

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
14 mai 2015 (14.05.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/067904 A1

(51) Classification internationale des brevets :

B01D 69/10 (2006.01) **B01F 37/00** (2006.01)
B01D 53/22 (2006.01) **B01J 37/00** (2006.01)
B01D 71/02 (2006.01) **C04B 35/482** (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01) **C04B 35/486** (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) **C04B 35/626** (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) **C04B 35/653** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/052844

(22) Date de dépôt international :

6 novembre 2014 (06.11.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1360973 8 novembre 2013 (08.11.2013) FR

(71) Déposant : SAINT-GOBAIN CENTRE DE RECHERCHES ET D'ETUDES EUROPEEN [FR/FR]; 18 avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs : SARANTOPOULOS, Christos; 18 boulevard des Charmettes - Bât. A2, F-13090 Aix en Provence (FR). RAFFY, Stéphane; 78 Allée des Pêcheurs - Les Vignères, F-84300 Cavaillon (FR). PETIGNY, Nathalie; 30 place Félix Gimet, F-84740 Velleron (FR). NAHAS, Nabil; 1 rue Farges, F-13008 Marseille (FR).

(74) Mandataire : MULLER, René; Saint-Gobain Recherche, Département Propriété Industrielle, 39 quai Lucien Le-franc, F-93300 Aubervilliers (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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.

(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, ST, 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))

(54) Title : SUPPORT FOR GAS SEPARATION

(54) Titre : SUPPORT POUR LA SEPARATION DE GAZ

(57) Abstract : A ceramic support for gas separation, consisting of a zirconia stabilised with yttrium and/or with calcium of which the porosity is greater than 20%, said support being obtained by sintering a feedstock comprising molten grains of yttrium-stabilized zirconia or calcium-stabilised zirconia or zirconia stabilised with yttrium and with calcium.

(57) Abrégé : Support céramique pour la séparation de gaz, constitué par une zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium dont la porosité est supérieure à 20%, ledit support étant obtenue par frittage d'une charge de départ comprenant des grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium ou de zircone stabilisée au calcium ou de zircone stabilisée à l'yttrium et au calcium.



WO 2015/067904 A1

SUPPORT POUR LA SEPARATION DE GAZ

La présente invention se rapporte au domaine de la
5 séparation des gaz, et concerne en particulier des supports
pour la séparation de gaz présents par exemple dans des
membranes céramiques séparatrices de gaz. De telles
membranes sont utilisées pour des applications
énergétiques, notamment dans certains procédés
10 d'oxycombustion du charbon. Plus particulièrement, la
présente invention est liée au support céramique présent
dans de telles membranes.

De façon bien connue, une membrane céramique
15 conductrice comprend un ensemble de matériaux ayant la
capacité de transférer efficacement des charges (ions ou
électrons) entre deux compartiments. Si ces deux
compartiments présentent des pressions partielles en
oxygène différentes, la traversée de l'oxygène devient
20 possible. Plus précisément, selon un mécanisme bien connu,
l'oxygène de l'air est dissocié et réduit en ions O^{2-} sur
une première surface de la membrane (appelée cathode) où il
est présent en plus grande concentration, puis les ions O^{2-}
diffusent à travers le réseau cristallin des différents
25 matériaux solides constituant la couche séparatrice jusqu'à
la surface opposée. Il est ensuite amené au contact d'un
carburant comme un hydrocarbure, selon une réaction
d'oxydation ou de combustion. Ces espèces réagissent dans
une couche fonctionnelle appelée anode elle-même constituée
30 de conducteur ionique et électronique permettant la
réaction catalytique. On diminue la concentration en
oxygène sur cette surface opposée de la membrane,
favorisant ainsi la séparation de l'oxygène d'un
compartiment à un autre. A la différence des piles à

combustible SOFC, le système doit fonctionner sans circuit électronique externe et au moins les différentes couches constituant la membrane doivent présenter une conductivité à la fois ionique (pour le transport des ions O^{2-} à travers la membrane) et électronique (pour assurer le transport associé des électrons à travers la couche séparatrice). Cette double conduction est rendue possible en utilisant un composite biphasé constitué d'un conducteur ionique et d'un conducteur électrique ou alternativement en utilisant un conducteur mixte.

Dans de telles membranes, la couche séparatrice est relativement dense et doit donc être la plus fine possible pour ne pas pénaliser la quantité d'oxygène transportée à travers celle-ci. Les couches constituant l'anode et la cathode doivent par ailleurs être fines et poreuses. Il est donc nécessaire que l'ensemble de ces couches soient déposées sur une autre couche dite support, d'épaisseur plus importante et conférant à l'ensemble de la membrane la résistance mécanique nécessaire.

