

## L'ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PERMEATION DES GAZ A TRAVERS LES MEMBRANES ZEOLITHE

Cristiana Luminița GÎJIU, J. SANCHEZ, Raluca ISOPESCU,  
R. DIMA, O. MUNTEAN\*

*Lucrarea prezintă investigarea comportamentului unei membrane zeolitice care nu este încă disponibilă comercial, pentru obținerea de informații despre variația permeanțelor cu temperatura și presiunea, precum și pentru identificarea mecanismelor posibile de transport a unor gaze utilizate în diverse aplicații industriale.*

*The paper presents the investigation of not yet commercially available membrane behaviour to get about the information acquirement about the permeances variation with temperature and pressure and about the possible transport mechanisms identification for gases with several industrial applications.*

*Le travail présente l'étude du comportement d'une membrane zéolite qui n'est pas encore commercialement disponible, pour obtenir des informations concernant la variation des perméances avec la température et la pression et identifier les mécanismes probables de transport pour des gaz utilisés en diverses applications industrielles.*

**Mots clés :** perméation gazeuse, membrane zéolithe, variation de la perméance avec la température et la pression

### Introduction

L'utilisation des technologies de membranes pour les séparations des gaz au niveau industriel reste encore une provocation, dépit les avantages incontestables : coût d'investissement réduit, facilité et sûreté en exploitation, dimensions réduites d'outillages [1]. Il y a pourtant quelques domaines dans lesquelles les séparations des gaz se réalisent déjà à l'aide des membranes : l'obtention de l'azote de l'air, la récupération de l'hydrogène de gaz de raffinerie, l'enlèvement du dioxyde de carbone de gaz naturels, l'enlèvement des composants organiques volatiles de l'atmosphère etc. L'étude de la perméation des gaz purs et important car il peut servir, ultérieurement, à la prédiction des

\* Lecteur, Dep. Génie Chimique, Université POLITEHNICA de Bucarest, Directeur de recherche, Institut Européen des Membranes, Montpellier, France, Maître de conférence, Dep. Génie Chimique, Université POLITEHNICA de Bucarest, Prof., Dep. Génie Chimique, Université POLITEHNICA de Bucarest, Prof., Dep. Génie Chimique, Université POLITEHNICA de Bucarest

performances de la séparation des mélanges gazeux à l'aide des membranes zéolithe et à la considération de ces membranes comme alternatives aux procédés classiques de séparation.

La première application des membranes inorganiques date depuis la deuxième guerre mondiale. Sauf le fait qu'il s'agissait de la séparation  $^{235}\text{UF}_6/^{238}\text{UF}_6$  par diffusion Knudsen, plusieurs informations ne sont pas disponibles à cause de l'intérêt militaire pour ce processus. La première application industrielle des modules de membranes zéolithe a été signalée à Mitsui Engineering and Shipbuilding Co. Ltd., Japon, en 1986. Cette application se réfère à la séparation par pervaporation (PV) d'un mélange d'eau avec solvants organiques (éthanol, i- propylalcool, acétone) à 600 L/h. Entre 1986 et 1996 le nombre d'installations industrielles de PV a augmenté au Japon à 42 [2].

### Partie expérimentale

Pour l'étude de la pérmeation en régime stationnaire a été utilisée la méthode « dead end » qui implique l'alimentation du gaz à l'intérieur de la membrane à l'un des bouts du module membranaire, la sortie du compartiment interne (d'alimentation) étant fermée. Le perméat est donc constitué seulement du gaz ayant traversé la membrane. La force motrice de la perméation est la différence de pression transmembranaire.

Les composants gazeux qui ont été étudiés sont ceux fréquemment trouvés sur les plates-formes de traitement du pétrole:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ , fournis par AGA, France. La pureté des gaz a été 99,95 %; ils ont été utilisés sans purification supplémentaire.

