

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 781**

51 Int. Cl.:

**B01D 71/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2009 PCT/FR2009/052125**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.05.2010 WO10052424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2009 E 09768137 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.06.2018 EP 2361143**

54 Título: **Membrana de filtración, que presenta una resistencia a la abrasión mejorada**

30 Prioridad:

**07.11.2008 FR 0857584**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.10.2018**

73 Titular/es:

**TECHNOLOGIES AVANCÉES & MEMBRANES  
INDUSTRIELLES (100.0%)**

**Z.A. Les Laurons  
26110 Nyons, FR**

72 Inventor/es:

**LESCOCHE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 686 781 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Membrana de filtración, que presenta una resistencia a la abrasión mejorada.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la filtración tangencial. En particular, la invención tiene por objeto nuevas membranas de filtración que presentan una resistencia mejorada a la abrasión, así como su procedimiento de fabricación.

10 Los procedimientos de separación que utilizan membranas se utilizan en numerosos sectores, en particular en el entorno para la producción de agua potable y el tratamiento de los efluentes industriales, en la industria química, petroquímica, farmacéutica, agroalimentaria y en el campo de la biotecnología.

15 Una membrana constituye una barrera fina selectiva y permite, bajo la acción de una fuerza de transferencia, el paso o la detención de algunos componentes del medio a tratar. El paso o la detención de los componentes puede ser el resultado de su tamaño con respecto al tamaño de los poros de la membrana que se comporta entonces como un filtro. En función del tamaño de los poros, estas técnicas se denominan microfiltración, ultrafiltración o nanofiltración.

20 Existen membranas de estructura y textura diferentes. Algunas están compuestas por materiales orgánicos, de tipo polímeros de síntesis y se denominan membranas orgánicas, otras están compuestas por materiales inorgánicos y se denominan membranas inorgánicas.

25 Las membranas inorgánicas están constituidas, en general, por un soporte macroporoso de 0,5 a 3 mm de grosor que asegura la resistencia mecánica de la membrana y da también la forma y por lo tanto determina la superficie filtrante de la membrana. Este soporte está compuesto, generalmente, por carbono, por óxido metálico, en particular de tipo alúmina, dióxido de titanio o dióxido de circonio, puro o en mezcla, por silico-aluminato o por carburo de silicio. Sobre este soporte, se depositan una o varias capas de algunos micrones de grosor que aseguran la separación y dichas capas separadoras, o capas de separación, como se describe en los documentos US nº 4.810.273, US 2003/132 174 y WO 2008/114 046. Los grosores de estas capas varían típicamente entre 1 y 100  $\mu\text{m}$  de grosor. Durante la separación, la transferencia del fluido se efectúa a través de la capa separadora, y después el fluido se extiende en la porosidad del soporte para dirigirse hacia la superficie exterior del soporte poroso. La parte del fluido a tratar que ha atravesado la capa de separación y el soporte poroso se denomina permeado y se encuentra recuperada por una cámara de recogida que rodea la membrana. La otra parte se denomina retentado y se reinyecta, generalmente, en el fluido a tratar aguas arriba de la membrana, gracias a un bucle de circulación.

40 El diámetro de los poros se selecciona en función del tamaño de las especies a separar. Estas capas de naturaleza inorgánica están constituidas en general por óxidos metálicos, por vidrio o por carbono y están unidas entre sí y al soporte por sinterización. El soporte y las capas separadoras se distinguen, en particular, por unos diámetros medios de poros o porosidad o por unas masas específicas diferentes. Los conceptos de capa separadora de microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración son bien conocidos por el experto en la materia. Se admite generalmente que:

- 45 - los soportes presentan un diámetro medio de poro comprendido entre 2 y 12  $\mu\text{m}$ ,
- las capas separadoras de microfiltración presentan un diámetro medio de poro comprendido entre 0,1 y 2  $\mu\text{m}$ , y una masa específica comprendida entre 30 y 100  $\text{g}/\text{m}^2$ ,
- 50 - las capas separadoras de ultrafiltración presentan un diámetro medio de poro comprendido entre 0,01 y 0,1  $\mu\text{m}$  y una masa específica comprendida entre 5 y 15  $\text{g}/\text{m}^2$ ,
- las capas separadoras de nanofiltración presentan un diámetro medio de poro comprendido entre 0,5 y 2 nm y una masa específica comprendida entre 1 y 5  $\text{g}/\text{m}^2$ .

55 Según el principio de la filtración tangencial, el fluido a tratar circula a gran velocidad sobre la superficie de la o de las capas de separación, con el fin de generar una tensión de cizallamiento que redispersa las materias depositadas sobre esta superficie. Aparece así una fricción del fluido sobre la superficie de la capa de filtración.

