



(43) Date de la publication internationale
30 janvier 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/016524 A1

(51) Classification internationale des brevets :
B01D 67/00 (2006.01) **B01D 71/70** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2013/051800

(22) Date de dépôt international :
25 juillet 2013 (25.07.2013)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
12/57228 25 juillet 2012 (25.07.2012) FR

(71) Déposants : **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE MONTPELLIER 2 SCIENCES ET TECHNIQUES** [—/FR]; Place Eugène Bataillon, F-34095 Montpellier Cedex 5 (FR). **SPECIFIC POLYMERS** [FR/—]; Avenue de l'Europe, Cap Alpha, F-34830 Clapiers (FR). **ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER** [FR/—]; 8, rue de l'Ecole Normale, F-34296 Montpellier Cedex 5 (FR). **CERAMIQUES TECHNIQUES INDUSTRIELLES CTI** [FR/—]; 382, avenue de Moulinas, La Resclause, F-30340 Salindres (FR).

(72) Inventeurs : **DROBEK, Martin**; 214, rue de la Cardonille, F-34000 Montpellier (FR). **AYRAL, André**; 8, rue de la Capelane, F-34670 Saint-Bres (FR). **JULBE, Anne**; 9, rue Leenhardt, F-34000 Montpellier (FR). **CHARMETTE, Christophe**; 11, rue des Palatanes, F-34570 Murviel Les Montpellier (FR). **MOTUZAS, Julius**; 18, rue de Bercy, F-34000 Montpellier (FR). **LOUBAT, Cédric**; 13, rue des lavandins, F-34740 Vendargues (FR). **LOURADOUR, Eric**; Rue Transversale, F-30500 Ambroix (FR). **DEL BIANCO, Nadine**; 886b, chemin de la Transhumance, F-30340 Salindres (FR).

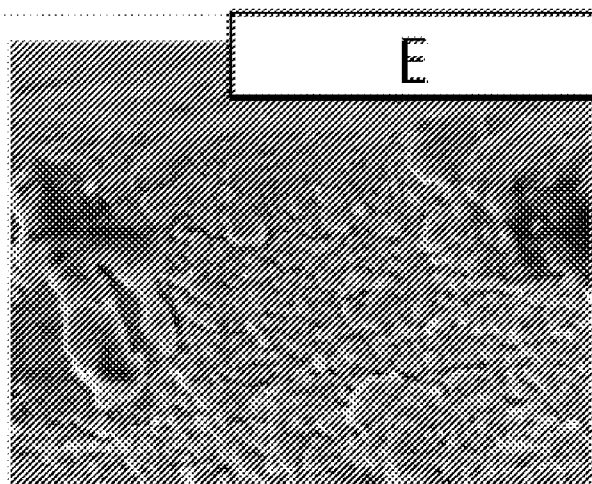
(74) Mandataires : **BOURGOIN, André** et al.; Grosset-Fournier & Demachy, 54, rue Saint Lazare, F-75009 Paris (FR).

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

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOSITE MEMBRANES, THE PREPARATION METHOD AND USES THEREOF

(54) Titre : MEMBRANES COMPOSITES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS



(57) Abstract : The present invention relates to a composite membrane comprising: a porous support structure (2), and a separating layer (1), said separating layer consisting of a porous host layer of which the pores are filled with at least one polymer (4), consisting of oligomers, and covalently grafted to the interior of said pores, on the surface thereof, the ratio between the "size of the pores of said host layer" and the "length of said oligomers, calculated on the assumption that the chain is unfolded" being in a range of approximately 0.2 to approximately 3, particularly approximately 0.3 to approximately 1, particularly approximately 0.2 to approximately 0.9 and particularly approximately 0.5 to approximately 1.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une membrane composite comprenant: une structure support poreuse (2), et une couche séparatrice (1), ladite couche séparatrice étant constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis d'au moins un polymère (4), constitué d'oligomères, et greffé de façon covalente

[Suite sur la page suivante]



WO 2014/016524 A1



(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

MEMBRANES COMPOSITES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS UTILISATIONS

L'invention concerne des membranes composites, leur procédé de préparation et leur utilisation notamment pour enrichir un milieu en au moins une substance contenue dans un mélange fluide.

On connaît des dispositifs de filtration, tels que des membranes polymères ou composites, pour enrichir des milieux en une ou plusieurs substances perméables à travers lesdits dispositifs. Ces membranes, en fonction des caractéristiques des éléments qui les constituent, permettent de ne laisser passer que certains composés.

Au cours des dernières décennies, d'énormes progrès ont été réalisés dans la conception, la microstructure et la formulation des membranes polymères pour améliorer leurs performances. Les améliorations se sont portées sur le facteur de séparation, la perméabilité, la stabilité et le coût de production et d'utilisation des membranes.

Un premier type de membranes correspond à des membranes polymères asymétriques pour la séparation de gaz, elles sont constituées d'une couche mince sélective de 0,1 à 0,5 micromètre d'épaisseur de polymère sur une structure support très poreuse plus épaisse de 100 à 200 micromètres de polymère. Cependant, les flux de gaz à travers ces membranes sont généralement faibles et des pressions élevées sont souvent nécessaires pour obtenir des perméances acceptables, supérieures à environ de 10^{-8} mol / (m² s Pa).

Un autre type de membranes asymétrique comporte un support en céramique (alumine) surmonté d'une couche de surface en polymère, dans lesquels la céramique est en alumine et le polymère est un polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces membranes permettent de coupler la stabilité mécanique, thermique et chimique du support céramique aux propriétés de séparation du revêtement en PDMS (S.M. Dutczak *et al.*, « *Composite capillary membrane for solvent resistant nanofiltration SRNF* », Journal of Membrane Science 372 (2011) 182–190). Des études concernant les effets de la masse moléculaire des PDMS sur les caractéristiques d'une membrane PDMS/céramique ont démontré l'intérêt d'utiliser des PDMS avec une haute masse moléculaire (masse moléculaire moyenne supérieure à 70 000 g/mol) pour obtenir un revêtement de polymère sans défaut (Wang Wei *et al.*, « *Effects of polydimethylsiloxane (PDMS) molecular weight on performance of PDMS/ceramic composite membranes* » Journal of Membrane Science 375 (2011) 334–344). Dans ces membranes, le polymère est fixé au support de manière mécanique, de par une infiltration du polymère dans la céramique permise par la rugosité de la surface

céramique. Un inconvénient potentiel de telles membranes réside dans la dégradation rapide, notamment par décohésion ou érosion mécanique de la couche de polymère due aux conditions d'utilisation de la membrane.

Un autre type de membranes récemment développées concerne des membranes de
5 pervaporation dont les couches de polymère sont polymérisées directement sur le support
céramique par la condensation d'oligomères « A » en polymère directement sur des
oligomères « B » greffés au préalable sur la membrane céramique (Yoram Cohen,
« *Ceramic supported polymer pervaporation membrane* », Brevet US n° 6,440,309). Cette
technique permet d'obtenir une phase de polymère liée de manière covalente au support,
10 présentant ainsi une plus importante résistance aux conditions d'utilisation de la
membrane. Cependant, au vu de la taille des oligomères et de la couche polymérisée en
surface, les membranes risquent de présenter une perméabilité, une tenue thermique et une
résistance à l'érosion limitées par les propriétés intrinsèques du polymère.

15 Un des buts de l'invention est de proposer des membranes composites dont les
propriétés de perméabilité et de sélectivité sont reproductibles et durables.

Un autre but de l'invention est un procédé simple et robuste de préparation de
membranes composites dont les propriétés de perméabilité et de sélectivité sont
reproductibles et durables.

20

L'invention consiste en une membrane composite comprenant :

- une structure support poreuse, et
- une couche séparatrice,

ladite couche séparatrice étant constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores
25 sont remplis d'au moins un polymère, constitué d'oligomères, et greffé de façon covalente
sur la surface desdits pores,

le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur des
susdits oligomères, calculée en supposant leur chaîne dépliée, » étant dans une gamme
d'environ 0,2 à environ 3.

30

L'invention consiste en une membrane composite comprenant :

- une structure support poreuse, et
- une couche séparatrice,

ladite couche séparatrice étant constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis d'au moins un polymère, constitué d'oligomères, et greffé de façon covalente à l'intérieur desdits pores, sur la surface de ceux-ci,

le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant leur chaîne dépliée, » étant dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3.

Les Inventeurs ont constaté que le rapport entre la « taille des pores de la couche hôte » et la « longueur des oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée » a une importance dans la mesure où il permet de réaliser un remplissage des seuls pores de la couche hôte, sans remplir des pores de la structure support. Ce remplissage sélectif permet de diminuer l'épaisseur du matériau polymère en évitant le remplissage des pores de la structure support par le polymère et en évitant ou en minimisant la création d'une couche épaisse de polymère sur la surface de la couche séparatrice. Ainsi, grâce à ce rapport, la membrane composite présente des qualités de perméabilité et de sélectivité. Si ce rapport est inférieur à environ 0,2, le remplissage des pores de la couche hôte par le polymère n'est pas complet car les oligomères sont trop gros pour pénétrer facilement dans les pores, si ce rapport est supérieur à environ 3 le remplissage des pores de la couche hôte par le polymère n'est également pas complet car les oligomères sont trop petits pour remplir complètement le volume des pores en utilisant le mode de réalisation de l'invention.

Le rapport entre la « taille des pores de la couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, est notamment dans une gamme d'environ 0,3 à environ 1, et notamment d'environ 0,2 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1.

La membrane composite est susceptible d'être perméable à un ou plusieurs gaz pour permettre leur diffusion ou d'être perméable à des fluides pour permettre leur diffusion à travers la membrane. L'évolution de la perméabilité à un ou plusieurs gaz en fonction de la température correspond à une activation thermique du transport.

Le coefficient de perméabilité (P_e) de la membrane est obtenu par des expériences de mesure de flux d'un gaz pur donné à travers la membrane. Il est obtenu en multipliant la perméance mesurée (Π) par l'épaisseur (e) de la membrane.

$$P_e = \Pi \times e$$

5

La perméance (Π) permet d'évaluer le niveau de perméabilité à un fluide d'un matériau homogène pour une épaisseur donnée. Elle est reliée au coefficient de perméabilité P_e ($\Pi = P_e / e$), où « e » est l'épaisseur, en mètres, du matériau membranaire. Elle caractérise la quantité de fluide traversant un mètre carré de matériau en une seconde pour une différence de pression d'un Pascal entre les deux faces ; la perméance s'exprime en mol/(m².s.Pa). C'est un flux normalisé par unité de pression. Elle est déterminée en mesurant le flux de gaz en sortie de membrane (perméat) à l'aide d'un débitmètre à gaz.

10

$$\Pi = \frac{\text{Quantité (Perméat)}}{\text{Surface (Membrane)} \times \text{Temps} \times \Delta P \frac{A_{\text{mont}}}{A_{\text{aval}} \text{ Perméat}}}$$

La sélectivité décrit l'aptitude d'une membrane à séparer les constituants d'un mélange. Le simple rapport des perméances (ou des perméabilités) de deux gaz purs a et b permet d'accéder à une sélectivité dite idéale ($\alpha_{a/b}^* = \Pi_a / \Pi_b = P_a / P_b$). Pour les mélanges de gaz a/b, la sélectivité $\alpha_{a/b}$ est aussi appelée facteur de séparation. Elle correspond au rapport des fractions molaires x_a et x_b des deux gaz a et b, dans le perméat et dans l'alimentation :

20

$$\alpha_{A/B} = \frac{\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{perméat}}}{\left(\frac{x_A}{x_B} \right)_{\text{alim}}}$$

L'expression « structure support poreuse » désigne une structure constituée de pores servant de support à une couche séparatrice et qui confère à la membrane composite une stabilité mécanique.

25

L'expression « couche séparatrice » désigne une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par un polymère. Par « séparatrice », on entend que la couche présente des

propriétés permettant un enrichissement d'un milieu en une ou plusieurs substances, c'est à dire qu'elle permet la séparation du milieu à filtrer nommé « alimentation » en milieu filtré nommé « perméat » et en milieu retenu nommé « rétentat ».

- 5 Des membranes jugées performantes présentent des perméances et des sélectivités suffisantes, i.e. de manière générale des valeurs supérieures à 10^{-8} mol/(m².s.Pa) pour la perméance et supérieures à 10 pour la sélectivité. Cependant, en fonction du type de mélange et d'application ciblé, les valeurs de sélectivité et de perméance peuvent varier. A titre d'exemple, pour le mélange CH₄/N₂, une sélectivité (CH₄/N₂) supérieure ou égale à 5
- 10 est suffisante.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche séparatrice de la membrane composite présente une surface en contact partiel ou total avec ladite structure support poreuse et une surface externe.

15

- L'expression « surface externe » désigne la surface de la couche séparatrice en contact avec l'alimentation. L'autre surface de la couche séparatrice est en contact avec la structure support. L'expression « contact total » désigne un contact continu entre la couche séparatrice et la structure support poreuse. L'expression « contact partiel » désigne un
- 20 contact discontinu entre la couche séparatrice et la structure support poreuse, par exemple dû à un espace libre. Le minimum de contact selon un contact partiel est égal à 65% de l'aire géométrique de l'interface entre couche et support.

- Le terme « rempli » signifie que le volume interne des pores de la couche hôte, accessibles
- 25 par le polymère, est occupé par ledit polymère avec un taux d'occupation tel que le gaz ne puisse pas passer librement à travers toute l'épaisseur de la couche séparatrice par des espaces laissés vides, notamment un taux d'occupation d'environ 100 %.

- L'expression « greffé de façon covalente » signifie qu'une liaison chimique de type
- 30 covalente est établie entre le polymère et la surface des pores, à l'intérieur desdits pores.

L'expression « à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci » désigne la surface du matériau constituant la couche hôte qui forme physiquement les pores. Cette

expression ne désigne pas l'espace situé au dessus de la surface externe de la couche séparatrice.

La « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant leur chaîne dépliée » est
5 déterminée en considérant les longueurs des liaisons chimiques définies dans la littérature et l'hybridation des atomes constituant la chaîne principale des oligomères.

L'expression « taille des pores » désigne le diamètre moyen des pores en leur supposant une forme cylindrique. La « taille des pores » peut être mesurée notamment par des
10 mesures d'adsorption/désorption d'azote à 77K (e.g. avec un appareillage commercial Micromeritics ASAP 2020).

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de ladite structure support et/ou la surface externe de ladite couche séparatrice de la membrane composite
15 sont substantiellement dépourvus de polymère greffé.

L'expression « substantiellement dépourvus de polymère greffé » désigne une absence ou une présence en une quantité de polymère greffé inférieure à 10% en volume pour le support et une épaisseur inférieure à 10 nm pour la surface externe.
20

De manière avantageuse, le polymère greffé de la membrane composite est :

- un polymère, constitué d'oligomères de même nature et de même masse moléculaire, les oligomères étant fonctionnalisés, ou
- un polymère, constitué d'oligomères de nature différente, l'un au moins des
25 oligomères étant fonctionnalisé, ou
- un polymère constitué d'oligomères de même nature ayant des masses moléculaires différentes, l'un au moins des oligomères étant fonctionnalisé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la structure support poreuse
30 de la membrane composite est macroporeuse et/ou mésoporeuse, de préférence macroporeuse.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche hôte de la membrane composite est constituée de mésopores et/ou de micropores, de préférence de mésopores.

- 5 Le terme « macropores » correspond à des pores de taille supérieure à 50 nanomètres et inférieure à 1 millimètre.

Le terme « mésopores » correspond à des pores de taille comprise entre 2 nanomètres et 50 nanomètres.

- 10 Le terme « micropores » correspond à des pores de taille inférieure à 2 nanomètres et supérieure à 0,2 nanomètre.

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de la couche hôte de la membrane composite ont une répartition homogène ou inhomogène et une taille
15 d'environ 0,5 nanomètre à environ 50 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 10 nanomètres, et notamment d'environ 2 nanomètres à environ 10 nanomètres.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de la couche hôte de la membrane composite ont une taille d'environ 2 nanomètres à environ 5 nanomètres, de préférence d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres.

