

**SOCIÉTÉ HYDROTECHNIQUE DE FRANCE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE FILTRATION**

Colloque d'hydrotechnique — 20 et 21 novembre 1985

Transfert de matière et hydrodynamique
dans les procédés de séparation par membranes

**La séparation de gaz et de vapeur
par le procédé de perméation gazeuse**

*The separation of gas and steam
by means of the gaseous permeation process*

A. Herbreteau

Total/CFP/DDP

A. Le Jeune

IRDI/DESICP/DPC
Cen-Saclay

J.P. Agostini

La plupart des polymères sont plus ou moins perméables aux gaz et aux vapeurs. Cet exposé présente le processus de transfert par perméation gazeux à travers des membranes polymères denses et les caractéristiques de ce procédé qui connaît depuis quelques années un regain d'intérêt dans les grands pays industrialisés, États-Unis et Japon notamment. Les propriétés critiques des membranes et les avantages potentiels de cette méthode de séparation de gaz sont mises en évidence.

Un exemple d'application au traitement des gaz d'origine pétrolière, étudié dans le cadre d'une collaboration CEA/CFP permet d'aborder les problèmes rencontrés pour la mise en œuvre du procédé.

Most polymers are more or less permeable to gases and vapours. This report covers the process of transfer by gaseous permeation through dense polymeric membranes and the characteristics of this process which, for some years now, has been regaining popularity in the major industrialized countries, more particularly in the United States and Japan.

The critical properties of membranes and the potential advantages of this gas separation method are demonstrated.

An example of application in the treatment of petroleum gases, studied within the context of CEA/CFP collaboration, enables the problems encountered to be dealt with so that the process can be implemented.

**La séparation de gaz et de vapeur par le procédé de perméation gazeuse.
Application à la déshydratation des hydrocarbures gazeux :
problèmes rencontrés pour la mise en oeuvre du procédé
(conditions opératoires)**

A. Herbreteau, TOTAL/CFP/DPP,
A. Le Jeune, IRDI/DESICP/DPC, Cen/Saclay
J.P. Agostini, IRDI/DESICP/DDTP, Cen/Saclay

I - INTRODUCTION

L'intérêt porté dès 1982 par les équipes du CEA au procédé de séparation de gaz par perméation gazeuse à travers des membranes polymères, trouve son origine dans les travaux menés et l'expérience acquise depuis trente ans dans le domaine de la séparation isotopique de l'uranium par diffusion gazeuse. Ces travaux qui ont débouché sur la construction des usines d'enrichissement de Pierrelatte et du Tricastin ont conduit, en particulier, à la mise au point de techniques variées et performantes bien adaptées à l'étude fine de la texture et de la structure des membranes minérales et organiques microporeuses. Ces techniques sont actuellement utilisées et valorisées dans le cadre d'un projet CFP/CEA concernant le traitement des gaz d'hydrocarbures par perméation gazeuse.

Si les procédés de séparation de gaz par membrane sont loin d'avoir atteint le développement des procédés de séparation en milieu liquide, de nombreuses applications industrielles sont apparues au cours des dernières années et des programmes de recherche ont été lancés dans les grands pays industrialisés, Etats Unis et Japon notamment. Ceci s'explique par la possibilité d'obtenir des membranes dont la bonne sélectivité à différents gaz peut être associée à une perméabilité élevée qui permet leur utilisation aux transferts gazeux importants.

II - DESCRIPTION DU PROCESSUS DE TRANSFERT PAR PERMEATION GAZEUSE A TRAVERS UNE MEMBRANE

La plupart des polymères sont plus ou moins perméables aux gaz et aux vapeurs. Le procédé de perméation gazeuse met en oeuvre de tels polymères qui se présentent sous forme de membranes denses non poreuses.