60 En numerosas aplicaciones de filtración tangencial por membrana, en microfiltración (MF) y en ultrafiltración (UF), el retentado puede contener unas partículas abrasivas. Estas partículas, bajo el efecto de la circulación del fluido en el bucle del retentado, provocan una abrasión de las capas de separación, dañando así prematuramente la membrana.

65 En efecto, la sensibilidad de las capas de separación a la abrasión se debe al hecho de que estas capas están en contacto directo con las partículas abrasivas contenidas en el retentado. En la circulación del retentado por los canales de la membrana tubular, a unas velocidades de circulación que varían de 1 a algunos m/s, las partículas

golpean la superficie de la capa con una gran energía. Además, al ser estas partículas significativamente más grandes que los diámetros de poros de la capa, estas partículas permanecen indefinidamente, incluso se concentran en el bucle del retentado.

5 La relativa baja resistencia a la abrasión de las capas cerámicas de separación se debe a su alta porosidad. En efecto, los materiales cerámicos utilizados en la fabricación de las capas de separación son muy resistentes a la abrasión cuando son densos, como es el caso de las cerámicas técnicas utilizadas en las aplicaciones mecánicas. Cuando la temperatura de cocción de las cerámicas aumenta, el volumen poroso disminuye hasta que se alcanza un material completamente denso. Al mismo tiempo, el número de enlaces químicos entre granos de cerámica se incrementa, la fuerza de estos enlaces aumenta, desembocando en un material cada vez más sólido.

15 Pero en el caso de membranas de filtración, es evidente que estas capas deben permanecer muy porosas con el fin de favorecer los flujos de permeación. Para obtener unos flujos elevados de permeación, las capas de separación se sinterizan a unas temperaturas mucho menos elevadas que su temperatura de densificación, impidiendo así alcanzar su nivel máximo de resistencia a la abrasión.

20 Además, los granos de cerámica que constituyen las capas separadoras son de pequeño diámetro, ya que los diámetros de poros requeridos en microfiltración y ultrafiltración son muy pequeños. Los tamaños de grano de las partículas cerámicas que constituyen estas capas se extienden, en particular, entre 20 nm y 1 µm aproximadamente. Una partícula abrasiva de algunas decenas o algunos centenares de micrones que golpea una capa de este tipo tiene por lo tanto un impacto mecánico muy fuerte.

25 Con el fin de paliar estos inconvenientes, se han propuesto hasta ahora dos soluciones:

- aumentar tanto como sea posible la temperatura de cocción de las capas,
- aumentar los grosores de capa.

30 Sin embargo, estas dos soluciones siguen siendo muy limitadas. En efecto, por un lado, para conservar una porosidad suficiente y obtener el buen diámetro de poro, el intervalo de temperaturas de cocción posible sigue siendo limitado y, por otro lado, el aumento de los grosores retrasa la degradación total de la capa sin permitir una ganancia realmente significativa.

35 Por lo tanto, existe una necesidad importante de otras soluciones.

Esta abrasión es aún más agresiva por cuanto que:

- la concentración de las partículas es grande
- la velocidad de circulación es elevada
- las partículas son duras y con un alto poder abrasivo.

45 El tamaño de estas partículas abrasivas sólidas puede extenderse de algunos micrones hasta algunos mm. En el marco de la presente solicitud de patente, el término "partículas abrasivas" se utiliza para designar unos elementos abrasivos, que no presentan obligatoriamente una forma esférica, sino que pueden tener una forma cualquiera, en particular de tipo virutas o agregados.

De manera no exhaustiva, se pueden citar algunos ejemplos de partículas abrasivas y unos ejemplos de aplicaciones de membranas, en los que se encuentran:

- 50 • partículas o virutas metálicas de cualquier tipo de metal, y por ejemplo de acero inoxidable, aceros diversos o hierro, encontrados, en particular, en el reciclaje de baños de desengrase, el reciclaje de los baños de mecanización, el tratamiento de los fluidos de corte, la recuperación de partículas micrónicas,
- 55 • partículas minerales o agregados de cualquier tipo de material inorgánico, y por ejemplo de óxidos, carbón activo, sílice o arena, encontrados, en particular, en biorreactores de membrana, en particular utilizados en el tratamiento de las aguas, el tratamiento de los lixiviados, el tratamiento de los efluentes nucleares, la clarificación de bebidas cargadas de incrustaciones, el reciclaje de los catalizadores, los tratamientos con adyuvantes de filtración (por ejemplo carbón activo), el tratamiento de efluentes de la industria cerámica, la separación molecular de los mostos de fermentación,
- 60 • partículas de origen orgánico como, por ejemplo, restos de cáscaras o cascarillas de frutos, azúcares, etc. encontrados, por ejemplo en la clarificación de los zumos azucarados.

65 Para estas aplicaciones, y otras no citadas, las membranas se desgastan muy rápidamente haciendo su utilización muy costosa, incluso sin solución técnica. Es por ello que es muy importante poder responder a esta necesidad.

