



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 345 488**

(51) Int. Cl.:

B01D 71/70 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

B01D 61/02 (2006.01)

B01D 69/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04714317 .7**

(96) Fecha de presentación : **25.02.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1603663**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

(54) Título: **Membrana de nanofiltración cerámica para uso en disolventes orgánicos y procedimiento para su fabricación.**

(30) Prioridad: **26.02.2003 DE 103 08 110**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.09.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.09.2010

(73) Titular/es: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V.**
Hansastraße 27c
80686 München, DE

(72) Inventor/es: **Dudziak, Gregor;**
Hoyer, Thomas;
Nickel, Andreas;
Puhlfuerss, Petra y
Voigt, Ingolf

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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 nanofiltración cerámica para uso en disolventes orgánicos y procedimiento para su fabricación.

5 La invención se refiere a una membrana de nanofiltración cerámica para uso en disolventes orgánicos, así como a un procedimiento para su fabricación.

10 Los elementos de filtración cerámicos poseen generalmente una estructura asimétrica en la que finas capas de membrana con una o varias capas intermedias están aplicadas sobre un soporte cerámico poroso. Según el tamaño de poro o la capacidad de retención se distinguen distintos intervalos de filtración en membrana como microfiltración, ultrafiltración y nanofiltración.

15 El soporte cerámico poroso fija la forma externa y la estabilidad mecánica del elemento de filtración. Formas de realización habituales son discos que se fabrican mediante colada de láminas o compresión y tubos que en la mayoría de los casos se extruyen de forma plástica rígida. Después del proceso de sinterización, que dependiendo del material cerámico usado puede encontrarse entre 1200°C y 1700°C, se obtiene un cuerpo cerámico de poros abiertos. Los poros se forman por cavidades entre los granos de sinterización (poros de granos intermedios). Dependiendo del tamaño de grano de partida usado y la forma del grano pueden ajustarse tamaños de poro entre 1 µm y 10 µm.

20 Las membranas de microfiltración cerámicas se fabrican en la mayoría de los casos usando polvos cerámicos estrechamente clasificados. Estos polvos se dispersan en un disolvente adecuado usando coadyuvantes (dispersantes). La barbotina así formada se mezcla con disoluciones de aglutinantes orgánicos y a continuación se utiliza para el recubrimiento del soporte cerámico poroso. En contacto con el soporte cerámico, el disolvente penetra en el soporte, formándose una fina capa cerámica sobre la superficie. Ésta se seca y a continuación se seca en horno entre 800°C y 25 1400°C a alta temperatura dependiendo de la finura usada del polvo (A. Burggraaf, K. Keizer, en *Inorganic Membranes*, ed. R. R. Bhavé, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, pág. 10-63). Con polvos cerámicos que se convierten en cada vez más finos pueden fabricarse de esta manera membranas con poros cada vez más finos. Los polvos más finos que pueden obtenerse tienen un tamaño de partícula de aproximadamente 60-100 nm, a partir de los cuales pueden fabricarse membranas con un tamaño de poro de aproximadamente 30 nm. Éste es el intervalo superior de la ultrafiltración.

30 Las membranas de ultrafiltración cerámicas con menores límites de separación pueden fabricarse en disolución acuosa mediante la técnica de sol-gel. Para esto se hidrolizan completamente en agua preferiblemente alcoholatos metálicos. Se forman partículas coloidales de hidróxido y óxido hidratado que pueden estabilizarse mediante la adición de bajas cantidades de electrolitos (ácidos minerales o lejías alcalinas). A estos llamados soles se añaden a disoluciones de aglutinantes orgánicos y las disoluciones así formadas se usan para el recubrimiento. Como soportes sirven 35 membranas de microfiltración cerámicas o membranas de ultrafiltración gruesas. El disolvente de los soles penetra en el soporte poroso. El aumento de la concentración en la superficie conduce a un fuerte aumento de la viscosidad y a la formación de un gel. Este gel se seca cuidadosamente a continuación y finalmente se seca en horno a temperaturas entre 400°C y 1000°C. De esta forma pueden fabricarse membranas cerámicas para el intervalo inferior de ultrafiltración 40 con poros con forma de ranura y un diámetro de poro entre 3 nm y 10 nm (I. Voigt, G. Mitreuter, M. Fütting, *Chl/Ber. DKG* 79 (2002) E39-E44).

