



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2006/12/22
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2007/07/12
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2015/02/10
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2008/06/18
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2006/002858
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2007/077358
(30) Priorité/Priority: 2005/12/22 (FR0513150)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *B01D 71/02* (2006.01),
B01D 53/22 (2006.01)
(72) Inventeurs/Inventors:
JULBE, ANNE, FR;
COT, DIDIER, FR;
SALA, BEATRICE, FR;
BARBOIU, CAMELIA, FR
(73) Propriétaires/Owners:
AREVA NP, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.), FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MEMBRANES DE SEPARATION DE GAZ CONTENANT UNE COUCHE DE SILICE MICROPOREUSE A
BASE DE SILICE DOPEE PAR UN ELEMENT TRIVALENT
(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANES CONTAINING A MICROPOROUS SILICA LAYER BASED ON SILICA
DOPED WITH A TRIVALENT ELEMENT

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une membrane de séparation de gaz, comprenant le dépôt d'un film à partir d'un sol de silice sur un support poreux, puis le traitement thermique du film ainsi déposé, où le sol de silice déposé est préparé en hydrolysant un alcoxyde de silicium en présence d'une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent, notamment le bore ou l'aluminium. L'invention concerne également les membranes telles qu'obtenues selon ce procédé, ainsi que leurs utilisations, notamment pour la séparation d'hélium ou d'hydrogène à température élevée, et en particulier pour l'élimination d'impuretés dans des flux d'hélium.



(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
12 juillet 2007 (12.07.2007)(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/077358 A1(51) Classification internationale des brevets :
B01D 71/02 (2006.01) **B01D 53/22** (2006.01)(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2006/002858(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2006 (22.12.2006)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0513150 22 décembre 2005 (22.12.2005) FR(71) Déposants (*pour tous les États désignés sauf US*) :
AREVA NP [FR/FR]; Tour Areva, 1 Place De La
Coupole, F-92400 Courbevoie (FR). **CENTRE NA-**
TIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
(C.N.R.S) [FR/FR]; 3 Rue Michel Ange, F-75016 Paris
(FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **JULBE,**
Anne [FR/FR]; 9 Rue Leenhardt, F-34000 Montpellier
(FR). **COT, Didier** [FR/FR]; 2 Rue Georges Brassens,
F-34830 Jacou (FR). **SALA, Béatrice** [FR/FR]; 142 Mail
Des Hauts De Saint Gely, F-34980 Saint Gely Du Fesc
(FR). **BARBOIU, Camelia** [RO/FR]; 50 Rue Semiramis,
F-34080 Montpellier (FR).(74) Mandataires : **COLOMBET, Alain** etc.; CABINET
LAVOIX, 2 Place d'Estienne d'Orves, F-75441 Paris Cedex
09 (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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

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

(54) Title: GAS SEPARATION MEMBRANES CONTAINING A MICROPOROUS SILICA LAYER BASED ON SILICA
DOPED WITH A TRIVALENT ELEMENT(54) Titre : MEMBRANES DE SEPARATION DE GAZ CONTENANT UNE COUCHE DE SILICE MICROPOREUSE A BASE
DE SILICE DOPEE PAR UN ELEMENT TRIVALENT(57) Abstract: The subject of the present invention is a method for producing a gas separation membrane, comprising the deposition
of a film from a silica sol onto a porous support followed by heat treatment of the film thus deposited, in which the silica sol deposited
is prepared by hydrolysing a silicon alkoxide in the presence of a doping amount of a precursor of an oxide of a trivalent element,
especially boron or aluminium. The invention also relates to the membranes as obtained by this method, and also to their uses,
especially for the separation of helium or hydrogen at high temperature, and in particular for removing impurities in helium streams.(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une membrane de séparation de gaz, comprenant
le dépôt d'un film à partir d'un sol de silice sur un support poreux, puis le traitement thermique du film ainsi déposé, où le sol de
silice déposé est préparé en hydrolysant un alcoxyde de silicium en présence d'une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde d'un
élément trivalent, notamment le bore ou l'aluminium. L'invention concerne également les membranes telles qu'obtenues selon ce
procédé, ainsi que leurs utilisations, notamment pour la séparation d'hélium ou d'hydrogène à température élevée, et en particulier
pour l'élimination d'impuretés dans des flux d'hélium.

WO 2007/077358 A1

Membranes de séparation de gaz contenant une couche de silice microporeuse à base de silice dopée par un élément trivalent.

La présente invention a trait à des membranes céramiques, qui sont
5 adaptées en particulier à la séparation de gaz par tamisage moléculaire. Plus spécifiquement, l'invention concerne un procédé qui permet de déposer sur un support poreux une couche microporeuse à base de silice amorphe substantiellement exempte de défauts et stable à haute température, donnant ainsi accès à des membranes capables d'assurer une séparation efficace de gaz
10 tels que He ou H₂ à des températures de l'ordre de 300 à 500°C.

La séparation de gaz par des membranes est une technique largement utilisée par l'industrie chimique, qui a particulièrement été développée au cours des 25 dernières années. Selon la nature et la structure de la membrane utilisée (polymère, céramique, dense ou poreuse), différents mécanismes de transport et
15 de séparation sont mis en jeu. Le tamisage moléculaire est une technique qui consiste à séparer des gaz présents en mélange, en utilisant une différence de rayon cinétique des molécules à séparer. A cet effet, on utilise une membrane microporeuse qui, sous l'effet d'une différence de concentration ou de pression partielle de part et d'autre de la membrane, laisse diffuser préférentiellement les
20 molécules ayant le plus faible rayon cinétique et retient davantage les molécules de taille plus élevée. Dans ce cadre, la membrane est utilisée à titre de tamis moléculaire, mettant en œuvre un processus d'exclusion stérique ("*pore size exclusion*"), qui inhibe ou retarde la diffusion des molécules de taille importante, favorisant ainsi la diffusion des molécules de taille les plus faibles. En outre, dans
25 certains cas, des phénomènes d'adsorption (en surface de la membrane et/ou dans ses pores) peuvent également contribuer à la séparation. Pour plus de détails concernant cette technique, on pourra notamment se reporter à "*Fundamentals of inorganic membrane science and technology*", A.J. Burggraff et L. Cot, Elsevier, 1996.

30 La technique de séparation de gaz transmembranaire précitée se révèle très avantageuse, notamment dans la mesure où elle est modulaire et utilisable selon un mode continu. Elle constitue en particulier une alternative très

intéressante aux autres procédés de séparation, tels que les procédés de cryogénie ou d'adsorption, par rapport auxquels elle s'avère plus simple à mettre en œuvre, et moins onéreuse. De ce fait, cette technique a, en pratique, de nombreux domaines d'application. Entre autres, elle est utilisée pour la
5 séparation de O₂ et de N₂ à partir d'air, pour l'extraction de H₂ et N₂ dans des gaz de production de NH₃, ou bien de H₂ dans des effluents à base d'hydrocarbures tels que ceux issus des procédés de raffinage, ou bien encore pour éliminer CO₂ ou NO dans divers effluents gazeux.