Los documentos JP 2005 270707, US 2008/190841 y EP 0 712 946 describen el uso de partículas o fibras en unas membranas en diversas aplicaciones.

5 En este contexto, la presente invención se propone proporcionar nuevas membranas que presentan, en caso de aplicaciones en medios abrasivos, una mayor vida útil, pudiendo al mismo tiempo ser producidas a bajo coste y según un proceso industrial.

10 El objeto de la invención se refiere a una nueva membrana inorgánica que resiste mucho mejor a la abrasión que las membranas actuales, y a un procedimiento de fabricación de una membrana de este tipo.

15 La invención tiene por lo tanto por objeto una membrana para la filtración tangencial de un fluido a tratar que comprende unas partículas abrasivas, que comprende un soporte poroso recubierto en una parte de su superficie por una capa de separación de diámetro medio de poro inferior al del soporte, en la que circula el fluido a tratar, caracterizada por que la capa de separación comprende un agente de protección contra las partículas abrasivas, destinado a proteger la capa de separación de las agresiones abrasivas.

20 La invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de una membrana de este tipo que comprende la incorporación, cuando tiene lugar el depósito de la capa de separación, del agente de protección en forma de elementos de protección individualizados. Según un modo de realización, el tamaño de los elementos de protección es superior o igual al grosor de la capa de separación. Según otro modo de realización, la capa de separación es multicapa y el tamaño de los elementos de protección es superior o igual al grosor de la capa activa de la capa de separación.

25 Otras diversas características se desprenden de la descripción realizada a continuación en referencia a los dibujos adjuntos, que muestran, a título de ejemplos no limitativos, unas formas de realización del objeto de la invención.

30 La figura 1 es una vista en sección transversal de un ejemplo de realización de una membrana de acuerdo con la invención.

La figura 2 es una vista en sección voluntariamente aumentada de la parte II de un soporte recubierto de una capa de separación, en la que están parcialmente integrados unos elementos de protección.

35 La figura 3 compara la evolución de la pérdida de masa de la capa de separación durante la abrasión obtenida con unos elementos de filtración de acuerdo con la invención y de membranas según la técnica anterior.

40 Las membranas según la invención pueden comprender un soporte tubular o plano. En el campo de las membranas tubulares, el soporte poroso rígido es de forma alargada presentando una sección transversal recta poligonal o circular. El soporte poroso está dispuesto para comprender por lo menos uno y, preferentemente, una serie de canales paralelos entre sí y al eje longitudinal del soporte poroso, presentando cada uno una forma cilíndrica. La figura 1 presenta un ejemplo de realización de un elemento de filtración I de forma tubular y de sección circular, que comprende un soporte 1 en el que está dispuesto un único canal 2. Los canales comunican, por un lado, con una cámara de entrada para el medio fluido a tratar y, por otro lado, con una cámara de salida. En la figura 1, el fluido a filtrar circula en el canal 2, en el sentido f, desde la entrada 3 hacia la salida 4. La superficie de los canales está recubierta de por lo menos una capa separadora que asegura la separación de las moléculas o de las partículas contenidas en el medio fluido que circula en el interior de los canales, según un sentido dado, de un extremo al otro de los canales. Esta capa de separación está representada bajo la referencia 5 en la figura 1. Una membrana de este tipo realiza, por efecto de tamiz, una separación de las especies moleculares o particuladas del producto a tratar, en la medida en la que se detienen todas las partículas o moléculas superiores al diámetro de los poros de la membrana. Durante la separación, la transferencia del fluido se efectúa a través de la capa separadora, y después el fluido se extiende en la porosidad del soporte para dirigirse hacia la superficie exterior del soporte poroso. La parte del fluido a tratar que ha atravesado la capa de separación y el soporte poroso se denomina permeado y se encuentra recuperada por una cámara de recogida que rodea la membrana.

60 En el marco de la invención, la membrana puede tener un carácter plano. En este caso, la capa de separación puede ser depositada directamente sobre una de las caras del soporte. El soporte poroso puede también presentarse en forma de un bloque en el que está dispuesto por lo menos uno, y en general, una serie de canales superpuestos que presentan cada uno una sección recta transversal poligonal generalmente rectangular. La superficie de los canales está recubierta de por lo menos una capa separadora.

65 El soporte puede, por ejemplo, estar compuesto por carbono, aluminato de silicio o carburo de silicio o, de manera preferida, por óxido metálico, en particular de tipo alúmina, dióxido de titanio o dióxido de circonio puro o en mezcla.

