

# Membranes inorganiques : exercice académique ou réalité industrielle

Louis Cot\* professeur, directeur de Laboratoire

**Summary :** *Inorganic membranes : academic exercise or industrial reality*

*Inorganic membrane science is a new field of membrane separation technology which until recently was dominated by the earlier field of polymer membrane.*

*Inorganic membranes for micro- and ultrafiltration were first commercialised in the end of 1980's and today form the largest application in the agro-food, biotechnology, pharmaceutical and other industries. New inorganic membranes and new processes are in progress for industrial applications.*

*The field of membrane science is multidisciplinary focusing on materials, processes and modelling.*

**Mots clés :** *Membranes inorganiques et hybrides, micropores, traitement des gaz, transport facilité.*

**Key-words :** *Inorganic membrane and hybrid membrane, micropores, gas treatment, facilitated transport.*

Les différentes techniques de séparation et/ou de concentration peuvent être classées en 2 catégories : celles où intervient un changement de phase (distillation, cristallisation...), celles qui ne nécessitent pas de changement d'état (filtration, adsorption, extraction liquide-liquide...) ; les techniques à membranes entrent dans cette deuxième catégorie.

Ces procédés sont de plus en plus utilisés dans de nombreux secteurs d'activité comme les industries chimique, agro-alimentaire, pharmaceutique... le traitement des effluents, des eaux de boisson, de l'air, des gaz (purification, séparation...). Ce développement est lié aux avantages qu'ils représentent par rapport aux techniques conventionnelles : traitement à température ambiante (sans dégradation thermique), économique (pas de changement de phase), et physique (donc modulables).

**La membrane est décrite comme une barrière sélective ou semi-perméable séparant deux compartiments, et permettant le passage préférentiel d'une espèce par rapport aux autres sous l'effet d'une force de transfert.** Le pouvoir séparatif est souvent le résultat d'une différence de vitesse de transfert des composants à travers la membrane (effets stériques, effets de solubilité - diffusion...) ; cette vitesse est déterminée par la force de transfert agissant sur la mobilité des composants mais aussi par leurs interactions avec la membrane.

Selon les procédés, la force de transfert est une différence de pression  $\Delta P$ , de concentration  $\Delta C$ , de potentiel électrique  $\Delta E$ , ou de température  $\Delta \theta$  (tableau I).

Ces techniques sont basées sur le principe de la filtration tangentielle (figure 1) qui limite le colmatage des pores. Ce

**Tableau I - Procédés à membrane et nature du milieu récolté (perméat).**

Force de transfert	Procédés	Perméat
$\Delta P$	Microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) osmose inverse (OI) Perméation gazeuse (PG), pervaporation (PV)	Liquide Gaz
$\Delta C$	Dialyse (D), hémodialyse (HD), membranes liquides (ML)	Liquide
$\Delta E$	Électrodialyse (ED) Électrodialyse à membranes bipolaires (EDME)	Liquide
$\Delta \theta$	Thermo-osmose (TO) Distillation par membrane (DM)	Liquide

terme **colmatage**, regroupe 3 phénomènes : **adsorption des macromolécules** au contact de la membrane, **obstruction mécanique** des pores quand la dimension des molécules du soluté est voisine de celle des pores et **formation d'un gel** dû à l'augmentation de concentration du soluté au contact de la membrane. Pour remédier au colmatage qui entraîne une diminution du flux de perméation en fonction du temps, on effectue des rétrolavages par inversion de flux.

Il existe actuellement une grande variété de membranes commerciales ; à la fois par la nature du matériau utilisé (polymère ou inorganique) et par les structures développées (fibre creuse, tubulaire, multicanal, spiralé).

Leur structure (figure 2) peut être dense ou poreuse, symétrique (à porosité constante sur toute leur épaisseur) ou asymétrique (leur porosité varie graduellement sur leur épaisseur, suite au développement d'un système multicouche à porosité variable), souvent composite (nature chi-

\* Laboratoire des matériaux et procédés membranaires (UMR CNRS n° 5635, ENSC, 8, rue de l'École Normale, 34053 Montpellier Cedex 1. Tél. : 04.67.14.43.44. Fax : 04.67.14.43.47. E-mail : lcot@cit.enscm.fr

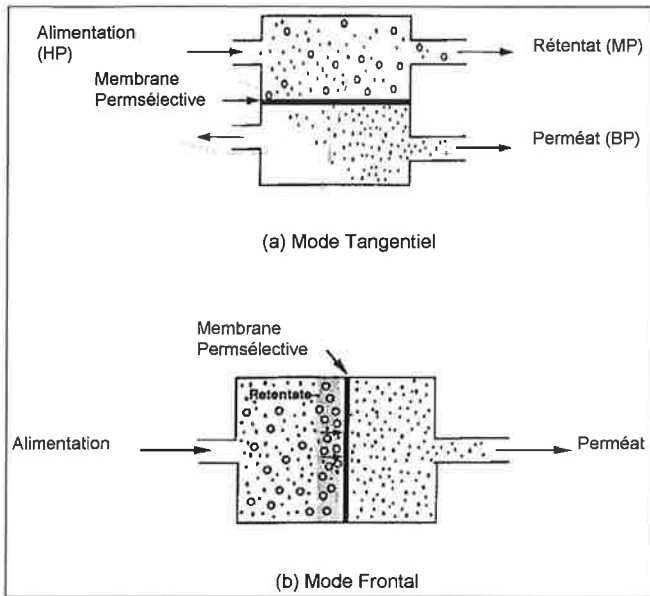


Figure 1 - Procédés à membranes.

