

Mémoire présenté devant l'université Claude Bernard Lyon 1

pour l'obtention de

L'Habilitation à Diriger les Recherches

par

**Sylvain MIACHON**

**Réacteurs Catalytiques Membranaires et  
membranes céramiques pour la séparation  
des gaz :  
Aspects fondamentaux et appliqués**

avril 2004

Soutenance prévue le 17 juin 2004

Proposition de Jury :

Thierry des COURIÈRES  
Jean-Alain DALMON  
Christian GUIZARD  
Christian JALLUT  
Alain MÉTHIVIER  
Philippe SAUTET  
Steve TENNISON

[smiachon@catalyse.cnrs.fr](mailto:smiachon@catalyse.cnrs.fr)

04 72 44 53 84

**Institut de Recherches sur la Catalyse**

CNRS

2, Av. A. Einstein

69626 Villeurbanne cédex.

## Sommaire

Avant-Propos	3
<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<hr/>	
<b>Curriculum, collaborations et encadrements</b>	<b>6</b>
Sylvain MIACHON	6
Collaborations	7
Activités d'encadrement	9
<b>Activités de Recherche avant l'entrée au CNRS</b>	<b>12</b>
Mélanges monophasiques de polymères (M. Phil.)	12
La pile à combustibles à hydrogène : un réacteur électrochimique à membrane (doctorat).	13
Catalyseurs pour la cathode à air de l'électrolyseur chlore - soude (post-doc)	18
<b>Activités de Recherche depuis l'entrée au CNRS</b>	<b>21</b>
Introduction : Réacteurs Catalytiques Membranaires (RCM) et membranes inorganiques	21
RCM extracteurs : déshydrogénation et isomérisation	24
RCM distributeurs : oxydation partielle	26
RCM contacteurs : oxydation voie humide et immobilisation de catalyseurs homogènes	27
Matériaux membranaires à base de palladium ou de zéolithe	34
Sursolubilité des gaz en solvants confinés dans un mésopore	40
<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>45</b>
<b>Production scientifique</b>	<b>47</b>
<b>Annexe : publications sélectionnées</b>	<b>52</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>- S. Miachon &amp; P. Aldebert, <i>Internal Hydration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 100 cm<sup>2</sup> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell</i>, J. Power Sources, 56, 1 (1995) 31-36.</li> <li>- F. Volino, H. Gérard, &amp; S. Miachon, <i>Théorie visco-élastique non extensive - 2. premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes rotationnels</i>, Annales de Physique, 22, 1-2 (1997) 43-82.</li> <li>- L.v. Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, &amp; J.-A. Dalmon, <i>Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR</i>, Catal. Today, 82 (2003) 167-177.</li> <li>- R. Bredesen, H. Røeder, J.-A. Dalmon, &amp; S. Miachon, <i>Wet oxydation with the aid of a porous catalytic contactor</i>, Brevet européen EP1368278, 02.05.2001.</li> <li>- S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Røeder, R. Bredesen, &amp; J.-A. Dalmon, <i>Comparison of a contactor Catalytic Membrane Reactor with a conventional reactor: example of wet air oxydation</i>, Catal. Today, 82 (2003) 75-81.</li> <li>- O. Pachtová, I. Kumakiri, M. Kocirik, S. Miachon, &amp; J.-A. Dalmon, <i>Dynamic desorption of adsorbing species under cross membrane pressure difference: a new defect characterisation approach in zeolite membranes</i>, J. Membrane Sci., 226, 1-2 (2003) 101-110.</li> <li>- S. Miachon &amp; J.-A. Dalmon, <i>Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst?</i> Topics in Catalysis, 29, 1-2 (2004) 59-65.</li> </ul>	
<b>Résumé</b>	<b>4ème de Couverture</b>

## ***Avant-Propos***

Ma reconnaissance va naturellement à tous ceux qui m'ont aidé à parvenir à la position que j'occupe aujourd'hui, et tout d'abord mon épouse, qui supporte vaillamment les aléas de la vie d'un chercheur.

Avant mon entrée au CNRS, J.M.G. Cowie, d'Edimbourg, P. Aldebert et M. Pinéri du CEA Grenoble, sont à l'origine de ma formation. P. Gallezot m'a accueilli dans son groupe à l'IRC après ma thèse, et a joué donc un rôle charnière dans ma vie professionnelle, m'ayant offert l'opportunité de connaître le CNRS de l'intérieur. Qu'il en soit ici remercié.

J.-A. Dalmon mérite toute ma gratitude pour m'avoir conseillé à l'occasion de mon entrée au CNRS. De plus, depuis que je travaille avec lui, j'ai pu constater son efficacité, toujours teintée de jovialité. Ceci fait de mon cadre de travail un environnement agréable et paisible.

Je dois, bien entendu, remercier aussi les membres du jury, qui ont accepté de lire ce document et d'écouter ma présentation.

Enfin, cette liste serait incomplète sans citer toutes les personnes, étudiants, stagiaires, techniciens et post-doctorants, qui ont contribué à obtenir les résultats scientifiques présentés ici.

## INTRODUCTION

À la fin de mes études d'ingénieur chimiste, j'ai eu l'opportunité de pouvoir approcher la Recherche en chimie, dans un laboratoire britannique [1]. Ce séjour de plus d'un an m'a permis, d'une part, d'acquérir une expérience pratique de laboratoire qui m'a beaucoup satisfait, et d'autre part, m'a conforté dans mes motivations personnelles pour ce métier. Je me suis donc engagé dans une thèse de doctorat, en France, dans un domaine et un environnement de recherche différents. Le passage d'une université écossaise au CEA et des polymères vers les piles à combustibles, m'a montré une autre facette de la Recherche. Au cours de cette thèse, je me suis plus particulièrement intéressé à l'analyse du triple contact gaz - liquide - catalyseur dans le cœur de pile [2,22]. En dehors de mon sujet de thèse, j'ai eu l'occasion de contribuer à un travail portant sur une approche descriptive originale de la matière condensée [3].

Je suis alors arrivé à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS, pour travailler en amont des processus électrocatalytiques, en étudiant des catalyseurs d'électrolyse, et en particulier les phénomènes de vieillissement et de lixiviation [22,23]. Après cette première expérience, j'ai rejoint l'équipe de Jean-Alain Dalmon, pour me consacrer aux études qui donnent son titre à ce document.

Ayant la chance de faire partie d'une équipe de Recherche disposant de moyens contractuels significatifs, j'ai pu diversifier mes recherches en conservant une optique commune, celle des Réacteurs Catalytiques Membranaires [4,5,7,8,9,12-14,16,18,21,23,24,30], des membranes qu'ils utilisent [6,10,11,15,25,31], d'autres applications de ces membranes, et de la compréhension de certains processus mis en œuvre.

Ces diversifications, ainsi que mes expériences précédentes, m'ont amené à mettre en œuvre un spectre assez large de l'instrumentation scientifique, en particulier dans le domaine de la caractérisation. Par ailleurs, la stratégie de l'équipe m'a conduit à faire face à diverses responsabilités scientifiques dans le cadre de programmes contractuels. Ceci m'a amené à développer ma propre dynamique de collaboration, en liaison avec des partenaires industriels ou universitaires, français ou étrangers.

Ces responsabilités m'ont rapidement conduit à m'impliquer directement dans l'encadrement d'un certain nombre d'étudiants et de personnels techniques et post-doctoraux. À la suite de cette expérience, je souhaite maintenant pouvoir exercer personnellement cette activité d'encadrement, d'où la rédaction de ce mémoire.

Les premières pages de ce texte présentent mon parcours académique depuis mes débuts dans la Recherche en 1990. Mon curriculum vitæ est suivi d'une liste des collaborations du groupe dans lesquelles je me suis plus spécialement investi, ainsi que de mes activités d'encadrement.

Ce document se poursuit par un exposé des aspects scientifiques de mes activités depuis 1990, et des perspectives que je propose. La majeure partie de cet exposé est consacrée aux résultats obtenus depuis mon entrée au CNRS en 1998. En fin de document est présentée la liste de ma production scientifique, suivie de la copie d'une sélection de ces publications.

*Les références [entre crochets] se rapportent à nos publications (listées en fin de document), celles en <sup>exposant</sup> sont données en notes de bas de page.*

## CURRICULUM, COLLABORATIONS ET ENCADREMENTS

### **Sylvain MIACHON**

né le 21.6.1967 à Lyon, nationalité française  
marié, 2 enfants.

IRC - CNRS Villeurbanne  
2, av. A. Einstein  
69626 Villeurbanne cédex.  
Tél. : 04 72 44 53 84  
Fax : 04 72 44 53 99  
smiachon@catalyse.cnrs.fr

en détachement (01.10.2003 - 30.08.2004) au  
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Università di Parma  
Area Parco delle Scienze, 17A  
43100 Parma (Italie)  
Tél. : +39 0521 905411, Fax : +39 0521 905472  
Même mél.

#### *Situation et activité professionnelles*

- 1998 -prés. Chargé de Recherche à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (CNRS), Villeurbanne.  
*Réacteurs Catalytiques Membranaires*
- 1997-1998: Stage post-doctoral à l'IRC (dans le cadre d'un projet européen). *Préparation de membranes composites palladium-alumine pour la séparation de l'hydrogène.*
- 1996-1997: Stage post-doctoral à l'IRC (en collaboration avec Atochem). *Étude du mécanisme de dégradation de catalyseurs de réduction de l'oxygène dans un réacteur électrochimique industriel à membrane.*

#### *Formation*

- 1991 - 1995 Thèse de l'université Joseph Fourier, effectuée au Commissariat à l'Énergie Atomique, Grenoble  
*Développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène à électrolyte polymère solide de 100 cm<sup>2</sup> à hydratation interne*
- 1990 - 1991 Master of Philosophy à la Heriot-Watt University, Edinburgh (Écosse)  
*Binary blends of Poly(a-methylstyrene) with Poly(methylmetacrylate) and other polymers*
- 1988 - 1991 Diplôme d'Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Lille

#### *Production scientifique*

31 publications écrites, dont :  
21 articles  
4 brevets  
6 actes de congrès

23 communications orales (dont 2 séminaires et 1 invitée)

9 communications par affiches.

## **Collaborations**

*Les points en **gras** sont en cours, les autres représentent des actions menées à terme.*

### *Contrats européens*

- **COCLUP/HYSEP (1997-2001) : Hydrogen separation from reformaté produced by an on-board methanol reformer for SPFC vehicles: development and evaluation of a metal membrane unit.** Consacré aux membranes palladium, ce programme fut à l'origine de mon arrivée au sein du groupe en tant que stagiaire post-doctoral, avant mon entrée au CNRS. Par la suite, j'ai continué de participer activement à son développement à l'IRC. Le montant du budget alloué était de l'ordre de 360 k€ sur trois ans.
- **IMPRESS (2000-2004) : Improved membranes and processes for the low energy recovery of ammonia in synthesis plants.** Consacré à l'application des membranes zéolithiques à la séparation de l'ammoniac, ce contrat a permis l'accueil de trois stagiaires post-doctoraux. Le montant du budget de l'IRC pour cette opération est de 550 k€ sur quatre ans.
- **WATERCATOX (2001-2005) : Waste Water Treatment by Catalytic Oxidation Contactor.** Prolongement de la collaboration Franco-Norvégienne sur le même sujet (voir ci-dessous), Ce contrat est au centre de mon activité dans les RCM contacteurs Gaz/Liquide. Je suis responsable de la Tâche 1.1 **Développement du contacteur catalytique**. Le montant du budget alloué à l'IRC est de l'ordre de 640 k€ sur quatre ans.

### *Collaborations internationales*

- Collaboration franco-norvégienne (1998-2000) sur le RCM contacteur pour la réaction d'oxydation voie humide des polluants de l'eau. La source du financement était la Fédération Franco-Norvégienne pour la Science, son montant était de l'ordre de 80 k€ pour deux ans. Ce programme a ouvert la voie au projet européen Watercattox (ci-dessus).
- Programme OTAN LG 974432 "Composites of Microporous Materials for Membranes Reactors and Separators" (1998-2000), impliquant deux laboratoires de Prague (Académie des Sciences et Institut Polytechnique), l'Université de Leipzig ainsi que l'Université de Fredericktown, au Nouveau Brunswick (Canada).
- Convention « PECO » de la Région Rhône-Alpes (2001-2002) avec des laboratoires praguais, pour des accueils de durée limitée de stagiaires post-doctoraux, 6 & 3 mois, sur la modélisation des RCM et sur l'étude de l'adsorption de l'eau dans les membranes zéolithiques.
- **Convention de coopération avec l'Université de Stellenbosch (Afrique du Sud, convention CNRS/NRF n°7529 et suivantes, 1999-2004), sur les réacteurs catalytiques membranaires**

du type extracteur. Des membranes palladium à film mince et leur application en déshydrogénation des alcools et des alcanes ont été mises en œuvre dans un premier temps. Des réactions de déshydrogénation, et plus récemment, d'isomérisation des xylènes ont été ensuite mises en œuvre sur membranes zéolithiques. Cette convention a permis la venue de deux doctorants lors de trois stages de six mois ou plus, dont j'ai assuré l'encadrement. La source du financement est la Direction des Relations Internationales du CNRS, complété par des financements du Ministère des Affaires Etrangères et des fonds sud-africains, son montant est de l'ordre de 20 k€ par an. Cette convention est renouvelée pour l'année 2004.

- Convention avec le *State Key Laboratory of Catalysis* de Dalian, Chine (2003-2004), dans le cadre du Laboratoire Franco-Chinois de Catalyse, sur les aspects fondamentaux de la synthèse des membranes zéolithiques. Cette convention a permis le séjour d'un stagiaire post-doctoral (Yong Sheng Li), dont j'ai assuré l'encadrement. Le montant du financement est donc de l'ordre de 24 k€ sur un an.
- Mise à disposition de l'Université de Parme (Italie), Département de Chimie Organique et Industrielle (octobre 2003-août 2004). Ce projet de mobilité personnelle a pour but d'explorer les possibilités d'immobilisation de catalyseurs homogènes par des membranes. Nos partenaires y ont impliqué une étudiante de *tesi di Laurea* (ég. DEA), et se sont engagés à financer une thèse en co-tutelle sur le sujet à partir de l'année 2004-2005.

#### *Collaborations industrielles*

- Avec l'Institut Français du Pétrole (1998-2000), sur la synthèse de membranes zéolithiques et leurs applications en séparation des hydrocarbures. Mon rôle a pris de l'importance à la fin de cette collaboration (participation à l'encadrement d'un technicien CDD et à la rédaction de rapports). Son montant était de l'ordre de 20 k€/an.
- J'ai participé à l'établissement d'un contrat avec SASOL (Afrique du Sud) sur les caractérisations de catalyseurs par méthodes magnétiques qui a pris effet au 1<sup>er</sup> septembre 2001. Le montant alloué était de 53 k€ pour un an.



## **Activités d'encadrement**

*J'ai participé, essentiellement sous la direction de Jean-Alain Dalmon, à l'encadrement d'un certain nombre d'étudiants stagiaires, doctorants et de personnels non permanents pré- et post-doctoraux, dont voici une liste (les personnes actuellement présentes sont indiquées en gras) :*

### *Stagiaires étudiants :*

- Arnaud Mazuy (2ème année d'IUT Chimie, sur les membranes palladium) 3 mois temps plein en 1998
- Johan Combes (2ème année d'IUT Chimie, sur les membranes palladium) 3 mois temps plein en 1999
- Vincent Moreau (Equivalent québécois du DUT d'informatique, sur les méthodes de caractérisation magnétiques) 3 mois temps plein en 1999
- Clélia Murat (1ère année BTS Traitement des eaux, sur l'OVH en RCM contacteur) 1 mois temps plein en 1999
- Hervé Maury (stage alternance entre la 2ème et la 3ème année de CPE, sur la mesure de la sursolubilité des gaz en milieu liquide confiné dans des mésopores par RMN) 6 mois temps plein en 2000
- Jilali Ouakkani (DESS d'automatisation, sur l'automatisation d'un banc de caractérisation membranaire) 6 mois temps plein en 2000
- **Chiara Oro (tesi di Laura sous la direction des Pr. Maggi et Sartori, eq. DEA, Université de Parme, dans le cadre de mon détachement actuel sur la synthèse et les tests de catalyseurs homogènes adaptés à l'immobilisation membranaire) 6 mois temps plein en 2003-2004**

### *Personnels non permanents :*

- Arnaud Mazuy (DUT Chimie, CDD d'Assistant Ingénieur sur les membranes palladium) : septembre 1998 à janvier 2001
- Florent Simonetti (équivalent BTS d'instrumentation, sur l'automatisation d'un banc de caractérisation membranaire) : mi-temps de mars 1999 à février 2000
- **Emmanuel Landrивon (DUT Chimie, CDD d'Assistant Ingénieur sur la synthèse des membranes zéolithiques) : juin 2000 à août 2001, puis à nouveau de juin 2003 à février 2004. Il est actuellement affecté au programme Watercatox jusqu'à fin décembre 2004**

*Doctorants*

*N'étant pas habilité à le faire, je n'assume pas officiellement de direction de thèses. Je souhaite néanmoins signaler les thèses suivantes dans lesquelles je me suis fortement impliqué :*

- Victor Perez (1998-2001), *Oxydation Voie Humide en Réacteur Catalytique Membranaire*. J'ai encadré directement, en collaboration avec Jean-Alain Dalmon, l'aspect expérimental durant les trois années de cette thèse, soutenue en octobre 2001.
- Johan Keuler (1998-2001). *Development of Palladium-based membranes and catalyst studies for alcohol dehydrogenation in a catalytic membrane reactor*. Thèse de l'Université de Stellenbosch, Afrique du Sud. J'ai encadré le stage de six mois que ce doctorant a effectué à l'IRC en 2000.
- Ming Tee Lee (2002-2005). *Zeolite membranes for gas separation applications (titre provisoire)*. Thèse de l'Université de Bath (Royaume-Uni). J'ai encadré les deux stages de six mois que ce doctorant a effectué à l'IRC en 2002 et 2003.
- Lizelle van Dyk (2001-2004). *Extractor-type Catalytic Membrane Reactors for dehydrogenation and isomerisation reactions (titre provisoire)*. Thèse de l'Université de Stellenbosch, Afrique du Sud. J'ai encadré les deux stages de six et huit mois que cette doctorante a effectué à l'IRC en 2002 et 2003-2004. J'ai été nommé "co-superviser" de cette thèse par l'Université de Stellenbosch en 2004. Soutenance prévue en décembre 2004.
- Arquímedes Cruz Lopez (2001-2004). *Oxidation partielle du butane en anhydride maléique dans un réacteur catalytique membranaire du type distributeur (titre provisoire)*. Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon I. Soutenance prévue en octobre 2004.

