(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
29 juin 2006 (29.06.2006)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2006/067156 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 53/22 (2006.01) *C01B 3/50* (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2005/056988

(22) Date de dépôt international :
20 décembre 2005 (20.12.2005)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0413561 20 décembre 2004 (20.12.2004) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ELECTRICITE DE FRANCE** [FR/FR]; 22-30, Avenue De Wagram, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **LELAIT, Laurent** [—/DE]; Bertha von Stuttner Str. 5A, 76131 Karlsruhe (DE). **STEVENS, Philippe** [—/DE]; Brieger Str. 12A, 76139 Karlsruhe (DE). **GAUTIER, Ludmila** [—/DE]; Leopoldplatz 1, 76437 Rastatt (DE). **SOUDAREV, Anatoly Vladimirovich** [—/RU]; Badaeva str., 5, flat 29, St-petersburg, 193231 (RU). **KONAKOV, Vladimir Gennadievich** [—/RU]; Shevchenko str., 38, flat 22, St-petersburg, 199406 (RU). **SOURYANINOV, Andrey Andreevich** [—/RU]; Grazhdansky av., 20, flat 57, St-petersburg, 195220 (RU). **TIKHOPLAV, Vitaly Yuryevich** [—/RU]; Nauki av., 40, flat 131, St-petersburg, 195252 (RU).

(74) Mandataire : **MARTIN, SCHRIMPF, WARCOIN, AHNER, TEXIER, LE FORESIER, CALLON DE LAMARCK, COLLIN, TETAZ- CABINET REGIMBEAU**; 20, Rue De Chazelles, F-75847 Paris Cedex 17 (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :
— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :
— *avec rapport de recherche internationale*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) **Title:** MEMBRANE FOR THE FILTRATION OF MOLECULAR GASES, SUCH AS HYDROGEN, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) **Titre :** MEMBRANE DE FILTRATION DE GAZ MOLECULAIRES TELS QUE L'HYDROGENE ET SON PROCEDE DE PREPARATION

(57) **Abstract:** The invention relates to a membrane for the filtration of molecular gases, such as hydrogen, consisting of a ceramic porous support which essentially comprises magnesium aluminium spinel, said support being impregnated with a silica-based xerogel layer. The invention also relates to a method of preparing one such membrane. The invention further relates to the use of a support that essentially comprises magnesium aluminium spinel in a hydrogen filtration membrane.

(57) **Abrégé :** La présente invention concerne une membrane de filtration de gaz moléculaires tels que l'hydrogène, comprenant un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique, ledit support étant imprégné d'une couche de xerogel à base de silice. L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une telle membrane. L'invention concerne également l'utilisation d'un support constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique dans une membrane de filtration de l'hydrogène.

WO 2006/067156 A1

Membrane de filtration de gaz moléculaires tels que l'hydrogène et son procédé de préparation

La présente invention concerne une membrane de filtration de gaz moléculaires tels que l'hydrogène, comprenant un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique, ledit support étant imprégné d'une couche de xerogel à base de silice. L'invention a également pour objet un procédé de préparation d'une telle membrane. L'invention concerne également l'utilisation d'un support constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique dans une membrane de filtration de l'hydrogène.

La production, le stockage et la fourniture de gaz moléculaires de haute pureté en tant que combustibles propres et efficaces font partie des technologies clés pour le développement des piles à combustibles, notamment dans les transports. En particulier, les piles de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell = pile à combustible à membrane échangeuse de protons) nécessitent de l'hydrogène pur pour fonctionner correctement.

Les problèmes liés à la manipulation de l'hydrogène gazeux ou liquide ne sont pas encore tous résolus. En ce sens, un certain nombre de procédés de génération d'H_2 in situ à partir de combustibles alternatifs sont envisagés via des procédés catalytiques. L'un des principaux procédés envisagés est la production de l'hydrogène via la combustion du méthane. Le problème de ce type de méthode est qu'elle se déroule à haute température (>300°C), qu'elle est hautement endothermique (ΔH=206 kJ/mol) et qu'elle génère du CO qui diminue l'efficacité de ces piles par contamination des électrodes ou des membranes de filtration. Ainsi, la production d'hydrogène via ces procédés nécessite une complexe et coûteuse chaîne de purification.

