

# 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 Industrie Chimiques, 1 rue Grandville BP 451 54001 Nancy Cedex  
Robert Clément, Anne Jonquières, 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 Institute of Environmental Science, Energy Res. and Proc. Innovation, The Netherlands

University of New South Wales, Sydney Australia  
T. FANE

Democritus National Research Centre, Greece  
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 Engn Sci, Dept Sci & Chem Engn  
Toyonaka, Osaka 560, Japan  
TONE S. / HAMADA T. / TAYA M.

Kansai Univ/Fac Engn, 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 & Engn  
Kyoto 6068585, Japan  
YOSHIKAWA M.

Univ Fed Rio de Janeiro, Coppe Chem Engn 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 Engn 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.

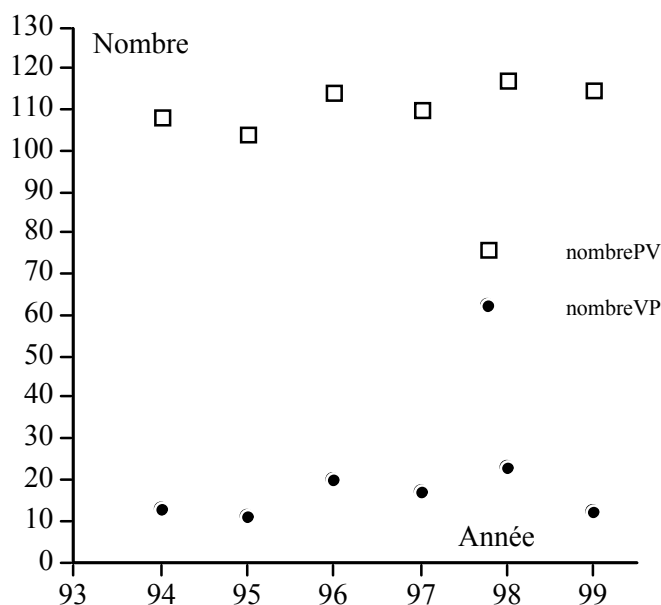


Figure III.2-1: nombre de publica-tions par année en pervaporation (PV) et perméation de vapeurs (VP)

### 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

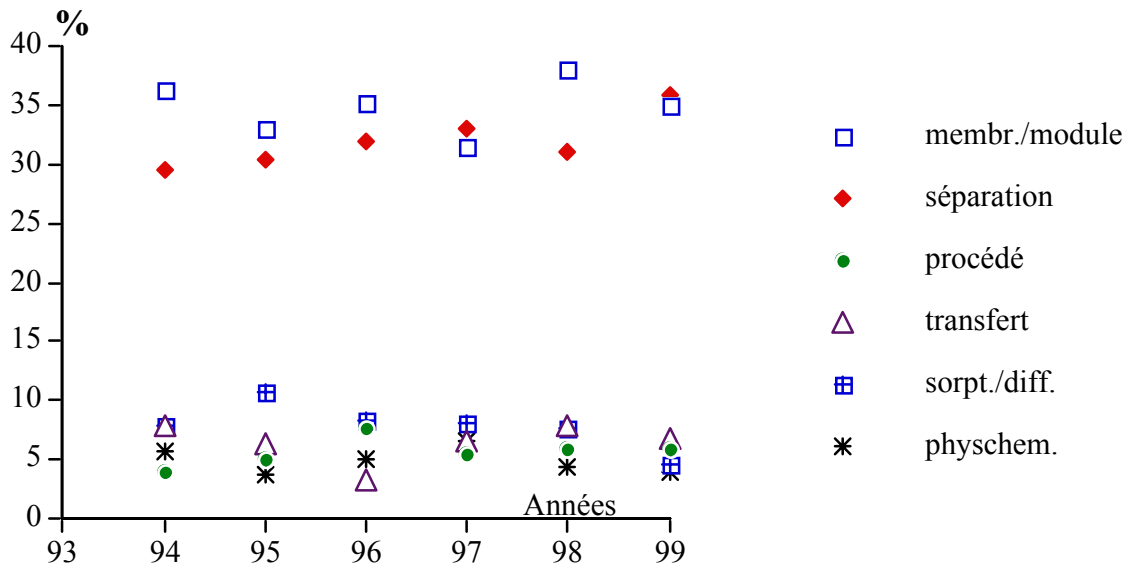


Figure III.2-2: répartition relative en fonction de l'année des différents domaines d'étude relevés dans la littérature scientifique de 1994 à 1999. Domaines majeurs

