

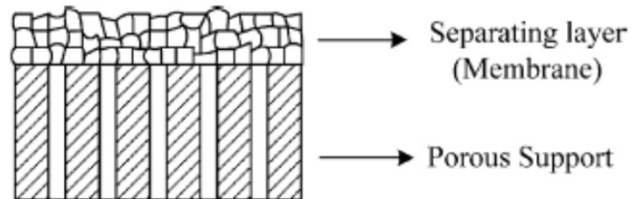
Les membranes zéolithiques

Séparation sur membranes

↳ élaboration de membranes zéolithiques sélectives

- Spécifications membrane zéolithique ⇒ phases pures
- ⇒ petites tailles de particules
- ⇒ distribution uniforme

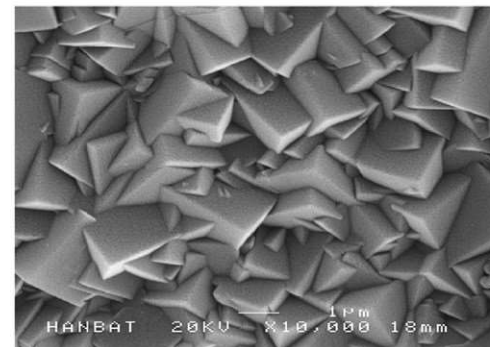
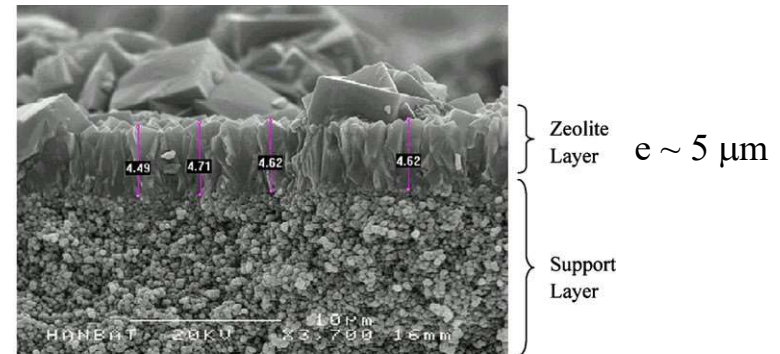
La majorité des membranes zéolithiques sont supportées pour ↗ tenue mécanique



Support

tube Al_2O_3 , $\varnothing$ pores 5 - 200 nm
acier inox, $\varnothing$ pores 0,5 – 4 μm

coupe transversale



surface

Séparation sur membranes

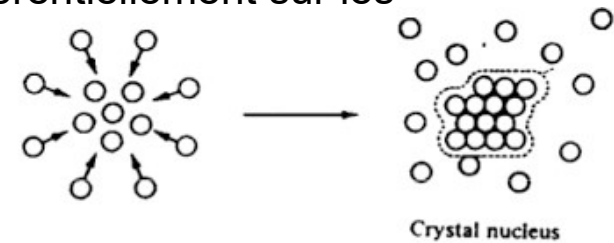
↳ Préparation des membranes

- **contrôle de l'étape de nucléation**

nucléation = formation de germes cristallins = processus hétérogène

⇒ Les germes de la future phase cristalline se forment préférentiellement sur les impuretés du système

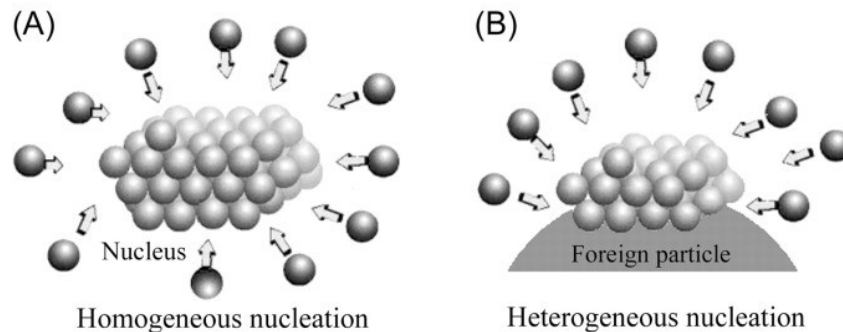
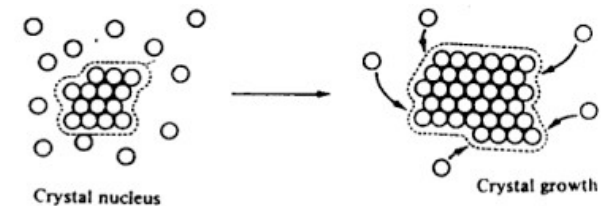
⇒ Support = impureté ⇒ importance du choix du support



- **contrôle de l'étape de croissance**

recherche d'un film continu et homogène

⇒ contrôle de la vitesse de dépôt des espèces réactives sur le support, T, teneur H₂O, [réactifs]