L'hydrogène peut également être produit par une opération de reformage de combustible fossile ou de biomasse. Ainsi, pour séparer par exemple l'hydrogène pur des autres gaz de reformage, tels que CO, CO_2, et N_2, on peut utiliser des membranes de filtration qui laissent passer l'hydrogène et retiennent les autres gaz. Dans ce contexte, le concept de réacteur catalytique intégré peut constituer une solution technologique intéressante. Les membranes inorganiques jouent ainsi un rôle important

dans ce concept pour purifier et donc améliorer la production de gaz moléculaires tels que l'hydrogène.

Diverses membranes ont déjà été développées afin de séparer les gaz dans des systèmes du type reformeurs de piles à combustibles. Ainsi, plusieurs membranes réalisées à l'aide d'un dépôt très mince de métal précieux, tel que le palladium, sur un support céramique ou métallique ont été mises en oeuvre. Cependant, divers problèmes sont liés à ce type de membranes. En effet, de telles membranes coûtent cher, nécessitent un fort gradient de pression, et ne peuvent fonctionner qu'à très hautes températures, ce qui conduit à refroidir les gaz avant filtration. En outre, les membranes de séparation de l'hydrogène à base de palladium sont facilement contaminées par des espèces telles que CO, CO_2, H_2O, ou encore H_2S, et ne sont pas stables à des températures supérieures à 500 ou 600 °C.

Il existait ainsi un besoin de mettre au point de nouvelles membranes de séparation de gaz moléculaires, tels que l'hydrogène, susceptibles d'être utilisées dans des piles à combustible du type PEMFC, et ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur.

La présente invention vient combler ce besoin. La Demanderesse a ainsi découvert un nouveau type de membrane comprenant un support poreux céramique à base de spinelle alumino-magnésique (AMS) imprégné d'une couche de xerogel à base de silice, susceptible d'être utilisé dans des piles à combustible du type PEMFC, notamment dans des reformeurs à membranes intégrées, et de filtrer très efficacement des gaz moléculaires tels que l'hydrogène.

La Demanderesse a également découvert qu'une telle membrane présentait une bonne sélectivité et une bonne perméabilité, notamment pour l'hydrogène, une forte résistance et stabilité à haute température, notamment à des températures supérieures à 800°C, une résistance temporelle élevée, une résistance chimique élevée du fait de la faible contamination de la membrane par des espèces comme H_2O, CO ou encore H_2S, et enfin une résistance élevée à la vapeur d'eau.

Les membranes selon la présente invention, qui présentent ainsi une bonne sélectivité de l'hydrogène par rapport aux autres espèces du type CO, CO_2, et H_2S, et une bonne perméabilité à l'hydrogène à basse pression, peuvent ainsi être utilisées pour la séparation et la purification de l'hydrogène.

Les membranes selon la présente invention présentent typiquement une sélectivité de l'hydrogène par rapport à CO de l'ordre de 1,2 à 2. Les membranes selon la présente invention présentent typiquement une perméabilité comprise entre 10^{-5} et 10^{-4} $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$.

Par ailleurs, les membranes selon la présente invention peuvent être très facilement nettoyées après usage, notamment à l'aide de mélanges de gaz du type oxygène, argon et azote. En outre, les membranes peuvent être préparées par un procédé simple à mettre en œuvre qui permet de contrôler précisément la taille des pores de la membrane obtenue.

La présente invention a ainsi pour objet une membrane de filtration de gaz moléculaires, tels que l'hydrogène, comprenant un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique, ledit support étant imprégné d'une couche de xerogel à base de silice.

Par le terme de support "constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique", on entend au sens de la présente invention un support céramique à base de spinelle alumino-magnésique, ou contenant au moins 80% en poids de spinelle alumino-magnésique, avantageusement contenant au moins 90% en poids de spinelle alumino-magnésique, encore plus avantageusement contenant au moins 95% en poids de spinelle alumino-magnésique, encore plus avantageusement contenant au moins 99% en poids de spinelle alumino-magnésique.

La membrane selon la présente invention permet avantageusement de séparer ou filtrer différents gaz moléculaires, tels que H_2, CO, CO_2, ou encore N_2.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, la couche de xerogel présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5 mm, avantageusement entre 0,2 et 0,4 mm, encore plus avantageusement entre 0,2 et 0,3 mm. De manière particulièrement préférée, la couche de xerogel a une épaisseur comprise entre 0,25 et 0,3 mm.

