

## 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. Brüsckke, 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)	$\alpha^*_{\text{COV}/\text{N}_2}$	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 évapoméation). 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.Ohlogge, 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, Permeametric 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-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene. *Journal of Membrane Science*, 109(1), 125-133 (1996)

T.K.Podar, 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.YLai, 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)

---