

Comparativement à d'autres pays industrialisés, il n'y a pratiquement pas en France, à part par une seule en VP, de sociétés offrant la possibilité de s'équiper en PV et en VP. Les pays les plus avancés dans ce domaine sont l'Allemagne, les USA, le Japon et la Suisse. Il existe également un gros retard en France dans l'utilisation de la pervaporation et surtout de la perméation de vapeur.

D'une manière plus générale en Europe et dans le monde, le développement industriel de la pervaporation est resté très limité en nombre d'installations et en diversité de séparations, la déshydratation des liquides organiques restant le domaine extrêmement majoritaire. Cela ne correspond pas aux espérances reflétées par les brevets déposés dans une certaine période ni au volume des publications des chercheurs dans ce domaine. Néanmoins, il est amplement démontré dans un bon nombre de situations décrites que cette technique est compétitive par rapport aux autres procédés de séparation ou d'extraction, en particulier la distillation. Sans prendre en compte le fait que la pervaporation rend faisable des procédés ou en améliore la faisabilité, elle apporte, chiffres à l'appui, des économies substantielles directes d'énergie ainsi que de frais d'installation qui peuvent être augmentées d'économies supplémentaires si l'on se place dans le contexte du coût de la dépollution ou de la protection de l'environnement (caractère préventif de procédé propre et caractère curatif). Le retard à la diffusion de cette technique, principalement en France, n'est donc pas dû à des aspects de rentabilité mais à une certaine imperméabilité du tissu industriel.

Des innovations industrielles récentes et des réalisations au stade pilote préindustriel montrent des possibilités intéressantes de développement de la pervaporation. Elles concernent les séparations eau-organique et organique-organique sous la forme de procédés hybrides avec la distillation et pourraient former un volet important de nouvelles applications. Un autre volet potentiellement important, source de nombreuses recherches de laboratoire, est formé par l'extraction de composés organiques de l'eau notamment lorsqu'ils ont une haute valeur ajoutée et sont des molécules qui ne sont stables qu'à relativement basse température. Le retard du développement de ce domaine est lié aux volumes à traiter qui sont encore trop faibles et probablement à l'absence de marchés suffisamment importants qui soient preneurs pour ces produits.

Précédant en quelque sorte les recherches en laboratoire encore restreintes, il faut souligner l'émergence déjà au stade industriel des membranes ou couches actives réalisées à partir de matériaux inorganiques et dotés de hautes performances à température élevée. Leurs caractéristiques actuelles laissent cependant un créneau encore large aux matériaux polymères en particulier dans le traitement des composés thermosensibles.

Succédant à une phase d'expansion apparue il y a quelques années et axée sur la déshydratation des solvants, l'état actuel de la pervaporation peut être considéré comme un stade d'attente, peu évolutif en production mais dégagant des perspectives nouvelles. Un nouveau départ est largement conditionné par la bonne perception du monde industriel des possibilités et avantages de cette technique notamment en tant que procédé hybride et par la réglementation mondiale sur l'énergie, l'environnement, l'émission de CO<sub>2</sub> et autres composés indésirables. La pervaporation est finalement perçue comme une technologie de rupture qui est considérée avec intérêt mais en même temps avec méfiance car elle repose sur un élément clé, la membrane, dont l'expérience d'utilisation ne bénéficie pas d'un recul important surtout lorsque l'on aborde des séparations plus complexes.

En revanche le développement considérable et constant depuis 5 ans, sauf en France, de la perméation de vapeur est sans commune mesure avec les brevets déposés ou le volume des travaux scientifiques. En fait, c'est un procédé type qui se développe ainsi très majoritairement pour extraire et récupérer des composés organiques volatils très divers d'effluents gazeux. Même si la perméation de vapeur est une technique beaucoup plus récente que la pervaporation, et que les données technico-économiques la concernant sont encore extrêmement rares dans le domaine public, l'implantation croissante de cette nouvelle technologie dans l'industrie montre qu'elle présente des avantages supplémentaires par rapport à la pervaporation dans certains cas particuliers. Couplée à la distillation par exemple, elle permet de traiter une vapeur saturante et permet ainsi l'économie de l'énergie de vaporisation impliquée en pervaporation. La perméation de vapeur permet également parfois d'assurer de façon très simple et très économique des séparations qui posent des problèmes particuliers dans l'industrie. Citons le cas du traitement du gaz naturel par ce procédé qui évite l'étage cryogénique habituellement utilisé et permet ainsi de disposer d'unités modulaires performantes à température ambiante en réalisant des économies d'énergie significatives. Un autre exemple particulièrement intéressant concerne la récupération de vapeurs organiques dans l'industrie des plastiques où la perméation de vapeur s'avère tout à fait adaptée au cas des monomères parfois soumis à une législation très contraignante (cas du chlorure de vinyle).

Il est probable, encore une fois, que les techniques de pervaporation et de perméation de vapeur soient destinées à prendre une impulsion nouvelle avec une augmentation du coût de l'énergie, ou le durcissement de la législation sur les rejets polluants et sur la protection de l'environnement. Il est important cependant de préparer et de promouvoir une extension de leur utilisation par différentes actions qui sont suggérées dans la partie suivante.

## **IV-2. Les actions envisageables**

### **IV-2-1. Aides générales au développement de ces procédés**

Parmi les aides générales au développement de ces procédés jugées les plus pertinentes par les fournisseurs ou équipementiers en PV ou VP, on note la formation spécifique des ingénieurs de l'industrie ou les opérations de promotion de ces nouvelles technologies par les agences gouvernementales. Dans cet ordre d'idées, on peut citer les actions récentes de l'Environmental Protection Agency aux USA pour la formation (création d'un logiciel didactique de démonstration des capacités de la pervaporation) et la promotion de la pervaporation (en particulier par des opérations de démonstration sur le terrain : décontamination du sol dans une base militaire américaine après pollution par le tétrachloroéthylène). Ainsi toute action visant à informer sur ces technologies un public large ou plus averti serait très certainement un moyen efficace de lutter contre les deux freins majeurs à la diffusion de ces technologies qui restent l'ignorance ou la méfiance. Parmi les actions concrètes dans ce domaine de l'information, on peut citer :

- Le développement de logiciels permettant l'auto-formation sur ces technologies en privilégiant un aspect de démonstration des capacités de ces nouveaux procédés de séparation par membrane
- La rédaction de chapitres techniques spécifiques dans des ouvrages destinés à des utilisateurs potentiels de ces techniques (exemple : Techniques de l'Ingénieur etc...)
- L'enseignement sur les procédés de séparation par membranes dans les formations universitaires (IUT, maîtrises, école d'ingénieurs...). Un recensement des formations actuellement dispensées à l'échelon national est actuellement en cours à l'initiative du Club Français des Membranes (CFM).

- La vulgarisation d'exemples d'applications industrielles (success story) par exemple par le biais de colloques, où les industriels prennent une large part pour exposer les résultats de leurs dernières expériences d'industrialisation. C'est aussi certainement un élément très important pour inciter à la diffusion de ces nouvelles technologies dans l'industrie, comme le montre l'exemple récent du Colloque de Lyon organisé conjointement par le Club Français des Membranes et la Société Française de Génie des Procédés.
- La réalisation de films vidéo, de CD-ROM ou de sites internet spécifiques à ces nouvelles technologies iraient aussi dans le même sens en tirant partie des nouvelles technologies multi-média pour une diffusion encore plus efficace de l'information.

Un autre facteur de développement important est la recherche de nouveaux marchés ainsi que de nouvelles applications potentielles qui, à la limite, ne seraient même pas envisagées par les industriels concernés. Cela passe par une bonne connaissance du terrain industriel et le renforcement des contacts et du dialogue avec les principaux acteurs de l'Industrie Chimique et Parachimique. Cela permettrait aussi de dégager les arguments sur l'intérêt de l'industriel concerné à utiliser ce type de procédés dans des situations qui s'y prêteraient. Une première approche pourrait consister à réaliser une enquête auprès d'industriels potentiellement utilisateurs, enquête destinée à mettre en évidence des possibilités d'applications de ces techniques dans leur installations. Ce genre d'opération est prévue dans le cadre du Club Français des Membranes en collaboration avec l'ADEME mais pour les procédés à membranes au sens large. Avec un soutien plus spécifique, on pourrait peut-être envisager une focalisation plus intense sur les techniques de pervaporation et de perméation de vapeur.

#### IV-2-2. Aides à l'évaluation de la faisabilité au stade pilote

La démonstration de l'intérêt de ces nouvelles technologies de séparation par membrane sont évidemment capitales au stade pilote.

A titre d'exemple, on peut citer la première utilisation de la pervaporation pour la purification de l'Ethyl-tert-Butyl Ether (ETBE), nouvel agent promoteur d'indice d'octane utilisé dans la Communauté Européenne en remplacement des additifs au plomb pour la protection de l'environnement. Objet du premier contrat européen BRITE EURAM portant sur la séparation de mélanges exclusivement organiques par pervaporation, l'efficacité du procédé hybride couplant distillation et pervaporation breveté par l'Institut Français du Pétrole pour la purification de l'ETBE a déjà été largement démontrée au stade pilote (IFP Solaize). Selon les dernières estimations de l'Institut Français du Pétrole, il permettrait entre autres des économies d'énergie variant entre 10 et 30 % (dépendant des conditions de synthèse de l'ETBE) par rapport au procédé classique de purification de l'ETBE. Cependant, malgré la démonstration de sa validité au stade pilote et le fort engagement des différents partenaires industriels du contrat BRITE EURAM correspondant (IFP, GFT (maintenant SULZER CHEMTECH)), ce procédé n'a pu trouver acquéreur qui accepte de tenter le pari dans une industrie pétrolière qui se montre encore très réticente vis à vis de cette nouvelle technologie.

Ainsi, l'expérience dans ce domaine montre que la démonstration des capacités d'une technique sur un seul pilote n'est pas toujours concluante et qu'il ne faut surtout pas hésiter à soutenir plusieurs actions pilotes dans le but de favoriser la réelle émergence industrielle d'un nouveau procédé.

C'est en fait la démarche maintenant généralement adoptée à l'étranger où les industriels (MTR, SULZER CHEMTECH...) n'hésitent pas à proposer à leurs clients de petites unités de démonstration permettant de démontrer sur site l'intérêt de ces nouvelles technologies de séparation par membrane. Ainsi, un soutien complémentaire pour les industriels potentiellement utilisateurs de ces techniques séparatives aiderait certainement à multiplier ces opérations de faisabilité au stade pilote, et donc à terme la diffusion de ces nouvelles technologies dans l'industrie.

A titre d'exemple, un soutien pour l'évaluation des performances au stade pilote du nouveau module de SULZER CHEMTECH utilisant des membranes inorganiques (module PERVAP® SMS) permettrait certainement de conforter l'avance de l'Europe sur le développement d'un procédé particulièrement innovant et de donner une chance particulière à son industrialisation rapide en France.

#### IV-2-3. Opérations de démonstration

D'une manière générale, la France connaît un retard important dans l'industrialisation de ces nouveaux procédés de séparation par membranes denses par rapport à l'Allemagne et la Suisse, qui furent à l'origine de leurs premiers développements industriels, et aux Etats-Unis.

Parmi les opérations de démonstration destinées à assurer en France la diffusion de ces techniques pour des applications où elles ont déjà fait leurs preuves à l'étranger, on peut à titre d'exemples citer :

- La *récupération des vapeurs d'hydrocarbures* dans les terminaux pétroliers (grande échelle) ou les stations essences (petite échelle) par perméation de vapeur
- La *récupération de monomères* dans l'industrie des plastiques par perméation de vapeur, le cas du chlorure de vinyle étant un exemple particulièrement marquant pour lequel ces nouvelles technologies apportent une solution très adaptée à un problème difficile (monomère particulièrement contraignant car soumis à une législation spéciale)
- La *récupération d'arômes alimentaires* dans l'industrie agro-alimentaire où, là encore, les USA semblent avoir pris de l'avance dans l'industrialisation de la pervaporation ou la perméation de vapeur. Produits à forte valeur ajoutée ne supportant généralement pas les élévations de température imposées par les techniques classiques de séparation (distillation ...), les arômes alimentaires pourraient à l'avenir être des produits cibles pour ces technologies de séparation par membranes qui, en France, ont déjà fait leurs preuves au laboratoire, parfois au stade pilote, mais ne parviennent toujours pas à s'implanter dans l'industrie pour ces applications.

Actuellement, il serait aussi certainement très important d'aider l'industrialisation de procédés ayant déjà fait leur preuve au stade pilote mais qui, pour différentes raisons, n'ont pas encore réussi à s'implanter dans l'industrie. Le premier venant naturellement à l'esprit est le procédé breveté par l'Institut Français du Pétrole pour la purification de l'ETBE par un procédé hybride pervaporation/distillation. De façon certaine, une opération de démonstration visant à réaliser la première industrialisation de ce procédé dans l'industrie pétrolière française serait extrêmement bénéfique à l'image de cette nouvelle technologie dans cette industrie et permettrait de lever un verrou important à la diffusion de la pervaporation dans ce type d'industrie où les potentiels sont très importants.

Mais l'industrie pétrolière n'est certainement pas la seule à pouvoir bénéficier de soutien pour l'implantation des procédés de séparation par membranes denses ayant déjà été validés au

stade pilote. Dans l'industrie agro-alimentaire, l'extraction d'arômes pourrait bénéficier de ces nouvelles technologies, comme elle commence déjà à le faire à l'étranger. Dans l'industrie des biotechnologies, le couplage d'un fermenteur et d'une unité de pervaporation a déjà fait l'objet de plusieurs études qui ont largement démontré son utilité, par exemple dans le cadre du procédé ABE (Acétone-Butanol-Ethanol). Là encore, on pourrait envisager des opérations de démonstration en biotechnologie ou en agro-alimentaire qui, selon Bøddeker de chez GKSS, pourraient être dans l'avenir deux grands secteurs d'application de la pervaporation ou de la perméation de vapeur.

