

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 CO₂ 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 azéotropique).

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 azéotropique 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 résolu 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.