Le choix de l'épaisseur de la couche de xerogel permet d'influer sur les propriétés de perméabilité et de sélectivité de la membrane. Ainsi, on choisit en général l'épaisseur de couche de xerogel de manière à obtenir un bon compromis entre sélectivité et perméabilité. Pour une couche de xerogel de l'ordre de 0,1 mm, on peut

obtenir une membrane ayant une sélectivité (H_2/CO) d'environ 2 et une perméabilité d'environ 10^{-4} $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$.

Par le terme de "perméabilité" ou "perméance", on entend au sens de la présente invention le flux de molécules à travers la membrane par unité de pression (différence de pression de part et d'autre de la membrane). On l'exprime de préférence en $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$.

Par le terme de "sélectivité", on entend au sens de la présente invention la capacité de la membrane à réaliser une sélection entre les molécules d'un même gaz. Elle est le rapport des perméances des molécules constituant le gaz, notamment le rapport des perméances de l'hydrogène par rapport au monoxyde de carbone (CO).

Avantageusement selon la présente invention, le support poreux céramique présente une porosité comprise entre 0,95 et 1,05 µm, avantageusement d'environ 1 µm. La porosité exprimée ici désigne la porosité ouverte du support.

Le support poreux céramique selon la présente invention est préparé de préférence selon un procédé permettant de contrôler précisément sa porosité, et d'obtenir des diamètres moyens de pores de l'ordre du micromètre. De manière particulièrement avantageuse, la répartition de taille des pores du support selon la présente invention est très serrée, présentant de préférence une déviation de ± 6% par rapport à 1 µm.

Avantageusement selon la présente invention, le support AMS présente une pureté élevée.

La membrane selon la présente invention présente avantageusement une porosité inférieure ou égale à 2 nm (20 Å). La porosité exprimée ici désigne la porosité ouverte de la membrane. Le support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique (AMS) est de préférence imprégné à l'aide de xerogel nanoporeux, permettant de remplir substantiellement les pores du support AMS et d'obtenir au final une membrane présentant une structure nanoporeuse, qui va permettre de séparer efficacement les gaz moléculaires, tels que l'hydrogène, d'autres gaz tels que des mélanges H_2-CO. L'imprégnation du support à base de spinelle alumino-magnésique par le xerogel à base de silice par une technique sol-gel permet ainsi avantageusement de boucher les macropores du support, et de laisser libres les nanopores.

La membrane selon la présente invention est stable dans une large gamme de température, notamment à température élevée. Typiquement, la membrane selon la présente invention est stable à une température comprise entre 20 et 1200°C, avantageusement entre 800 et 1000°C.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation d'une membrane de filtration de gaz moléculaires du type hydrogène telle que définie précédemment, comprenant les étapes successives suivantes :

a) imprégnation d'un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique à l'aide d'un sol à base d'acide polysilicique concentré, ayant avantageusement une teneur en SiO_2 de l'ordre de 20 à 40 % en masse,

b) traitement thermique du sol pour obtenir un xerogel, en utilisant avantageusement au moins un cycle thermique à une température comprise entre 110 et 130°C,

c) traitement thermique du xerogel pour cristalliser le xerogel puis le fritter, puis

d) refroidissement, avantageusement jusqu'à température ambiante.

On utilise ainsi de préférence une technique sol-gel pour préparer la membrane selon la présente invention. La membrane est avantageusement élaborée par imprégnation du support, notamment par imprégnations successives, et application d'un traitement final à hautes températures. Le procédé selon la présente invention permet d'induire, après imprégnation du support, une nanoporosité ayant de préférence une structure en nid d'abeille.

On peut utiliser des dispositifs de chauffage classiques, tels que des fours avec une température homogène, pour les traitements thermiques b) et c).

Dans un mode de réalisation particulier selon la présente invention, le sol à base d'acide polysilicique utilisé pour imprégner le support poreux céramique est préalablement concentré, de préférence par vaporisation, afin d'obtenir un sol visqueux. Typiquement, le sol concentré présente une teneur en SiO_2 comprise entre 20 et 40 % en masse, en particulier entre 30 et 40 % en masse, avantageusement entre 32 et 35 % en masse de SiO_2. Par exemple, on peut utiliser un sol contenant 20 % de SiO_2, de préférence sous la forme de H_2SiO_3, et 80 % d'un mélange éthanol-butanol. La concentration du sol préalablement à son injection sur le support céramique permet

de contrôler plus précisément la taille des pores de la membrane finalement obtenue. La nanoporosité de la membrane est en effet directement liée à la nanoporosité du xerogel déposé sur le support.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, le procédé contient en outre une étape préalable d'imprégnation du support poreux céramique à l'aide d'une solution hydro-alcoolique, l'alcool étant avantageusement de l'éthanol, ou à l'aide d'une solution alcoolique, avantageusement à base d'éthanol. D'autres types d'alcools, tels que le propanol ou le butanol, peuvent également être utilisés dans la solution hydro-alcoolique ou alcoolique.