#### IV-2-4. Opérations exemplaires

La promotion de la pervaporation ou de la perméation de vapeur par des opérations exemplaires visent à faire connaître des applications de la PV ou VP déjà éprouvée en France, mais qui ne diffusent pas dans l'industrie.

Seule la déshydratation des solvants organiques par pervaporation a déjà fait réellement ses preuves dans l'industrie française, malgré la fermeture prématurée de l'unité de Béthéniville qui, après avoir très bien fonctionné pendant 4 ans, a rapidement été mise hors d'usage après un changement de nature de la charge, non conforme au cahier des charges de l'installation réalisée, qui a irréversiblement endommagé les membranes de l'unité.

*Comme plusieurs bilans de procédés l'ont maintenant très clairement montré, la déshydratation des liquides organiques par pervaporation est une opération très économe en énergie (gain de l'ordre de 60% par rapport au procédé classique de distillation azéotrope).*

Déjà bien implantée au niveau mondial, cette technique reste certainement encore souvent méconnue des industriels français et pourrait à ce titre faire l'objet d'actions incitatives en France.

A titre d'exemples non limitatifs, on peut citer deux types d'industries particulièrement concernées :

- L'industrie pharmaceutique où la pervaporation est une technique économique particulièrement adaptée à la production d'un *éthanol anhydre de haute qualité* (absence de tiers corps provenant de la distillation azéotrope qui rendait l'éthanol impropre à son usage dans l'industrie de la santé)
- L'industrie de la micro-électronique où la pervaporation permet la déshydratation de l'isopropanol à moindre coût.

#### IV-2-5. Les voies les plus prometteuses en R&D

Les voies les plus prometteuses en R&D nous sont suggérées par les fournisseurs et équipementiers dans ces domaines et par l'étude de la littérature avec des directions de recherche qui globalement s'accordent en privilégiant 4 grands domaines :

- Les matériaux membranaires
- Les nouvelles séparations
- Les procédés (procédés simples ou hybrides)
- Les études technico-économiques

La recherche de nouveaux matériaux membranaires est une préoccupation constante des chercheurs et des industriels qui tentent de découvrir de nouvelles membranes avec des performances accrues en termes de flux et de sélectivité, et aussi de durée de vie ou de stabilité dans des conditions difficiles (milieux fortement solvants, hautes températures). Une autre motivation concerne le développement de formulations facilitant la fabrication industrielle des membranes. Parmi toutes ces voies de recherche très prometteuses, on peut citer les travaux visant à trouver des

matériaux originaux efficaces pour des séparations complexes (par exemple les séparations de mélanges organiques), des formulations à base de polymères filmogènes facilement transposables à la préparation de membranes industrielles, des matériaux hypervitreux présentant des flux encore jamais atteints dans le domaine des matériaux organiques, ou les recherches actuelles sur les membranes inorganiques ou les systèmes hybrides associant matériaux organique et inorganique.

De même, l'amélioration et la mise au point de modules de séparation sont certainement des voies de progrès à encourager, comme le montrent les derniers travaux dans ce domaine qui impliquent généralement des industriels. Citons par exemple le développement de nouveaux modules équipés de membranes céramiques tubulaires qui devraient ouvrir des champs d'application nouveaux à la pervaporation ou la perméation de vapeur (systèmes très sélectifs, très résistants et présentant des flux exceptionnellement élevés ...).

Si la pervaporation et la perméation de vapeur permettent actuellement de s'affranchir de bien des limitations imposées par les techniques de séparation classiques, elles se heurtent encore aujourd'hui à de nouvelles séparations difficiles qui nécessitent un travail de recherche assidu.

Parmi elles, la séparation de mélanges exclusivement organiques pose des problèmes particuliers en passe d'être résolus pour certains types de mélanges (alcool/éther...), mais qui restent encore de véritables challenges pour d'autres mélanges. La séparation des composés aromatiques et alcanes, comme la débenzénification des essences, est un exemple typique de séparation très difficile pour laquelle la recherche doit s'intensifier. Le but est de trouver des systèmes plus performants permettant de rendre la pervaporation ou la perméation de vapeur rentable pour cette application à très fort enjeu pour l'industrie pétrolière et la santé.

La séparation de composés isomères représente aussi un bon exemple d'une application possible de la pervaporation ou la perméation de vapeur, avec pour l'instant quelques rares travaux qui montrent les potentiels de ces technologies « continues » par rapport aux techniques « discontinues » généralement utilisées (chromatographie...). Parmi ces travaux, on note des approches très originales comme les techniques d'empreintes moléculaires, avec des premiers résultats qui montrent l'intérêt de ces systèmes pour la séparation de molécules d'intérêt biologique.

Durant ces dernières années, l'industrialisation de ces nouvelles technologies de séparation par membranes denses n'a souvent dû son succès qu'à des études de procédé très rigoureuses ayant montré l'intérêt des systèmes complexes les associant avec d'autres techniques séparatives (distillation, adsorption etc...). Il est clair qu'aujourd'hui, une grande partie du potentiel de ces technologies naît de leur habile combinaison avec des procédés existants selon des procédés que l'on appelle hybrides. Ainsi, la R&D sur ces procédés hybrides semble être un enjeu important pour l'implantation croissante de la pervaporation et de la perméation de vapeur dans l'industrie et toute recherche approfondie dans ces domaines devrait être encouragée.

Enfin, les études technico-économiques sur ces procédés (seuls ou hybrides) font extrêmement défaut dans la littérature scientifique, ce qui nuit très certainement à une meilleure diffusion de ces techniques dans l'industrie où les négociations se fondent généralement sur ce type d'études préalables. C'est aussi un domaine de recherche qui fait appel à des compétences très spécifiques et qui devrait être fortement soutenu dans les années à venir.

D'une manière générale, toute approche intégrée prenant au mieux en compte les différents aspects de ces technologies (étude de marché, étude technico-économique, procédé, module, membrane...) devrait permettre d'importants progrès vers une industrialisation rapide de ces nouvelles technologies et être fortement encouragée.

# **ANNEXES**

## Annexe A-I-1 : Modélisation du procédé de Pervaporation

### A-I-1-1 Modélisation du procédé de pervaporation en continu

La charge liquide entre à une extrémité de l'installation avec une teneur massique  $C_0$  et en ressort à l'autre extrémité avec une teneur massique résiduelle  $C_t$  ( $C_t < C_0$  car cette grandeur se réfère toujours au composé le plus perméable). Le chemin parcouru par la charge peut être assimilé à un tunnel de longueur finie dont les parois sont limitées par la membrane représentant un périmètre  $p$  (de section circulaire pour un module constitué de fibres creuses ou rectangulaire pour un module équipé de membranes planes). Au fur et à mesure de la progression du liquide dans le module, il se produit simultanément un appauvrissement en composé le plus perméable et un abaissement de température dû à la vaporisation du perméat. c'est à dire que le module va être le siège de deux gradients décroissants lorsque l'on se déplace de l'entrée vers la sortie (gradients longitudinaux de concentration et de température). Pour simplifier le calcul, on admettra que l'écoulement dans le module est de type piston et que les gradients transversaux de concentration et de température sont négligeables.

Disposant des deux expressions décrivant le flux et la sélectivité en fonction de  $C$  et de  $T$  dans le domaine d'utilisation, si on connaît la composition et la température locales, il est facile d'établir les bilans de matière et de chaleur sur une tranche transversale d'épaisseur infinitésimale  $dz$  située à une position  $z$  dans le module. Cette petite tranche est aussi caractérisée par un débit massique local de rétentat, soit  $Q$  ce débit. Désignons par  $Q_0$  et  $Q_t$  les débits correspondants à l'entrée et à la sortie du module. Trois sortes de bilans sont réalisés. Un bilan global de matière, un bilan partiel sur le composé le plus perméable (désigné par A) ainsi qu'un bilan thermique.

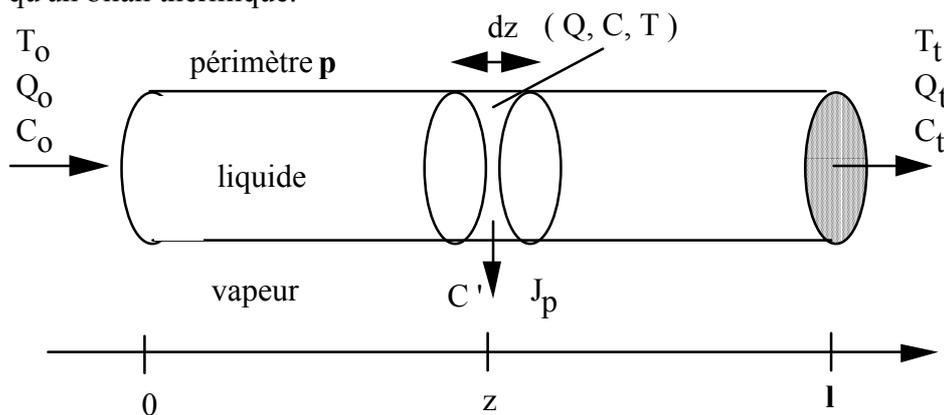


Fig. A-I-1-1 : Modélisation du procédé de pervaporation en continu

1) bilan global

Dans l'élément volumique considéré, la diminution du débit massique dans la charge correspond au débit de pervaporat à travers l'élément de surface, soit:

$$dQ = - J_p(C,T) \cdot p \cdot dz \quad (a)$$

2) bilan sur le composé A

La variation de la quantité massique de A dans la charge est égale au produit du débit massique total de pervaporat à travers l'élément de surface par sa teneur en composant A ( $C'$ ), soit:

$$d(QC) = - J_p(C,T) \cdot p \cdot dz \cdot C' = - J_p(C,T) \cdot \beta(C,T) \cdot C \cdot p \cdot dz$$

Ce qui donne, avec la relation (a) :

$$Q \cdot dC = J_p(C,T) \cdot [1 - \beta(C,T)] \cdot C \cdot p \cdot dz \quad (b)$$

3) bilan thermique

Si  $C_p(C)$  et  $L_p(C')$  sont respectivement la capacité calorifique du rétentat et la chaleur latente de vaporisation du pervaporat aux compositions correspondantes, la chaleur consommée par la vaporisation du pervaporat est directement perdue par la charge liquide dont la température diminue de  $dT$ ; ce qui s'écrit :

$$Q \cdot C_p(C) \cdot dT = J_p(C,T) \cdot L_p(C') \cdot p \cdot dz \quad (c)$$

L'ensemble des 3 équations précédentes constitue un système d'équations différentielles qui est soluble par voie numérique (méthode de Runge-Kutta). Le calcul est initialisé avec les valeurs de  $C_0$ ,  $Q_0$  et  $T_0$ . Un incrément de longueur  $dz$  et un périmètre  $p$  sont fixés, puis le calcul est réalisé en fonction de l'avancement  $z$  dans le module. Pour toute valeur de cette variable, on dispose des valeurs locales  $Q$ ,  $C$  et  $T$ . La résolution peut être conduite en fixant soit la longueur d'un module soit les limites  $T_0$  et  $T_t$  du domaine de température dans lequel on souhaite se placer. Chaque fois que la limite choisie est atteinte, il suffit de relancer le calcul en remontant préalablement la température du rétentat à sa valeur d'entrée; ce qui correspond au réchauffage du rétentat entre deux modules consécutifs. L'obtention de la composition  $C_t$  désirée constitue le critère de sortie du calcul et la valeur cumulée du chemin parcouru  $l$  donne la valeur de la surface de membrane ( $S=p.l$ ) nécessaire au traitement de la charge considérée sous un débit d'entrée  $Q$ . Le nombre  $n$  de modules mis en œuvre correspond au nombre d'étapes de réinitialisation de la température de la charge à sa valeur maximale. Toutes les autres grandeurs caractérisant le procédé se déduisent alors par les relations suivantes :

- la capacité de production se déduit du débit massique final de rétentat  $Q_{nt}$  :

$$J_t = \frac{Q_{nt}}{S} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$$

- capacité de traitement (entrée)  $J_0 = \frac{Q_0}{S} \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$

- le bilan donne le flux moyen de pervaporat  $\langle J_p \rangle = J_0 - J_t \quad (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$

- le bilan sur A donne la composition moyenne du pervaporat :

$$\langle C' \rangle = \frac{J_o C_o - J_t C_{nt}}{\langle J_p \rangle} \quad (-)$$

- rendement en espèce B récupérée dans le rétentat :

$$R = \frac{Q_{nt} \cdot (1 - C_{nt})}{Q_o \cdot (1 - C_o)} \quad (-)$$

- énergie consommée en kcal par kg de produit B épuré :

$$E = \frac{\sum_i [Q_{io} C_p(C_{io}) T_{io} - Q_{it} C_p(C_{it}) T_{it}]}{Q_{nt}}$$

### Exemples de traitement :

#### # Exemple 1

- On se propose d'utiliser la membrane dont les caractéristiques sont indiquées sur la figure A-I-1-2 pour déshydrater l'azéotrope eau-éthanol (4.4% d'eau massique). Bien que cette membrane d'étude soit peu performante, on remarquera que la composition du pervaporat C' se place bien au dessus de la diagonale et en particulier, pour la composition azéotropique en distillation la teneur massique de la vapeur est proche de 36% en eau.

(note: cette valeur est dans le domaine de 95-99% pour les bonnes membranes commerciales) .