→ la présence d'impuretés ∇ la sélectivité et les propriétés de séparation

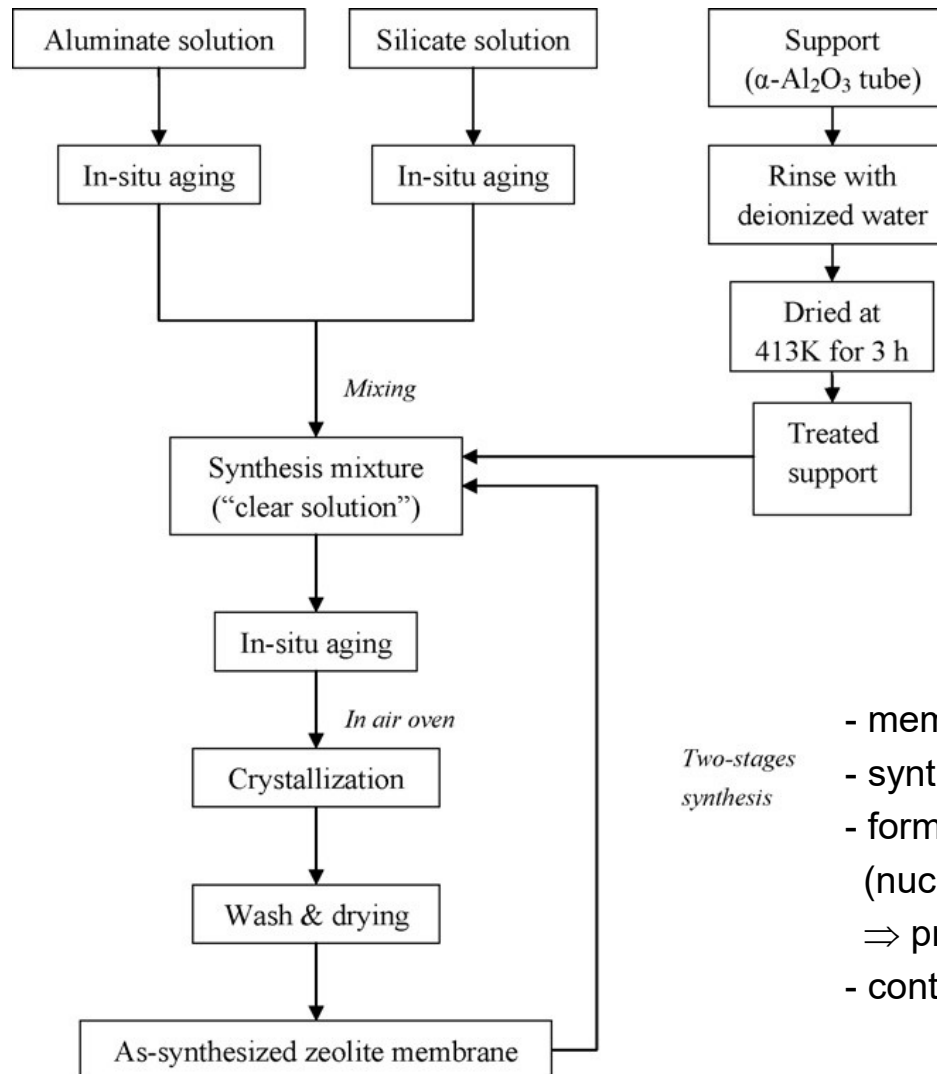
→ une taille de cristallites hétérogène crée de la méso et macroporosité

⇒ **synthèse difficile**

Séparation sur membranes

⇒ synthèse par voie classique

⇒ synthèse hydrothermale en présence du support



Inconvénients

- membranes **peu denses**
- synthèse **longue** (jours)
- formation d'**impuretés** fréquente (nucléation mal contrôlée)
⇒ propriétés de **séparation diminuées**
- contrôle **taille** des cristallites difficile

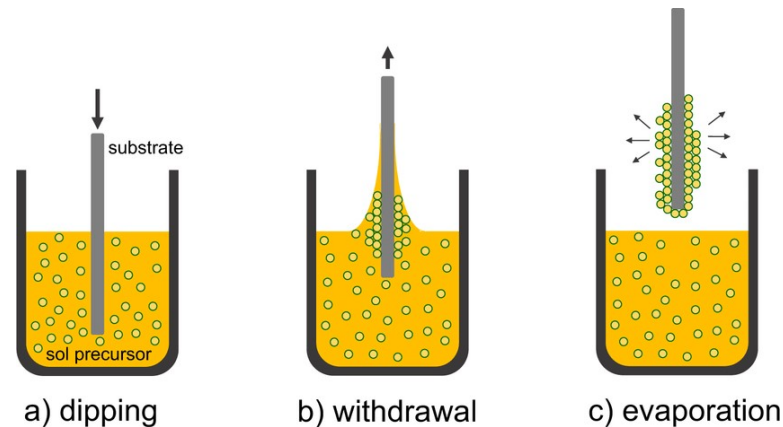
*Two-stages
synthesis*

Séparation sur membranes

↳ synthèse par croissance secondaire

1) Dépôt de germes de zéolithe sur le support avant la synthèse hydrothermale

⇒ Dépôt par **dip-coating** → a) Immersion du substrat dans la solution contenant les précurseurs
→ b) Formation d'un film continu à la surface du substrat
→ c) Evaporation du solvant : formation des **germes cristallins**



2) Synthèse hydrothermale sur support pré-enduit de germes cristallins

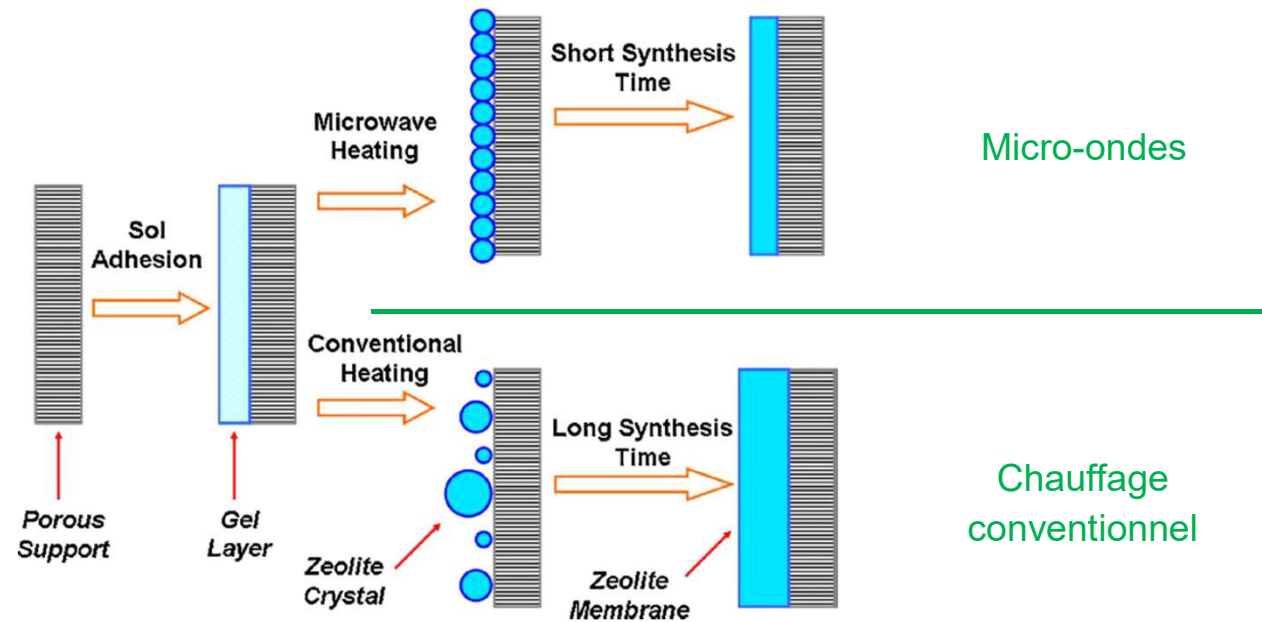
⇒ Meilleur contrôle de la microstructure de la membrane
(épaisseur et orientation des cristaux)