De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, on utilise une solution eau-éthanol à titre de solution hydro-alcoolique, contenant avantageusement 50% d'eau et 50% d'éthanol en volume. L'imprégnation préalable du support à l'aide d'une solution hydro-alcoolique ou alcoolique permet de faciliter l'imprégnation subséquente du sol dans le support céramique à base de spinelle. En effet, la tension superficielle du sol à l'interface avec la céramique constituée essentiellement de spinelle empêche en partie la pénétration du sol dans les pores du support.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, l'imprégnation a) du support à l'aide du sol est réalisée à un pH compris entre 6 et 7,5, de préférence à un pH d'environ 7 (pH neutre). La Demanderesse a en effet découvert que le choix d'une plage de pH particulière, aux alentours du pH neutre, permettait d'influer directement sur la porosité de la membrane obtenue au final et d'obtenir ainsi une structure nanoporeuse. Il semble en effet que le pH contrôle la vitesse de réaction entre le spinelle et le xerogel, qui elle-même contrôle la taille des pores de la membrane. Une solution tampon peut être utilisée pour fixer le pH du milieu. Le pH dépend notamment de la composition du sol et du temps de réaction.

L'imprégnation du support à l'aide du sol peut être réalisée sur la face supérieure, sur la face inférieure ou sur les deux faces du support. Lorsque les deux faces du support sont imprégnées, on imprègne de préférence l'une des deux faces du support, puis on retourne le support afin d'imprégner l'autre face. Avantageusement selon la présente invention, le sol en excès peut être éliminé de la surface ou des surfaces du support, par exemple à l'aide d'un papier de filtration.

L'imprégnation du support à l'aide du sol est de préférence réalisée par immersion (trempage).

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, la quantité de sol appliquée sur le support est comprise entre 1 et 3 ml/cm^2 de surface de support, avantageusement de l'ordre de 2 ml/cm^2.

Avantageusement selon la présente invention, le traitement thermique b) du sol pour obtenir un xerogel comprend :

- la transformation du sol en gel, avantageusement à une température comprise entre 60 et 70 °C, encore plus avantageusement entre 65 et 70 °C, de préférence pendant au moins 1 heure, puis
- la transformation du gel en xerogel, avantageusement à une température comprise entre 110 et 130 °C, encore plus avantageusement aux alentours de 120 °C, de préférence pendant au moins 3 heures, en particulier entre 3 et 4 heures.

La transformation du sol en gel peut être qualifiée de gélification. La transformation du gel en xerogel permet quant à elle d'éliminer l'eau libre du gel qui est contenu dans les pores du support, et d'atteindre l'état de xerogel.

Avantageusement selon la présente invention, le traitement thermique c) du xerogel comprend :

- la cristallisation du xerogel, avantageusement à une température comprise entre 880 et 920 °C, encore plus avantageusement aux alentours de 900 °C, de préférence pendant au moins 3 heures, puis
- le frittage du xerogel, avantageusement à une température comprise entre 900 et 940 °C, de préférence pendant au moins 3 heures.

La cristallisation du xerogel permet de détruire le gel et de créer la structure poreuse du xerogel par nucléation.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, suite au frittage du xerogel à haute température, on laisse lentement refroidir la membrane jusqu'à température ambiante, avantageusement pendant plusieurs heures, typiquement pendant 8 à 10 heures.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, suite à l'étape d) du procédé, i.e. après refroidissement de la membrane, on répète au moins une fois l'ensemble des étapes a) à d). Dans ce cas, on procède de préférence à une étape

préalable d'imprégnation du support poreux céramique à l'aide d'une solution hydro-alcoolique avant de répéter l'enchaînement des étapes a) à d).

De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, le support poreux céramique subit au moins une imprégnation, avantageusement une double imprégnation, à l'aide du sol à base d'acide polysilicique concentré.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique, susceptible d'être utilisé dans les membranes selon la présente invention.