Ce support doit présenter également une certaine porosité pour permettre également la diffusion du gaz (comburant) ou du carburant dans son épaisseur. Le choix du matériau constituant le support s'avère à ce titre particulièrement important car il est nécessaire de maintenir une bonne résistance mécanique.

Un des critères essentiels pour mesurer la performance d'un support est sa diffusivité, qui peut être évaluée en mesurant sa capacité à laisser passer l'oxygène à travers toute son épaisseur.

30

Ce support doit également être apte à fonctionner à des températures élevées, souvent comprises entre 900°C et 1100°C, qui correspondent à la température de combustion du carburant dans sa porosité. Contrairement à des

applications de type SOFC, le matériau utilisé comme support doit pouvoir aussi supporter des pressions pouvant aller jusqu'à 20 bars.

Selon une autre de ses caractéristiques essentielles, le
5 matériau constituant le support doit présenter une stabilité dimensionnelle et en particulier résister au fluage. Par fluage, on entend au sens de la présente invention la capacité du matériau à se déformer sous l'effet des contraintes subies, à la température de
10 fonctionnement de la membrane céramique séparatrice de gaz.

Afin de résoudre les problèmes techniques précédents, la demande de brevet US 2013/0072375 décrit une membrane constituée d'une première couche dense faite à partir d'un mélange d'un matériau conducteur électrique et d'un
15 matériau conducteur ionique, d'une couche intermédiaire permettant la réaction catalytique et d'une couche support poreuse, de forme tubulaire, et constituée d'une zircone stabilisée à l'yttrium YSZ. Il est décrit dans cette demande qu'il est possible d'obtenir une couche support
20 poreuse en YSZ de très bonne tenue mécanique et présentant une bonne diffusivité à l'oxygène en utilisant lors de la fabrication de celle-ci du PMMA comme agent porogène ou encore en utilisant différentes fractions granulométriques de YSZ.

25 La présente invention se rapporte à un support céramique poreux pour la séparation de gaz (ou encore une utilisation dudit support pour ladite séparation), présentant des performances encore améliorées, tout particulièrement dont la diffusivité et/ou la résistance au
30 fluage sont sensiblement améliorées par rapport à l'état actuel de la technique en cause, pour des valeurs de la porosité sensiblement égale, voire même inférieure. Par porosité, on entend au sens de la présente invention la porosité ouverte du matériau, telle qu'elle peut être

mesurée selon les techniques bien connues de porosimétrie au mercure.

Selon un premier aspect de la présente invention, celle-ci se rapporte à un support pour membrane céramique séparatrice de gaz, constitué par une zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium dont la porosité est supérieure à 20%, ledit support étant obtenu par frittage d'une charge de départ comportant un mélange de grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium.

De préférence, la partie minérale de ladite charge, c'est-à-dire en particulier l'ensemble des oxydes minéraux présents dans ladite charge, est constituée essentiellement par lesdits grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium.

Au sens de la présente invention, on donne les définitions suivantes :

- Par séparation de gaz on entend de manière générale toute séparation d'un gaz spécifique contenu dans un fluide gazeux, y compris la purification d'un gaz.

- On appelle « grain fondu » un grain obtenu par un procédé de fabrication comportant au moins une étape de fusion, une étape de solidification et une étape de broyage.

- On appelle « fusion » d'un mélange granulaire un traitement thermique à une température suffisamment importante pour tous les constituants du mélange granulaire se trouvent à l'état fondu (liquide).

- On appelle « frittage », de façon classique dans le domaine des céramiques (c'est-à-dire au sens indiqué dans la norme internationale ISO 836:2001, point 120), une consolidation par traitement thermique à plus de 1100°C d'un agglomérat granulaire. Le frittage selon l'invention est effectué en phase exclusivement solide, et en particulier l'ensemble des constituants des grains fondus

restent en phase solide durant ledit frittage. Le traitement thermique à plus de 1100°C, en particulier entre 1300°C et 1500°C, des grains fondus utilisés comme charge de départ pour l'obtention des supports selon l'invention permet ainsi la jonction et le développement de leurs interfaces de contact par mouvement des atomes à l'intérieur et entre lesdits grains fondus.

Selon l'invention, la température de frittage des grains fondus est normalement comprise entre 1300°C et 1500°C.

Ladite charge de départ peut également comprendre des impuretés inévitables.