- Les capacités calorifiques et les enthalpies de vaporisation des mélanges sont assimilées aux combinaisons pondérées des valeurs propres des deux corps purs ( $C_{pA} = 1$  et  $C_{pB} = 0,595$  kcal/kg;  $LA = 587$  et  $LB = 220$  kcal/kg) et l'énergie d'activation caractérisant le flux de pervaporat est estimée à  $10 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Le calcul est effectué en faisant varier la température entre 65 et 40°C. On souhaite abaisser la teneur résiduelle en eau à 0,5%. La simulation donne les résultats suivants:

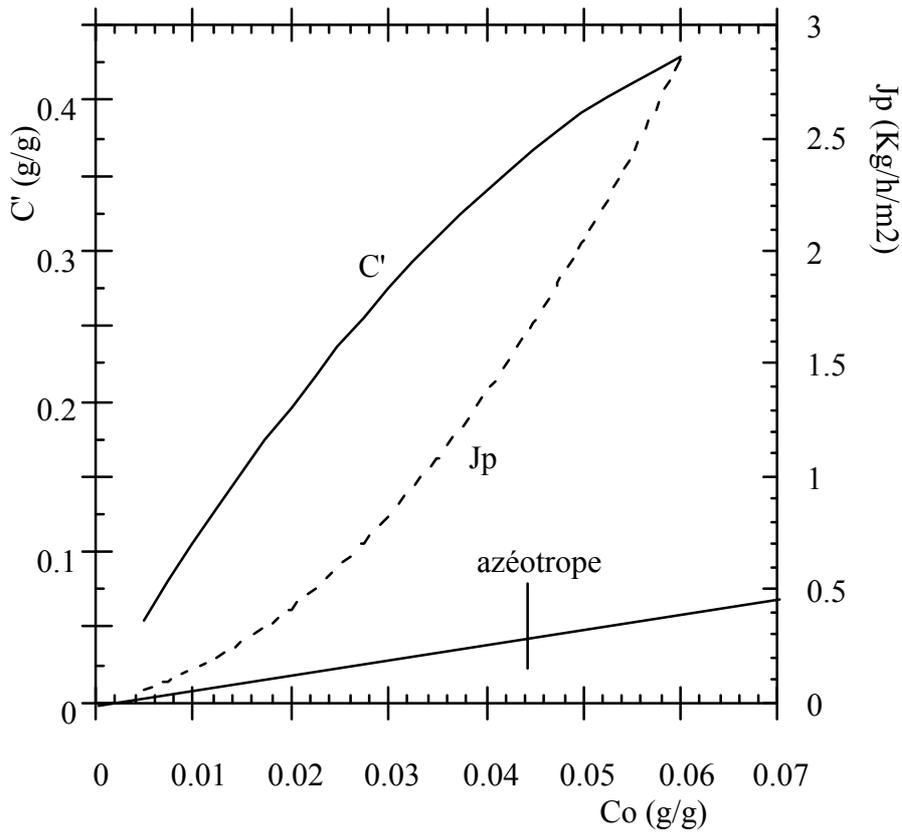
\* Capacités de traitement : 1,89 kg de mélange azéotropique par  $\text{m}^2$  de membrane installé

\* Capacité de production : 1,48 kg d'alcool déshydraté \* Rendement en alcool : 81,4%

\* Energie thermique consommée : 80 kcal / kg d'alcool déshydraté produit

\* nombre de modules fonctionnant entre 65 et 40°C : 5

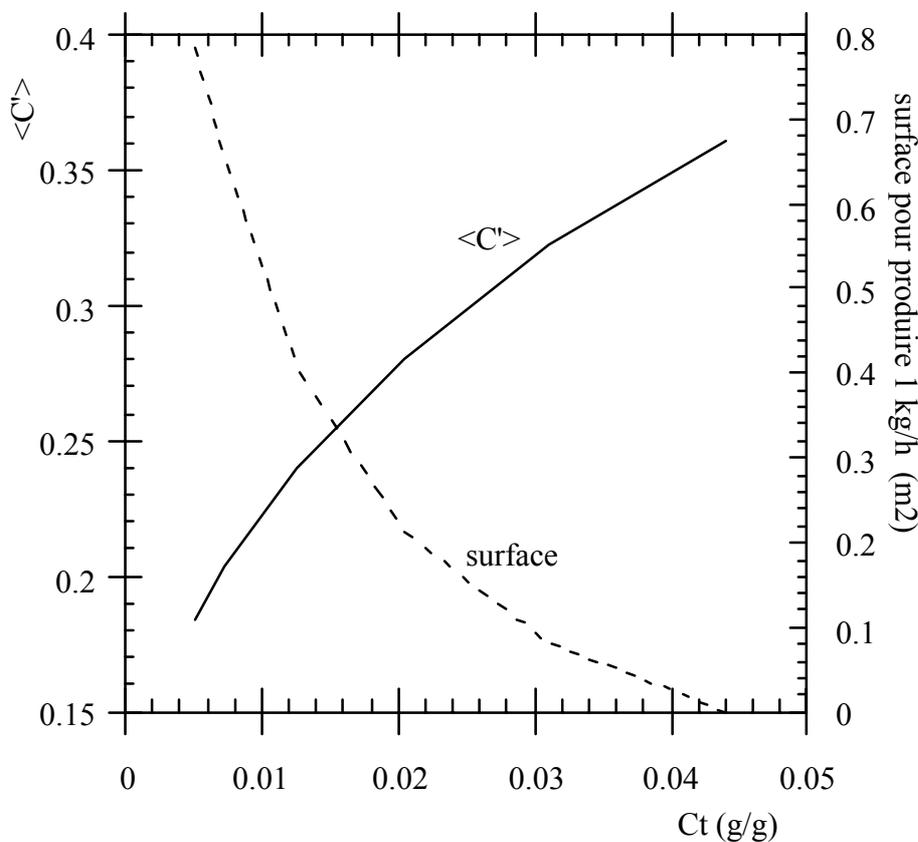
- Le flux de perméat est, en première approximation, souvent proportionnel à la teneur en composé le plus perméable; c'est à dire que plus le mélange est pauvre en composé à extraire, plus il faut de surface de membrane pour réaliser l'extraction. Autrement dit, plus on souhaite pousser l'épuration d'un mélange donné, plus il faudra investir en surface de membranes . De même, plus la séparation est avancée et moins le pervaporat sera riche en composant le plus perméable A (Cf. fig.A-I-1-3).



Caractéristiques  
d'une membrane  
hydrophile peu  
sélective

(déshydratation  
de l'éthanol à 65  
°C)

Fig. A-I-1-2



Application  
à l'azéotrope  
( $C_o = 0,044$ )

Evolutions de la  
surface nécessaire et de  
la composition  
moyenne du pervaporat  
en fonction de la  
teneur résiduelle  
souhaitée dans le  
rétentat ( $C_t$ )

$T_o = 65^\circ\text{C}$   $T_f = 40^\circ\text{C}$   
 $E_a = 10 \text{ kcal/mol.K}$   
Fig. A-I-1-3

## # Exemple 2

- Traitement d'un mélange eau éthanol titrant 6% en eau, avec une membrane de type GFT 1000, pour en réduire la teneur à 0,3%.

La température de fonctionnement se situe dans le domaine 100-80 °C (fonctionnement sous faible surpression) et cette membrane, plus sélective, présente des flux de matière dont l'énergie d'activation est de l'ordre de  $15 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Le calcul donne :

- \* Capacité de production : 2,52 kg d'éthanol à 99,7% par heure et  $\text{m}^2$  de membrane
- \* Taux de récupération d'alcool dans le rétentat : 98%
- \* Coût de séparation : 81 kcal par kg d'alcool épuré obtenu.
- \* Titre en eau moyen du pervaporat : 75%

Une unité pilote de pervaporation de 6000 l/jour, équipée de cette dernière membrane, testée par Lurgi GmbH dans des conditions analogues a donné des résultats très proches des valeurs fournies par les calculs précédents et même strictement identiques dans le cas du coût énergétique. Si on compare les coûts en énergie thermique de la séparation par pervaporation avec ceux de la distillation par entraînement à l'aide d'un tiers corps (650 à 800 kcal par kg d'alcool anhydre), on mesure l'ampleur des économies d'énergie que l'on peut obtenir en mettant en œuvre la pervaporation.

La température du condenseur doit être adaptée à la composition du pervaporat de telle sorte que celui-ci reste à l'état liquide et puisse s'écouler sur les échangeurs sans former de films solides qui bloqueraient rapidement l'installation. En particulier, dans le cas présent, une membrane parfaitement sélective ne serait pas avantageuse car l'alcool présent dans le pervaporat joue un rôle d'antigel (le point de congélation du mélange titrant 25% d'éthanol est de  $-15^\circ\text{C}$ ).

Les modules utilisés sont le plus souvent de type filtre presse, donc équipés de films plans. Le rétentat circule entre deux films appuyés sur deux supports métalliques rigides, servant aussi d'espaceur, qui sont en contact par leur face extérieure avec l'atmosphère de vapeur sous pression réduite. Ces éléments de base sont empilés pour constituer des modules représentant quelques mètres carrés de membrane.

Tous ces modules sont disposés en série dans une enceinte dans laquelle la pression partielle est maintenue au niveau choisi en contrôlant la température du condenseur. Un échangeur de chaleur est intercalé entre chaque module de façon à maintenir le flux de pervaporat à son niveau maximal. Cette disposition limite donc la tuyauterie au circuit amont de l'installation. Un autre avantage de ce montage est que ce type d'installation est complètement contrôlé par les deux températures limites (charge liquide et paroi froide) lorsque le débit d'alimentation et la composition de la charge sont fixés. Cette simplicité de contrôle constitue un autre avantage sur le procédé de distillation par entraînement qui nécessite la mise en équilibre de plusieurs colonnes couplées et demande par conséquent des délais de mise en régime beaucoup plus longs.

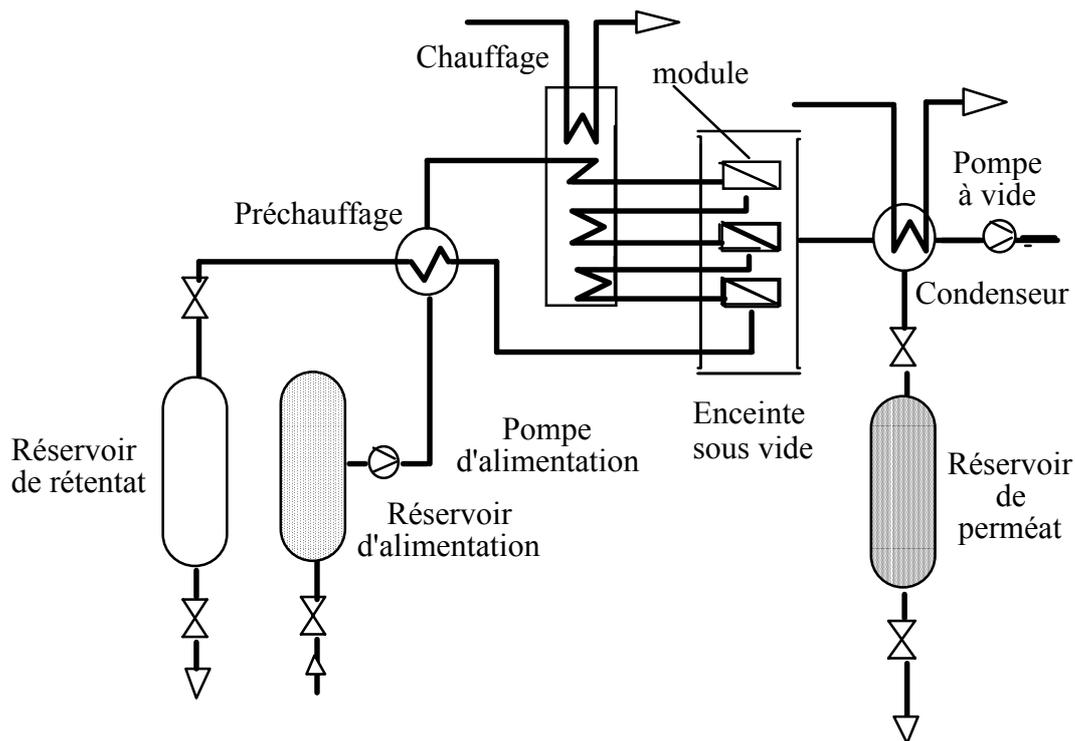


Fig. A-I-1-4 : Schéma de principe d'une installation industrielle de pervaporation en continu

### **A-I-1-2 Modélisation du procédé de pervaporation en batch**

Si les quantités à traiter sont relativement faibles ou disponibles de façon intermittente, il est possible de faire fonctionner le procédé en mode batch. L'avantage majeur de ce fonctionnement est que l'ensemble de la membrane est en présence d'un mélange de composition sensiblement constante sur la totalité de sa surface de travail, d'une part, et que l'espèce à extraire s'y trouve donc à sa teneur la plus élevée possible à chaque instant, d'autre part. Pour réaliser une extraction donnée, il faudra donc globalement moins de surface (ou de temps) que si on met en œuvre le mode continu. En revanche le pervaporat va présenter une composition variable avec l'avancement du taux d'extraction et le rétentat ne sera disponible qu'à la fin de l'opération; ce qui implique finalement deux stockages sur le site (la charge et le liquide épuré). Généralement, le rétentat est stocké dans un réservoir thermostaté et une pompe le fait continuellement circuler au contact de la membrane afin de limiter les phénomènes de polarisation de concentration.

Une variante de ce procédé peut aussi se trouver si le procédé de pervaporation est couplé avec un réacteur duquel on souhaite retirer une espèce qui s'y accumule et perturbe quantitativement ou qualitativement la production (déplacement d'un équilibre chimique ou régénération d'un solvant de procédé). Le pervaporateur peut alors maintenir le niveau de composition du réacteur, en espèce à extraire, en dessous d'un seuil supérieur qui sera déterminé par sa vitesse de production et par les paramètres de pervaporation (température de la charge, caractéristiques et surface de membrane). Dans ces conditions, la membrane fonctionne en régime stationnaire et le pervaporat se caractérise par une composition constante.