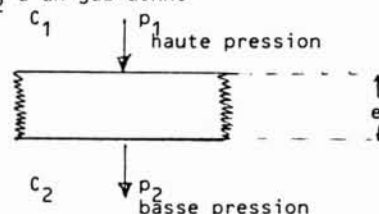
Le processus de transfert par perméation gazeuse, provoqué par une différence de pression partielle entre les deux faces de la membrane, comporte les trois étapes successives suivantes :

- dissolution du gaz à l'interface côté haute pression
- diffusion du gaz sous forme moléculaire à travers la structure du polymère jusqu'à la face opposée
- désorption du gaz à l'interface côté basse pression.

Dans le modèle du volume libre qui est couramment admis, on considère que la progression du gaz à l'intérieur de la membrane se fait grâce aux "vides" qui existent entre les chaînes du polymère.

II.1 Définition du coefficient de perméabilité d'une membrane

Considérons une membrane dense homogène, d'épaisseur e , soumise à un gradient de pression $p_1 - p_2$ d'un gaz donné



La solubilité du gaz et sa vitesse de diffusion dans la phase solide sont liées à la nature physique et chimique du gaz et du polymère, la température, la concentration et la pression.

Ces deux paramètres, D , constante de diffusion et S , coefficient de solubilité du gaz, permettent de définir la constante de perméabilité P du polymère au gaz considéré

$$P = D S$$

L'étape de diffusion du gaz à l'intérieur du polymère étant de loin la plus lente c'est elle qui gouvernera le processus de transfert selon la loi de Fick. Le débit massique unitaire, J , en fonction de la concentration C est donné par la relation :

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

x étant la direction du transfert du gaz.

En régime permanent dans le cas d'une membrane isotrope d'épaisseur e , et de surface A , le débit du gaz perméé est :

$$W = -D A \frac{C_1 - C_2}{e}$$

C_1 et C_2 étant la différence de concentration du gaz entre les deux faces de la membrane, p_1 et p_2 étant les pressions partielles du gaz des deux côtés de la membrane.

Si on considère que la concentration est reliée à la pression par la loi de Henry, en régime stationnaire, on peut écrire :

$$C_1 = S p_1$$

$$C_2 = S p_2$$

et le débit du gaz perméé devient :

$$W = - D.S.A. \frac{p_1 - p_2}{e} = - \frac{P}{A} \frac{p_1 - p_2}{e}$$

Le débit du gaz est directement proportionnel au gradient de pression partielle et à la constante de perméabilité et inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

Cette relation permet de connaître la perméabilité intrinsèque d'une membrane à un gaz donné :

$$P_{\text{gaz}} = \frac{\bar{P}_{\text{gaz}}}{e}$$

Si on s'intéresse au génie chimique il suffira de déterminer le coefficient de perméabilité P ; si on s'intéresse au mécanisme on essaiera de différencier les termes S et D .

Pour un mélange de deux gaz A et B, s'il n'y a pas d'interaction entre les gaz dans la membrane le facteur de séparation ou coefficient de sélectivité est donné par

$$\alpha = \frac{P_{(A)}}{P_{(B)}}$$

où $P_{(A)}$ et $P_{(B)}$ sont respectivement les perméabilités aux gaz A et B.

II.2 - Variations du coefficient de perméabilité en fonction des paramètres, pression et température

En réalité on constate que :

- la vitesse de perméation, ses variations en fonction de la température et de la pression peuvent être fortement affectées par la température de transition vitreuse du polymère, T_g .
 - la solubilité d'un gaz dans la membrane peut être reliée à la température critique T_c du gaz. Cette solubilité du gaz est faible si $T_g > T_c$.
- On peut donc classer le comportement d'un couple membrane gaz en quatre catégories suivant la valeur de la température de mesure par rapport aux températures T_g et T_c

- Perméation à travers une membrane de type caoutchouc

$$T > T_g$$

A température $T > T_g$ la mobilité des chaînes de polymères est très grande et la membrane réagit rapidement pour lutter contre toute contrainte. Quand un gaz est en contact avec la membrane un équilibre de dissolution est rapidement atteint. Il y a un mode unique de dissolution et de dispersion du gaz dans le polymère.