⇒ Meilleure reproductibilité

} contrôle l'étape de nucléation
= étape clé

Séparation sur membranes

⇒ synthèse assistée par micro-ondes



Avantages synthèse micro-ondes vs chauffage conventionnel

- Gain de temps (~ 10 min. pour cristallisation) ⇒ pas de phénomène de conduction, convection : transfert direct de l'énergie des micro-ondes au cœur du matériau
- Obtention de particules de taille + petite car cinétique de cristallisation + rapide
- Distribution en taille + restreinte Bon contrôle de l'épaisseur de la couche
- Bonne pureté

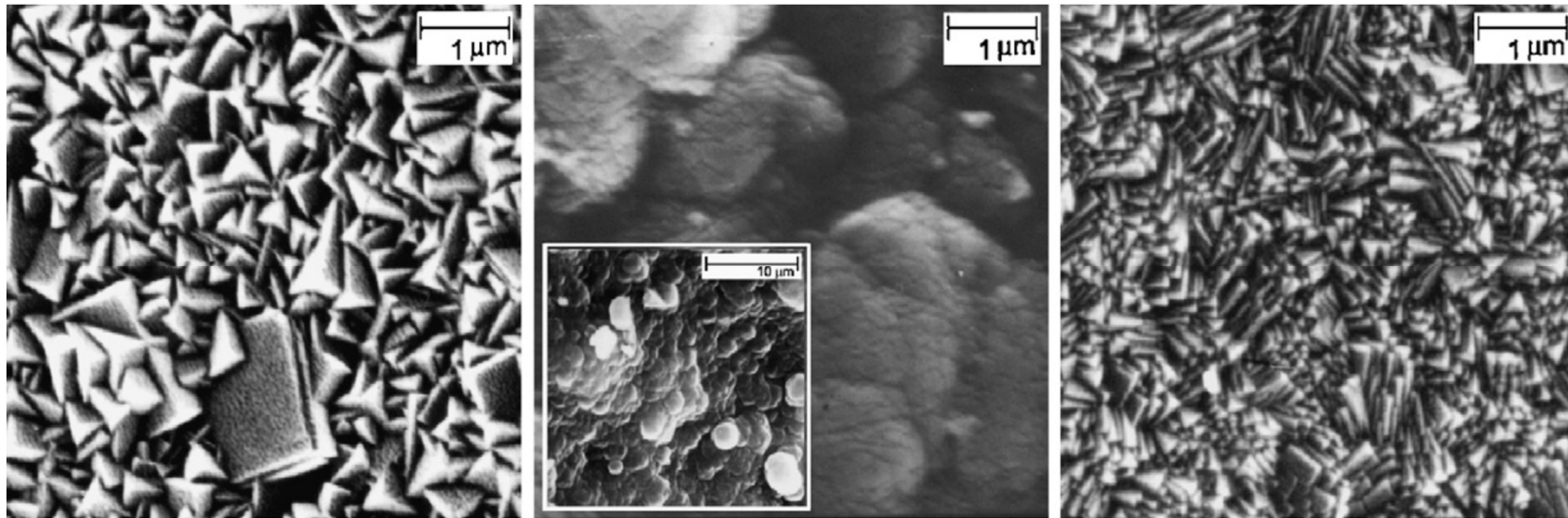
Agencement
cristaux + régulier

⇒ meilleure sélectivité

Séparation sur membranes

↪ synthèse assistée par micro-ondes / chauffage conventionnel

Membrane NaA



chauffage conventionnel



Cristaux de taille
micrométrique

micro-ondes pulsé



Particules sans faciès
défini

micro-ondes continu



Cristaux de
taille $< \mu\text{m}$

→ caractérisation de la porosité par perméation gazeuse (présence de défauts ?)

→ mesure S_{BET} : caractérisation de la microporosité

Séparation sur membranes

↳ critères d'efficacité des membranes

⇒ La sélectivité

Elle est exprimée par un paramètre appelé la « rétention » ou le « **Facteur de Séparation** » : $\alpha_{A/B}$ (FS)

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

x_A, x_B : fractions molaires Le facteur de séparation doit être le plus élevé possible.