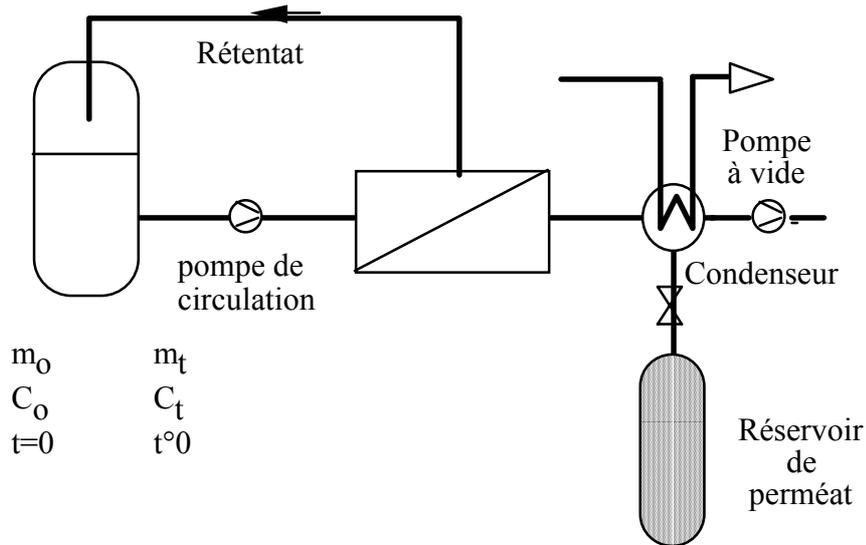


Fig. A-I-1-5 : Schéma de principe d'une installation de pervaporation en batch (en discontinu)

Soient  $m_0$  et  $C_0$  les caractéristiques d'une charge dont on veut réduire la teneur en espèce A à un niveau  $C_t$  à l'aide d'une membrane de surface  $S$  fixée. Comme dans le cas précédent, trois bilans permettent de décrire le système. Puisque la surface est fixée, la variable d'intégration est donc le temps  $t$ . A chaque instant  $t$  sont associées les grandeurs résiduelles  $m$  et  $C$ . Ce qui donne les bilans suivants :

1) bilan global

La perte totale de matière dans la charge est proportionnelle au flux de pervaporat, à la surface de membrane et à l'intervalle de temps  $dt$ , soit:

$$dm = - S \cdot J_p(C,T) \cdot dt \quad (d)$$

2) bilan sur le composé A

Le transfert de l'espèce A dépend de la sélectivité de la membrane, soit:

$$\frac{d(mC)}{dt} = - S \cdot J_p(C,T) \cdot \beta(C,T) \cdot C = - S \cdot J_p(C,T) \cdot C'$$

La combinaison avec la relation (d) conduit à la forme suivante :

$$m \cdot dC = - S \cdot J_p(C,T) \cdot C \cdot \{ \beta(C,T) - 1 \} \cdot dt \quad (e)$$

3) bilan thermique

Dans la mesure où le fonctionnement de l'installation est isotherme (charge maintenue en température), le bilan thermique se limite à estimer l'énergie utile pour vaporiser le pervaporat; ce qui nécessite simplement de faire un bilan entre l'état initial et l'état final de la charge pour connaître la masse totale et la composition moyenne du pervaporat.

La résolution numérique du système d'équations différentielles constitué par les relations (d) et (e) permet d'associer à toute valeur du temps écoulé  $t$ , la masse résiduelle  $m$  de rétentat ainsi que sa composition instantanée  $C$ . Lorsque cette grandeur atteint la limite  $C_t$  souhaitée, on déduit facilement :

\* Capacité de traitement :  $J_0 = \frac{m_0}{S.t}$  (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)

\* Capacité de production :  $J_t = \frac{m}{S.t}$  (kg h<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>)

\* Rendement en composé B :  $R = \frac{J_t.(1 - C_t)}{J_0.(1 - C_0)}$  (-)

\* Composition moyenne du pervaporat :

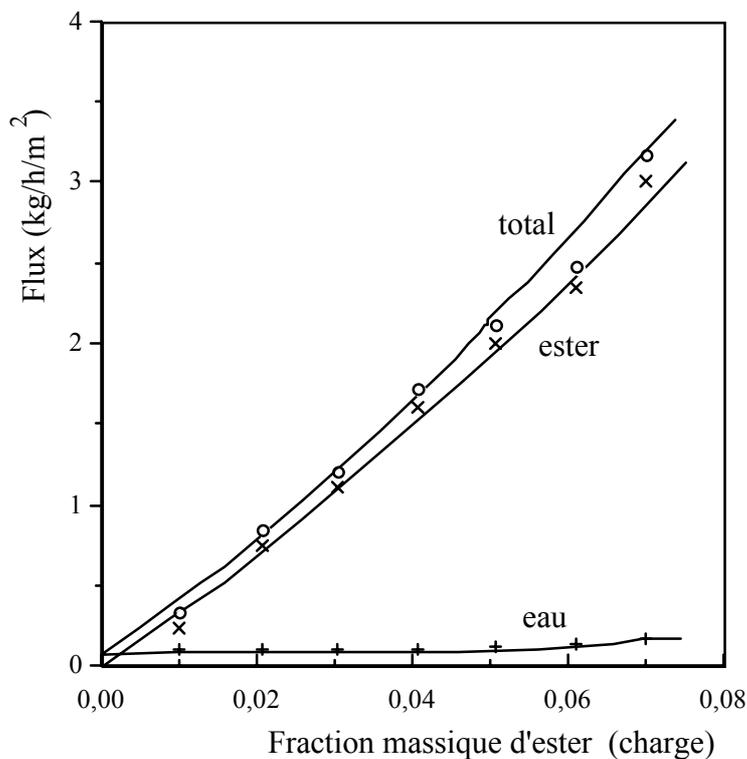
$$\langle C' \rangle = \frac{m_0.C_0 - m.C_t}{m_0 - m} \quad (-)$$

\* Energie consommée en kcal par kg de produit B épuré :

$$E = \frac{(m_0 - m). L_p(\langle C' \rangle)}{m}$$

### Exemple de traitement :

On dispose d'une membrane dont la couche active est composée de poly(diméthylsiloxane) ou PDMS, dont les caractéristiques sont décrites par les flux partiels indiqués ci-dessous:



Variation des flux caractéristiques d'une membrane industrielle à base de PDMS

- sélective pour les produits organiques - (GFT 1361)

tests effectués sur le mélange eau - acétate d'éthyle à 30°C

Fig. A-I-1-5

(Thèse Z.BENDJAMA-Nancy 1993)

Cette membrane est employée pour extraire de faibles quantités d'ester de solutions aqueuses. Le traitement est conduit, au laboratoire, par épuisement d'une charge dont la masse initiale est de 100 grammes à l'aide d'une membrane de surface utile de 18 cm<sup>2</sup>. La figure A-I-1-6 compare les comportements prévus par le calcul réalisé sur la base des données de la figure A-I-1-5 (courbes) et les relevés expérimentaux correspondants (points), pour différents teneurs initiales en ester. On constate i) la bonne prévision des performances, ii) le niveau élevé de celles-ci (capacité de traitement de l'ordre 15 kg/h/m<sup>2</sup> à une température de 30 °C pour réduire la teneur de la charge de quelques % à quelques ‰).

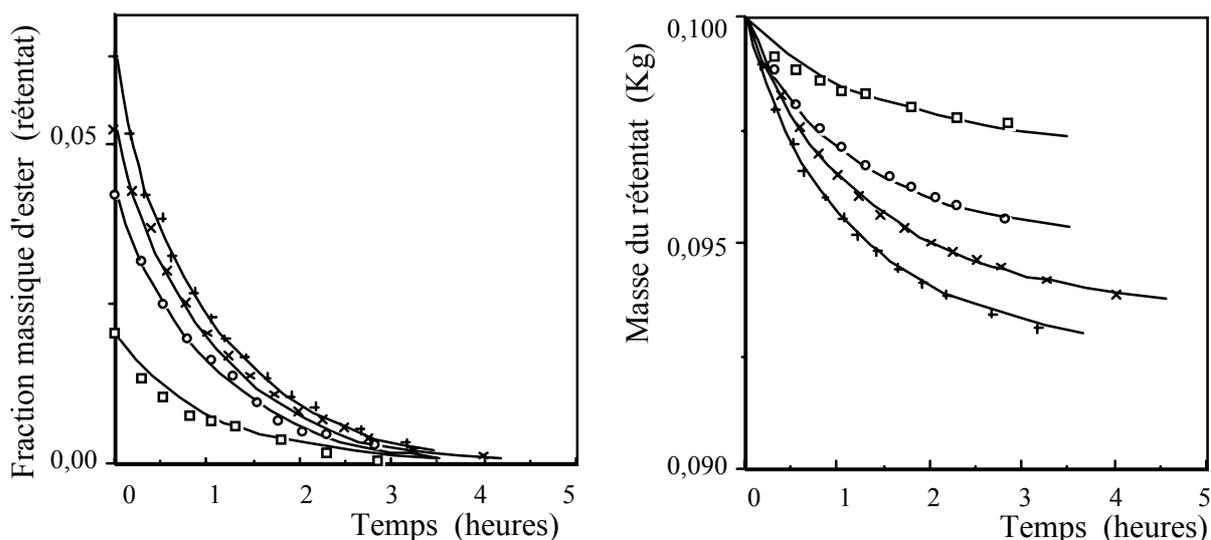


Fig. A-I-1-6 : Extraction d'acétate d'éthyle de différents mélanges aqueux par épuisement de la charge

(Variations de la composition et de la masse de rétentat en fonction de la durée de traitement)  
 ( Comparaisons des points expérimentaux avec les courbes calculées - Température:30 °C)

Remarques:

Les membranes hydrophobes, à couche active en PDMS, présentent presque toujours un comportement analogue à celui qui est indiqué sur la fig. A-I-1-5. C'est à dire que le flux d'eau est quasiment constant dans tout l'intervalle usuel (faibles teneurs en composé organique) alors que le flux du composé organique est proportionnel à la teneur de cette entité dans la charge. Cette observation est conforme au fait que l'activité de l'eau ne varie que très peu dans le domaine de travail au contraire de celle du produit organique qui varie proportionnellement à la teneur de la charge.

La conséquence de ce comportement est que si le niveau de flux d'eau est trop élevé, le domaine d'utilisation de la membrane sera d'autant plus limité, à un niveau plus élevé vers les basses teneurs, puisque celle-ci n'y est plus préférentiellement perméable au composé minoritaire. La teneur critique définie par l'abscisse de l'intersection des courbes représentant le flux du composé organique et celui de l'eau est donc une caractéristique importante à connaître lors de la mise en œuvre d'une telle membrane.

Cependant, une autre propriété du système peut résoudre ce problème; il s'agit du phénomène de séparation de phases qui résulte de la faible miscibilité de certains mélanges hydro-organiques. Dans ces conditions favorables, il suffit que la composition du pervaporat dépasse franchement ce seuil, sans que la séparation soit pour autant complète, pour que l'on puisse exploiter cette propriété en disposant un décanteur dans la partie aval de l'installation et ainsi obtenir une phase très enrichie et de faible volume, que l'on sépare, associée à une phase saturée en composé organique que l'on peut recycler.

Les mises en équation des deux modes de fonctionnement (continu et discontinu) font apparaître une expression commune dans les relations (b) et (e) exprimant la variation de la concentration instantanée dans la charge. En effet, on constate que la diminution de la concentration en espèce à extraire (dC) est toujours proportionnelle à un facteur, assimilable à un indice de performance, qui prend en compte à la fois le flux et le facteur d'enrichissement. Ce critère constitue un bon indicateur pour comparer deux membranes qui diffèrent à la fois par leurs flux et leurs sélectivités. Cependant, il ne faut pas oublier que l'utilisation de ce critère de comparaison n'est valable que pour une situation fixée, définie par la composition et la température de la charge.

$$\text{Indice de performance} = J_p(C,T) \cdot \{ \beta(C,T) - 1 \}$$

A titre d'illustration, se trouvent résumés dans le tableau suivant les résultats d'une étude visant à rechercher des formulations conduisant à des matériaux performants vis-à-vis de l'extraction de l'eau de mélanges hydro-éthanoliques. Si la vitesse d'élimination est l'objectif prioritaire, alors la membrane n°2 sera la plus indiquée. En revanche, si c'est le taux de récupération en alcool que l'on veut privilégier, l'avant dernière membrane est plus indiquée car beaucoup plus sélective.

polymère additif (12,5% massique)	$\beta$ (-)	$J_p$ (kg/h/m <sup>2</sup> )	$J_p \cdot (\beta-1)$ (kg/h/m <sup>2</sup> )
aucun	9,5	0,55	4,70
polyéthylène glycol	8,3	1,00	7,30
polyoxyéthylène	7,4	0,65	4,20
polyvinylpyrrolidone	7,5	0,80	5,20
méthylcellulose	7,0	1,00	6,00
carboxyméthylcellulose	9,7	0,40	3,50
dextrane	10,7	0,30	2,90
polyhydroxycarboxylate de sodium	8,4	0,30	2,20

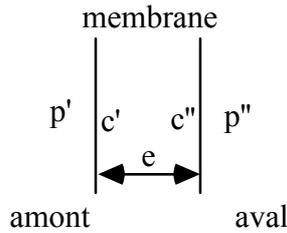
Thèse J. ELYASSINI - Nancy 1987

Tableau A-I-1-1 : Performances comparées de différents alliages à base de polyvinylalcool (déshydratation de l'éthanol titrant 5% massique en eau - T=65°C - e=20 µm)