La membrane a été fournie par dr. A. Julbe et ces collaborateurs, de l'Institut Européen des Membranes (IEM), Montpellier, France. Elle a été obtenue par la déposition d'une zéolithe de type MFI (8,8 % masse) sur un support commercial d'  $\alpha$ -alumine.

Le support utilisé, commercialisé par la Société des Céramiques Techniques, France, consiste d'un tube ayant le diamètre extérieur de 1 cm, le diamètre intérieur  $\sim 0,7$  cm et la longueur de 15 cm. A chaque bout 2,5 cm sont émaillés pour assurer l'étanchéité entre les compartiments intérieur et extérieur au moment de son montage dans le carter membranaire.

La structure du support est poreuse asymétrique, étant formé par trois couches d'alumine, avec des pores de plus en plus petits de l'extérieur vers l'intérieur du tube [3].

L'installation expérimentale, conçue et réalisée à IEM, Montpellier, France (Fig. 1) consiste dans une membrane placée dans un carter tubulaire (1), couplé avec un système de distribution des gaz et un système d'analyse des gaz. L'étanchéité des deux compartiments (intérieur et extérieur) de la membrane a été

assurée avec des joints en graphite (Le Carbonne Loraine) (13), résistants aux températures élevées. Le carter a été placé dans un four tubulaire programmable pour assurer et garder constante la température de travail.

Avant toute expérience et pour chaque gaz, la membrane est dégazée à 773 K sous un courant d'azote sec pendant 12 h.

Le gaz a été alimenté dans l'installation par le système de distribution des gaz (Fig. 1). On a mesuré les valeurs de la température et de la pression dans la pièce de l'installation. La température à laquelle se trouve la membrane a été mesurée avec un thermocouple situé dans le compartiment interne de la membrane, au centre, et connecté à un indicateur digital WEST Instruments 8601 (7). La pression du gaz à l'entrée (2) du compartiment interne est réglée à la valeur désirée (au dessus de la pression atmosphérique) avec la vanne (6), la valeur de la pression étant indiquée par un capteur de pression avec affichage digital WEST Instruments 5010 (6). Le compartiment externe se trouve à la pression atmosphérique (la vanne (9) est ouverte), ainsi le gaz traverse la membrane, son débit étant mesuré avec le débitmètre à bulle (11) situé sur le chemin de sortie du gaz (3). L'augmentation de la température est programmée avec une vitesse de  $\sim 2$  °C/minute.

Les expériences ont été réalisées à 12 températures variant entre 288 K et 773 K, avec une variation d'environ 50 degré, et différentes pressions comprises entre  $1,2 \cdot 10^5$  Pa et  $2 \cdot 10^5$  Pa (à l'intervalle de  $0,2 \cdot 10^5$  Pa).