Las membranas cerámicas para la nanofiltración pueden fabricarse mediante una forma especial de la técnica de sol-gel. Para esto se utiliza en lugar de agua un disolvente orgánico y la hidrólisis sólo se realiza con una cantidad 45 definida de agua por debajo de la estequiometría con respecto al número de grupos alcoholato hidrolizables. Al mismo tiempo, los grupos hidróxido formados empiezan a condensar con escisión de agua. Los oligómeros así formados se inhiben del posterior crecimiento de cadenas aumentando la longitud de cadenas, también se forma el estado de un sol que en este caso especial también se denomina sol polimérico (C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel-Science*, Academic Press, Inc., 1990). Mediante una fuerte dilución del sol, este estado puede estabilizarse durante varios 50 días. No se necesita una adición de aglutinante debido a la estructura polimérica del sol. A su vez, el principio de la formación de capas es comparable con el de las barbotinas cerámicas y soles particulados. El disolvente penetra en los poros, aumenta la viscosidad de la capa superficial, se forma un gel. Éste se seca y a continuación se seca en horno a temperaturas entre 200°C y 600°C. De esta manera se obtienen poros cilíndricos con un diámetro de poro medio inferior a 2 nm. Voigt y col. (*Proc. of 5th Inter. Conf. on Inorg. Membr. (5th ICIM)*, 22-26/07/1998, Nagoya, Japón 55 pág. 42-45) fabrican de esta manera membranas de nanofiltración de TiO₂ con un diámetro de poro medio de 0,9 nm, un flujo de agua de 20 l/(m²·h·bar) y un límite de separación molecular (retención del 90%) en disolución acuosa de 450 g/mol (*J. Membr. Sci.* 174 (2000) 123-133).

60 El documento WO98/17378 describe una membrana de nanofiltración inorgánica que está constituida por partículas de óxido metálico sinterizadas en una secuencia de capas escalonadas sobre un soporte de varios canales cerámico monolítico. Éste lleva sobre las paredes de canales una capa de microfiltración, ésta una capa de ultrafiltración y ésta finalmente una capa de nanofiltración cuyo diámetro de poro equivalente antes de la sinterización se encuentra en el intervalo entre 0,5 nm y 1,5 nm y que presenta un borde de separación de separación entre 100 y 2000 Dalton. La membrana de nanofiltración está constituida preferiblemente por óxido de circonio y se fabrica preferiblemente en el 65 procedimiento de sol-gel mediante hidrólisis en el medio alcohólico. El campo de aplicación es el procesamiento de disoluciones salinas (por ejemplo, disoluciones de NaCl) en la regeneración de resinas de intercambio iónico que se utilizan en el refinamiento de azúcar de caña. Por tanto, en este caso se trata de disoluciones acuosas, no de disolventes orgánicos.

Según el tamaño de poro se distinguen macroporos con un tamaño de poro > 100 nm, mesoporos con un tamaño de poro entre 100 nm y 2 nm y microporos con un tamaño de poro inferior a 2 nm. Las membranas de ultrafiltración cerámicas poseen en consecuencia preferiblemente mesoporos, las membranas de nanofiltración cerámicas microporos.

Si se investigan las membranas de nanofiltración descritas en lo referente a su comportamiento de separación en disolventes orgánicos, entonces se comprueba sorprendentemente que el flujo desciende bruscamente en comparación con agua. En el caso de las membranas de TiO_2 con un tamaño de poro de $0,9$ nm se mide un flujo de < 5 l/(m²·h·bar). Al mismo tiempo, el límite de separación aumenta a > 2000 g/mol.

Para obtener membranas de nanofiltración cerámicas para la aplicación en disolvente orgánico se intentó mejorar el flujo de los disolventes orgánicos por los poros de membranas usando óxidos mixtos.

Guizard y col. (Desalination 147 (2002) 275-280) investigaron los óxidos mixtos $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ y $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$. Obtuvieron membranas cerámicas microporosas con radios de poro ≤ 1 nm con comportamiento de permeación apenas mejorado.

Tsuru y col. (J. Coll. Interf. Sci. 228 (2000) 292-296, J. Membr. Sci. 185 (2001) 253-261) investigaron el comportamiento de membranas de $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ fabricadas mediante un procedimiento de sol-gel. Variaron el tamaño de poro entre 1 nm y 5 nm. Esto tampoco condujo a un flujo como el que se alcanzó en disolvente acuoso.