## ANNEXE A-I-2 : Principe de la séparation par Perméation Gazeuse

*cas d'un gaz pur :*

on considère une membrane plane, homogène et isotrope, d'épaisseur  $e$  qui est soumise à des pressions constantes amont,  $p'$ , et aval,  $p''$ , d'un gaz  $i$ . En régime stationnaire, il s'établit un profil de concentration stable qui permet de calculer le flux de perméation en intégrant la première loi de Fick.



$$\Rightarrow J_i = \frac{1}{e} \int_{c_i''}^{c_i'} D_i(c_i) dc_i$$

En appliquant une loi de type Henry aux interfaces, les concentrations limites s'expriment selon :

$c_i = S_i(p_i) \cdot p_i$  (dans cette expression,  $S_i(p_i)$  est le coefficient de solubilité de Henry, dépendant de la pression partielle  $p_i$  )

Il vient alors:

$$J_i = \frac{1}{e} \int_{c_i''}^{c_i'} D_i(S_i(p_i) \cdot p_i) \cdot S_i(p_i) \cdot dp_i$$

$$= \frac{p_i'' - p_i'}{e} \frac{c_i'' - c_i'}{p_i'' p_i'} \int_{c_i''}^{c_i'} \frac{D_i(S_i(p_i) \cdot p_i)}{c_i'' - c_i'} \cdot dp_i$$

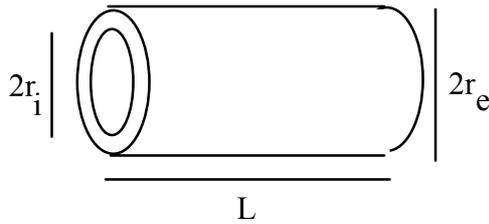
$$J_i = \frac{\Delta p_i}{e} \overline{S_i D_i} = \overline{P_i} \frac{\Delta p_i}{e} \quad \text{membrane plane de surface unitaire}$$

Le produit  $\overline{S_i D_i}$  (solubilité moyenne x diffusivité moyenne) est appelé **perméabilité** ou coefficient moyen de perméabilité ( $\overline{P_i}$ ) et a pour dimension le produit d'une longueur par un flux divisé par une pression. Cette grandeur devrait normalement être exprimée en **mole m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>** ou en **m<sup>3</sup> m<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>** dans le système international, mais l'usage fait qu'elle est habituellement exprimée en Barrer

$$(1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ Ncm}^3 \text{ cm cm}^{-2} \text{ s}^{-1} (\text{cm Hg})^{-1}).$$

(les conditions Normales de mesure des volumes gazeux sont :  $T=0^\circ\text{C}$  et  $P=1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ )

Note: Dans le cas d'une membrane tubulaire, de longueur  $L$  et de rayons externes et internes  $r_e$  et  $r_i$ , lorsque que les pertes de charge amont et aval sont négligeables, il est possible de montrer que le débit de gaz à travers la paroi s'exprime par la relation suivante: (Crank - 1975)



$$Q_i = J_i A = \bar{P}_i \frac{2\pi L (p_i' - p_i'')}{\ln(r_e/r_i)}$$

cas d'un mélange de gaz :

Dans le cas d'un mélange binaire de gaz, il faut considérer les pressions partielles des constituants. Si  $x_i$  et  $x_j$  désignent les titres molaires des espèces  $i$  et  $j$  dans les compartiments gazeux, le **facteur de séparation** a le même formalisme que celui qui est usuel en distillation, soit :

$$\alpha_{i/j} = \frac{x_i''/x_j''}{x_i'/x_j'} \quad \text{facteur de séparation}$$

avec  $x_i''/x_j'' = \frac{J_i}{J_j}$  et  $x_i'/x_j' = \frac{p_i'}{p_j'}$  (rapport des pressions partielles amont)

et  $J_i = \frac{\bar{P}_i (p_i' x_i' - p_i'' x_i'')}{e}$  et  $J_j = \frac{\bar{P}_j (p_j' x_j' - p_j'' x_j'')}{e}$

où  $p'$  et  $p''$  sont les pressions totales amont et aval

ce qui donne :

$$\alpha_{i/j} = \frac{J_i p_j'}{J_j p_i'} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} \frac{(p_i' x_i' - p_i'' x_i'')/p_i'}{(p_j' x_j' - p_j'' x_j'')/p_j'}$$

Si la pression aval tend vers zéro ( $p''=0$ ), l'expression de  $\alpha_{i/j}$  se réduit à :

$$\lim_{p'' \rightarrow 0} \alpha_{i/j} = \frac{\bar{P}_i p_i'/p_i'}{\bar{P}_j p_j'/p_j'} = \frac{\bar{P}_i}{\bar{P}_j} = \alpha^*_{i/j}$$

Cette écriture suppose, par convention, que  $i$  est l'espèce qui passe préférentiellement à travers la membrane (espèce rapide) et  $\alpha^*_{i/j}$  est désigné sous le terme de **facteur de séparation idéal** ( $\alpha^*_{i/j} > 1$ ). Ce terme est idéal dans la mesure où il est obtenu à partir des perméabilités des composants purs. Cependant, les valeurs expérimentales de  $\alpha^*$  s'écarteront d'autant plus de la valeur prévue que le système sera le siège de fortes interactions (lois de Henry non parfaitement respectées et diffusivités moyennes variables selon les conditions externes). En pratique, ce paramètre a surtout une valeur indicative et doit souvent être déterminé dans les conditions réelles de fonctionnement.

Deux cas sont envisageables :

- La prévision de  $\alpha^*$  reste bonne si le polymère est dans l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ) et si la température de fonctionnement est supérieure à la température critique du gaz; ce qui est vérifié avec les gaz permanents ( $H_2$ ; He; Ne; Ar;  $O_2$ ;  $N_2$ ;  $CH_4$ ) pour lesquels la diffusivité et la solubilité suivent la loi d'Arrhénius. (au dessous de la température critique, ces grandeurs dépendent aussi de la concentration)

- En présence de polymères à l'état vitreux, la solubilité présente deux composantes:

$$S = K_H + \frac{C_L b}{1 + b p} \quad (\text{Henry} + \text{Langmuir})$$

(la loi de Langmuir correspond à l'adsorption des gaz sur la surface des cavités internes des matériaux vitreux tandis que la loi de Henry correspond à la dissolution dans la masse)

Si la température de fonctionnement est supérieure à environ 70% de la valeur de la température critique du gaz, la loi d'Arrhénius s'applique correctement à la diffusivité. Dans le cas contraire, ( $T < 0,7 \times T_c$ ) la diffusivité est une fonction de la température, de la concentration locale et de l'histoire du matériau (relaxation, cristallisation...).

*Applications numériques:*

1) De quelle sélectivité minimale doit-on disposer pour réaliser une séparation fixée ?

Pb: on dispose d'un mélange  $H_2/CH_4$  de composition molaire 0,75/0,25 sous une pression de 56 bar dont on veut extraire de l'hydrogène à une teneur de 98% sous 21 bar.

Le facteur de séparation à réaliser est donc :  $\alpha_{H_2/CH_4} = \frac{0,98/0,02}{0,75/0,25} = 16,3$

Pour ne pas perturber le système, on se place à flux de matière transmembranaire quasi nul; c.à.d. que les pressions partielles amont et aval sont des constantes; ce qui revient à dire que la composition amont ne varie pratiquement pas entre l'entrée et la sortie du module.

Le rapport des perméabilités correspondantes devra donc être tel que:

$$\begin{aligned} \alpha^*_{i/j} &= \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \geq \alpha_{H_2/CH_4} * \frac{\Delta p_{CH_4}/p'_{CH_4}}{\Delta p_{H_2}/p'_{H_2}} \\ &= 16,3 * \frac{(0,25*56-0,02*21)/0,25}{(0,75*56-0,98*21)/0,75} \geq 31 \end{aligned}$$

Ce qui constitue le seuil de sélectivité à atteindre pour obtenir la séparation envisagée.

(bien évidemment, dans ces conditions le taux d'hydrogène récupéré est nul)

2) Même question si on impose une teneur molaire résiduelle maximale en hydrogène de 44% dans le rétentat sortant du module, les caractéristiques du perméat restant identiques à celle du premier cas ?

(on considère que le perméat est de composition homogène et que seul le changement de composition se manifeste dans la charge circulant dans les fibres creuses où la pression totale reste constante)

Le taux de prélèvement n'est pas négligeable et dans la mesure où la composition de sortie reste du même ordre de grandeur que celle de la charge (faible taux de récupération), on peut assimiler la pression de fonctionnement amont en hydrogène à une valeur moyenne<sup>(\*)</sup> (arithmétique avec un montage à contre-courant - logarithmique en présence de flux croisés)

*(\*) Lorsque le taux de récupération est élevé, cette approximation n'est plus possible car les gradients de pressions longitudinaux sont trop importants (ce qui induit aussi la modification des perméabilités avec la composition) et le problème doit être résolu par voie numérique.*

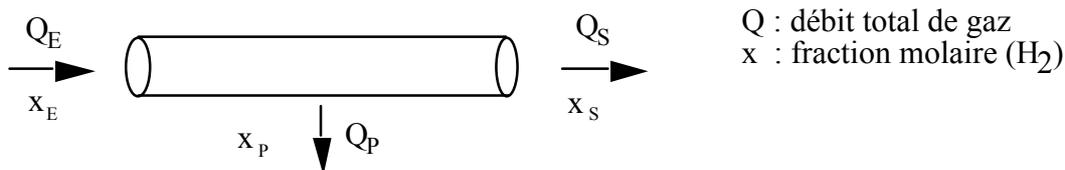
Ce qui donne, en utilisant la moyenne logarithmique, la fraction molaire moyenne équivalente de la charge:

$$x_{H_2}' = \frac{0,75-0,44}{\ln \frac{0,75}{0,44}} = 0,581 \quad (\text{au lieu de } 0,75)$$

Le facteur de séparation à obtenir est donc :  $\alpha_{H_2/CH_4} = \frac{0,98/0,02}{0,581/0,419} = 35,3$

Ce qui donne :  $\alpha_{i/j}^* = \frac{P_{H_2}}{P_{CH_4}} \geq 35,3 * \frac{(0,419*56-0,02*21)/0,419}{(0,581*56-0,98*21)/0,581} \geq 94,4$

3) Quel est, dans ces dernières conditions, le taux de récupération en gaz extrait ?



Le taux d'hydrogène récupéré dans le perméat s'écrit :  $R = \frac{Q_P \cdot x_P}{Q_E \cdot x_E}$

(rapport de la quantité d'hydrogène contenu dans le perméat à celle de la charge à l'entrée)

bilans de matière : - global :  $Q_E = Q_P + Q_S$  (a)

- partiel (H<sub>2</sub>) :  $Q_E \cdot x_E = Q_S \cdot x_S + Q_P \cdot x_P$  (b)

$$\Rightarrow Q_E \cdot x_E = (Q_E - Q_P) \cdot x_S + Q_P \cdot x_P$$

$$Q_E \cdot (x_E - x_S) = Q_P \cdot (x_P - x_S) \quad \text{ou} \quad \frac{Q_P}{Q_E} = \frac{x_E - x_S}{x_P - x_S}$$

Soit :

$$R = \frac{x_P (x_E - x_S)}{x_E (x_P - x_S)}$$

Le taux de récupération est donc de :  $R = \frac{0,98 (0,75 - 0,44)}{0,75 (0,98 - 0,44)} = 75 \%$

---

## **Annexe A-II-1.**

### **Liste des demandes de dépôts de brevets européens (European Patents) concernant la pervaporation et la perméation de vapeur pour la période des vingt dernières années (1980 - 1999).**

#### **Pervaporation**

1. EP 909209A1 :Pervaporization and module for carrying out said process, 1999.
2. EP 944575A1 : Esterification of fermentation-derived acids via pervaporation, 1999.
3. EP 880400A1: Composite membrane with a support membrane made in particular of a microporous material, 1998.
4. EP 765682A1: Apparatus for separating liquid media with two membranes having their primary sides connected by an intermediate space, 1997.
5. EP 811420A1 : Composite membrane for selective separating organic substances by pervaporation, 1997.
6. EP 749351A1 : Device for separating mixtures or for purifying substances by pervaporation, 1996.
7. EP 637990A1: Diaphragm based on graft copolymers, 1995.
8. EP 641593A1 : Pervaporation vessel and method, 1995.
9. EP 652201A1 : Process for the production of concentrated aqueous formaldehyde solutions by pervaporation, 1995.
10. EP 657205A2 : Pervaporation by countercurrent condensable sweep,1995.
11. EP 669905A1 : Pervaporation separation process of a mixture of methanol and tetrahydrofuran, 1995.
12. EP 673671A1: Membrane process for separating fluid mixtures, 1995.
13. EP 674940A2 : Pervaporation membranes and their use, 1995.
14. EP 581831A1 :Control of oxygen level in feed for improved aromatics/non-aromatics pervaporation, 1994.
15. EP 587071A1: Polyelectrolyte membranes, 1994.
16. EP 588840A1: Process for continuously cleaning the auxiliary or working liquid of a compressor, 1994.
17. EP 592706A1: Cellulose ester blend membranes, process for making same and their use, 1994.
18. EP 593011A1: Process for preparing a composite plasma membrane and their use, 1994.
19. EP 610775A1 : Process for separating liquid mixtures having an azeotropic point by combination of pervaporation and distillation, 1994.
20. EP 619756A1 : Pervaporation apparatus and process, 1994.
21. EP 629434A1 : Process for making a microfiltration, ultrafiltration, pervaporation or reverse osmosis membrane for suspensions, emulsions or gas separation, 1994.
22. EP 524242A1 : Membrane separation process for dehydrating a gas or vapour or liquid mixture by pervaporation, vapour permeation or gas separation, 1993.
23. EP 564045A1: Composite membrane, its application and process for the dehydration of organic solvents, 1993.
24. EP 572355A1 : Module for executing the pervaporation of fluids, 1993.
25. EP 484466A1 : Membrane for separating liquid mixtures of substances by pervaporation, 1992.
26. EP 496328A1 : Membrane for a filtration, gas or liquid separation or pervaporation apparatus and method for manufacturing same, 1992.