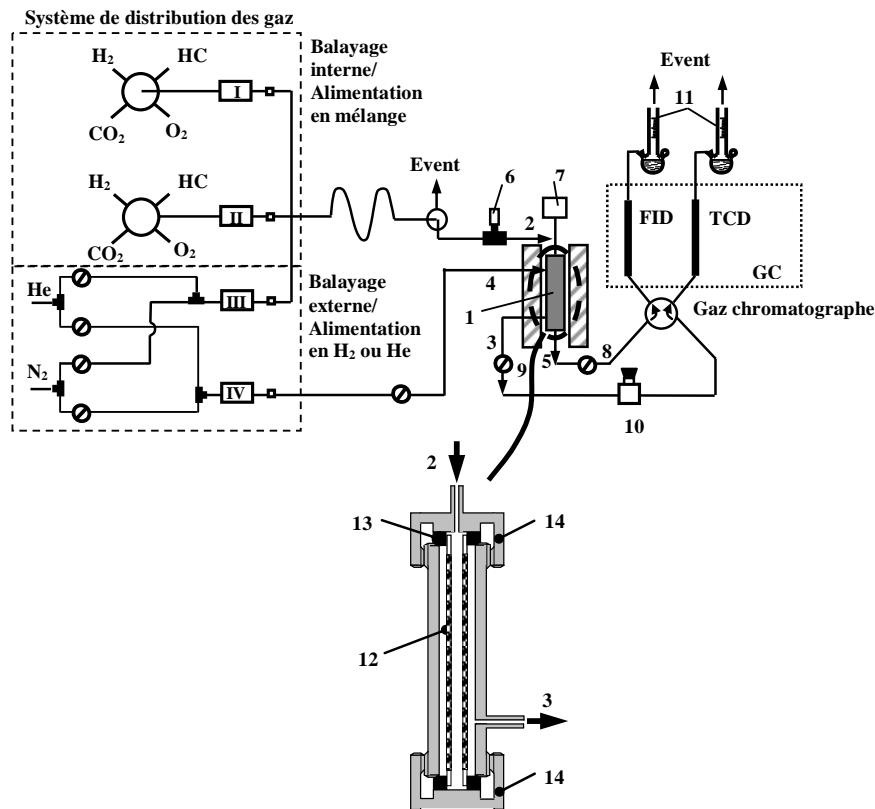


Fig. 1. Schéma de l'installation expérimentale:

1 – four et carter membranaire; 2 – entrée du compartiment intérieur; 3 – sortie du compartiment extérieur; 4 – entrée du compartiment extérieur; 5 – sortie du compartiment intérieur; 6 – vanne de réglage de pression/traducteur de pression; 7 – thermocouple/traducteur de température; 8, 9 – vannes; 10 – déverseur; 11 – débitmètres à bulles; 12 – membrane; 13 – joints graphite; 14 – écrous d'étanchéité

Les expériences ont été faites pour chaque gaz en gardant les mêmes paramètres d'opération. Les données expérimentales ont été obtenues avec une très bonne reproductibilité, la différence entre les débits mesurés dans les mêmes conditions de température et pression étant dans la plage de 5 %.

## Résultats

En tenant compte de la température de la pièce et de la valeur de la pression atmosphérique quotidienne a été faite la correction du débit volumétrique pour le calcul du débit molaire. Pour établir la différence de pression désirée entre

les deux compartiments a été réglée la valeur de la pression amont en fonction de la valeur de la pression atmosphérique (celle du compartiment aval).

La détermination des perméances des gaz a été réalisée en calculant la perméance de la membrane,  $\Pi$ , définie comme rapport entre le débit molaire  $G$  et la différence de pression transmembranaire  $\Delta p$  et la surface de référence  $S$ , celle calculée avec le diamètre intérieur du tube sur lequel a été déposée la membrane :

$$\Pi = \frac{G}{S \cdot \Delta p} \quad (1)$$

Dans la Fig. 2 sont présentées les données expérimentales pour les gaz utilisés.

Les variations des perméances avec la température ont été en concordance avec celles obtenues par d'autre auteurs [4 - 8] pour des membranes MFI de qualité relativement bonne, sans macros et mésopores apparus dans le processus de synthèse.

On observe que les perméances de chaque gaz varient différemment avec l'augmentation de la température. Ce comportement peut être attribué au degré différent d'adsorption spécifique de chaque gaz.

En analysant les courbes obtenues pour les gaz *faiblement adsorbables* sur la zéolithe [9] (comme l'hydrogène) on observe qu'elles présentent un minimum à une température autour de la valeur de 550 K. La diminution des perméances de ces gaz avec l'augmentation de la température, jusqu'à ce minimum, peut être expliquée par deux types de phénomènes diffusionnels : Knudsen ou diffusion de surface. Dans le cas de la diffusion de type Knudsen le flux est inversement proportionnel avec l'augmentation de la température. Après ce minimum et pour des valeurs plus élevées de la température on observe une augmentation accentuée des perméances qui pourrait être expliquée un changement de mécanisme diffusionnel. L'allure des courbes suggère une perméation par diffusion activée en gaz, quand soit est atteinte la valeur de l'énergie d'activation pour ce type de diffusion [7], [10], soit la dilatation de la matrice solide a comme résultat l'accès du gaz vers une porosité supplémentaire (création de nouveaux espaces entre l'alumine et la zéolithe et entre les cristaux de la zéolithe ou entrées en pores devenues accessibles [8], [11]).