La capa de separación puede ser monocapa o multicapa. En la continuación de la descripción, se denominará “capa de separación”, la única capa de filtración (en el caso de una monocapa) o el conjunto de las capas sucesivas de filtración (en el caso de una multicapa que comprende una o varias capas intermedias). En particular, la capa de separación puede estar compuesta por una única capa de microfiltración que presenta un diámetro medio de poro de 0,1 a 2  $\mu\text{m}$ , o también una capa de ultrafiltración que presenta un diámetro medio de poro comprendido entre 0,01 y 0,1  $\mu\text{m}$ . El diámetro medio de poro puede ser determinado, en particular, por porosimetría por intrusión de mercurio en el caso de las capas de microfiltración, o por medición de retención a las moléculas patrón de tipo dextrano tal como se describen en la norma NF X 45-103, en el caso de las capas de ultrafiltración. Es posible que esta capa de micro o de ultrafiltración se deposite directamente sobre el soporte poroso (caso de una capa de separación monocapa), o también sobre una capa intermedia de diámetro medio de poro menor, depositada a su vez directamente sobre el soporte poroso (caso de una capa de separación monocapa). La capa de separación puede, por ejemplo, ser a base de o estar constituida exclusivamente por óxido metálico, en particular seleccionado de entre  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$ , solo o en mezcla. En el caso de una capa de separación multicapa, la última capa de filtración depositada es aquella en la que circula el fluido a tratar y determina el umbral de corte de la membrana: esta capa se denomina capa activa de la capa de separación.

Según su característica principal, las membranas según la invención comprenden un agente de protección contra las partículas abrasivas, apto para proteger su capa de separación de las agresiones abrasivas. El agente de protección es, por lo tanto, distinto de la capa de separación, incluso aunque pueda estar integrado en el seno de esta última. Se posicionará con el fin de garantizar una protección de la capa de separación y estará situado, por lo tanto, directamente en contacto con, o en la proximidad muy cercana de la superficie sobre la cual circula el fluido a tratar. Por agente de protección contra las partículas abrasivas, se entiende un agente de un material muy resistente que permitirá limitar el desgaste de la capa de separación frente a las agresiones de las partículas abrasivas cuando tiene lugar la utilización de la membrana. Este agente de protección se presenta en forma de elementos de protección individualizados. La función del agente protector es absorber una parte significativa de la energía de las partículas abrasivas contenidas en el medio a filtrar y/o reflejar estas partículas, de manera que disminuya, incluso evite, su contacto con la capa de separación.

El agente de protección se encuentra en forma de elementos de protección en forma de partículas repartidas dentro de la capa de separación. Los elementos de protección deben encontrarse en la proximidad muy cercana de la superficie sobre la cual circula el fluido a tratar para poder desempeñar totalmente su papel de reflector de las partículas abrasivas. Estos elementos de protección presentan un tamaño comprendido en el intervalo que va de 1  $\mu\text{m}$  a 1 mm, de manera preferida en el intervalo que va de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Este tamaño, que corresponde a la mayor dimensión del elemento de protección, se puede determinar, en particular, por microscopía electrónica de barrido. Cabe señalar que, en el caso en el que los elementos de protección son unas partículas de forma esférica, la mayor dimensión corresponde al diámetro de la partícula. Para la fabricación de las membranas según la invención, se utilizan unos elementos de protección que estarán directamente integrados en la capa de separación durante su constitución. Asimismo, los elementos de protección, utilizados aguas arriba de su integración con la membrana, presentarán, preferentemente, un tamaño seleccionado en el intervalo que va de 1  $\mu\text{m}$  a 1 mm, de manera preferida en el intervalo que va de 10 a 100  $\mu\text{m}$ . Se puede medir el tamaño de los elementos de protección, que corresponde a su mayor dimensión media por análisis granulométrico láser colocando los elementos de protección en suspensión en agua. La mayor dimensión media corresponde, en el marco de la invención, a la  $d_{50}$  volúmica (un 50% del volumen de los elementos de protección está constituido por elementos de mayor dimensión inferior a  $d_{50}$ , y un 50% está constituido por elementos de mayor dimensión superior a  $d_{50}$ ). Esta técnica de granulometría láser es particularmente adecuada para medir unos tamaños hasta 100  $\mu\text{m}$ , más allá (100  $\mu\text{m}$  a 1 mm), se utilizarán ventajosamente otras técnicas, como el tamizado o la microscopía óptica.

Este tamaño debe ser suficiente para resistir a los impactos de las partículas abrasivas. Será, por ejemplo, del mismo orden de magnitud o superior al tamaño de las partículas abrasivas, sin perturbar, sin embargo, el flujo del fluido a través de los canales. Además, en el caso en el que los elementos protectores son de origen mineral, un tamaño demasiado grande perjudicaría su enganche a la superficie de la membrana debido a su reactividad demasiado baja en la sinterización. Por otro lado, se preferirá utilizar elementos cuyo tamaño medio sea del orden de magnitud del grosor de la capa de separación. El tamaño de los elementos tal como se ha definido anteriormente corresponde, por ejemplo, al grosor de la capa de separación y hasta + del 20% el grosor de la capa de separación. En el caso de una capa de separación multicapa, el tamaño de los elementos de protección puede también ser del orden de magnitud del grosor de la capa activa y ser, por ejemplo, igual a su grosor y hasta + del 20% de su grosor.