⇒ Le facteur de séparation doit être le plus élevé possible

⇒ La productivité

Elle est exprimée par un paramètre appelé le « flux »

Elle est exprimée en volume de fluide séparé, par unité de surface de membrane, par unité de temps

→ en L/m²/h

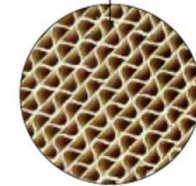
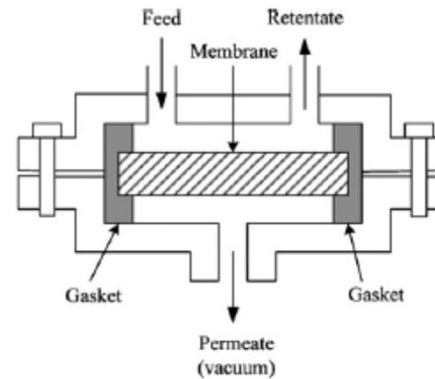
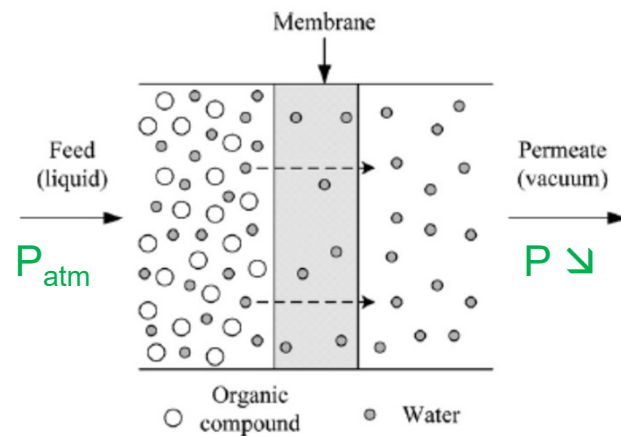
⇒ Recherche d'une productivité élevée

⇒ Trouver le bon compromis entre les deux facteurs

Séparation sur membranes

↳ pervaporation

= séparation des constituants d'un mélange liquide par vaporisation partielle à travers une membrane dense



Module inox
+ 12m² Na-A

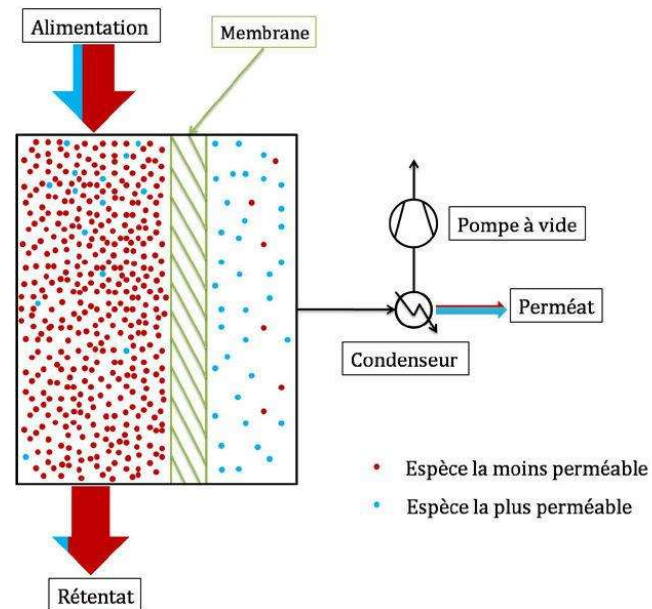
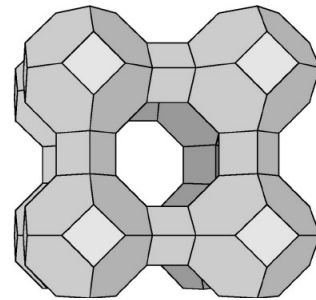
- Membrane = **barrière sélective** entre plusieurs phases
 - Application ΔP entre 2 côté de la membrane
 - la phase susceptible de traverser la membrane (adéquation de taille) est **vaporisée**, **diffuse** à travers la membrane, est **recondensée** en liquide phase $\Rightarrow$ **perméat**
 - la phase en inadéquation de taille reste sous forme liquide en amont
- $\Rightarrow$ transfert possible grâce à la différence de pression de vapeur des composés

Matériau idéal : $\Rightarrow$ **bonne sélectivité**
 $\Rightarrow$ **productivité élevée (L/m²/h)**

Séparation sur membranes

↳ pervaporation : séparation mélanges eau-éthanol

- Application dans les unités de fabrication du bio-éthanol
- La production de bio éthanol (fermentation sucres, amidon) produit de solutions aqueuses d'éthanol
- L'alcool absolu (99.9%) peut être obtenu par distillation azéotropique → processus long, difficile (si volatilités constituants proches)
- Possibilité de séparation par pervaporation sur membranes hydrophiles



Ex : membrane zéolithe Na-A hydrophile

Affinité pour laisser diffuser H₂O

Obtention de EtOH absolu

Flux ~ 2,3 kg/m²/h

Séparation sur membranes

↪ membranes pour pervaporation

- **Avantages**

- faible consommation d'énergie par rapport à une distillation car seule la fraction du liquide extraite est vaporisée (10 à 150 kWh/m³)
- flexibilité et possibilité de compacité de l'installation (modulaire)
- pureté des produits obtenus et l'absence d'émissions polluantes
- simplicité de conduite et de contrôle

- **Inconvénients**

- coût d'investissement qui peut être plus élevé que les techniques concurrentes (distillation, adsorption sur tamis moléculaire)
- choix de membranes industrielles encore insuffisant et ne couvrant pas tous les types de séparations
- nécessité d'entreprendre des essais préalablement à tout dimensionnement pour caractériser l'ensemble membrane / module / produit
- sensibilité des membranes à la variation de composition du liquide à traiter

Séparation par pervaporation

↪ mélange acide acétique / eau sur MFI substituée par Sn

- Séparation $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{H}_2\text{O}$ sur membranes hydrophobes polymériques → performances insuffisantes : facteur de séparation ~ 2 , flux : $< 0,15 \text{ kg/m}^2/\text{h}$

⇒ Comparaison des propriétés d'une silicalite (MFI, $\text{Si}/\text{Al} = \infty$) et d'une MFI substituée Sn

⇒ Elaboration de membranes MFI supportées sur des tubes $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