- 20 Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de la couche hôte de la membrane composite ont une taille d'environ 5 nanomètres à environ 10 nanomètres, de préférence d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres.

- L'expression « répartition homogène » désigne une répartition dans laquelle, pour un plan
25 donné, on retrouve uniquement des pores ayant la même taille, le plan étant parallèle à la surface de la couche hôte.

L'expression « répartition inhomogène » désigne une répartition dans laquelle, pour un plan donné, on retrouve des pores de tailles différentes.

30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de la structure support poreuse de la membrane composite ont

- une taille unique selon une répartition homogène, ou

— des tailles multiples, soit selon une répartition homogène, notamment en un gradient de taille croissant à partir de la couche mésoporeuse, soit selon une répartition inhomogène.

- 5 L'expression « gradient de taille » désigne une répartition homogène de la taille des pores dans un plan parallèle à la surface de la couche hôte et une évolution en gradient de la taille des pores dans le plan perpendiculaire à la surface de la couche hôte.

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les pores de la structure support de la membrane composite qui sont en contact avec la couche séparatrice ont une taille supérieure ou égale à deux ou trois fois la taille des pores de la couche hôte, et notamment la taille desdits pores de la structure support qui sont en contact avec la couche séparatrice ne dépassent pas environ 100 micromètres.

- 15 Si les pores du support en contact avec la couche séparatrice sont d'une taille supérieure à 100 micromètres, alors la couche séparatrice et/ou la membrane sont fragilisées.

20 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'épaisseur de la structure support poreuse de la membrane composite est d'une épaisseur comprise d'environ 1 micromètre à environ 1 centimètre, de préférence d'environ 0,1 millimètre à environ 1 millimètre.

25 Si l'épaisseur de la structure support poreuse de la membrane composite est inférieure à 1 micromètre, alors la structure support et/ou la membrane sont fragilisées. Au delà d'une épaisseur de 1 centimètre de la structure support poreuse de la membrane composite, il n'y a aucune utilité fonctionnelle pour la membrane composite.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'épaisseur de la couche hôte de la membrane composite est :

- 30 — égale ou supérieure à deux ou cinq fois la taille des pores de ladite structure support qui sont en contact avec ladite couche hôte, et
— inférieure ou égale à 100 micromètres.

Si l'épaisseur de la couche hôte de la membrane composite est inférieure à deux fois la taille des pores du support, alors la couche hôte et/ou la membrane composite sont fragilisées et il se produit une augmentation du risque de défauts au sein de la couche hôte. Si l'épaisseur de la couche hôte de la membrane composite est supérieure à 100 micromètres, il se produit alors une augmentation de la perte de charge de la membrane composite.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ladite couche hôte poreuse et ladite structure support poreuse de la membrane composite sont en matériau inorganique.

Selon un mode de réalisation particulier plus avantageux de l'invention, le matériau inorganique de la membrane composite est à base d'alumine, de zircone, de dioxyde de titane ou de composés du silicium.

Selon un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, l'alumine de la membrane composite est une alumine alpha ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou une alumine gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ou une alumine de transition.

Par « alumine de transition », on désigne une alumine chi, kappa, gamma, theta, delta ou eta.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la longueur des oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, entrant dans la constitution du polymère de la membrane composite est d'environ 0,2 nanomètre à environ 150 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 8 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 5 nanomètres, et notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 2 nanomètres.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères de la membrane composite portent des groupes fonctionnels destinés au greffage du polymère ayant une réactivité physico-chimique, notamment des groupes fonctionnels post-réticulables tels que photo-réticulables, thermo-réticulables, ou chimio-réticulables, et/ou à réactivité réversible en présence d'un stimuli externe tel que le pH, la température, la lumière, ou la pression, notamment des groupes fonctionnels amide, acide, amine, phénone.

L'expression « réactivité physico-chimique » désigne la capacité à réagir chimiquement à l'intérieur des pores, sur la surface de ceux-ci, ou avec un autre oligomère pour former des liaisons covalentes sous l'effet d'un stimulus externe.

5

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères de la membrane composite portent des groupes fonctionnels ayant une réactivité chimique, notamment des groupes fonctionnels tels qu'alcoxysilane, acide carboxylique, acide phosphonique, amide, amine, imine, maléimide ou fluoré.

10

L'expression « réactivité chimique » désigne la capacité à réagir chimiquement de façon spontanée à l'intérieur des pores, sur la surface de ceux-ci, ou avec un autre oligomère pour former des liaisons covalentes (sans l'effet d'un stimulus externe).

Les groupes fonctionnels alcoxysilane peuvent être des groupes éthoxysilanes (Si(OC₂H₅)).

15

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, des groupes fonctionnels des oligomères de la membrane composite sont destinés au greffage du polymère, notamment les groupes fonctionnels tels qu'alcoxysilane, acide carboxylique, acide phosphonique, amine et maléimide.

20

Les groupes fonctionnels des oligomères destinés au greffage du polymère correspondent aux groupes fonctionnels impliqués dans l'établissement de liaisons covalentes entre le polymère et le matériau constituant la couche hôte.

25

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, des groupes fonctionnels des oligomères de la membrane composite sont destinés à la filtration, notamment les groupes fonctionnels tels qu'amine et groupe fluoré.

Les groupes fonctionnels des oligomères destinés à la filtration correspondent aux groupes fonctionnels qui sont présents sur le polymère lors de la filtration.

30

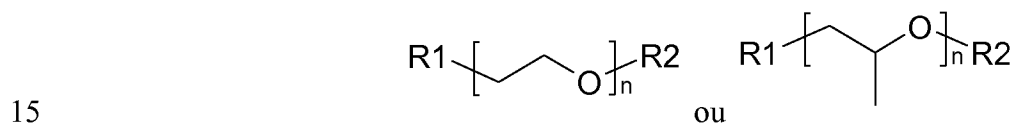
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les groupes fonctionnels des polymères greffés de la membrane composite sont destinés à la filtration, notamment les groupes fonctionnels tels qu'amine et groupe fluoré.

5 Les groupes fonctionnels des polymères greffés destinés à la filtration sont :

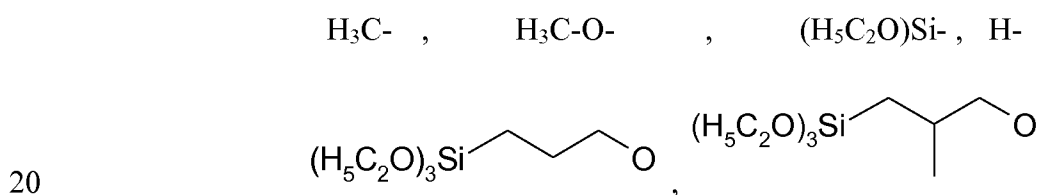
- présents sur la structure du polymère greffé, et
- en contact avec l'alimentation (milieu à filtrer).

10 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères de la membrane composite comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment au moins une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane.

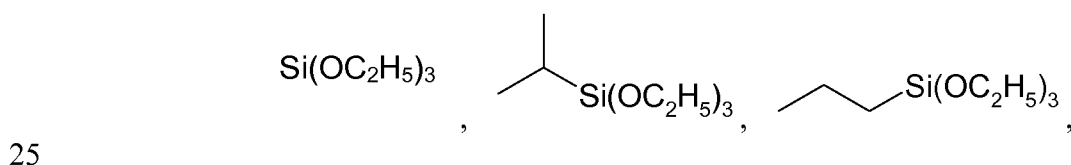
Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères de la membrane composite sont de formule générale :



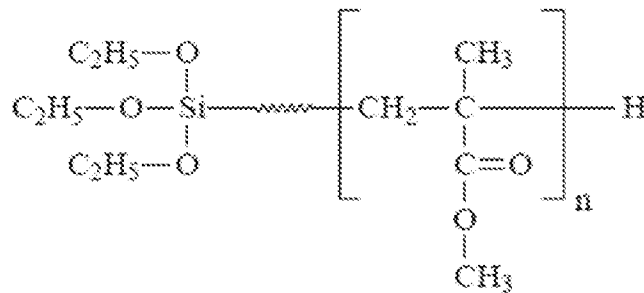
avec R1 de formule :



et R2 de formule :



ou de formule :



« n » variant de 1 à 100, et

les oligomères ayant une longueur calculée en supposant la chaîne dépliée comprise d'environ 0,2 nanomètre à environ 150 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 8 nanomètres et une masse moléculaire comprise d'environ 100 g/mol à environ 2 500 g/mol.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères de la membrane composite sont choisis parmi les produits suivant :

- 10 – I : PEO Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER [97969-60-3] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
- II : PEO Bis Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER [666829-33-0] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
- III : PPO 19 Bis Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER
- 15 [1017971-44-6] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
- IV : PMMA Triéthoxysilane End group (Nom commercial) ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
- V : MMA co Triéthoxysilane méthacrylate (Nom commercial) ; CAS NUMBER [75944-16-0] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,

20

Certains de ces oligomères se trouvent, par exemple, dans le catalogue de SPECIFIC POLYMERS sous les références suivantes :

- I : « SP-1P-2-001 »
- II : « SP-1P-2-006 »
- 25 - III : « SP-1P-2-026 »
- IV : « SP-4P-2-004 »
- V : « SP-4P-2-002 »

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la taille des pores de la couche hôte de la membrane composite est d'environ 0,5 nanomètres à environ 50 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 100 g/mol à environ 10 000 g/mol,

5 de préférence la taille desdits pores est d'environ 0,5 nanomètres à environ 10 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 100 g/mol à environ 3 000 g/mol,

et notamment la taille desdits pores est d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 350 g/mol à environ 10 1 000 g/mol,

et notamment la taille desdits pores est d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 1 000 g/mol à environ 2 500 g/mol.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est étanche aux gaz notamment à l'azote, notamment à environ 2 bar, notamment à une température supérieure ou égale à 0°C et inférieure à 50°C.

Le terme étanche correspond à une perméance inférieure à 10^{-11} mol/(m².s.Pa), telle que
20 mesurée selon la technique de perméation de gaz et de mesure du flux de perméat avec un débitmètre à gaz.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est étanche notamment à une température d'environ 0°C à environ 40°C, notamment à une
25 température d'environ 10°C à environ 40°C, notamment à une température d'environ 20°C à environ 30°C, et notamment à une température d'environ 25°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est sélective à au moins une substance contenue dans des gaz, des vapeurs ou des liquides, à
30 une température d'environ 50°C à environ 300°C.

Par sélective, on entend que la membrane composite fait preuve de sélectivité et qu'elle est apte à séparer au moins une substance à partir d'un ensemble de substances.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est sélective notamment à une température d'environ 50°C à environ 200°C, notamment d'environ 70°C à environ 180°C, notamment d'environ 85°C à environ 165°C, et notamment d'environ 100°C à environ 150°C.

5

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est sélective notamment à une température d'environ 50°C, ou d'environ 60°C, ou d'environ 70°C, ou d'environ 80°C, ou d'environ 90°C, ou d'environ 100°C, ou d'environ 110°C, ou d'environ 120°C, ou d'environ 130°C, ou d'environ 140°C, ou d'environ 150°C, ou
10 d'environ 160°C, ou d'environ 170°C, ou d'environ 180°C, ou d'environ 190°C, ou d'environ 200°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est sélective à au moins une substance contenue dans des gaz, des vapeurs ou des liquides, à
15 une pression d'environ 10^{-10} bar à environ 70 bar.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la membrane composite est sélective notamment à une pression d'environ 1 bar à environ 10 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 9 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 8 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 7 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 6 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 5 bar, et notamment d'environ 1 bar à environ 4 bar.
20

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, dans la membrane composite :
25

- la structure support poreuse :
 - est en alumine alpha,
 - a des macropores de tailles multiples répartis de manière homogène en un gradient de taille croissant à partir de la couche mésoporeuse et
30 ayant des tailles respectives de 200 nm, de 800 nm, puis de 1 000 nm,
 - est d'une épaisseur de 1 à 2 mm,
- la couche hôte :
 - est en alumine gamma ou en alumine de transition,

- a des mésopores de tailles multiples comprises dans la gamme d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres,
 - est d'une épaisseur d'environ 1 μm à environ 5 μm , notamment d'environ 3 μm ,
- 5 – le polymère greffé à l'intérieur des mésopores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci :
- est un polymère constitué de l'un des oligomères suivants :
 - I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ; de masse moléculaire de 632 g/mol, ou
 - 10 ➤ I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ; de masse moléculaire de 1 161 g/mol.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, dans la membrane composite :

- 15 – la structure support poreuse :
- est en alumine alpha,
 - a des macropores de tailles multiples répartis de manière homogène en un gradient de taille croissant à partir de la couche mésoporeuse et ayant des tailles respectives de 200 nm, de 800 nm, puis de 1 000 nm,
 - 20 ▪ est d'une épaisseur de 1 à 2 mm,
- la couche hôte :
- est en alumine gamma ou en alumine de transition,
 - a des mésopores de tailles multiples comprises dans la gamme d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres,
 - 25 ▪ est d'une épaisseur d'environ 1 μm à environ 5 μm , notamment d'environ 3 μm ,
- le polymère greffé à l'intérieur des mésopores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci :
- est un polymère constitué de l'un des oligomères suivants :
 - 30 ➤ I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ; de masse moléculaire de 1 161 g/mol, ou
 - IV : PMMA Triéthoxysilane End group ; de masse moléculaire de 1 250 g/mol, ou

- II : PEO Bis Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [666829-33-0] de masse moléculaire de 928 g/mol, ou
- est un polymère constitué d'oligomères de même nature ayant des masses moléculaires de 1 300 à 1 800 g/mol « II : PEO Bis Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [666829-33-0] ».

L'invention consiste aussi en un procédé de préparation d'une membrane composite qui comprend :

- une étape de mise en contact d'une structure support poreuse surmontée d'une couche hôte poreuse, avec des oligomères, pour imprégner ladite couche hôte poreuse d'oligomères, le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, » étant dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3,
 - une étape de condensation desdits oligomères en au moins un polymère fonctionnalisé, imprégnant ladite couche hôte poreuse, et de greffage covalent dudit polymère fonctionnalisé sur des groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de ladite couche hôte, sur la surface de ceux-ci, pour remplir les pores de la couche hôte avec ledit polymère greffé,
- pour obtenir une structure support poreuse surmontée d'une couche séparatrice constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis du susdit polymère greffé de façon covalente à l'intérieur desdits pores, sur la surface de ceux-ci.

L'expression « couche hôte poreuse » désigne la couche séparatrice avant le greffage du polymère ; elle surmonte la structure support poreuse. Les pores de cette couche hôte poreuse sont vides avant le greffage du polymère.

L'expression « imprégnation de la couche hôte poreuse d'oligomères » désigne le fait de faire pénétrer les oligomères au sein d'au moins 30% des pores accessibles de la couche hôte.

L'expression « pores accessibles » désigne les pores dans lesquels les oligomères peuvent physiquement accéder lors de l'étape de mise en contact.

Le terme condensation désigne la formation :

- de ponts M-O-Si à partir d'un groupement hydroxyle M-OH présent à l'intérieur des pores, sur la surface de ceux-ci, (où M est un atome de métal ou de silicium) et un groupement silanol ou alcoxysilane des oligomères, ou
- 5 -de ponts siloxane Si-O-Si entre deux groupements silanol ou d'un groupement silanol et d'un alcoxysilane des oligomères.

L'expression « greffage covalent » désigne une fixation au moyen d'une liaison chimique covalente.

10

L'expression « remplir les pores » désigne une occupation du volume des pores concernés.

Le rapport entre la « taille des pores de la couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, » est notamment dans une gamme
15 d'environ 0,3 à environ 1, notamment d'environ 0,2 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la couche hôte poreuse présente une surface en contact partiel ou total avec la structure support poreuse et une
20 surface externe et dans lequel les pores de ladite structure support et/ou la surface externe de ladite couche hôte poreuse sont substantiellement dépourvus de polymère greffé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de ladite couche hôte, sur la surface de ceux-ci, sont :

- 25 – présents de par la nature du matériau utilisé pour former ladite couche hôte poreuse, ou
- présents de par la nature du matériau utilisé pour former ladite couche hôte poreuse et leur nombre est augmenté grâce à des prétraitements, ou
- générés grâce à des prétraitements.