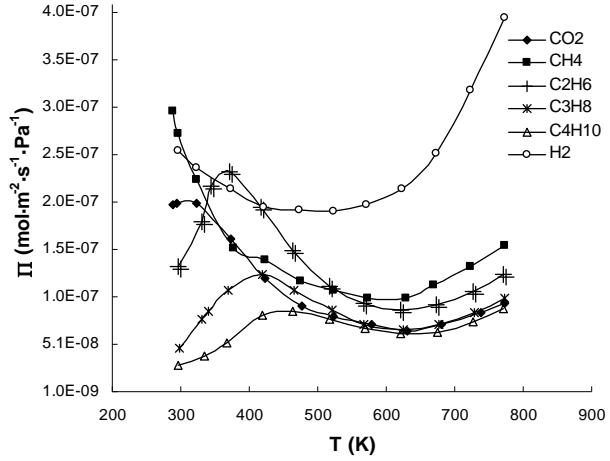


Fig. 2. Les perméances des divers gaz en fonction de la température, à une différence de pression transmembranaire  $\Delta p = 2 \cdot 10^4$  Pa

En analysant les courbes obtenues pour les *gaz fortement adsorbables* ([6], [12], [13]) comme les alcanes et le dioxyde de carbone on observe dans la Fig. 2 qu'elles présentent aux basses températures (jusqu'au 400 – 450 K) un maximum de la perméance. Leur comportement au dessus de cette température est similaire à celui des gaz faiblement adsorbables. L'augmentation suivie de la baisse de la perméance des ceux gaz avec la température jusqu'au environ 600 K suggère une possible compétition entre la diffusion Knudsen et la diffusion de surface. Aux températures basses la diffusion de surface et aussi la diffusion Knudsen sont importantes ; le flux global dû aux deux mécanismes augmente avec la température car le flux dû à la diffusion de surface augmente (croissance de la mobilité des molécules adsorbées) avec la température plus fortement que la diminution de la diffusion Knudsen. Aux températures élevées l'adsorption est défavorisée (le taux de recouvrement de la surface diminue), donc le flux dû à la diffusion de surface et, en même temps, le flux total baissent. Aux températures au-dessus 600 K l'augmentation forte des perméances (fluxes) de ces gaz avec la température suggère de nouveau un changement du mécanisme diffusionnel, la perméation étant probablement par diffusion activée en gaz [14]. Une exception est fournie par le méthane, qui pourrait avoir un maximum de perméance aux températures plus petites que celles des expériences présentées.

Dans les Fig. 3 – 5 sont présentés les fluxes N (a) et les perméances  $\Pi$  (b) pour  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  et  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  en fonction de la pression. Cette

pression est la moyenne entre la pression d'alimentation  $p_F$  et la pression en perméat  $p_P$ ,  $p_m = \frac{p_F + p_P}{2}$ , pour différentes températures.