La diffusion obéit aux lois de Fick

→ Si $T > T_c$ -

la solubilité du gaz dans le polymère est faible et la concentration est reliée à la pression par la loi de Henry

$$C = C_0 p$$

La variation du coefficient de diffusion avec la concentration étant négligeable on a :

$$D = D_0$$

et le coefficient de perméabilité P_0 est donné par

$$P_0 = S_0 D_0$$

→ Si $T < T_c$ -

La solubilité n'obéit généralement pas à la loi de Henry

$$S = S(c)$$

Le coefficient de diffusion est également fonction de la concentration. On définit le coefficient de perméabilité moyen par

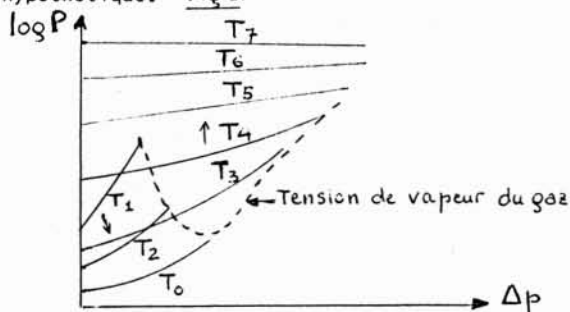
$$\bar{P} = \bar{D} \cdot \bar{S}$$

- Le coefficient de perméabilité est alors fonction de deux paramètres :

- la température
 - et les conditions de pression amont et aval
- ou la différence de pression amont aval

Variation avec la différence de pression ΔP

La figure suivante montre la variation de $\log P$ en fonction de Δp lorsque l'on augmente la température pour un système gaz polymère hypothétique: Fig 1.



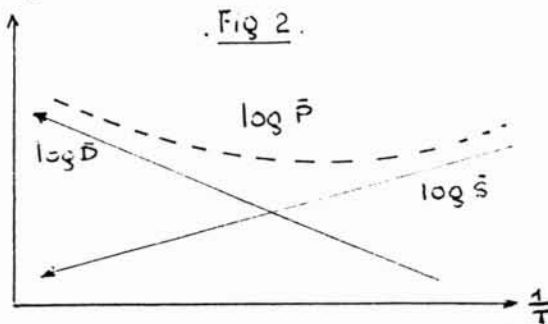
Le coefficient de perméabilité décroît d'abord quand la température augmente puis commence à croître au-dessus d'une certaine température. Il varie fortement avec la pression.

Lorsque la température augmente encore, la représentation de $\log P$ en fonction de la pression devient une droite, la solubilité obéit alors à la loi de Henry.

Quand la droite est horizontale, le coefficient de diffusion devient constant $D = D_0$.

Variation avec la température

Quand la température augmente $\log D$ et $\log S$ varient en sens inverse - $\log D$ augmente, mais $\log S$ diminue à l'exception des gaz quantiques (He , H_2 , Ne)



La courbe donnant $\log P$ en fonction de $\frac{1}{T}$ présente donc un minimum (fig. 2). Mais pour un couple gaz membrane, on n'étudie en général qu'un domaine restreint de température et on n'observe qu'une partie de la courbe.

A des températures $T > T_g$ la représentation de $\log P$ en fonction de $\frac{1}{T}$ est linéaire et $\log P$ croît quand la température augmente.

Des théories ont été proposées pour expliquer la variation de D et S en fonction de la concentration en particulier celles basées sur le concept du volume libre.

Par exemple dans le modèle de Fujita et Stern le coefficient de diffusion D est donné par la formule

$$D = RT A_d \exp(-B_d/V_f)$$

Où A_d et B_d sont des constantes indépendantes de la température et de la pression (elles dépendent de la taille et de la forme de la molécule du gaz) et V_f est la fraction de volume libre.

