

## 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.

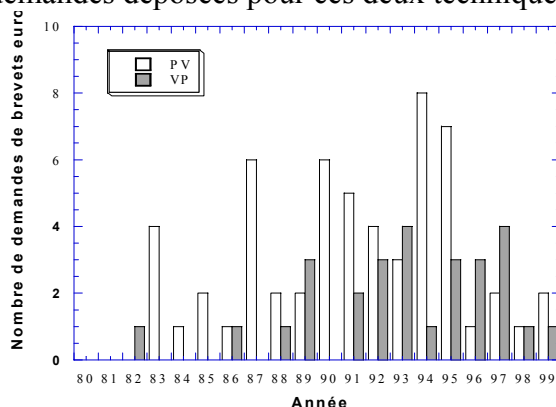


Figure II-1. Nombre de demandes déposées à l'Office Européen des Brevets concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1980 et 1999.

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.

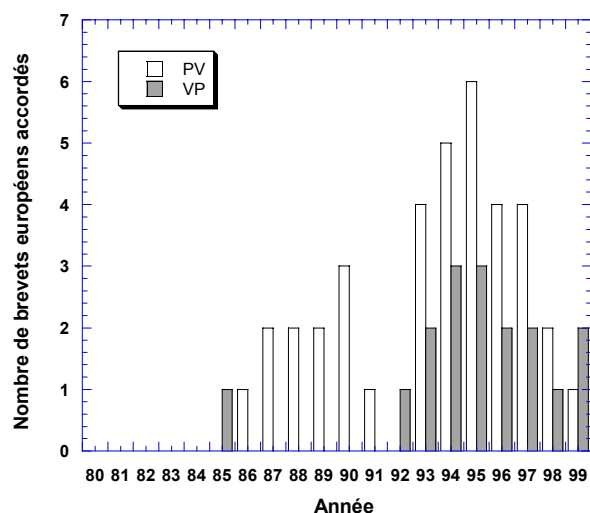


Figure II-2. Nombre de brevets délivrés par l'Office Européen des Brevets concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1980 et 1999.

<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.

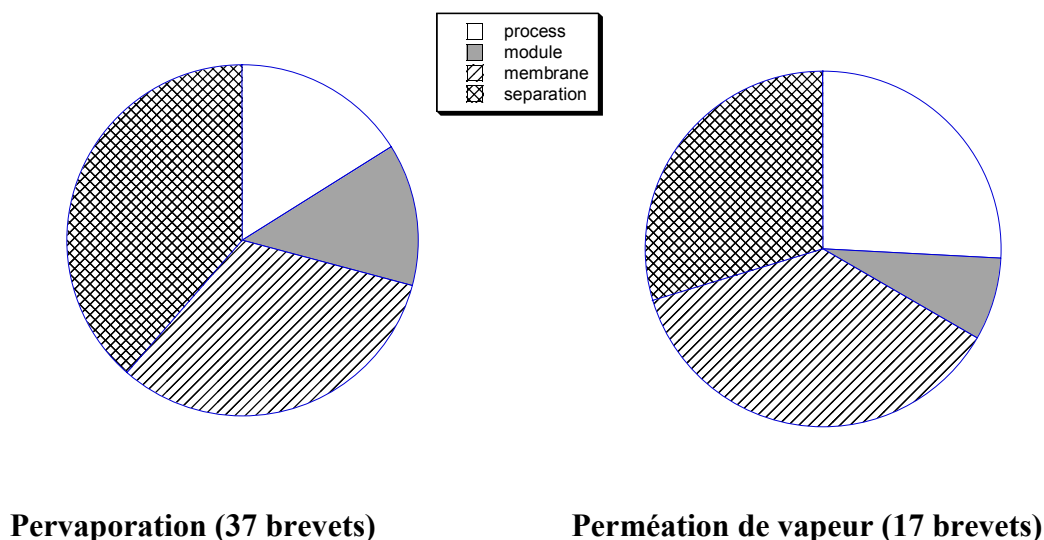


Figure II-3. Les différents domaines développés dans les brevets européens accordés sur la PV et la VP entre 1980 et 1999.

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.