Investigaciones propias mostraron que la causa de este comportamiento radica en la fuerte hidrofilia de los microporos cerámicos que es causada porque el agua o los grupos OH se fijan por adición a la superficie oxidica. Estos microporos no son permeables para moléculas de disolventes orgánicos. Tiene lugar un transporte por poros mayores y/o defectos que sólo tienen una baja proporción del volumen de poros total. Mediante esto disminuye el flujo en comparación con el flujo de agua. La retención de estos poros mayores o defectos se encuentra claramente por encima de la de los microporos.

Si los microporos se configuran hidrófobos, entonces se dificultará la permeación de agua y posiblemente se limitará por completo. El flujo de disolventes orgánicos mejora sorprendentemente y no mejora la retención de moléculas disueltas en disolventes orgánicos en comparación con la membrana de NF hidrófila.

El documento WO92/06775 reivindica una membrana de nanofiltración en la que un soporte de una sustancia inorgánica se recubre con una primera capa de un material inorgánico poroso con un radio de poro inferior a 10 nm y contiene una segunda capa activa con un espesor de $0,1 \mu\text{m}$ - $1 \mu\text{m}$ que está constituida por un polímero orgánico.

El documento WO99/61140 describe un procedimiento para la preparación de membranas inorgánicas hidrófobas mediante un procedimiento de sol-gel en el que se usan alcoholatos con al menos un grupo hidrocarburo no hidrolizable. Éstos se añaden al proceso de hidrólisis después de que la hidrólisis de los alcoholatos puros haya avanzado hasta un punto determinado. Como ejemplo de alcoholatos con grupos hidrocarburo no hidrolizables se describe metiltrietoxisilano. Se forma un sol que contiene el componente de hidrofobización. Como resultado se obtienen membranas hidrófobas microporosas con tamaños de poro de $0,5$ nm y $0,7$ nm que pueden utilizarse para la separación de gases.

Según el documento DE 10139559 se describe una membrana polimérica soportada en los poros de un soporte cerámico.

El documento WO99/29402 describe una membrana de filtración inorgánica que está constituida por un soporte recubierto con una membrana que contiene grupos titanio o circonio organominerales o minerales covalentemente unidos.

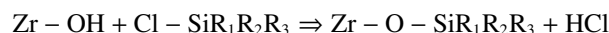
El documento US 6 383 386-B da a conocer la modificación de un soporte cerámico con un agente de hidrofobización.

La invención se basa en el objetivo de lograr evitando las deficiencias y los modos de procedimiento complicados del estado de la técnica una membrana de nanofiltración cerámica para uso en disolventes orgánicos, así como un procedimiento para su fabricación.

Este objetivo se alcanza mediante la invención descrita en las reivindicaciones.

A diferencia del estado de la técnica expuesto, según la presente invención, los poros de membranas cerámicas mesoporosas que normalmente se utilizan para la ultrafiltración se modifican mediante posterior tratamiento con un agente de hidrofobización. El tamaño de poro se encuentra a este respecto entre 2 nm y 10 nm, preferiblemente entre 2 nm y 5 nm. La membrana está constituida por óxidos de aluminio, silicio, circonio o titanio o mezclas de los mismos. Como agente de hidrofobización se usa preferiblemente un silano de fórmula general $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$ en la que uno de los grupos R_1 - R_4 son grupos hidrolizables como, por ejemplo, $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ o $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$. Los grupos restantes son grupos no hidrolizables como, por ejemplo, grupos alquilo, grupos fenilo, que pueden estar al menos parcialmente fluorados para aumentar el efecto hidrófobo. La unión del agente de hidrofobización a la superficie de la membrana se

realiza mediante reacción de condensación de los grupos hidrolizables con grupos OH en la superficie de la membrana oxídica según la siguiente ecuación de reacción:



El uso según la invención de un agente de hidrofobización con sólo un sustituyente hidrolizable conduce a que se añada una capa monomolecular sin que las moléculas del agente de hidrofobización reaccionen entre sí.

La modificación de las membranas cerámicas mesoporosas usando los agentes de hidrofobización descritos puede realizarse o en fase líquida mediante impregnación de la membrana en una disolución del agente de hidrofobización, o bien en fase gaseosa mediante la aplicación de un vacío o uso de un gas portador.