- Perméation à travers une membrane de type vitreux

$$T < T_g$$

Tout se passe comme s'il y avait un excès de volume libre qui se manifesterait par des microcavités.

Un modèle proposé pour expliquer le transport du gaz dans le polymère est le modèle de "double sorption"

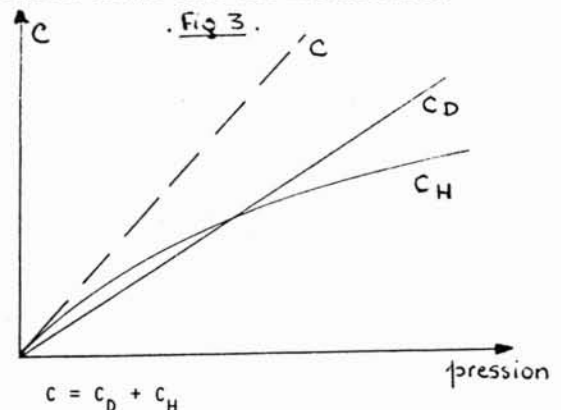
- certaines molécules se dissolvent normalement et leur concentration est reliée à la pression par la loi de Henry

$$C_D = K_D P$$

- Les autres molécules sont piégées dans les microcavités et leur concentration est reliée à la pression par une isotherme de Langmuir

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p}$$

où C'_H est la concentration maximale dans les microcavités et b représente le rapport des constantes de vitesses d'absorption et de désorption du gaz dans les microcavités.



Les deux formes de molécules dissoutes participent au transport avec des mobilités différentes et il y a deux coefficients de diffusion différents D_D et D_H .

$$\begin{aligned} \longrightarrow T &> T_c \\ K_D &= Cte \end{aligned}$$

$$D_D = Cte$$

Plusieurs modèles sont proposés dont le modèle de Paul et Koros dans lequel le coefficient de perméabilité P est donné par l'expression

$$P = K_D D_O (1 + FK(1+y))$$

$$\text{où } y = b.p. \quad K = \frac{C_H^i b}{K_D}$$

$$\text{et } F = D_H/D_D$$

Les différents paramètres C_H^i , b , K_D , D et F , sont déterminés soit par des mesures de sorption et de perméabilité en régime transitoire.

$$\rightarrow T < T_C$$

Pour des températures proches de T_C , le modèle de Paul et Koros peut encore être utilisé avec des modifications pour tenir compte de la variation du coefficient de diffusion en fonction de la concentration.

A température bien inférieure à la température critique la diffusion n'obéit plus à la loi de Fick.

III - DOMAINES D'APPLICATION DU PROCÉDE DE PERMEATION GAZEUSE INDUSTRIELLES ACTUELLES

En raison des sélectivités des membranes comprises dans la plupart des cas entre quelques unités et quelques dizaines d'unités et du procédé basé essentiellement sur un seul étage de séparation, la perméation gazeuse ne peut être une technique d'épuration très poussée ; elle doit être considérée comme un procédé permettant d'ajuster la composition d'un mélange, de l'enrichir en l'un de ses constituants, mais non de séparer totalement les gaz composant ce mélange.

Les principales applications de la perméation gazeuse sont :

- la désacidification et la déshydratation des gaz d'hydrocarbures
Les procédés conventionnels de traitement de ces gaz présentent des coûts d'investissement et des frais opératoires élevés, des tailles d'installation importantes et sont très consommateurs d'énergie. Les avantages de la perméation gazeuse, qui est un procédé purement physique, sont dans ce cas : la compacité des installations, la sécurité, la flexibilité, une faible consommation d'énergie et une automatisation facile.
- l'enrichissement en méthane des gaz de méthanisation par réduction de la teneur en CO_2 .

- la séparation du CO_2 des gaz d'hydrocarbures en vue de son utilisation pour la récupération assistée du pétrole.