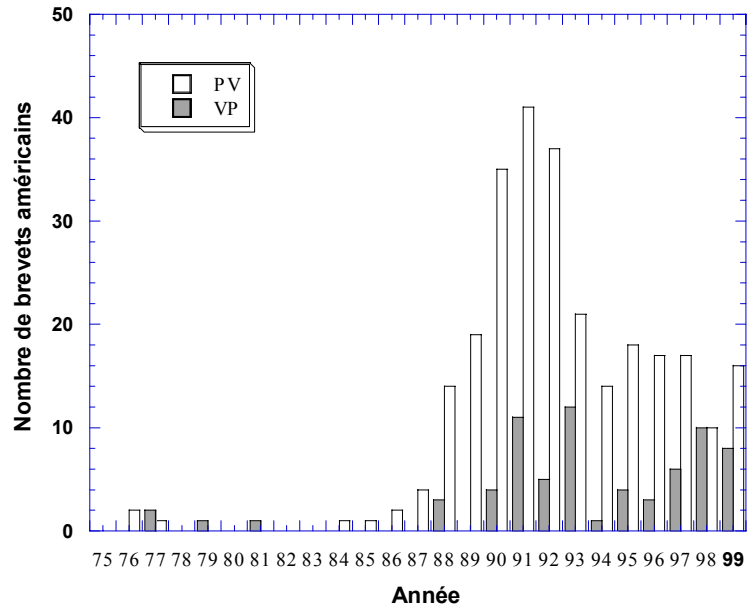


Figure II-4. Nombre de brevets américains concernant la pervaporation (PV) ou la perméation de vapeur (VP) entre 1975 et 1999.

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 Mitsubishi 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).

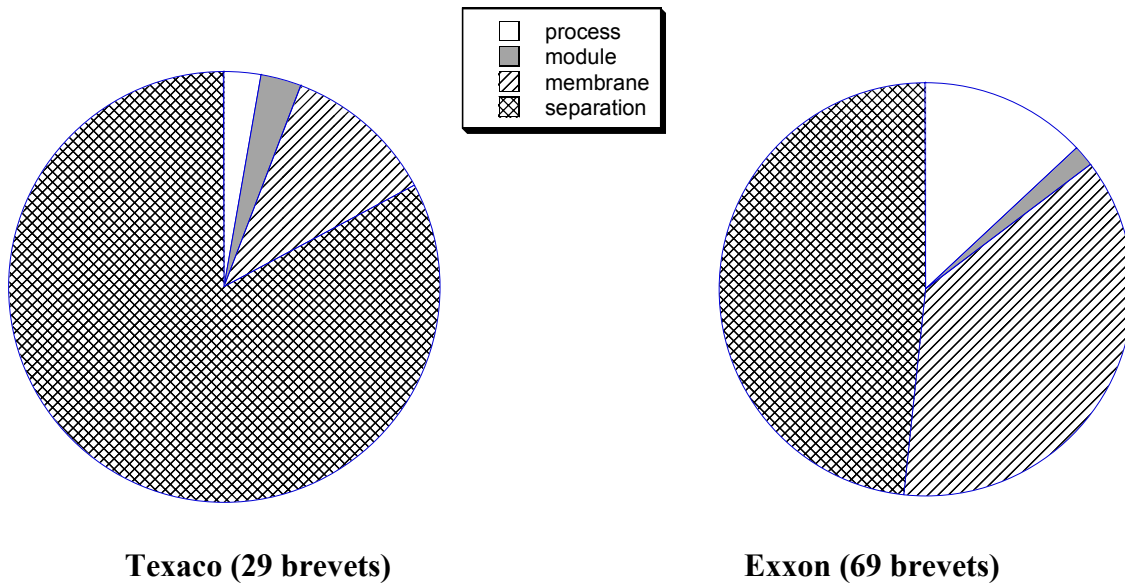


Figure II-5. Les différents domaines développés dans les brevets américains sur la pervaporation déposés par Texaco et Exxon (1980-1999).