27. EP 500185A1: A semi permeable composite membrane, a process for the manufacture thereof, as well as application of such membranes for the separation of components in an organic liquid phase or in the vapour phase, 1992.
28. EP 512360A1: Selectively-permeable membranes and the use thereof, 1992.
29. EP 423527A1: Device for the separation of mixtures with stacked membranes spaced from each other, 1991.
30. EP 436128A1 : Composite membranes for separating water from organic compounds containing fluids by pervaporation, 1991.
31. EP 446471A1 : Process for making a microfiltration, ultrafiltration, pervaporation or reverse osmosis membrane for suspensions, emulsions or gas separation, 1991.
32. EP 447467A1 : Collagen film for use as a pervaporation membrane, 1991.
33. EP 457981A1 : Multi stage pervaporation process, 1991.
34. EP 317918A3 : Pervaporation process for separating alcohols from ethers, 1990.
35. EP 361377A2 : Pervaporation method of separating liquid organic compound mixture through aromatic imide polymer asymmetric membrane, 1990.
36. EP 380424A1 : Process for the concentration by pervaporation of an aqueous fluid containing volatile or carrier water vapour-distillable organic compounds, 1990.
37. EP 385119A2 : Mixture components separation and recovery process through evaporation, 1990
38. EP 388354A1 : Composite membrane for gas separation and pervaporation, 1990.
39. EP 398508A1 : A separation membrane for use in a pervaporation process and a separation method thereof, 1990.
40. EP 317918A2 : Pervaporation process for separating alcohols from ethers, 1989.
41. EP 338004A1: Polymer with betaine structure, solution diffusion membrane, process for their manufacture and use, 1989.
42. EP 254758A1 : Pervaporation process and membrane, 1988.
43. EP 264113A1 : Pervaporation of phenols, 1988.
44. EP 214496A2 : Apparatus for separating mixtures by pervaporation, 1987.
45. EP 216181A1 : Pervaporation process, 1987.
46. EP 218019A1 : Pervaporation process, 1987.
47. EP 221171A1: Method for producing solution diffusion membranes, 1987.
48. EP 230737A1 : Membrane pervaporation process for obtaining a chlorine dioxide solution, 1987.
49. EP 240803A2: Process for the separation of the components of a liquid mixture, 1987.
50. EP 181656A1 : Apparatus for separating mixtures by pervaporation, 1986.
51. EP 135419A2 : Method of membrane evaporation and apparatus, 1985.
52. EP 162964A2: Method for the production of an asymmetric membrane, 1985.
53. EP 118760A2 :Device for the separation of solutions by pervaporation, 1984.
54. EP 94543A2 : Process and device for pervaporation, 1983.
55. EP 95583A2: Membrane stack assembly, 1983.
56. EP 96339A2 : Multilayer membrane and its use in the separation of liquids by pervaporation, 1983.
57. EP 96340A2 : Membrane module and its use in the separation of liquids by pervaporation, 1983.

### **Perméation de vapeur**

1. EP 908219A1: Multi-stage process for the separation /recovery of gases, 1999.
2. EP 824034A2 : Vapor permeation system, 1998.
3. EP 752974A1: Method and devices for reducing emissions from storage-tank breather lines, 1997.

4. EP 753337A2 : Hollow fiber vapor permeation membranes and modules, 1997.
5. EP 761715A1 : Copolyether amide and water vapour permeable film made therefrom, 1997.
6. EP 799790A1 : Gasoline dispensing and vapor recovery system and method utilizing a membrane separator, 1997.
7. EP 701856A1 : Organic and inorganic vapor permeation by countercurrent condensable sweep, 1996.
8. EP 701857A1: Membrane dehydration of vaporous feeds by countercurrent condensable sweep, 1996.
9. EP 729773A2: Process for removing organic vapor from air and technical gases, 1996.
10. EP 637987A1 : Process and device for separating gas mixtures formed above liquids, 1995.
11. EP 637990A1 : Diaphragm based on graft copolymers, 1995.
12. EP 674940A1 : Pervaporation membranes and their use, 1995.
13. EP 592706A1 : Cellulose ester blend membranes, process for making same and their use, 1994.
14. EP 521203A1 : Improved process for recovering organic vapors from air, 1993.
15. EP 532368A2 : Membrane-based removal of condensable vapors, 1993.
16. EP 524242A1 : Membrane separation process for dehydrating a gas or vapour or liquid mixture by pervaporation, vapour permeation or gas separation, 1993.
17. EP 535073A1 : Process for carrying out an equilibrium reaction using vapour permeates, 1993.
18. EP 485393A1: Membrane for extracting unsaturated hydrocarbons and process for obtaining it, 1992.
19. EP 500185A1 : A semipermeable composite membrane, a process for the manufacture thereof, as well as application of such membranes for the separation of components in an organic liquid phase or in the vapour phase, 1992.
20. EP 511687A2 : Process for recovering organic vapors from air, 1992.
21. EP 436128A1 : Composite membranes for separating water from organic compounds containing fluids by pervaporation, 1991.
22. EP 456809A1 : Membrane process for removing water vapor from gas, 1991.
23. EP 308002A1 : Method and membrane for the removal of water vapour from a gas/vapour mixture by means of vapour permeation, 1989.
24. EP 326083A2: Vapor permselective membrane, 1989.
25. EP 329962A2 : Method of separating organic compounds from air/permanent gas mixtures, 1989.
26. EP 291679A1: Method and production of an asymmetric membrane, 1988.
27. EP 171879A2: Process for recovering vapors from air, 1986.
28. EP 50288A1: Process for changing the water content of water absorbing or releasing materials, 1982.

## Annexe A-II-2.

### Liste des brevets européens (European Patents) sur la pervaporation et la perméation de vapeur pour la période des vingt dernières années (1980 – 1999).

#### Pervaporation

1. EP 673671B1: Membrane process for separating fluid mixtures, Deutsche Carbone, 1999.
2. EP 587071B1: Process for the preparation of a polyelectrolyte composite membrane, GKSS, 1998.
3. EP 96339B2 : Use of a multilayer membrane in the separation of liquids by pervaporation, Deutsche Carbone, 1998.
4. EP 593011B1: Process for the separation of C1-C3 alcohols from mixtures of these alcohols from other organic liquids, Deutsche Carbone, 1997.
5. EP 657205B1 : Pervaporation by countercurrent condensable sweep, Bend Research, 1997.
6. EP 674940B1 : Use of a membrane for pervaporation or vapour permeation, Deutsche Carbone, 1997.
7. EP 592706B1: Use of cellulose ester blend membranes, Deutsche Carbone, 1997.
8. EP 423527B1: Device for the separation of mixtures with stacked membranes spaced from each other, GKSS, 1996.
9. EP 564045B1: Composite membrane and its use for the dehydration of organic solvents or concentrated acetic acid solutions, Deutsche Carbone, 1996.
10. EP 572355B1 : Module for executing the pervaporation of fluids, Krebs & Co., 1996.
11. EP 637990B1: Membrane based on graft copolymers, GKSS, 1996.
12. EP 361377B1 : Pervaporation method of separating liquid organic compound mixture through aromatic imide membrane, Ube Industries, 1995.
13. EP 436128B1 : Composite membranes for separating water from organic compounds containing fluids, Deutsche Carbone, 1995.
14. EP 446471B1 : Process for making a microfiltration, ultrafiltration, pervaporation or reverse osmosis membrane for suspensions, emulsions or gas separation, Altenburger Electronic, 1995.
15. EP 484466B1 : Membrane for separating liquid mixtures of substances by pervaporation, GKSS, 1995.
16. EP 500185B1: A semipermeable composite membrane, a process for the manufacture thereof, as application of such membranes for the separation of components in an organic liquid phase or in a vapour phase, X Flow, 1995.
17. EP 512360B1 : Method for pervaporation by a membrane comprising starch and a synthetic thermoplastic polymer, Novamont, 1995.
18. EP 240803B1: Process for the separation of the components of a liquid-mixture, GKSS, 1994.
19. EP 385119B1 : Mixture components separation and recovery process through evaporation, GKSS, 1994.
20. EP391699B1 : Pervaporation method of selectively separating water from an organic material aqueous solution through aromatic imide polymer asymmetric membrane, Ube Industries, 1994.
21. EP 524242B1 : Membrane separation process for dehydrating a gas or vapour or liquid mixture by pervaporation or vapour permeation, TNO, 1994.
22. EP 588840B1: Apparatus for continuously cleaning the auxiliary or working liquid of a compressor, GKSS, 1994.
23. EP 214496B1 : Apparatus for separating mixtures by pervaporation, Deutsche Carbone, 1993.
24. EP 317918B1 : Pervaporation process for separating alcohols from ethers, Hoechst Celanese Corporation, 1993.

25. EP 338004B1: Polymer with betaine structure, solution diffusion membrane, process for their manufacture and use, GFT, 1993.
26. EP 447467B1 : Collagen film for use as a pervaporation membrane, Naturin GmbH, 1993.
27. EP 254758B1 : Pervaporation process and membrane, GFT, 1991.
28. EP 118760B1 : Device for the separation of solutions by pervaporation, GKSS, 1990.
29. EP 162964B1: Method for the production of an asymmetric membrane, GKSS, 1990
30. EP 221171B1: The use of diffusion membranes, GFT, 1990.
31. EP 216181B1 : Pervaporation process, Starcosa GmbH, 1989.
32. EP 230737B1 : Membrane pervaporation process for obtaining a chlorine dioxide solution, Tenneco Canada, 1989.
33. EP 96339B1 : Multilayer membrane and its use in the separation of liquids by pervaporation, GFT, 1988.
34. EP 181656B1 : Apparatus for separating liquid mixture by pervaporation, Metallgesellschaft, 1988.
35. EP 95583B1: Membrane stack assembly, GKSS, 1987.
36. EP 96340B1 : Membrane module and its use in the separation of liquids by pervaporation, GFT, 1987.
37. EP 94543B1 : Process and device for pervaporation, Akzo GmbH, 1986.

### **Perméation de vapeur**

1. EP 752974B1 : Method and devices for reducing emissions from storage-tank breather lines, GKSS, 1999.
2. EP 908219B1 : Multi-stage process for the separation /recovery of gases, GKSS, 1999.
3. EP 637987B1 : Process and device for separating gas mixtures formed above liquids, GKSS, 1998.
4. EP 592706B1: Use of cellulose ester blend membranes, Deutsche Carbone, 1997.
5. EP674940B1 : Use of a membrane for pervaporation or vapour permeation, Deutsche Carbone, 1997.
6. EP 637990B1: Membrane based on graft copolymers, GKSS, 1996.
7. EP 485393B1 : Membrane for extracting unsaturated hydrocarbons and process for obtaining it, GKSS, 1996.
8. EP 436128B1: Composite membranes for separating water from organic compounds containing fluids, Deutsche Carbone, 1995.
9. EP 500185B1: A semipermeable composite membrane, a process for the manufacture thereof, as application of such membranes for the separation of components in an organic liquid phase or in a vapour phase, X Flow, 1995.
10. EP 535073B1 : Process for carrying out an equilibrium reaction using vapour permeation, Henkel, 1995.
11. EP 326083B1: Vapopermselective membrane, Asahi Glass Company, 1994.
12. EP 329962B1: Method of separating organic compounds from air/permanent gas mixtures, GKSS, 1994.
13. EP 524242B1 : Membrane separation process for dehydrating a gas or vapour or liquid mixture by pervaporation or vapour permeation, TNO, 1994.
14. EP 171879: Process for recovering organic vapors from air, Membrane Technology and Research, 1993.
15. EP 291679B1: Method and production of an asymmetric membrane, GKSS, 1993.
16. EP 308002B1 : Method and membrane for the removal of water vapour from a gas/vapour mixture by means of vapour permeation, TNO, 1992.
17. EP 50288B1 : Use of water vapour permeable polyvinylalcohol sheets, Hoechst, 1985.