La demanderesse a en effet découvert que divers paramètres du procédé de synthèse du support permettaient d'influer directement sur les caractéristiques du support poreux céramique à base de spinelle alumino-magnésique (AMS), telles que sa porosité. Avantageusement selon la présente invention, les supports utilisés dans les membranes selon la présente invention présentent une porosité de l'ordre du micromètre.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, le support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique est préparé à partir d'au moins un sel de magnésium en poudre, tel que le nitrate de magnésium, et d'au moins un sel d'aluminium en poudre, tel que le nitrate d'aluminium. D'autres sels de magnésium et d'aluminium peuvent être également utilisés, tels que des acétates, tartrates ou encore des citrates de magnésium ou d'aluminium. Des sels différents peuvent être utilisés pour l'aluminium et le magnésium.

Avantageusement selon la présente invention, dans le cadre du procédé de synthèse des supports AMS, on prépare dans un premier temps de l'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) en poudre. Pour cette étape, on mélange au moins un sel de magnésium du type nitrate de magnésium et au moins un sel d'aluminium du type nitrate d'aluminium, les deux sels en poudre ayant été préalablement dissous dans un liquide tel que l'eau. On peut alors exprimer les précurseurs de l'aluminate de magnésium par les formules suivantes : $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ et $Al(NO_3)_3.9H_2O$.

Le mélange des sels est de préférence réalisé à pH acide, à un pH compris par exemple entre 3 et 4. Le milieu réactionnel est acidifié à l'aide d'un acide minéral ou

organique, du type acide nitrique. Le choix du pH lors de cette étape, la pureté des sels précurseurs et leur teneur permettent d'influer sur la porosité du support obtenu au final.

Les solutions de sels sont mélangées vigoureusement, puis placées dans un bain liquide chauffé, avantageusement à une température de l'ordre de 80 à 90°C, de préférence pendant au moins 3 heures, afin de vaporiser les solutions et d'obtenir de l'aluminate de magnésium sous forme de poudre.

De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, dans le cadre du procédé de synthèse des supports AMS, on prépare par ailleurs au moins un liant, avantageusement à base d'aluminium et de magnésium, afin d'obtenir au final un support AMS pur.

Avantageusement selon la présente invention, le liant est ensuite ajouté à l'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) en poudre, puis le mélange d'aluminate de magnésium en poudre et de liant est mis en forme par moulage, de préférence à froid, par exemple à l'aide d'une presse hydraulique, avec une pression de l'ordre de 55 MPa.

Dans un mode de réalisation particulier de la présente invention, préalablement à la mise en forme par moulage, on ajoute un plastifiant tel que la kaolinite, avantageusement à une teneur de 0,4 à 0,8 % en poids, lors du mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant. Ce mode de réalisation est avantageux, puisqu'il permet d'obtenir des formes particulières de support poreux, et de fabriquer au final des membranes de géométrie complexe, du type membranes tubulaires. Lorsque l'on n'ajoute pas de plastifiant lors du mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant, on obtient typiquement des membranes de géométrie simple, du type membranes planes.

Puis, suite à l'opération de moulage, on procède alors à des opérations de traitement thermique afin d'éliminer le liant et le liquide tel que l'eau et afin de cristalliser et de fritter les particules d'AMS, et d'obtenir un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique. De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, les opérations de traitement thermique sont réalisées par augmentation progressive de la température jusqu'à des températures de frittage comprises entre 1200 et 1300 °C, de préférence entre 1230 et

1250 °C. On peut par exemple commencer à chauffer la pièce moulée à une température de l'ordre de 60 à 80 °C pendant au moins 1 heure, puis à une température de l'ordre de 300 à 400 °C pendant au moins 3 heures, puis à une température de l'ordre de 900 °C pendant au moins 3 heures, puis à une température de frittage de l'ordre de 1250 à 1300 °C pendant au moins 1 heure.

Le fait de chauffer la pièce mise en forme à l'aide de plusieurs cycles thermiques et d'augmenter la température progressivement jusqu'à des températures de frittage permet d'obtenir un support avec une taille de pores souhaitée, de l'ordre du micromètre.

Successivement aux opérations de moulage et de traitement thermique, on laisse refroidir le support d'AMS, avantageusement jusqu'à température ambiante, de préférence pendant au moins 10 heures.