- la séparation des gaz de l'air : la production d'air oxygéné, mais également d'azote est d'un grand intérêt dans de nombreuses applications : l'air suroxygéné peut être utilisé à l'amélioration des combustions, des oxydations, des fermentations et à des besoins médicaux. La création d'atmosphères inertes dans l'agro-alimentaire en particulier est considérée comme une application importante de la perméation gazeuse.

- la récupération de l'hydrogène : la bonne perméabilité de ce gaz qui a, par ailleurs, une grande valeur commerciale, facilite sa séparation vis à vis des autres gaz. Cette récupération s'applique aux gaz de purge dans la production d'ammoniac, aux procédés de gazéification du charbon.

Parmi les autres applications on peut citer :

- le réglage du rapport H_2/CO dans la fabrication du méthanol.
- l'élimination du krypton et du xénon radioactifs des atmosphères nucléaires.
- la récupération de l'hélium du gaz naturel
- le contrôle de la teneur en CO_2 dans les atmosphères confinées et le maintien d'un degré hygrométrique constant dans des locaux

Réalisations industrielles

Les réalisations industrielles sont actuellement essentiellement d'origine américaine.

Dans le secteur de la récupération d'hydrogène, la société Monsanto avec son modèle "Prism" à base de polysulfone possède une avance technique et commerciale : de nombreuses installations fonctionnent dans le monde.

Dans le domaine de la désacidification, Séparex a installé deux pilotes, l'un traitant un mélange CO_2/CH_4 contenant 30% de CO_2 , l'autre travaillant sur gaz pétrolier au Texas. Les tests de performances sont effectués sur modules spirales.

Cynara a monté sur champ pétrolier une installation qui traite 1 million de Nm^3 /jour d'un gaz contenant 38% de CO_2 . Les perméateurs sont équipés de fibres à base d'acétate de cellulose mises au point par Dow Chemical.

Les facteurs de séparation O_2/N_2 rencontrés sur les membranes commerciales actuelles, entre 3 et 5, permettent d'obtenir, avec un seul étage, une concentration en oxygène de 35 à 40%

General Electric fabrique des membranes en polyphénylène oxyde pour la production d'air enrichi à 40% d'oxygène.

Monsanto a également développé un système pour fournir de l'azote à 95% de pureté dans des réservoirs contenant des combustibles ou des produits chimiques.

En France, Rhone Poulenc et Air Liquide ont mis au point en 1973/74 un perméateur à usage médical fournissant de l'air suroxygéné à 35% à partir d'une membrane plane asymétrique à base de polyvinyl-triméthylsilane.

Au Japon, le MITI coordonne et dirige trois programmes de perméation : chimie en C_1 , JISEDAI, enrichissement en oxygène. De nombreuses sociétés japonaises travaillent sur ces programmes. Mitsubishi Chemical, UBE, JGC, Asahi Glass, Toyobo, Sumitomo Chemical. Pour certaines applications, le développement industriel est prévu à court terme.

IV - PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT

Le développement des procédés de séparation de gaz par perméation est lié à la mise en oeuvre de membranes hautement performantes tant sur le plan de la perméabilité que de la sélectivité. Cette technique séparative entre en effet en concurrence avec des procédés classiques développés industriellement (procédés chimiques, cryogénie).

Les études concernant l'amélioration des caractéristiques intrinsèques des membranes polymères font d'ailleurs l'objet depuis quelques années de nombreuses publications.

La recherche d'une augmentation sensible de la perméabilité des membranes qui entraîne une diminution de la surface d'échange et par suite une plus grande compacité des installations, a conduit à mettre en oeuvre des couches actives d'épaisseur inférieure à 0,1 μm . Les défauts qui ne manquent pas d'apparaître dans ces couches très fines, sont obstrués par le dépôt d'un polymère très perméable à base de silicone, qui permet de conserver une bonne sélectivité de l'ensemble de la membrane, tout en maintenant une perméabilité élevée : c'est l'originalité du brevet pris par la société Monsanto sur la réalisation de fibres creuses de perméation gazeuse.