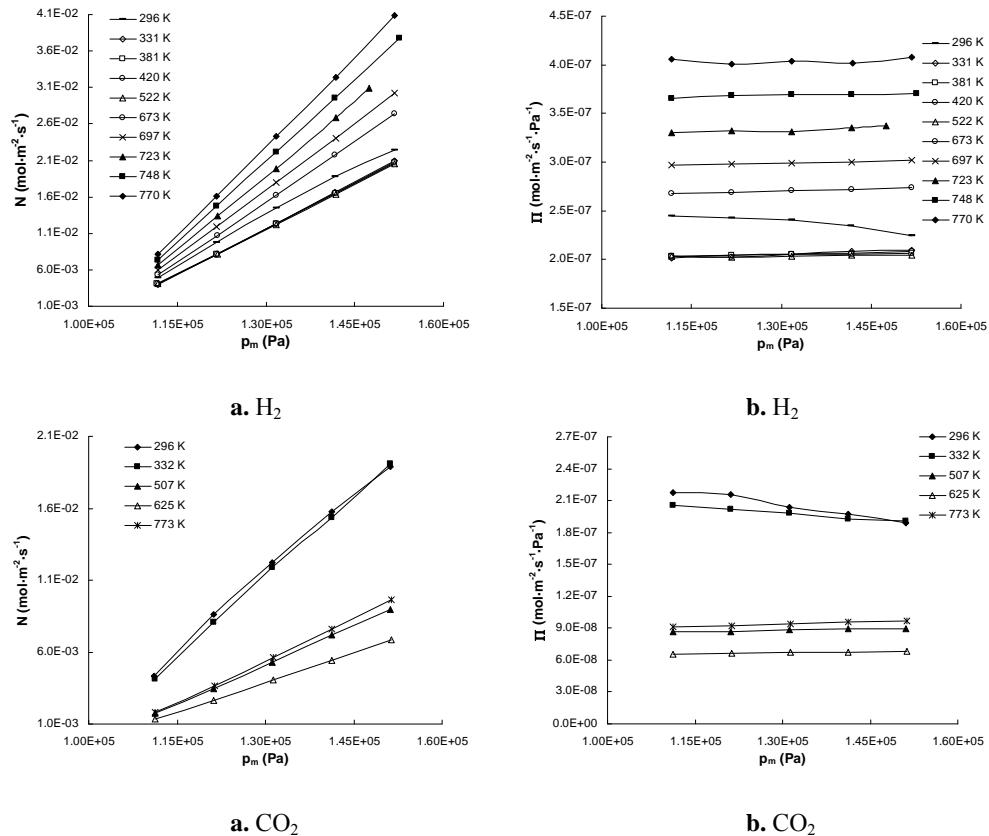


Fig. 3. Les fluxes (a) et les perméances (b) pour H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> en fonction de la pression