El agente de protección es de naturaleza mineral. A título de ejemplo, el agente de protección puede comprender o estar constituido exclusivamente por un material mineral tal como los óxidos metálicos y carburos metálicos utilizados clásicamente como materiales constitutivos de las membranas. A título de ejemplo, el agente de protección puede ser a base de, o estar constituido exclusivamente por,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , carbono,  $\text{SiC}$  o aluminato de silicio. Según una variante de realización ventajosa, el agente de protección está en forma de elementos de protección constituidos por el mismo material que el de la capa de separación a proteger. Es el

tamaño de los elementos de protección, muy superior, por ejemplo de 10 a 100 veces superior, al tamaño de los granos que sirven para la constitución de la capa de separación por sinterización, lo que les permite desempeñar su papel de protector contra la abrasión. Desde un punto de vista práctico, utilizando el mismo material para la capa de separación y los elementos de protección, se obtiene una facilidad de realización: en efecto, en la sinterización, los elementos de protección se asocian fácilmente con la capa de separación. Por el contrario, a pesar de ser de igual naturaleza química que los granos que sirven para la constitución de la capa de separación, debido a su tamaño, los elementos de protección conservan su integridad en la etapa de sinterización de la capa de separación. Además, en el caso de un material de igual naturaleza, los elementos de protección responden a las mismas limitaciones (salvo, por supuesto, las relacionadas con la resistencia a la abrasión, para las cuales presentan unos rendimientos superiores) y en particular en términos de resistencia química, que la capa de separación.

La masa del agente de protección presenta del 10 al 70% de la masa de la capa de separación, la masa de la capa de separación se entiende, por supuesto, fuera del agente de protección, incluso si este último está insertado dentro de la capa de separación. El agente de protección de naturaleza inorgánica se encuentra en forma de elementos de protección individualizados. Preferentemente, la masa de los elementos de protección representa entonces del 40 al 60% de la masa de la capa de separación. De manera independiente, la forma (y en particular el tamaño en el caso de elementos de protección individualizados) y la densidad de los elementos de protección, permiten optimizar su eficacia.

El agente de protección está integrado parcialmente en la capa de separación. Para cumplir totalmente su función de agente de protección, este último estará localizado de manera desbordante con respecto a la superficie de la capa de separación sobre la cual circulará el fluido a tratar, estando parcialmente integrada a la capa de separación para facilitar su unión.

La figura 2 ilustra un modo de realización en el que el agente de protección está constituido por elementos de protección 6 individualizados que están, en parte solamente, integrados en la capa de separación. La integración de los elementos de protección en la capa de separación presenta la ventaja de enganchar perfectamente estos elementos a la membrana.

El procedimiento de realización de una membrana inorgánica consiste tradicionalmente en la preparación de una suspensión, que contiene un disolvente tal como agua o un alcohol, el polvo cerámico a depositar, unos aditivos tales como dispersante y anti-espumante, y uno o unos aglutinantes orgánicos cuya función es ajustar la viscosidad y las características reológicas. El pH puede ser ajustado eventualmente por adición de ácido o de base. A continuación, el depósito sobre el sustrato (soporte o soporte ya recubierto de una o varias capas) se realiza por llenado de los canales en el caso de membranas tubulares, o por pulverización en el caso de membranas planas. Después, las piezas se secan y se sinterizan.

Según la invención, cuando unos elementos protectores están integrados en la capa de separación, los elementos de protección, por ejemplo en forma de un polvo inorgánico de tamaño granulométrico elevado, en particular tal como se ha definido anteriormente, se añaden a la suspensión. La naturaleza y la cantidad de los aditivos, así como la de los aglutinantes, se modifica eventualmente con el fin de optimizar la integración de los elementos de protección en la suspensión. Se asegura una mezcla homogénea con la ayuda de una hélice o de cualquier otro equipo utilizado clásicamente para las mezclas. Después, el depósito se realiza por llenado de los canales en el caso de membranas tubulares, o por pulverización en el caso de membranas planas. Después, las piezas se secan y se sinterizan.

Según una variante de la invención, se pueden realizar varios depósitos sucesivos con el fin de aumentar el grosor de la capa de separación. Estos depósitos sucesivos pueden ser intercalados de coacción o no. Según una variante de realización, los elementos protectores se integran en el último depósito que constituye la capa de superficie de la capa de separación multicapa, sobre la cual circulará el fluido a filtrar cuando tiene lugar su etapa de filtración.