30

Un exemple de prétraitement correspond à une immersion dans une solution aqueuse dont le pH est supérieur ou inférieur au point de charge nulle du matériau formant la couche hôte poreuse.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, les groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, sont des groupements hydroxyles.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les oligomères comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ledit greffage covalent est une réaction d'oxolation.

10

La réaction d'oxolation du greffage covalent est une réaction chimique de condensation telle que définie précédemment entre les groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, et les groupements réactifs présents sur le polymère.

15

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, lesdits oligomères sont préhydrolysés dans de l'eau acide et, si l'eau n'est pas un bon solvant pour l'oligomère, on utilise également un solvant organique, notamment choisi parmi les solvants protiques polaires tels que le méthanol, l'éthanol, les thiols, les amines, les acides carboxyliques et, dans une moindre mesure, les cétones énolisables, ou bien parmi les solvants aprotiques polaires tels que, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane et la pyridine.

20

L'expression « eau acide » désigne de l'eau dans laquelle de l'acide, notamment de l'acide nitrique, a été ajouté pour obtenir un pH d'environ 2, cette eau a pour objet d'assurer l'hydrolyse de tous les groupements réactifs des oligomères.

25

Le « pH » désigne le pH de l'eau d'hydrolyse ajoutée dans le solvant des oligomères ou le pH de l'eau d'hydrolyse si l'eau est un bon solvant pour l'oligomère.

30

Le « pH » ne correspond pas au pH de la solution d'oligomères.

L'expression « bon solvant pour l'oligomère » désigne la capacité du solvant à dissoudre l'oligomère.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, on ajoute aux oligomères préhydrolysés un produit entraînant une augmentation du pH dans le cas d'une solution aqueuse ou une augmentation de la concentration en ions OH^- dans le cas d'une solution organique, suite à un traitement physique ou chimique pour former un sol préhydrolysé.

5

L'augmentation de pH ou de la concentration en ions OH^- consiste en l'évolution du pH jusqu'à une valeur supérieure à 6, ou bien en l'évolution de la concentration en ions OH^- jusqu'à une valeur supérieure à 10^{-8} mol/L.

10 Le « sol préhydrolysé » désigne la solution utilisée pour imprégner la couche hôte poreuse ; il contient :

- les oligomères,
- de l'eau, pouvant être utilisée pour la dissolution de l'oligomère,
- un solvant organique si l'eau n'est pas un bon solvant de l'oligomère,
- 15 - de l'acide, notamment nitrique ou chlorhydrique, pour porter le pH de l'eau d'hydrolyse à 2,
- le produit apte à entraîner une augmentation de pH suite à un traitement physique ou chimique.

20 L'expression « traitement physique » désigne une modification des paramètres environnementaux du sol préhydrolysé, tels que, par exemple, une modification de la température ou de la pression.

L'expression « traitement chimique » désigne une modification du sol préhydrolysé au
25 moyen d'une réaction chimique.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit produit entraînant l'augmentation de pH dans le cas d'une solution aqueuse ou une augmentation de la concentration en ions OH^- dans le cas d'une solution organique, est de l'urée et ledit
30 traitement physique est un traitement thermique.

L'expression « traitement thermique » désigne le traitement physique de type thermique.

L'expression « traitement thermique » désigne une modification de la température.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, ledit produit entraînant l'augmentation de pH dans le cas d'une solution aqueuse ou une augmentation de la concentration en ions OH^- dans le cas d'une solution organique, est du formamide et ledit traitement physique est un traitement thermique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape de mise en contact entre ledit sol préhydrolysé et ladite couche hôte poreuse est effectuée sous vide.

Cette étape de mise en contact sous vide facilite la désaération de la porosité de la couche hôte et donc une imprégnation plus rapide et plus complète de la couche hôte.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape de mise en contact entre ledit sol préhydrolysé et ladite couche hôte poreuse est effectuée de façon sélective du côté de ladite couche hôte poreuse.

Cette étape de mise en contact de façon sélective permet de limiter une imprégnation inutile du support poreux.

L'expression « façon sélective » désigne une mise en contact entre le sol préhydrolysé et la couche hôte poreuse dans laquelle on empêche le sol d'être en contact avec la face externe de la structure support poreuse.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'étape de mise en contact entre ledit sol préhydrolysé et ladite couche hôte poreuse est suivie d'une étape d'élimination du surplus du susdit sol.

Cette étape d'élimination du surplus de sol évite la formation systématique d'une couche de surface externe de polymère qui est pénalisante pour la perméabilité de la membrane finale.

30

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le traitement thermique est effectué en au moins une étape, dans une étuve à un taux d'humidité relative de 80 à 95 %, à une température de 80 à 100°C et pendant une durée de plusieurs heures, notamment de 2 heures. Cette étape peut aussi être réalisée dans d'autres types d'enceintes telles qu'une

cloche à vide avec plaque chauffante intégrée, ou encore dans un autoclave sous pression de vapeur d'eau.

5 Le traitement thermique a pour effet de décomposer l'urée ou le formamide contenu dans le sol préhydrolysé imprégné dans la couche hôte poreuse. La dégradation de ces composés entraîne l'augmentation du pH ou de la concentration en ions OH^- du sol préhydrolysé imprégné, provoquant une condensation des groupements réactifs hydrolysés et ainsi la condensation des oligomères en un polymère et le greffage dudit polymère à l'intérieur des pores de la couche hôte poreuse, sur la surface de ceux-ci.

10

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le traitement thermique est effectué sous vapeur d'eau dans un autoclave chauffé par micro-ondes à 90°C (400W) durant 2 heures puis à 150°C pendant 3 heures dans une étuve classique.

15 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, ladite étape de condensation est suivie d'une étape de séchage de la structure support poreuse surmontée de la couche hôte imprégnée d'oligomères, étape qui stabilise ledit polymère dans les pores de la couche hôte pour former la couche séparatrice.

20 L'étape de séchage favorise la condensation des oligomères préhydrolysés en éliminant le solvant et en confinant ainsi les fonctions réactives du polymère dans les pores de la couche hôte.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, les étapes du procédé sont effectuées en une seule fois pour effectuer un simple dépôt de polymère greffé ou

au moins une étape est répétée au moins une fois pour effectuer un dépôt multiple de polymère greffé, de préférence toutes les étapes sont répétées au moins une fois, en particulier, les étapes de mise en contact et de condensation sont répétées au moins une fois.

30

L'expression « simple dépôt » désigne une réalisation du procédé de préparation de la membrane en effectuant les étapes évoquées une seule fois pour remplir les pores de la couche hôte.

L'expression « dépôt multiple » désigne une réalisation du procédé de préparation de la membrane en répétant au moins une étape au minimum une fois pour remplir les pores de la couche hôte, et en particulier l'expression dépôt multiple désigne la réalisation du
5 procédé de préparation de la membrane en répétant plusieurs fois le dépôt, notamment deux fois.

Un double dépôt permet d'obtenir l'étanchéité souhaitée de la membrane à température ambiante dans le cas où un simple dépôt n'est pas suffisant. Le double dépôt permet
10 également de remplir des défauts ou des pores plus importants présents sur la couche hôte poreuse.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention :

- la couche hôte poreuse a des pores d'une taille comprise d'environ 3
15 nanomètres à environ 5 nanomètres, et
- les étapes du procédé sont effectuées une seule fois pour effectuer un simple dépôt de polymère greffé.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention :

- 20 - la couche hôte poreuse a des pores d'une taille comprise d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres, et
- chacune des étapes du procédé est répétée une seule fois pour effectuer un double dépôt de polymère greffé.

25 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de préparation d'une membrane composite comprend:

- une étape de mise en contact d'un support surmonté d'une couche hôte poreuse présentant une surface en contact partiel ou total avec une structure support poreuse et une surface externe, avec des oligomères qui :
30
 - i. comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment au moins une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane,
 - ii. sont préhydrolysés dans un solvant, par exemple l'éthanol,
 - iii. sont intégrés dans un sol préhydrolysé contenant de l'urée,
- pour imprégner ladite couche hôte poreuse d'oligomères,

le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur calculée en supposant la chaîne dépliée des susdits oligomères » étant dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3, notamment d'environ 0,3 à environ 1, et notamment d'environ 0,2 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1,

- 5 une étape, par un traitement thermique, de condensation desdits oligomères en polymère fonctionnalisé, imprégnant ladite couche hôte poreuse, et de greffage covalent par oxolation dudit polymère fonctionnalisé sur des groupements hydroxyles présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, pour remplir les pores de polymère greffé,
- 10 suivie d'une étape de séchage de la structure poreuse surmontée de la couche séparatrice.

L'étape de séchage a pour fonction notamment de stabiliser ledit polymère dans les pores de la couche hôte poreuse.

15

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le procédé de préparation d'une membrane composite comprend:

- une étape de mise en contact d'un support surmonté d'une couche hôte poreuse présentant une surface en contact partiel ou total avec une structure support poreuse et une surface externe, avec des oligomères qui :
- 20 i. comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment au moins une fonction éthoxysilane,
- ii. sont préhydrolysés dans un solvant, par exemple l'éthanol,
- iii. sont intégrés dans un sol préhydrolysé contenant du
- 25 formamide,

25

pour imprégner ladite couche hôte poreuse d'oligomères,

- le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur calculée en supposant la chaîne dépliée des susdits oligomères » étant compris dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3, notamment d'environ 0,3 à environ 1, notamment d'environ 0,2
- 30 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1,

une étape, par un traitement thermique, de condensation desdits oligomères en polymère fonctionnalisé, imprégnant ladite couche hôte poreuse, et de greffage covalent par oxolation dudit polymère fonctionnalisé sur des

groupements hydroxyles présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, pour remplir les pores de polymère greffé, suivie d'une étape de séchage de la structure poreuse surmontée de la couche séparatrice.

5

L'invention consiste aussi en l'utilisation des membranes composites décrites dans la présente demande pour l'enrichissement d'un milieu en au moins une substance contenue dans des gaz, des vapeurs ou des liquides, par mise en contact de ladite membrane composite avec lesdits gaz, lesdites vapeurs ou lesdits liquides.

10

Le terme « enrichissement » désigne la filtration préférentielle à travers la membrane d'au moins une substance contenue dans le milieu à filtrer (alimentation) pour enrichir de ladite ou desdites substance(s) le milieu filtré (perméat).

L'enrichissement d'un milieu en au moins une ou plusieurs substances est permis par la perméation sélective de la ou des substances par rapport à d'autres substances. La perméation sélective est permise grâce à un ensemble de mécanismes tels que la solubilité, la diffusion ou encore le tamisage moléculaire.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'enrichissement est réalisé à une température d'environ 50°C à environ 300°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'enrichissement est réalisé notamment à une température d'environ 50°C à environ 200°C, notamment d'environ 70°C à environ 180°C, notamment d'environ 85°C à environ 165°C, et notamment d'environ 100°C à environ 150°C.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'enrichissement est réalisé à une pression d'environ 10^{-10} bar à environ 70 bar.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'enrichissement est réalisé notamment à une pression d'environ 1 bar à environ 10 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 8 bar, et notamment d'environ 1 bar à environ 6 bar.

Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'enrichissement d'un milieu en au moins une substance consiste en l'enrichissement d'un milieu en au moins un gaz.

- 5 Selon un mode de réalisation encore plus avantageux de l'invention, le gaz pour l'enrichissement d'un milieu est choisi notamment parmi He, H₂, CO₂, CO, CH₄ et N₂.

Des applications typiques des membranes composites de la présente demande sont :

- l'enrichissement en hydrocarbures gazeux C1-C4, ou
- 10 - l'extraction de vapeur d'eau ou des composés organiques volatiles (COV),
- la séparation de l'azote ou de l'oxygène de l'air,
- la séparation de l'hydrogène de gaz tels que l'azote et le méthane,
- la récupération de l'hydrogène à partir des flux de production des usines de production d'ammoniaque,
- 15 - la récupération de l'hydrogène dans les processus de raffinage du pétrole,
- la séparation du méthane à partir d'autres composants des biogaz,
- l'enrichissement en oxygène de l'air dans le domaine médical ou métallurgique,
- l'enrichissement en azote d'espaces creux dans les systèmes d'inertage pour prévenir l'explosion des réservoirs d'essence,
- 20 - l'extraction de vapeurs d'eau à partir de gaz naturels et d'autres gaz,
- l'extraction du CO₂ de gaz naturels,
- l'extraction du H₂S de gaz naturels,
- l'extraction de composés organiques volatiles (COV) de l'air de flux d'échappements,
- 25 - la dessiccation ou la déshumidification de l'air.

1. FIGURES

1.1. Figures 1a, 1b, 1c, 1d et 1e

- 30 Les figures 1a à 1e présentent de façon schématique les morphologies des membranes composites obtenues lorsqu'un polymère est imprégné ou greffé sur/dans une membrane céramique. On observe les différents emplacements du polymère sur/dans le support poreux. Les figures 1a et 1b présentent des membranes typiques décrites dans l'art antérieur, les figures 1c, 1d et 1e correspondent à l'invention.

Plus précisément,

- 1a) représente le cas où la couche hôte (de la couche séparatrice) et la structure support sont complètement remplies par le polymère et une couche de polymère est présente en surface ; les chiffres 1 à 6 représentent :
- 5 1- couche séparatrice (couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par le polymère),
2- structure support poreuse,
3- polymère,
4- pore de la couche hôte poreuse rempli par le polymère (délimité par les lignes pointillées),
10 5- matériau céramique constituant la couche hôte poreuse et la structure support poreuse,
6- pore de la structure support poreuse (délimité par les lignes pointillées),
- 15 1b) représente le cas où la couche hôte (de la couche séparatrice) et la structure support sont complètement remplies par le polymère et il n'y a pas de couche de polymère en surface ; les chiffres 1 à 6 représentent:
- 20 1- couche séparatrice (couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par le polymère),
2- structure support poreuse,
3- polymère,
4- pore de la couche hôte poreuse rempli par le polymère (délimité par les lignes pointillées),
5- matériau céramique constituant la couche hôte poreuse et la structure support poreuse
25 6- pore de la structure support poreuse (délimité par les lignes pointillées),
- 1c) représente le cas où seule la couche hôte (de la couche séparatrice) est remplie par le polymère, les pores de la structure support ne contiennent pas de matériau polymère ; présence d'une couche de polymère en surface ; les chiffres 1 à 6 représentent:
- 30 1- couche séparatrice (couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par le polymère),
2- structure support poreuse,

- 3- polymère,
- 4- pore de la couche hôte poreuse rempli par le polymère (délimité par les lignes pointillées),
- 5- matériau céramique constituant la couche hôte poreuse et la structure support poreuse,
- 6- pore de la structure support poreuse (délimité par les lignes pointillées),
- 1d) il s'agit d'un mode de réalisation avantageux, correspondant au cas où seule la couche hôte de la couche séparatrice est remplie par le polymère, les pores de la structure support ne contiennent pas de matériau polymère ; absence de couche de polymère en surface ; les chiffres 1 à 6 représentent:
- 1- couche séparatrice (couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par le polymère),
- 2- structure support poreuse,
- 3- polymère,
- 4- pore de la couche hôte poreuse rempli par le polymère (délimité par les lignes pointillées),
- 5- matériau céramique constituant la couche hôte poreuse et la structure support poreuse,
- 6- pore de la structure support poreuse (délimité par les lignes pointillées),
- 1e) représente le cas où les seuls pores de la couche hôte de la couche séparatrice, ici mésoporeuse, sont remplis sélectivement par des oligomères réticulés, greffés chimiquement de façon covalente sur les grains de céramique ; les pores de la structure support ne contiennent que peu de matériau polymère, ils ne sont pas remplis ; les chiffres 1 à 6 représentent:
- 1- couche séparatrice (couche hôte poreuse dont les pores sont remplis par le polymère),
- 2- structure support poreuse,
- 3'- représentation d'une chaîne d'un oligomère constituant le polymère,
- 4- pore de la couche hôte poreuse rempli par le polymère (délimité par les lignes pointillées),

- 5- matériau céramique constituant la couche hôte poreuse et la structure support poreuse,
- 6- pore de la structure support poreuse (délimité par les lignes pointillées).