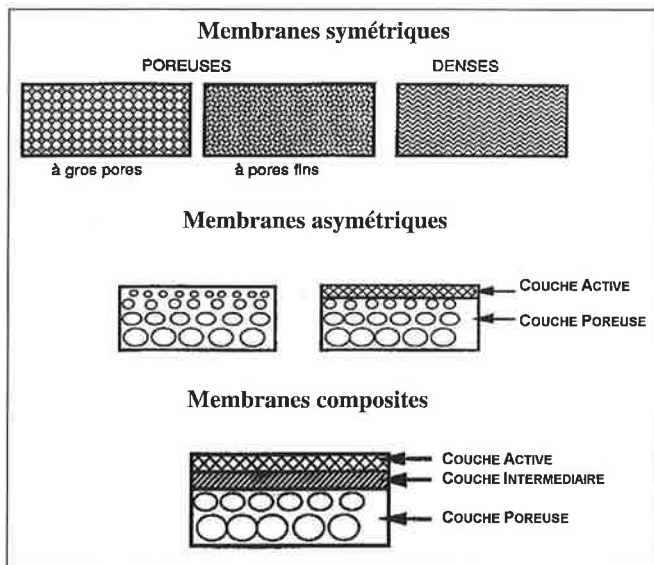


Figure 2 - Représentation schématique des membranes inorganiques.

mique différente pour les couches) ; ces dernières représentent la majorité des membranes actuellement utilisées.

Parmi ces membranes, celles à base de matériau inorganique (verre, métal, céramique) mais surtout céramique connaissent, depuis 10 ans, un développement nouveau et important. Ceci est lié aux propriétés d'excellentes tenues mécanique, thermique, chimique, microbiologique, mais aussi à une facile utilisation (nettoyage et stérilisation) et une longue durée de vie.

Il est important de comprendre les exigences des matériaux membranaires céramiques en terme de structure poreuse (porosité ouverte et interconnectée), de composition chimique (inertie chimique et bonne tenue mécanique) et de facilité de mise en forme. Les membranes céramiques ont une structure asymétrique, souvent composite. Selon la loi de Darcy :  $J = \frac{n r^4}{e} \Delta P$ , le flux  $J$  est directement proportionnel au rayon  $r$  des pores à la puissance 4, à la pression transmembranaire  $\Delta P$  et au nombre  $n$  de pores par unité de surface, et inversement proportionnel à l'épaisseur  $e$ . A cause

d'une faible épaisseur nécessaire (1 à 5  $\mu\text{m}$ ), et donc à la fragilité, la membrane céramique doit être supportée par un support macroporeux qui assure la résistance mécanique jusqu'à 60-80 bars. La configuration tubulaire (tube simple, multicanal) est la plus utilisée (90 %) à côté de la forme plane (10 %). Cette forme tubulaire assure des conditions hydrodynamiques homogènes pour le fluide qui circule à l'intérieur. Une membrane céramique est donc constituée (figure 3) :

- d'un support macroporeux dont l'épaisseur varie de 0,5 à 2 mm : il assure la résistance mécanique de l'ensemble,
- d'une couche séparative qui assure la séparation proprement dite ( $e = 1$  à 5  $\mu\text{m}$ ). Le diamètre des pores de cette dernière couche est choisi en fonction du domaine d'application.

Nous allons restreindre l'appellation « membrane » à la couche séparative dont dépendent les propriétés de séparation.

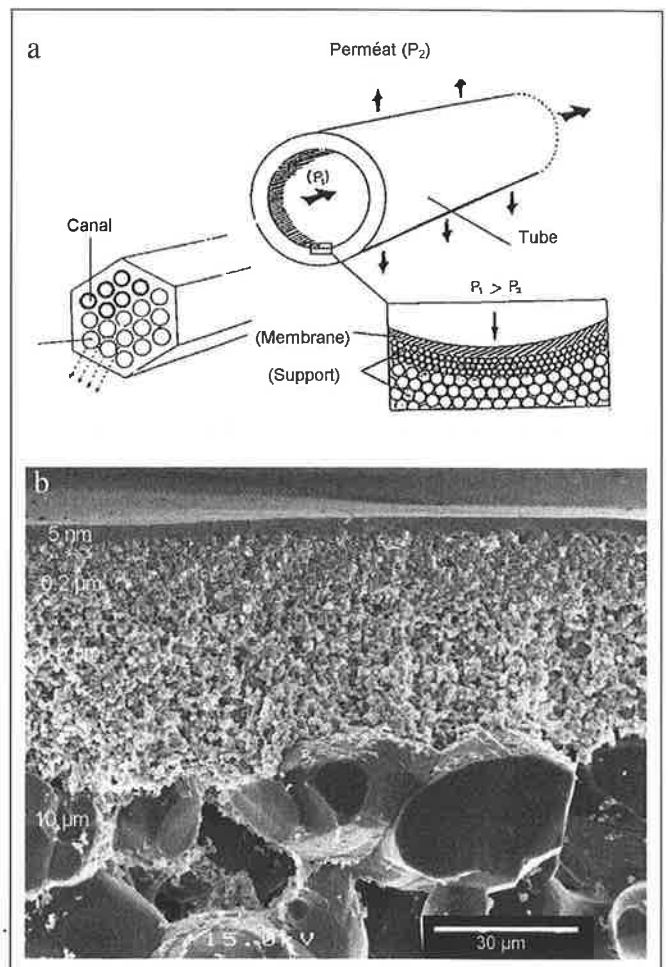


Figure 3 - (a) Géométrie tubulaire et multicanal d'une membrane céramique.

(b) Structure asymétrique d'une membrane céramique. Les diamètres de pores sont notés pour chaque couche.

## Le support

Il est constitué de matériaux choisis pour leur bonne résistance à la corrosion et leur facilité de frittage : carbone, alumine, silice, métaux frittés...

Il est élaboré à partir de poudres de quelques microns de diamètre, par les méthodes classiques de l'industrie céramique (extrusion d'une pâte, séchage, frittage). Il présente une texture macroporeuse, très perméable (porosité de 30 à 40 %) et très solide, souvent constituée de plusieurs couches dont le diamètre de pores diminue de l'extérieur vers l'intérieur ; l'ensemble demande des températures de frittage voisines de 1 200 à 1 400 °C.