### **Annexe A-II-3.**

#### **Liste des brevets américains par les acteurs principaux en pervaporation pour la période des vingt dernières années (1980 – 1999).**

##### **Exxon Research and Engineering**

1. US 5871650 : Supported zeolite membranes with controlled crystal width and preferred orientation grown on a growth enhancing layer, 1999.
2. US 5849980 : Low alkaline inverted in-situ crystallized zeolite membrane, 1998.
3. US 5756643 : Polyimide copolymers containing polycarbonate soft segments, 1998.
4. US 5670052 : Separating aromatics from non-aromatics by polyimide-polyester membrane, 1997.
5. US 5643442 : Membrane process for enhanced distillate or hydrotreated distillate aromatics reduction, 1997.
6. US 5635055 : Membrane process for increasing conversion of catalytic cracking or thermal cracking units (LAW011), 1997.
7. US 5550199 : Diepoxide crosslinked/esterified polyimide-aliphatic polyester copolymers, 1996.
8. US 5430224 : Supercritical perstraction process, 1995.
9. US 5416259 : Feed pretreatment for pervaporation process, 1995.
10. US 5401891 : Production of polymerization grade dicyclopentadiene, 1995.
11. US 5396019 : Fluorinated polyolefin membranes for aromatics/saturates separation, 1995.
12. US 5302750 : Method for producing n-octadienol from butadiene, 1994.
13. US 5298669 : Perstraction sweep stream for a membrane reactor, 1994.
14. US 5290452 : Crosslinked polyester amide membranes and their use for organic separations, 1994.
15. US 5288818 : Method for separating a water soluble noble metal catalyst from a noble metal catalysed hydroformylation reaction, 1994.
16. US 5288712 : Pervaporation process employing permeate recycle, 1994.
17. US 5275726 : Spiral wound element for separation, 1994 .
18. US 5294344 : Separation of alcohol from alcohol/ether/olefin/non-linear hydrocarbon mixtures using polyester or polyester copolymer membranes, 1994.
19. US 5241039 : Polyimide/aliphatic polyester copolymers without pendent carboxylic acid groups (C-2662), 1993.
20. US 5177296 : Saturated polyesters and crosslinked membranes therefrom for aromatics/saturates separation, 1993.
21. US 5180496 : Unsaturated polyesters and crosslinked membranes therefrom for aromatics/saturates separation, 1993.
22. US 5254795 : Removal of 2-ring aromatics from low boiling streams containing low concentrations of same using membranes, 1993.
23. US 5230801 : Recovery of alcohols from n-paraffins by pervaporation, 1993.
24. US 5221481: Multi-block polymer comprising an ester prepolymer, made by combining epoxy with polyester, chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made therefrom and its use for separations, 1993.
25. US 5215667 : Method for separating water soluble noble metal catalyst from a noble metal catalysed hydroformylation reaction, 1993.
26. US 5207909 : Plasma polymer membrane (C-2564), 1993.
27. US 5138023 : Unsaturated polyesters and crosslinked membranes therefrom for aromatics/saturates separation, 1992.

28. US 5130017: Multi-block polymer comprising a first amide acid prepolymer, chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made therefrom and its use in separations, 1992.
29. US 5096592 : Multi-block polymer comprising an ester prepolymer, chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made therefrom and its use in separations, 1992.
30. US 5093003 : Halogenated polyurethanes, 1992.
31. US 5128439 : Saturated polyester and crosslinked membranes therefrom for aromatics/saturates separation, 1992.
32. US 5159130 : Polysulfone membranes for aromatics/saturated separation, 1992.
33. US 5104532 : Flat stack permeator, 1992.
34. US 5146009 : Process for the recovery of alcohols using an organic acid-modified polymer membrane, 1992.
35. US 5098570 : Multi-block polymer comprising a urea prepolymer chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made therefrom and its use for separations, 1992.
36. US 5095171 : Control of oxygen level in feed for improved aromatics/non-aromatics pervaporation (OP-3602), 1992.
37. US 5028685 : Halogenated polyurethanes, 1991.
38. US 5075006 : Isocyanurate crosslinked polyurethane membranes and their use for the separation of aromatics from non aromatics, 1991.
39. US 4983338 : Isocyanurate crosslinked polyurethane membranes and their use for the separation of aromatics from non aromatics, 1991.
40. US 5039418: Membrane made from a multi-block polymer comprising an oxazolidone prepolymer extended with a compatible second prepolymer and its use in separations, 1991.
41. US 5039417: Membrane made from a multi-block polymer comprising an imide or amide-acid prepolymer chain extended with a compatible second prepolymer and its use in separations, 1991.
42. US 5019666 : Non porous polycarbonate membranes for separation of aromatics from saturates, 1991.
43. US 4990275 : Polyimide/Aliphatic polyester copolymers,1991.
44. US 4997906 : Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides, 1991.
45. US 5063186 : Highly aromatic polyurea/urethane membranes and their use of the separation of aromatics from non-aromatics, 1991 .
46. US 5055632 : Highly aromatic polyurea/urethane membranes and their use of the separation of aromatics from non-aromatics, 1991 .
47. US 5055631 : Sulfonated polysulfone membranes for aromatics/saturates separation, 1991.
48. US 5049281 : Multi-block polymer comprising a first prepolymer, made by combining epoxy with diamine, chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made therefrom and its use in separations, 1991.
49. US 5039422 : Multiblock polymer comprising a urea prepolymer chain extended with a compatible second prepolymer, the membrane made there from and its use in separations, 1991.
50. US 5012036 : Polyarylate membranes for aromatics/saturates separation, 1991.
51. US 5012035 : Polyphthalatecarbonate membranes for aromatics/saturates separation,1991.
52. US 5030355 : Thin film composite membrane prepared by suspension deposition, 1991
53. US 4944880 : Polyimide/Aliphatic polyester copolymers,1990.
54. US 4946594 : Crosslinked copolymers of aliphatic polyester diols and dianhydrides, 1990.
55. US 4976868 : Polyester membranes for aromatics/saturates separation, 1990.
56. US 4962271 : Selective separation of multi-ring aromatic hydrocarbons from distillates by perstraction, 1990.

57. US 4962270 : Multi-stage pervaporation process run at progressively higher vacuum, higher temperature or both at each successive retentate stage, 1990.
58. US 4929358: Polyurethane-imide membranes and their use for the separation of aromatics from non-aromatics, 1990.
59. US 4929357 : Isocyanurate crosslinked polyurethane membranes and their use for the separation of aromatics from non aromatics, 1990.
60. US 4914064 : Highly aromatic polyurea/urethane membranes and their use of the separation of aromatics from non-aromatics, 1990.
61. US 4978454 : Membrane assisted settling process, 1990.
62. US 4921611 : Thin film composite membrane prepared by deposition from a solution, 1990.
63. US 4828773 : Highly aromatic polyurea/urethane membranes and their use of the separation of aromatics from non-aromatics, 1989.
64. US 4885096 : Aromatics-non-aromatics separation by permeation through thermally crosslinked nitrile rubber membranes, 1989.
65. US 4879044 : Higly aromatic anisotropic polyurea/urethane membranes and their use for the separation of aromatics from non aromatics, 1989.
66. US 4861628 : Thin film composite membrane prepared by suspension deposition, 1989.
67. US 4876403 : Process for the recovery of alcohols using a perfluorinated ionomer membrane, 1989.
68. US 4837054 : Thin film composite membrane prepared by deposition from a solution, 1989.
69. US 4802987 : Selective permeation of aromatic hydrocarbons through polyethylene glycol impregnated regenerated cellulose or cellulose acetate membranes, 1989.

## **Texaco**

1. US 5445731 : Pervaporation vessel, 1995.
2. US 5456839 : Method of dehydrating organic oxygenates, 1995.
3. US 5281337 : Membrane separation process, 1994.
4. US 5182022 : Dewatering of concentrated aqueous solutions by pervaporation, 1993.
5. US 5238573 : Separation of organic liquids, 1993.
6. US 5192445 : Membrane suitable for the dehydration of organic oxygenates, 1993.
7. US 5126503 : Membrane process for dewatering lube oil dewaxing solvents, 1992.
8. US 5139677 : Membrane separation method, 1992.
9. US 5141649 : Novel membrane and method of separation, 1992.
10. US 5152898 : Separation of organic oxygenates, 1992.
11. US 5160046 : Membrane separation process, 1992.
12. US 5171449 : Membrane and method of separation, 1992.
13. US 5143620 : Membrane separation process, 1992.
14. US 5147549 : Membrane separation process, 1992.
15. US 5006576 : Ion exchange membrane, 1991.
16. US 5032278 : Process for dehydration of organic oxygenates, 1991.
17. US 5009783 : Separation of compositions containing water and organic oxygenates, 1991.
18. US 5004861 : Process for pervaporization using membrane separating means, 1991.
19. US 4992176 : Dehydration of organic oxygenates, 1991.
20. US 4898674 : Solvent dewaxing process, 1990.
21. US 4935144 : Concentration of water-ketone compositions, 1990.
22. US 4910344 : Treatment of compositions containing water and organic oxygenates, 1990.
23. US 4961855 : Dehydration of organic oxygenates, 1990.
24. US 4971699 : Separation of compositions containing water and organic oxygenates, 1990.
25. US 4960519 : Membrane process for separation of organic liquids, 1990.
26. US 4952318 : Separation of oxygenates, 1990.

27. US 4802988 : Dehydration of glycols, 1989.
28. US 4798674: Separation of organic liquids, 1989.
29. US 4877529 : Separation of organic liquids, 1989.

### **Membrane Technology and Research (MTR)**

1. US 5711882 : Gas separation membrane module and process, 1998.
2. US 5538640 : Pervaporation apparatus and process, 1996.
3. US 5417847 : Pervaporation apparatus and process, 1995.
4. US 5294345 : Membrane module assembly, 1994.
5. US 5350519 : Pervaporation process and use in treating waste stream from glycol dehydrator, 1994.
6. US 5256295 : Two-stage membrane process and apparatus, 1993.
7. US 5266206 : Process for recovering organic components from liquid streams, 1993.
8. US 5147550 : Membrane process and apparatus for removing a component from a fluid stream, 1992.
9. US 5169533 : Process for recovering organic components from liquid streams, 1992.
10. US 4990255 : Composite membranes for fluid separations, 1991.
11. US 5030356 : Process for recovering organic components from liquid streams, 1991.
12. US 5049167 : Multilayer interfacial composite membrane, 1991.
13. US 5069793 : Membrane module, 1991.
14. US 4952751 : Treatment of evaporator condensates by pervaporation, 1990.
15. US 4963165 : Composite membrane, method of preparation and use, 1990.

### **Bend Research**

1. US 5725769 : Solvent-resistant microporous polyimide membranes, 1998.
2. US 5753008 : Solvent resistant hollow fiber vapor permeation membranes and modules, 1998.
3. US 5464540 : Pervaporation by countercurrent condensable sweep, 1995.
4. US 4944882 : Hybrid membrane separation systems, 1990.
5. US 4806245 : Pervaporation of phenols, 1989.

## **GFT et associés**

1. US 5700374 : Pervaporation process and use thereof, 1997.
2. US 5512179 : Membrane process for separation of fluid mixtures, 1996.
3. US 5558776 : Process for the manufacture of a composite plasma membrane and use thereof, 1996.
4. US 5385647 : Process for the reduction of the alcohol content of alcoholic beverages, 1995.
5. US 5437796 : Plate module and its use for separating fluid mixtures, 1995.
6. US 5334314 : Composition membrane for separating water from fluids containing organic components by means of pervaporation, 1994.
7. US 5180459 : Process for producing sealing components from all-carbon composite material, 1993.
8. US 5156740 : Multi-layer membrane and the use thereof for the separation of liquid mixtures according to the pervaporation process, 1992.
9. US 5164424 : Polymer having a betaine structure, solution diffusion membrane, process for producing same and use thereof, 1992.
10. US 4925562 : Pervaporation process and membrane, 1990.
11. US 4915834 : Multi-layer membrane and the use thereof for the separation of liquid mixtures according to the pervaporation process, 1990.
12. US 4865743 : Method of production of solution-diffusion membranes and their application for pervaporation, 1989.
13. US 4755299 : Multi-layer membrane and the use thereof for the separation of liquid mixtures according to the pervaporation process, 1988.
14. US 4789480 : Membrane module and the use thereof for the separation of liquids according to the pervaporation process, 1988.

## **GKSS**

1. US 5456827 : Compressor system having a device for continuous cleaning of the auxiliary working fluid, 1995.
2. US 5254251 : Membrane for the separation of liquid mixtures by pervaporation, 1993.
3. US 5203969 : Method of separating and recovering component of mixtures via pervaporization, 1993.
4. US 5108549: Method of separating and recovering components of mixtures via pervaporization, 1992.
5. US 5076923: Apparatus for separating mixtures by spaced stacked membrane elements, 1991.
6. US 4818452: Method of manufacturing an integral asymmetrical membrane, 1989.
7. US 4650574: Apparatus for the separation of solutions by pervaporation, 1987.

#### **Annexe A-II-4.**

### **Liste des brevets américains par les acteurs principaux en perméation de vapeur pour la période des vingt dernières années (1980 – 1999).**

#### **Membrane Technology and Research**

1. US 5861049 : Chlorine separation process combining condensation, membrane separation and flash evaporation, 1999.
2. US 5964923 : Natural gas treatment train , 1999.
3. US 5779763 : Process for recovering semiconductor industry cleaning compounds, 1998.
4. US 5772734 : Membrane hybrid process for treating low-organic-concentration gas streams, 1998.
5. US 5769927 : Monomer recovery process, 1998.
6. US 5755855 : Separation process combining condensation, membrane separation and flash evaporation, 1998.
7. US 5611841 : Vapor recovery process using baffled membrane module, 1997.
8. US 5670051 : Olefin separation membrane and process, 1997.
9. US 5538535 : Membrane process for treatment of chlorine containing gas streams, 1997.
10. US 5688307 : Separation of low-boiling gases using super-glassy membranes, 1997.
11. US 5501722 : Natural gas treatment process using PTMSP membrane, 1996.
12. US 5389126 : Process for removal of components from liquids in batch mode, 1995.
13. US 5374300 : Process for removing condensable components from gas streams, 1994.
14. US 5205843 : Process for removing condensable components from gas streams, 1993.
15. US 5199962 : Process for removing condensable components from gas streams, 1993.
16. US 5273572 : Process for removing an organic compound from water, 1993.
17. US 5089033 : Process for removing condensable components from gas streams, 1992.
18. US 5127926 : Membrane process for treating pump exhausts, 1992.
19. US 5069686 : Process for reducing emissions from industrial sterilizers, 1991.
20. US 5044166 : Refrigeration process with purge and recovery of refrigerant, 1991.

#### **American Air Liquide ou L'Air Liquide**

1. US 5919285: Process and system for separation and recovery of perfluorocompound gases, 1999.
2. US 5858065: Process and system for separation and recovery of perfluorocompound gases, 1999.
3. US 5855647: Process for recovering SF<sub>6</sub> from a gas, 1999.
4. US 5785741: Process and system for separation and recovery of perfluorocompound gases, 1998.
5. US 5759237: Process and system for selective abatement of reactive gases and recovery of perfluorocompound gases, 1998.