*Stagiaires post-doctoraux :*

- Yu Sun, (financé par le MRT, sur la synthèse des membranes zéolithiques) 1 an, septembre 1999 - août 2000
- Izumi Kumakiri, (Contrat IMPRESS, sur la séparation de l'ammoniac par membranes zéolithiques) 2 ans, juin 2000 - juillet 2002
- Aidar Rakhmatoulline, (ATER ENS/IRC, puis stagiaire post-doctoral MRT, sur la sursolubilité des gaz en milieu liquide confiné par des mésopores) initialement prévu 18 mois, avril 2001- août 2002. Du fait de son succès au concours d'entrée IR du CNRS, ce stagiaire nous a quitté en janvier 2002, pour être remplacé à partir de mai 2002 par :
- Victor Syakaev (stagiaire post-doctoral du programme régional « Emergence », sur la sursolubilité des gaz en milieu liquide confiné par des mésopores), 8 mois de mai 2002 à janvier 2003, puis à nouveau 9 mois de mai 2003 à février 2004.
- Gabriel Crehan (Contrat WaterCatox, sur l'OVH en RCM contacteur), 1 an et demi, mars 2001 - août 2002.

- Anatoly Lermontov (Contrat industriel Sasol, sur la caractérisation magnétique de catalyseur à base de cobalt pour la synthèse Fischer-Tropsch). Mon encadrement a surtout porté sur les aspects techniques (analyses et informatique). 2 stages d'une durée totale de 14 mois en 2002-2003.
- Vlastimil Fila, (Bourse Région Rhône-Alpes PECO, sur la modélisation de la désorption dynamique dans les membranes zéolithiques), 3 mois, mai à juillet 2002.
- Olga Pachtová, (Bourse Région Rhône-Alpes PECO, sur l'étude de l'adsorption dans les membranes zéolithiques), 9 mois, juin à novembre 2001 puis février à avril 2002, puis à nouveau 6 mois en 2002, sur le projet IMPRESS (séparation de l'ammoniac sur membranes zéolithiques).
- Yang Long Guo (Contrat IMPRESS, sur la séparation de l'ammoniac par membranes zéolithiques), 8 mois du 1er juillet 2003 au 28 février 2004.
- Eduard Iojoiu (Contrat WaterCatox, sur l'OVH en RCM contacteur), 2 ans, de septembre 2002 à décembre 2004.
- Yong Sheng Li (dans le cadre du Laboratoire Franco-Chinois de Catalyse, en collaboration avec Dalian, sur les aspects fondamentaux de la synthèse des membranes zéolithiques), un an, avril 2003- mars 2004.

## ACTIVITES DE RECHERCHE AVANT L'ENTREE AU CNRS

### ***Mélanges monophasiques de polymères (M. Phil.)***

Ces résultats ont été obtenus lors d'un séjour de plus d'un an en Grande-Bretagne dans le cadre d'un Master of Philosophy (avant le doctorat), sous la direction du Pr. J.M.G. Cowie, en 1990 et 1991.

Nous avons étudié les modifications moléculaires du monomère du poly( $\alpha$ -méthyl-styrène) (P $\alpha$ MS), avec pour but de rendre ce polymère miscible avec d'autres polymères plus courants, tels que le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), le polystyrène (PS) ou d'autres.

La majorité des mélanges de polymères (*polymer blends*) a tendance à former des phases séparées. Cependant, il existe aussi des exemples de systèmes monophasiques, qui présentent l'avantage de propriétés thermiques et mécaniques intermédiaires entre leurs deux composants. Citons par exemples la paire Poly(métacrylate de méthyle) / poly(acétate de vnyil).

Une des méthodes utilisées, pour améliorer la compatibilité entre les polymères formant un mélange, consiste à créer des interactions intermoléculaires favorables sur le plan énergétique. On peut aussi varier la méthode de préparation du mélange, qui influence fortement l'imbrication des chaînes polymères, et donc leur compatibilité cinétique.

Les travaux menés lors de cette étude ont abordé ces deux pistes, mettant en jeu la modification du monomère  $\alpha$ -méthyl styrène, par substitution d'un hydrogène par un groupe hexafluoropropanol. Ceci a permis d'obtenir un système monophasique P $\alpha$ MS modifié/PMMA. Un résultat apparemment similaire a pu être obtenu sans modification du P $\alpha$ MS, en utilisant un solvant approprié (dicholorométhane) pour la préparation du mélange [1]. Dans ce cas, cependant, la miscibilité résulte plus de facteurs cinétiques que d'un équilibre thermodynamique.

## La pile à combustibles à hydrogène : un réacteur électrochimique à membrane (doctorat).

Ces résultats sont extraits de la thèse effectuée au Commissariat à l'Énergie Atomique, sous la direction de Michel Pinéri et Pierre Aldebert (DR CNRS), sur un contrat industriel avec le GIE Peugeot-Renault-EDF-CEA, entre 1991 et 1995.

Une pile à combustible  $H_2/O_2$  à membrane polymère est le lieu de deux demi réactions triphasiques :

- à l'anode, l'hydrogène est oxydé :  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ,
- à la cathode, l'eau est produite par réduction de l'oxygène :  $O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

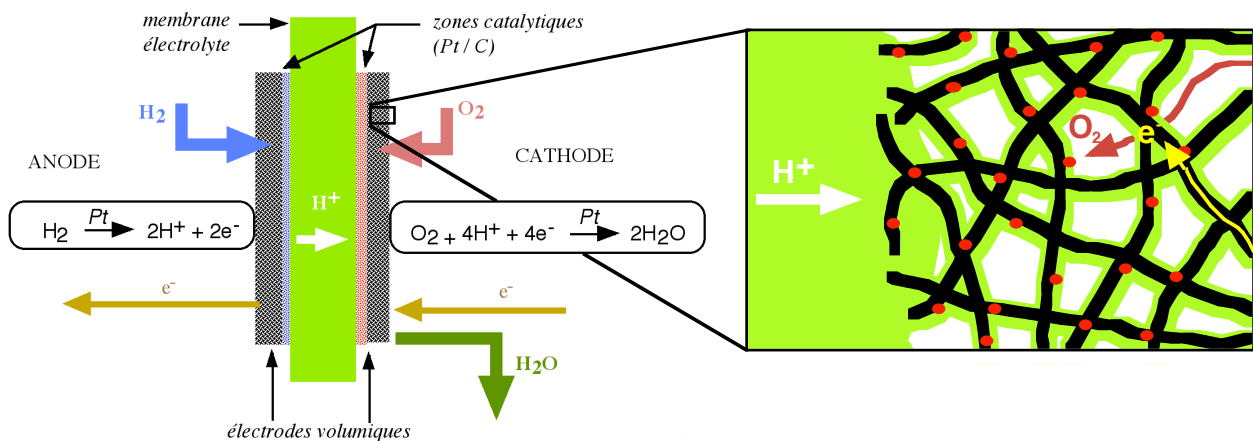


Figure 1 : À gauche : principe de la pile à combustible  $H_2/O_2$  à membrane électrolyte polymère, à droite : Schéma de principe du contact entre la membrane et les fibres de l'électrode de carbone (en noir) imprégnée d'électrolyte (en vert) et catalysée par des particules de platine (en rouge, fortement agrandies pour la clarté du dessin).

Le but de ce dispositif est la production d'énergie électrique, mais il est nécessaire d'étudier plus particulièrement la nature du site catalytique pour en comprendre et améliorer le fonctionnement. L'objectif de cette thèse a donc été double : comprendre le système pour pouvoir l'extrapoler à une échelle plus grande, et évaluer ses performances par rapport à celles de la bibliographie.

### Le triple contact

Les sites catalytiques anodique et cathodique sont de même nature. Les deux demi réactions nécessitent la présence de platine au contact électrique de l'électrode d'une part, et de l'électrolyte (polymère Nafion® hydraté) d'autre part. De plus, le gaz ( $H_2$  ou  $O_2$ ) doit, pour parvenir au site, diffuser à travers l'électrode, puis l'électrolyte. Il faut donc en limiter l'épaisseur. D'où l'idée de déposer ce

catalyseur sur une zone limitée d'interface entre phases gaz et électrolyte. Pour permettre une grande surface catalytique, on utilise des nano-particules de platine déposées sur un noir de carbone à grande surface spécifique (Vulcan XC72R). Celui-ci est mésoporeux pour permettre à l'électrolyte de s'insérer dans ses pores. Cette poudre est ensuite dispersée sur un tissu de carbone pour former la zone catalytique [22]. Puisqu'elle s'étend en surface géométrique (quelques cm<sup>2</sup>) comme en épaisseur (quelques μm), on parle de zone active (catalytique) tridimensionnelle. L'épaisseur traversée par le gaz est très limitée. Un des objectifs de ce travail consistait à étendre cette zone active en surface.

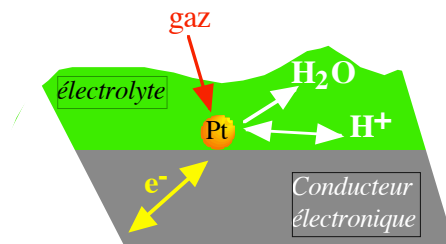


Figure 2 : Triple contact gaz / électrolyte / catalyseur Pt.

La compréhension et l'optimisation de l'ensemble du réacteur passaient donc par le maintien d'un accès uniforme des trois phases réactives (gazeuse, polymère aqueuse et conducteur électronique) à l'ensemble de la zone active.

#### La membrane

La nécessité d'une conduction protonique membranaire optimum nous a amené à nous intéresser à son mécanisme. Deux hypothèses ont été avancées pour l'expliquer.

Un mécanisme similaire à celui bien connu en solution aqueuse, dans lequel le proton est accompagné de quelques molécules d'eau, implique une importante électro-osmose : le courant protonique est accompagné d'un flux d'eau transmembranaire de l'anode à la cathode. Celui-ci est plus ou moins important suivant le nombre  $n$  de molécules d'eau par proton conduit.

Le Nafion® peut être modélisé comme un polymère présentant de nombreux sites  $\text{SO}_3^{2-}$  répartis en micro-canaux. Il a la structure moléculaire suivante :

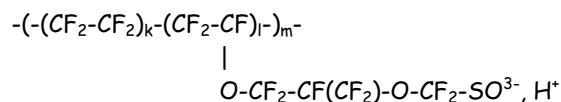


Figure 3 : Structure moléculaire du Nafion®1100 ( $k \approx 6,5$ ,  $l \approx 1$ ,  $m \approx 250$ ).

Un autre modèle fait donc appel à une conduction par sauts de protons de site anionique en site anionique, le nombre  $n$  est alors nul ou quasi nul.

De nombreuses mesures sur des piles en fonctionnement, par différentes techniques (bilans matières et diffusion de neutrons aux petits angles), ont été effectuées dans notre laboratoire du CEA<sup>1</sup> et dans d'autres équipes<sup>2,3</sup>, pour déterminer le nombre  $n$  en fonction des conditions de fonctionnement.

Pour notre part, nous avons montré, par bilans de matière, que ce nombre était nul ou très faible, tant que la membrane reste correctement hydratée. Nous penchons donc pour le deuxième mécanisme de conduction protonique dans la membrane. En fait, il est probable que notre dispositif permet une rétrodiffusion de l'eau compensant exactement l'électroosmose éventuelle.

### *Optimisation du réacteur*

Les pertes d'efficacité de la pile ont deux causes, d'échelles différentes. Il faut d'abord déterminer les pertes à l'échelle microscopique, déjà présentes sur un petit réacteur, puis éliminer les chutes de rendement dues à l'extension de la surface géométrique de la membrane. Nous avons choisi de l'étendre à 100 cm<sup>2</sup>, surface suffisante pour envisager un premier empilement.

La première série de pertes comprend, outre l'inévitable perte de rendement entropique ( $T.\Delta S$ ) :

- les pertes dues à l'activation du catalyseur,
- les pertes dues à la limitation par la diffusion,
- les pertes ohmiques.

Les deux premières sont intimement liées, pour une même électrode, à la gestion de l'eau, la dernière ayant un caractère plus technologique.

Le changement d'échelle de réacteur provoque, suivant sa conception, une perte de surface active membranaire, causée par la distribution inhomogène des gaz, de l'eau, de la chaleur et/ou du courant.

La simulation numérique par élément finis (code ANSYS 5) de différents modèles de réacteurs, en particulier pour la distribution du courant, a été réalisée. Elle a permis de confirmer le choix d'une solution d'optimisation : l'installation d'un solide poreux au contact de la zone catalytique. Pour des questions de distribution des gaz et de gestion homogène de l'eau, une configuration à symétrie radiale a été finalement choisie, avec une alimentation d'oxygène centrale, et une arrivée périphérique d'hydrogène. L'eau produite sur l'électrode à oxygène est évacuée dans le solide poreux, où elle migre radialement, avant de sortir en périphérie, ou de rétro-diffuser vers le compartiment anodique. Nous avons vérifié que celui-ci contenait toujours de l'eau à l'état liquide permettant d'hydrater l'hydrogène sec incident.

---

<sup>1</sup> Mosdale, R. Étude et développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène en technologie électrolyte polymère solide; Mosdale, R., Thèse de l'INPG: Grenoble, 1992.

<sup>2</sup> Zawodzinski, T. A. J.; Derouin, C.; Radzinski, S.; Sherman, R. J.; Smith, V. T.; Springer, T. E.; Gottesfeld, S. J. *Electrochem. Soc.* 1993, 140, 1041-1047.

<sup>3</sup> Springer, T. E.; Zawodzinski, T. A.; Gottesfeld, S. J. *Electrochem. Soc.* 1991, 138, 2334-2338.

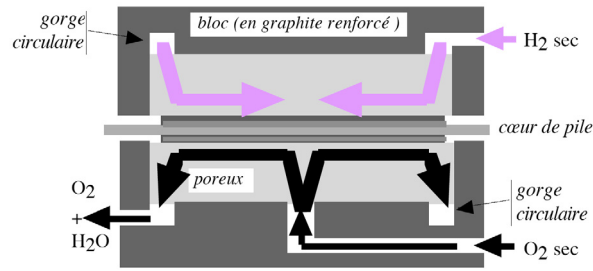


Figure 4 : principe de notre système de distribution radiale inverse des gaz et de gestion de l'eau. Noter les blocs de confinement des gaz, utilisé pour l'évacuation du courant, les poreux de graphite, et l'ensemble électrode-membrane-électrode (« cœur de pile »).

Nous avons ensuite procédé à la sélection du solide poreux, suivant des critères d'hydrophilie, de résistance chimique à l'eau ultra pure produite et de résistance électrique. Nous avons choisi un carbone fritté CP60, présentant une porosité de 48% et une taille moyenne de pore de 33  $\mu\text{m}$ .

#### Performances

L'analyse numérique des performances, couplée à des mesures de résistance électrique *in situ*, nous a permis d'évaluer les différentes composantes de la chute ohmique résiduelle du système. La conductivité ionique de la membrane Nafion® ( $\sigma = 0,1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) a été mesurée indirectement *in operando*, confirmant les valeurs de la bibliographie obtenues *ex-situ* par d'autres techniques. Après optimisation, celle-ci constitue l'essentiel de la résistance électrique de notre système.