Ainsi, dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, le support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique est préparé par :

- préparation d'une part d'aluminate de magnésium en poudre à partir d'au moins un sel de magnésium en poudre, tel que le nitrate de magnésium, et d'au moins un sel d'aluminium en poudre, tel que le nitrate d'aluminium, de préférence les deux sels en poudre ayant été préalablement dissous dans un liquide tel que l'eau dans des conditions acides,
- préparation d'autre part d'au moins un liant à partir de sel de magnésium, tel que le nitrate de magnésium, et de sel d'aluminium, tel que le nitrate d'aluminium, le liant étant de préférence sous forme gélifiée ou liquide,
- mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant, puis mise en forme de ce mélange par moulage afin d'obtenir une pièce crue, suivie d'un
- traitement thermique par augmentation progressive de la température jusqu'à des températures de frittage comprises entre 1200 et 1300 °C, permettant de cristalliser et de fritter les particules, puis
- refroidissement, avantageusement jusqu'à température ambiante.

Avantageusement selon la présente invention, préalablement à la mise en forme par moulage, lors du mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant, on

ajoute un plastifiant tel que la kaolinite, avantageusement à une teneur de 0,4 à 0,8 % en poids.

La nature du liant et sa teneur jouent un rôle particulièrement important dans la préparation du support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique selon la présente invention, dans la mesure où ils influent sur la résistance mécanique, sur la pureté et sur la porosité finale du support.

Afin d'éviter que le support ne contienne des impuretés et des résidus polluants, on utilise de préférence un liant à base d'aluminium et de magnésium. Ainsi, selon une caractéristique particulière de la présente invention, le liant peut être préparé à l'aide des mêmes précurseurs que ceux utilisés dans la synthèse de l'aluminate de magnésium ($MgAl_2O_4$) en poudre. On mélange ainsi au moins un sel de magnésium du type nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2.6H_2O$ et au moins un sel d'aluminium du type nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3.9H_2O$, les deux sels en poudre ayant été préalablement dissous dans un liquide tel que l'eau. Le mélange est alors chauffé, en particulier à des températures de l'ordre de 600 à 700 °C, de préférence pendant au moins deux heures. Puis, le milieu réactionnel est ensuite oxydé, par exemple à l'aide d'une solution concentrée d'acide nitrique (HNO_3). On obtient ainsi un liant sous forme gélifiée.

Avantageusement selon la présente invention, on peut utiliser environ 2ml de liant pour 5g de support AMS. Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, on peut utiliser comme liant du nitrate de magnésium (0,5 mol de $Mg(NO_3)_2$ pour 257 mol d'H_2O) à titre de sel de magnésium, et du nitrate d'aluminium (0,5 mol de $Al(NO_3)_3$ pour 371 mol d'H_2O) à titre de sel d'aluminium.

Enfin, la présente invention a pour objet l'utilisation d'un support constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique dans une membrane de filtration de l'hydrogène. Le support peut être préparé conformément au procédé décrit ci-dessus.

Avantageusement selon la présente invention, le support est imprégné d'une couche de xerogel à base de silice. De manière particulièrement avantageuse selon la présente invention, la couche de xerogel présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5 mm, de préférence entre 0,2 et 0,3 mm, en particulier entre 0,25 et 0,3 mm.

Selon une caractéristique particulière de la présente invention, le support poreux céramique présente une porosité comprise entre 0,95 et 1,05 µm,

avantageusement d'environ 1 µm.

Dans un exemple de réalisation particulier de la présente invention, la membrane présente une porosité inférieure ou égale à 2 nm, et est stable à une température comprise entre 20 et 1200°C, avantageusement entre 800 et 1000°C.

Les membranes selon la présente invention peuvent être avantageusement utilisées dans des reformeurs de piles à combustible de type PEMFC.

L'exemple suivant est donné à titre non limitatif et illustre la présente invention.

Exemple de réalisation de l'invention :

Préparation d'un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique et d'une membrane de filtration de l'hydrogène

Un support conforme à la présente invention est réalisé à l'aide de nitrate de magnésium et de nitrate d'aluminium en poudre, dissous dans l'eau. Le mélange des sels est réalisé à pH 4, dans une cuve d'1 litre, chauffée à 80°C pendant 3 heures. On obtient alors de l'aluminate de magnésium en poudre. On ajoute alors un liant préparé à partir de nitrate de magnésium et de nitrate d'aluminium, puis le mélange d'aluminate de magnésium en poudre et de liant est mis en forme par moulage à froid, à l'aide d'une presse hydraulique. Puis, on procède à des opérations de traitement thermique par augmentation progressive de la température jusqu'à 1250°C. Le support AMS présente une porosité d'environ 1 µm.