L'efficacité d'une séparation de gaz par une membrane est limitée par
10 deux paramètres, à savoir :

- (i) la capacité que présente la membrane utilisée à laisser diffuser les molécules de faible taille ; et
- (ii) l'aptitude de la membrane à bloquer les molécules de taille plus importante.

15 Le premier paramètre (i) est exprimé par la "perméance" de la membrane, à savoir la quantité de gaz que laisse diffuser la membrane par unité de surface et de temps en fonction de la pression appliquée (exprimée en mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹).

Le second paramètre (ii) est quant à lui reflété par la "sélectivité" de la membrane, qui est calculée par le ratio (en mole) de la quantité de molécules de
20 faible taille (dont la diffusion est recherchée) sur la quantité de molécules de taille plus importante (censées être retenues) qui sont contenues dans le mélange gazeux que laisse diffuser la membrane.

Des membranes ayant une efficacité de séparation élevée en termes de perméance et de sélectivité sont d'autant plus difficiles à obtenir que le diamètre
25 hydrodynamique des gaz à séparer est faible. Ainsi, la technique de séparation de gaz se révèle tout particulièrement délicate lorsqu'on souhaite effectuer une séparation d'hélium (diamètre cinétique inférieur à 0,30 nm) ou de gaz ayant des diamètres cinétiques similaires, tels que H₂ ou H₂O, ou leurs équivalents deutérés ou tritiés.

30 Dans ce cadre, il est nécessaire d'utiliser des membranes comprenant une couche de séparation ayant des pores de dimensions extrêmement réduites, en

général inférieures à 1 nm, et ce en nombre suffisant pour permettre d'obtenir une bonne perméation. On connaît actuellement des membranes de ce type, comprenant des couches ayant un diamètre de pores inférieur à 1 nm.

Comme membranes de ce type, on peut notamment citer des membranes
5 comprenant une couche dense ou microporeuses, telles qu'une couche microporeuse à base de silice (couche généralement désignée par MMS, pour l'anglais "*molecular sieve silica*").

Ces membranes incluant une couche microporeuse à base de silice sont généralement obtenues en déposant un film d'un sol de silice sur un support
10 poreux (par exemple un support à base d'alumine), puis en traitant thermiquement le film obtenu pour le convertir en une couche céramique de silice microporeuse. Le sol de silice utilisé dans ce cadre est généralement obtenu selon la technique dite "sol-gel", à savoir en hydrolysant un alcoxyde de silicium, typiquement un tétraalcoxysilane tel que le TEOS (tétraéthoxysilane, de formule
15 $\text{Si}(\text{OEt})_4$), ce qui conduit à la formation d'espèces silanols qui polymérisent pour former des clusters de silice, ces clusters se condensant ensuite pour former un sol de viscosité importante, de type gel. Un tel procédé de dépôt de couche mince de silice à partir d'un précurseur de silice de type alcoxyde de silicium a largement été décrite dans la littérature, notamment dans l'ouvrage précité
20 "*Fundamentals of inorganic membrane science and technology*", Elsevier, 1996, au chapitre 8 (p. 259).

Un problème majeur rencontré avec les membranes incluant des couches microporeuses à base de silice du type précité est leur propension à la présence de défauts, qui affectent la sélectivité de la membrane. Ces défauts sont
25 principalement liés à la rigidité du réseau de silice, qui est source de formation de fissures lorsque la couche est soumise à des contraintes (ce qui est tout particulièrement le cas avec des membranes de taille importante nécessaires pour des séparations de gaz à l'échelle industrielle) et/ou lorsqu'elle est déposée sur un support présentant des irrégularités de surface (ce qui est quasiment
30 toujours le cas). Les fissures ainsi formées nuisent considérablement à la sélectivité de la membrane, dans la mesure où, plutôt qu'à travers les pores, les gaz diffusent préférentiellement au niveau des fissures, qui sont de nature à

laisser diffuser des espèces de diamètre cinétique plus important que les espèces à séparer. Pour obtenir des sélectivités élevées, il s'avère nécessaire de s'affranchir au maximum du phénomène de fissuration, et de façon plus générale de la formation de défauts.

5 Une solution qui a été proposée pour limiter les phénomènes de fissuration dans des couches microporeuses de silice obtenues selon la voie sol-gel consiste à remplacer tout ou partie des tétraalcoxysilanes utilisés comme précurseurs de la silice par des alcoxysilanes porteurs de moins de 4 groupements réactifs de type alcoxy. Dans ce cadre, il a typiquement été proposé
10 de remplacer tout ou partie du TEOS par des alkyltrialcoxysilanes tels que le méthyltriéthoxysilane (MTES, de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OEt})_3$). La mise en œuvre de ces silanes porteurs de groupes non réactifs induit un abaissement du degré de réticulation du réseau de la silice obtenue par rapport à l'emploi de précurseurs de type TEOS, dans la mesure où les groupes non réactifs (de type alkyle) ne
15 participent pas à la polymérisation entre les espèces silanols. Ainsi, on obtient une diminution de la rigidité de la couche de silice déposée, et par conséquent une réduction de sa tendance à la fissuration. Une telle solution a notamment été décrite dans *Sol-Gel Sci. Technol.*, 3, 47 (1994) ou bien dans *Thin Solid Films*, 462-463 (2004).

20 Cela étant, cette mise en œuvre d'alkyltrialcoxysilanes de type MTES ne s'avère intéressante que pour des séparations de gaz à basse température. Au contraire, elle se révèle en général insatisfaisante lorsque la couche microporeuse doit être utilisée à haute température, en particulier à des températures supérieures à 200°C, et plus encore à des températures
25 supérieures à 250°C. En effet, les couches microporeuse de silice qui sont obtenues à partir d'alkyltrialcoxysilanes de type MTES comportent spécifiquement des groupes alkyles au sein de leur structure. Sous l'effet d'une augmentation de température dans les gammes précitées, ces groupes s'oxydent et sont extraits avec départ de CO_2 , ce qui induit l'apparition d'une porosité
30 supplémentaire dans la couche, généralement associée à une fragilisation de cette couche, susceptible d'induire des fissurations. Ces différents phénomènes sont préjudiciables à la sélectivité de la séparation de gaz. En particulier, les

membranes à base d'une couche obtenue à partir de MTES ne sont en général pas adaptées à une séparation efficace d'hélium ou de H₂ à des températures de l'ordre de 300°C à 500°C, en particulier sous pression.

Une solution permettant d'obtenir des couches microporeuses de silice
5 faiblement réticulée, permettant d'accéder à des membranes adaptées à une séparation efficace d'hydrogène ou d'hélium avec une bonne sélectivité, a été décrite dans la demande US 2004/00380044. Dans ce document, il est proposé un procédé de synthèse de silice conduit selon un processus sol-gel catalysé en deux étapes, où les conditions de dilution sont maîtrisées pour éviter l'apparition
10 de fissuration lors d'un traitement de la couche en température. Ce procédé s'avère toutefois lourd à mettre en œuvre, dans la mesure où il implique un contrôle fin d'un grand nombre de paramètres de préparation de la couche de silice.