- Par « impuretés », on entend les constituants inévitables introduits nécessairement avec les matières premières ou résultant de réactions avec ces constituants. Les impuretés peuvent en particulier être introduites lors de l'étape préliminaire de fabrication des grains fondus. Les impuretés ne sont pas des constituants nécessaires, mais seulement tolérés. En particulier, les composés faisant partie du groupe des oxydes, nitrures, oxynitrures, carbures, oxycarbures, carbonitrures et espèces métalliques de sodium et autres alcalins sont des impuretés. A titre d'exemples, on peut citer l'alumine ou la silice. On considère qu'une teneur totale en impuretés inférieure à 2% ne modifie pas substantiellement les résultats obtenus.

En revanche, l'oxyde d'hafnium n'est pas considéré selon cette définition comme une impureté. Les sources zirconium actuellement commercialisées contiennent de l'hafnium, car il est reconnu qu' HfO_2 n'est pas chimiquement dissociable de ZrO_2 . Au sens de la présente invention, le terme oxyde de zirconium ou « ZrO_2 » désigne donc classiquement la teneur totale en ces deux oxydes. Selon la présente invention, HfO_2 n'est ainsi pas ajouté volontairement dans la charge de départ mais est toujours

naturellement présent dans les sources de zircon à des teneurs généralement inférieures à 2%.

Par souci de clarté, dans la présente description, on désigne ainsi indifféremment la teneur en zircon et en oxyde d'hafnium par « ZrO_2+HfO_2 » ou par « ZrO_2 », on encore
5 par « teneur en zircon ».

- On appelle « zircon yttrée » ou « zircon stabilisée à l'yttrium », une zircon incorporant également l'élément Y en une quantité de l'ordre de 2,0 à 6,0%
10 molaire, exprimée sous la forme de l'oxyde Y_2O_3 , pour stabiliser les formes structurales quadratique et/ou cubique de la zircon à la température ambiante.

- On appelle « zircon stabilisée au calcium », une zircon incorporant également l'élément Ca en une quantité
15 de l'ordre de 5,0 à 15,0% molaire, de préférence de 6,0 à 10,0% molaire, exprimée sous la forme de l'oxyde CaO, pour stabiliser les formes structurales quadratique et/ou cubique de la zircon à la température ambiante.

- On appelle « zircon stabilisée à l'yttrium et au calcium », une zircon incorporant les éléments Y et Ca en une quantité totale de l'ordre de 5,0 à 15,0% molaire, exprimée sous la forme $2 \times Y_2O_3 + CaO$, pour stabiliser les formes structurales quadratique et/ou cubique de la zircon à la température ambiante. Selon l'invention, une telle
20 zircon stabilisée à l'yttrium et au calcium comprend de manière très préférée moins de 6% d'yttrium, en pourcentage molaire et exprimée sous la forme de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 .
25

Une zircon stabilisée au sens de la présente description est notamment constituée pour plus de 80%,
30 voire plus de 90%, voire plus de 95%, voire sensiblement 100%, en volume, de phase quadratique et/ou cubique, le complément à 100% étant constitué de phase monoclinique.

- On appelle « taille médiane » d'un ensemble de particules, notée D_{50} , la taille divisant les particules de cet ensemble en une première et une deuxième populations égales en masse, ces première et deuxième populations ne
5 comportant que des particules présentant une taille supérieure ou inférieure, respectivement, à ladite taille médiane.

- On appelle « percentiles » 99,5 (notée $D_{99,5}$), les tailles de particules correspondant au pourcentage égal à
10 99,5%, en masse, sur la courbe de distribution granulométrique cumulée des tailles de particules de la poudre, lesdites tailles de particules étant classées par ordre croissant. Selon cette définition 99,5% en masse des particules de la poudre ont ainsi une taille inférieure à
15 $D_{99,5}$ et 0,05% des particules, en masse, ont une taille supérieure à $D_{99,5}$.

Les tailles moyennes et percentiles sont déterminés à l'aide d'une distribution granulométrique réalisée à l'aide d'un granulomètre laser, par exemple le granulomètre laser
20 Partica LA-950 de la société HORIBA, en utilisant l'algorithme « Version 4.XX Compatible ».

- On appelle « taille maximale » d'une poudre, le percentile 99,5.

- On appelle « facteur de forme » le rapport entre la
25 plus grande dimension apparente et la plus petite dimension apparente.

- On appelle « taille médiane » des grains d'une pièce frittée, la dimension mesurée selon la méthode de « Mean Linear Intercept » décrite dans la méthode ISO13322-1.

30 - Par « contenant un », « comprenant un » ou « comportant un », on entend « comportant au moins un », sauf indication contraire.