Une membrane conforme à la présente invention est ensuite réalisée en imprégnant le support AMS à l'aide d'un sol contenant 20 % de silice, sous la forme de H_2SiO_3, et 80 % d'un mélange éthanol-butanol (étape a)). L'imprégnation du sol est réalisée à pH 7,5. On procède alors au traitement thermique b) du sol pour obtenir un xerogel, en transformant d'abord le sol en gel à une température de 65°C pendant 1 heure, puis en transformant le gel en xerogel à 120°C pendant 3 heures. On procède ensuite au traitement thermique c) du xerogel, en cristallisant d'abord le xerogel à une température de 900°C pendant 3 heures, puis en réalisant le frittage du xerogel à une

température de 920°C pendant 3 heures. On laisse ensuite refroidir la membrane (étape d)), puis on répète l'enchaînement des étapes a) à d).

La membrane a une couche de xerogel d'environ 0,1 mm, présente une porosité de l'ordre du nanomètre, est stable jusqu'à des températures de l'ordre de 1000 à 1200 °C, présente une sélectivité (H_2/CO) de l'ordre de 2 et une perméabilité d'environ 10^{-4} $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$.

REVENDICATIONS

1. Membrane de filtration de gaz moléculaires tels que l'hydrogène, comprenant un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique, ledit support étant imprégné d'une couche de xerogel à base de silice.

2. Membrane selon la revendication 1, caractérisée en ce que la couche de xerogel présente une épaisseur comprise entre 0,1 et 0,5 mm, avantageusement entre 0,2 et 0,3 mm.

3. Membrane selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le support poreux céramique présente une porosité comprise entre 0,95 et 1,05 µm, avantageusement d'environ 1 µm.

4. Membrane selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle présente une porosité inférieure ou égale à 2 nm.

5. Membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est stable à une température comprise entre 20 et 1200°C, avantageusement entre 800 et 1000°C.

6. Procédé de préparation d'une membrane de filtration de gaz moléculaires tels que l'hydrogène selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comprenant les étapes successives suivantes :

a) imprégnation d'un support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique à l'aide d'un sol à base d'acide polysilicique concentré, ayant avantageusement une teneur en SiO_2 de l'ordre de 20 à 40 % en masse,

b) traitement thermique du sol pour obtenir un xerogel,

c) traitement thermique du xerogel pour cristalliser le xerogel puis le fritter, puis

d) refroidissement, avantageusement jusqu'à température ambiante.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient en outre une étape préalable d'imprégnation du support poreux céramique à l'aide d'une solution hydro-alcoolique, l'alcool étant avantageusement de l'éthanol.

8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que l'imprégnation a) du support à l'aide du sol est réalisée à un pH compris entre 6 et 7,5.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que la quantité de sol appliquée sur le support est comprise entre 1 et 3 ml/cm^2 de surface de support.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que le traitement thermique b) du sol pour obtenir un xerogel comprend :

- la transformation du sol en gel, avantageusement à une température comprise entre 60 et 70 °C, de préférence pendant au moins 1 heure, puis
- la transformation du gel en xerogel, avantageusement à une température comprise entre 110 et 130 °C, de préférence pendant au moins 3 heures.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, caractérisé en ce que le traitement thermique c) du xerogel comprend :

- la cristallisation du xerogel, avantageusement à une température comprise entre 880 et 920 °C, de préférence pendant au moins 3 heures, puis
- le frittage du xerogel, avantageusement à une température comprise entre 900 et 940 °C, de préférence pendant au moins 3 heures.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, caractérisé en ce que suite à l'étape d), on répète au moins une fois l'ensemble des étapes a) à d).