Nous avons ainsi obtenu des performances supérieures à celles décrites dans la bibliographie, surtout pour une telle surface (100  $\text{cm}^2$ ) : 0,7 au lieu de 0,5 à 0,6  $\text{A}/\text{cm}^2$  sous 0,7 V [2, 22]. De plus, notre dispositif utilise des gaz non pré-hydratés sans recirculation d'hydrogène (tout l'hydrogène alimenté est consommé), la gestion de l'eau étant interne et auto-régulée. Il allie donc simplicité (donc fiabilité) et sécurité. En effet, cette approche exclut la possibilité d'une déshydratation locale de la membrane, principale cause des accidents de percement de membrane menant au mélange explosif  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ .

Ceci a permis le fonctionnement, sur plusieurs centaines d'heures, d'un premier pilote d'empilement à deux éléments.

#### Travaux de validation d'une théorie descriptive de la matière condensée (F. Volino)

Ces travaux concernent une activité connexe à laquelle j'ai pris part, pendant ma thèse, en dehors de mon propre sujet de recherche, comme cela était fréquent pour les doctorants de mon laboratoire. Il s'agissait essentiellement de calculs effectués sur des données expérimentales de la bibliographie, dans le but d'éprouver une théorie développée par F. Volino [3].

La théorie simplifiée à modes rotationnels a été testée à l'aide de données publiées de constantes élastiques, d'indice de réfraction, de susceptibilité magnétique, de viscosité de torsion, d'effets



induits par des champs intenses, de chaleur spécifique et de chaleur de transition, et d'effets de pression sur la température de transition, de trois substances nématiques typiques. Un accord remarquable, tant du point de vue qualitatif que quantitatif, a été obtenu avec toutes les données considérées. Les différentes conjectures proposées dans un article antérieur apparaissent être en très bon accord avec l'expérience, en particulier en ce qui concerne la description des phénomènes à travers la transition de phase. Deux conclusions importantes de cette étude concernent :

- (i) l'influence non-triviale des conditions expérimentales, telles que la taille de l'échantillon et des champs externes appliqués sur les valeurs des quantités physiques macroscopiques
- (ii) la mise en évidence, pour les matériaux nématogènes, et donc pour tous les liquides, de l'existence d'une échelle d'espace intermédiaire entre les molécules et l'échantillon macroscopique.

Cette échelle est celle de la cellule unité du réseau cristallin de la phase solide, telle qu'on la détermine par la cristallographie de monocristaux. La présente approche permet une plus grande précision que les descriptions partielles standards pour décrire la réalité expérimentale correspondante.

### **Catalyseurs pour la cathode à air de l'électrolyseur chlore - soude (post-doc)**

Ces résultats sont extraits du travail post-doctoral effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS, dans le groupe de Pierre Gallezot (DR CNRS), sur un contrat industriel avec Elf-Atochem entre 1996 et 1997.

Le procédé d'électrolyse chlore - soude exploite actuellement, à la cathode, la réduction de l'eau. Or, la réduction de l'oxygène offre un potentiel nettement moins élevé (0,7 au lieu de 1,23 V). Cette dernière demi réaction constitue donc une voie privilégiée d'amélioration de ce procédé.

En milieu alcalin, cette demi réaction ( $O_{2,g} + 2H_2O_{liq} + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ) est couplée à l'oxydation des chlorures ( $2Cl^- \rightarrow Cl_{2,g} + 2e^-$ ) pour obtenir la réaction bilan :  $O_{2,g} + 2H_2O + 4NaCl \rightarrow Cl_{2,g} + 4NaOH$

La réduction de l'oxygène, comme dans les piles à combustible, utilise un catalyseur à base de platine ou d'argent. Il s'agit ici d'une réaction électrochimique catalysée à l'interface entre un liquide, l'eau, et un gaz, l'oxygène :

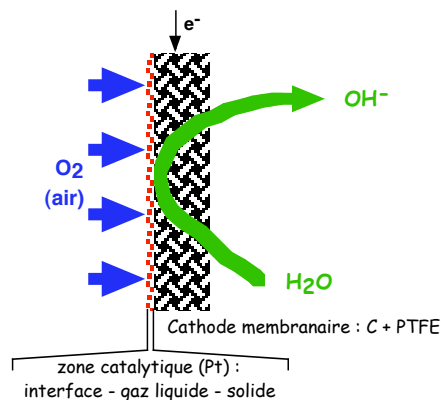


Figure 5 : principe de la cathode à air de l'électrolyseur chlore / soude.

Le maintien de l'interface au niveau de la zone catalytique (quelques microns d'épaisseur) est effectué par un strict contrôle de la pression, et facilité par l'hydrophobicité de la membrane. L'objectif de ce travail était de comprendre les mécanismes de vieillissement du catalyseur afin de l'améliorer, voire de développer une nouvelle formulation catalytique.

#### *Le catalyseur*

La résistance du catalyseur au milieu très corrosif que représente la soude concentrée à chaud sous courant d'oxygène constitue la principale difficulté de ce système. Il s'agit ici de métal précieux déposé sur un support carboné mésoporeux de grande surface spécifique. Nous avons étudié le

comportement de différents catalyseurs, en faisant varier les paramètres suivants : la nature du support, la méthode de dépôt, la taille des particules et la nature du métal.

- les supports utilisés sont des noirs de carbone et des graphites, traités ou non pour modifier leur état de surface.
- le métal est déposé sur le support par imprégnation, échange cationique, adsorption ou formation de colloïdes,
- la taille des particules est contrôlée par la procédure de réduction sous hydrogène des sels déposés par échange,
- les métaux utilisés sont le platine, l'argent, ou les deux ensemble.

Le vieillissement de ces catalyseurs est effectué dans un milieu reproduisant celui de leur utilisation finale (NaOH 50%, 90°C, flux d'oxygène).

### *Caractérisations*

Les techniques classiques de caractérisation des catalyseurs ont été utilisées. La texture de ces poudres a été examinée par adsorption isotherme d'azote. La taille des cristallites de métal a été déterminée par diffraction des rayons X et celles des particules métalliques par microscopie électronique à transmission.

### *Observations : croissance des particules et lixiviation*

Les catalyseurs présentent, avant traitement dans la soude, des tailles de particules de l'ordre du nanomètre. Celles-ci sont sujettes à une croissance lors du traitement de vieillissement. Cette croissance peut être évaluée en estimant la taille des cristallites par diffraction de rayons X, (ici dans la direction [111]), comparées aux tailles de particules moyennes estimées par microscopie électronique :

*Tableau 1 : taille des cristallites et particules de platine avant et après vieillissement.*

Échantillon	taille de cristallite par DRX (nm)	taille de particule par MET (nm)
Platine déposé par adsorption sur Vulcan XC72R avant vieillissement	2,3	3
après vieillissement	8,3	15

### *Mécanisme de croissance*

Les particules observées au microscope électronique présentent une taille moyenne légèrement plus grande que celle mesurée par DRX, certaines particules pouvant être poly-cristallines. Ce phénomène s'accroît fortement lors du traitement de vieillissement dans la soude. On peut donc penser que deux mécanismes de croissance coexistent dans ce cas. Une croissance des cristallites est doublée de leur

agglomération. Plusieurs mécanismes sont proposés dans la bibliographie pour expliquer un phénomène similaire de croissance des particules en milieu acide ( $H_3PO_4$ )<sup>4</sup> ou en milieu alcalin (KOH)<sup>5</sup>. Redéposition après dissolution, migration des cristallites en surface, diffusion des atomes de platine, sont autant de possibilités.

### *Lixiviation*

Dans notre cas, une autre conséquence du séjour des catalyseurs dans le milieu réactionnel est la perte en métal, plus ou moins importante suivant les paramètres étudiés. Une fraction non négligeable du métal peut être dissoute dans la solution alcaline. Le mécanisme de cette dégradation est complexe et dépend fortement de la nature du support. Ainsi, le support brut (sans dépôt de métal) se dégrade fortement dans les conditions d'utilisation (perte de la microporosité, chute de la surface spécifique, perte de masse). Nous avons montré, sur un support de type *Sibunit* (fourni par l'Institut de Catalyse Boreskov de Novossibirsk), et sur Vulcan XC72R dans une moindre mesure, que le mécanisme prépondérant est l'arrachement d'une partie du support, entraînant avec lui des particules supportées.

### *Résultats : un catalyseur plus stable*

La compréhension du mécanisme de lixiviation nous a permis de préparer un catalyseur plus stable de ce point de vue. Ceci a été obtenu, d'une part, en passivant le support par un traitement dans la soude, avant déposition du métal, et d'autre part, par adjonction d'un second métal (Ag), qui a montré son efficacité pour limiter la croissance des particules. Ces résultats sont à la base de deux brevets déposés avec le laboratoire industriel partenaire [28, 29].

---

<sup>4</sup> Honji, A.; Mori, T.; Tamura, K.; Hishinuma, Y. *Journal of the Electrochemical Society* **1988**, 135, 355.

<sup>5</sup> Tomantschger, K.; Findlay, R.; Hanson, M.; Kordesch, K.; Srinivasan, S. *Journal of Power Sources* **1992**, 39, 21-41.

## **ACTIVITES DE RECHERCHE DEPUIS L'ENTREE AU CNRS**

*En 1998, j'ai établi mon activité à l'Institut de Recherches sur la Catalyse, tout d'abord dans le cadre d'un deuxième stage post-doctoral, puis en tant que chargé de recherches.*

Les chercheurs de l'Institut de Recherches sur la Catalyse sont répartis en différents groupes de recherche. Mon action s'inscrit dans la thématique « Génie de la Réaction et Énergie » (responsable Claude Mirodatos, DR). L'activité de ce groupe porte principalement sur les mécanismes de la catalyse en phase gaz, les réacteurs microstructurés, la catalyse combinatoire et l'interaction des membranes avec la catalyse.

Mon projet de recherche s'insère plus particulièrement dans le dernier point de cette liste. Je travaille sous la direction de Jean-Alain Dalmon, DR. Le domaine de recherche abordé ici est donc centré sur la catalyse membranaire dans son ensemble, ainsi que sur les membranes pour la séparation des gaz.

Afin de conserver des proportions raisonnables, ce chapitre se concentre sur les résultats les plus récents, dont certains n'ont pas encore été publiés.

À la suite de chaque intitulé seront indiquées les sources de financement et les noms des personnes impliquées. Les détails concernant ces informations sont accessibles dans la première partie de document (Curriculum, collaborations et encadrements).

### ***Introduction : Réacteurs Catalytiques Membranaires (RCM) et membranes inorganiques***

Les Réacteurs Catalytiques Membranaires (RCM) peuvent être définis comme des réacteurs tirant un avantage spécifique de la synergie entre un catalyseur et une membrane, lorsqu'ils sont exploités dans le même dispositif. Comme les réacteurs catalytiques conventionnels sont classés en différents types, tels que lits fluidisés, lits fixes, etc., les RCM ont été divisés dans les publications de notre groupe en trois catégories. Ce classement est inspiré du rôle physique de la membrane au sein du réacteur.

### Les RCM extracteurs

Gryaznov et d'autres ont été à l'origine de ce premier type de RCM<sup>6</sup>. Assurément le plus connu, ce dispositif peut être décrit par un lit catalytique au contact d'une membrane hautement perméable à un des produits de la réaction. Le système n'étant plus fermé, l'équilibre thermodynamique, calculé dans un réacteur conventionnel à lit fixe, ne s'applique plus. Ce réacteur tire donc profit de l'extraction d'un produit pour déplacer l'équilibre de la réaction et obtenir ainsi rendements et productivités supérieurs à ceux obtenus dans un lit fixe traditionnel.

L'exemple le plus connu de réaction étudiée dans ce type de CMR est la déshydrogénation, en général avec l'aide d'une membrane à base de palladium, spécifiquement perméable à l'hydrogène. Nous avons étudié ce type d'application [5,13].



Figure 6 : Un exemple de CMR extracteur appliqué à la déshydrogénation de l'isobutane dans une membrane de forme tubulaire.

On peut aussi imaginer tirer parti de la perméabilité de la membrane pour améliorer la sélectivité du lit catalytique envers un des produits, comme nous avons commencé de le faire récemment.

### Les RCM distributeurs

Dans ce second type de RCM, la membrane est utilisée pour distribuer un réactif le long du lit catalytique. L'objectif est ici d'éviter les réactions d'additions successives du réactif, en contrôlant la concentration de celui-ci en tout point du lit catalytique, grâce au rôle distributeur de la membrane.

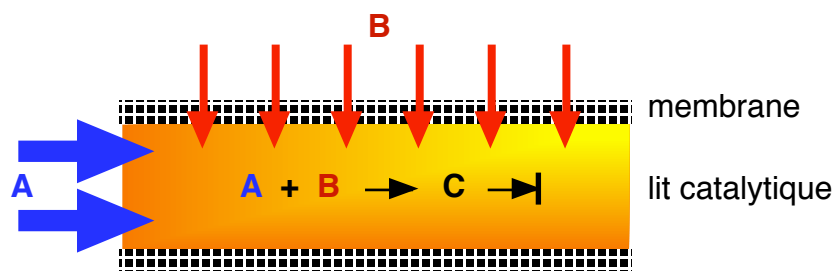


Figure 7 : Principe du CMR distributeur dans une membrane de forme tubulaire. La réaction  $A+B \rightarrow C$  ne se poursuit pas, du fait de l'alimentation limitée en B en chaque point du lit.

<sup>6</sup> V.M. Gryaznov (Institute of Petrochemical Synthesis, Academy of Sciences, U.S.S.R.), Carrying out simultaneously catalytic reactions involving hydrogen evolution and consumption, UK Patent GB 1234855, 6 9 1971 ; Hsieh, H. P. *Catalysis Review of Science & Engineering* 1991, 33, 1. ; Armor, J. N. *Applied Catalysis A : General* 1989, 49, 1.

L'avantage du RCM extracteur est alors constitué par une plus grande sélectivité, ou de conditions expérimentales interdites en réacteur conventionnel (cf ci-dessous « RCM distributeurs : oxydations partielles). Nous avons appliqué ce type de réacteur à des réactions d'oxydations partielles [8].

### Les RCM contacteurs

Le troisième rôle physique que peut assurer la membrane est de faciliter le contact entre deux phases réactives non miscibles et un catalyseur.

Dans les réacteurs de catalyse hétérogène conventionnels, un des réactifs est habituellement favorisé par le fait que le catalyseur sur support pulvérulent est dispersé dans la phase de ce réactif, permettant ainsi un contact facile entre eux deux. Cependant, l'accès au catalyseur du réactif présent dans l'autre phase est difficile, ce qui peut limiter la performance du réacteur. De plus, même dans un réacteur triphasique parfaitement agité, le catalyseur est généralement déposé dans un pore en configuration de cul-de-sac. Les réactifs doivent alors migrer dans la particule de support jusqu'au catalyseur pour pouvoir réagir.

Les RCM contacteurs se distinguent par la présence du catalyseur au sein même de la membrane. Ce support présente une structure poreuse qui peut être schématisé par un pore traversant la paroi membranaire. Comme l'illustrent les figures suivantes, cette configuration offre une aide au réactif dont l'accès est défavorisé, selon deux modes de fonctionnement possibles.

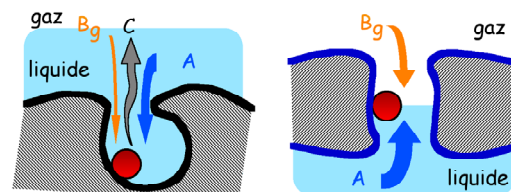


Figure 8 : Principe de fonctionnement d'un pore catalytique dans un CMR contacteur **interfacial** selon l'exemple d'un contact gaz/liquide (à droite), comparé au catalyseur conventionnel (à gauche). La réaction décrite est  $A + B \rightarrow C$ .

Dans le RCM contacteur interfacial, les réactifs sont introduits séparément de part et d'autre de la membrane. Cela permet de situer l'interface entre deux phases non miscibles précisément dans le pore catalytique. L'accès du réactif qui était limitant en réacteur conventionnel (le gaz dans l'exemple de la figure 8), est alors facilité.

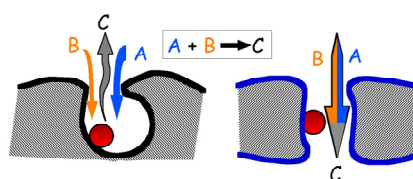


Figure 9 : Principe de fonctionnement d'un pore catalytique dans un CMR contacteur **traversé** (à droite) comparé au catalyseur conventionnel (à gauche).

Le RCM contacteur traversé permet contrôler précisément le temps de contact des réactifs sur le catalyseur déposé dans la membrane poreuse, le pore catalytique lui-même étant traversé par le flux forcé de réactifs. Par ailleurs, il permet d'améliorer le contact des réactifs avec le catalyseur, dans la mesure où les dimensions du pore peuvent être choisies de façon à favoriser un mécanisme de transport des molécules de réactif en interaction avec les parois du support.

Ces deux types de RCM contacteurs ont fait l'objet d'un travail de recherche dans le cadre de mon activité [9,12,14,16].