De façon classique, on appelle « précurseur » d'un oxyde un composé ou un ensemble de composés qui, par un

traitement thermique notamment sous air, conduisent à la formation dudit oxyde. A titre d'exemple le nitrate d'yttrium est un précurseur d'oxyde d'yttrium. Un mélange d'oxyde d'yttrium et de zircone est un précurseur de zircone yttriée. Une quantité d'un précurseur d'un oxyde est dite « équivalente » à une quantité dudit oxyde lorsque, lors du traitement thermique, elle conduit à ladite quantité dudit oxyde.

Selon certains aspects préférés de mise en œuvre du support selon l'invention, qui peuvent bien entendu le cas échéant être combinés entre eux :

- La partie minérale de ladite charge, en particulier l'ensemble des oxydes minéraux présents dans ladite charge, est constituée essentiellement par lesdits grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium.

- La taille médiane des grains fondus après broyage est comprise 0,1 et 10 micromètres.

- La zircone stabilisée est de la zircone stabilisée à l'yttrium dont la teneur en yttrium exprimée sous la forme de l'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 , est comprise entre 2% et 6% en moles.

- La zircone stabilisée est de la zircone stabilisée au calcium dont la teneur en calcium, exprimée sous la forme de l'oxyde CaO , est comprise entre 5,0 et 15,0% molaire, de préférence entre 6,0 et 10,0% molaire.

- La zircone stabilisée est de la zircone stabilisée à l'yttrium et au calcium dont la teneur totale en yttrium et en calcium, exprimée sous la forme $2 \times Y_2O_3 + CaO$, est comprise entre 5,0 et 15,0% molaire.

- L'épaisseur dudit support est comprise entre 0,5 et 4 mm.

- La porosité de la zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium est comprise entre 20 et 40%.

- Le frittage est mise en œuvre à partir d'au moins deux fractions granulométriques de grains fondus.

- Le frittage est mis en œuvre à partir d'une première fraction granulométrique de grains fondus dont la taille médiane est comprise entre 0,3 et 1,5 micromètres et d'une
5 seconde fraction granulométrique de grains fondus dont la taille médiane est comprise entre 2 et 6 micromètres.

- Le support selon l'une des revendications précédentes se présentant sous la forme d'une couche ou
10 sous forme de tubes. Plus précisément et selon d'autres aspects, le mélange de grains fondus de la charge de départ présente de préférence une taille médiane supérieure à 0,1 micromètres, de préférence supérieure à 0,3 micromètres, de préférence supérieure à 0,5 micromètres.

15 Le mélange de grains fondus de la charge de départ présente de préférence une taille médiane inférieure à 10 micromètres, de préférence inférieure à 8 micromètres, de préférence inférieure à 6 micromètres, de préférence inférieure à 5 micromètres.

20 Le mélange de grains fondus de la charge de départ présente de préférence une taille maximale inférieure à 12 micromètres, de préférence inférieure à 10 micromètres, de préférence inférieure à 8 micromètres, de préférence inférieure à 6 micromètres.

25 Les grains de la charge de départ présentent un facteur de forme inférieur à 2, de préférence inférieur à 1,5.

Selon un mode de réalisation, le mélange de grains de la charge de départ est obtenu en mélangeant deux ou plusieurs fractions granulométriques qui diffèrent par leur
30 taille médiane respective pour former un mélange bi-modal ou multi-modal, leur nature chimique pouvant être identique ou différente.

De préférence le frittage est mis en œuvre à partir d'une première fraction granulométrique de grains fondus

dont la taille médiane est comprise entre 0,3 et 1,5 micromètres et d'une seconde fraction granulométrique de grains fondus dont la taille médiane est comprise entre 2 et 6 micromètres.

- 5 Selon un mode de réalisation, les grains fondus de la charge de départ sont principalement constitués de zircone yttriée dont la teneur en oxyde d'yttrium, exprimée sous la forme de l'oxyde d'yttrium Y_2O_3 par rapport au total $(ZrO_2+HfO_2)+Y_2O_3$, est comprise entre 2% et 6% en moles, 10 voire entre 4% et 6% en mole.

Après frittage, le support fritté présente une porosité supérieure à 20%, voire supérieure à 25% et/ou inférieure à 50%, voire inférieure à 45%, voire inférieure à 42%, voire inférieure à 40%.

- 15 Après frittage, le support fritté présente une structure dans laquelle on retrouve les grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium, lesdits grains étant frittés entre eux. La taille médiane des grains de zircone de la pièce frittée est supérieure à 0,2 20 micromètres, voire supérieure à 0,3 micromètres, voire supérieure à 0,5 micromètres.

- Selon un mode de réalisation, le support fritté est principalement constitué de zircone yttriée dont la teneur en oxyde d'yttrium, exprimée sous la forme de l'oxyde 25 d'Yttrium Y_2O_3 par rapport au total $(ZrO_2+HfO_2)+Y_2O_3$, est comprise entre 2% et 6% en moles, voire entre 4% et 6% en mole ; sa composition chimique présente plus de 90% en poids, voire plus de 95% en poids, voire plus de 98% en poids de $ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3$.