## La couche séparative ou membrane

Sa réalisation diffère de celle du support car on doit déposer un film mince à la surface interne du tube. Son épaisseur est voisine de 1 à 5 µm et présente des diamètres de pores de 1 à 100 nm selon le domaine d'application. Si pour la MF (pores > 0,1 µm) le frittage classique de poudres céramiques submicroniques convient, pour l'UF (2nm < pores < 0,1 µm) et la NF (pores < 2 nm), les techniques de dépôt par « slip casting » ou « dip coating » de poudres élaborées par le procédé sol-gel sont classiquement utilisées et donnent des couches d'épaisseur  $e$  faible et de porosité monodisperse. Des liants et des plastifiants sont ajoutés au sol pour ajuster le comportant rhéologique du milieu.

La théorie des **procédés sol-gel** est relativement bien connue ; il comprend 2 voies : la voie colloïdale en milieu aqueux, la voie polymérique en milieu organique (*figure 4*).

La voie colloïdale permet de créer des particules de quelques nanomètres et donc d'élaborer des mésopores de 2 à 3 nm de diamètre. Le phénomène de peptisation est basé sur les interactions électrostatiques selon la théorie DLVO. Par électrophorèse, il est possible de déterminer le domaine de stabilité des colloïdes en fonctions du pH et de la concentra-

tion de l'électrolyte. Au point isoélectrique, il y a un phénomène de floculation qui apparaît dans le gel et aboutit à une couche finale très poreuse ; loin de PIE, la force de répulsion est maximale et la couche finale sera compacte [1]. On peut ainsi modifier le diamètre des pores et la texture de la couche séparatrice. Basé sur ce principe, des membranes de  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  ont été élaborées avec des diamètres de pores de 2 à 60 nm. Le séchage et, surtout, le frittage peuvent affecter le diamètre des pores. Les mécanismes de base du vieillissement et du séchage des gels ont été largement étudiés [2].

La voie polymérique est aussi largement employée. La nature du ligand R du précurseur  $M(OR)_n$ , la quantité d'eau d'hydrolyse, le pH, la nature du solvant, la température et la présence de catalyseurs jouent un rôle important sur la formation de chaînes plus ou moins réticulées ; ainsi, une catalyse acide aboutit en général à la formation de micropores. D'autres techniques sont aussi en développement pour réaliser de tels matériaux : dépôts de couches par électrophorèse, par évaporation thermique, par sputtering mais, surtout, par dépôt chimique de précurseurs en phase vapeur, à haute ou basse température assisté ou non par plasma RF.

## Les membranes hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux constituant la membrane modifiée par greffage de fonctions organiques, peuvent être considérés comme des polymères organiques-inorganiques (*figure 5*). Les hétéropolysiloxanes (HPS) sont un bon exemple de tels matériaux avec des liaisons Si-O et Si-C conduisant à des hybrides. Les polyphosphazènes sont aussi à considérer comme des matériaux à squelette inorganique P-N modifié par des groupes organiques liés au phosphore.

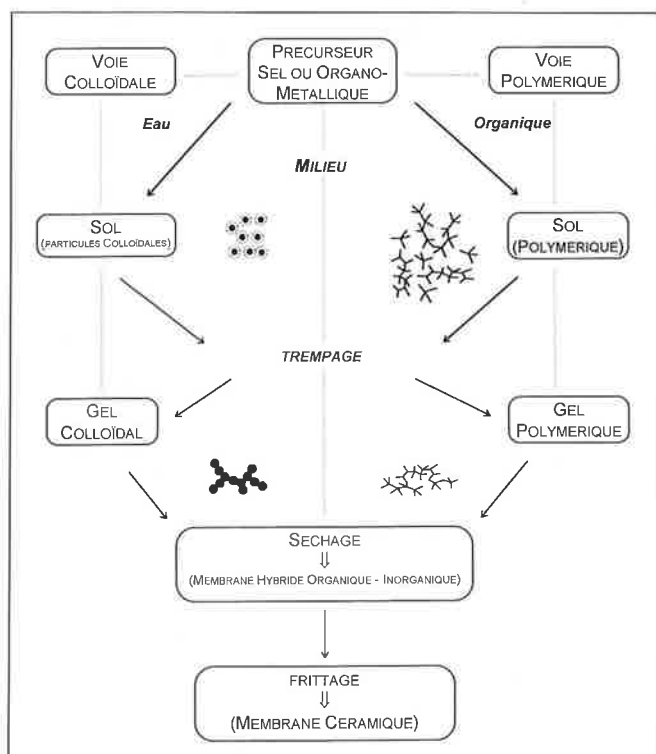


Figure 4 - Les deux voies sol-gel de préparation des membranes céramiques.

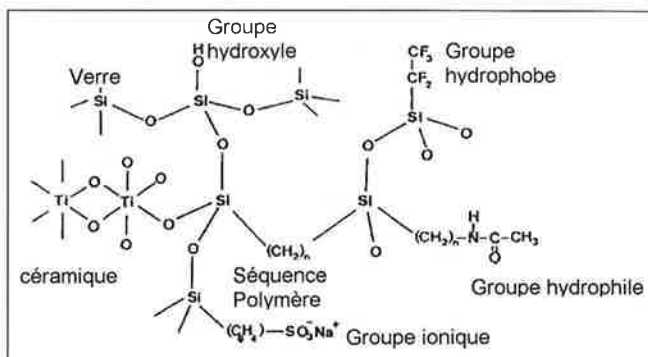


Figure 5 - Possibilités de fonctionnalisation des céramiques.

Utilisés comme membranes, ces matériaux hybrides doivent être envisagés en termes de cristallinité, de rigidité, d'élasticité du réseau (et donc de volume libre), d'hydrophobie et d'hydrophilie des fonctions organiques, de la charge des sites et des constantes diélectriques du milieu (par l'introduction de groupes polaires). Selon le rapport « organique-inorganique », un comportement dépendant plus ou moins de l'un ou de l'autre caractère sera attendu. Ceci représente de grandes possibilités de construction (membranes denses ou microporeuses) et donc de propriétés. De plus, ces matériaux sont très facilement filmogènes.