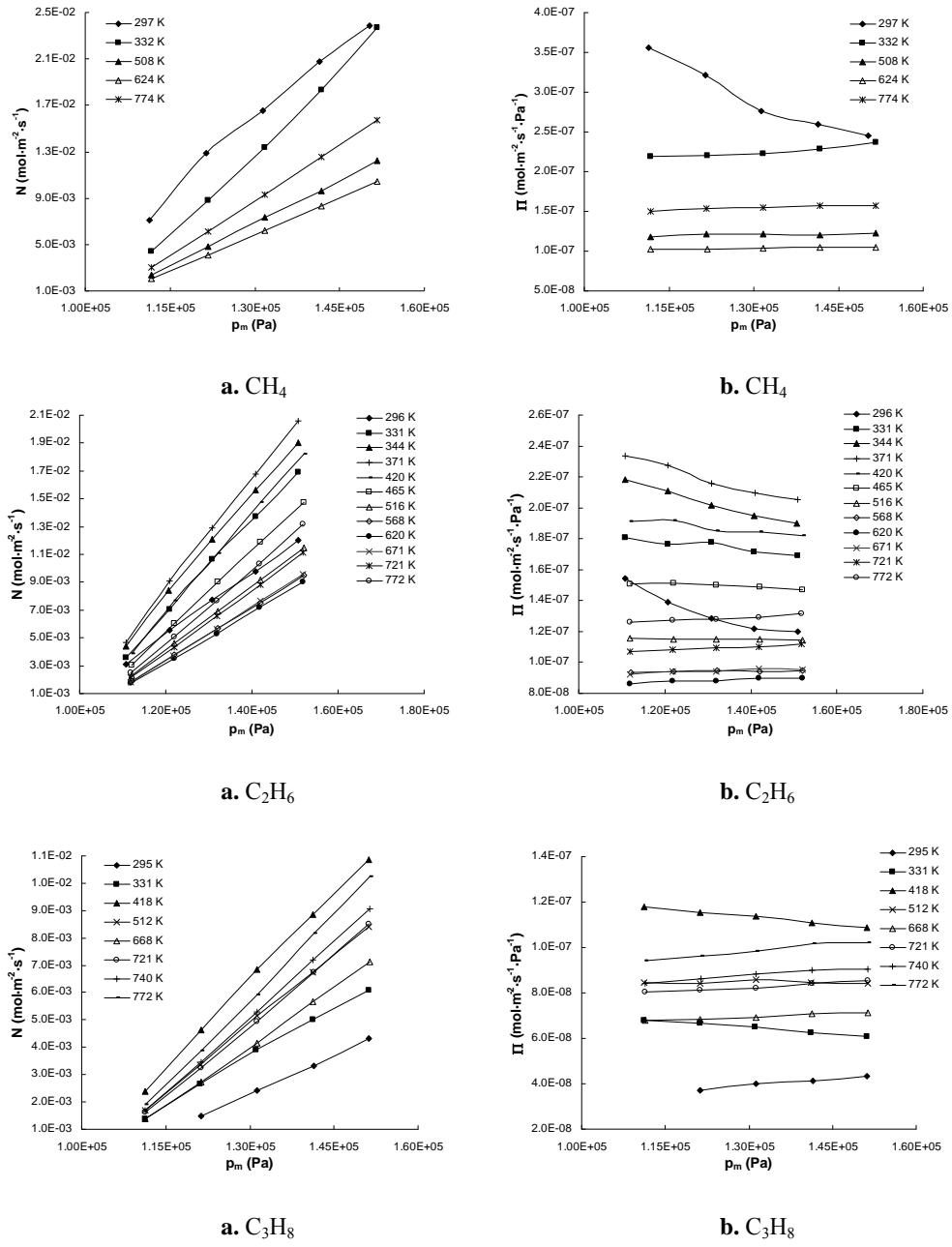
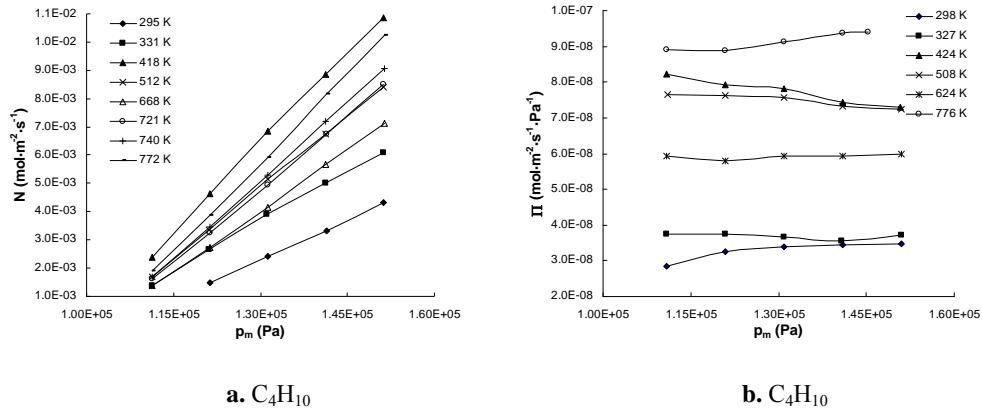


Fig. 4. Les fluxes (a) et les perméances (b) pour  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_3\text{H}_8$  en fonction de la pression

Fig. 5. Les fluxes (a) et les perméances (b) pour  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  en fonction de la pression

Le comportement obtenu est en concordance avec les mécanismes diffusionnels supposés. La diminution très marquée dans certains cas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et liée à la présence des phénomènes diffusionnels tels que la diffusion de surface qui est fortement dépendante de la pression.