- 30 L'invention porte également sur une membrane céramique séparatrice de gaz comprenant un support tel que précédemment décrit.

Selon l'invention, au sein de ladite membrane, le support peut être présent sous la forme d'une couche

poreuse ou encore de tubes, tels que décrits dans la publication US2013/0072375.

Un exemple de membrane selon l'invention comprend une couche constituée d'un composite à base d'un matériau conducteur ionique et d'un matériau conducteur électrique ou constituée d'un conducteur mixte ionique et électrique, ladite couche étant supportée par un support tel que décrit précédemment.

L'invention concerne enfin un procédé de fabrication d'un support tel que précédemment décrit, comprenant les étapes suivantes :

- la fusion d'une poudre de zircone stabilisée à l'yttrium, au calcium, ou à l'yttrium et au calcium ou d'un mélange de ses précurseurs,
- la solidification et le refroidissement du liquide fondu,
- le broyage du produit fondu jusqu'à obtenir des grains fondus dont la taille médiane est inférieure à 10 micromètres,
- la préparation d'une charge de départ comportant lesdits grains fondus,
- la mise en forme de la charge de départ,
- le frittage desdits grains, optionnellement en présence d'un agent porogène, à une température comprise entre 1300°C et 1500°C.

La charge de départ peut encore comporter un ou plusieurs porogènes et/ou défloculant(s) et/ou liant(s) et/ou lubrifiants, de préférence temporaires, utilisés classiquement dans les procédés de mise en forme pour la fabrication de préformes à fritter, par exemple un polyéthylène glycol (PEG), un acide carboxylique, ou un latex.

Le ou les agents porogènes sont par exemple choisis parmi le graphite, le noir de carbone, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), l'amidon... La taille des particules du ou des agents porogènes est comprise entre 0,5 et 5 micromètres. Selon un mode de réalisation, deux ou plusieurs agents porogènes qui diffèrent par leur taille médiane respective sont utilisés pour former un mélange bi-modal ou multi-modal ; leur nature chimique pouvant être identique ou différente.

La mise en forme de la charge de départ est effectuée par exemple par extrusion afin de former, par exemple, des tubes de taille désirée.

D'autres techniques telles que le pressage isostatique à froid, coulage en barbotine, le pressage uniaxial, le coulage d'un gel, le vibro-coulage, le coulage en bande, le moulage par injection ou une combinaison de ces techniques pourraient être utilisées afin de former des pièces de taille désirée.

Le frittage est effectué, de préférence sous air, à pression atmosphérique et à une température comprise entre 1300°C et 1500°C, de préférence entre 1350°C et 1450°C. Le temps de maintien à cette température est de préférence compris entre 2 et 8 heures. La vitesse de montée est classiquement comprise entre 10 et 100°C/h. La vitesse de descente peut être libre. Si des porogènes et/ou défloculant(s) et/ou liant(s) et/ou lubrifiants sont utilisés, le cycle de frittage comprend de préférence un palier de 1 à 4 heures à une température comprise entre 200°C et 800°C afin de favoriser l'élimination desdits produits.

Selon un mode de réalisation, le frittage est effectué après dépôt des couches fonctionnelles (cathode, ...) sur le support.

Les avantages de la présente invention sont illustrés par les exemples selon l'invention et comparatif qui suivent. Il est bien entendu que ces exemples ne doivent pas être compris comme une quelconque limitation de la portée de la présente invention, sous aucun des aspects décrits dans ceux-ci.

Exemple 1 (comparatif)

Selon ce premier exemple, on procède comme décrit dans la demande US2013/0072375.

67 parts (en poids) d'une poudre de 3YSZ (c'est-à-dire comprenant environ 3% molaire de Y_2O_3) commercialisée par la société Tosoh, dont la taille médiane des grains est de l'ordre de 0,6 micromètres, sont mélangées avec 23 parts d'un agent porogène de type PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et 10 parts en poids de noir de carbone jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène des trois poudres. L'ensemble est mise en forme par extrusion pour obtenir un tube d'épaisseur 1 mm et par pressage sous forme de barrette de dimensions 25 mm x 15 mm x 180 mm.

Les pièces obtenues subissent un frittage à 1400°C pendant deux heures.

Les caractéristiques et propriétés des supports poreux ainsi obtenus sont mesurées selon les techniques et protocoles suivants :

Porosité : La porosité ouverte est mesurée selon les techniques classiques de la porosimétrie mercure, en utilisant un appareillage de la société Micromeritics.