### **Gilbarco**

1. US 5843212 : Fuel tank ullage pressure reduction, 1998.
2. US 5626649 : Volatile organic chemical tank ullage pressure reduction, 1997.
3. US 5571310 : Volatile organic chemical tank ullage pressure reduction, 1996.
4. US 5464466 : Fuel storage tank vent filter system, 1995.

### **GKSS**

1. US 5595658: Membrane based on graft copolymers, 1997.
2. US 5537911: Method and device for separating gas mixtures formed above liquids, 1996.
3. US 4994094: Method for removing organic compounds from air/permanent gas mixtures, 1991.
4. US 4933085: Method of manufacturing an integral asymmetrical membrane, 1990.

### **Bend Research**

1. US 5843209 : Vapor permeation system, 1998.
2. US 5753008 : Solvent resistant hollow fiber vapor permeation membranes and modules, 1998.
3. US 5611842: Organic and inorganic vapor permeation by countercurrent sweep, 1997.
4. US 5236474: Membrane-based removal of condensable vapors, 1993.

**Annexe A-II-5.**

**International survey on pervaporation and vapour permeation industrialisation : questionnaire envoyé à tous les équipementiers ou fournisseurs de membranes référencés.**

# INTERNATIONAL SURVEY ON PERVAPORATION AND VAPOUR PERMEATION INDUSTRIALISATION

## Content

- |  |             |
|--|-------------|
| <b>1. General information</b>  | <b>p. 2</b> |
| <b>2. Activity in pervaporation membranes and processes</b>                          | <b>p. 2</b> |
| <b>3. Activity in vapour permeation membranes and processes</b>                      | <b>p. 5</b> |
| <b>4. Past trends and future prospects in pervaporation and/or vapour permeation</b> | <b>p. 8</b> |

*Please, do not hesitate to skip any part if not relevant to your activity.*

<p><b>Please return before</b> <span style="float: right;"><b>to:</b></span> <b>Dr Anne Jonquière, LCPM, ENSIC, 1 rue Grandville, BP 451, 54 001 NANCY, France.</b></p>
---

If you wish an electronic copy of this survey, please send an e-mail to:  
[Anne.Jonquieres@ensic.inpl-nancy.fr](mailto:Anne.Jonquieres@ensic.inpl-nancy.fr).

# INTERNATIONAL SURVEY ON PERVAPORATION AND VAPOUR PERMEATION INDUSTRIALISATION

## 1. General information

Name of company:

Address:

Web site:

Number of employees:

Turnover:

Net income:

Contact:

Name:

Function:

Tel:

Fax:

E-mail:

## 2. Activity in pervaporation processes and membranes

### 2.1. Do you have any activity in pervaporation?

YES

NO  *If NO, please go to §3.*

### 2.2. Which type of pervaporation separations are you interested in?

Please, tick off  as appropriate.

Pervaporation separation processes			
Type of separation	Research	Stage of development <i>Development (pilot)</i>	Industrialisation
Dehydration	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Removal of organics from water	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Purification of purely organic mixtures <i>Ex: Toluene/heptane, MeOH/MTBE etc.</i>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Others <i>Please, specify.</i>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Table 1 Your activity in different pervaporation separations

### 2.3. Your research and development in pervaporation

#### 2.3.1. For the different types of separations listed in Table 1, could you please provide examples of your current research?

*Example: dehydration of EtoH using new membranes developed by your company...*

.....

.....

.....

.....

.....

**2.3.2. Can your research facilities handle the demand for a given application by industrial partners? Or does it only focus on internal company projects?**

.....  
.....

**2.3.3. Could you give some examples of new R&D separations that will show a great potential in the near future?**

.....  
.....  
.....

**2.3.4. Do you have any research activity on hybrid processes involving pervaporation?**

YES  Please, specify: .....

.....

.....

NO

**2.3.5. Is your company currently working on pervaporation development at the pilot scale?**

YES  NO  If NO, please go to §2.4.

**2.3.6. Which type of new separations have already reached this stage of development at your company? Please, if possible, specify.**

.....  
.....  
.....

## **2.4. Your industrialisation in pervaporation**

**2.4.1. Could your company give examples for industrialised pervaporation applications that allow a significant economy in raw materials?**

.....  
.....  
.....

**2.4.2. Could your company give examples for industrialised pervaporation applications that allow a significant economy in energy?**

.....  
.....  
.....

**2.4.3. Can your company provide full-service pervaporation facilities?**

YES  NO  If NO, please go to §2.4.7

**2.4.4. If your company provides full-service PV facilities, are the processes designed by your teams or by an external chemical engineering company?**

In-house design  External chemical engineering company

**2.4.5. For the different types of separations listed in Table 1, could you please provide specific examples of your industrialisation successes?**

<b>Pervaporation separation processes</b>					
<b>Type of separation</b>	<b>Liquid mixture</b>	<b>Industrialisation of PV processes</b>			<b>Capacity of treatment</b>
		<b>Industrial Client</b>	<b>Type of industry</b>		
<b>Dehydration</b>					
Example:	<i>EtOH/water</i>	<i>Rhône-Poulenc Rorer</i>	<i>Pharmaceutical</i>	<i>1000 L/day</i>	

**Removal of organics from water**

**Purification of purely organic mixtures**

*Ex: Toluene/heptane, MeOH/MTBE etc.*

**Others**

*Please, specify*

Table 2 Examples of your industrialisation successes

**2.4.6. Has your company already industrialised hybrid processes based on pervaporation?**

YES  NO  *If NO, please go to §2.5*

**2.4.7. If your company has already industrialised PV hybrid processes, could you please give some examples in Table 3?**

<b>Pervaporation processes</b>					
<b>Type of separation And hybrid process</b>	<b>Liquid mixture</b>	<b>Industrialisation of PV hybrid processes</b>			<b>Capacity of treatment</b>
		<b>Industrial Client</b>	<b>Type of industry</b>		

*Please specify*

Ex: purification of purely organic mixtures, PV/Distillation

Table 3 Examples of your industrialisation of pervaporation hybrid processes

## 2.5. Pervaporation membranes and modules

### 2.5.1. Which type of pervaporation modules does your company sell?

- Flat-sheet modules
- Spiral-wound modules
- Tubular modules
- Hollow fiber modules

### 2.5.2. Does your company sell its own pervaporation membranes?

YES  NO  If NO, please go to §3.

### 2.5.3. Which type of PV membranes can your company provide ?

Membrane reference	Type of membrane	Applications
Ex: 2000VG	Composite PVA/PAN	Dehydration of alcohols

Table 4 List of the pervaporation membranes commercialised by your company

### 2.5.4. Could you give examples of membranes that have not been industrialised yet but look particularly promising in the future development of pervaporation?

.....

.....

.....

.....

.....

## 3. Activity in vapour permeation processes and membranes

### 3.1. Do you have any activity in vapour permeation?

YES  NO  If NO, please go to §4.

### 3.2. Which type of vapour permeation separations are you interested in?

Please, tick off  as appropriate.

Vapour permeation separation processes			
Type of separation	Research	Stage of development <i>Development (pilot)</i>	Industrialisation
Dehydration	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Removal of organics from air	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Removal of organics from light gases other than nitrogen	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Others <i>Please, specify</i>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Table 5 Your activity in different vapour permeation separations

**3.3. Your research and development in vapour permeation**

**3.3.1. For the different types of separations listed in Table 5, could you please provide examples of your current research?**

Example: removal of VOCS from air using new membranes developed by your company...

.....  
.....  
.....  
.....  
.....

**3.3.2. Could you give examples of new R&D vapour permeation separations that will show a great potential in the near future?**

.....  
.....  
.....  
.....

**3.3.3. Do you have any research activity on hybrid processes involving vapour permeation?**

YES  Please, specify: .....

.....  
.....  
.....

NO

**3.3.4. Is your company currently working on vapour permeation development at the pilot scale?**

YES  NO  If NO, please go to §3.4.

**3.3.5. Which type of new VP separations have already reached this stage of development at your company? Please, if possible, specify.**

.....  
.....  
.....  
.....

**3.4. Your industrialisation in vapour permeation**

**3.4.1. Could your company give examples for industrialised vapour permeation applications that allow a significant economy in raw materials?**

.....  
.....  
.....  
.....

**3.4.2. Could your company give examples for industrialised vapour permeation applications that allow a significant economy in energy?**

.....  
.....  
.....  
.....

**3.4.3. Can your company provide full-service vapour permeation facilities?**

YES  NO  If NO, please go to §3.4.7

**3.4.4. If your company provides full-service VP facilities, are the processes designed by your teams or by an external chemical engineering company?**

In-house design  External chemical engineering company

**3.4.5. For the different types of VP separations listed in Table 6, could you please provide specific examples of your industrialisation successes?**

Vapour permeation separation processes					
Type of separation	Industrialisation of VP processes				
	Liquid mixture	Industrial Client	Type of industry	Capacity of treatment	
Dehydration					
Removal of organics from air					
Removal of organics from light gases other than nitrogen					
Others					

Please, specify

Table 6 Examples of your industrialisation successes

**3.4.6. Has your company already industrialised hybrid processes based on vapour permeation?**

YES  NO  If NO, please go to §3.5

**3.4.7. If your company has already industrialised VP hybrid processes, could you please give some examples in Table 7?**

Vapour permeation processes					
Type of separation And hybrid process	Industrialisation of VP hybrid processes				
	Liquid mixture	Industrial Client	Type of industry	Capacity of treatment	
Please specify					
Ex: removal of					
VOCS from airs,					
VP/Distillation					

Table 7 Examples of your industrialisation of vapour permeation hybrid processes

**3.5. Vapour permeation membranes and modules**

**3.5.1. Which type of vapour permeation modules does your company sell?**

- Flat-sheet modules
- Spiral-wound modules
- Tubular modules
- Hollow fiber modules

**3.5.2. Does your company sell its own vapour permeation membranes?**

- YES  NO  *If NO, please go to §4*

**3.5.3. If different from the pervaporation membranes, which type of vapour permeation membranes can your company provide ?**

Membrane reference	Type of membrane	Applications
--------------------	------------------	--------------

Table 8 List of the vapour permeation membranes commercialised by your company

**3.5.4. Could you give examples of vapour permeation membranes that have not been industrialised yet but look particularly promising in the future development of vapour permeation?**

.....

.....

.....

.....

.....

**4. Past trends and future prospects in pervaporation and/or vapour permeation**

**4.1. How would you briefly describe the evolution of your pervaporation and/or vapor permeation activity for the last ten years?**

- In pervaporation:
  - It stagnated →
  - It kept increasing ↗
  - It increased and then stagnated ↗→
  - It increased and then decreased ↗↘
- In vapour permeation:
  - It stagnated →
  - It kept increasing ↗
  - It increased and then stagnated ↗→
  - It increased and then decreased ↗↘

**4.2. What is your market cover in pervaporation and/or vapour permeation?**

- In pervaporation: %
- In vapour permeation: %

**4.3. How much do you think your market cover could vary in the next two years?**

- In pervaporation:  It will decrease by %  
 It will stagnate  
 It will increase by %
- In vapour permeation:  It will decrease by %  
 It will stagnate  
 It will increase by %

**4.4. According to your expertise, what are the major bridles against the diffusion of these techniques in the industry?**

Please, tick off  as appropriate.

Criteria for the estimation of relevance of several likely bridles against the diffusion of PV and VP in the industry					
	Irrelevant	Poorly relevant	Relevant	Highly relevant	Extremely relevant
High process design cost	<input type="checkbox"/>				
<b>High operating cost</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>High module cost</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>High membrane cost</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Module fiability</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Module properties</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Module life time</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Membrane fiability</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Membrane properties</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Membrane life time</b>	<input type="checkbox"/>				
Membrane industrial fabrication	<input type="checkbox"/>				
<b>High specificity of PV and VP separations</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Lack of R&amp;D</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Lack of knowledge of the PV and VP potentials in the industry</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Industry mistrust regarding these new techniques</b>	<input type="checkbox"/>				
<b>Others</b>					
<i>Please, specify.</i>	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				

**Table 9** Likely bridles against the diffusion of pervaporation and vapour permeation in the industry

**4.5. According to your expertise, what could be the major driving forces to help promote a further development of pervaporation and vapour permeation?**

Please, tick off  as appropriate.

Criteria for the estimation of relevance of potential driving forces for a further development of PV and VP processes					
	Irrelevant	Poorly relevant	Relevant	Highly relevant	Extremely relevant
Improved membrane flux and selectivity	<input type="checkbox"/>				
Increased membrane life time	<input type="checkbox"/>				
Improved membrane stability	<input type="checkbox"/>				
New polymer formulations for an easier industrial membrane fabrication	<input type="checkbox"/>				
New polymer formulations with minor solvent contents	<input type="checkbox"/>				
Development of polymeric membrane materials	<input type="checkbox"/>				
Development of inorganic membrane materials	<input type="checkbox"/>				
Improved module design	<input type="checkbox"/>				
Improved process design	<input type="checkbox"/>				
Development of hybrid processes based on PV and VP	<input type="checkbox"/>				
More drastic environmental specifications	<input type="checkbox"/>				
Increased energy cost	<input type="checkbox"/>				
Specific training for engineers	<input type="checkbox"/>				
Operations of promotion of these techniques by governmental agencies	<input type="checkbox"/>				
Others					
<i>Please, specify.</i>	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				
	<input type="checkbox"/>				

**Table 10** Driving forces to help a further development of pervaporation and vapour permeation

Your effort to answer this survey is highly appreciated and we thank you for your cooperation.

Credit will be given to all the companies having participated to this survey in our final report.

Please, return to: Dr Anne Jonquière, LCPM, ENSIC, 1 rue Grandville, BP 451, 54001 NANCY, France.