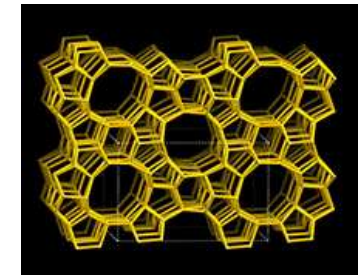
Voie hydrothermale : $\text{TEOS} + \text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} + \text{TPABr}$ (voie hydrothermale)

$\text{Si}/\text{Sn} = \infty, 100, 50, 30$ et 25

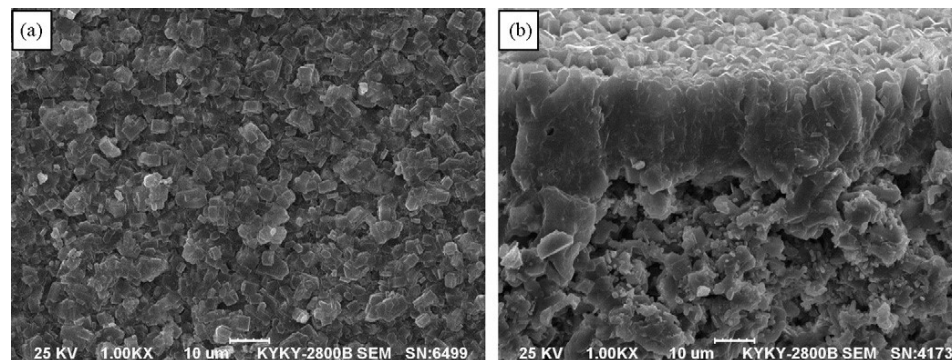
⇒ La substitution de Si par Sn ↗ hydrophobicité

Mise en évidence substitution Si/Sn

- FTIR : déplacement des bandes de vibration Sn-O par rapport à Si-O
- DRX : augmentation du paramètre de maille suite à la substitution
- MEB : forte densité de cristaux, pas de craquelures



MFI

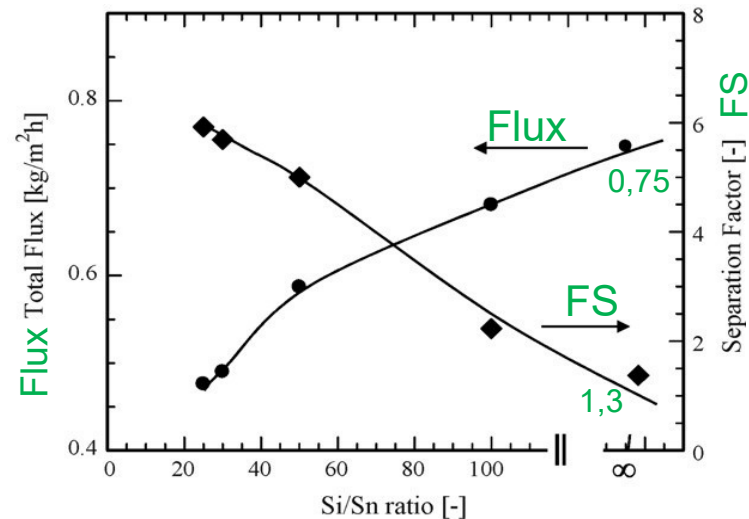


$e \sim 15 \mu\text{m}$

Séparation par pervaporation

↪ mélange acide acétique / eau sur MFI substituée par Sn

- Pour la silicalite ($\text{Si}/\text{Al} = \infty$) : $\text{FS} \sim 1,3$, flux $\sim 0,75 \text{ kg/m}^2\text{h}$



[CH₃COOH]
5 wt.%
70°C

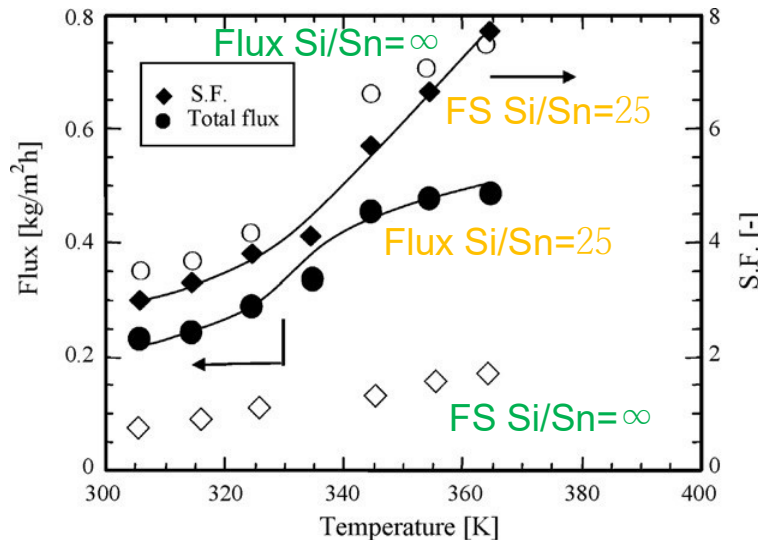
- Lorsque $\text{Si}/\text{Sn} \searrow$ de 100 à 25, $\text{SF} \nearrow$ de 2,2 à 6,0
 - ⇒ plus il y a de Sn, meilleure est la séparation
 - ⇒ plus il y a de Sn, plus la zéolithe est hydrophobe
 - ⇒ la zéolithe ne retient pas H₂O
 - ⇒ H₂O (perméat) est mieux séparée de l'acide
- Lorsque $\text{Si}/\text{Sn} \searrow$, le flux total $\searrow$
 - ⇒ plus il y a de Sn, plus la zéolithe est hydrophobe
 - ⇒ la zéolithe n'a pas d'affinité pour H₂O
 - ⇒ l'eau la traverse doucement
 - ⇒ la séparation est lente

⇒ $\text{Si}/\text{Sn} \searrow$, la séparation est meilleure mais la cinétique est plus lente