Los elementos de protección también pueden ser depositados por encima de la capa de separación. Para ello, se prepara una suspensión, que comprende:

- los elementos protectores en forma en particular de un polvo, de gránulos, de virutas, etc.,
- un disolvente, por ejemplo tal como agua o un alcohol,
- un aglutinante orgánico, por ejemplo tal como un aglutinante a base de celulosa o de alcohol polivinílico o de polietilenglicol,
- unos aditivos para optimizar la dispersión y la estabilidad de la suspensión,
- eventualmente un ácido o una base para ajustar el pH de la suspensión.

El depósito de los elementos de protección se realiza a continuación por impregnación de la membrana con esta suspensión. En el caso de membrana tubular, los canales se llenan con la suspensión, se vacían después de un nivel, y después se secan y se sinterizan a alta temperatura, típicamente a una temperatura que pertenece al intervalo de 400-1200°C.

Los ejemplos de realización siguientes permiten ilustrar la invención, pero no tienen ningún carácter limitativo. Los tamaños de los granos de TiO<sub>2</sub> se determinan por análisis granulométrico láser con un granulómetro láser de marca Malvern. La medición se realiza en agua desionizada después de la dispersión del polvo por ultrasonidos durante 30 segundos. El tamaño obtenido es el tamaño medio A de los granos que corresponde al d50 volumétrico (el 50% del volumen de polvo está constituido por partículas inferiores a A y el 50% por partículas superiores a A).

#### Ejemplo de realización 1:

Sobre un soporte poroso, de composición TiO<sub>2</sub>, de volumen poroso igual al 30%, de diámetro de poro medio de 4,5 µm, y que comprende una primera capa de filtración de diámetro medio de poro de 0,45 µm en TiO<sub>2</sub> y de grosor medio de 25 µm, se realiza por impregnación de una suspensión una segunda capa de filtración que incorpora unos elementos de protección según la invención. Esta suspensión se prepara por trituración en agua de polvo de TiO<sub>2</sub>, de tamaño medio inicial de grano de 0,3 µm, añadida con dispersante de la familia de los Coatex. Se añade después polvo de composición TiO<sub>2</sub>, de tamaño de grano medio de 20 µm. La suspensión se mezcla con la ayuda de una hélice. Se añade después un aglutinante celulósico.

Después del secado y de la cocción a 900°C bajo aire, se obtiene una membrana de umbral de corte de 0,14 µm.

La suspensión se prepara en las proporciones siguientes:

- polvo TiO<sub>2</sub> 0,3 µm en agua a la concentración de 50 g/l de agua
- un 50% másico de elemento protector TiO<sub>2</sub> 20 µm
- un 22% másico de aglutinante celulósico
- un 0,5% másico de dispersante.

Las proporciones de los tres últimos elementos se expresan en % másico de la cantidad de TiO<sub>2</sub> de tamaño de grano de 0,3 µm.

#### Ejemplo de realización 2:

En una membrana constituida por un soporte macroporoso de TiO<sub>2</sub>, por una subcapa de diámetro medio de poro de 0,45 µm y de grosor de 25 µm de TiO<sub>2</sub>, por una segunda capa de separación de diámetro medio de poro de 0,14 µm y de grosor de 10 µm de TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (30% másico de TiO<sub>2</sub>/70% másico de ZrO<sub>2</sub>), se realiza un depósito de elementos de protección por recubrimiento de una suspensión acuosa que comprende:

- agua,
- un polvo de TiO<sub>2</sub> de tamaño de grano medio de 20 µm a la concentración de 20 g/l de agua,
- un dispersante de la familia de los coatex (0,5% másico de la cantidad de TiO<sub>2</sub>),
- un aglutinante celulósico (12% másico de la cantidad de TiO<sub>2</sub>).

Después del secado y de la cocción a 1000°C, se obtiene una membrana de 0,14 µm, parcialmente recubierta de elementos protectores de TiO<sub>2</sub>.

La resistencia a la abrasión se ha caracterizado por soplado, en los canales de la membrana, de partículas altamente abrasivas de SiC, de diámetro medio de grano de 100 µm. A intervalo regular, la masa de la capa de filtración se pesa con el fin de evaluar su tasa de desgaste. Este método es particularmente severo, pero permite comparar la resistencia a la abrasión de las membranas entre sí. La figura 3 ilustra la evolución en función del tiempo de abrasión, de la pérdida de masa de la capa de separación. Mientras que una membrana clásica (soporte TiO<sub>2</sub> - capa de separación TiO<sub>2</sub>, tubular de diámetro de 25 mm de 8 canales, de umbral de corte de 0,14 µm) se degrada de manera irremediable a partir de los primeros momentos para ser totalmente erosionada después de 60 minutos, la membrana realizada según el ejemplo 1 ha perdido solamente el 20% de la masa de su capa de separación y la membrana realizada según el ejemplo 2 ha perdido aproximadamente el 40% de su masa. Las dos membranas realizadas según la invención continúan, por lo tanto, funcionando, mientras que la membrana tradicional se destruye. Se puede estimar que la vida útil de las membranas según la invención se duplica con respecto a las membranas tradicionales, lo cual es muy significativo.