### *Membranes Inorganiques*

Les contraintes posées par l'utilisation en réacteur membranaire a mené notre groupe à développer ses propres matériaux. Ces recherches amont ont progressivement pris une existence propre, au point de constituer maintenant un domaine à part entière de mes activités.

En fonction du type de RCM, les membranes vont devoir posséder des propriétés spécifiques, qu'elles soient catalytiques, ou de perméation.

Pour les RCM extracteurs, les membranes sont perméatives à l'un des composants du mélange réactionnel. Dans le cas de la déshydrogénation, la perméativité à l'hydrogène peut être apportée par une phase séparatrice constituée de zéolite ZSM5 [6,11,15,31], ou par du palladium métallique dense [10]. Si la sélectivité des membranes palladium est théoriquement infinie pour l'hydrogène, les membranes zéolithiques microporeuses permettent d'envisager d'autres types de séparations.

### ***RCM extracteurs : déshydrogénation et isomérisation***

*(convention de coopération avec l'Université de Stellenbosch, L. van Dyk)*

#### *Déshydrogénation*

À la suite des thèses de Dominique Casanave et Patrice Ciavarella<sup>7</sup>, qui avaient exploré et développé les potentialités d'un RCM extracteur pour la déshydrogénation de l'isobutane, nous avons étudié plus en détail certains aspects liés au choix de la membrane [13,40,61]. Une configuration utilisant une membrane de type zéolithique a été comparée, toutes choses égales par ailleurs, à un montage tirant parti d'une membrane à base de palladium. Cette dernière offre une perméance six fois plus élevée, pour une perméativité supérieure. Dans ce contexte, on devrait s'attendre à un effet de déplacement

---

<sup>7</sup> D. Casanave, ETUDE DE LA DESHYDROGENATION DE L'ISOBUTANE DANS UN REACTEUR CATALYTIQUE A MEMBRANE POREUSE CONCEPTION, MISE EN OEUVRE ET MODELISATION, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 1996 ; P. Ciavarella, ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DU TRANSPORT GAZEUX DANS LES MEMBRANES ZEOLITHIQUES DE TYPE MFI. APPLICATION A LA DESHYDROGENATION DE L'ISOBUTANE EN REACTEUR CATALYTIQUE A MEMBRANE, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, 1999.



d'équilibre, et donc à une conversion, plus importants lors de l'utilisation d'une membrane palladium, comme le montrent les simulations effectuées en collaboration avec le LAGEP (figure 10). Cependant, cette hypothèse ne prend pas en compte l'activité du catalyseur lui-même. Or il s'avère qu'il n'est pas assez intrinsèquement actif pour permettre de tirer parti de la meilleure extraction d'hydrogène du système. De fait, la performance mesurée expérimentalement est la même quel que soit le type de membrane.

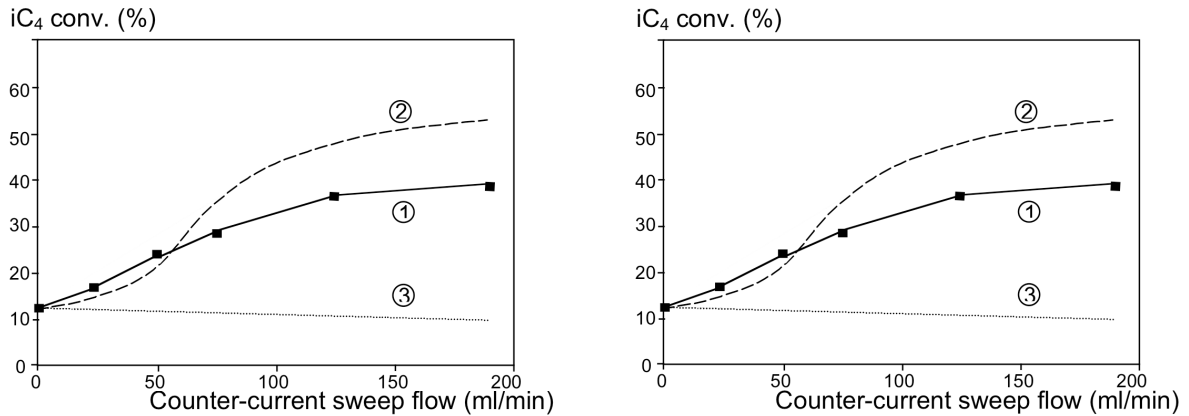


Figure 10 : Comparaison entre la conversion d'un RCM extracteur à membrane zéolithique MFI (à gauche) et palladium (à droite). 1. données expérimentales, 2. modèle établi pour un catalyseur non limitant (efficacité du catalyseur égale à 1), 3. système thermodynamique fermé. Catalyseur Pt-In-Ge sur zéolithe MFI, température 723 K, alimentation 50 ml/min en proportion hydrogène/isobutane/azote de 20/20/60, gaz de purge : azote à contre-courant (Thèse de Lizelle van Dyk).

Il faut toutefois noter que cette performance, dans les conditions d'extraction maximale, est environ quatre fois supérieure à celle obtenue dans un réacteur conventionnel (courbe 3 figure 10).

Pour atteindre les performances du CMR extracteur prédites par la simulation, il faudrait développer un catalyseur plus actif.

### Isomérisation

Une approche plus originale de l'utilisation d'un RCM extracteur consiste à utiliser la capacité d'extraction de la membrane pour favoriser la sélectivité d'une réaction. Pour explorer les potentialités de ce concept, nous avons mis en œuvre la réaction d'isomérisation des xylènes. Cette réaction conduit à un équilibre thermodynamique entre les trois isomères ortho, méta et para dans des proportions variables avec la température (entre 200 et 1600 K, l'ortho représente 14 à 30%, le méta 63 à 48% et le para entre 22 et 24%). Or, il se trouve que la production industrielle de xylène fournit un excès de meta-xylène, alors que l'isomère para est économiquement plus recherché. De plus, leur séparation, effectuée le plus souvent par cristallisation fractionnée à cause de la faible différence de température d'ébullition entre les isomères, est relativement coûteuse.

Les membranes zéolithiques MFI développées à l'IRC ont montré une perméabilité élevée en faveur du para-xylène, du fait d'un coefficient de diffusion plus élevé dans la matrice de la zéolithe.

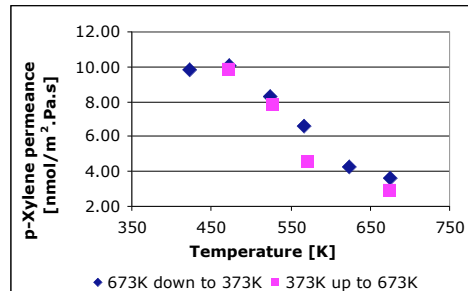


Figure 11 : perméance du para-xylène à travers une membrane composite alumine/MFI en fonction de la température (les isomères méta et ortho n'ont pas été détectés dans le perméat (Thèse de Lizelle van Dyk)

Ces matériaux ont donc été utilisés, en combinaison avec à un catalyseur commercial (Süd Chemie) à base de Pt/MFI. Le principe du couplage est représenté figure 12.

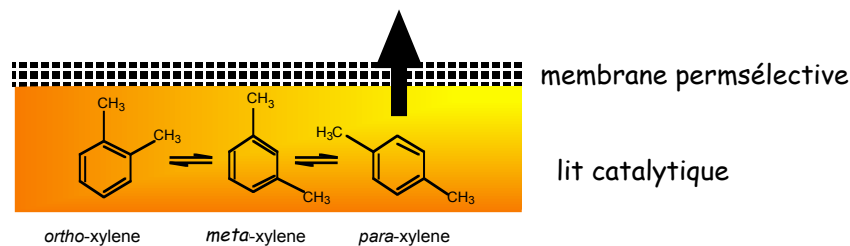


Figure 12 : Schéma de principe de l'isomérisation des xylènes dans un réacteur catalytique membranaire du type extracteur. La membrane perméable extrait uniquement l'isomère para, favorisant sélectivité et conversion.

Les premiers résultats obtenus après l'étude des différents paramètres de fonctionnement du réacteur (température entre 350 et 450°C, débits d'alimentation, concentration du catalyseur, débit de balayage du gaz de purge lié à l'efficacité d'extraction, etc.) a montré un doublement de la sélectivité vers le para-xylène. Ceci est clairement dû à son extraction par la membrane. Par ailleurs, et pour les mêmes raisons que dans le cas de la déshydrogénation, une augmentation de la production de para-xylène, de l'ordre de 30% a été observée.

### **RCM distributeurs : oxydation partielle**

(Thèse Conacyt, A. Cruz López)

La configuration distributeur a été appliquée à une réaction d'oxydation ménagée, celle du butane vers l'anhydride maléique.

Après la thèse de Sandrine Mota, qui avait montré l'intérêt de ce type de réacteur pour cette application [8], nous avons cherché à l'optimiser, en suivant les expériences en réacteur membranaire menées par Arquimedes Cruz López. L'idée est ici d'effectuer des expériences dans un domaine de proportion oxygène/butane a priori interdit aux réacteurs conventionnels (proportion de butane dans l'air supérieure à 2%) pour des raisons de risques d'explosivité.

Un modèle de sécurité nous a permis de prendre les précautions expérimentales nécessaires pour éviter un accident en cas de rupture de la membrane, et de fixer des conditions d'alimentation spécifiques du réacteur. Des expériences utilisant des pressions de butane jusqu'à 0,2 bar ont permis de mettre en évidence l'effet positif de la configuration en réacteur membranaire sur la productivité (figure 13).

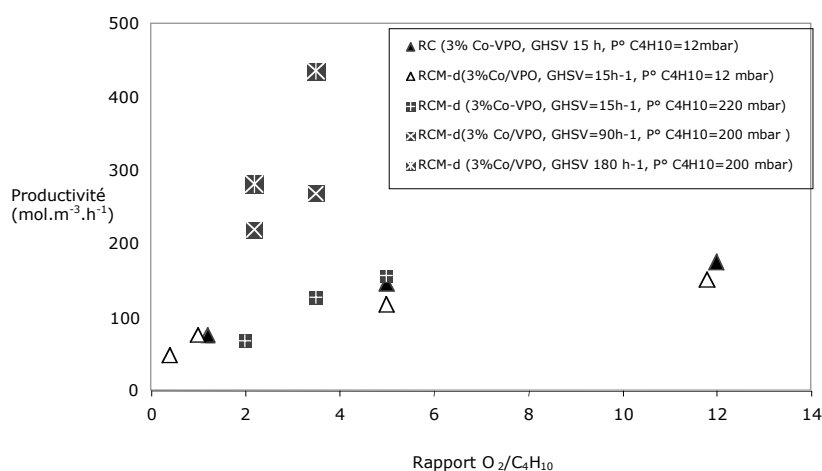


Figure 13 : Productivité en anhydride maléique en fonction du rapport oxygène/butane et de la pression partielle de butane dans le RCM extracteur. Catalyseur VPO dopés au cobalt, température 400°C, pression totale sur le lit catalytique 1,2 bar). RC = réacteur conventionnel, RCM = réacteur catalytique membranaire. (Thèse d'Arquimedes Cruz López).

### **RCM contacteurs : oxidation voie humide et immobilisation de catalyseurs homogènes**

(Collaboration franco-norvégienne, contrat européen Watercattox, Détachement à Parme, V. Perez, G. Crehan, C. Murat, E. Iojoiu, E. Landrивon, Ch. Oro)

Nous présentons ici deux applications. La première est pratiquement au stade du développement, au sein d'un projet européen dans sa quatrième année. Elle utilise un RCM contacteur interfacial pour la dépollution des effluents aqueux. En revanche, la deuxième idée présente un stade bien moins avancé, et fait l'objet de ma mise à disposition du département de chimie organique et industrielle de l'université de Parme cette année.

### Oxydation voie humide de polluants de l'eau

Cette application consiste à détruire des molécules organiques présentes dans les effluents aqueux. On utilise, pour ce faire, une réaction d'oxydation totale par l'oxygène de l'air. Les acides carboxyliques de faible masse moléculaire sont souvent difficiles à oxyder. Nous avons choisi de travailler sur l'acide formique, composant principal d'un des effluents de l'un des partenaires de ce projet. Son oxydation offre en outre l'avantage analytique de produire uniquement de l'eau et du dioxyde de carbone, sans intermédiaire possible. La figure suivante montre l'utilisation d'une membrane tubulaire pour cette réaction.

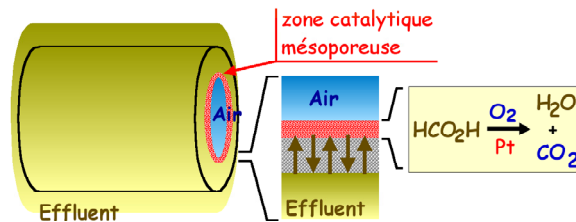


Figure 14 : Principe de fonctionnement de l'OVH de l'acide formique dans un CMR contacteur *interfacial* doté d'une membrane de forme tubulaire. Configuration plaçant le gaz du côté de la zone mésoporeuse catalytique.

La membrane est constituée de plusieurs couches céramiques de porosités différentes. La dernière couche, qui est aussi la plus fine, est mésoporeuse (pores de 2 à 20 nm). C'est ici qu'est déposé, sous forme de particules nanométriques, le métal utilisé comme catalyseur pour la réaction (Pt, Ru...).

Le dépôt du catalyseur a été effectué selon deux approches, l'imprégnation anionique ou l'imprégnation à sec. La première reprend une méthode connue en synthèse de catalyseurs à haute dispersion sur support pulvérulent. L'essentiel de la surface disponible est ici située dans la couche de surface (interne au tube), de par sa très faible taille de pore. Cette zone, qui du fait des forces capillaires, constituera le lieu de l'interface gaz - liquide dans le RCM, bénéficie de la plus grande partie du dépôt de catalyseur, comme cela a pu être vérifiée par microscopie électronique à transmission [9,16,17]

Pour simplifier le procédé de fabrication des membranes catalytiques dans une optique d'industrialisation, l'imprégnation à sec s'est révélée intéressante, comme l'ont montré les résultats et modélisation dont nous donnons ici un bref aperçu. L'ensemble du volume poreux membranaire est rempli d'une solution de précurseur, puis le solvant est progressivement évaporé. Lors de l'évaporation, la solution se concentre, jusqu'à la valeur de la solubilité, pour précipiter ensuite progressivement. Du fait de la structure multicouche du support tubulaire (pores de tailles décroissantes en allant vers l'axe du tube), la solution s'évapore préférentiellement vers l'extérieur du tube, pour ne précipiter qu'à l'approche des couches intérieures, en fonction de la concentration initiale. Nous avons effectué une modélisation du phénomène, qui est présentée sur la figure suivante. Ce modèle concorde avec les résultats de caractérisations en microscopie électronique à transmission [16].

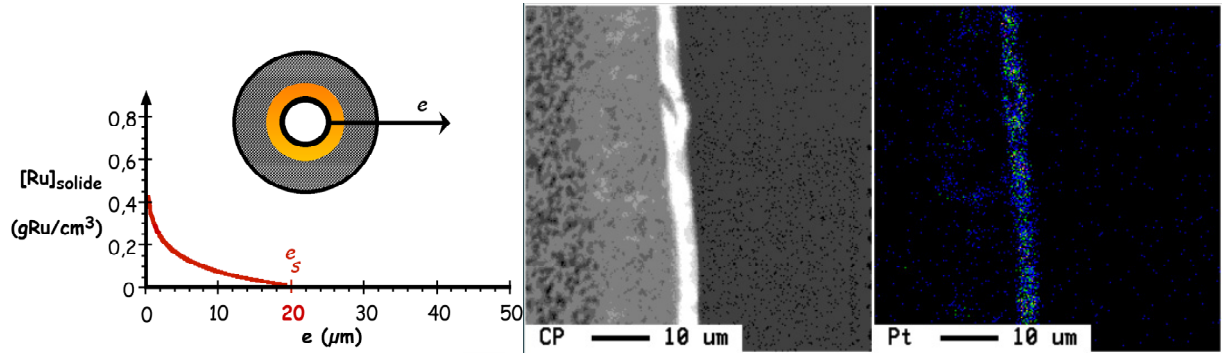


Figure 15 : A gauche : Modèle du dépôt de catalyseur dans une membrane poreuse par imprégnation à sec. Le schéma au-dessus du graphe illustre la situation à un moment donné de l'évaporation, quand la solution n'occupe plus qu'une faible partie du volume poreux. Le graphe trace le profil simulé de la concentration de précipité après évaporation totale, selon la profondeur radiale depuis la surface interne du tube.  $e_s$  : valeur de la profondeur du liquide pour la concentration à saturation, c'est-à-dire la position des premières particules de métal. Au milieu : micrographie de la coupe d'une membrane. A droite : cartographie sur zone (clichés J. Walmsley, Sintef).

Les premiers résultats de conversion obtenus en réacteur membranaire avaient été comparés à la cinétique mesurée en réacteur autoclave discontinu, parfaitement agité. Dans des conditions équivalentes (pression et température ambiantes), le RCM permet une vitesse initiale quatre fois supérieure à celle du réacteur conventionnel [12,14,30,35,38,44,46].