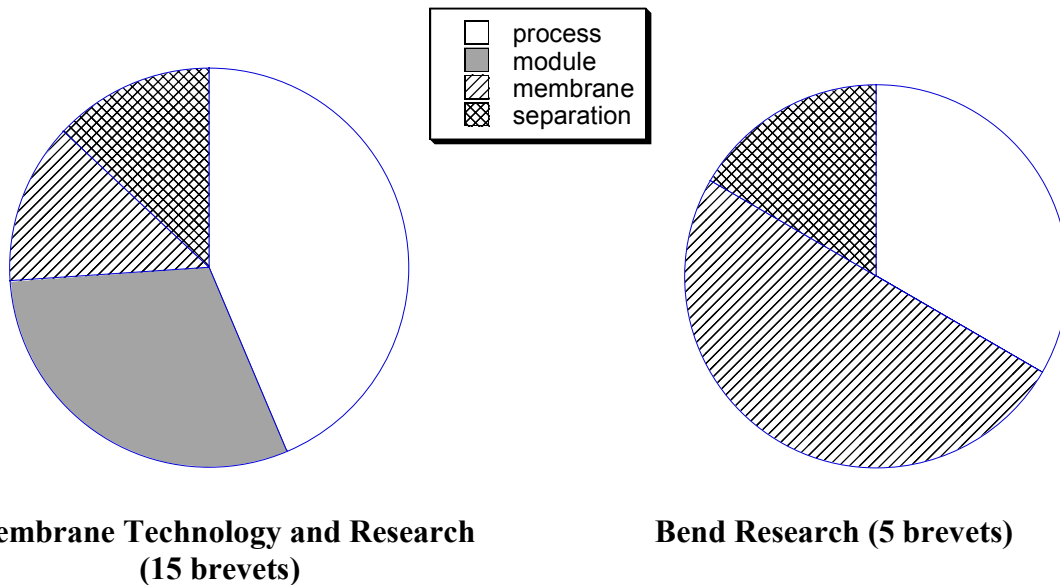


Figure II-6. Les différents domaines développés dans les brevets américains sur la pervaporation déposés par MTR et Bend Research (1980-1999).

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. Brüsckcke
<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.



Suisse
<p><b>CM-CELFA Membrantrenntechnik AG</b> (PV, VP)            Bahnhofstrasse            CH-6423 Seewen-Schwyz            Suisse            Tel : +41 819 74 81            Fax : +41 819 74 50</p>
<p><b>KREBS SWISS</b> (PV, VP)            Chemical and Process Plants            Claridenstrasse 20            CH-8022 Zurich            Suisse            Tel : +41 1 286 74 74            Fax : +41 1 286 74 01</p>
<p><b>KÜHNI</b> (PV, VP)            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</p>

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. Créée 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></p> <p><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></p> <p><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></p> <p><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).***

<b>Etats-Unis</b>
<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™), 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>
<p><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></p>
<p><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</p>
<p><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></p>

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
<b>Mitsubishi Chemical Corporation</b> 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>
<b>Toyobo Company</b> 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		1	1
<b><u>Coût élevé des membranes</u></b>		1	1	1	
<b>Fiabilité des modules</b>		1	1		
<b>Propriétés des modules</b>		1	1		
<b><u>Durée de vie des modules</u></b>			1	2	
<b>Fiabilité des membranes</b>		1	1		
<b><u>Propriétés des membranes</u></b>		1	2		
<b><u>Durée de vie des membranes</u></b>			1	2	
<b><u>Fabrication industrielle des membranes</u></b>		1		1	1
<b><u>Forte spécificité de séparation de la PV et VP</u></b>			3		
<b><u>Manque de R&amp;D</u></b>		1	2		
<b><u>Méconnaissance des potentiels de la PV et VP dans l'industrie</u></b>			1		3
<b><u>Méfiance de l'industrie vis-à-vis de ces nouvelles technologies</u></b>			1		3

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>
<b>Autres facteurs :</b>					
<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.

<b>12 ans d'industrialisation de la pervaporation par GFT et associés (1984-1996)</b>
<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>• Tétrachloroéthylène (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 Brüschke 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 azéotrope	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).