La invención no está limitada a los ejemplos descritos y representados ya que se pueden aportar diversas modificaciones sin apartarse por ello de su ámbito.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Membrana inorgánica para la filtración tangencial de un fluido a tratar que comprende unas partículas abrasivas, que comprende un soporte (1) poroso, rígido, tubular y alargado, que presenta una sección transversal recta poligonal o circular, y que comprende por lo menos un canal (2) paralelo al eje de dicho soporte (1) que presenta una forma cilíndrica, estando la superficie de dicho canal (2) recubierta por una capa de separación (5) de diámetro de poro inferior al del soporte, sobre la cual circula el fluido a tratar, caracterizada por que la capa de separación comprende un agente de protección (6) de naturaleza inorgánica contra las partículas abrasivas, destinado a proteger la capa de separación (5) de las agresiones abrasivas, encontrándose dicho agente de protección (6) en forma de elementos de protección individualizados en forma de partículas, integrados parcialmente en la capa de separación (5) sobre la cual circulará el fluido a tratar, de manera que sea localizado de manera desbordante frente a ésta, representando el agente de protección (6) del 10 al 70% de la masa de la capa de separación.
- 15 2. Membrana según la reivindicación 1, caracterizada por que el soporte (1) poroso está compuesto por carbono, por aluminato de silicio, por carburo de silicio o por óxido metálico.
- 20 3. Membrana según la reivindicación 1, caracterizada por que el agente de protección (6) es a base de, o está constituido exclusivamente por,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , carbono, SiC o aluminato de silicio.
4. Membrana según la reivindicación 1, caracterizada por que la masa de los elementos de protección representa del 40 al 60% de la masa de la capa de separación (5).
- 25 5. Membrana según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que los elementos de protección presentan un tamaño de  $1\ \mu m$  a  $1\ mm$ , de manera preferida de  $10$  a  $100\ \mu m$ , muy superior al tamaño de los granos que sirven para la constitución de la capa de separación (5) por sinterización.
- 30 6. Membrana según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa de separación (5) es a base de, o está constituida exclusivamente por, óxido metálico, en particular seleccionado de entre  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $ZrO_2$ , solo o en mezcla.
- 35 7. Membrana según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa de separación (5) es una capa de microfiltración que presenta un diámetro medio de poro de  $0,1$  a  $2\ \mu m$  o una capa de ultrafiltración que presenta un diámetro medio de poro de  $0,02$  a  $0,1\ \mu m$ .
8. Membrana según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la capa de separación (5) está compuesta por una sola capa o por varias capas.
- 40 9. Procedimiento de fabricación de una membrana según una de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa de incorporación en la capa de separación (5), cuando tiene lugar su depósito, del agente de protección (6) en forma de elementos de protección individualizados, siendo el tamaño de los elementos de protección superior o igual al grosor de la capa de separación (5), de manera que los elementos de protección estén integrados parcialmente en la capa de separación (5).
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que la capa de separación (5) es multicapa, y por que comprende la incorporación, cuando tiene lugar el depósito de la capa de separación (5), del agente de protección (6) en forma de elementos de protección individualizados, siendo el tamaño de los elementos de protección superior o igual al grosor de la capa activa, de la capa de separación.