Ce premier succès avait été modéré par un phénomène de désactivation rapide de la membrane catalytique. Après une délicate analyse au microscope électronique à transmission (EDX) effectuée par nos partenaires norvégiens, il a été établi que cette désactivation était due à une contamination de surface des particules de platine de la membrane catalytique, par un composé à base d'aluminium.

Il a donc été décidé, pour la suite de l'étude, désormais supportée par le projet européen Watercatox, d'utiliser des supports membranaires exempts d'alumine.

Des membranes à base de carbone, ou de matériaux céramiques exempts d'alumine accessible au réactif, ont été expérimentées. Plusieurs générations de matériaux membranaires ont donc été mises en œuvre dans le RCM, à la suite de la décision de diversifier les partenaires industriels responsables de leur développement. En particulier, les membranes à base de céramique ont montré une qualité (absence de défaut de la couche séparatrice) bien supérieure aux matériaux étudiés initialement. De plus, dans le cas de membranes à base de zircone cériée, une activité catalytique similaire ou supérieure à celle qui avait été obtenue au début de l'étude, a été observée. Avec ces matériaux, aucune désactivation de la membrane catalytique n'a été observée, en accord avec nos observations sur les membranes de première génération à base d'alumine.

L'importance de l'absence de défaut membranaire (pores de taille très supérieure à la moyenne de ceux de la couche mésoporeuse) est rendue nécessaire par le fait que nous utilisons à présent une configuration plaçant le réactif gazeux du côté opposé à la couche catalytique. Le réseau poreux de la membrane, au lieu d'être occupé par le liquide (comme illustré figure 14), est donc occupé par le gaz. Quand la diffusion du réactif liquide est un des paramètres important, cette configuration permet

d'éviter les éventuelles limitations dues à la diffusion du réactif dans la phase liquide occupant la structure poreuse membranaire. Elle nécessite cependant une pression de gaz bien supérieure à celle du liquide (1 à 15 bar), pour repousser l'interface vers la zone mésoporeuse. Cette surpression transmembranaire dépend de la structure de la membrane : nature des matériaux et tailles de pores jouant un rôle important dans l'établissement de la pression capillaire dans chaque couche. Une autre conséquence est que la présence de défaut dans les dernières couches de la membrane empêche tout contrôle efficace de l'interface gaz - liquide.

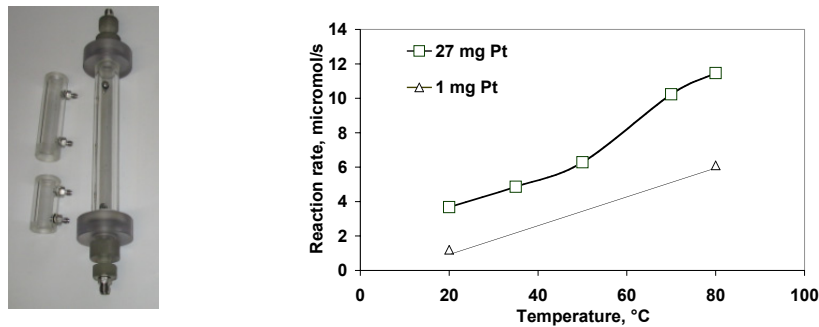


Figure 16 : exemple de réacteur (à gauche) et de résultat cinétique en fonction de la température (à droite, oxydant  $O_2$  sous 3,6 bar, concentration initiale d'acide formique 0,1 mol/l). Noter que la vitesse de réaction n'est pas proportionnelle à la masse de catalyseur. Ceci est dû à la configuration du réacteur. À forte teneur, une partie importante du catalyseur est déposée hors de la zone mésoporeuse, est n'est donc pas au contact des réactifs [16,17]. Projet Watercatox, Post-doc Eudard Iojoiu.

Nous avons pu récemment vérifier que l'activité obtenue dans le RCM contacteur interfacial pour cette application est nettement supérieure à celle obtenue en réacteur autoclave parfaitement agité, dans les mêmes conditions expérimentales (pression, température, concentration). Il faut toutefois noter que la mesure d'activité traditionnelle des catalyseurs hétérogènes, exprimée généralement par la cinétique rapportée à la quantité de catalyseur, n'est pas nécessairement la mieux adaptée à la catalyse membranaire. En effet, étant donné la faible quantité de métal précieux utilisée, le coût principal du réacteur ne provient pas tant du catalyseur que du support membranaire.

Enfin, il nous faut signaler que cette démarche poursuit son développement. Des effluents industriels sont actuellement traités à l'IRC sur membranes au platine. Les premiers résultats sont positifs.

### *Chimie fine : immobilisation membranaire de catalyseurs homogènes (Parme)*

De nombreuses synthèses de chimie fine sont basées sur des catalyseurs homogènes, à cause de leurs plus grandes activités et sélectivités pour des produits spécifiques, lors de réactions en phases liquide ou gaz / liquide. Cependant, ce type de catalyseur est le plus souvent dissous en phase liquide, et doit donc être extrait ou détruit après réaction, car il est en général onéreux et/ou indésirable dans le produit fini. Cette étape d'extraction, outre son coût, peut consommer de grandes quantités de solvants qui, comme le catalyseur lui-même, peuvent être nuisibles pour l'environnement.

Les deux types de catalyse, hétérogène et homogène, présentent des avantages et des inconvénients. Dans le but de les combiner, d'importants efforts de recherche ont été consentis pour immobiliser un catalyseur homogène à proximité ou sur la surface d'un solide. Ce résultat peut être obtenu, entre autres moyens, par greffage ou immobilisation de la molécule active sur un solide, (ex. la catalyse en phase aqueuse supportée, «SAPC», ou les catalyseurs polymères greffés). Cependant, l'activité observée sur de tels systèmes est généralement réduite d'un ordre de grandeur par rapport au même catalyseur en phase homogène, du fait de la mobilité réduite de la molécule active. Par ailleurs, la manipulation du catalyseur homogène supporté implique le plus souvent des étapes de filtration dans des conditions contrôlées, et ne supprime pas toujours totalement la lixiviation résiduelle, ce qui a gêné jusqu'à présent leur application industrielle.

Ce projet présente une nouvelle approche de l'immobilisation d'un catalyseur homogène. En profitant de la structure poreuse particulière d'une membrane céramique adaptée, il doit être possible d'immobiliser de grosses molécules dans son réseau poreux, sans faire intervenir d'autre interaction que les limitations diffusionnelles stériques. En d'autres termes, une membrane de tailles de pores contrôlées sur son épaisseur doit pouvoir « filtrer » un catalyseur homogène. Cette idée est déjà retenue par certains auteurs pour la récupération de catalyseurs homogènes après réaction. Notre concept va plus loin, car notre objectif est de faire intervenir la réaction au sein même de la membrane poreuse, en tirant profit une taille de pore décroissante sur son épaisseur.

Ainsi, le catalyseur, immobilisé dans les pores membranaires, devrait pouvoir être utilisé dans un Réacteur Catalytique Membranaire du type contacteur un grand nombre de fois, et permettre d'éviter les étapes de séparation citée ci-dessus. Par ailleurs, l'utilisation de tels catalyseurs en mode RCM contacteur apporte les avantages liés à ce type de réacteur. En mode contacteur traversé (figure 8), on peut par exemple espérer contrôler précisément le temps de contact entre les réactifs et le catalyseur.

Une première étude de faisabilité est en cours dans le cadre de mon détachement actuel à l'Université de Parme (Département de Chimie Organique et Industrielle). Après avoir vérifié la compatibilité des matériaux avec les solvants utilisables, tant en termes de perméance que de résistance chimique, nous

avons fait le choix d'une série de catalyseurs et de réactions modèles adaptés à des essais préliminaires en CMR contacteur traversé.

Sur le plan général, le catalyseur doit répondre aux critères suivants :

- Une masse moléculaire élevée, c'est-à-dire un volume moléculaire suffisamment important pour être stériquement empêché de traverser les couches mésoporeuses dont nous disposons. Les diamètres moyens les plus petits disponibles varient entre 3 et 5 nm.
- Des caractéristiques de coût de revient et toxicité pour l'homme ou l'environnement justifiant une immobilisation.
- Un nombre de rotation suffisant pour justifier l'immobilisation.
- Une activité suffisante en milieu homogène conventionnel
- Une stabilité suffisante sous les pressions engendrées par le fonctionnement en mode traversé.

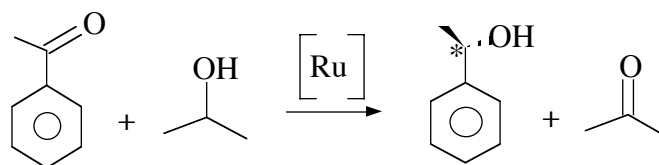
La réaction pour sa part doit satisfaire aux conditions suivantes :

- être monophasique. Dans un premier temps, le RMC contacteur est utilisé en mode traversé. La configuration en RCM contacteur interfacial gaz/liquide, qui est très intéressante pour certaines applications (hydrogénation sur complexes du Pd, hydroformylations...) ne sera mise en œuvre que dans un deuxième temps pour des raisons de complexité expérimentale.
- Une tolérance à des conditions plus rudes qu'en milieu homogène traditionnel (en terme d'impuretés et d'humidité notamment)

Par ailleurs, pour ces premiers essais, nous avons recherché des réactions réalisables à basse température, et en solvant compatible avec le matériau transparent utilisé pour le réacteur.

À ce jour, plusieurs systèmes semblent répondre à ces critères, et apporter des premiers résultats encourageants :

La réaction de transfert d'hydrure dite de « Merwein-Pondorf-Verley », sur catalyseurs constitués de complexes de ruthénium :



Une première série de catalyseurs de masse molaire supérieure à 500 g/mol a été insérée dans deux types de membranes. Dans une membrane de pores de 6 nm de diamètre pour la dernière couche (Exekia, couche séparatrice en alumine titaniée), la lixiviation a été immédiate et massive. En revanche, une membrane d'origine Inocermic, de couche séparatrice 3 nm, a montré une rétention non négligeable (les solutions de catalyseur au Ru sont colorées), mais aussi, après quelques heures, une lixiviation



accompagnée d'une modification de structure de la molécule de catalyseur. Cette modification, visible en spectrométrie UV - visible, n'a pas encore été identifiée.

Une deuxième série de catalyseurs, basés sur le même type de ligands, mais sous forme de dimère linéaire (masse molaire supérieure à 1300 g/mol), est en cours de test d'activité conventionnelle et d'immobilisation membranaire.

La réaction de Heck<sup>8</sup> peut être mise en œuvre avec des complexes BINAP du palladium. Ces complexes chiraux onéreux offrent une masse molaire supérieure à 800 g/mol. Ils sont en cours de test d'immobilisation.

Enfin, les réactions de trimérisation cyclique sur complexe du palladium, et la métathèse des diènes sur catalyseurs de Grubbs (complexes du Ru) sont aussi à l'étude.

---

<sup>8</sup> 1. R.F. Heck, Palladium-catalyzed reactions of organic halides with olefins, *Acc. Chem. Res.*, 12, 1978) 146.

## Matériaux membranaires à base de palladium ou de zéolithe

Il a été rapidement constaté que le développement de réacteurs catalytiques membranaires impliquait la mise au point de membranes de caractéristiques spécifiques. L'IRC s'est donc très rapidement investi dans le domaine, en plus particulièrement sur deux types de membrane : les membranes à base de zéolithe MFI et celles à base de palladium. Je me suis initialement plus investi dans l'étude de diverses approches de synthèse des membranes palladium, puisqu'il s'agit du sujet sur lequel j'ai commencé mon activité avec Jean-Alain Dalmon.

### Membranes à base de palladium

(Programme européen COCLUP/HYSEP, convention de coopération avec l'Université de Stallebosch, A. Mazuy, J. Combes, J. Keuler)

La structure cristalline du palladium est cubique face centrée. Chaque maille comprend quatre atomes et quatre sites octaédriques. Ce métal présente la propriété particulière de pouvoir dissoudre l'hydrogène dans son réseau cristallin.

Le processus comprend trois étapes : (i) adsorption de la molécule  $H_2$ , (ii) dissociation et (iii) diffusion des protons vers des sites préférentiels dans le cristal, les sites octaédriques (figure 6). Cet effet de dissolution

permet d'utiliser le palladium (ou ses alliages proches) comme matériaux membranaire hautement sélectif à l'hydrogène.

Cependant, ce métal pose un problème grave d'utilisation, du fait du phénomène de fragilisation sous hydrogène : Si la température est supérieure à une valeur critique (300°C environ), les atomes d'hydrogène se distribuent de manière homogène et le système forme une solution solide, la phase  $\alpha$ <sup>14</sup>. Cette dissolution conduit à une dilatation isotrope, sans contrainte mécanique sur le cristal. En revanche, quand la température est inférieure à cette température critique, le métal soumis à une pression d'hydrogène supérieure à quelques kPa est soumis à une séparation des deux phases d'hydrure. Il devient alors très fragile, et une membrane utilisée dans ces conditions est alors réduite en poudre.

Cette fragilisation est d'autant plus regrettable qu'elle se produit dans un domaine de température et de pression propice à l'utilisation du palladium comme matériau membranaire. Ceci est vrai, que ce soit pour une application en RCM extracteur, ou pour la séparation des gaz (purification de l'hydrogène).

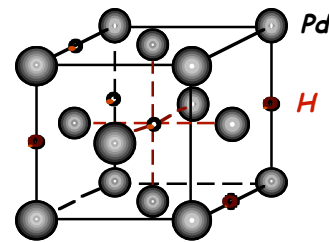


Figure 17 : Structure cristalline du palladium et emplacement des atomes de quelques protons dissous. Le paramètre de maille est donné pour le palladium pur, la solution solide PdH  $\alpha$ , et pour la phase  $\beta$ .

### *Membranes composites Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par obturation de pores*

Pendant la première partie de mon activité sous la direction de Jean-Alain Dalmon, une méthode originale de préparation a été développée, qui avait pour objectif de s'affranchir de problème de la fragilisation. Après dépôt par imprégnation anionique de germes de palladium dans une couche mésoporeuse, la membrane a été utilisée comme RCM contacteur interfacial entre phase gazeuse hydrogène et une solution aqueuse de sel de palladium. La réduction catalytique du sel de palladium entraînait une croissance des germes métalliques, jusqu'à obturation des pores, mettant alors fin au contact gaz - liquide et à la réaction. Ceci permettait donc de minimiser l'épaisseur de la couche séparatrice. Du fait de la faible taille des grains métalliques, les tensions à longue distance n'existaient pas, et le phénomène d'apparition de deux phases et donc de fragilisation étaient inhibés. Les membranes obtenues résistaient effectivement à une atmosphère d'hydrogène à basse température, et se sont montrées perméables dans ces conditions [55]. Cependant, certaines difficultés techniques ne nous ont pas permis d'obtenir des matériaux résistants à de hautes températures, et le projet européen s'est orienté vers d'autres méthodes de préparation. Cette méthode garde toutefois son intérêt, et l'idée d'utiliser d'autres réducteurs que l'hydrogène pourrait permettre de progresser.

### *Membranes palladium à film mince*

Nous avons également préparé des membranes par dépôt non électrolytique (*electroless plating*), qui est une réduction de précurseur de palladium en phase liquide. Il permet d'obtenir un film supporté, dont l'épaisseur peut-être déterminée par un réglage fin des paramètres expérimentaux.

Nous avons mis en œuvre une idée qui a permis d'obtenir des membranes d'épaisseur micrométrique exempte de défauts. Il s'agissait d'exercer une différence de pression entre les deux côtés de la membrane céramique servant de support. Ceci a provoqué une autoréparation des défauts engendrés lors des dépôts successifs. En effet, le flux de solution précurseur à travers la membrane a été forcé à travers ces défauts, lieux privilégiés de la réduction de ce précurseur.

Des films d'épaisseur comprise entre 1 et 2  $\mu\text{m}$  ont été obtenus [10], présentant des valeurs de perméance à l'hydrogène supérieures à 10  $\mu\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}/\text{Pa}$  à 350°C, avec une perméabilité supérieure à 1000, ce qui constituait un résultat supérieur à ceux de la bibliographie. Il faut cependant reconnaître que les synthèses sont rendues délicates par un certain nombre de facteurs difficiles à contrôler, tels que la qualité des supports céramiques.

### Membranes composites alumine - zéolithe

(Programme industriel IFP, Programme européen IMPRESS, Programme OTAN, Convention PECO, convention LFCC, E. Landrison, M.T. Lee, Y. Sun, I. Kumakiri, O. Pachtová, V. Fila, Y.L. Guo, Y.S. Li)

Depuis mon entrée au CNRS, le domaine des membranes composites alumine - zéolithe a pris une importance croissante dans mon activité. En particulier, j'ai participé à une étude fondamentale de l'adsorption dans ce type de membranes qui a conduit à une nouvelle méthode de caractérisation, et au développement de membranes pour la séparation de l'ammoniac.