⇒ la teneur en Sn est limitée par la précipitation de SnO₂

Séparation par pervaporation

↪ mélange acide acétique / eau sur MFI substituée par Sn : effet de T



Comparaison Si/Sn = ∞ et Si/Sn = 25
(MFI de FS le + élevé)

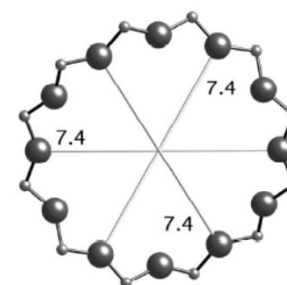
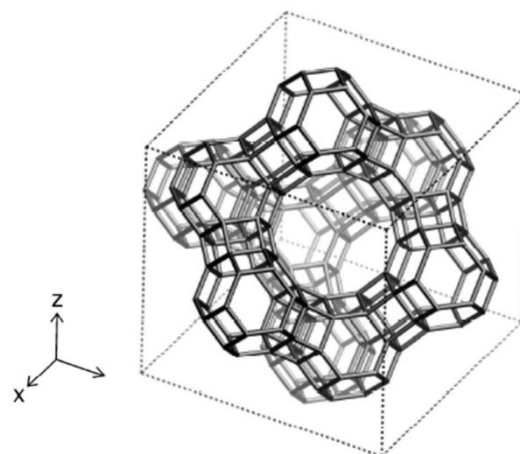
- Lorsque T ↗, FS ↗
⇒ la vitesse de diffusion de H₂O augmente plus que celle de CH₃COOH
- Lorsque T ↗, Flux ↗
⇒ Il y a augmentation de la vitesse de diffusion de H₂O et CH₃COOH avec T
- ⇒ pour Si/Sn = 25, pour un mélange 25wt.% CH₃COOH/ 75 wt.% H₂O, la MFI substituée est meilleure que la silicalite (Si/Sn = ∞) et que les membranes polymériques classiques
- ⇒ Mais : les performances de la membrane ↘ lorsque [CH₃COOH] ↗
- ⇒ Limitation des applications

Couplage adsorption / décomposition par ozone

➤ Adsorption de COV et régénération in-situ de zéolithes par adsorption simultanée d'O₃

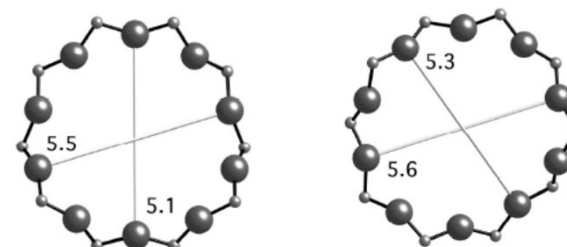
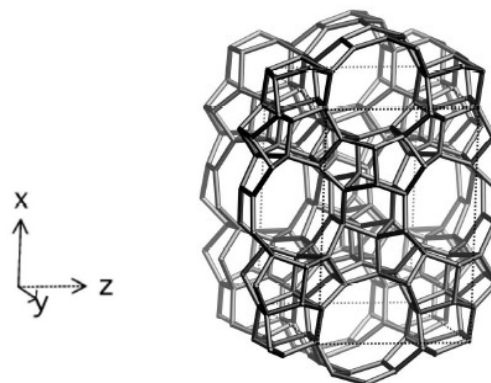
- Comparaison des propriétés d'adsorption d'une faujasite (FAU) et d'une silicalite (MFI)
- Adsorption du toluène (1 g.cm⁻³) et de la méthyléthylcétone (2,15 g.cm⁻³) contenus dans un effluent gazeux

Faujasite
FAU



12T selon [111]