5

La figure 1d présente le cas qui permet d'obtenir les meilleurs flux tout en conservant la sélectivité du polymère. La reproduction de ce cas idéal n'est pas possible par les méthodes classiques d'imprégnation de polymères décrites dans l'art antérieur car la polymérisation démarre préalablement à l'imprégnation. En effet, ces méthodes, à la différence de celle de l'invention, ne permettent pas ou peu de favoriser à la fois le remplissage sélectif des pores de la couche séparatrice, tout en évitant le remplissage important des pores de la structure support poreuse mais aussi la formation d'une couche de polymère sur la surface de la couche séparatrice.

15 1.2. Figure 2

La figure 2 présente le schéma de principe de la synthèse du sol préhydrolysé contenant les oligomères, utilisé pour transformer la couche hôte poreuse en couche séparatrice, c'est à dire pour greffer de façon covalente le polymère à l'intérieur des pores de la couche hôte poreuse, sur la surface de ceux-ci.

20

1.3. Figure 3

La figure 3 présente les vues en coupe des membranes composites de la présente invention.

Ces membranes ont été obtenues avec une couche hôte poreuse en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ avec des pores d'une taille d'environ 3 nm à environ 5 nm, après un dépôt (ligne 1) ou deux dépôts (ligne 2) des sols d'oligomères (I : « SP-1P-2-001 » ; II : « SP-1P-2-006 » ; III : « SP-1P-2-026 » ; IV : « SP-4P-2-004 » ; V : « SP-4P-2-002 ») dans l'eau, dans l'isopropanol ou dans l'acétone.

On peut comparer les vues en coupe des membranes composites de la présente invention aux schémas des figures 1a, 1b, 1c, 1d et 1e.

A. Oligomères « I », $M_W = 2\,250$ g/mol, (solvant : H_2O)

premier + deuxième dépôt : type 1e.

B. Oligomères « II », $M_W = 1\,550$ g/mol, (solvant : H_2O)

- premier + deuxième dépôt : type 1e
- C. Oligomères « III », $M_W = 1\,750$ g/mol, (solvant : isopropanol)
premier dépôt : type E, deuxième dépôt : type 1c
- D. Oligomères « I », $M_W = 632$ g/mol, (solvant : H_2O)
5 premier + deuxième dépôt : type 1e
- E. Oligomères « I », $M_W = 632$ g/mol, (solvant : isopropanol)
premier + deuxième dépôt : type 1e
- F. Oligomères « I », $M_W = 1\,161$ g/mol, (solvant : H_2O)
premier + deuxième dépôt : type 1e
- 10 G. Oligomères « IV », $M_W = 1\,250$ g/mol, (solvant : acétone)
premier + deuxième dépôt : type 1c
- H. Oligomères « II », $M_W = 928$ g/mol, (solvant : acétone)
premier dépôt : type 1e, deuxième dépôt : type 1c
- 15 Lorsque $M_W = 1690$ g/mol pour l'oligomère IV, le premier + deuxième dépôt est de type 1c ou 1e.

1.4. Figure 4

La figure 4 présente sous forme de graphe la séparation des mélanges de gaz avec
20 la membrane D0 qui fait l'objet de l'exemple 33.

En abscisse est représentée la température et en ordonnée le facteur de séparation.

2. PREPARATION DES MEMBRANES COMPOSITES DE L'INVENTION

2.1. Supports poreux et couches hôtes poreuses

Membranes [A0 à A8] ; [B0 à B8] ; [C0 à C8]

On a utilisé une structure tubulaire en alumine (Al_2O_3). La structure est asymétrique avec une couche hôte (d'une épaisseur de 3 à 5 micromètres) à l'intérieur du tube en alumine gamma et trois couches de support (d'une épaisseur totale de 1,5 millimètres) en
30 alumine alpha de tailles de pores croissantes : 200, 800 et 1 000 nm. Suivant la taille des pores de la couche hôte, on a distingué deux structures support/couche hôte, dans la première, les pores de la couche hôte ont une taille d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres, dans la seconde, les pores de la couche hôte ont une taille d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres.

Membrane [D0]

On a également utilisé un deuxième type de support. Il s'agit d'un support tubulaire monocanal à base d'alumine fourni par « CTI SA » avec une couche hôte en zircone dite « 15 kiloDaltons » (d'une épaisseur de 5-10 microns). Les pores de la couche hôte ont une
 5 taille d'environ 5 nm à 10 nm, et les pores de la couche support ont une taille de 150 à 200 nm. La longueur du support est de 150 mm. Ledit support tubulaire monocanal comporte au moins une couche de support, de préférence trois.

2.2. Sols préhydrolysés

La formulation des sols est définie pour obtenir une concentration constante en
 10 groupes trialkoxysilane dans le sol égale à 0,1 M. Les concentrations de l'urée et de l'acide nitrique sont de 0,01 M. Pour une masse fixée de chaque oligomère (3 grammes), les quantités de solvant, d'urée, d'acide et éventuellement de l'eau ajoutée sont indiquées dans le tableau suivant. 10 sols préhydrolysés ont été obtenus.

Compositions typiques des sols										
N° du Sol	Caractéristiques des oligomères				Masse de l'oligomère (g)	Solvant	Masse du solvant (g)	Urée (mg)	HNO ₃ (70wt%wt dans H ₂ O) (mg)	Eau additionnelle (g)
	Référence de l'oligomère	Mw/ (g/mol)	Triéthoxy-silane mol/100g de produit	Type de produit						
1	SP-1P-2-001	2 250	0.046	cire	3	H ₂ O	13.8	8.4	12.5	-
2	SP-1P-2-006	1 550	0.128	cire		H ₂ O	38.4	23.3	34.8	-
3	SP-1P-2-006					isopropanol	30.1	23.3	34.8	0.21
4	SP-1P-2-026	1 750	0.141	cire		isopropanol	33.2	25.6	38.3	0.23
5	SP-1P-2-001	632	0.158	liquide		H ₂ O	47.4	42.9	42.9	-
6	SP-1P-2-001	632	0.158	liquide		isopropanol	37.2	28.7	42.9	0.26
7	SP-1P-2-001	1 161	0.086	liquide		H ₂ O	22.8	15.6	23.4	0.14
8	SP-4P-2-004	1250	0.081	poudre		acétone	19.2	14.7	22.0	0.13
9	SP-1P-2-006	928	0.216	cire		acétone	51.4	39.3	58.7	0.35
10	SP-4P-2-004	1690	0.059	poudre	3	acétone	17.7	10.7	16.0	0.10

Préparation des sols préhydrolysés :

3 grammes d'oligomère ont été insérés dans une fiole contenant le solvant correspondant en quantité spécifiée dans le tableau. La solution a été agitée pendant 1 à 10 minutes à température ambiante (d'environ 20°C à environ 25°C) jusqu'à dissolution complète de
 20 l'oligomère. Si l'eau n'est pas un bon solvant pour dissoudre l'oligomère, une quantité minimale d'eau égale à trois fois la quantité molaire de trialkoxysilane dans la solution a

été ajoutée pour assurer l'hydrolyse de tous les groupes alkoxysilane de l'oligomère. L'acide nitrique, dans la quantité spécifiée dans le tableau, a été préalablement rajouté sous agitation dans l'eau pour activer l'hydrolyse, ainsi que l'urée pour activer la condensation par augmentation du pH / de la concentration en OH^- lors du traitement thermique ultérieur. Le sol a été agité pendant 10 minutes, puis la quantité d'urée spécifiée dans le tableau a été ajoutée. Le sol final ainsi obtenu a été encore agité à température ambiante pendant 1,5 heures pour terminer l'hydrolyse des oligomères et assurer la dissolution complète de l'urée.

10 2.3. Imprégnation et dépôt

Les sols pré-hydrolysés (point 2.2.) ont été imprégnés dans les pores de la couche hôte des structures poreuse comportant une structure support poreuse et une couche hôte poreuse (point 2.1.).

15 L'imprégnation a été réalisée par trempage du support poreux surmonté de la couche hôte poreuse dans le sol préhydrolysé, éventuellement sous vide pendant 10 minutes pour une meilleure imprégnation des pores de la couche hôte poreuse, puis par tirage vertical du support hors du sol.

Ensuite, pour le traitement thermique, le support imprégné a été placé dans une étuve à 20 80°C avec un taux d'humidité relative de 80% pendant 17h, puis à 90°C avec un taux d'humidité relative de 70% pendant 1,5h.

Enfin, un séchage a été réalisé à une température de 150°C pendant 3h.

25 Le traitement thermique a pour particularité de décomposer l'urée du sol pré-hydrolysé imprégné dans les pores de la couche hôte, provoquant une augmentation du pH, activant la condensation des fonctions silanol et ainsi la polymérisation / greffage des oligomères dans les pores de la couche hôte poreuse.

L'étape de séchage a pour objet de stabiliser le matériau membranaire dans les pores.

30 Un second dépôt peut être effectué selon le même protocole pour assurer un remplissage de tous les pores de la couche hôte.

Le greffage covalent peut être contrôlé par analyse spectroscopique infrarouge ou RMN solide du ^{29}Si de la poudre obtenue par grattage de la couche séparatrice. On

retrouve une quantité couche séparatrice très faible dans laquelle la proportion de ponts Si-O-Al est elle-même très faible.

3. Procédures de mesures des performances des membranes

5

Les performances des membranes sont mesurées par perméation de gaz purs avec mesure du flux de perméat à l'aide d'un débitmètre à gaz.

10 Pour apprécier les résultats, on les compare par rapport aux valeurs références préalablement définies.

De manière générale, la sélectivité est considérée comme :

- faible si elle est inférieure à la sélectivité de Knudsen (racine carrée du rapport inverse des masses molaires des 2 gaz purs considérés),
- 15 - bonne si elle est supérieure à la sélectivité de Knudsen, et
- excellente si elle est très supérieure à la sélectivité de Knudsen.

Par exemple la sélectivité de Knudsen pour le couple He/N₂ est égale à $(28/4)^{1/2}$ soit 2,64)

20 On considère que la membrane est imperméable si la perméance est non mesurable avec le débitmètre à gaz, c'est à dire inférieure à 10^{-11} mol/(m².s.Pa).

La perméance est considérée comme :

- faible si comprise entre 10^{-11} et 10^{-9} mol/(m².s.Pa),
- bonne si comprise entre 10^{-9} et 10^{-7} mol/(m².s.Pa),
- excellente si supérieure à 10^{-7} mol/(m².s.Pa).

25

Une membrane est jugée performante si ses valeurs de perméance et de sélectivité correspondent à des valeurs jugées bonnes ou excellentes, comme définies ci-dessus.

30 Cependant, ces valeurs sont relatives et dépendantes des gaz considérés ainsi que des applications ciblées. A titre d'exemple, une sélectivité CH₄/N₂ de l'ordre de 5 – 7 peut être considérée comme excellente et la membrane considérée comme économiquement viable.

Aussi, une sélectivité H₂/N₂ de l'ordre de 100 avec une perméance au minimum de 10^{-7} mol/(m².s.Pa) permettent de constituer une membrane viable.

Exemples 1 à 28 – Membranes composites obtenues

Les membranes qui ont été obtenues à l'issue de la préparation des membranes sont listées dans le tableau suivant :

5

Exemple	Référence Membrane	Tailles des pores de la couche hôte (nanomètres)	Sol typique				Nombre de dépôts
			N° du sol	Oligomère		Solvant	
				Référence oligomère	M _w (g/mol)		
1	A0	[~ 3 à ~5]	1	SP-1P-2-001	2 250	H ₂ O	1
2	A1	[~ 3 à ~5]	2	SP-1P-2-006	1 550	H ₂ O	1
3	A2	[~ 3 à ~5]	3	SP-1P-2-006	1 550	Isopropanol	1
4	A3	[~ 3 à ~5]	4	SP-1P-2-026	1 750	Isopropanol	1
5	A4	[~ 3 à ~5]	5	SP-1P-2-001	632	H ₂ O	1
6	A5	[~ 3 à ~5]	6			Isopropanol	1
7	A6	[~ 3 à ~5]	7	SP-1P-2-001	1 161	H ₂ O	1
8	A7	[~ 3 à ~5]	8	SP-4P-2-004	1 250	Acétone	1
9	A8	[~ 3 à ~5]	9	SP-1P-2-006	928	Acétone	1
10	B0	[~ 5 à ~8]	1	SP-1P-2-001	2 250	H ₂ O	1
11	B1	[~ 5 à ~8]	2	SP-1P-2-006	1 550	H ₂ O	1
12	B2	[~ 5 à ~8]	3	SP-1P-2-006	1 550	Isopropanol	1
13	B3	[~ 5 à ~8]	4	SP-1P-2-026	1 750	Isopropanol	1
14	B4	[~ 5 à ~8]	5	SP-1P-2-001	632	H ₂ O	1
15	B5	[~ 5 à ~8]	6			Isopropanol	1
16	B6	[~ 5 à ~8]	7	SP-1P-2-001	1 161	H ₂ O	1
17	B7	[~ 5 à ~8]	8	SP-4P-2-004	1 250	Acétone	1
18	B8	[~ 5 à ~8]	9	SP-1P-2-006	928	Acétone	1
19	C0	[~ 5 à ~8]	1	SP-1P-2-001	2 250	H ₂ O	2
20	C1	[~ 5 à ~8]	2	SP-1P-2-006	1 550	H ₂ O	2
21	C2	[~ 5 à ~8]	3	SP-1P-2-006	1 550	Isopropanol	2
22	C3	[~ 5 à ~8]	4	SP-1P-2-026	1 750	Isopropanol	2
23	C4	[~ 5 à ~8]	5	SP-1P-2-001	632	H ₂ O	2
24	C5	[~ 5 à ~8]	6			Isopropanol	2
25	C6	[~ 5 à ~8]	7	SP-1P-2-001	1 161	H ₂ O	2
26	C7	[~ 5 à ~8]	8	SP-4P-2-004	1 250	Acétone	2
27	C8	[~ 5 à ~8]	9	SP-1P-2-006	928	Acétone	2
28	D0	[~ 5 à ~10]	10	SP-4P-2-004	1690	Acétone	2

Les rapports entre la « taille des pores de la couche hôte » et la « longueur des oligomères, calculée en supposant leur chaîne dépliée » des couples testés oligomère / pores de la couche hôte sont listés dans le tableau suivant :

5

Tailles des pores de la couche hôte (nanomètres)	Oligomère			Rapport taille/longueur
	Référence oligomère	Masse moléculaire (g/mol)	Longueur calculée de la chaîne dépliée (nanomètres)	
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-001	2 250	16,65	[0,18 - 0,30]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-006	1 550	13,02	[0,23 - 0,38]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-006	1 550	13,02	[0,23 - 0,38]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-026	1 750	14,37	[0,21 - 0,35]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-001	632	5,73	[0,52 - 0,87]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-001		5,73	[0,52 - 0,87]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-001	1 161	9,30	[0,32 - 0,54]
[~ 3 à ~5]	SP-4P-2-004	1 250	2,68	[1,12 - 1,86]
[~ 3 à ~5]	SP-1P-2-006	928	8,82	[0,34 - 0,57]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-001	2 250	16,65	[0,30 - 0,48]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-006	1 550	13,02	[0,38 - 0,61]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-006	1 550	13,02	[0,38 - 0,61]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-026	1 750	14,37	[0,35 - 0,56]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-001	632	5,73	[0,87 - 1,40]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-001		5,73	[0,87 - 1,40]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-001	1 161	9,30	[0,54 - 0,86]
[~ 5 à ~8]	SP-4P-2-004	1 250	2,68	[1,86 - 2,98]
[~ 5 à ~8]	SP-1P-2-006	928	8,82	[0,57 - 0,91]
[~ 5 à ~10]	SP-4P-2-004	1690	3.36	[1,49 - 2,98]

Exemple 29 – Performances des membranes A0, A1, A2, A3, A4, A5, A6, A7 et A8

Les membranes A0 à A8 sont obtenues à partir de couches hôtes possédant des pores d'une taille comprise d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres. Ces

10

membranes ont été réalisées par une étape de polymérisation des oligomères en un seul dépôt.