Introduction : membranes ZSM5

Les membranes zéolithes fonctionnent selon un mécanisme différent des membranes palladium évoquées plus haut. Deux propriétés particulières de ces oxydes permettent de séparer les gaz.

Premièrement, une zéolithe offre des micropores de tailles homogènes. La ZSM5, utilisée ici, possède des pores de taille proche de 0,5 nm. La membrane étant conçue de telle sorte que les gaz la traversant soient contraints de traverser ces pores, les gaz peuvent être séparés par tamisage moléculaire.

D'autre part, ces matériaux sont connus pour leurs propriétés d'adsorption, très différentes selon les molécules. Très utile en catalyse pour obtenir des catalyseurs sélectifs, cette caractéristique pourra aussi être utilisée dans les membranes pour séparer des molécules de diamètre cinétique inférieur à la taille des pores.

Enfin, certaines de ces molécules, qui présentent des propriétés d'adsorption proches, peuvent être séparées grâce à des coefficients de diffusion différents.

Ces trois mécanismes de séparation ne sont bien sûr pas nécessairement distincts, mais peuvent se combiner, en fonction des conditions expérimentales (température, pression...).

La principale difficulté de la production de membranes utilisées avec des phases gazeuses (séparation, RCM) en général, et des membranes zéolithiques en particulier, est le problème des défauts. Ainsi, les mécanismes évoqués ci-dessus n'auront que peu d'influence si les gaz ont la possibilité de traverser la membrane *via* des macropores présents parallèlement aux pores zéolithiques. En fait, la perte de charge lors de la traversée de ces micropores est telle qu'une infime fraction de la surface membranaire constituée de défauts macroporeux suffit à réduire à néant les propriétés séparatrices de la membrane<sup>9</sup>.

Nous utilisons, pour estimer l'importance de ces défauts, une séparation gazeuse. Celle-ci était basée sur l'adsorption différentielle dans les zéolithes MFI de deux gaz très différents, l'hydrogène et le butane. Ce dernier présente à température ambiante une capacité d'adsorption bien supérieure à l'hydrogène. Si la membrane est parfaite, le butane emplit tous les pores disponibles et bloque ainsi la

---

<sup>9</sup> Pex, P.P.A.C., Materials aspects of microporous inorganic gas separation membrane manufacturing, presented at "Euromembrane 95", University of Bath, September 18-20, 1995

perméance de l'hydrogène. Le facteur de séparation mesuré en mélange sera alors très élevé en faveur du butane. Cette méthode de caractérisation présente en outre l'avantage d'être très proche de l'application (séparation des gaz en soit ou pour les RCM).

Comme nous l'avons observé après des caractérisations par microscopie électronique [56], la synthèse membranaire développée à l'IRC [31] n'a pas pour résultat un film de surface. La zéolithe est synthétisée dans les pores du support, et les obture (figure 18).

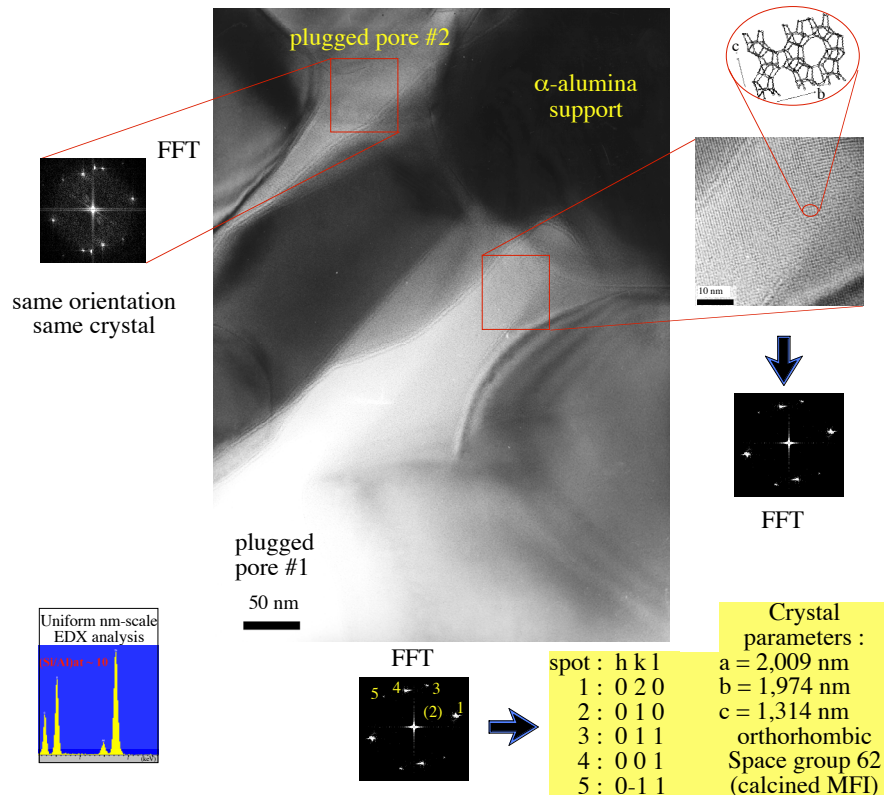


Figure 18: Étude par microscopie électronique à transmission d'une membrane composite alumine - zéolithe. On identifie la structure MFI des cristaux présents entre les grains du support d'alumine  $\alpha$ . Noter le rapport Si/Al de 10 obtenu en divers points du cristal visible, et l'absence de joint de grains : un même cristal semble être présent dans deux pores contigus du support. Des résultats similaires ont été obtenus sur différentes zones de cet échantillon, et sur divers échantillons (clichés, FFT et EDX, M. Aouine, IRC).

On obtient alors une membrane composite alumine - zéolithe, où la perméation des gaz est contrôlée par les micropores. Cette méthode où l'on forme une couche séparatrice confinée dans les pores du support présente des avantages par rapport à celle décrite dans la bibliographie, où l'on cherche à former un film continu zéolithique supporté sur un matériau poreux. En effet, ce film, lorsqu'il subit lors de sa mise en œuvre des cycles thermiques, est soumis à des tensions qui s'accumulent sur de longues distances, et peuvent conduire à des fissures. Dans notre cas, les cristaux de zéolithe, isolés dans les pores du support, ne sont pas soumis à ces effets. Par ailleurs, formation d'un film continu constitue une difficulté pour une extrapolation de la production à l'échelle industrielle, alors que dans notre cas, cette difficulté n'existe pas, et de plus, le défaut maximum envisageable est de la taille du pore du support.

### *Étude de l'adsorption dans les membranes zéolithes*

Lors des caractérisations hydrodynamiques de membranes zéolithiques, il apparaît une certaine dispersion des résultats entre les différents groupes de recherches, parfois alors que ces investigations sont menées sur le même échantillon. Quelle est, après l'étape de calcination, l'influence réelle du traitement de la membrane sur les performances séparatrices ? À partir de cette simple question pratique, nous avons émis l'hypothèse de l'importance de l'adsorption de l'eau dans les performances des membranes zéolithiques, et un projet a été monté pour étudier cette adsorption dans le contexte particulier du matériau membranaire.

Parmi les résultats obtenus, on peut souligner le fait que dans le cas de membranes zéolithiques MFI, une température limitée (180°C) semble suffisante pour la désorption de l'eau dans les pores contrôlant le transport. La désorption peut être obtenue via une autre approche, spécifique de la configuration membranaire : la désorption par transport forcé à travers le pore membranaire.

Cette méthodologie a permis de développer une procédure de caractérisation simplifiée par rapport aux expériences de séparation gazeuse : la désorption dynamique. Il s'agit ici d'introduire dans une première étape une molécule adaptée (fortement adsorbée) dans le réseau poreux de la membrane. Pour des raisons cinétiques l'eau a été écartée au profit du butane. On applique ensuite une forte différence de pression transmembranaire d'un gaz pur non adsorbant ( $H_2$  par exemple), et on observe alors l'évolution de la perméation de ce gaz à travers la membrane [15]. Le flux de gaz pur augmente d'autant plus rapidement que des défauts sont présents. La méthode se rapproche de la perméométrie<sup>10</sup>, mais sans nécessité d'analyse du gaz perméant à travers la membrane. Cette démarche permet donc d'estimer l'importance des défauts membranaires de manière économique. À ce titre, elle intéresse un de nos partenaires industriels du consortium IMPRESS (séparation de l'ammoniac), décrit ci-après.

### *Application à la séparation de l'ammoniac*

La synthèse de l'ammoniac est un procédé catalytique à faible rendement par passe. Il nécessite donc un recyclage du mélange gazeux (hydrogène et azote) non consommé, après extraction de l'ammoniac produit. Cette extraction est actuellement effectuée par des moyens cryogéniques. L'objectif de ce projet est de remplacer l'étape de cryogénéisation du mélange faiblement converti, par un séparateur à membranes zéolithiques. Ceci permettrait d'économiser la grande quantité d'énergie nécessaire à l'étape cryogénique, qui représente la moitié des dépenses énergétiques de la boucle de synthèse, et 10% de celle d'une usine de production d'ammoniac dans son ensemble.

Depuis trois ans, nous avons montré que les membranes zéolithiques produites dans notre groupe présentaient un facteur de séparation ammoniac - azote, hydrogène suffisant pour la séparation des faibles concentrations d'ammoniac présentes dans un flux d'azote. Ceci est sans doute dû au caractère

---

<sup>10</sup> T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, and M. Asaeda, *Permporometry characterization of microporous ceramic membranes*, J. Membrane Sci., 186, 2 (2001) 257.

acide de la zéolite constituant le matériau séparatif. L'adsorption de l'ammoniac est tellement importante qu'elle bloque la perméation des autres gaz (azote, hydrogène), de la même manière que le fait le butane, comme évoqué plus haut.

En conséquence, les travaux récents concernent surtout la méthodologie de synthèse, afin de l'adapter à des supports de géométrie différente du type monolithe multi-canal, nécessaire à une utilisation industrielle. D'autre part, des études portant sur le mode d'alimentation du séparateur membranaire ont montré l'importance de la gestion des gaz dans le futur procédé. La température joue aussi un rôle crucial, puisque la valeur du facteur de séparation peut diminuer d'un ordre de grandeur sur 50°C environ. Bien entendu, cet effet est dû à la forte influence de la température sur l'adsorption de l'ammoniac.

Par ailleurs, des études se poursuivent, en collaboration avec le LAGEP (K. Fiaty), pour pouvoir modéliser en trois dimensions la séparation de ces gaz dans une membrane zéolithique tubulaire. Elles utilisent une extension de la théorie de Stefan - Maxwell, qui nécessite une connaissance assez précise des paramètres d'adsorption des différents gaz (énergies d'activation, enthalpie et entropie d'adsorption). L'obtention de ces dernières données est actuellement à l'étude.

Les derniers travaux dans ce domaine ont surtout porté sur l'optimisation de la synthèse qui permettrait d'obtenir une membrane plus perméable lorsque le support est un tube multi-canal. Si la perméabilité des membranes composites obtenues sur ce type de support a été clairement démontrée, malgré la difficulté que représentait le changement d'échelle de la synthèse, les valeurs de perméance d'ammoniac restent pour le moment plus faibles que sur support tubulaire traditionnel. Un grand effort est donc porté sur la réalisation de membranes composites alumine - zéolithe multi-canal de plus faible épaisseur effective.

Par ailleurs, un résultat important sur le plan de l'application industrielle a été obtenu. Nous avons découvert qu'au contraire des autres applications en séparation gazeuse, dans le cas de la séparation de l'ammoniac, les membranes zéolithiques ne nécessitent pas de prétraitement à haute température avant utilisation in situ. Ceci est dû au fait que l'ammoniac est capable, étant donné sa très grande capacité d'adsorption dans le matériau, de déplacer les autres adsorbats issus du milieu extérieur (eau et impuretés atmosphériques, hydrocarbures résiduels de caractérisation ou de synthèse). Ceci permettra, lors de l'application industrielle, de monter directement les modules membranaires sur la ligne de gaz de synthèse, sans recourir à d'éventuels traitements thermiques, et représente donc une économie non négligeable.

## **Sursolubilité des gaz en solvants confinés dans un mésopore**

*(Bourse ATER ENS, bourse postdoctorale MRT, bourse postdoctorale Région, H. Maury, A. Rakhmatoulline, V. Syakaev)*

### *Introduction*

Les premières expériences en réacteur catalytique membranaire gaz - liquide, réalisées dans le passé à l'IRC (hydrogénation du nitrobenzène<sup>11</sup>), avaient montré une cinétique d'ordre zéro par rapport au réactif gazeux, au contraire de la cinétique observée en réacteur conventionnel. La réaction a lieu dans le réseau poreux de la couche de surface de la membrane, à l'interface gaz - liquide, située dans les mésopores de la couche supérieure. Ces mésopores, contenant les nano-particules de catalyseur métallique, sont alimentés d'un côté par le gaz et de l'autre par le liquide (comme pour notre étude de l'OVH en CMR contacteur interfacial, voir figure 8).

Cet ordre zéro par rapport à l'hydrogène peut être interprété comme une sur-concentration du gaz dans le milieu liquide mésoconfiné. Cette « sursolubilité » de l'hydrogène apparaîtrait dans le liquide imprégnant le mésopore, alors que l'interface gaz - liquide se trouve dans ce pore. Ceci constitue une situation exceptionnelle : en général, l'interface de dissolution des gaz dans les liquides se situe en milieu macroscopique.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons décidé d'essayer de mesurer, de manière plus directe que la cinétique catalytique, la solubilité d'un gaz en milieu liquide confiné dans des mésopores. Afin de constater si cet effet était de nature chimique ou physique, nous avons mis en œuvre un programme d'étude d'une série de systèmes gaz / liquide / solide de confinement.

La méthodologie utilisée est basée sur la résonance magnétique nucléaire du proton. En choisissant des solvants exempts de protons et de toute trace d'humidité ( $CCl_4$  et  $CS_2$ ), il est possible d'identifier le signal du gaz dissous dans le solvant confiné dans les mésopores. Le confinement a été obtenu expérimentalement en introduisant dans les pores du solide une quantité de liquide inférieure à son volume poreux. Nous avons utilisé différents gaz (hydrogène, méthane, éthane), et trois solides de confinement (alumine et silice de hautes surfaces spécifiques, et une alumine de très faible surface).

Le signal du gaz dissous est comparé à un signal de référence externe préalablement calibré (une solution dans un tube capillaire inclus dans l'échantillon spectrographié). Ceci permet d'évaluer la quantité de gaz présent. Comme la quantité de solvant est connue par pesée, il est alors possible de remonter à la solubilité. Je ne rentrerai pas dans le détail du protocole expérimental, mais il doit être noté que l'ensemble des procédures est très délicat, que se soit pour la préparation des échantillons (atmosphère contrôlée, dégazage des solvants, désorptions des solides, etc.), ou pour la spectroscopie

---

<sup>11</sup> J. Peureux, M. Torres, H. Mozzanega, A. Giroir-Fendler, and J.-A. Dalmon, Nitrobenzene liquid-phase hydrogenation in a membrane reactor, *Catal. Today*, 25, 1995) 409.



RMN. Nous avons pour ce dernier point bénéficié de la collaboration de Stefano Caldarelli, ancien chercheur en RMN de l'IRC, actuellement Professeur à l'université d'Aix-Marseille.

### Résultats

Les conclusions présentées ici traduisent un travail de longue durée, représentant des centaines de mesures spectroscopiques.

Les spectres RMN obtenus se caractérisent par des raies très élargies, essentiellement à cause de l'inhomogénéité du milieu poreux. Ces spectres doivent alors être décomposés, pour obtenir la surface relative des pics des différentes phases du gaz observé. La figure 19 donne un exemple, dans le cas de l'hydrogène dans le solvant  $\text{CCl}_4$ .

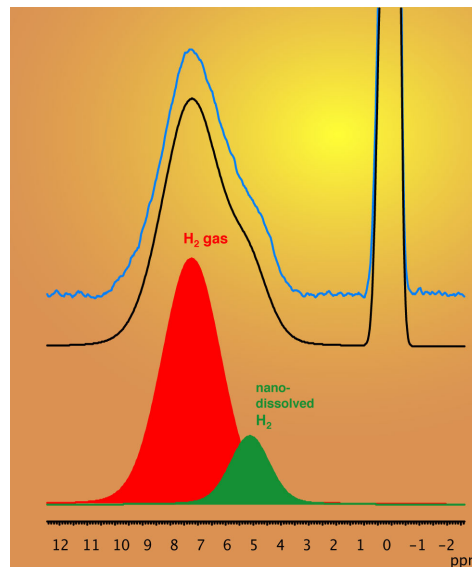


Figure 19 : Spectre RMN de l'hydrogène dissous dans le  $\text{CCl}_4$  confiné dans un volume moyen de l'ordre de  $700 \text{ nm}^3$ . En haut en bleu : spectre brut, en bas : décomposition, au milieu en noir : spectre simulé. Notez l'épaule qui trahit la présence de gaz sous forme dissoute, décomposé par le pic figuré en vert. Le pic de droite est celui de la référence externe (TMS).