30

Fluage : Le fluage est mesuré en plaçant un échantillon (de dimensions 25 mm x 15 mm x 180 mm) en configuration quatre points d'appui (distance entre appuis extérieurs $L = 110$ mm, distance entre appuis intérieurs $l = 40$ mm).

L'échantillon est ensuite porté à une température de de 1100 °C. La température est maintenue constante et l'échantillon est soumis à une contrainte de 12,5 MPa en son milieu. On enregistre la variation de la flèche de l'échantillon tout au long de l'essai. On note Df90 et Df100 la déformation relative, donnée respectivement au bout de 90 heures ou 100 heures. On calcule ensuite une vitesse de fluage $V_{100} = (Df_{100} - Df_{90}) / 36000$, exprimée en s^{-1} .

10

Diffusivité :

L'échantillon est positionné au sein d'un système étanche et doté de moyens (sondes à oxygènes commercialisées par Illinois Instrument) pour la quantification des espèces gazeuses.

15

Un flux d'air (2 litres/min) est envoyé du côté riche en oxygène (face interne du tube), et dans le même temps, un courant exclusivement d'azote (2 litres/min) circule à contre sens sur le côté opposé de l'échantillon (face externe du tube).

20

Un gradient de pression partielle en oxygène est ainsi créé, qui induit un transfert d'oxygène du côté le plus riche en oxygène vers le côté opposé jusqu'à ce que le gradient devienne nul. On mesure alors la teneur en oxygène à l'équilibre en sortie de l'échantillon, à la fois dans le courant d'azote et dans l'air. Par application de la loi de Fick, on déduit le coefficient de diffusion effectif D_e , exprimé en $m^2.s^{-1}$, de l'oxygène à travers l'épaisseur du matériau constituant le support tubulaire.

25

Les résultats obtenus, ainsi qu'un résumé des conditions opératoires précédemment décrites sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

30

Exemple 2 (selon l'invention)

Dans cet exemple, on prépare des grains fondus par fusion à une température supérieure à 2200°C d'un mélange d'une poudre de zircon et d'une poudre d'oxyde d'yttrium. Le liquide fondu est solidifié et refroidi. Le produit fondu est ensuite broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre de grains fondus dont la taille médiane des particules est de 0,8 micromètres et dont le facteur de forme est inférieur à 2.

Ces grains fondus présentent une teneur en oxyde d'yttrium de l'ordre de 3 pour cent molaire par rapport à la teneur en zircon. Les impuretés principales sont l'alumine (3370 ppm) et l'oxyde de titane TiO_2 (1865 ppm), l'oxyde de calcium CaO (1135 ppm) et la silice (350 ppm).

79 parts (en poids) de la poudre de grains fondus sont mélangées avec 12 parts de l'agent porogène de type PMMA (polyméthacrylate de méthyle) et 9 parts en poids de noir de carbone jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène des trois poudres. L'ensemble est mise en forme par extrusion pour obtenir un tube d'épaisseur 1 mm et par pressage sous forme de barrette de dimensions :

25 mm x 15 mm x 180 mm.

Les pièces ainsi obtenues sont ensuite frittées dans des conditions de température (1380°C pendant 8 heures) sensiblement identiques à celles décrites dans l'exemple 1. Les mêmes mesures de porosité et de diffusivité sont effectuées sur l'échantillon selon l'exemple 2.

Les résultats obtenus, ainsi qu'un résumé des conditions opératoires précédemment décrites sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous.

Exemple 3 (selon l'invention)

Dans cet exemple, on procède comme dans l'exemple 2 à la seule différence que la température de frittage est portée à 1430°C pendant 6 heures.

- 5 Les mêmes mesures de porosité, de diffusivité et de résistance au fluage sont effectuées sur l'échantillon selon l'exemple 3.

Les résultats obtenus, ainsi qu'un résumé des conditions opératoires précédemment décrites sont reportées dans le

10 tableau 1 ci-dessous.

Exemple 4 (selon l'invention)

Dans cet exemple, on procède comme dans l'exemple 2 à la seule différence que la température de frittage est portée

15 à 1450°C pendant 4 heures.

Les mêmes mesures de porosité et de diffusivité sont effectuées sur l'échantillon selon l'exemple 4.