Un but de la présente invention est de fournir un nouveau procédé
15 permettant d'accéder à des membranes de séparation de gaz capables d'assurer une séparation d'hélium ou d'hydrogène à une température supérieure à 200°C, en particulier à des températures de l'ordre de 300 à 500°C, et ce avec une perméance et une sélectivité de préférence au moins aussi bonne, et avantageusement supérieures à celles des membranes de séparation
20 actuellement connues. Dans ce cadre, l'invention vise en particulier à fournir des membranes ayant de telles propriétés de perméance et de sélectivité sans avoir à mettre en œuvre le procédé spécifique décrit dans US 2004/00380044.

A cet effet, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'une membrane de séparation de gaz, comprenant le dépôt d'un film d'un sol de
25 silice sur un support poreux, puis le traitement thermique du film ainsi déposé, caractérisé en ce que le sol de silice qui est déposé sous forme de film sur le support poreux est préparé en hydrolysant un alcoxyde de silicium en présence d'une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent, ce précurseur étant par exemple un alcoxyde ou bien encore un acide de l'élément
30 trivalent.

Par "élément trivalent", on entend, au sens de la présente description, ici un élément dont les atomes sont capables de s'insérer dans le réseau de la silice avec un degré de réticulation au plus égal à 3. L'élément trivalent utilisé selon la présente invention est le bore (B). Le bore est généralement utilisé à titre d'unique élément trivalent. Toutefois, le bore peut alternativement être utilisé en mélange avec d'autres éléments trivalents, par exemple l'aluminium.

Selon un aspect général, l'invention vise aussi un procédé de préparation d'une membrane de séparation de gaz, comprenant le dépôt d'un film d'un sol de silice sur un support poreux, puis le traitement thermique du film ainsi déposé, caractérisé en ce que le sol de silice qui est déposé sous forme de film sur le support poreux est préparé en hydrolysant un alcoxyde de silicium en présence d'une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent où ledit élément trivalent est le bore, qui comporte les étapes successives suivantes :

(A) selon la technique sol-gel, on réalise un sol de silice dopée par du bore, en hydrolysant un alcoxyde de silicium au sein d'un milieu hydro-alcoolique contenant une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde de bore ;

(B) on dépose le sol ainsi préparé sur un support poreux ; et

(C) on traite thermiquement le film ainsi déposé, ce par quoi on le convertit en une couche microporeuse céramique à base de silice dopée par du bore,

où, dans le milieu de l'étape (A), la concentration en alcoxyde de silicium est comprise entre 0,3 et 4 mol/L;

l'étape (A) est conduite en introduisant de l'oxyde de bore B_2O_3 dans un milieu hydro-alcoolique contenant un alcoxyde de silicium et porté à un pH inférieur à 2; et

le dépôt de l'étape (B) est réalisé sur un support comprenant une alumine poreuse sur la surface où est effectuée le dépôt, et où

l'étape (C) est réalisée à une température comprise entre 500 et 600°C.

6a

L'expression "précurseur d'oxyde d'un élément trivalent" désigne, au sens de la présente description, un composé qui est capable de former un oxyde à base de l'élément trivalent dans les conditions d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium, ce qui, dans le procédé de l'invention, permet d'incorporer l'élément trivalent dans le réseau de la silice au cours de sa formation.

Le plus souvent, le précurseur utilisé à cet effet est un alcoxyde de l'élément trivalent.

Ainsi, selon son mode le plus général, le procédé de la présente invention consiste, à préparer la membrane selon une technique sol-gel usuelle, mais en effectuant spécifiquement l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium avec la présence additionnelle d'un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent.

L'alcoxyde d'élément trivalent utilisé est généralement introduit dans le milieu d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium sous la forme d'au moins un composé répondant à la formule (I) suivante :



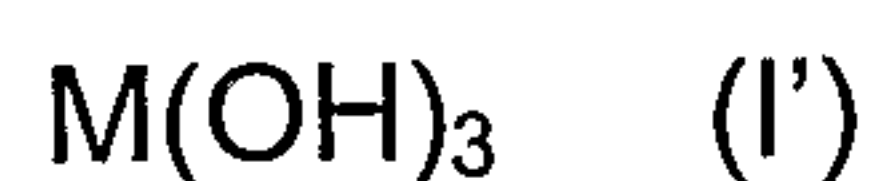
dans laquelle :

- M désigne le bore (B) ; et
- les 3 groupements R sont identiques ou différents (généralement identiques), et chacun représente une chaîne hydrocarbonée comprenant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence un groupe alkyle, contenant de préférence de 2 à 4 atomes de carbone.

Selon une variante particulière, l'alcoxyde d'élément trivalent utilisé peut être formé *in situ* dans le milieu de l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium. Dans ce

cadre, on peut typiquement introduire de l'oxyde de bore B_2O_3 et un alcool de formule ROH, où R a la signification précitée, dans le milieu de l'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium, ce par quoi l'oxyde de bore et l'alcool réagissent *in situ* pour former un précurseur d'oxyde de bore, de type alcoxyde de bore, capable
5 de conduire à l'incorporation de bore dans la matrice de silice en formation. De la même façon, on peut introduire de l'alumine Al_2O_3 conjointement à un alcool ROH, pour former *in situ* un précurseur de type alcoxyde d'aluminium permettant l'incorporation d'aluminium dans la matrice de silice en formation.

A titre de précurseur d'oxyde d'élément trivalent, on peut également
10 introduire dans le milieu d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium un acide de l'élément trivalent, par exemple au moins un composé ayant la formule (I') suivante :



où M désigne le bore (B).

15 Au sens où il est utilisé dans la présente description, le terme "précurseur d'oxyde d'élément trivalent de type alcoxyde" englobe un tel acide.

Quel que soit son mode d'introduction, l'élément trivalent utilisé selon l'invention est introduit dans le milieu de formation de la silice en une quantité dopante. Ainsi la silice reste en général le constituant majoritaire dans la couche
20 de silice déposée. Dans ce cadre, le précurseur d'oxyde de l'élément trivalent est le plus souvent introduit dans le milieu de formation de la silice avec un rapport molaire élément trivalent / silicium inférieur à 1 : 1 (100%), et le plus souvent inférieur à 1 : 2, ce rapport étant en général supérieur à 1 : 100 (1%). Notamment pour obtenir une diminution de la tendance à la fissuration la plus marquée
25 possible, il s'avère le plus souvent avantageux que ce ratio soit d'au moins 1 : 20 (5%), plus préférentiellement d'au moins 1 : 10 (10%), par exemple d'au moins 1 : 5 (20%). Ainsi, le rapport molaire (élément trivalent / silicium) dans le milieu de formation de la silice peut avantageusement être compris entre 1 % et 50 %, typiquement entre 5 % et 40 %, par exemple entre 10 % et 30 %. Le rapport

molaire (bore/silicium) dans le milieu de formation de la silice est avantageusement compris dans la borne précitée.