La figure 6 représente 3 types de membranes mixtes organiques-inorganiques : 2 catégories pour lesquelles des liaisons existent entre les 2 parties, une 3<sup>e</sup> catégorie qui est un composite biphasé entre une matrice (polymère ou inorganique) et des additifs (soit des particules d'oxyde, soit un film imprégné à la surface de la matrice).

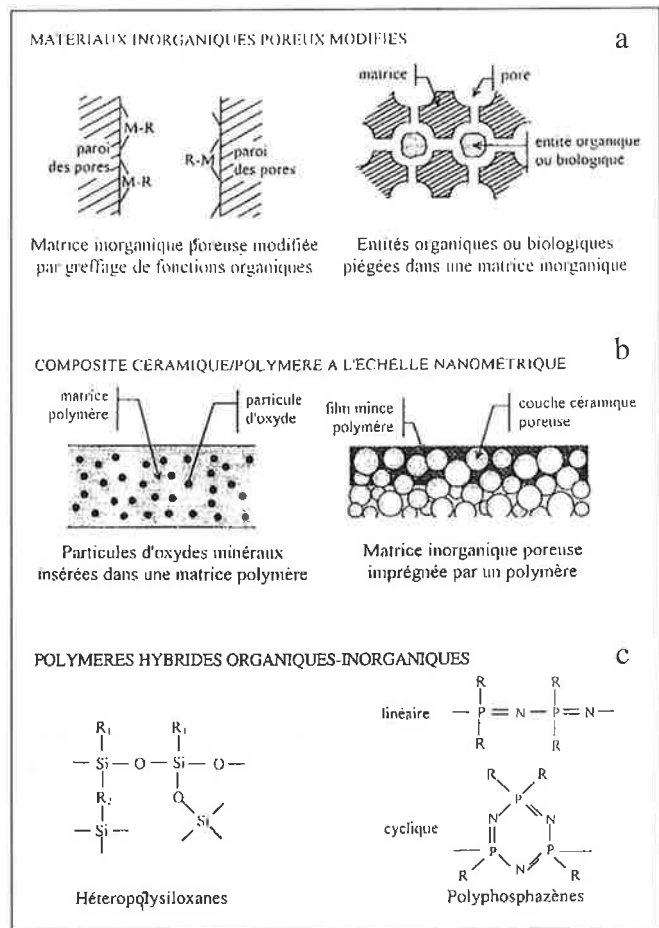


Figure 6 - Matériaux hybrides pour membranes.

### Pourquoi de tels matériaux ?

D'importants avantages sont attendus des matériaux hybrides utilisés comme membranes.

Si le transport à travers les membranes poreuses peut être décrit globalement, par un régime de convection régi par la loi de Darcy :  $J_v = -L_p \Delta p$  où le flux  $J_v$  est directement lié à la perméabilité hydraulique  $L_p$  de la membrane et à la différence de pression transmembranaire  $\Delta p$ , le transport d'une espèce  $i$  à travers une membrane dense est décrit par un modèle de « solution-diffusion ». Il est alors quantifié par la loi de Fick donnant le flux  $J_i$  de l'espèce  $i$  à travers une membrane d'épaisseur  $e$  :

$$J_i = - \frac{D_i}{e} \cdot F_i$$

$D_i$  est le coefficient de diffusion et  $F_i$  est la force de transfert (gradient de concentration ou de pression).

### Deux cas sont à envisager :

1 - en milieu liquide, la diffusion se fait sous l'effet d'un gradient de concentration :

$J_i = - D_i \cdot K_i \cdot (c' - c'') / e$  avec  $K_i$  = coefficient de partition de l'espèce  $i$  dans la membrane.

2 - transport de gaz sous l'effet d'une pression  $\Delta p$  :

$J_i = D_i \cdot S_i \cdot \Delta p / e$  avec  $S_i$  = coefficient de solubilité de l'espèce  $i$  dans la membrane.

La perméabilité :  $P_i = D_i \cdot K_i$  pour un liquide

$P_i = D_i \cdot S_i$  pour un gaz

La sélectivité de la membrane entre les espèces  $i$  et  $j$  est :  $S = P_i / P_j$

L'influence du matériau membranaire sur le transport peut être dérivée de ces 2 contributions :

- l'une par la structure physique qui affecte  $D_i$ ,
- l'autre par la composition chimique qui influence directement la solubilité  $S_i$ .

La première contribution est directement liée au  $T_g$  de la phase polymère :

- si  $T > T_g$ , les chaînes greffées ont un grand degré de liberté, on aura donc une grande perméabilité, mais une basse sélectivité.

- si  $T < T_g$ , on a un ensemble vitreux à basse perméabilité mais à haute sélectivité ; la réticulation élevée engendre une diminution des volumes libres.

La composition chimique (balance hydrophobe-hydrophile) joue sur le transport de l'eau ; alors que la constante diélectrique amène une variation dans la solubilité des ions et des molécules, l'effet de complexation spécifique de certaines fonctions donne une sélectivité de solubilité.

Dans le but d'optimiser perméabilité et sélectivité, la structure physique et la composition chimique doivent être considérés dans le design d'un matériau membranaire et sont à l'origine du grand développement de ce type de membrane.

### Les membranes céramiques de nanofiltration. Contrôle de la porosité par effet d'empreinte

Intermédiaires entre les membranes de UF et denses de OI, les membranes de nanofiltration (de diamètre de pores < 2nm) permettent la séparation d'espèces dont le poids moléculaire est compris entre 200 et 1 000, et une rétention plus élevée des ions multivalents par rapport aux ions monovalents. La force motrice est un gradient de pression.

D'abord développées, vers 1985, en matériau polymère par Dow Chemical et largement utilisées dans le domaine de l'eau potable (elles sont un « écran total » aux contaminants tels des pesticides, les virus et les bactéries, tout en laissant passer certains ions), elles ont suscité beaucoup de recherches. Des membranes inorganiques à base de  $TiO_2$  et  $ZrO_2$  sont actuellement disponibles dans l'industrie.