De même, des sélectivités plus élevées, dont les valeurs sont comprises entre 10 et 15 dans le cas de la séparation O_2-N_2 et dépassent 20 dans le cas des mélanges CO_2-CH_4 , sont actuellement annoncées sur des couches organiques par différents fabricants.

Ces améliorations et l'utilisation de polymères thermostables et inertes chimiquement autorisent à envisager l'élargissement du champ d'application de ces membranes au cours des prochaines années, non seulement dans le domaine pétrolier, mais également dans le secteur de la biomasse, dans l'agro-alimentaire (pour le conditionnement des produits, la réalisation d'atmosphères inertes), et dans différentes activités industrielles (combustions, fermentations).

Discussion

Président : P. SCHAEGIS

M. Le Président. — Vous entendrez la première partie de l'exposé, par M. LE JEUNE, avant la pause. M. LE JEUNE est Ingénieur au C.E.A. et il va parler de la théorie de la perméation gazeuse (voir note de la page ...).

Je connais M. LE JEUNE depuis déjà fort longtemps. Nous nous sommes occupés ensemble de problèmes de milieux poreux au moment de la construction de l'usine de Pierrelatte.

La deuxième partie sera présentée par M. HERBRETEAU, Chef de service chez TOTAL-C.F.P. Il va nous donner le point de vue de TOTAL en ce qui concerne l'application de la perméabilité à la déshydratation des hydrocarbures gazeux, résultats obtenus et perspectives envisagées...

M. Le Président. — Je tiens à remercier en votre nom MM. HERBRETEAU et LE JEUNE de leurs exposés. Si vous avez des questions à leur poser, ils sont prêts à vous répondre...

Quelles sont les surfaces d'installations déjà réalisées et les résultats obtenus chez TOTAL ?

M. HERBRETEAU. — Aucune installation en surface. les seuls résultats que nous avons ont été obtenus en commun avec le C.E.A. au Laboratoire.

M. Le Président. — Comment vous comportez-vous devant des gens comme MONSANTO qui ont des unités qui fonctionnent ?

M. HERBRETEAU. — MONSANTO est un bailleur de procédés. Si leur procédé répond au cahier des charges, il n'y a pas de raisons que nous ne l'utilisions pas.

M. Le Président. — Si vous ne l'utilisez pas pour le moment, c'est qu'il ne correspond pas exactement à votre cahier des charges ?

M. HERBRETEAU. — Oui.

M. APTÉL. — Pourquoi ne pas récupérer le perméat à des pressions supérieures à 1,2 bar (par exemple sous 10 bars) ?

M. HERBRETEAU. — Il faudrait une étude économique pour bien cerner la question. Une pression de perméat élevée nécessiterait sans doute une aire de membrane supérieure.

Les pressions de 5 à 10 bars ne correspondent par ailleurs pas chez nous à des pressions normalisées. Il faudrait probablement remonter à 14 ou 15 bars, voire même à 22 bars, ce qui nécessiterait un compresseur. Remonter la pression de perméat ne semble donc pas une voie intéressante. Il faudra chercher ailleurs.

M. APTÉL. — Dans nos estimations économiques, quelle est la base du prix du mètre carré de membrane que vous avez utilisée ?

M. HERBRETEAU. — C'est un prix MONSANTO. Je ne peux pas vous le donner.

M. Le Président. — Est-ce qu'il y a une comparaison à faire entre la perméation gazeuse et la pervaporation ?

M. NEEL. — Il y a des points communs mais une grande différence : en pervaporation la membrane est beaucoup plus « gonflée » qu'en perméation gazeuse...