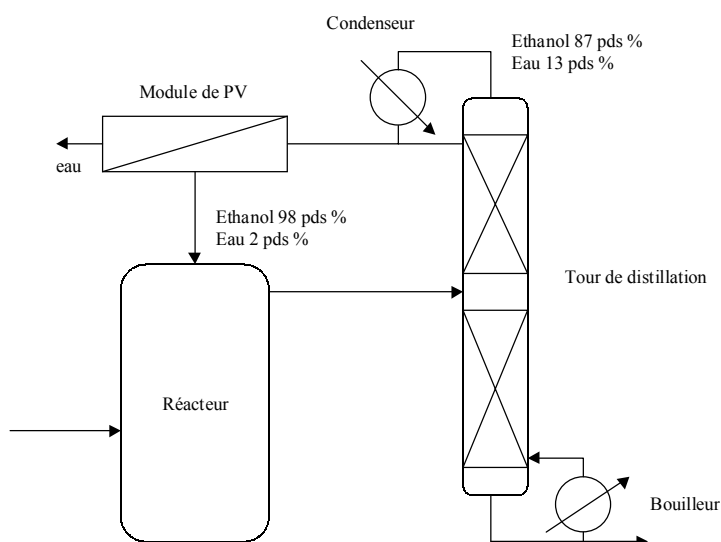


Figure II-7. Schéma du procédé hybride étudié par BASF pour déplacer un équilibre d'estérification en réalisant une économie d'énergie de 58% par rapport au procédé de déshydratation classique (la distillation) (d'après (24)).

***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 azéotropique 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 azéotropique 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).

<b>Poste de dépense</b>	<b>Distillation</b>	<b>Distillation/Pervaporation (procédé hybride)</b>
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 azéotropique 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.

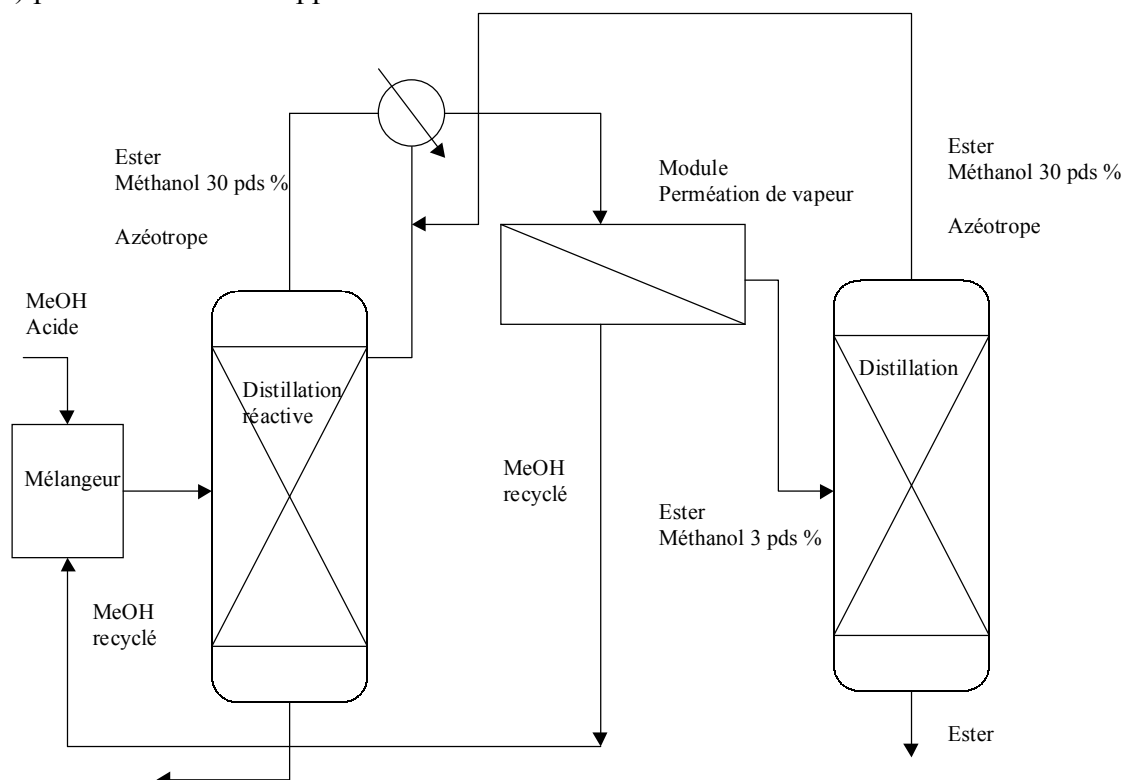


Figure II-8. Schéma du procédé hybride industrialisé par SULZER CHEMTECH pour la séparation du mélange Méthanol/Borate de triméthyle (d'après (38)).

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. Woices 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. Brüscke, 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. Brüscke, 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).