Les inventeurs ont maintenant mis en évidence que, lorsqu'on dépose sur un support poreux un sol de silice préparé selon le procédé sol-gel en présence
5 d'un précurseur d'oxyde d'un élément trivalent de type alcoxyde du type précité, on obtient une membrane où la présence de fissures se trouve substantiellement inhibée dans la couche microporeuse de silice. On obtient ainsi une membrane permettant des séparations de He ou de H₂ à partir de mélange gazeux les contenant avec des sélectivités relativement élevées.

10 De plus, il s'avère que la haute sélectivité ainsi obtenue reste importante haute température, notamment à des températures supérieures à 250°C, et même à des températures de l'ordre de 300 à 500° C. En outre, de façon surprenante, cette haute sélectivité de séparation peut être atteinte avec de très faibles épaisseurs de la couche de silice, ce qui permet d'obtenir dans le même
15 temps des perméances très élevées pour des gaz tels que l'hydrogène ou l'hélium. Ainsi, le procédé de l'invention conduit à des membranes de perméation permettant d'obtenir des séparations très efficaces de gaz tels que He ou de H₂ à haute température, avec des perméances pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de 10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹.

20 Sans vouloir être lié à une théorie particulière, ces avantages semblent dus au moins en partie au fait que l'introduction de l'élément trivalent dans le réseau de la silice induit une diminution de son degré de réticulation et, par conséquent, une diminution de sa rigidité, analogue à celle observée à basse température en utilisant les alkyltrialcoxysilanes de type MTES. Toutefois,
25 contrairement au cas de ces alkyltrialcoxysilanes, la solution proposée dans le cadre de la présente invention n'implique pas l'introduction d'espèces organiques au sein du réseau de silice, qui se pyrolysent à haute température en affectant les propriétés de la membrane, notamment par création de porosité. Ainsi, le procédé de l'invention permet d'obtenir des avantages similaires à ceux obtenus
30 avec l'emploi des alkyltrialcoxysilanes de type MTES, mais en permettant en outre une mise en œuvre de la membrane à des températures plus élevées. A noter à ce sujet que le procédé de l'invention est généralement mis en œuvre en

utilisant des tétraalcoxysilanes de type TEOS, à l'exclusion de silanes porteurs de groupements non réactifs de type alkyltrialcoxysilane.

Cette possibilité d'utilisation à haute température est tout particulièrement surprenante dans le cas de l'utilisation du bore à titre d'élément dopant trivalent.

5 En effet, le bore est généralement connu comme un élément vitrifiant, et on se serait de ce fait plutôt attendu à ce que son incorporation dans la silice induise une diminution de la stabilité thermique de la couche microporeuse céramique, nuisible à la séparation de gaz tels que He ou H₂.

10 En outre, les inventeurs ont mis en évidence que le procédé de l'invention permet d'obtenir ces améliorations de la membrane de façon très simple et reproductible.

De façon très générale, le procédé de l'invention peut être conduit en mettant en œuvre les procédés actuellement connus de dépôt de couches de silice sur des supports poreux utilisant le procédé sol-gel, sous réserve
15 d'introduire en outre un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent dans le milieu d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium, de façon à doper la silice formée par ledit élément trivalent.

Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le procédé de l'invention comporte les étapes successives suivantes :

20 (A) selon la technique sol-gel, on réalise un sol de silice dopée par ledit élément trivalent, en hydrolysant un alcoxyde de silicium (typiquement du TEOS) au sein d'un milieu aqueux, généralement hydro-alcoolique, contenant une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde de l'élément trivalent ;

25 (B) on dépose le sol ainsi préparé sur un support poreux ; et

(C) on traite thermiquement le film ainsi déposé, ce par quoi on le convertit en une couche microporeuse céramique à base de silice dopée par l'élément trivalent.

L'étape (A) de préparation du sol de silice dopée peut être conduite dans
30 des conditions connues en soi pour la préparation de tels sols. En général, cette

étape est conduite en faisant réagir l'alcoxyde de silicium et le précurseur d'oxyde d'élément trivalent en milieu hydro-alcoolique à un pH adapté à l'hydrolyse de ces deux composés. Cette étape (A) est conduite en milieu acide, typiquement à un pH inférieur à 2, de préférence inférieur à 1. Cette gamme de pH est avantageusement obtenue en introduisant dans le milieu un acide minéral fort tel que l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique.

L'étape (A) est par ailleurs avantageusement conduite dans des conditions permettant initialement la solubilisation des différents réactifs en présence. Notamment à cet effet, l'étape (A) est le plus souvent conduite dans un milieu hydro-alcoolique, contenant de préférence un alcool choisi parmi le méthanol, l'éthanol ou le propanol. Dans ce milieu hydro-alcoolique, le rapport massique eau/alcool est typiquement compris entre 1 : 5 et 5 : 1, par exemple entre 1 : 3 et 3 : 1. Dans ce cadre, lorsqu'on utilise un alcoxyde de l'élément trivalent, **notamment un alcoxyde de bore**, à titre de précurseur d'oxyde, il est tout particulièrement avantageux d'employer comme alcool un alcool ayant sensiblement le même nombre de carbone que les chaînes portées par l'alcoxyde, ce qui permet notamment d'optimiser la solubilisation de l'alcoxyde. Dans ce cadre, on utilise avantageusement un alcoxyde (I) de formule $M(OR)_3$ telle que définie précédemment, et un alcool de formule ROH, avec des groupements R identiques dans l'alcool et l'alcoxyde (I).

Par ailleurs, dans le milieu de l'étape (A), la concentration en alcoxyde de silicium (TEOS par exemple) est typiquement comprise entre 0,3 et 4 mol/L, cette concentration étant avantageusement inférieure à 3 mol/L, de préférence inférieure à 2 mol/L. Avantageusement, cette concentration est au moins égale à 0,5 mol/L, ce qui permet en particulier de faciliter l'étape de traitement thermique (C). Des concentrations inférieures à 1,5 mol/L, par exemple entre 0,5 et 1 mol/L, conduisent en général à une structure optimale de la couche microporeuse à base de silice formée dans l'étape (C).

Dans le cas particulier de la mise en œuvre de bore à titre d'élément dopant trivalent, l'étape (A) est avantageusement conduite en introduisant de l'oxyde de bore B_2O_3 (typiquement sous forme pulvérulente) dans un milieu

hydro-alcoolique (avantageusement à base d'éthanol) contenant un alcoxyde de silicium (en général un tétraalcoxysilane, par exemple du TEOS) et porté à un pH inférieur à 2, typiquement inférieur à 1. Selon cette variante spécifique, le B_2O_3 introduit est converti *in situ* en alcoxyde de bore, qui est ensuite engagé avec l'alcoxyde de silicium dans les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce par quoi on obtient un sol acide de silice dopée par du bore au sein de son réseau. Dans ce cadre, la réaction est de préférence conduite à une température supérieure à 15°C, par exemple entre 20 et 50°C, typiquement à une température inférieure à 40°C, ce qui permet d'optimiser la conversion initiale de l'oxyde de bore en alcoxyde, de façon à obtenir une incorporation effective de bore dans le réseau de la silice, plutôt que des inclusions physique de B_2O_3 dans la structure de la silice.