J'ai une question à poser au sujet de l'évaluation de l'aire de membrane nécessaire pour assurer certaines opérations : l'aire de la membrane est à peu près inversement proportionnelle à la perméabilité des gaz. Elle dépend aussi de l'exigence de l'utilisateur concernant le rapport d'épuration qui peut être énorme (notamment dans le cas que vous avez cité de l'épuration d'un gaz où l'on veut ramener la teneur en H_2 de 32 % à quelques p.p.m.). Vous devez alors jouer sur le rapport des pressions qui, dans l'hypothèse que vous prenez (50 bars en amont et 1,5 bar en aval),

est de l'ordre de 30. Il faut dans ces conditions une très grande surface de membrane. Alors a-t-on déjà fait des essais de perméation gazeuse en mettant en dépression le compartiment aval pour accroître de façon beaucoup plus importante le rapport des pressions ?

M. HERBRETEAU. — A quelle pression absolue voulez-vous l'amener ?

M. NEEL. — 0,1 bar, par exemple...

M. HERBRETEAU. — C'est une solution techniquement possible. Mais il y aura aussi du méthane qui passera à travers la membrane et il faudra le recompresser à des pressions de 14 à 25 bars, ce qui coûte trop cher. C'est pourquoi nous pensons que ce n'est pas une voie très porteuse d'avenir et il existe d'autres voies plus intéressantes.

Par ailleurs, le système à deux étages, nécessitant une recompression, est rarement utilisé.

Pour nous, Pétroliers, le problème est très différent de celui d'une raffinerie par exemple, en ce sens que nous disposons en tête de puits de gaz sous très forte pression et donc d'énergie. Par ailleurs le transport des gaz se fait sous des pressions de 80 à 100 bars. Et le fait d'avoir à envisager une recompression pour limiter les pertes de gaz réduit les avantages du procédé. Il faut également prendre en considération le niveau de la législation dans les pays producteurs qui tend à limiter les rejets de gaz naturel.

M. CRUER. — Dans le calcul des investissements quel est le poids de l'achat des membranes par rapport au coût total de l'installation ?

M. HERBRETEAU. — 95 %. En effet en perméation gazeuse il n'y a pratiquement pas d'« utilités » en dehors de la membrane et c'est donc le coût de la membrane qui fixe l'investissement.

M. MASSON. — A propos de l'enrichissement en oxygène de l'air comment la perméation gazeuse se compare-t-elle économiquement aux procédés conventionnels ?

M. LE JEUNE. — Nous n'avons pas d'applications industrielles d'enrichissement de l'air en France pour l'instant. Mais nous sommes en discussion avec différentes sociétés pour voir ce que l'on peut faire avec les membranes classiques actuelles, avec possibilité d'utiliser dans l'avenir des membranes plus élaborées.

On doit pouvoir assez facilement monter jusqu'à 35 % d'oxygène dans l'air en plusieurs étages, ce qui présente de l'intérêt pour l'amélioration des combustions. Notre souhait actuel est de trouver une membrane française utilisable en ce domaine.

M. RIOS. — Le fait que les membranes d'osmose inverse ne puissent être utilisées en perméation gazeuse est-il imputable seulement à un état de surface non adaptée ? Peut-on penser qu'en osmose inverse c'est la présence de la polarisation de concentration qui permet de corriger les imperfections des membranes utilisées (il n'y a par contre pratiquement aucune polarisation en perméation gazeuse) ?

M. LE JEUNE. — Je pense que c'est la structure même des membranes d'osmose inverse qui est en cause. Vis-à-vis de la perméation gazeuse, les membranes d'osmose inverse présentent des défauts et, vu la très petite taille des éléments diffusants, leur sélectivité est pratiquement nulle.

Pour la perméation gazeuse, il faut disposer de membranes denses et sans défauts et en outre relativement fines puisque la perméabilité est fonction de l'épaisseur de la membrane.

M. Le Président. — Merci, Messieurs, pour cet exposé.