Les sélectivités idéales (perméance He / perméance N₂) ont été mesurées à 25°C et à $\Delta P = 4$ bar pour la série de membranes susmentionnée, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Membrane	$\Pi(\text{He})$ [mol/(m ² .s.Pa)]	$\Pi(\text{N}_2)$ [mol/(m ² .s.Pa)]	Sélectivité idéale $\alpha^* \text{He/N}_2$
A0	$3,3.10^{-10}$	$1,4.10^{-10}$	2
A1	$9,8.10^{-10}$	$4,6.10^{-10}$	2
A2	-	-	-
A3	$7,6.10^{-8}$	$4,1.10^{-8}$	2
A4	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-
A5	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-
A6	$4,8.10^{-10}$	$2,5.10^{-10}$	2
A7	$5,43.10^{-10}$	$2,25.10^{-10}$	2,4
A8	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-
Π : perméance			
NM : non mesurable			

Lorsque l'on utilise une couche hôte avec des tailles de petits mésopores (environ 3 à environ 5 nm), un remplissage des pores peut être obtenu dès le premier dépôt par polymérisation *in-situ* des plus petits oligomères. C'est ce qui est observé puisque la membrane A5 obtenue avec les plus petits oligomères ayant une masse moléculaire variant de 500 à 1 000 g/mol (sol n°6, SP-1P-2-001, M_w = 632 g/mol), est étanche à He et N₂ à 25°C.

15

Ensuite, les sélectivités idéales ($\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{N}_2]$; $\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{CO}_2]$; $\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{SF}_6]$) ont été mesurées à 100°C et 150°C et à $\Delta P = 4$ bar pour la série de membranes susmentionnée, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Membrane	100°C			150°C		
	α He/N ₂	α He/CO ₂	α He/SF ₆	α He/N ₂	α He/CO ₂	α He/SF ₆
A0	2	2	6	3	2	10
A1	2	1,2	8	3	1,3	9
A2	-	-	-	-	-	-
A3	3,5	2	>10	3,6	2	6
A4	-	-	-	8	1,4	>>10
A5	-	-	-	>10	2,6	>>10
A6	3	2	5	5	2,5	7
A7	4,6	3,1	6	3	1,5	5
A8	9	1,5	>10	>10	0,8	>10

Pour les sélectivités faibles à 25°C, on observe une augmentation de cette sélectivité avec l'augmentation de la température, notamment pour l'hélium. Cette augmentation de température provoque une activation thermique du transport. Les meilleures sélectivités
5 avec les couches hôtes ayant des tailles de pores de environ 3 à 5nm, sont observées avec les membranes A5 (sol n°6, SP-1P-2-001, 632 g/mol), et A8 (sol n°9, SP-1P-2-006, 928 g/mol) activées thermiquement à 100°C et 150°C. Ces membranes étaient étanches à 25°C.

Exemple 30 – Performances des membranes B0 à B8 et C0 à C8.

10 Les membranes B0 à B8 et C0 à C8 sont obtenues à partir des structures dont les pores de la couche hôte sont d'une taille comprise d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres. L'étape de polymérisation des oligomères a été réalisée en un seul dépôt pour les membranes B0 à B8 et en deux dépôts pour les membranes C0 à C8.

15 Les sélectivités idéales (perméance He / perméance N₂) ont été mesurées à 25°C et à $\Delta P = 4$ bar pour les séries de membranes susmentionnées, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant.

Membrane	Performances après 1 ^{er} dépôt			Membrane	Performances après 2 ^{ème} dépôt		
	Π_{He}	Π_{N_2}	$\alpha^* =$		Π_{He}	Π_{N_2}	$\alpha^* =$
B0	$4,7.10^{-8}$	$2,3.10^{-8}$	~ 2	C0	$4,0.10^{-10}$	$2,1.10^{-10}$	~ 2
B1	$9,7.10^{-8}$	$4,9.10^{-8}$	~ 2	C1	$2,8.10^{-10}$	$1,2.10^{-10}$	~ 2
B2	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-	C2	-		
B3	$9,4.10^{-8}$	$4,4.10^{-8}$	~ 2	C3	$23,0.10^{-10}$	$10,9.10^{-10}$	~ 2
B4	$56,8.10^{-8}$	$28,2.10^{-8}$	~ 2	C4	$1\,460.10^{-10}$	$797,0.10^{-10}$	~ 2
B5	$8,5.10^{-8}$	$4,1.10^{-8}$	~ 2	C5	374.10^{-10}	229.10^{-10}	~ 2
B6	$0,1.10^{-8}$	$0,02.10^{-8}$	~ 2	C6	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-
B7	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-	C7	-		
B8	$2,3.10^{-8}$	$1,52.10^{-8}$	~ 2	C8	NM ($<10^{-11}$)	NM ($<10^{-11}$)	-
Π en [mol/(m ² .s.Pa)]				NM : Non Mesurable			
$\alpha^* = \Pi_{\text{He}}/\Pi_{\text{N}_2}$							

Les membranes obtenues sont étanches à N₂ et He à 25°C et $\Delta P = 4$ bars, après un simple dépôt de SP-1P-2-006 (sol n°3, $M_w = 1\,550$ g/mol ; avec de l'isopropanol comme solvant) ou de SP-4P-2-004 (sol n°8, $M_w = 1\,250$ g/mol), correspondant respectivement aux membranes B2 et B7, i.e. avec des oligomères de masse spécifiquement comprise de 1 250 à 1 800 g/mol. Pour les oligomères plus petits (tels que les oligomères SP-1P-2-001 et SP-1P-2-006 de masses respectives de 1 161 g/mol et 928 g/mol, soit les membranes C6 et C8), un double dépôt est nécessaire. La membrane reste très perméable (perméances supérieures à 200.10^{-10} mol/(m².s.Pa)) après deux dépôts pour les oligomères trop petits ($M_w = 632$ g/mol, membranes C4 et C5).

Exemple 30 bis – Performances des membranes C0, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7 et C8

Les sélectivités idéales ($\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{N}_2]$; $\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{CO}_2]$; $\Pi[\text{He}]/\Pi[\text{SF}_6]$) ont été mesurées à 100°C et 150°C et à $\Delta P = 4$ bar pour la série de membranes susmentionnée, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Référence Membrane	100°C			150°C		
	$\alpha_{\text{He/N}_2}$	$\alpha_{\text{He/CO}_2}$	$\alpha_{\text{He/SF}_6}$	$\alpha_{\text{He/N}_2}$	$\alpha_{\text{He/CO}_2}$	$\alpha_{\text{He/SF}_6}$
C0	4	~1,2	>10	6	~1,2	>10
C1	5	~1,2	>10	9	~1,2	>>10
C2	7	~1	>10	10	1,2	>>10
C3	3	~1,5	6	3	~1,5	7
C4	2	~1	3	2	~1	3
C5	2	~1	3	2	~1	3
C6	3	~3	>10	7	7	>10
C7	-	-	-	>10	3,5	>>10
C8	10	1,2	>10	>10	1,2	>>10

Pour les membranes testées, on observe que la sélectivité idéale He/N₂, faible à 25°C (cf. exemple 30), le reste à plus haute température (100°C et 150°C). Les sélectivités les plus élevées (supérieure à 10) sont obtenues avec les membranes C1, C2, C6, C7 et C8 qui sont préparées à partir de plus gros oligomères (respectivement SP-1P-2-006 de masse moléculaire égale à 1 550 g/mol, SP-1P-2-001 de masse moléculaire égale à 1 161 g/mol, SP-4P-2-004 de masse moléculaire égale à 1 250 g/mol et SP-1P-2-006 de masse moléculaire égale à 928 g/mol). Les membranes C4 et C5, préparées avec les petits oligomères SP-1P-2-001 de masse moléculaire égale à 632 g/mol, présentent une sélectivité plus faible (au maximum égale à 3 pour les gaz considérés).

Exemple 31 – Résumé des performances des membranes A5, A8, C1, C6 et C7

Dans le tableau suivant sont regroupés les résultats des membranes, obtenues à partir des couches hôtes dont les pores sont d'une taille comprise d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres, qui présentent les meilleures performances.

Référence Membrane	$\Pi(\text{N}_2)$ à 25°C [mol/(m ² .s.Pa)]	Π [mol/(m ² .s.Pa)] (150°C)			α^* (150°C)		
		$\Pi(\text{He})$	$\Pi(\text{CO}_2)$	$\Pi(\text{N}_2)$	He/CO ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂
A5	Imperméable	4,70.10 ⁻¹⁰	1,76.10 ⁻¹⁰	NM (<10 ⁻¹¹)	2,7	>10	>10
A8	Imperméable	8,28.10 ⁻¹⁰	1,28.10 ⁻⁹	NM (<10 ⁻¹¹)	0,8	>10	>10

Dans le tableau suivant sont regroupés les résultats des membranes, obtenues à partir des couches hôtes dont les pores sont d'une taille comprise d'environ 5 nanomètres à

environ 8 nanomètres et d'un procédé de double dépôt des oligomères, qui présentent les meilleures performances.

Référence Membrane	$\Pi(\text{N}_2)$ à 25°C [mol/(m ² .s.Pa)]	Π [mol/(m ² .s.Pa)] (150°C)			α^* (150°C)		
		$\Pi(\text{He})$	$\Pi(\text{CO}_2)$	$\Pi(\text{N}_2)$	He/CO ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂
C1	NM (<10 ⁻¹¹)	8,46.10 ⁻¹⁰	6,51.10 ⁻¹⁰	NM (<10 ⁻¹¹)	~1,3	>10	>10
C6	NM (<10 ⁻¹¹)	5,64.10 ⁻¹⁰	1,13.10 ⁻¹⁰	7,87.10 ⁻¹¹	4	7	1,4
C7	NM (<10 ⁻¹¹)	1,42.10 ⁻¹⁰	NM (<10 ⁻¹¹)	NM (<10 ⁻¹¹)	~3,5	>10	NM

- 5 De façon générale, les membranes sont non perméables (perméabilité non mesurable, <10⁻¹¹ mol/(m².s.Pa)) à température ambiante et les meilleurs compromis de perméance et de sélectivité sont obtenus entre 100°C et 150°C, pour les deux couches hôtes étudiées.
- 10 Pour les couches hôtes en Al₂O₃ dont la taille de pores est d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres, un simple dépôt des plus petits polymères, i.e. faible masse moléculaire, (sol n°6, SP-1P-2-001, Mw = 632 g/mol), contenant un maximum de groupements triéthoxysilane (0,158 mole / 100 g de polymère) (« maximum » dans la mesure où la chaîne hydrocarbonée est très courte et il y a 3 fonctions alcoxysilane liées au
- 15 silicium) permet de générer les membranes les plus performantes, i.e. les plus sélectives (sélectivité idéale supérieure à 10) et les plus perméables. Ceci est attribué à une infiltration et une réticulation optimisées (la « réticulation optimisée » correspond à un fort niveau de condensation, i.e. moins de 10% des groupements silanol ne sont pas condensés) de ces petits oligomères (masse moléculaire d'environ 600 g/mol) dans les pores de la
- 20 couche hôte, pores dont la taille est d'environ 3 nm à environ 5 nm.

Pour les couches hôtes en Al₂O₃ de taille de pores d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres, deux dépôts successifs sont nécessaires pour remplir les pores de la couche hôte avec les petits oligomères considérés. L'efficacité du remplissage des pores de

25 la couche hôte est évaluée par la mesure de la perméance de N₂ après la condensation/polymérisation des oligomères.

Pour les couches hôtes présentant des pores d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres, les meilleurs résultats sont obtenus avec SP-1P-2-006 (M_w = 1 550 g/mol) et

avec un double dépôt (membrane C1 ; sol n°2). Les polymères SP-1P-2-001 ($M_w = 1\,161$ g/mol) et SP-4P-2-004 ($1\,250$ g/mol) présentent des sélectivités intéressantes en fonction des gaz à séparer (membranes C6 et C7 ; respectivement les sol n°7 et n°8). Les polymères SP-1P-2-006 ($M_w = 1\,550$ g/mol) et SP-1P-2-001 ($M_w = 1\,161$ g/mol) sont des PEG bi- et monofonctionnels présentant des masses moléculaires dans la gamme $1\,161 - 1\,550$ g/mol. Pour ce type de couche hôte, les petits oligomères (SP-1P-2-001, $M_w = 632$ g/mol) (PEG, $M_w = 632$ g/mol) ne permettent pas d'obtenir des membranes sélectives dans les conditions étudiées.

Par contre, pour les couches hôtes avec des petits pores d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres, les meilleures sélectivités idéales sont obtenues à 150°C , avec ces mêmes petits polymères SP-1P-2-001 ($M_w = 632$ g/mol) et SP-1P-2-001 ($M_w = 1\,161$ g/mol).

Exemple 32 – Performance de la membrane A5

Le tableau suivant présente l'application de la membrane A5 pour la séparation d'un mélange de gaz :

Membrane	Mélange 50/50 à 150°C et $\Delta P = 4$ bar	Perméance [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$]			Facteur de séparation	
		$\Pi(\text{H}_2)$	$\Pi(\text{CO}_2)$	$\Pi(\text{N}_2)$	CO_2/H_2	CO_2/N_2
A5	CO_2/H_2	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$		25,6	
	CO_2/N_2		$2,65 \cdot 10^{-9}$	$2,92 \cdot 10^{-10}$		9,2

Ces résultats montrent que la sélectivité CO_2/H_2 peut dépasser 25 à 150°C avec une perméance de l'ordre de 10^{-9} $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$.

Exemple 33 – Performance de la Membrane D0

Plusieurs mélanges de gaz de composition équimolaire ont été testés pour une pression transmembranaire DP de 3.7 bars et à trois températures différentes (100 , 130 et 150°C).

Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau suivant :

<u>Mélange</u> <u>50/50</u> <u>(% vol)</u>	<u>Température</u> <u>(°C)</u>	<u>Perméance</u> <u>(10^E -10 mol/(pa.s.m²))</u>		<u>Flux du</u> <u>perméat</u> <u>(l.h⁻¹.m⁻²)</u>	<u>Facteur de</u> <u>séparation</u>
H2/CO2		H2	CO2		H2/CO2
	100	1.1	0.3	4	3.6
	130	2.1	0.7	9	2.9
	150	3.5	1.3	15	2.7
CO2/N2		CO2	N2		CO2/N2
	100	0.3	0.2	4	1.6
	130	0.7	0.3	7	2.9
	150	1.2	0.4	12	3.0
H2/N2		H2	N2		H2/N2
	100	1.1	0.2	1	5.0
	130	2.1	0.3	3	6.4
	150	3.4	0.5	5	7.3
H2/CH4		H2	CH4		H2/CH4
	100	5.7	1.1	22	5.2
	130	11	1.3	36	8.1
	150	15	1.7	50	8.6

Les résultats sont également reportés sous forme de graphe dans la figure 4.

Ces résultats montrent que la sélectivité de l'hydrogène par rapport à un autre gaz augmente avec la température ce qui est cohérent avec un transport thermiquement activé.

5

Une mise en évidence des capacités de séparation de cette membrane a également été réalisée pour un mélange de 4 gaz de composition molaire 10% CH₄/20% CO₂/30% CO/40% H₂. Ces mesures ont été réalisées à 150°C et à 2 bars de DP (Pression transmembranaire). Ce mélange ainsi que sa composition sont proches de ceux obtenus par

10 certains procédés de production de gaz issus de la biomasse.

Membrane PolyCer	Perméance (10^{-10} mol/(pa.s.m ²))				Flux du perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)
	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	
D0	0.01	9	0.5	0.2	2.9

Les facteurs de séparation constatés dans ces conditions de mélange sont intéressants.