### Conclusions

L'étude de la perméation de certains gaz industriels à travers une membrane de zéolithe MFI déposée sur un support tubulaire de  $\alpha$ -alumine a montré que pour les alcanes (sauf  $\text{CH}_4$ ) et du  $\text{CO}_2$  sont obtenues des courbes avec un aspect de cloche jusqu'au environ 650 K ; au-dessus de cette température est observée une croissance accentuée des perméances. Cette augmentation des perméances aux températures élevées est un comportement observé aussi par d'autres auteurs.

La diminution très marquée des perméances dans certains cas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ), malgré l'absence des macropores, peut être liée à la présence d'autres phénomènes diffusionnels (diffusion de surface, fortement dépendante de la pression).

### B I B L I O G R A P H I E

1. R. Spillman, Economics of gas separation membrane processes, in *Membrane Separations Technology. Principles and Applications*, Noble, R.D., Stern, S.A. (eds.), Elsevier, 1995, pp. 589-667
2. Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita and K. Okamoto, The first large – scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane, in *Sep. & Purif. Technol.*, vol. 25, 2001, pp. 251-260

3. *A. Giroir-Fendler, A. Julbe, J.D.F. Ramsay and J.A. Dalmon*, French Patent no. 94-5562, Int. Patent Appl. No. WO 9 525 751, 1994
4. *A. Julbe, D. Farrusseng, G. Volle, J. Sanchez and C. Guizard*, Synthesis and characterisation of V-MFI zeolite membranes, in 5<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Membranes, Nagoya, Japan, 22-26 june 1998
5. *A.J. Burggraaf, Z.A.E.P. Vroon, K. Keizer, H. Verweij*, Permeation of single gases in thin zeolite MFI membranes, in *J. Membr. Sci.*, **vol. 144**, 1998, pp. 77-86
6. *L.J.P. van den Broeke, W.J.W. Bakker, F. Kapteijn and J.A. Moulijn*, Transport and separation properties of a silicalite-1 membrane – I. Operating conditions, in *Chem. Eng. Sci.*, **vol. 54**, 1999, pp. 245-258
7. *J.M. van de Graaf, F. Kapteijn and J.A. Moulijn*, Permeation of weakly adsorbing components through a silicalite-1 membrane, in *Chem. Eng. Sci.*, **vol. 54**, 1999, pp. 1081-1092
8. *G.M. Rios, J. Sanchez, M.P. Belleville and S. Sarrade*, An overview on microporous membrane behaviour in various fluid state environments: applications to separation and reaction, in *Reviews in Chemical Engineering*, **vol. 18**, 2002, pp. 49-81
9. *W.J.W. Bakker, L.J.P. van den Broeke, F. Kapteijn and J.A. Moulijn*, Temperature dependence of One-Component Permeation through a Silicalite-1 Membrane, in *AIChEJ*, **vol. 43**, 1997, pp. 2203-2214
10. *A.J. Burggraaf*, Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations, in *J. Membr. Sci.*, **vol. 155**, 1999, pp. 45-65
11. *J. Romero, C. Gîjii, J. Sanchez and G.M. Rios*, A unified approach of gas, liquid and supercritical solvent transport through microporous membranes, in *Chem. Eng. Sci.*, **vol. 59**, 2004, pp. 1569-1576
12. *J.A. Dunne, R. Mariwala, M. Rao, S. Sircar, R.J. Gorte and A.L. Myers*, Calorimetric heats of adsorption and adsorption isotherms. 1. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, and SF<sub>6</sub> on silicalite, in *Langmuir*, **vol. 12**, 1996, pp. 5888-5895
13. *V.R. Choudhary and S. Mayadevi*, Adsorption of methane, ethane, ethylene, and carbon dioxide on silicalite-1, in *Zeolites*, **vol. 17**, 1996, pp. 501-507
14. *J.M. van de Graaf, F. Kapteijn and J.A. Moulijn*, Diffusivities of light alkans in a silicalite-1 membrane layer, in *Microporous and Mesoporous Materials*, **vol. 35**, 2000, 267-281