Quelles que soient ses conditions de mise en œuvre, l'étape (A) conduit à la formation d'un sol de silice dopée ayant une viscosité permettant un dépôt sous forme d'un film sur un support poreux dans l'étape (B). Cette viscosité peut être modulée en jouant sur la durée et la température de formation du sol, la gélification et la viscosité augmentant avec le temps de vieillissement et avec la température. La technique utilisée pour le dépôt du film de l'étape (B) dépend de la nature du support poreux sur lequel ledit film doit être déposé.

En fonction de l'application envisagée pour la membrane préparée selon l'invention, le support peut notamment être plan ou tubulaire. Dans le cas d'un support plan, le dépôt de l'étape (B) est généralement réalisé selon la technique dite de "spin coating". Dans le cas d'un support tubulaire, le dépôt de l'étape (B) est plutôt réalisé selon la méthode dite de "slip casting". Ces deux techniques, bien connues, ont notamment été décrites dans l'ouvrage précité "*Fundamentals of inorganic membrane science and technology*", Elsevier, 1996, p; 183. Dans le cas d'un support tubulaire, le dépôt de l'étape (B) peut être effectué sur la surface externe et/ou sur la surface interne, en fonction de l'application recherchée.

Un moyen très simple pour effectuer le dépôt de l'étape (B) consiste à immerger le support poreux dans le sol de silice dopée. Outre sa grande facilité de mise en œuvre, ce mode de réalisation conduit, de façon surprenante, à un

ancrage particulièrement efficace de la couche de silice sur le support poreux. Sans vouloir être lié à une théorie particulière, il semble pouvoir être avancé que l'immersion du support dans le sol permet d'éliminer substantiellement la présence de gaz entre le support poreux et la couche de silice en formation, ce
5 qui permet d'inhiber les phénomènes de désolidarisation de la couche de silice qui sont observés lors du traitement thermique de l'étape (C) lorsque l'air reste présent dans les pores du support poreux.

Le support poreux utilisé dans l'étape (B) peut être tout support poreux adapté pour la préparation de membranes de séparation de gaz. Le plus souvent,
10 le dépôt de l'étape (B) est effectué sur un support comprenant une alumine poreuse sur la surface où est effectué le dépôt. Selon un mode intéressant, par exemple, le support de l'étape (B) comprend une sous couche à base d'alumine alpha (généralement d'une épaisseur de quelques dizaines ou centaines de microns), sur laquelle est déposée une couche de surface d'alumine gamma
15 (généralement une couche mésoporeuse ayant une épaisseur de l'ordre de quelques microns) destinée à recevoir la couche microporeuse à base de silice dopée déposée selon l'invention.

Dans le cadre de la présente invention, les inventeurs ont en outre mis en évidence que l'étape (B) du procédé (et, plus largement, toute étape de dépôt du
20 sol de silice dopé sur un support poreux) peut être optimisée, pour améliorer la cohésion de la couche de silice dopée sur le support poreux.

A cet effet, les travaux effectués par les inventeurs mettent en évidence qu'il se révèle particulièrement intéressant d'effectuer un prétraitement du support préalablement à l'étape (B), de façon à accroître son affinité pour le film
25 déposé.

Dans ce cadre, il est notamment avantageux de conduire, avant l'étape (B), une étape (A-bis) de prétraitement de la surface du support pour lui conférer des charges de surface opposées à celles de la silice dopée du sol utilisé dans le film déposé dans l'étape (B). Dans le cas du dépôt d'un sol acide de silice dopé,
30 cette étape (A-bis) de prétraitement de la surface sera typiquement réalisée par une base, typiquement de l'ammoniaque (qui sera éliminée lors du traitement

thermique de l'étape (C)). Au contraire, avec un sol basique, il convient plutôt de traiter le support avec un acide, avantageusement éliminable lors de l'étape (C), typiquement de l'acide chlorhydrique ou nitrique. Dans tous les cas, l'étape (A-bis) est typiquement réalisée par immersion. Ainsi, par exemple, dans le cas du
5 dépôt d'un sol acide de silice dopée sur un support ayant une couche de surface à base d'alumine, l'étape (A-bis) préalable à l'étape (B) peut typiquement être effectuée en imprégnant le support à base d'alumine par une solution aqueuse ayant un pH supérieur au point isoélectrique de l'alumine. Ce point isoélectrique étant généralement de l'ordre de 9, le pH de la solution de traitement de la
10 surface à base d'alumine est avantageusement supérieur à 10, par exemple entre 10, typiquement de l'ordre de 10,5.

Un autre moyen d'augmenter la cohésion, d'ordre plus mécanique, a également été mis en évidence par les inventeurs. Dans ce cadre, les inventeurs ont observé que le départ du solvant présent dans le sol déposé dans l'étape (B)
15 tend à désolidariser la couche de silice du support, par une sorte d'effet de pelage. Pour éviter ce phénomène, le procédé de l'invention comprend avantageusement, préalablement au dépôt du film de l'étape (B), une étape (A-ter) de pré-imprégnation du support poreux par le sol de silice préparé par l'étape (A), suivie d'un rinçage de surface du support, puis d'un traitement thermique du
20 support ainsi rincé. Dans ce cadre, la pré-imprégnation de l'étape (A-ter) est avantageusement conduite en immergeant totalement le support poreux dans le sol de silice, ce qui permet une imprégnation particulièrement efficace des pores du support. En mettant en œuvre l'étape (A-ter) précitée, on obtient, lors du traitement thermique ultérieur de l'étape (C) non pas seulement une couche de
25 surface à base de silice dopée, mais une couche mécaniquement ancrée dans les pores du support poreux, ce qui prévient les phénomènes de pelage de la couche de silice. La pré-imprégnation selon l'étape (A-ter) se révèle particulièrement efficace avec des supports mésoporeux, à savoir comprenant des pores de dimensions typiquement comprises entre 2 et 50 nm.

30 Selon un mode de réalisation particulièrement intéressant, le procédé de l'invention comprend à la fois les étapes (A-bis) et (A-ter) précitées. Dans ce cas, l'étape (A-bis) est de préférence conduite préalablement à l'étape (A-ter).

Pour améliorer encore la cohésion entre la couche de silice et le support poreux, il est en général avantageux de prétraiter thermiquement le support poreux préalablement à la mise en œuvre de l'étape (A) et des éventuelles étapes (A-bis) et (A-ter), et ce tout particulièrement lorsque le support poreux est à base d'alumine. Dans ce cadre, le prétraitement thermique du support est typiquement réalisé à une température supérieure à 500°C, par exemple de l'ordre de 600°C.