L'exemple donné ici est celui d'une solubilité relativement faible. Dans le cas du méthane, les pics sont plus intenses.

Les résultats obtenus sur l'éthane même s'ils vont dans le même sens que ceux présentés ci-dessous souffrent d'incertitude. En effet, dans ce cas, un phénomène de condensation capillaire fait apparaître un pic RMN supplémentaire qui gêne considérablement la résolution du spectre.

En revanche, les mesures sur l'hydrogène et le méthane donnent des résultats clairs et reproductibles.

Le tableau ci-dessous rend compte des résultats principaux :

Table 2 : solubilité de l'hydrogène et du méthane en milieu macroscopique et confiné dans des mésopores. Le diamètre moyen des pores de confinement est donné entre parenthèses pour les deux solides. La silice n'a pu être utilisée dans le cas de l'hydrogène pour des raisons de sensibilité. Pour chaque solvant, la valeur de référence en milieu macroscopique est donnée, obtenue par l'expérience (« exp. ») et dans la bibliographie (« biblio »).

	CCl <sub>4</sub>			CS <sub>2</sub>		
	Alumine (≈9 nm)	Silice (≈11 nm)	Macroscopique exp. (biblio)	Alumine (≈9 nm)	Silice (≈10 nm)*	Macroscopique exp. (biblio)
Hydrogène	32%	-	8,5% (8,6%)	24%	-	4,7% (6,6%)
Méthane	90%	100%	67% (73%)	85%	125%	56% (52%)

\* cette mesure est pratiquée pour un remplissage de pore faible, d'où un diamètre moyen plus faible.

Il est à noter que l'approche utilisée ici a permis de retrouver des valeurs proches des données de solubilité macroscopique. Même si les résultats de la table 2 ne sont pas très précis, ils montrent indiscutablement une augmentation de solubilité des gaz dans les conditions où le solvant occupe un volume nanométrique.

#### Influence du volume de solvant

Afin de préciser ces résultats, et aussi d'étudier l'influence du volume de solvant, une étude plus complète a été menée dans le cas du méthane. En faisant varier le remplissage des pores du solide de confinement, on est en mesure de faire varier le diamètre moyen de ces pores, étant donnée leur distribution. On obtient alors le graphe présenté figure 20.

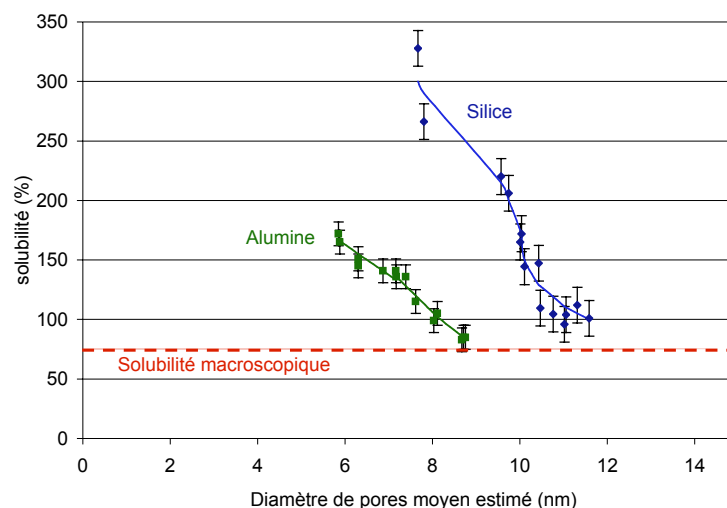


Figure 20 : Variation de la solubilité du méthane dans le tétrachlorure de carbone, en fonction du diamètre moyen des pores de confinement. L'écart entre les deux courbes est probablement dû à la méthode utilisée pour calculer le diamètre moyen des pores.

Ces résultats montrent que l'effet de sursolubilité apparaît surtout lorsque le volume du solvant est inférieur à  $1000 \text{ nm}^3$ . Il est à noter que le décalage, de 3 à 4 nm, entre les deux courbes présentées figure 18, qui représente un confinement du solvant dans deux solides de natures différentes, est probablement dû à un artefact expérimental. En effet, la méthode utilisée pour estimer le diamètre moyen de pore fait appel à une information et à une hypothèse, toutes deux approximatives. Tout d'abord, on adopte l'hypothèse qu'un remplissage moins important du volume poreux se traduit automatiquement par une occupation des pores les plus petits de la distribution ; c'est une hypothèse raisonnable, qui est à la base de la technique BET. Si ceci est sans doute exact dans l'ensemble, il n'est pas impossible que des artefacts soient présents, expliquant les différences observées d'une expérience à l'autre. D'autre part, il n'est pas non plus impossible que l'application de ce phénomène diffère légèrement d'un solide à l'autre, en fonction de la nature de son mouillage par le solvant. Par ailleurs, l'information qui nous donne la distribution de taille de pore est issue d'une technique, la BET, dont les valeurs n'ont pas un caractère absolu.

### Discussion

Nous avons évalué plusieurs hypothèses pour rendre compte du phénomène de sursolubilité. La plus simple fait appel à la nature de la surface d'un liquide. Selon de nombreux auteurs<sup>12</sup>, cette surface est décrite comme une région à l'état dense, quasi-liquide, d'une épaisseur de l'ordre de 5 diamètres moléculaires. Il peut être supposé sans prendre de risque que dans cette zone interfaciale, la concentration de molécules de gaz est différente de celle présente dans le corps du liquide, et par exemple intermédiaire entre celle des phases gaz et liquide. Les molécules de gaz présentes dans cette zone interfaciale seraient toutefois déjà solvatées, et identifiées sur le spectre RMN comme étant à l'état dissout. Une illustration de cette interprétation est donnée figure suivante.

---

<sup>12</sup> Braslau, A. et al. *Surface roughness of water measured by X-ray reflectivity*. Phys. Rev. Lett. 54, 114-117 (1985) ; Davidovits, P., Hu, J. H., Worsnop, D. R., Zahniser, M. S. & Kolb, C. E. *Entry of gas molecules into liquids*. Faraday Discuss. 100, 65-82 (1995) ; Lee, D. J., Gama, M. M. T. d. & Gubbins, K. E. *Adsorption and Surface Tension Reduction at the Vapor-Liquid Interface*. J. Phys. Chem. 89 (1985).

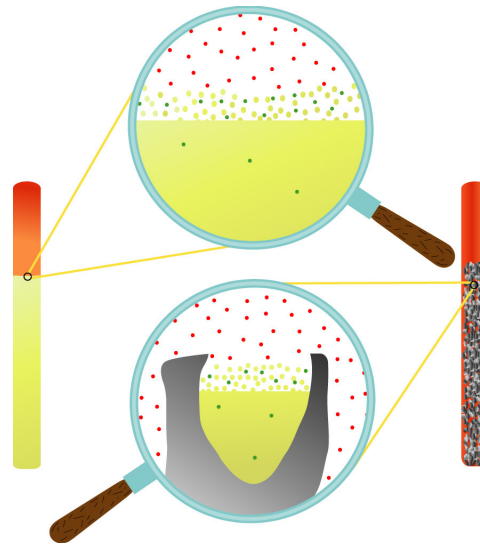


Figure 21 : Représentation schématique de la surface du solvant à l'échelle nanoscopique. En rouge, molécules d'hydrogène ou de méthane en phase gaz. En vert, molécules à l'état dissous (les couleurs se rapportent à celles utilisées sur la décomposition du spectre figure 18). Dans le cas du système mésoconfiné, du volume de la zone d'interface n'est plus négligeable par rapport au volume total de solvant.

D'autres hypothèses peuvent être avancées, en particulier en mettant en avant un rôle notable de la paroi du solide de confinement. En effet, une partie importante des molécules de solvant, dans cette gamme de volume, sont en contact permanent avec les parois.

Nous avons souhaité départager ces deux mécanismes par une expérience présentant un film mince de solvant, de grande étendue. Dans ce cas, l'influence de la paroi du solide serait bien plus faible, tout en conservant une proportion importante du volume de solvant dans la zone interfaciale (pour des films d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm). Ceci est théoriquement possible pour un système solvant/solide présentant un mouillage élevé, comme c'est le cas pour le  $\text{CCl}_4$  sur l'alumine. Un support de très grande taille de pore, présentant une surface spécifique faible, a été choisi dans ce but.

Les premiers résultats suggèrent ici aussi une forte augmentation de solubilité, privilégiant donc la première hypothèse (figure 21). Toutefois, ces résultats restent à confirmer.

Nous envisageons d'utiliser des matériaux de types MCM présentant un seul type de pore afin d'éliminer un certain nombre de phénomènes parasites et d'affiner les résultats.

## CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Au cours de ma carrière, j'ai abordé différents types de matériaux, de méthodes de caractérisation et d'applications aux travers des systèmes étudiés : piles à combustibles, catalyseurs conventionnels, membranes pour applications catalytiques et séparatrices. Parallèlement aux objectifs appliqués, j'ai toujours pris soin d'aborder également les aspects fondamentaux des phénomènes. Cette approche **multidisciplinaire** m'a permis d'acquérir une expérience dans divers domaines, ce qui me conforte dans mon projet d'encadrer et de piloter des programmes de recherche.

En ce qui concerne mes perspectives de recherche, je vais distinguer celles à court et moyen termes de celles à plus long terme.

Compte tenu des programmes engagés, je pense, à court terme, continuer à développer les différents axes présentés, avec cependant des évolutions dans leurs poids respectifs.

L'**isomérisation des xylènes (RCM extracteurs)** sera étudiée plus en détail, en continuant notre collaboration avec l'Afrique du Sud. La venue d'un doctorant est d'ores et déjà prévue. Son étude étendra les modes de fonctionnement du réacteur, et abordera, en collaboration avec nos partenaires habituels, la question cruciale de la modélisation, nécessaire à l'extrapolation à l'échelle pilote.

Notre activité devrait prendre de l'ampleur dans le cas des **RCM contacteurs**, que se soit pour l'**OVH** (membranes multi-catalyseurs pour effluents réels, systèmes industriels multi-canaux, optimisation de matériaux pour utilisation à plus basse pression, etc.) ou pour l'**immobilisation membranaire de catalyseurs homogènes**. Dans ce dernier cas, une thèse en co-tutelle avec nos partenaires italiens nous permettra d'amplifier notre activité sur le sujet. Le sujet devra approfondir la voie du contacteur traversé (par exemple pour des réactions MPV sur catalyseur au ruthénium), et explorer la voie du contacteur gaz / liquide (par exemple pour la réaction d'hydrogénation sur catalyseur BINAP/Pd).

Par ailleurs, dans l'étude fondamentale de la **sursolubilité** en milieu liquide confiné, la confirmation récente que cet effet peut être observé dans le cadre de systèmes gaz / liquide / solide différents, justifie un développement continu de ce projet. Ce travail devrait se poursuivre en partenariat avec d'autres équipes. Notre prochain objectif est le développement d'une approche méthodologique différente de la RMN, afin de pouvoir étudier ce phénomène dans des solvants protonés, plus courants.

Les **membranes zéolithiques** intéressent bon nombre d'applications (séparation des hydrocarbures, de l'ammoniac, du CO<sub>2</sub>, etc.), et nos partenaires, anciens ou nouveaux, permettront de maintenir ou d'étendre une activité tant sur le plan fondamental qu'appliqué.

À plus long terme, il est délicat de se prononcer, car nous tiendrons compte des évolutions des priorités définies par le CNRS. Voici quelques pistes de réflexions.

Une fois mieux connus les mécanismes de la **sursolubilité** en solvant mésoconfiné, en particulier l'importance de cet effet dans les différents systèmes gaz / liquide, il serait intéressant d'étendre la notion de RCM contacteur gaz / liquide aux cas où cet effet est maximal. Il s'agit en quelque sorte d'opérer un *retour sur investissement* dans ce sujet fondamental.

En ce qui concerne la **séparation** membranaire, nous pourrions mettre à profit la synthèse bien maîtrisée de matériaux pour en modifier les propriétés de sélectivité. On peut penser, par exemple, modifier la taille de pores et les propriétés d'adsorption de la zéolithe MFI par des échanges et substitutions ou par insertion d'autres atomes dans la structure. La méthodologie de la synthèse par obturation de pores d'un support préformé, pourra être étendue à d'autres zéolithes, en utilisant la croissance de germes déposés ou synthétisés au sein même de ces pores. En effet, dans son principe, cette méthode permet de s'affranchir des connexions et des joints inter-cristallins, qui constituent certainement un problème pour le développement de films supportés.

Le domaine des membranes mésoporeuses du type MCM, pourrait être exploré. On peut en effet penser modifier ces membranes par insertions d'inducteurs chiraux, ce qui permettrait d'obtenir des matériaux perm-énantiosélectifs, utilisables en séparation ou en RCM extracteurs. L'insertion de molécules de type « seringues moléculaires » (comme des calixarènes<sup>13</sup>), pourrait aussi ouvrir d'intéressantes perspectives.

Nos travaux actuels sur l'**immobilisation** de catalyseurs homogènes pourraient à terme déboucher sur toute une gamme de réactions en phase liquide et gaz - liquide. Le champ ouvert par ce projet paraît très large.

Une autre direction de recherche concerne l'**échelle** de l'objet membranaire. Dans ce mémoire, nous avons apporté des exemples à l'échelle macroscopique centimétrique, avec de plus une activité d'extrapolation des matériaux pour une application industrielle. Une autre possibilité serait d'explorer la voie de la miniaturisation des matériaux destinés à la séparation, à la distribution ou au contact de réactifs en RCM. L'apport des fibres creuses, dont l'échelle s'étend du millimètre au nanomètre pourrait initier d'autres synergies que celles décrites jusqu'ici. Enfin, ces matériaux pourraient être utilisés comme réacteurs catalytiques structurés à temps courts de forte densité volumique.

---

<sup>13</sup> A. Arduini, F. Calzavacca, A. Pochini, and A. Secchi, *Unidirectional Threading of Triphenylureidocalix[6]arene-Based Wheels: Oriented Pseudorotaxane Synthesis*, Chemistry a European Journal, 9, 3 (2003) 793-799.

## PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Les articles signalés en **gras** sont reproduits en annexe.

### *Manuscripts de thèse*

#### *Binary blends of Poly(*a*-methylstyrene) with Poly(methylmetacrylate) and other polymers*

Master of Philosophy de l'Université Heriot-Watt, Edimbourg (Écosse), obtenu en septembre 1991, sous la direction du Pr. J.M.G. Cowie.

#### *Développement d'une pile à combustible hydrogène / oxygène à électrolyte polymère solide de 100 cm<sup>2</sup> à hydratation interne*

Thèse de l'Université Joseph Fourier, soutenue le 11 mai 1995 à Grenoble, sous la direction de Pierre Aldebert et Michel Pineri dans les laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique.

### *Reuves à comité de lecture*

1. J.M.G. Cowie and S. Miachon, *Miscibility in Binary Blends of Poly(*a*-methylstyrene) and Poly(methylmethacrylate)*, *Macromolecules*, 25, 1992) 3295.
2. S. Miachon and P. Aldebert, *Internal Hydration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 100 cm<sup>2</sup> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, *J. Power Sources*, 56, 1 (1995) 31-36.
3. F. Volino, H. Gérard, and S. Miachon, *Théorie visco-élastique non extensive - 2. premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes rotationnels*, *Annales de Physique*, 22, 1-2 (1997) 43-82.
4. P. Ciavarella, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiatty, and J.-A. Dalmon, *Experimental study and numerical simulation of hydrogen/isobutane permeation and separation using MFI-zeolite membrane reactor*, *Catal. Today*, 56, 2000) 253-264.
5. P. Ciavarella, D. Casanave, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiatty, and J.-A. Dalmon, *Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor. Influence of the operating conditions on the performance*, *Catal. Today*, 67, 2001) 177-184.
6. M. Jiang, M. Eic, S. Miachon, J.-A. Dalmon, and M. Kocirik, *Diffusion of n-Butane, Isobutane and Ethane in a MFI - Zeolite Membrane Investigated by Gas Permeation and ZLC Measurements*, *Sep. Pur. Technol.*, 25, 1-3 (2001) 287-295.
7. J. Keuler, L. Lorenzen, and S. Miachon, *The dehydrogenation of 2-butanol over copper-based catalysts: optimising catalyst composition and determining reaction kinetics*, *Appl. Catal., A*, 218, 1-2 (2001) 171-180.
8. S. Mota, S. Miachon, J.-C. Volta, and J.-A. Dalmon, *Membrane Reactor for selective oxydation of butane to maleic anhydride*, *Catal. Today*, 67, 2001) 169-176.
9. V. Perez, S. Miachon, J.-A. Dalmon, R. Bredesen, G. Pettersen, H. Ræder, and C. Simon, *Preparation and Characterisation of a Pt/Ceramic Catalytic Membrane*, *Sep. Pur. Technol.*, 25, 2001) 33-38.
10. J. Keuler, L. Lorenzen, and S. Miachon, *Preparing and testing Pd films of thickness 1 to 2 micrometers with high selectivity and high hydrogen permeance*, *Sep. Sci. & Technol.*, 37, 2 (2002) 379-401.