Les résultats obtenus, ainsi qu'un résumé des conditions

20 opératoires précédemment décrites sont reportées dans le tableau 1 ci-dessous :

	Poudre initiale	Ajouts	Frittage	Porosité	De ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	Fluage (s^{-1})
Ex.1	Poudre 3YSZ (0,6 micromètres)	23% PMMA + 10% noir C.	1400°C/2h	42%	$1,0 \times 10^{-6}$	$2,7 \times 10^{-8}$
Ex.2	Grains fondus (0,8 micromètres)	12% PMMA1 + 9% noir C.	1380°C/8h	40%	$1,8 \times 10^{-6}$	Non déterminé
Ex.3	Grains fondus (0,8 micromètres)	12% PMMA + 9% noir C.	1430°C/6h	37%	$1,3 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-8}$
Ex.4	Grains fondus (0,8 micromètres)	12% PMMA + + 9% noir C.	1450°C/4h	31%	$1,0 \times 10^{-6}$	Non déterminé

Tableau 1

Les résultats reportés dans le tableau 1 qui précède montrent que des valeurs du fluage très faibles, y compris

pour des niveaux de porosité élevés, sont obtenues lorsque le support est obtenu par frittage des grains fondus de zircone yttrée selon la présente invention.

5 Egalement il apparaît qu'indépendamment de la porosité du support, les coefficients de diffusion effectifs sont toujours nettement plus élevés pour les échantillons obtenus selon les principes de la présente invention. A une porosité donnée, l'amélioration est très significative ce qui permet d'envisager une diminution de la porosité (par
10 exemple en réduisant la quantité de porogènes) tout en conservant un très bon coefficient de diffusion effectif, la diminution de porosité s'accompagnant d'une amélioration de la tenue mécanique.

15 Dans les exemples qui précèdent, les avantages du support selon l'invention ont été illustrés dans le cadre de leur utilisation dans une membrane céramique séparatrice d'oxygène. Bien évidemment le domaine d'application de tels supports n'est pas limité à un tel exemple.

20 En particulier, les supports céramiques poreux selon l'invention sont utiles pour toute application présentant de hautes températures de fonctionnement (de 500 à 1100°C), en particulier à des pressions supérieures à la pression atmosphérique, voire supérieures à 5 bars. Il s'agit par
25 exemple de toute application support pour couche(s) dense(s) (membrane pour le transport de l'oxygène) ou support pour couche(s) poreuse(s) : filtres dits «membranaires» (monolithe) par exemple pour la séparation des gaz (NH_3 , N_2 , H_2 , CO_2), contacteurs dits «membranaires»
30 (monolithe) par exemple pour la purification des gaz (élimination des VOCs, SO_2 , NO_x , H_2O) ou support pour particules filtrantes (lit de particules divisées) par exemple pour la transformation des hydrocarbures (réformage, craquage).

REVENDICATIONS

1. Support céramique pour la séparation de gaz, constitué
5 par une zircone stabilisée à l'yttrium et/ou au calcium
dont la porosité est supérieure à 20%, ledit support étant
obtenu par frittage d'une charge de départ comprenant des
grains fondus de zircone stabilisée à l'yttrium ou de
zircone stabilisée au calcium ou de zircone stabilisée à
10 l'yttrium et au calcium.

2. Support selon la revendication 1, dans lequel la
partie minérale de ladite charge, en particulier l'ensemble
des oxydes minéraux présents dans ladite charge, est
15 constituée essentiellement par lesdits grains fondus.

3. Support selon l'une des revendications précédentes,
dans lequel la taille médiane des grains fondus de la
charge de départ est comprise 0,1 et 10 micromètres.

20

4. Support selon l'une des revendications précédentes,
dans lequel la zircone stabilisée est de la zircone
stabilisée à l'yttrium dont la teneur en yttrium exprimée
sous la forme de l'oxyde d'Yttrium Y_2O_3 , est comprise entre
25 2% et 6% en moles.

5. Support selon l'une des revendications 1 à 3, dans
lequel la zircone stabilisée est de la zircone stabilisée
au calcium dont la teneur en calcium, exprimée sous la
30 forme de l'oxyde CaO , est comprise entre 5,0 et 15,0%
molaire.

6. Support selon l'une des revendications 1 à 3, dans
lequel la zircone stabilisée est de la zircone stabilisée à
35 l'yttrium et au calcium, dont la teneur totale en yttrium

et en calcium, exprimée sous la forme $2 \times Y_2O_3 + CaO$, est comprise entre 5,0 et 15,0% molaire.

7. Support selon l'une des revendications précédentes,
5 d'épaisseur comprise entre 0,5 et 4 mm.

8. Support selon l'une des revendications précédentes,
dans lequel la porosité de la zircone stabilisée à
l'yttrium et/ou au calcium est comprise entre 20 et 40%.

9. Support selon l'une des revendications précédentes,
dans lequel le frittage est mis en œuvre à partir d'une
première fraction granulométrique de grains fondus dont la
taille médiane est comprise entre 0,3 et 1,5 micromètres et
15 d'une seconde fraction granulométrique de grains fondus
dont la taille médiane est comprise entre 2 et 6
micromètres.