Le marché de la NF augmentera très fortement dans les prochaines années ; il reste lié à la mise au point de nouvelles membranes présentant d'excellentes tenues à la température, au pH, aux solvants organiques. Le couplage de techniques est un champ d'investigations important : NF/OI - UF/NF-NF/supercritique...

Des micropores de l'ordre de 1 nm sont obtenus soit par modification des pores de UF en créant un film sur les parois du pore (par sol-gel ou CVI), soit en créant des nano-

particules formant un film inorganique sur la couche supérieure de UF (par sol-gel ou CVD). Ces nanoparticules développent des interactions importantes entre fluide et paroi. Ces interactions électrostatiques influent sur la sélectivité des membranes micro- et même mésoporeuses[3]. Une corrélation entre charge de matériau membranaire et espèces à filtrer a été établie, si bien que le taux de rétention est élevé si les espèces à filtrer et membranes ont la même charge ; il est bas dans le cas contraire. Le choix du matériau membranaire dépend donc de la nature des ions en solution et de la valeur du pH de la solution à traiter.

Il existe deux catégories de membranes de NF : celles qui présentent une structure neutre (non chargée ou avec équilibre de charge), et celles dont la structure comporte des charges positives ou négatives dépendant du pH du milieu ; au pH correspondant au point isoélectrique, la charge des particules constituant la membrane est nulle. Le point de charge nulle est caractéristique de chaque oxyde. En première approximation, l'influence sur le transfert des ions peut être prédit en fonction du pH de la solution à traiter (figure 7). Ainsi, si la taille des pores ne varie pas, la rétention d'une charge négative dépendra du pH de la solution.

### Contrôle de la porosité par effet d'empreinte

Le contrôle de la microporosité des couches minces peut être obtenu en utilisant, lors de la synthèse, des entités ultérieurement éliminable et dont l'empreinte, après élimination, définit la taille et la forme des pores du matériau final.

La nature de l'entité éliminable (template en anglais) est très variable et dépend de la taille de pore visée : petites molécules individuelles, assemblages moléculaires comme les mésophases de type cristal liquide, polymères organiques ou particules solides. Ce concept de contrôle de porosité par effet d'empreinte est également applicable à l'élaboration de matériaux macroporeux [4].

L'élimination de l'empreinte peut être réalisée par réaction chimique, traitement thermique avec ou sans décomposition. Cette étape engendre une limitation dimensionnelle

des matériaux micro-ou mésoporeux pour avoir une évacuation uniforme du composé générant l'empreinte. L'autre aspect important est l'effet structurant que peut produire, dans certains cas, le « template » sur le matériau final ; en particulier sur la maîtrise de la taille et de la mise en forme des pores et la connectivité du réseau poreux.

L'effet d'empreinte sur la structuration du réseau inorganique est donné dans la figure 8.

### Deux stratégies

- incorporation dans le milieu de gélification d'une molécule empreinte inerte vis-à-vis du processus de formation de réseau oxyde (chemin c-d)

- un alkoxyde modifié lié chimiquement à l'entité moléculaire devant produire l'empreinte est préparé préalablement à l'étape de polymérisation (chemin 2b-d)

Il existe une corrélation entre la taille et la concentration en tensioactif sur les caractéristiques des pores obtenus de 4 à 6 Å sur des couches microporeuses de silice [5].

En l'absence de tensioactifs, ces couches sont denses et la taille des micropores, ainsi que la porosité, augmente avec la longueur de la chaîne polyoxyéthylénique. D'autres exemples sont aussi convaincants [6].

Le deuxième mode de synthèse peut être illustré par la préparation d'oxydes micro- ou mésoporeux ( $\text{SiO}_2$  -  $\text{TiO}_2$  -  $\text{SnO}_2$ ) à partir de précurseurs mixtes obtenus par réaction entre un alkoxyde et un acide polyacrylique puis élimination des groupements polyacrylates dans le gel [7].

L'effet d'empreinte entraînant la structuration du réseau inorganique entraîne une parfaite monodispersité de la taille des pores ainsi qu'une grande connectivité des réseaux solides et poreux.

Ceci est bien connu dans la synthèse des zéolithes où le template est généralement de type ammonium quaternaire tétrasubstitué comme le tétrapropylammonium. L'élimination thermique de l'entité template révèle des cavités proches du nanomètre reliées par des fenêtres de l'ordre de 0,8 nm. Des cavités plus grandes et des fenêtres de l'ordre

Valeur du PIE de quelques oxydes

Matériau	PIE	Mode de préparation
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	8 - 9	Sol-gel
$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	7 - 9	Traité > 1 000 °C
$\text{ZrO}_2$	6 - 7	Sol-gel
$\text{TiO}_2$	5 - 6	Sol-gel, hydrolyse
$\text{SiO}_2$	2 - 3	Précipité

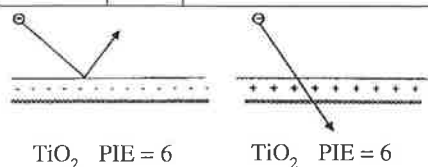


Figure 7 - Influence du pH sur les caractéristiques de sélectivité d'une membrane de nanofiltration en  $\text{TiO}_2$ .