11. O. Pachtová, B. Bernauer, J.-A. Dalmon, S. Miachon, I. Jirka, A. Zikánová, and M. Kocirík, *A comparative study of template removal from silicalite-1 crystals in pyrolytic and oxidizing regimes*, *Mic. Mes. Mat.*, 55, 3 (2002) 285-296.
12. H. Røeder, R. Bredesen, G. Crehan, S. Miachon, J.-A. Dalmon, A. Pintar, J. Levec, and E.G. Torp, *A wet air oxidation process using a catalytic membrane contactor*, *Sep. Sci. & Technol.*, 32, 1-3 (2003) 349-355.
13. L.v. Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon, *Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR*, *Catal. Today*, 82 (2003) 167-177.
14. S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Røeder, R. Bredesen, and J.-A. Dalmon, *Comparison of a contactor Catalytic Membrane Reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation*, *Catal. Today*, 82 (2003) 75-81.
15. O. Pachtová, I. Kumakiri, M. Kocirik, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Dynamic desorption of adsorbing species under cross membrane pressure difference: a new defect characterisation approach in zeolite membranes*, *J. Membrane Sci.*, 226, 1-2 (2003) 101-110.
16. D. Uzio, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Controlled Pt deposition in membrane mesoporous toplayers*, *Catal. Today*, 82 (2003).
17. E.E. Iojoiu, J. Walmsley, H. Røeder, R. Bredesen, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Comparison of different support types for the preparation of nanostructured catalytic membranes*, *Reviews on Advanced Materials Science*, 5 (2003) 160-165.
18. S. Miachon and J.-A. Dalmon, *Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst?* *Topics in Catalysis*, 29, 1-2 (2004) 59-65.
19. M. Vospernik, A. Pintar, G. Beri, J. Levec, J. Walmsley, H. Røeder, E.E. Iojoiu, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Performance of Catalytic Membrane Reactor in Multiphase Reactions*, *Chem. Eng. Sci.*, accepted (2004).

#### Autres publications

20. S. Leonard, S. Miachon, and D. Vanhove, *Effect of the nature of the membrane on the Fisher - Tropsch synthesis in a fixed-bed catalytic membrane reactor*, *Recents Progres en Genie des Procèdes*, 89 (Integration des Membranes dans les Procèdes 2), 2003) 229-236.
21. E. Bordes, D. Vanhove, Y. Schuurman, C. Mirodatos, S. Miachon, J.-A. Dalmon, and D. Schweich, *Réacteurs catalytiques : nouvelles technologies pour une chimie moderne*, *L'actualité chimique*, 5-6, 2002) 68-70.

#### Actes de congrès

22. S. Escribano, S. Miachon, and P. Aldebert, *Low platinum loading wide electrodes for internal humidification hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells*, *Proceedings of the New materials for fuel cell systems*, Montréal, Éditions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1995, 135-143.
23. S. Miachon, A. Mazuy, and J.-A. Dalmon, *Catalysis of palladium salt reduction in a gas-liquid membrane reactor*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130 (2000) 2693-2698.
24. M. Yanga, S.P. Pereraa, B.D. Crittendena, J.-A. Dalmon, and S. Miachon, *Microporous inorganic membranes for fluid bed catalytic crackers (FCC) off-gas recovery*, *Proceedings of the Engineering with Membranes*, Granada (Spain), 3-6 June 2001, p. 450-455.
25. O. Pachtová, B. Bernauer, J.-A. Dalmon, S. Miachon, I. Jirka, A. Zikánová, and M. Kocirík, *Topochemical changes in large MFI-type crystals upon thermal treatment in oxidizing and non-oxidizing atmosphere*, *Proceedings of the 13th International Zeolite Conference*, Montpellier, France, Elsevier, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 2422-2429.
26. E. Landrison, S. Miachon, I. Kumakiri, M. Matsukata, and J.-A. Dalmon, *MFI-alumina composite membrane. Influence of the support porous structure on the separative performance*, *Proceedings of the 225th*



American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Preprints of Symposia - Division of Fuel Chemistry, 2003, 394-395.

27. M. Matsukata, T. Nara, E. Kikuchi, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Effect of water adsorption on MFI-type zeolite membrane prepared by in situ hydrothermal crystallization*, Proceedings of the 225th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, Preprints of Symposia - Division of Fuel Chemistry, 2003, 487-488.

### Brevets

28. F. Andolfatto and S. Miachon, *Catalyseur bimétallique supporté à base de platine ou d'argent, son procédé de fabrication et son utilisation pour les cellules électrochimiques*, France & AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE Patent 98.02555, 3/3/1998.
29. F. Andolfatto and S. Miachon, *Procédé pour améliorer l'adhérence de particules métalliques sur un substrat carboné*, France & AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE Patent FR9810633, 21.08.1998.
30. R. Bredesen, H. Ræder, J.-A. Dalmon, and S. Miachon, *Wet oxydation with the aid of a porous catalytic contactor*, Brevet européen EP1368278, 02.05.2001.
31. C. Chau, I. Prévost, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Procédé de préparation de membrane zéolithique supportée par cristallisation contrôlée en température*, Brevet européen 02290252.2-2113, 4.02.2001.

### Communication lors de congrès, symposiums

#### Communications orales :

32. S. Escribano\*, S. Miachon, and P. Aldebert, *Low platinum loading wide electrodes for internal humidification hydrogen/oxygen polymer electrolyte membrane fuel cells*, in "New materials for fuel cell systems", Montréal, 9-13/7/1995.
33. P. Ciavarella, H. Moueddeb, S.n. Miachon, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon\*, *Experimental study and numerical simulations of the H<sub>2</sub>/isobutane separation in an, MFI zeolite membrane reactor*, in "3rd International Conference on Catalysis in Membrane Reactors, ICCMR 98", Copenhagen (Denmark), 08-10/9/1998.
34. H. Moueddeb, P. Ciavarella, H. Mozzanega, S. Miachon, and J.-A. Dalmon\*, *Isobutane separation using a MFI zeolite membrane*, in "5th International Conference on Inorganic Membrane", Nagoya (Japan), 22-26/6/1998.
35. M. Besson\*, J.-A. Dalmon, P. Gallezot, S. Miachon, and V. Perez, *Development of a catalytic membrane process for the wet air oxidation of waste water*, in "6th NICE Workshop on Challenges & Opportunities in Multiphase Catalysis", San Donato Milanese (Italy), 13 -14/12/1999.
36. P. Ciavarella, H. Moueddeb, S. Miachon, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon\*, *Isobutane dehydrogenation in a membrane reactor. Influence of the operating conditions on the performance*, in "4th ICCMR-2000, International Conference on Catalysis in Membrane Reactors", Zagaroza (Spain), 03-05/7/2000.
37. S. Miachon, J.-A. Dalmon\*, M. Eic, B. Bernauer, and M. Kocirik, *Transport modelling. Experimental and theoretical study of permeation and separation involving binary gas mixtures in MFI membrane separator*, in "6th ICIM, International Conference on Inorganic Membranes", Montpellier (France), 26-30/6/2000.
38. V. Perez, S. Miachon\*, and J.-A. Dalmon, *Inorganic and hybrid membrane preparation for all applications. Preparation and characterisation of a Pt/ceramic catalytic membrane*, in "6th ICIM, International Conference on Inorganic Membranes", Montpellier (France), 26-30/6/2000.
39. M. Yanga, S.P. Perera\*, B.D. Crittenden, J.-A. Dalmon, and S. Miachon, *Microporous inorganic membranes for fluid bed catalytic crackers (FCC) off-gas recovery*, in "Engineering with Membranes", Granada (Spain), 3-6/6/2000.
40. L.v. Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon\*, *Isobutane dehydrogenation in a CMR (extractor-type). Comparison of microporous MFI and dense Pd membranes*, in "International Conference on Catalysis Membrane Reactors", Dalian (China), 25-27/6/2002.

41. I. Kumakiri, S. Miachon, and J.-A. Dalmon\*, *Ammonia separation using MFI-based membranes*, in "7th International Conference on Inorganic Membranes", Dalian (China), 22-25/6/2002.
42. S. Miachon and J.-A. Dalmon\*, *Composite MFI membranes for gas separation processes. Material synthesis and gas transport description. Application to NH<sub>3</sub> recovery*, in "MRS Symposium on Membranes", Boston, 2-6/12/2002.
43. S. Miachon\*, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Røeder, R. Bredesen, and J.-A. Dalmon, *Comparison of a contactor Catalytic Membrane Reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation*, in "International Conference on Catalysis Membrane Reactors", Dalian (China), 26-28/6/2002.
44. S. Miachon\*, *Zeolite membranes*, in "Membrane gas separation for sustainable fuel production and power generation seminar", Oslo, 26-26/11/2002.
45. O. Pachtová, I. Kumakiri, S. Miachon\*, and J.-A. Dalmon, *The effect of competitive adsorption on transport properties of zeolite membranes: An application to industrial quality testing*, in "7th International Conference on Inorganic Membranes", Dalian (China), 23-25/6/2002.
46. H. Raeder\*, R. Bredesen, G. Crehan, S. Miachon, J.-A. Dalmon, A. Pintar, J. Levec, and E.G. Torp, *A wet air oxidation process using a catalytic membrane contactor*, in "7th International Conference on Inorganic Membranes", Dalian (China), 23-25/6/2002.
47. D. Uzio, S. Miachon, and J.-A. Dalmon\*, *Controlled Pt deposition in membrane mesoporous toplayers*, in "International Conference on Catalysis in Membrane Reactors", Dalian (China), 26-28/6/2002.
48. E.E. Iojoiu\*, J. Walmsley, H. Røeder, R. Bredesen, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Comparison of different support types for the preparation of nanostructured catalytic membranes*, in "NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGIES (NN 2003)", Crete, 30/8-6/9/2003.
49. E. Landrison, S. Miachon\*, I. Kumakiri, M.a. Matsukata, and J.-A. Dalmon, *MFI-alumina composite membrane: Influence of the support porous structure on separative performance*, in "225th ACS National Meeting", New Orleans, 23-27/4/2003.
50. S. Léonard, S. Miachon, and D. Vanhove\*, *Effet de la nature de la membrane sur la synthèse de Fischer-Tropsch en réacteur membranaire à lit fixe*, in "MemPro 2", Montpellier, 14-16/5/2003.
51. M. Matsukata, T. Nara, E. Kikuchi, S. Miachon\*, and J.-A. Dalmon, *Effect of water adsorption on permeation properties of MFI-type zeolite membrane produced by in situ crystallization*, in "225th ACS National Meeting", New Orleans, 23-27/3/2003.
52. S. Miachon\*, *Catalytic Membrane Reactors*, in "XX EMS Summer School", Trondheim (Norway), 3-8/8/2003.

\* orateur

#### Communication lors de séminaires

53. le 22 janvier 2000 à Prague, *Zeolite - alumina composite membranes*, au département de Génie des procédés de l'Institut Polytechnique, dans le cadre de la convention OTAN.
54. le 30 novembre 2000, *Zeolite membranes, Catalytic membranes & Catalytic Membrane Reactors*, au département de chimie de la University of the Western Cape (Af. Sud), dans le cadre de la convention CNRS/NRF 7529

#### Affiches :

55. S. Miachon, A. Mazuy, and J.-A. Dalmon, *Catalysis of palladium salt reduction in a gas-liquid membrane reactor*, in "12th International Congress on Catalysis", Granada, Spain, 9-14/7/2000.
56. M. Aouine, S. Miachon, H. Mozzanega, and J.-A. Dalmon, *Electronic microscopy characterization of zeolite-alumina composite membranes*, in "International Workshop on Zeolitic and Microporous Membranes", Purmerend, Holland, 1-4/7/2001.

57. I. Kumakiri, E. Landrison, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Ammonia separation using zeolite membranes*, in "International Workshop on Zeolitic and Microporous Membranes", Purmerend, Holland, 1-4/7/2001.
58. M. Nomura, E. Kikuchi, M. Matsukata, I. Kumakiri, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Effect of heat treatment on permeation performance through MFI membrane*, in "International Workshop on Zeolitic and Microporous Membranes", Purmerend, Holland, 1-4/7/2001.
59. O. Pachtová, B. Bernauer, J.-A. Dalmon, S. Miachon, I. Jirka, A. Zikánová, and M. Kocirik, *Topochemical changes in large MFI-type crystals upon thermal treatment in oxidizing and non-oxidizing atmosphere*, in "13th International Zeolite Conference", Montpellier, France, 8-13/7/2001.
60. A. Cruz-López, N. Guilhaume, M. Torres, S. Miachon, and Jean-Alain Dalmon, *Synthèse, caractérisation et évaluation de catalyseurs VPO et Co-VPO pour l'oxydation partielle du n-butane en anhydride maléique en réacteur membranaire*, in "GECAT", Aussois, France, 27-30/5/2002.
61. L.v. Dyk, L. Lorenzen, S. Miachon, M. Torres, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon, *Catalytic Membrane Reactors and an example: isobutane dehydrogenation*, in "CATSA 2002", Cape Town, South Africa, 10-13/11/2002.
62. I. Kumakiri, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *H-MFI Zeolite Membranes for Ammonia Separation*, in "ICOM (International Conference On Membranes)", Toulouse, France, 7-12/7/2002.
63. A. Lermontov, J.-A. Dalmon, S. Miachon, P.J.v. Berge, and J.v.d. Loosdrecht, *TEM and magnetic characterisation of well-dispersed Co/SiO<sub>2</sub> catalysts*, in "CATSA 2002", Cape Town, South Africa, 10-13 nov 2002/2002.

## ANNEXE : PUBLICATIONS SELECTIONNEES

- S. Miachon and P. Aldebert, *Internal Hydration H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 100 cm<sup>2</sup> Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*, J. Power Sources, 56, 1 (1995) 31-36.
- F. Volino, H. Gérard, and S. Miachon, *Théorie visco-élastique non extensive - 2. premiers tests expérimentaux de la théorie simplifiée à modes rotationnels*, Annales de Physique, 22, 1-2 (1997) 43-82.
- L.v. Dyk, S. Miachon, L. Lorenzen, M. Torres, K. Fiaty, and J.-A. Dalmon, *Comparison of microporous MFI and dense Pd membrane performances in an extractor-type CMR*, Catal. Today, 82 (2003) 167-177.
- R. Bredesen, H. Ræder, J.-A. Dalmon, and S. Miachon, *Wet air oxydation with the aid of a porous catalytic contactor*, Brevet européen EP1368278, 02.05.2001.
- S. Miachon, V. Perez, G. Crehan, E. Torp, H. Ræder, R. Bredesen, and J.-A. Dalmon, *Comparison of a contactor Catalytic Membrane Reactor with a conventional reactor: example of wet air oxidation*, Catal. Today, 82 (2003) 75-81.
- O. Pachtová, I. Kumakiri, M. Kocirik, S. Miachon, and J.-A. Dalmon, *Dynamic desorption of adsorbing species under cross membrane pressure difference: a new defect characterisation approach in zeolite membranes*, J. Membrane Sci., 226, 1-2 (2003) 101-110.
- S. Miachon and J.-A. Dalmon, *Catalysis in membrane reactors: what about the catalyst?* Topics in Catalysis, 29, 1-2 (2004) 59-65.

## RESUME

Après une première année de recherche dans le domaine de la chimie des polymères, en Ecosse, j'ai effectué une thèse de doctorat sur les piles à combustible à membrane électrolyte polymère (CEA Grenoble).

Par la suite, un premier stage post-doctoral à l'Institut de Recherches sur la Catalyse du CNRS m'a permis d'aborder la catalyse conventionnelle, dans le cadre d'un projet industriel.

Mes recherches se sont ensuite orientées vers la catalyse membranaire, ce qui a amené mon entrée au CNRS en 1998. Des réacteurs membranaires de trois types (extracteur, distributeur et contacteur) ont été mis en œuvre dans des réactions de déshydrogénation, d'isomérisation des xylènes, d'oxydation partielle du butane en anhydride maléique, et dans le procédé d'oxydation voie humide des polluants de l'eau. Par ailleurs, l'immobilisation de catalyseurs homogènes en membrane mésoporeuse a été explorée.

Les membranes inorganiques développées dans cette optique pouvant aussi être avantageusement utilisées en séparation des gaz, une partie de mon activité a pris cette direction. En particulier, des membranes composites alumine - zéolite ont été mises en œuvre dans la séparation de l'ammoniac.

Enfin, certains aspects fondamentaux du fonctionnement des réacteurs catalytiques membranaires contacteurs gaz - liquide ont fait l'objet d'une étude plus poussée, montrant un effet d'augmentation de la solubilité des gaz quand le solvant est confiné dans un mésopore.

Cette approche **multidisciplinaire** m'a permis d'acquérir une expérience dans divers domaines, ce qui motive la présente demande d'habilitation à diriger des recherches.