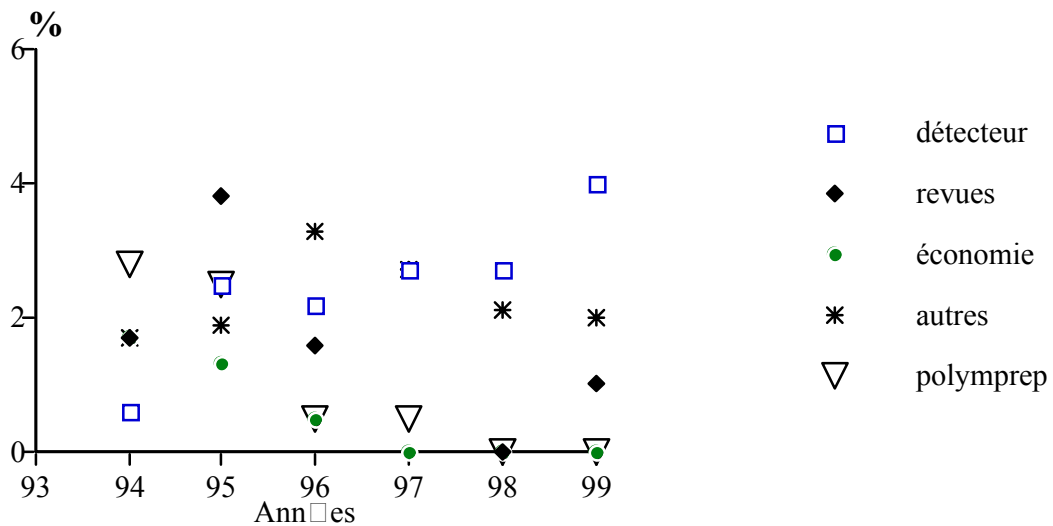


Figure III.2-3: répartition relative en fonction de l'année des différents domaines d'étude relevés dans la littérature scientifique de 1994 à 1999. Domaines mineurs.

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 organo $\phi$ ) 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.

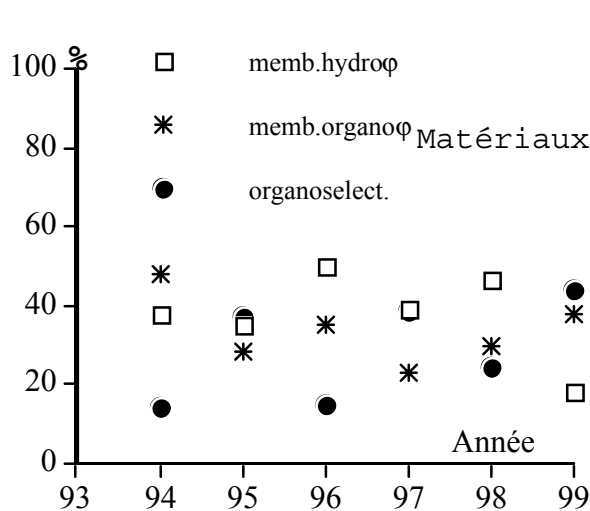


Figure III.2-4: types de matériaux étudiés de 1994 à 1999.

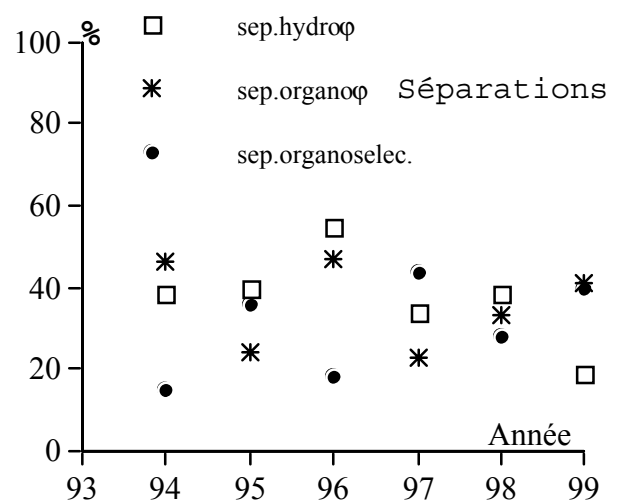


Figure III.2-5: types de séparations étudiées de 1994 à 1999.

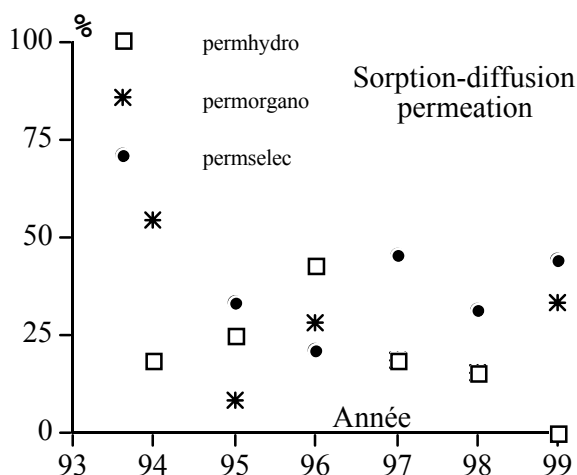


Figure III.2-6: types de perméabilité étudiés selon l'approche sorption-diffusion de 1994 à 1999.

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/hybr.).

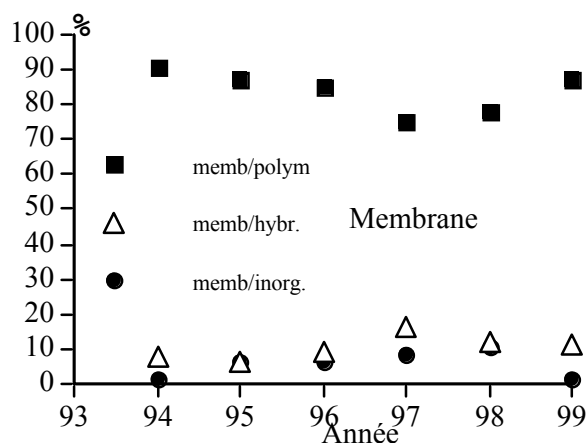


Figure III.2-7: nature des matériaux membranaires objets des études publiées de 1994 à 1999.

#### 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.



| <b>Structure macromoléculaire type</b>                                  | <b>Fréquence %</b> |
|---|--------------------|
| <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 dominent 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.