L'étape (B) du procédé de l'invention est avantageusement suivie par une étape de séchage du film déposé sur le support préalable à l'étape (C), qui permet notamment d'améliorer encore la cohésion entre la couche de silice déposée et le support. Ce séchage est en général conduit en laissant le film liquide déposé sur le support pendant 5 à 15 heures, typiquement de 6 à 10 heures, à une température avantageusement comprise entre 60 et 70°C, typiquement à une température de l'ordre de 65° C.

Enfin, l'étape (C) du procédé de l'invention est un traitement thermique qui permet de convertir le film déposé dans l'étape (B) en une couche microporeuse céramique à base de silice dopée. Cette étape de traitement thermique peut être conduite dans les conditions usuelles mises en œuvre pour la préparation de membranes de séparation de gaz. Typiquement, ce traitement thermique est réalisé à une température de 300 à 600°C, en général au dessus de 400°C (entre 500 et 600°C par exemple) pendant une durée de quelques heures (typiquement, de l'ordre de 2 heures).

Notamment pour éviter une fragilisation de la couche déposée et pour obtenir une répartition homogène de la taille des pores, il convient de préférence d'effectuer le traitement thermique avec de faibles vitesses de montée et de descente en température, typiquement de l'ordre de 0,1 à 5 °C par minute, de préférence inférieures à 2°C par minute, par exemple entre 0,5 et 1,5°C par minute, et typiquement de l'ordre de 1°C par minute.

A l'issue des différentes étapes précitées, on obtient dans le cadre de l'invention une membrane adaptée à la séparation de gaz comportant une

couche microporeuse de silice dopée par un élément trivalent déposée sur un support poreux.

Les membranes de ce type, susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'invention, constituent un objet particulier de la présente invention.

5 A noter que, selon le mode particulier où l'élément dopant trivalent utilisé est le bore, le procédé de la présente invention donne accès à des membranes originales, comprenant une couche microporeuse de silice dopée par du bore, déposée sur un support microporeux. De telles membranes n'ont, à la connaissance des inventeurs, jamais été décrites, et elles constituent, en tant
10 que telles, un autre objet de la présente invention.

La couche microporeuse à base de silice dopée présente dans les membranes de la présente invention est en général une couche fine ayant une épaisseur comprise entre 50 et 500 nm, typiquement entre 100 et 300 nm.

Le procédé de l'invention permet par ailleurs d'obtenir des couches
15 microporeuses à base de silice dopée exemptes de défauts, et ce même lorsque le support utilisé a une taille importante.

La couche microporeuse à base de silice dopée présente dans les membranes de l'invention est le plus souvent essentiellement (voire exclusivement) constituée de ladite silice dopée, à l'exception d'autres composés
20 ou groupements fonctionnels. En particulier, la couche microporeuse à base de silice dopée des membranes de l'invention est en général exempte de groupements organiques du type de ceux observés dans les couches de silice obtenues selon les procédés sol-gel utilisant des alkyltrialcoxysilanes tels que le méthyltriéthoxysilane.

25 De préférence, la couche microporeuse à base de silice dopée présente dans les membranes de la présente invention contient des pores de dimensions inférieures à 1 nm. A cet effet, il est préférable d'utiliser dans le procédé un sol de silice dopé où la silice est dispersée sous forme d'objets en suspension (particules ou agrégats de particules) ayant des diamètres hydrodynamiques

inférieurs à 10 nm. Les conditions à mettre en œuvre dans l'étape (A) pour obtenir de tels sols sont illustrées dans les exemples ci-après.

Les membranes de l'invention comprennent avantageusement leur couche de silice dopée sur un support à base d'alumine du type décrit plus haut dans la présente description. Le plus souvent, cette couche de silice est une couche de surface de la membrane. Toutefois, pour certaines applications particulières, la couche de silice déposée selon le procédé de l'invention peut être ultérieurement recouverte par une autre couche poreuse ou quasi-dense (voire plusieurs autres), par exemple par une couche de revêtement à base de carbure de silicium, permettant par exemple d'effectuer une séparation d'eau.

Selon un autre mode de réalisation, les membranes de l'invention peuvent contenir plusieurs couches de silice dopée successives, obtenues typiquement en répétant les étapes (A), (B) et (C).

Compte tenu de leurs caractéristiques particulières, les membranes de l'invention sont particulièrement adaptées à la séparation de gaz, et en particulier à la séparation d'hélium ou d'hydrogène dans des mélanges gazeux les comprenant, et ce en particulier à des températures supérieures à 250°C, par exemple à des températures de l'ordre de 300 à 500°C, généralement avec des pressions transmembranaires inférieures à 8 bars. Dans ce cadre, il peut se révéler avantageux de prétraiter thermiquement la membrane préalablement à la séparation de gaz, typiquement à une température supérieure ou égale à 400°C, par exemple entre 500 et 600°C. Cette application spécifique constitue un autre objet de la présente invention.

Selon un premier mode de réalisation, les membranes de l'invention comprennent la couche microporeuse de silice dopée déposée sur un support plan. Sous cette forme, elles sont propres à assurer une séparation de gaz à l'état de filtres séparant deux cavités. Dans ce cadre, elles se présentent avantageusement sous forme de plaques ou de disques.

Selon un autre mode, généralement plus intéressant, les membranes de l'invention comprennent la couche microporeuse de silice dopée déposée sur la

surface interne ou externe d'un support cylindrique. Ces membranes sont adaptées pour la séparation de gaz selon un mode continu.

Les membranes où la couche microporeuse de silice dopée est déposée sur la surface interne du support cylindrique sont en général utilisées en faisant circuler un mélange gazeux contenant les gaz à extraire dans l'espace interne du cylindre, avec une pression partielle des gaz à extraire plus importante dans cet espace interne qu'à l'extérieur du cylindre. Selon ce mode, on peut par exemple purifier un courant gazeux d'hélium ou d'hydrogène contenant des impuretés, l'hélium ou l'hydrogène étant évacué hors du cylindre et les impuretés y restant emprisonnées.

A l'inverse, les membranes comprenant la couche microporeuse de silice dopée sur la surface extérieur du support cylindrique sont plutôt destinées à être utilisées en faisant circuler le mélange gazeux contenant les gaz à extraire à l'extérieur du cylindre et en faisant circuler dans l'espace interne du cylindre un courant des gaz à extraire avec une pression partielle réduite par rapport à l'extérieur. Selon ce mode, les gaz à extraire sont entraînés dans le cylindre tandis que les gaz à séparer restent à l'extérieur du cylindre. Ce mode est notamment adapté pour l'extraction de gaz présents en faibles quantités dans un courant gazeux (de l'hydrogène dans des effluents hydrocarbonés par exemple).

Les membranes de l'invention, en particulier celles où la couche microporeuse à base de silice dopée contient des pores de dimensions inférieurs à 1 nm, se révèlent particulièrement bien adaptées pour la séparation d'hélium ou d'hydrogène à partir de mélange les comprenant.

En particulier, les membranes de ce type sont bien adaptées à l'élimination d'impuretés dans des courants d'hélium.