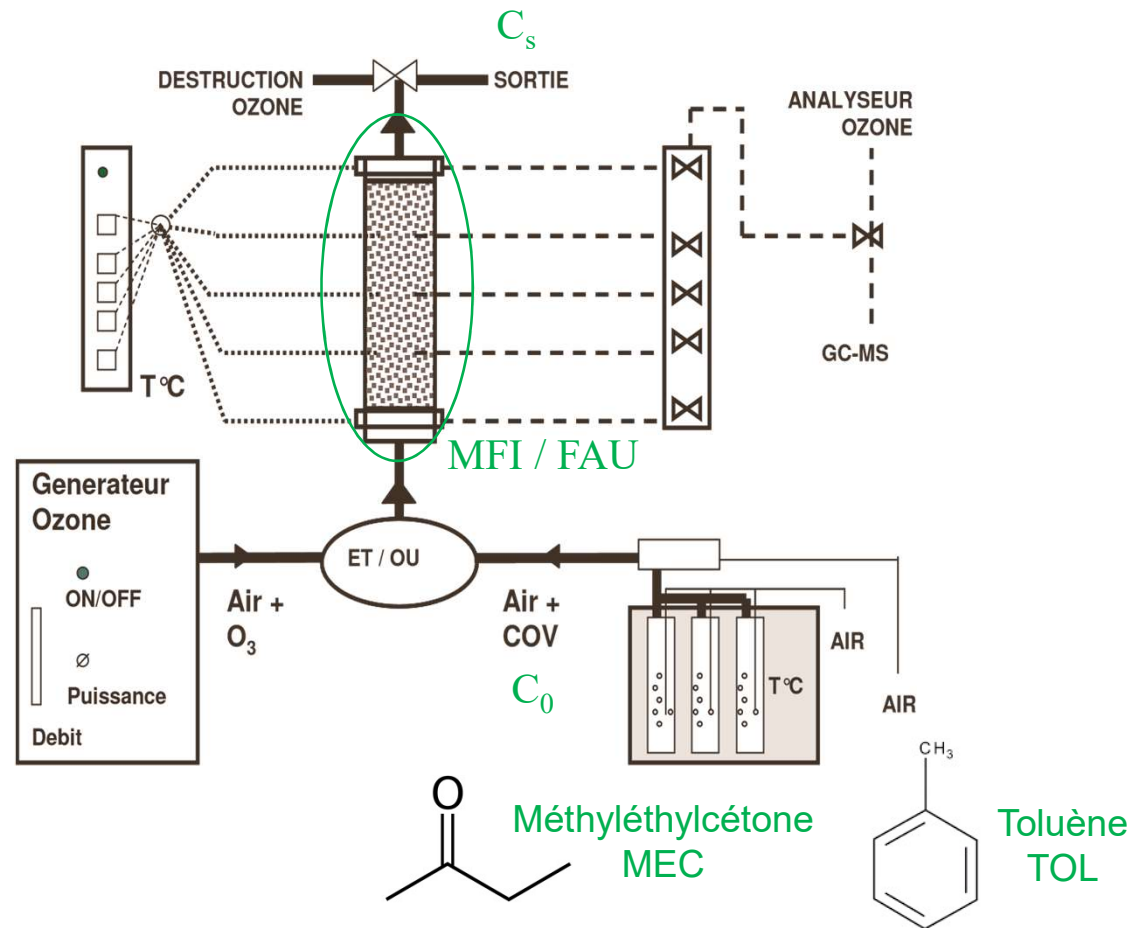
Silicalite
MFI



10T selon [100] et [010]

Couplage adsorption / décomposition par ozone

Banc expérimental

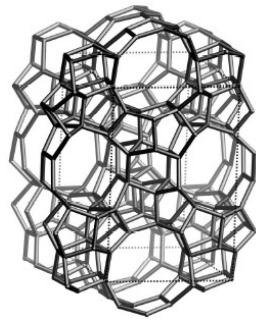


⇒ Saturation des zéolithes par l'effluent gazeux

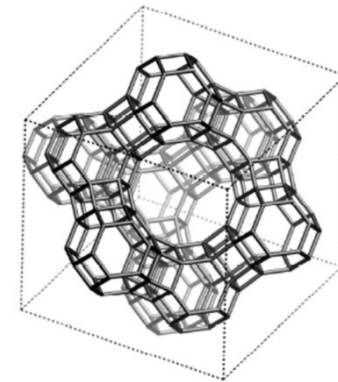
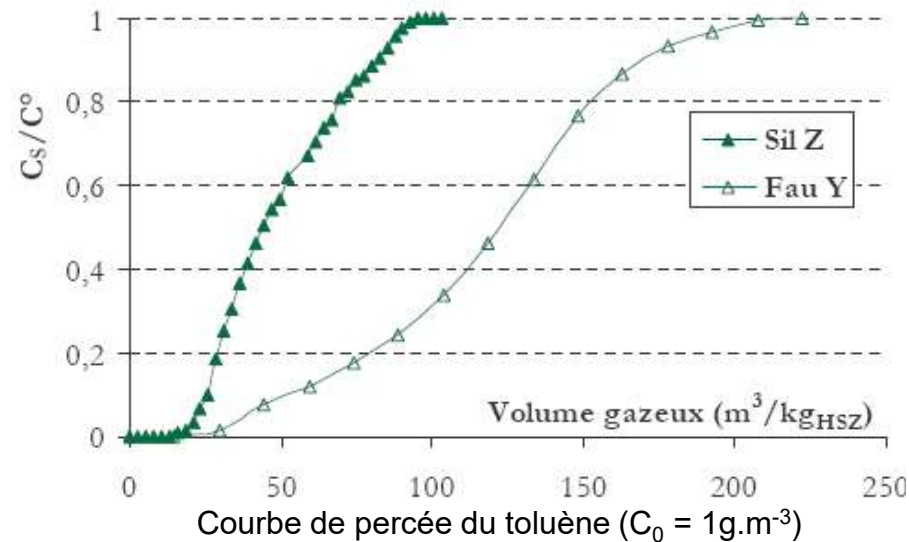
⇒ Etude des courbes de percée : $C_s/C_0 = f(\text{Volume gaz traité par unité de masse d'adsorbant})$

Couplage adsorption / décomposition par ozone

⇒ Courbes de percée du toluène



MFI



FAU

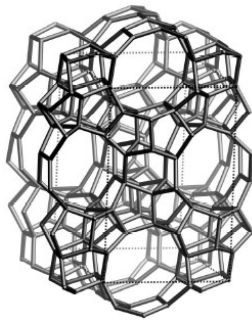
⇒ propriétés d'adsorption différentes pour les deux zéolithes

- La silicalite adsorbe plus rapidement le toluène (front de percée plus vertical)
- La silicalite est plus vite saturée ($V_{\text{gaz à saturation}} \sim 100 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$ vs $225 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1}$)
- Qads (FAU) > Qads (MFI)

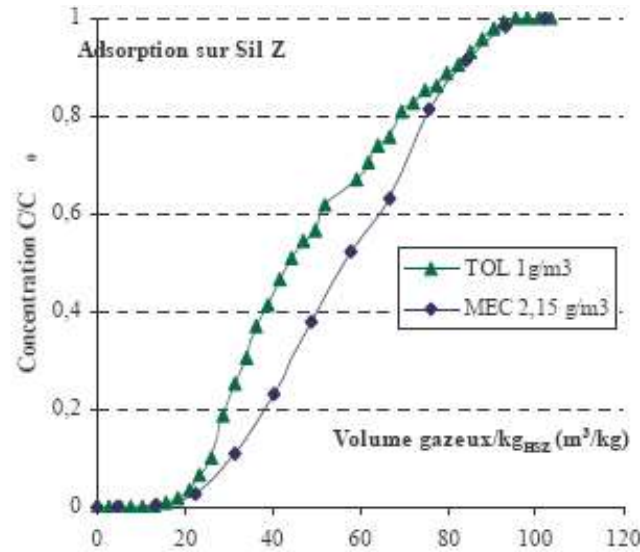
⇒ La cavité de FAU est + favorable à l'adsorption de TOL que les canaux de MFI
⇒ Adéquation de forme