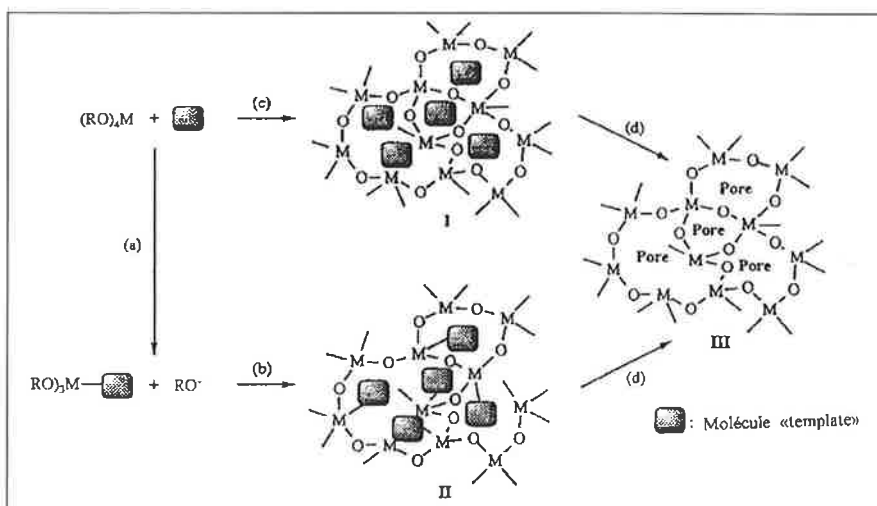


Figure 8 - Représentation schématique des différentes voies d'utilisation d'entités « template » pour le procédé sol-gel (d'après [6]).

de 1,3 nm sont obtenus pour des composés de types aluminophosphates ou gallophosphates en synthèse hydrothermale. Des oxyfluorés microporeux ont pu également être synthétisés [8].

C'est en 1992 que des chercheurs de la société Mobil ont publié une méthode de synthèse de tamis moléculaires, mésoporeux à partir de phases cristal liquide [9-10]. Le principal matériau dénommé MCM41 présente une texture poreuse ordonnée de type hexagonal dont les caractéristiques dimensionnelles sont en bon accord avec la phase cristal liquide ; la taille des pores dépend principalement de la longueur de la chaîne alkyl du tensioactif. Différents mécanismes de formation ont été proposés. Il s'agit d'un processus coopératif de polymérisation du réseau silicate et de la formation de la mésophase cristal liquide. De telles membranes à base d'oxydes céramiques sont en cours d'études au laboratoire [1].

Par ailleurs, il semble que la phase cristal liquide de type lamellaire puisse agir sur le processus d'agrégation des particules colloïdales d'alumine. La synthèse met en jeu un hydrosol d'alumine et des tensioactifs cationiques de type  $R(CH_3)_3 N^+ Br^-$  où R est une double chaîne à structure lamellaire maintenue, après le départ du tensioactif, à 300 °C persiste même après la transformation en  $Al_2O_3 \alpha$  [11].

### Autres types de membranes en R et D

De nombreuses applications vont nécessiter d'importants efforts de R et D pour développer de nouvelles membranes, en particulier les membranes céramiques. Voyons quelques exemples.

#### Membranes pour la séparation de gaz

Largement dominées par les membranes polymères, ce secteur fait de plus en plus appel aux membranes céramiques, soit denses (métaux nobles), soit méso- ou microporeuses (céramiques).

Le mécanisme de transport des gaz à travers les pores est différent selon le diamètre  $dp$  des pores :

• Si  $dp > 50 \text{ nm}$

Le rapport de perméabilité des deux gaz A et B est :

$$\alpha = \frac{P_A}{P_B} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

où  $M_A$  et  $M_B$  sont les masses molaires de 2 espèces A et B.

• Si  $2 \text{ nm} < dp < 50 \text{ nm}$

Les interactions avec la surface des pores peuvent être importantes, d'autant plus que le pore est petit ; la surface joue un rôle important et peut induire des valeurs de transfert importantes. Outre ces phénomènes d'adsorption aux parois, à certaines pressions, le gaz peut se condenser dans le pore selon l'équation de Kelvin :

$$\ln \frac{P_t}{P_0} = \frac{2j \cdot V_M \cdot \cos \theta}{r' \cdot RT}$$

où  $P_t$  et  $P_0$  sont respectivement la pression de condensation capillaire et de vapeur saturante

$j$  est la tension interfaciale et  $\theta$  l'angle de contact

$r'$  le rayon du pore après adsorption :  $r' < r_p$   
 $V_M$  le volume molaire du liquide condensé.

Alors la membrane n'est plus efficace.

• Si  $dp < 2 \text{ nm}$

Il ne peut y avoir condensation capillaire, la perméabilité est faible et les facteurs de séparations élevés. Alors que la vitesse de transport diminue avec la température pour les mésopores, elle augmente avec la température dans les micropores ; c'est le cas des membranes en zéolithe ou silice.

• Si  $dp = 0$ , ou membrane dense

Outre les membranes denses à base de Pt, Pd... et de leur alliage pour la séparation de  $H_2$ , il existe deux catégories principales : celles pour la séparation de l'oxygène et celles pour la catalyse.

#### Les membranes pour séparation d'oxygène à haute température

Ces membranes sont denses et ont de grandes conductivités ioniques et électroniques. Elles sont déposées sur un substrat de même composition chimique pour éviter les problèmes d'incompatibilité. Il s'agit d'un domaine en plein développement visant la pompe à oxygène et les piles à combustible. La force de transfert est la différence de pression partielle en  $O_2$  de chaque côté de la membrane. L'oxygène se déplace, dans la membrane, à l'état ionisé. Cette ionisation a lieu côté haute pression et le flux d'ions  $O^{2-}$  est compensé par un flux simultané d'électrons (figure 9).