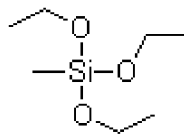
Membrane PolyCer	Facteur de séparation			
	H ₂ /CO	H ₂ /CO ₂	H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄
D0	9.8	3.0	61.5	20.6

5

Contre exemple 1 - Etude de l'applicabilité du procédé de préparation de membranes composites à partir de méthyltriéthoxysilane

10

Méthyltriéthoxysilane (C₇H₁₈O₃Si)



$M = 178 \text{ g/mol}$

Triéthoxysilane = 0,5617 mol/100g

Dimension moléculaire calculée $\approx 8,8 \text{ \AA}$

M_{Méthyltriéthoxysilane} (g)	m_{acétone} (g)	m_{HNO3} (mg)	m_{urée} (mg)	m_{H2O} (g)
0.16	22,36	38	17	0,12

15

Dans un erlenmeyer, 0.16 g de Méthyltriéthoxysilane (composé liquide) ont été pesés auquel ont été ajoutés 22,36 g d'acétone (solvant de la synthèse). La solution a été agitée quelques minutes, notamment 5 minutes.

- 38 mg d'acide nitrique (HNO_3) ont été rajoutés à l'aide d'une pipette pasteur ainsi que 17 mg d'urée, le pH de la solution est alors d'environ 2. La solution a été de nouveau agitée pour l'homogénéiser. Enfin 0,12g d'eau distillée a été ajouté pour hydrolyser les 3 fonctions éthoxysilane. Le bécher a été ensuite placé sous agitation pendant environ 2
- 5 heures à température ambiante (couvert d'un film pour limiter l'évaporation). Ensuite, la solution a été mise en contact pendant une minute avec le support céramique tubulaire de 5cm de long émaillé aux deux extrémités (support commercial Pall Exekia-couche hôte en alumine gamma traitée à 920°C - distribution de pores dans la gamme 5-8 nm). La solution a été ensuite évacuée par le bas du support. Cette étape a été effectuée
- 10 deux fois.
- Les supports imprégnés ont été placés à l'étuve pendant 17H à 80°C +80% d'humidité puis 1h30 à 90°C + 70% d'humidité et enfin 3 heures à 150°C dans une étude classique.
- En utilisant ce protocole et même après plusieurs dépôts, les membranes ne sont pas
- 15 étanches au gaz (N_2) à température ambiante (d'environ 20°C à environ 25°C). Selon ce critère, le précurseur utilisé (Méthyltriéthoxysilane) ne permet donc pas, en suivant ce protocole, de combler les pores de taille dans la gamme 5-8 nm.
- Après un premier dépôt, les perméances mesurées à 25°C sont très élevées et supérieures à $10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2.\text{s.Pa})$ pour tous les gaz testés (He , N_2 , CO_2 , SF_6).
- 20 Après un second dépôt, la perméance de l'hélium atteint encore $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2.\text{s.Pa})$.
- Le rapport taille de pores / taille alcoxyde est ici strictement supérieur à 5 ($50/8,8=5,6$).

15

REVENDICATIONS

1. Membrane composite comprenant
 - une structure support poreuse, et
 - une couche séparatrice,
- 20 ladite couche séparatrice étant constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis d'au moins un polymère, constitué d'oligomères, et greffé de façon covalente à l'intérieur desdits pores, sur la surface de ceux-ci,
le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, » étant compris dans une gamme
25 d'environ 0,2 à environ 3, notamment d'environ 0,3 à environ 1, notamment d'environ 0,2 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1.
2. Membrane composite selon la revendication 1, dans laquelle le polymère greffé est :
30
 - un polymère, constitué d'oligomères de même nature et de même masse moléculaire, les oligomères étant fonctionnalisés, ou
 - un polymère, constitué d'oligomères de nature différente, l'un au moins des oligomères étant fonctionnalisé, ou
 - un polymère constitué d'oligomères de même nature ayant des masses
35 moléculaires différentes, l'un au moins des oligomères étant fonctionnalisé.
3. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 2,
dans laquelle la structure support poreuse est macroporeuse et/ou mésoporeuse, de préférence macroporeuse, et dans laquelle la couche hôte est constituée de mésopores et/ou
40 de micropores, de préférence des mésopores,
et notamment :
 - dans laquelle les pores de la couche hôte ont une répartition homogène ou inhomogène et une taille comprise d'environ 0,5 nanomètre à environ 50 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 10 nanomètres, et
45 notamment d'environ 2 nanomètres à environ 10 nanomètres, et notamment

- ou dans laquelle :
 - les pores de la couche hôte de la membrane composite ont une taille comprise d'environ 2 nanomètres à environ 5 nanomètres, de préférence d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres, ou
 - 5 ▪ les pores de la couche hôte de la membrane composite ont une taille comprise d'environ 5 nanomètres à environ 10 nanomètres, de préférence d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres,
- ou dans laquelle les pores de la structure support qui sont en contact avec la couche séparatrice ont une taille supérieure ou égale à deux ou trois fois la taille des pores de la couche séparatrice et notamment la taille desdits pores de la structure support
- 10 qui sont en contact avec la couche séparatrice ne dépassent pas environ 100 micromètres.

4. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans

15 laquelle l'épaisseur de la structure support poreuse est d'une épaisseur comprise d'environ 1 micromètre à environ 1 centimètre, de préférence d'environ 0,1 millimètre à environ 1 millimètre,

et notamment :

- dans laquelle l'épaisseur de la couche hôte est :
 - 20 – égale ou supérieure à deux ou cinq fois la taille des pores de ladite structure support qui sont en contact avec ladite couche hôte, et
 - inférieure ou égale à 100 micromètres,
- ou dans laquelle ladite couche hôte poreuse et ladite structure support poreuse sont en matériau inorganique notamment à base d'alumine, de zircone, de dioxyde de titane ou de composés du silicium, l'alumine étant notamment une alumine alpha
- 25 (α -Al₂O₃) ou une alumine gamma (γ -Al₂O₃) ou une alumine de transition.

5. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans

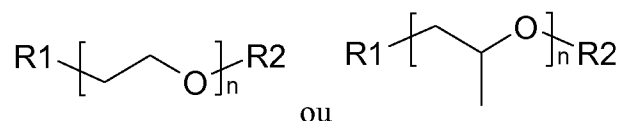
laquelle la couche séparatrice présente une surface en contact partiel ou total avec ladite

30 structure support poreuse et une surface externe, et notamment dans laquelle les pores de ladite structure support et/ou la surface externe de ladite couche séparatrice sont substantiellement dépourvus de polymère greffé.

6. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la longueur des oligomères, calculée en supposant la chaîne dépliée, entrant dans la constitution du polymère est d'environ 0,2 nanomètre à environ 150 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 8 nanomètres, notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 5 nanomètres, et notamment d'environ 0,5 nanomètre à environ 2 nanomètres.

7. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle les oligomères portent des groupes fonctionnels destinés au greffage du polymère ayant une réactivité physico-chimique, notamment des groupes fonctionnels post-réticulables tels que photo-réticulable, thermo-réticulable, ou chimio-réticulable, et/ou à réactivité réversible en présence d'un stimuli externe tel que le pH, la température, la lumière, ou la pression, notamment des groupes fonctionnels amide, acide, amine, phénone, et notamment :

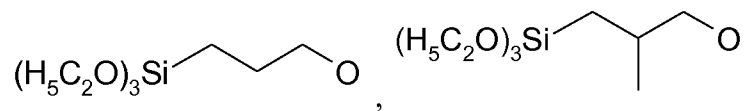
- dans laquelle les oligomères portent des groupes fonctionnels ayant une réactivité chimique, notamment des groupes fonctionnels tels qu'alcoxysilane, acide carboxylique, acide phosphonique, amide, amine, imine, maléimide ou fluoré,
- ou dans laquelle des groupes fonctionnels des oligomères sont destinés au greffage du polymère, notamment les groupes fonctionnels tels qu'alcoxysilane, acide carboxylique, acide phosphonique, amine et maléimide,
- ou dans laquelle des groupes fonctionnels des oligomères sont destinés à la filtration, notamment les groupes fonctionnels tels qu'amine et groupe fluoré,
- ou dans laquelle les groupes fonctionnels des polymères greffés sont destinés à la filtration, notamment les groupes fonctionnels tels qu'amine et groupe fluoré,
- ou dans laquelle les oligomères comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment au moins une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane,
- ou dans laquelle les oligomères sont de formule générale :



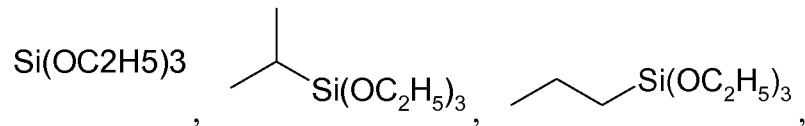
30

avec R1 de formule :

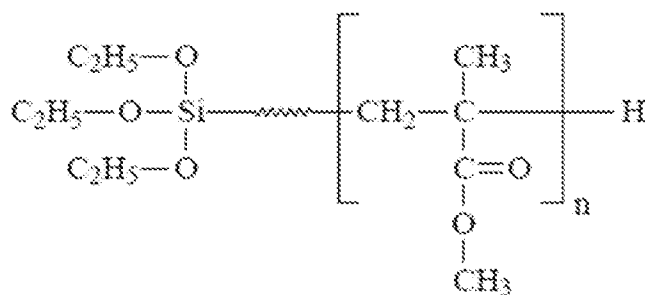




5 et R2 de formule :



ou de formule :



10

« n » variant de 1 à 100, et

les oligomères ayant une longueur calculée en supposant la chaîne dépliée comprise d'environ 0,5 nanomètre à environ 8 nanomètres et une masse moléculaire comprise d'environ 100 g/mol à environ 2 500 g/mol,

15

- ou dans laquelle les oligomères sont choisis parmi les produits suivant :
 - I : PEO Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER [97969-60-3] ; de masse moléculaire de 300 à 20000 g/mol,
 - II : PEO Bis Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER [666829-33-0] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
 - III : PPO 19 Bis Triéthoxysilane (Nom commercial) ; CAS NUMBER [1017971-44-6] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
 - IV : PMMA Triéthoxysilane End group (Nom commercial) ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,
 - V : MMA co Triéthoxysilane méthacrylate (Nom commercial) ; CAS

25

NUMBER [75944-16-0] ; de masse moléculaire de 300 à 20 000 g/mol,

8. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la taille des pores de la couche hôte est d'environ 0,5 nanomètres à environ 50 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 100 g/mol à environ 10 000 g/mol,

5 de préférence dans laquelle la taille desdits pores est d'environ 0,5 nanomètres à environ 10 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 100 g/mol à environ 3 000 g/mol,

et notamment :

- 10 • dans laquelle la taille desdits pores est d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 350 g/mol à environ 1 000 g/mol,
- ou dans laquelle la taille desdits pores est d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres et la masse moléculaire des oligomères est d'environ 1 000 g/mol à environ 2 500 g/mol.

15

9. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, laquelle est étanche aux gaz notamment à l'azote, notamment à environ 2 bar, notamment à une température supérieure ou égale à 0°C et inférieure à 50°C, notamment à une température d'environ 0°C à environ 40°C, notamment à une température d'environ 10°C

20 à environ 40°C, notamment une température d'environ 20°C à environ 30°C, et notamment à une température d'environ 25°C,

et notamment :

- laquelle est sélective à au moins une substance contenue dans des gaz, des vapeurs ou des liquides :
 - 25 ▪ à une température :
 - d'environ 50°C à environ 300°C, notamment d'environ 50°C à environ 200°C, notamment 70°C à environ 180°C notamment d'environ 85°C à environ 165°C, et notamment d'environ 100°C à environ 150°C,
 - 30 ➤ ou d'environ 50°C, ou d'environ 60°C, ou d'environ 70°C, ou d'environ 80°C, ou d'environ 90°C, ou d'environ 100°C, ou d'environ 110°C, ou d'environ 120°C, ou d'environ 130°C, ou d'environ 140°C, ou d'environ 150°C, ou d'environ 160°C, ou

d'environ 170°C, ou d'environ 180°C, ou d'environ 190°C, ou d'environ 200°C,

- 5 ▪ et/ou à une pression d'environ 10^{-10} bar à environ 70 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 10 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 9 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 8 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 7 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 6 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 5 bar, et notamment d'environ 1 bar à environ 4 bar.

10 10. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans laquelle

- 15 – la structure support poreuse :
- est en alumine alpha,
 - a des macropores de tailles multiples répartis de manière homogène en un gradient de taille croissant à partir de la couche mésoporeuse et ayant des tailles respectives de 200 nm, de 800 nm, puis de 1 000 nm,
 - est d'une épaisseur de 1 à 2 mm,
- 20 – la couche hôte:
- est en alumine gamma ou en alumine de transition,
 - a des mésopores de tailles multiples comprises dans la gamme d'environ 3 nanomètres à environ 5 nanomètres,
 - est d'une épaisseur d'environ 1 μm à environ 5 μm , notamment d'environ 3 μm ,
- 25 – le polymère greffé à l'intérieur des mésopores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci :
- est un polymère constitué des oligomères
 - I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ;
de masse moléculaire de 632 g/mol, ou
 - I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ;
30 de masse moléculaire de 1 161 g/mol.

11. Membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans laquelle

- la structure support poreuse :

- est en alumine alpha,
 - a des macropores de tailles multiples répartis de manière homogène en un gradient de taille croissant à partir de la couche mésoporeuse et ayant des tailles respectives de 200 nm, de 800 nm, puis de 1 000 nm,
 - 5 ▪ est d'une épaisseur de 1 à 2 mm,
 - la couche hôte :
 - est en alumine gamma ou en alumine de transition,
 - a des mésopores de tailles multiples comprises dans la gamme d'environ 5 nanomètres à environ 8 nanomètres,
 - 10 ▪ est d'une épaisseur d'environ 1 μm à environ 5 μm , notamment d'environ 3 μm ,
 - le polymère greffé à l'intérieur des mésopores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci :
 - est un polymère constitué des oligomères
 - 15 ➤ I : PEO Triéthoxysilane ; CAS NUMBER [97969-60-3] ;
de masse moléculaire de 1 161 g/mol, ou
 - IV : PMMA Triéthoxysilane End group ; de masse
moléculaire de 1 250 g/mol, ou
 - II : PEO Bis Triéthoxysilane; CAS NUMBER
20 [666829-33-0] de masse moléculaire de 928 g/mol, ou
 - est un polymère constitué d'oligomères de même nature ayant des masses moléculaires de 1 300 à 1 800 g/mol « II : PEO Bis Triéthoxysilane; CAS NUMBER [666829-33-0] ».
- 25 12. Procédé de préparation d'une membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comprenant :
- une étape de mise en contact d'une structure support poreuse surmontée d'une couche hôte poreuse, avec des oligomères, pour imprégner ladite couche hôte poreuse d'oligomères,
- 30 le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur des susdits oligomères , calculée en supposant la chaîne dépliée, » étant dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3, notamment d'environ 0,3 à environ 1, notamment d'environ 0,2 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1,

une étape de condensation desdits oligomères en au moins un polymère fonctionnalisé, imprégnant ladite couche hôte poreuse, et de greffage covalent dudit polymère fonctionnalisé sur des groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de ladite couche hôte, sur la surface de ceux-ci, pour remplir les pores de la couche hôte avec ledit polymère greffé

pour obtenir une structure support poreuse surmontée d'une couche séparatrice constituée d'une couche hôte poreuse dont les pores sont remplis du susdit polymère greffé de façon covalente à l'intérieur desdits pores, sur la surface de ceux-ci, et notamment :

- 10 • dans lequel l'étape de condensation est suivie optionnellement d'une étape de séchage de la structure support poreuse surmontée de la couche hôte imprégnée d'oligomères, étape qui stabilise ledit polymère dans les pores de la couche hôte pour former la couche séparatrice,
- ou dans lequel les groupements réactifs présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, sont des groupements hydroxyles,
- 15 • ou dans lequel les oligomères comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane.