Dans ce cadre, les membranes de l'invention trouvent notamment une application très intéressante dans le traitement des courants d'hélium chauds utilisés notamment dans le circuit primaires des réacteurs nucléaires à haute température de nouvelle génération, dits HTR. Dans ces réacteurs, les impuretés telles que CO, CO₂ ou CH₄, ainsi que des produits de fissions de type Xe ou Kr, qui sont présents dans l'hélium doivent être éliminés, dans la mesure où ils sont source de corrosion. Les membranes de l'invention permettent d'effectuer une

telle séparation de façon efficace, aux températures de travail de l'hélium dans le réacteur (entre 300 et 500°C et sous pression). Dans ce cadre, il est préférable d'utiliser des membranes où la couche microporeuse de silice dopée déposée sur la surface d'un support cylindrique, de préférence sur la surface interne, les membranes de l'invention permettant alors d'effectuer une telle séparation selon un mode continu et de façon efficace et quantitative, avec des perméances pouvant atteindre des valeurs de l'ordre de $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, et des sélectivités de séparation de l'hélium particulièrement élevées.

Ainsi, cette utilisation des membranes de l'invention constitue une alternative très intéressante aux procédés actuels de purification des circuits d'hélium des réacteurs de type HTR, où la purification doit être effectuée selon un mode discontinu et à des températures basses atteignant -180°C .

Cette application particulière des membranes de l'invention, ainsi que les installations nucléaires comportant un circuit caloporteur d'hélium muni d'un système de séparation de gaz mettant en œuvre une membrane de séparation de gaz selon l'invention pour la purification de l'hélium, constituent d'autres objets spécifiques de l'invention.

En plus des applications spécifiques précitées, les membranes de l'invention trouvent des applications dans de nombreux domaines d'utilisation, compte tenu de leurs multiples avantages.

En particulier, les membranes de l'invention peuvent être utilisées pour extraire de l'hydrogène H_2 à partir de mélanges gazeux le contenant, comme des effluents de raffineries pétrochimiques, ou pour éliminer des polluants gazeux présents dans un flux d'hydrogène, par exemple préalablement à son introduction dans un réacteur de synthèse, ou bien encore dans des piles à combustibles (notamment de type PEM) où elles permettent, entre autres, d'éliminer les gaz de type CO susceptibles d'empoisonner les catalyseurs. Les membranes de l'invention conduisent également à de très bonnes sélectivités dans le cadre de tels processus de séparation d'hydrogène.

De façon plus générale, les membranes de l'invention peuvent être utilisées dans de nombreux autres domaines où la séparation de gaz est requise,

dans la mesure où elles constituent des perfectionnements très intéressants des membranes actuellement connues. En particulier, les membranes de l'invention sont potentiellement utilisables pour la séparation de l'hydrogène et de gaz ayant un diamètre cinétique supérieur à 0,30 mm, tels que l'azote, l'oxygène, les gaz carbonés (notamment les gaz hydrocarbonés), ou bien encore H₂S.

Différents aspects et avantages de l'invention ressortiront encore plus nettement des exemples illustratifs exposés ci-après.

EXEMPLE 1

On a préparé une membrane à base d'une couche microporeuse de silice dopée par du bore déposé sur un support à base d'alumine, dans les conditions suivantes :

5 • ***préparation d'un sol de silice dopé par du bore (technique sol-gel)***

Dans un ballon bicol équipé d'une colonne à reflux et placé dans un bain chauffant thermostaté à 40°C, on a introduit 1 mole de TEOS dans un milieu contenant 4 moles d'eau et 4,5 moles d'éthanol et 0,04 moles d'acide chlorhydrique. A ce milieu, on a introduit 0,1 mole d'oxyde de bore B₂O₃.

10 Le mélange obtenu a été laissé sous reflux à 40°C pendant 3 heures.

A l'issue de cette réaction, on a obtenu un sol acide de silice dopée (S), de pH égal à 1, et ayant une viscosité suffisamment faible pour la mise en œuvre des étapes suivantes.

• ***prétraitement du support d'alumine***

15 Le support d'alumine utilisé dans cet exemple est un support à base d'alumine commercialisé par la société PALL EXEKIA ayant la forme d'un cylindre creux (diamètre interne : 7 mm, diamètre externe : 10 mm ; longueur : 25 cm) comportant une couche interne à base d'alumine gamma mésoporeuse (diamètre des pores : 5 nm) déposée sur de l'alumine alpha constituant l'extérieur du
20 cylindre.

Ce support a été prétraité thermiquement à 600°C (voire 550°C) selon le profil suivant : montée en température à 1°C/min jusqu'à 600°C, maintien 2h à 600°C, descente en température jusqu'à température ambiante à 1°C/min.

25 Le support ainsi prétraité thermiquement a ensuite été immergé dans une solution aqueuse d'ammoniaque de pH égal à 10,5 pendant 30 minutes, puis égoutté, de façon à obtenir des charges de surface négatives.

• *pré-imprégnation du support*

Le support issu de l'étape précédente a été entièrement immergé dans le sol acide (S) pendant 2 heures puis le support ainsi traité a été rincé par de l'éthanol.

On a ensuite séché le support en le laissant à l'étuve à 65°C, pendant 8 heures.

- 5 Suite à ce séchage, le support a été traité thermiquement à 550°C selon le profil suivant : montée en température à 1°C/min, maintien à 550°C pendant 2 heures, descente en température à 1°C/min.

• *dépôt d'un film du sol de silice sur le support prétraité*

- 10 Le support prétraité issu des étapes précédentes a été immergé totalement dans le sol (S) dilué par de l'alcool à 1/6 de sa concentration initiale pendant 2 heures.

On a ensuite sorti le support du sol, et on l'a laissé sécher à l'étuve à 65°C pendant 15 heures.

A l'issue de ce séchage, le support recouvert par le film a été traité thermiquement dans les conditions suivantes :

- 15 - montée en température de 20°C à 100°C, à raison de 1°C par minute ;
- palier : maintien à 100°C pendant 2 h ; et
- montée en température jusqu'à 550°C à raison de 1°C par minute ;
- palier : maintien à 550°C pendant 2 heures ;
- descente en température jusqu'à 20°C, à raison de 1° C par minute.

- 20 A l'issue de ces étapes, on a obtenu une membrane (M1) selon l'invention.

Cette membrane a été testée en effectuant une séparation d'hélium à 300°C à partir d'un mélange à base d'hélium contenant 1% de CO₂ et 1% de CH₄, dans les conditions suivantes :

- séchage du support sous hélium à 250°C;
25 - température de l'essai de perméation : 250°C à 300°C .

- différence de pression transmembranaire : 1 à 4 bars.

On a obtenu une séparation d'hélium avec les caractéristiques suivantes :

- perméance : $10^{-6} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
- sélectivité He/CO₂ : 18
- sélectivité He/CH₄ : 21.