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, caractérisé en ce que le support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique est préparé à partir d'au moins un sel de magnésium en poudre, tel que le nitrate de

magnésium, et d'au moins un sel d'aluminium en poudre, tel que le nitrate d'aluminium.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le support poreux céramique constitué essentiellement de spinelle alumino-magnésique est préparé par :

- préparation d'une part d'aluminate de magnésium en poudre à partir d'au moins un sel de magnésium en poudre, tel que le nitrate de magnésium, et d'au moins un sel d'aluminium en poudre, tel que le nitrate d'aluminium, de préférence les deux sels en poudre ayant été préalablement dissous dans un liquide tel que l'eau dans des conditions acides,
- préparation d'autre part d'au moins un liant à partir de sel de magnésium, tel que le nitrate de magnésium, et de sel d'aluminium, tel que le nitrate d'aluminium,
- mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant, puis mise en forme de ce mélange par moulage afin d'obtenir une pièce crue, suivie d'un
- traitement thermique par augmentation progressive de la température jusqu'à des températures de frittage comprises entre 1200 et 1300 °C, puis
- refroidissement, avantageusement jusqu'à température ambiante.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lors du mélange de l'aluminate de magnésium en poudre et du liant, on ajoute un plastifiant tel que la kaolinite, avantageusement à une teneur de 0,4 à 0,8 % en poids.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/056988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B01D53/22 B01D71/02 B01D69/10 C01B3/50 H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01D C01B H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 342 431 A (ANDERSON ET AL) 30 August 1994 (1994-08-30) column 3, line 52 - line 64 column 6, line 29 - line 45 column 10, line 34 - line 37 column 16, line 9 - column 18, line 24	1-15
Y	DE 42 27 720 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV, 8) 1 April 1993 (1993-04-01) column 1, line 3 - column 2, line 12 column 4, line 59 - column 5, line 44 column 7, line 21 - line 26	1-15
Y A	US 2004/071894 A1 (LEE KEW-HO ET AL) 15 April 2004 (2004-04-15) paragraphs [0015] - [0020], [0034]; claims 1,4,5; figure 1	1,6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 2006	22/03/2006

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Goers, B

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 38 273 A1 (ABB PATENT GMBH, 6800 MANNHEIM, DE) 27 May 1993 (1993-05-27) column 2, line 34 - line 54; claim 1	13-15
A	US 4 254 086 A (SANDERS ET AL) 3 March 1981 (1981-03-03) column 4, line 57 - line 65; claims 1-3	1,6
A	US 2003/183080 A1 (MUNDSCHAU MICHAEL V) 2 October 2003 (2003-10-02) paragraph [0036]; claims 1,21,29	1,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2005/056988

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5342431 A	30-08-1994	NONE	
DE 4227720 A1	01-04-1993	NONE	
US 2004071894 A1	15-04-2004	JP 2004123533 A	22-04-2004
DE 4138273 A1	27-05-1993	GB 2262382 A	16-06-1993
US 4254086 A	03-03-1981	NONE	
US 2003183080 A1	02-10-2003	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2005/056988

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
B01D53/22 B01D71/02 B01D69/10 C01B3/50 H01M8/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
B01D C01B H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela estréalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 5 342 431 A (ANDERSON ET AL) 30 août 1994 (1994-08-30) colonne 3, ligne 52 - ligne 64 colonne 6, ligne 29 - ligne 45 colonne 10, ligne 34 - ligne 37 colonne 16, ligne 9 - colonne 18, ligne 24	1-15
Y	DE 42 27 720 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG EV, 8) 1 avril 1993 (1993-04-01) colonne 1, ligne 3 - colonne 2, ligne 12 colonne 4, ligne 59 - colonne 5, ligne 44 colonne 7, ligne 21 - ligne 26	1-15
Y A	US 2004/071894 A1 (LEE KEW-HO ET AL) 15 avril 2004 (2004-04-15) alinéas [0015] - [0020], [0034]; revendications 1,4,5; figure 1	1,6

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée
"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
"X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
"Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
14 mars 2006	22/03/2006

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Goers, B

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 41 38 273 A1 (ABB PATENT GMBH, 6800 MANNHEIM, DE) 27 mai 1993 (1993-05-27) colonne 2, ligne 34 - ligne 54; revendication 1	13-15
A	US 4 254 086 A (SANDERS ET AL) 3 mars 1981 (1981-03-03) colonne 4, ligne 57 - ligne 65; revendications 1-3	1,6
A	US 2003/183080 A1 (MUNDSCHAU MICHAEL V) 2 octobre 2003 (2003-10-02) alinéa [0036]; revendications 1,21,29	1,6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2005/056988

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5342431 A	30-08-1994	AUCUN	
DE 4227720 A1	01-04-1993	AUCUN	
US 2004071894 A1	15-04-2004	JP 2004123533 A	22-04-2004
DE 4138273 A1	27-05-1993	GB 2262382 A	16-06-1993
US 4254086 A	03-03-1981	AUCUN	
US 2003183080 A1	02-10-2003	AUCUN	