Mediante la aplicación de una diferencia de presión entre la parte delantera y trasera de la membrana puede ayudarse la penetración del agente de hidrofobización. Para fijar mejor el agente de hidrofobización, al final puede usarse un tratamiento térmico entre 100°C y 400°C, preferiblemente entre 150°C y 300°C.

La invención se explica a continuación más detalladamente en tres ejemplos de realización. Los dibujos adjuntos representan:

Fig. 1: Flujo de permeado de una membrana de ZrO_2 de 3 nm sin y con hidrofobización según la invención con n-octildimetilclorosilano en fase líquida (Ejemplo 1),

Fig. 2: Flujo de permeado de una membrana de ZrO_2 de 5 nm sin y con hidrofobización no según la invención con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriclorosilano en fase líquida con y sin ayuda de vacío (Ejemplo 2) y

Fig. 3: Flujo de permeado de una membrana de ZrO_2 de 3 nm sin y con hidrofobización según la invención con trimetilclorosilano en fase gaseosa (Ejemplo 3).

Ejemplo 1

Hidrofobización con n-octildimetilclorosilano en fase líquida

En el caso de n-octildimetilclorosilano se trata de una molécula con un grupo hidrolizable (-Cl), dos grupos metilo no hidrolizables (-CH₃) y un grupo octilo no hidrolizable (-CH₂)₇-CH₃). 1 g de este compuesto se disuelve en 100 g de n-heptano.

Una membrana de ZrO_2 mesoporosa (fabricante inochem GmbH) con un tamaño medio de poro de 3 nm se sumerge en esta disolución. Después de un tiempo de permanencia de 2 min, la membrana se saca de la disolución, se seca 10 min al aire y a continuación se trata 30 min a 175°C en estufa de secado.

La hidrofobización se muestra por un comportamiento de humectación diferente en comparación con agua. La membrana de ZrO_2 sin tratar se humedece tan bien que se mide un ángulo de contacto < 10°. Después de la hidrofobización, la superficie muestra un ángulo de contacto de 80°.

La investigación del flujo de disolvente se realiza en el procedimiento de flujo cruzado a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s. La hidrofobización con n-octildimetilclorosilano conduce a un brusco descenso del flujo de agua de 95 l/(m²·h·bar) a 1,5 l/(m²·h·bar). A diferencia de esto, el flujo de metanol aumenta de 32 l/(m²·h·bar) a 51 l/(m²·h·bar) y el flujo de tolueno de 18 l/(m²·h·bar) a 22 l/(m²·h·bar).

Las mediciones del límite de separación con patrones de poliestireno en tolueno a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s dan para la membrana de ZrO_2 de 3 nm no hidrofobizada un límite de separación (retención del 90%) de 1025 g/mol. Después de la hidrofobización, el límite de separación disminuye a 660 g/mol.

Ejemplo comparativo 2

Hidrofobización con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriclorosilano en fase líquida

En el caso del tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriclorosilano se trata de una molécula con tres grupos hidrolizables (-Cl) y un grupo no hidrolizable fuertemente fluorado de cadena larga. 1 g de este compuesto se disuelve en una mezcla de 50 g de etanol (99,8%) y 50 g de heptano.

Una membrana de TiO_2 mesoporosa con un tamaño medio de poro de 5 nm (fabricante inochem GmbH) se sumerge en esta disolución. Después de un tiempo de permanencia de 2 min, la membrana se saca de la disolución, se seca 10 min al aire y a continuación se trata 30 min a 175°C en estufa de secado.

ES 2 345 488 T3

La hidrofobización se muestra por un comportamiento de humectación diferente en comparación con agua. La membrana de TiO_2 sin tratar se humedece tan bien que se mide un ángulo de contacto $< 10^\circ$. Después de la hidrofobización, la superficie muestra un ángulo de contacto de 120° .

La investigación del flujo de disolvente se realiza en el procedimiento de flujo cruzado a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s. La hidrofobización con tridecafluoro-1,1,2,2-octildimetilclorosilano conduce a un brusco descenso del flujo de agua de $90 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $2 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. A diferencia de esto, el flujo de metanol aumenta de $40 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $75 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ y el flujo de tolueno de $10 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Las mediciones del límite de separación con patrones de poliestireno en tolueno a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s dan para la membrana de TiO_2 de 5 nm no hidrofobizada un límite de separación (retención del 90%) de 1800 g/mol. Después de la hidrofobización, el límite de separación disminuye a 1200 g/mol.