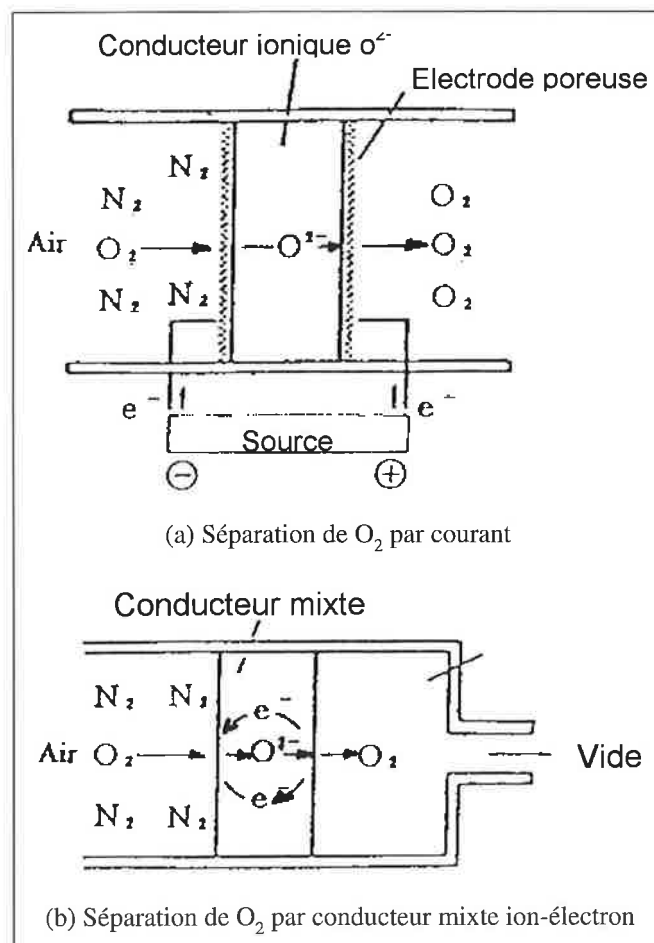


Figure 9 - Séparation  $O_2$  par conducteur ionique.

Côté basse pression  $O_2$  se recombine pour donner  $O_2$  et le  $e^-$  est mobile dans la membrane. Des céramiques  $ZrO_2$  et  $CeO_2$  dopées  $CaO$  ou  $Y_2O_3$  sont utilisées mais aussi des solides de structure perovskite comme  $Ln_{1-x}A_xCo_{1-y}B_yO_{3-\delta}$  (avec  $Ln$  = terre rare ;  $A$  = Sr, Ca, Ba ;  $B$  = élément 3d).

Ces membranes sont étudiées pour des applications dans le domaine des piles à combustibles [12] à haute température ou dans le cadre de l'oxydation catalysé du gaz naturel [13] pour donner, vers 750 °C, des produits à haute valeur ajoutée (par exemple  $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$ ) ; dans ces deux applications, l'oxygène est directement issu de l'air. La réaction d'oxydation sélective peut se généraliser à toute autre réaction d'oxydation contrôlée.

Le matériau  $La_{0,2}Ba_{0,8}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  qui a une structure stable à haute température et sous atmosphère réductrice, est largement utilisé ; tout comme un nouvel oxyde Sr/Fe/Co développé par Amoco et Argonne National Laboratory (rendement de séparation supérieur à 98 %) [14].

À côté du challenge technologique de fabrication d'une membrane perovskite supportée ( $e < 150 \mu m$ ), dense et sans défaut, un grand nombre de problèmes sont corrélés à leur stabilité incluant d'éventuelles ségrégations de phase, une lente volatilité des composants, etc., liés au gradient de pression imposé le long de la membrane. Quelques expériences et théories montrent que la mobilité des cations sont différentes et non négligeables à haute température ; il apparaît un gradient de concentration dans l'oxyde de telle manière que le côté haute pression d'oxygène dans la membrane tend à être enrichi par l'espèce cationique la plus rapide.

### Les membranes pour la catalyse

L'utilisation de réacteurs à membranes céramiques, où la réaction chimique et la séparation des produits formés ont lieu simultanément, est l'un des domaines où la recherche est actuellement très intense ; on augmente considérablement le rendement de la réaction par déplacement favorable de l'équilibre [15-16]. Différentes configurations de réacteurs peuvent être utilisées (figure 10). Les principales applications concernent des réactions de déshydrogénation (éthane  $\rightarrow$  benzène, éthylbenzène  $\rightarrow$  styrène...), d'oxydation

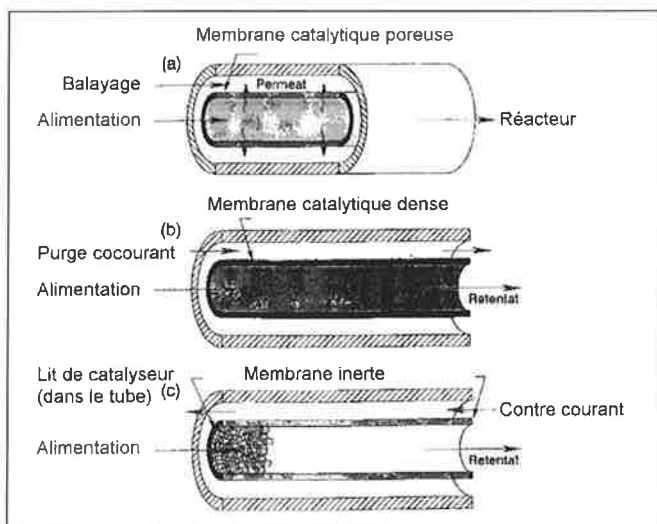


Figure 10 - Représentation schématique de trois réacteurs catalytiques à membrane (d'après [22]).

ménagée (méthanol  $\rightarrow$  formaldéhyde,  $\rightarrow$  propène  $\rightarrow$  éthane et butène...) ou de conversion chimique ( $CH_4 + 1/2O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$ ,  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ). Ces membranes sont élaborées, soit à partir d'alliages à base de Pd, Ag, Ru, Rh..., soit à partir de membranes céramiques imprégnées de catalyseur et présentant une microporosité adaptée à la cinétique de la réaction directement liée au temps de passage des réactifs sur le catalyseur. Ces membranes jouent aussi le rôle de « distributeurs de flux » vis-à-vis des réactants.

Les membranes zéolithes et microporeuses [17] retiennent particulièrement l'attention des chercheurs.

### Les membranes à transport facilité

Le transport facilité consiste à séparer des espèces ioniques, neutres ou gazeuses à travers une membrane par l'intermédiaire d'un transporteur.