13. Procédé de préparation d'une membrane composite selon la revendication 12, dans lequel lesdits oligomères sont préhydrolysés dans de l'eau acide et, si l'eau n'est pas un bon solvant pour l'oligomère, on utilise également un solvant organique, notamment choisi parmi les solvants protiques polaires tels que le méthanol, l'éthanol, les thiols, les amines, les acides carboxyliques et, dans une moindre mesure, les cétones énolisables, ou bien parmi les solvants aprotiques polaires tels que, l'acétonitrile, le diméthylsulfoxyde, le diméthylformamide, le tétrahydrofurane et la pyridine, et notamment :

- dans lequel on ajoute aux oligomères préhydrolysés un produit entraînant une augmentation du pH dans le cas d'une solution aqueuse ou une augmentation de la concentration en ions OH^- dans le cas d'une solution organique, suite à un traitement physique ou chimique pour former un sol préhydrolysé,
- 30 en particulier dans lequel ledit produit entraînant l'augmentation de pH dans le cas d'une solution aqueuse ou une augmentation de la concentration en ions OH^- dans le cas d'une solution organique, est de l'urée et ledit traitement physique est un traitement thermique.

14. Procédé de préparation d'une membrane composite selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, qui comprend:

- 5 — une étape de mise en contact d'un support surmonté d'une couche hôte poreuse présentant une surface en contact partiel ou total avec une structure support poreuse et une surface externe, avec des oligomères qui :
 - i. comportent au moins une fonction alcoxysilane, notamment au moins une fonction éthoxysilane ou méthoxysilane,
 - 10 ii. sont préhydrolysés dans un solvant, par exemple l'éthanol,
 - iii. sont intégrés dans un sol préhydrolysé contenant de l'urée, pour imprégner ladite couche hôte poreuse d'oligomères,
- le rapport entre la « taille des pores de ladite couche hôte » et la « longueur calculée en supposant la chaîne dépliée des susdits oligomères » étant compris dans une gamme d'environ 0,2 à environ 3, notamment d'environ 0,3 à environ 1, notamment d'environ 0,2
- 15 à environ 0,9, et notamment d'environ 0,5 à environ 1,,
- une étape, par un traitement thermique, de condensation desdits oligomères en polymère fonctionnalisé, imprégnant ladite couche hôte poreuse, et de greffage covalent par oxolation dudit polymère fonctionnalisé sur des groupements hydroxyles présents à l'intérieur des pores de la couche hôte, sur la surface de ceux-ci, pour remplir les pores de polymère greffé,
 - 20 suivie d'une étape de séchage de la structure poreuse surmontée de la couche séparatrice.

15. Utilisation d'une membrane composite selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, pour l'enrichissement d'un milieu en au moins une substance contenue dans des gaz, des vapeurs ou des liquides, par mise en contact de ladite membrane composite avec lesdits gaz, lesdites vapeurs ou lesdits liquides, et notamment :

- dans laquelle l'enrichissement est réalisé :
 - 30 ■ à une température d'environ 50°C à environ 300°C, notamment d'environ 50°C à environ 200°C, notamment d'environ 70°C à environ 180°C, notamment d'environ 85°C à environ 165°C, et notamment d'environ 100°C à environ 150°C,

- et/ou à une pression d'environ 10^{-10} bar à environ 70 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 10 bar, notamment d'environ 1 bar à environ 8 bar, et notamment d'environ 1 bar à environ 6 bar.

FIGURE 1a

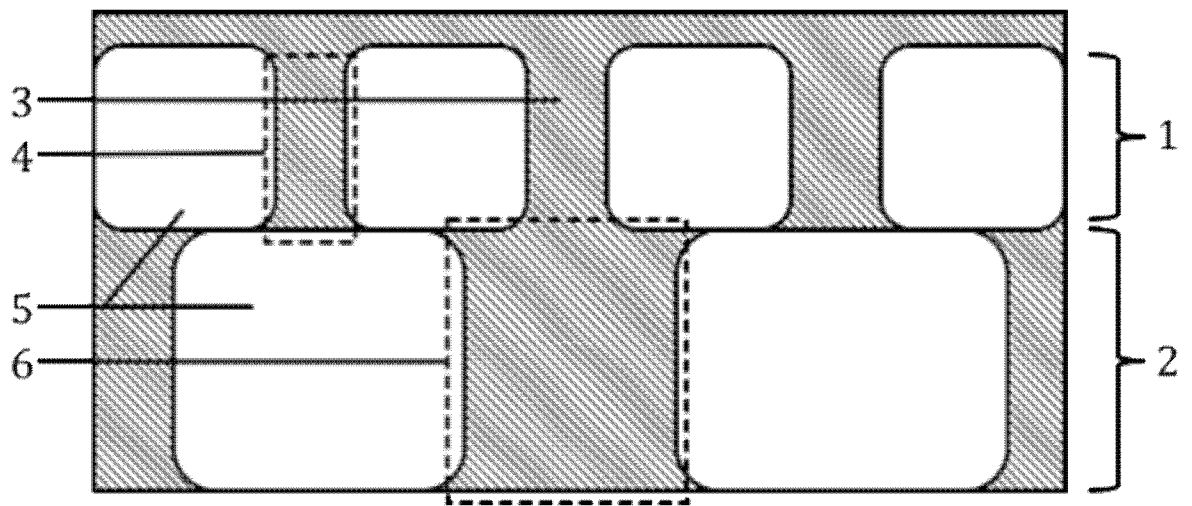


FIGURE 1b

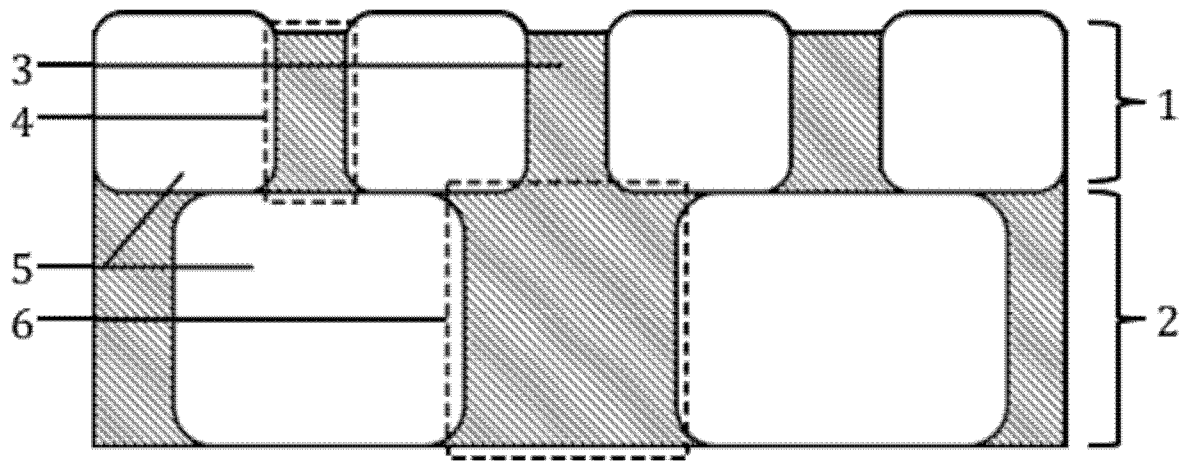


FIGURE 1c

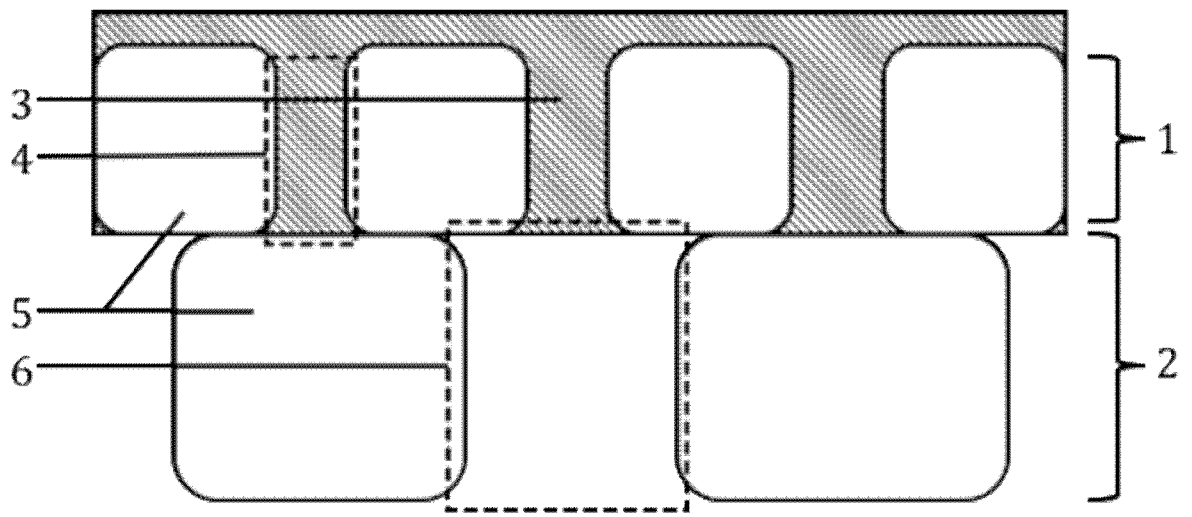


FIGURE 1d

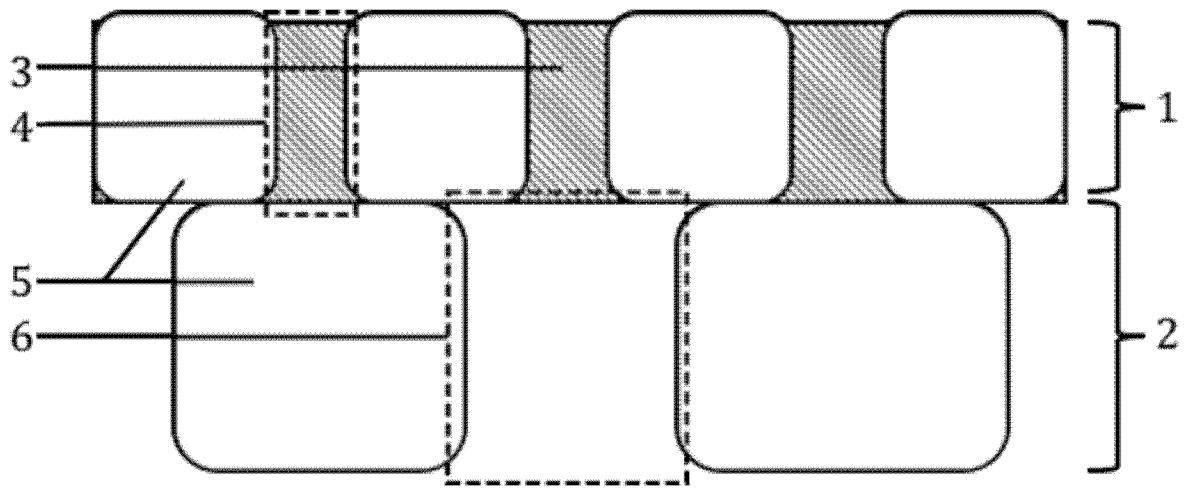


FIGURE 1e

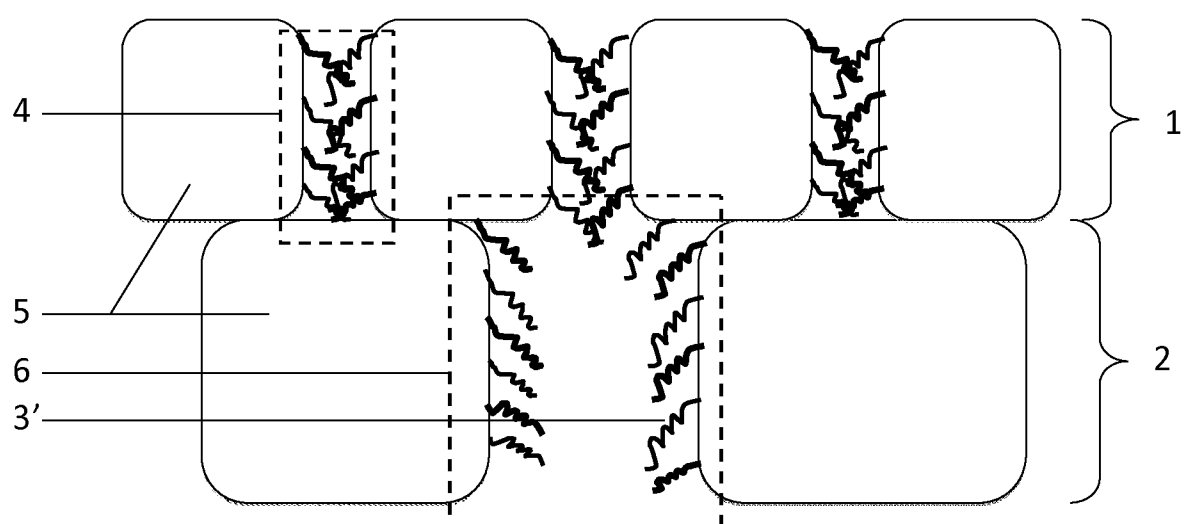


FIGURE 2

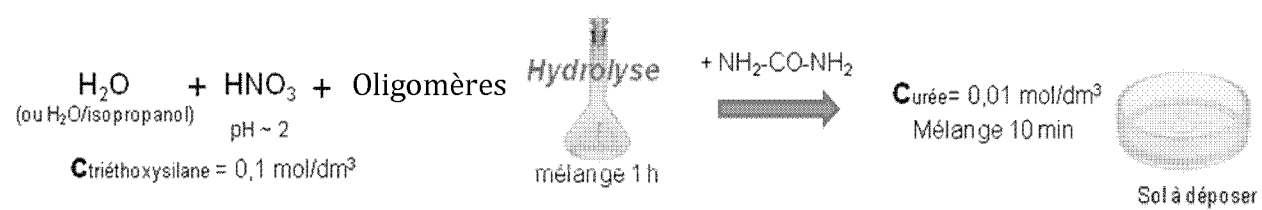
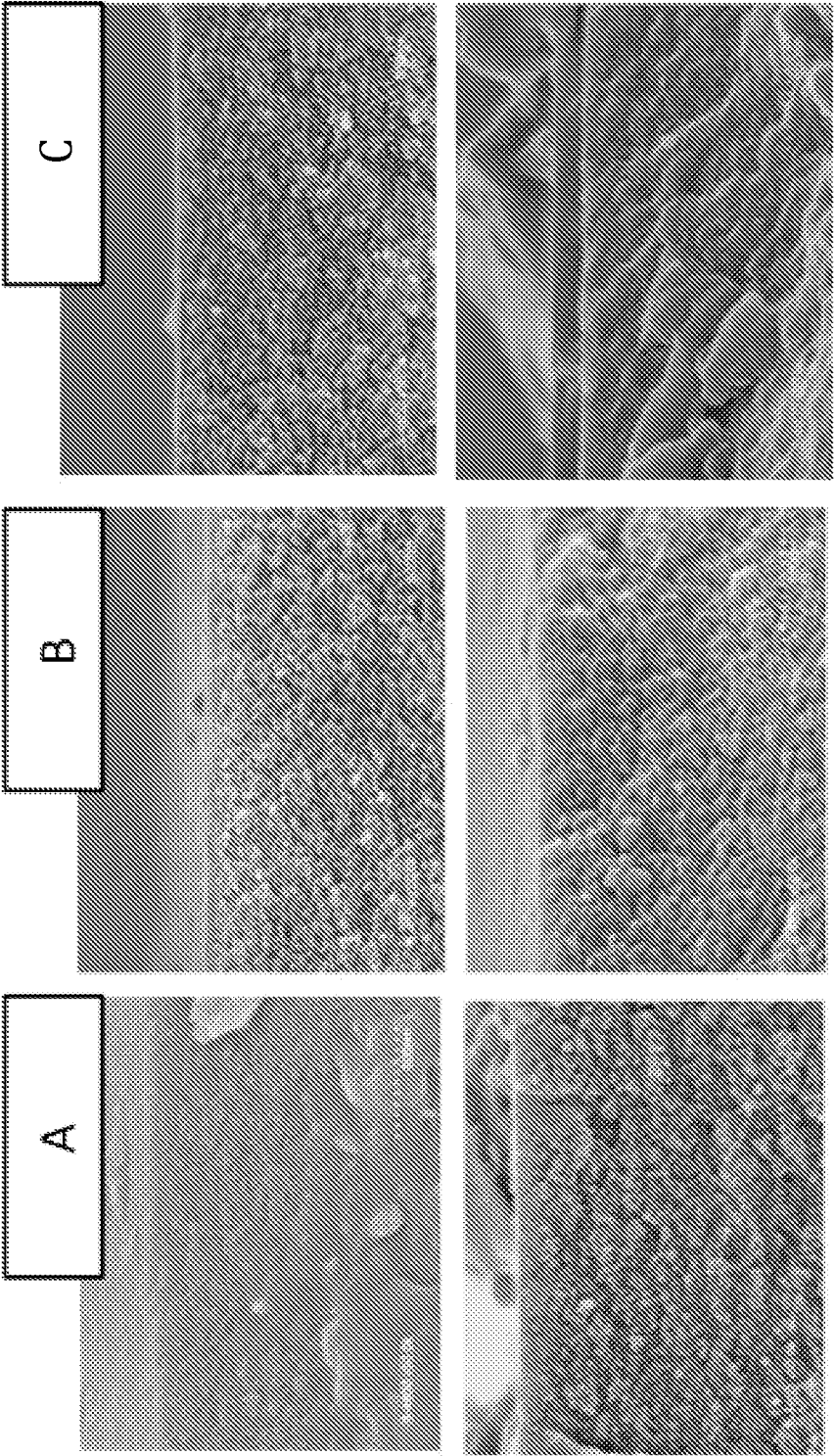