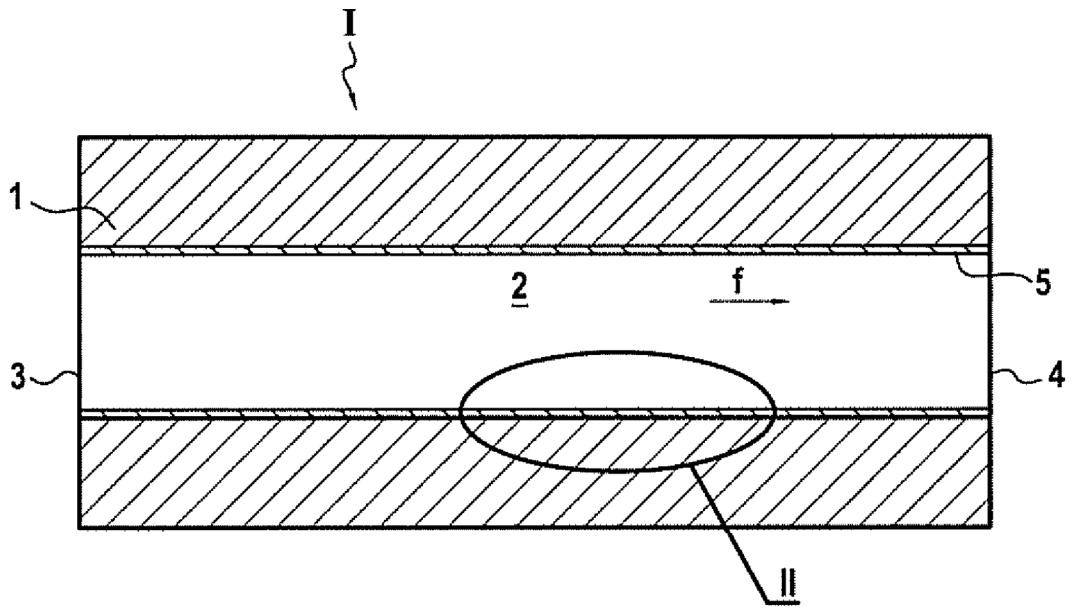


FIG.1

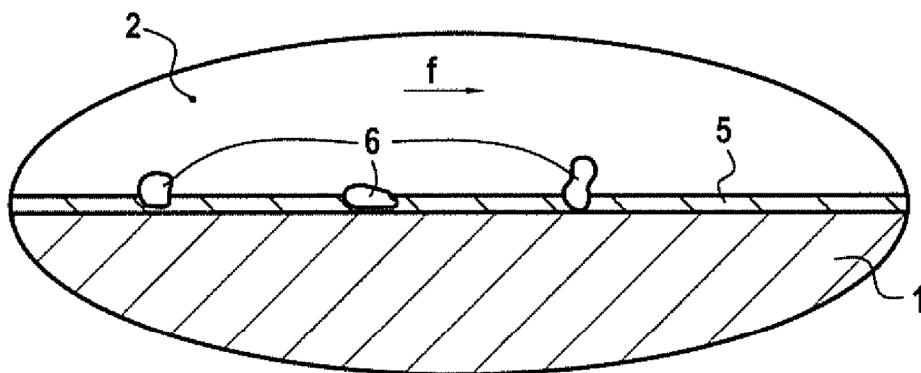


FIG.2

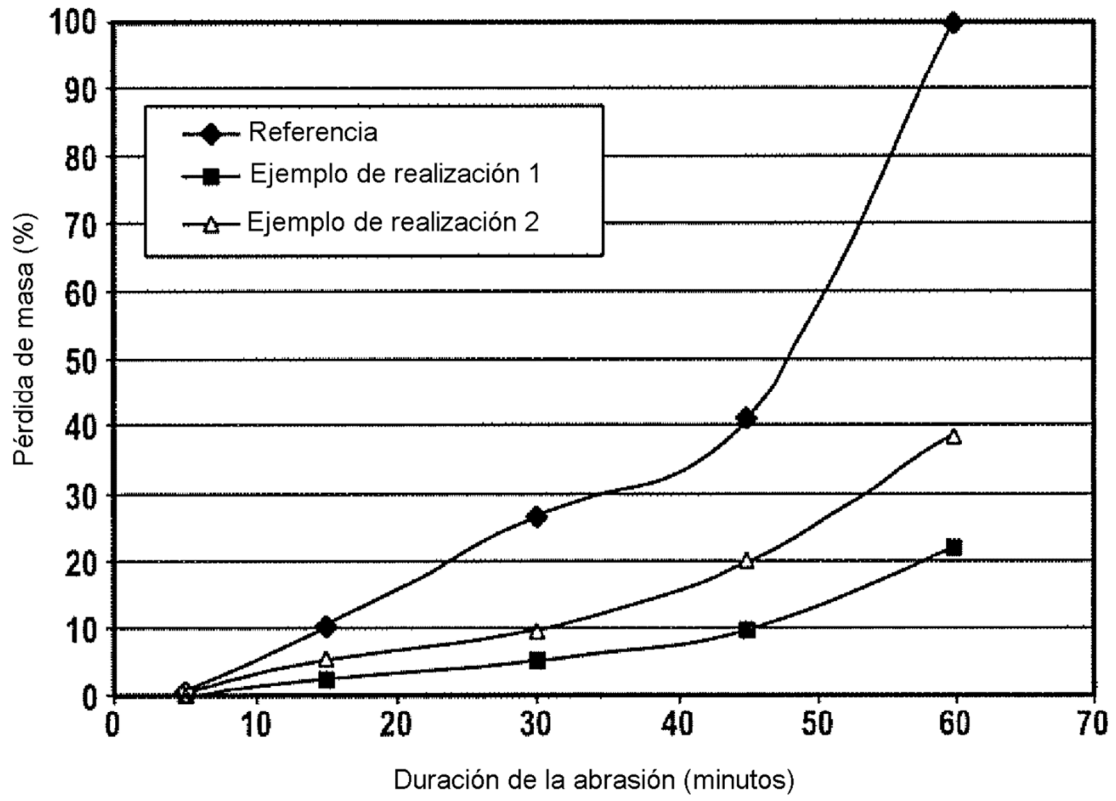


FIG.3