EXEMPLE 2

Dans ce second exemple, on a préparé une membrane à base d'une double couche microporeuse de silice dopée par du bore, déposée sur un support à base d'alumine, dans les conditions suivantes :

5 **2.1 préparation du support**

Le support d'alumine utilisé dans cet exemple est un support à base d'alumine commercialisé par la société PALL EXEKIA ayant la forme d'un cylindre creux (diamètre interne : 7 mm, diamètre externe : 10 mm ; longueur : 25 cm) comportant une couche interne à base d'alumine gamma mésoporeuse (diamètre
10 des pores : 5 nm) déposée sur de l'alumine alpha constituant l'extérieur du cylindre.

• *Prétraitement thermique*

Le support a tout d'abord été prétraité thermiquement, pour "ouvrir" les pores de l'alumine. Ce traitement a été opéré à 600°C (voire 550°C) selon le profil suivant :
15 montée en température à 1°C/min jusqu'à 600°C, maintien 2h à 600°C, descente en température jusqu'à température ambiante à 1°C/min.

• *Formation d'une couche intermédiaire silice/alumine*

Suite au traitement thermique, le support a été immergé dans une solution aqueuse d'ammoniaque de pH égal à 10,5, pendant 30 minutes, puis égoutté.

20 On a ensuite immergé le support dans un sol ($S_{Si/Al}$) de silice/alumine obtenu en mélangeant :

- 1 mole de TEOS
- 4,5 moles d'éthanol
- 0,04 mole d'acide chlorhydrique
- 25 - 4 moles d'eau
- 1,5 moles de boehmite (voire 1 à 2 moles)

pendant 2 à 5 heures.

Le tube est lavé à l'éthanol.

Le support a ensuite été séché sous étuve à 65°C pendant 8 à 12 heures en position verticale.

Suite à ce séchage, le support a été traité thermiquement à 550°C selon la profil suivant : montée en température à 1°C/min, maintien à 550°C pendant 2 heures, descente en température à 1°C/min.

• ***Pré-imprégnation du support***

Suite aux différentes étapes précédentes, on a de nouveau immergé le support dans une solution aqueuse d'ammoniaque de pH égal à 10,5, pendant 30 minutes, puis on l'a égoutté.

10 Le support a ensuite été entièrement immergé pendant 2 heures dans le sol acide (S) décrit dans l'exemple 1, puis le support ainsi traité a été rincé par de l'éthanol.

On a ensuite séché le support en le laissant à l'étuve à 65°C, pendant 8 à 12 heures.

15 Suite à ce séchage, le support a été traité thermiquement à 550°C selon la profil suivant : montée en température à 1°C/min, maintien à 550°C pendant 2 heures, descente en température à 1°C/min.

2.2 dépôt de la double couche de silice dopée par du bore

• ***dépôt de la première couche***

20 Le support prétraité issu des étapes précédentes a été immergé totalement dans le sol (S), dilué par de l'alcool à 1/6 de sa concentration initiale, pendant 2 heures.

A nouveau, le support a été séché sous étuve à 65°C pendant 8 à 12 heures en position verticale, puis soumis à un traitement thermique à 550°C (montée en température à 1°C/min, maintien à 550°C pendant 2 heures, descente en température à 1°C/min).

On a ainsi obtenu le dépôt d'une première couche microporeuse de silice dopée par du bore.

• dépôt de la seconde couche

Le support recouvert ainsi obtenu a été immergé totalement, premièrement 3 minutes dans de l'éthanol, puis deuxièmement dans le sol (S), dilué par de l'alcool à 1/12 de sa concentration initiale, pendant 2 heures.

- 5 Suite à cette nouvelle immersion, le support a à nouveau été séché sous étuve à 65°C pendant 12 heures en position verticale, puis soumis à un traitement thermique à 550°C (montée en température à 1°C/min, maintien à 550°C pendant 2 heures, descente en température à 1°C/min).

A l'issue de ces étapes, on a obtenu une membrane (M2) selon l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une membrane de séparation de gaz, comprenant le dépôt d'un film d'un sol de silice sur un support poreux, puis le traitement thermique du film ainsi déposé, caractérisé en ce que le sol de silice qui est déposé sous forme de film sur le support poreux est préparé en hydrolysant un alcoxyde de silicium en présence d'une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde d'un élément trivalent où ledit élément trivalent est le bore, qui comporte les étapes successives suivantes :

(A) selon la technique sol-gel, on réalise un sol de silice dopée par du bore, en hydrolysant un alcoxyde de silicium au sein d'un milieu hydro-alcoolique contenant une quantité dopante d'un précurseur d'un oxyde de bore ;

(B) on dépose le sol ainsi préparé sur un support poreux ; et

(C) on traite thermiquement le film ainsi déposé, ce par quoi on le convertit en une couche microporeuse céramique à base de silice dopée par du bore,

où, dans le milieu de l'étape (A), la concentration en alcoxyde de silicium est comprise entre 0,3 et 4 mol/L;

l'étape (A) est conduite en introduisant de l'oxyde de bore B_2O_3 dans un milieu hydro-alcoolique contenant un alcoxyde de silicium et porté à un pH inférieur à 2; et

le dépôt de l'étape (B) est réalisé sur un support comprenant une alumine poreuse sur la surface où est effectuée le dépôt, et où

l'étape (C) est réalisée à une température comprise entre 500 et 600°C.

2. Procédé selon la revendication 1, où le précurseur d'oxyde de bore est introduit dans le milieu de formation de la silice avec un rapport molaire élément trivalent / silicium compris entre 1:100 et 1:1.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le rapport molaire élément trivalent / silicium est entre 1:20 et 1:2.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, qui comprend, préalablement à l'étape (B), une étape (A-bis) de prétraitement de la surface du support pour lui conférer des charges de surface opposées à celles de la silice dopée du sol utilisé dans le film déposé dans l'étape (B).
5. Procédé selon la revendication 4, où le sol préparé dans l'étape (A) est un sol acide de silice dopée et où le support utilisé dans l'étape (B) a une couche de surface à base d'alumine, et dans lequel l'étape (A-bis) est effectuée en imprégnant le support à base d'alumine par une solution aqueuse ayant un pH supérieur au point isoélectrique de l'alumine.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, qui comprend, préalablement au dépôt du film de l'étape (B), une étape (A-ter) de pré-imprégnation du support poreux par le sol de silice préparé par l'étape (A) suivie d'un rinçage de surface du support, puis d'un traitement thermique du support ainsi rincé.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'étape (B) est effectuée en immergeant le support poreux dans le sol.
8. Membrane comportant une couche microporeuse de silice dopée par du bore déposée sur un support poreux, obtenue selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7.
9. Membrane selon la revendication 8, dans laquelle le support poreux est un support mésoporeux.

10. Membrane selon la revendication 8 ou 9, où la couche microporeuse à base de silice dopée par du bore a une épaisseur comprise entre 50 et 500 nm.

11. Utilisation d'une membrane selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, pour la séparation d'hélium ou d'hydrogène dans des mélanges gazeux les comprenant.

12. Utilisation selon la revendication 11, où la séparation est effectuée à une température supérieure à 250°C.

13. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans une installation nucléaire comportant un circuit caloporteur d'hélium, muni d'un système de séparation de gaz pour la purification de l'hélium.