Couplage adsorption / décomposition par ozone

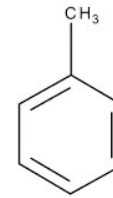
⇒ Courbes de percée de MEC et TOL sur silicalite



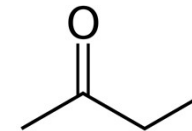
MFI



Courbes de percée sur silicalite



TOL



MEC

La silicalite adsorbe davantage de MEC

→ saturation obtenue pour un même volume gazeux mais avec un flux plus concentré (1 g.m⁻³ pour TOL vs 2,15 g.m⁻³ pour MEC)

⇒ Les canaux de MFI sont + favorables à l'adsorption de MEC que les cavités de FAU

⇒ Adéquation de forme

Couplage adsorption / décomposition par ozone

➤ Régénération zéolithes

- passage d'un courant air sec/O₃ (18 g.m⁻³) sur l'adsorbant saturé
- mesure C_{O₃} et C_{COV} en sortie

∀ zéolithe ∀ COV → réaction fortement exothermique

→ formation de sous produits : organiques + H₂O + CO₂

→ aucune trace d'O₃ détectée en sortie

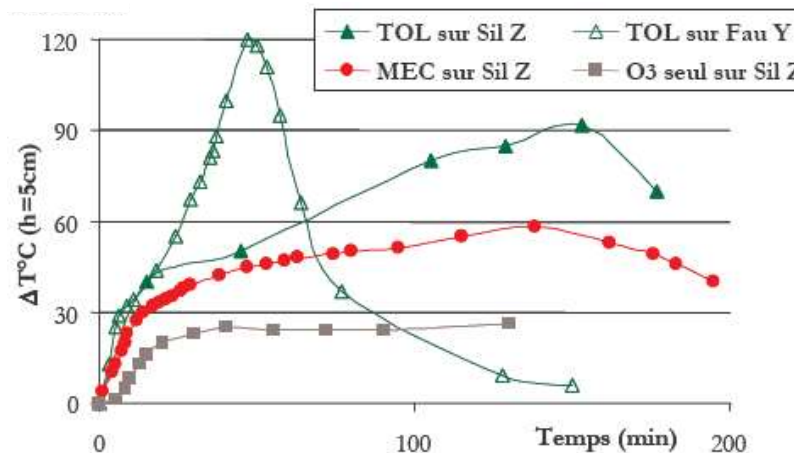
} oxydation sur les zéolithes

Mesure de l' $\nearrow$ de T au cours de la réaction d'ozonation

+ la réaction est exothermique

+ T $\nearrow$

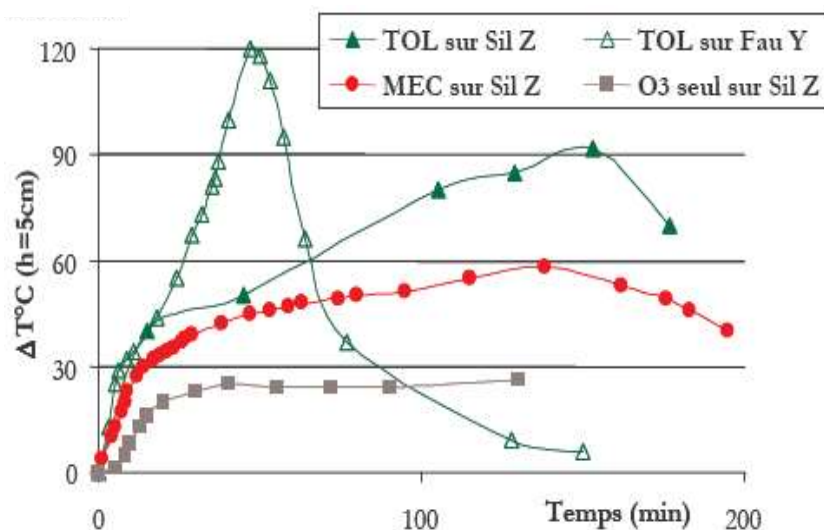
+ l'oxydation est importante



Profil de concentration à l'intérieur du lit lors de l'ozonation des zéolithes vierges et saturées en COV

Couplage adsorption / décomposition par ozone

➤ Régénération zéolithes



Profil de concentration à l'intérieur du lit lors de l'ozonation des zéolithes vierges et saturées en COV

- Pour l'oxydation de TOL sur SIL (▲) et FAU (△) → effet thermique différent
→ élévation de T + importante pour FAU
 - ⇒ $\varnothing_{\text{pores}} \text{FAU} (\sim 13 \text{ \AA}) > \varnothing_{\text{pores}} \text{MFI} (\sim 5-6 \text{ \AA})$ ce qui favorise la diffusion des réactifs et produits
 - ⇒ $V_{\text{poreux}} \text{FAU} > V_{\text{poreux}} \text{MFI} \Rightarrow \text{FAU peut adsorber une plus grande quantité de COV}$
- Sur la silicalite (MFI) → élévation de T plus faible pour MEC (●) que pour TOL (▲)
→ oxydation incomplète et formation de sous produits stables
- Sous produits détectés → TOL : acides oxalique, acétique, formique et acétaldéhyde
→ MEC : acide acétique, butan-2,3-dione

Couplage adsorption / décomposition par ozone

↳ Mécanismes de réaction (TOL)

Hypothèse 1- Mécanisme classique d'oxydo-réduction

- Adsorption du toluène sur la surface de la zéolithe
- O_3 = gaz oxydant fort $\Rightarrow$ dégradation du polluant par oxydation

Hypothèse 2- Mécanisme radicalaire

- Adsorption de l'ozone sur les sites acides de Lewis de la surface (s : aluminium)



- Décomposition en O_2 et en oxygène atomique actif $O^\bullet$



- Décomposition du toluène par l'oxygène atomique actif



- $\Rightarrow$ Possibilité de régénération in-situ de la zéolithe
- $\Rightarrow$ Possibilité d'utilisation pour la dépollution en continu