10. Support selon l'une des revendications précédentes se
20 présentant sous la forme d'une couche ou sous forme de
tubes.

11. Membrane céramique séparatrice de gaz comprenant un
support selon l'une des revendications précédentes.

25 12. Membrane céramique séparatrice de gaz selon la
revendication 11 comprenant une couche constituée d'un
composite à base d'un matériau conducteur ionique et d'un
matériau conducteur électrique ou constituée d'un
30 conducteur mixte ionique et électrique, ladite couche étant
supportée par un support selon l'une des revendications 1 à
10.

13. Procédé de fabrication d'un support selon l'une des
35 revendications précédentes comprenant les étapes
suivantes :

- la fusion d'une poudre de zircone stabilisée à l'yttrium ou de zircone stabilisée au calcium ou de zircone stabilisée à l'yttrium et au calcium ou d'un mélange de ses précurseurs,
- la solidification et le refroidissement du liquide fondu,
- le broyage du produit fondu jusqu'à obtenir des grains fondus dont la taille médiane est inférieure à 10 micromètres,
- la préparation d'une charge de départ comportant lesdits grains fondus,
- la mise en forme de la charge de départ,
- le frittage desdits grains, optionnellement en présence d'un agent porogène, à une température comprise entre 1300°C et 1500°C.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2014/052844

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D69/10 B01D53/22 B01D71/02 B01J37/08 B01J21/06
B01D67/00 B01F37/00 B01J37/00 C04B35/482 C04B35/486
C04B35/626 C04B35/653

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 B01J C04B

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.
X	JP 2009 195867 A (NORITAKE CO LTD; CHUBU ELECTRIC POWER) 3 September 2009 (2009-09-03) paragraphs [0011], [0019], [0033] the whole document	1-13
X	US 7 157 173 B2 (KWON OH-HUN [US]) 2 January 2007 (2007-01-02) column 2, lines 53-61; example 1 the whole document	1-11
X	US 2 673 131 A (KISTIER SAMUEL S) 23 March 1954 (1954-03-23) column 1; example VI	1-6,8-11



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

12 January 2015

Date of mailing of the international search report

26/01/2015

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

Hennebrüder, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/052844

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 2009195867	A	03-09-2009	JP	4824050 B2	24-11-2011
			JP	2009195867 A	03-09-2009

US 7157173	B2	02-01-2007	AU	2004247229 A1	23-12-2004
			CA	2528298 A1	23-12-2004
			CN	1802768 A	12-07-2006
			CN	102610840 A	25-07-2012
			EP	1639669 A1	29-03-2006
			JP	5016923 B2	05-09-2012
			JP	2007500932 A	18-01-2007
			KR	20060023551 A	14-03-2006
			US	2005008915 A1	13-01-2005
			US	2006024565 A1	02-02-2006
			WO	2004112181 A1	23-12-2004

US 2673131	A	23-03-1954	NONE		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052844

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. B01D69/10 B01D53/22 B01D71/02 B01J37/08 B01J21/06 B01D67/00 B01F37/00 B01J37/00 C04B35/482 C04B35/486 C04B35/626 C04B35/653					
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 B01J C04B					
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			
X	JP 2009 195867 A (NORITAKE CO LTD; CHUBU ELECTRIC POWER) 3 septembre 2009 (2009-09-03) alinéas [0011], [0019], [0033] le document en entier	1-13			
X	US 7 157 173 B2 (KWON OH-HUN [US]) 2 janvier 2007 (2007-01-02) colonne 2, ligne 53-61; exemple 1 le document en entier	1-11			
X	US 2 673 131 A (KISTIER SAMUEL S) 23 mars 1954 (1954-03-23) colonne 1; exemple VI	1-6,8-11			
☐ 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 12 janvier 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/01/2015			
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 Hennebrüder, K			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/052844

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 2009195867 A	03-09-2009	JP 4824050 B2	24-11-2011
		JP 2009195867 A	03-09-2009
US 7157173 B2	02-01-2007	AU 2004247229 A1	23-12-2004
		CA 2528298 A1	23-12-2004
		CN 1802768 A	12-07-2006
		CN 102610840 A	25-07-2012
		EP 1639669 A1	29-03-2006
		JP 5016923 B2	05-09-2012
		JP 2007500932 A	18-01-2007
		KR 20060023551 A	14-03-2006
		US 2005008915 A1	13-01-2005
		US 2006024565 A1	02-02-2006
		WO 2004112181 A1	23-12-2004
US 2673131 A	23-03-1954	AUCUN	