FIGURE 3 (1/3)



Ligne 1 :

Ligne 2 :

FIGURE 3 (2/3)

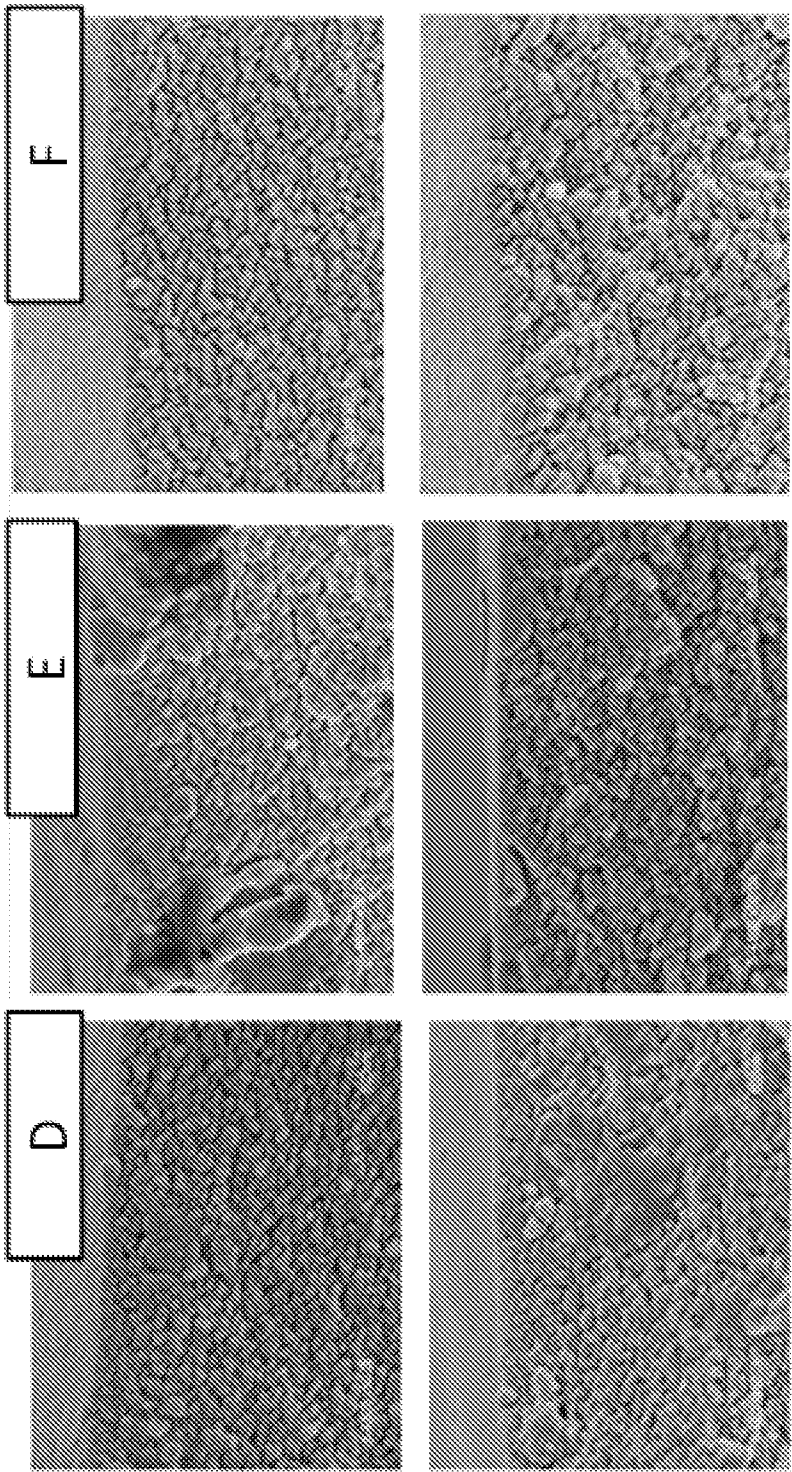


FIGURE 3 (3/3)

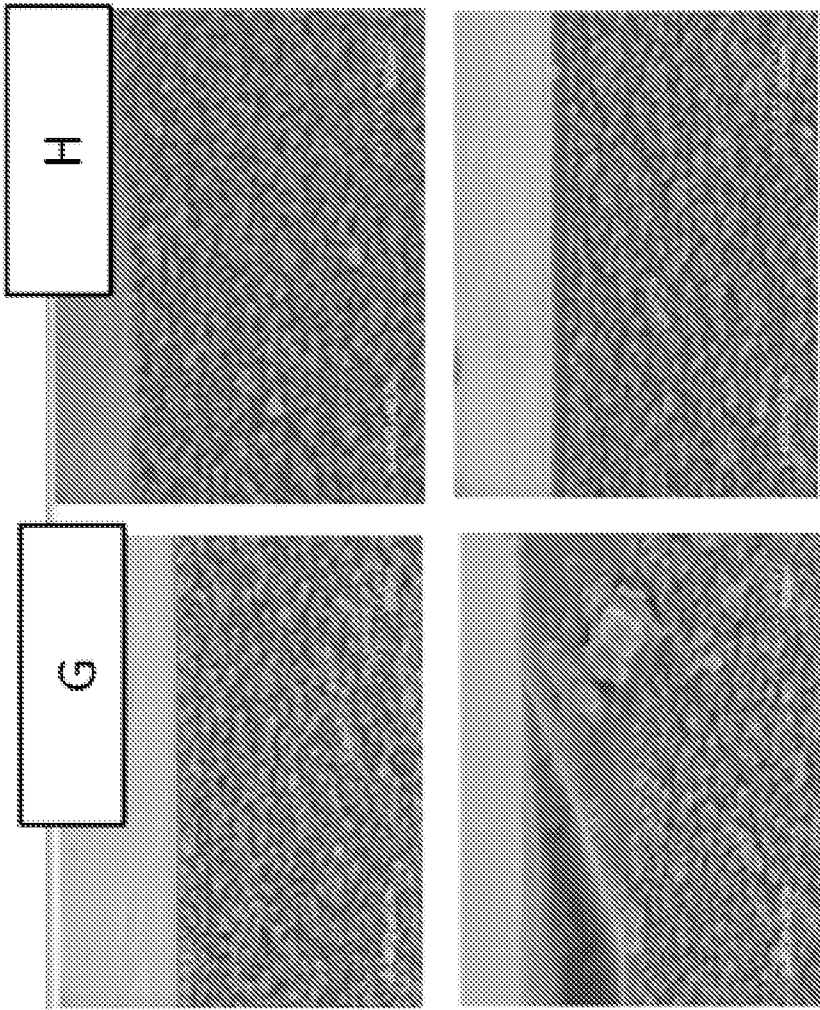
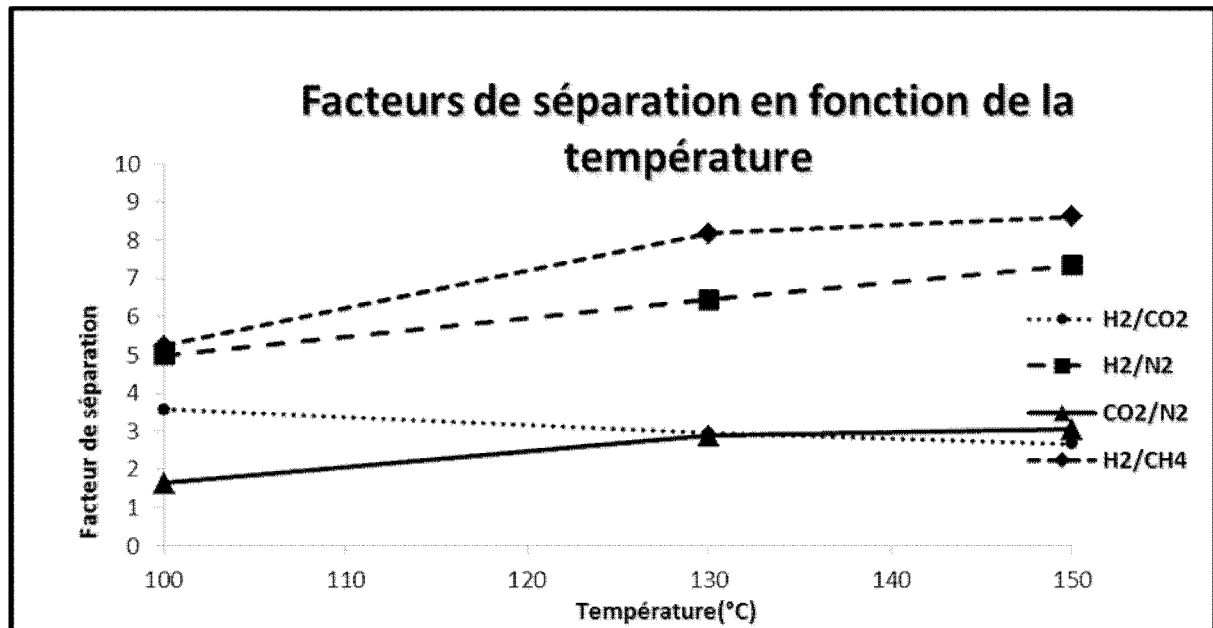


FIGURE 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2013/051800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D67/00 B01D71/02 B01D71/70
ADD.

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

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 practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 440 309 B1 (COHEN YORAM [US]) 27 August 2002 (2002-08-27)	10,11
A	column 5, line 66 - column 6, line 23; claims 1-4; examples	1-4,7
X	----- LEGER C ET AL: "Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part III. Gas permeation of 5 nm alumina membranes modified by trichloro-octadecylsilane", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 120, no. 2, 13 November 1996 (1996-11-13), pages 187-195, XP004041857, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/0376-7388(96)00143-3 the whole document ----- -/-	1-9,12, 13,15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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 application or patent 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

29 October 2013

Date of mailing of the international search report

07/11/2013

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goers, Bernd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2013/051800

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 230 511 A1 (ECOLE POLYTECH [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE) 22 September 2010 (2010-09-22) paragraphs [0015], [0017]; claims 1-4; figures	1-6,8
X	----- EP 2 055 369 A1 (SENSILE PAT AG [CH]) 6 May 2009 (2009-05-06) paragraph [0045] - paragraph [0048]; claims 1-7	1-4,6,8, 12
A	----- US 2010/181288 A1 (TANG CHA-MEI [US] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22) paragraph [0075]; figure 12	1-8,10, 11
X	----- CASTRO R P ET AL: "THE PERMEABILITY BEHAVIOR OF POLYVINYLPYRROLIDONE-MODIFIED POROUS SILICA MEMBRANES", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 84, no. 1/02, 23 September 1993 (1993-09-23), pages 151-160, XP000453738, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/0376-7388(93)85057-4 page 152, column 2 - page 153, column 1; figure 6	1,12
X	----- JAVAID A ET AL: "Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes - Part III. Effects of synthesis conditions", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 246, no. 2, 15 January 2005 (2005-01-15), pages 181-191, XP004917632, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2004.08.017	1-9,12, 13,15
Y	ch.3.1; tables 1,2 -----	10,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2013/051800

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6440309	B1	27-08-2002	NONE
EP 2230511	A1	22-09-2010	EP 2230511 A1 22-09-2010 WO 2010106186 A1 23-09-2010
EP 2055369	A1	06-05-2009	EP 2055226 A1 06-05-2009 EP 2055369 A1 06-05-2009 US 2009112075 A1 30-04-2009
US 2010181288	A1	22-07-2010	US 2010181288 A1 22-07-2010 WO 2010085337 A1 29-07-2010

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051800

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D67/00 B01D71/02 B01D71/70 ADD.		
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		
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 est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
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 6 440 309 B1 (COHEN YORAM [US]) 27 août 2002 (2002-08-27)	10,11
A	colonne 5, ligne 66 - colonne 6, ligne 23; revendications 1-4; exemples -----	1-4,7
X	LEGER C ET AL: "Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part III. Gas permeation of 5 nm alumina membranes modified by trichloro-octadecylsilane", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 120, no. 2, 13 novembre 1996 (1996-11-13), pages 187-195, XP004041857, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/0376-7388(96)00143-3 le document en entier ----- -/-	1-9,12, 13,15
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ 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'appartenant 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'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention 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	
29 octobre 2013	07/11/2013	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Goers, Bernd

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	EP 2 230 511 A1 (ECOLE POLYTECH [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; COMMISSARIAT ENERGIE) 22 septembre 2010 (2010-09-22) alinéas [0015], [0017]; revendications 1-4; figures	1-6,8
X	----- EP 2 055 369 A1 (SENSILE PAT AG [CH]) 6 mai 2009 (2009-05-06) alinéa [0045] - alinéa [0048]; revendications 1-7	1-4,6,8,12
A	----- US 2010/181288 A1 (TANG CHA-MEI [US] ET AL) 22 juillet 2010 (2010-07-22) alinéa [0075]; figure 12	1-8,10,11
X	----- CASTRO R P ET AL: "THE PERMEABILITY BEHAVIOR OF POLYVINYLPYRROLIDONE-MODIFIED POROUS SILICA MEMBRANES", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 84, no. 1/02, 23 septembre 1993 (1993-09-23), pages 151-160, XP000453738, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/0376-7388(93)85057-4 page 152, colonne 2 - page 153, colonne 1; figure 6	1,12
X	----- JAVAID A ET AL: "Solubility-based gas separation with oligomer-modified inorganic membranes - Part III. Effects of synthesis conditions", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 246, no. 2, 15 janvier 2005 (2005-01-15), pages 181-191, XP004917632, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/J.MEMSCI.2004.08.017	1-9,12,13,15
Y	ch.3.1; tableaux 1,2 -----	10,11

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051800

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6440309	B1	27-08-2002	AUCUN	

EP 2230511	A1	22-09-2010	EP 2230511 A1	22-09-2010
			WO 2010106186 A1	23-09-2010

EP 2055369	A1	06-05-2009	EP 2055226 A1	06-05-2009
			EP 2055369 A1	06-05-2009
			US 2009112075 A1	30-04-2009

US 2010181288	A1	22-07-2010	US 2010181288 A1	22-07-2010
			WO 2010085337 A1	29-07-2010