Dans ce cas, le milieu à transport sélectif est un milieu liquide ou sel fondu immobilisé dans un support poreux. Ce milieu réagit sélectivement avec les espèces (ions ou gaz), l'ensemble diffuse à travers le liquide et désorbe de l'autre côté de la membrane. L'avantage est d'avoir une grande diffusion. Un grand nombre de matériaux sont d'excellents candidats pour le support : oxydes, carbures, nitrures. Ces membranes sont peu stables à cause de la perte du liquide transporteur par dissolution dans la phase aqueuse et par formation d'émulsion aux interfaces « membrane-solution à traiter ». Les recherches sont orientées vers des membranes « tout solide » par greffage du transporteur sur le support. Ce concept rejoint celui des membranes hybrides. Le greffage d'une benzo-1,5 couronne 5 sur une membrane d'hétéropolysiloxane montre une sélectivité de transport du  $K^+$  par rapport à  $Li^+$  avec une bonne sélectivité et une grande perméabilité [18]. Ceci ouvre une voie nouvelle aux phénomènes de transport facilité.

### Les membranes pour le traitement de l'air

Des particules de 0,1 à quelques microns présentes dans l'air ont été éliminées, (spécialement dans le cas des gaz chauds) par l'utilisation de monolithes à structure poreuse avec un rendement supérieur à 99 %, à 650-800 °C sous 11-18 bars de pression. Compte tenu des conditions sévères d'utilisation, les matériaux les mieux adaptés sont la mullite, la cordiérite, le carbure ou le nitrure de silicium [19].

## Conclusions

Les applications des membranes inorganiques est en pleine expansion : 10 à 12 % du marché total des membranes. Le domaine de traitement des liquides par MF, UF, NF représente la plus grande partie de ce marché. La séparation et le traitement des gaz (incluant les réacteurs catalytiques), leur application aux divers impératifs de la réhabilitation de l'environnement, sont des domaines potentiels promis à un grand développement.

Diverses publications mentionnent un marché voisin de 363 millions de US \$ dont 69 % pour les seules membranes céramiques.



Si le traitement des liquides est entré dans une phase de connaissances approfondies, les autres domaines (l'élimination du CO<sub>2</sub> à haute pression et haute température, la filtration de l'air dans des conditions extrêmes, les réacteurs catalytiques et biotechnologiques, l'agro-alimentaire), mais aussi l'étude et la prévention du colmatage, les membranes hybrides... sont de véritables thèmes à développer en R et D.

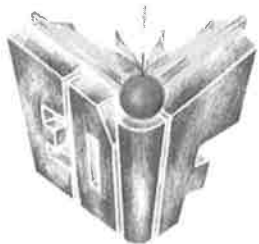
Exercice académique ou réalité industrielle, les membranes inorganiques sont les deux réalités à la fois. Jeune science, elle nécessite un développement important au niveau de la recherche fondamentale et du développement, mais, en même temps, elle est une réalité industrielle. Pluridisciplinaire par essence, les techniques à membranes font appel à la science des matériaux et au génie des procédés.

La France est à la tête du développement de ces matériaux. De nombreux congrès ont lieu chaque année (International Conference on Inorganic Membrane - ICIM, créée en 1989 à Montpellier en est, cette année, à sa 5<sup>e</sup> édition : elle a lieu à Nagoya, Japon), de nombreuses revues se sont spécialisées dans ce thème et les ouvrages se rapportant à ce domaine sont de plus en plus nombreux [1, 20- 23].

## Références

- [1] Burggraaf A.J., Cot L., *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier, 1996.
- [2] Brinker C.J. et al., *J. membr. sc.*, **1993**, 77, p. 165.
- [3] Larbot A. et al., *J. membr. sc.*, **1997**, 126, p. 35.
- [4] Ayrat A. et al., *J. materials science letters*, **1994**, 13, p. 1538.
- [5] Julbe A. et al., *J. of sol-gel science and technology*, **1995**, 4, p. 89.
- [6] Roger C. et al., *J. of sol-gel science and technology*, **1994**, 2, p. 67.
- [7] Roger C., *J. mat. chem.*, **1992**, 3, p. 1111.
- [8] Ferey G., *J. fluorine chem.*, **1995**, 72, p. 187 ; *C. R. Acad. sc.*, **1998**, 1.
- [9] Kersge C.T. et al., *Nature*, **1992**, 359, p. 710.
- [10] Beck J.S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, p. 10834.
- [11] Kunikate T., *Mol. cryst. liq. cryst.*, **1994**, 240, p. 1.
- [12] Nguyen Q. Minh, *J. Ceram. Soc.*, **1993**, 76(3), p. 563.
- [13] Balachandran U. et al., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **1995**, 74, p. 71.
- [14] *Membr. techn.*, **1996**, 69, p. 4.
- [15] Armor J.N., *Appl. cat.*, **1989**, p. 1.
- [16] Zieka et al., *J. membr. sc.*, **1993**, 77, p. 221.
- [17] Julbe A. et al., *J. membr. sc.*, **1993**, 77, p. 137.
- [18] Lacan P. et al., *J. membr. sc.*, **1995**, 100, p. 99.
- [19] Eggerstedt P.M. et al., *Chem. engineering progress*, **1993**, p. 62.
- [20] Crespo J.G. et al., *Membrane processes in separation and purification*, Nato ASI series, vol. 272, **1993**.
- [21] Scott K., *Handbook of industrial membranes*, Elsevier, **1995**.
- [22] Noble R.D., Stern S.A., *Membrane separations technology. Principle and applications*, Elsevier, **1995**.
- [23] Hsieh H.P., *Inorganic membranes for separation and reaction*, Elsevier, **1996**.

## RÉGIE EXCLUSIVE PUBLICITAIRE



★★★★ LES ÉDITIONS D'ILE DE FRANCE ★★★★★

102, Avenue Georges Clemenceau  
94700 MAISONS ALFORT - FRANCE

Tél. : 01 43 53 64 00 - Fax : 01 43 53 48 00