La hidrofobización puede ayudarse aplicando vacío en la parte trasera de la membrana y alimentando el agente de hidrofobización en los poros de la membrana. Si durante la hidrofobización con disolución de n-octildimetilclorosilano al 1% en n-heptano se aplica un vacío de 60 mbar (6 kPa), entonces no puede medirse flujo de agua bajo las condiciones experimentales descritas. El flujo de metanol asciende a $50 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, el flujo de tolueno a $20 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Ejemplo 3

Hidrofobización con trimetilclorosilano en fase gaseosa

El trimetilclorosilano posee un grupo hidrolizable (-Cl) y tres grupos metilo que se usan para la hidrofobización.

Una cápsula de vidrio con trimetilclorosilano se coloca en el fondo de un recipiente que puede cerrarse. La pesada de trimetilclorosilano asciende a 2 g por decímetro cuadrado de superficie que va a recubrirse. Las membranas de ZrO_2 mesoporosas (fabricante Inocermic GmbH) de un tamaño de poro de 3 nm se disponen en el recipiente por encima del agente de hidrofobización de forma que no exista ningún contacto con el trimetilclorosilano. El recipiente se cierra y se practica el vacío mediante una bomba de membrana hasta una presión de aproximadamente 250 mbar (25 kPa) a la que el trimetilclorosilano empieza a hervir a temperatura ambiente. La bomba se desconecta. La presión en el recipiente aumenta por el trimetilclorosilano en evaporación. Después de un tiempo de espera de 10 min se practica el vacío de nuevo. En total, este procedimiento se repite tres veces (a temperatura ambiente). A continuación, las membranas se acondicionan térmicamente en aire 1 h a 150°C .

La hidrofobización se muestra por un comportamiento de humectación diferente en comparación con agua. La membrana de ZrO_2 sin tratar se humedece tan bien que se mide un ángulo de contacto $< 10^\circ$. Después de la hidrofobización, la superficie muestra un ángulo de contacto de 40° .

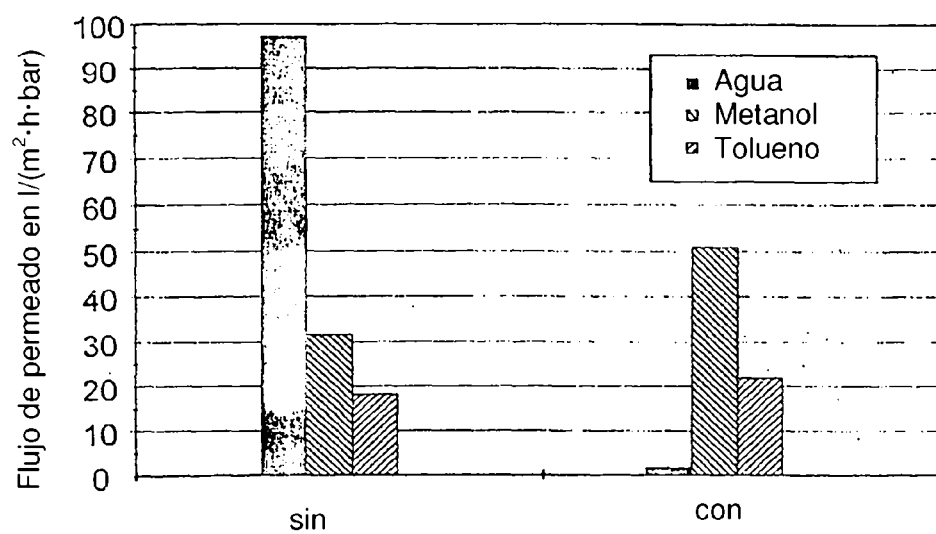
La investigación del flujo de disolvente se realiza en el procedimiento de flujo cruzado a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s. La hidrofobización con trimetilclorosilano conduce a un brusco descenso del flujo de agua de $95 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $4,5 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. A diferencia de esto, el flujo de metanol aumenta de $32 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $45 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ y el flujo de tolueno de $18 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ a $30 \text{ l}/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$.

Las mediciones del límite de separación con patrones de poliestireno en tolueno a una presión transmembrana de 3 bar (0,3 MPa) y una velocidad de rebosamiento de 2 m/s dan para la membrana de ZrO_2 de 3 nm no hidrofobizada un límite de separación (retención del 90%) de 1025 g/mol. Después de la hidrofobización, el límite de separación disminuye a 800 g/mol.

REIVINDICACIONES

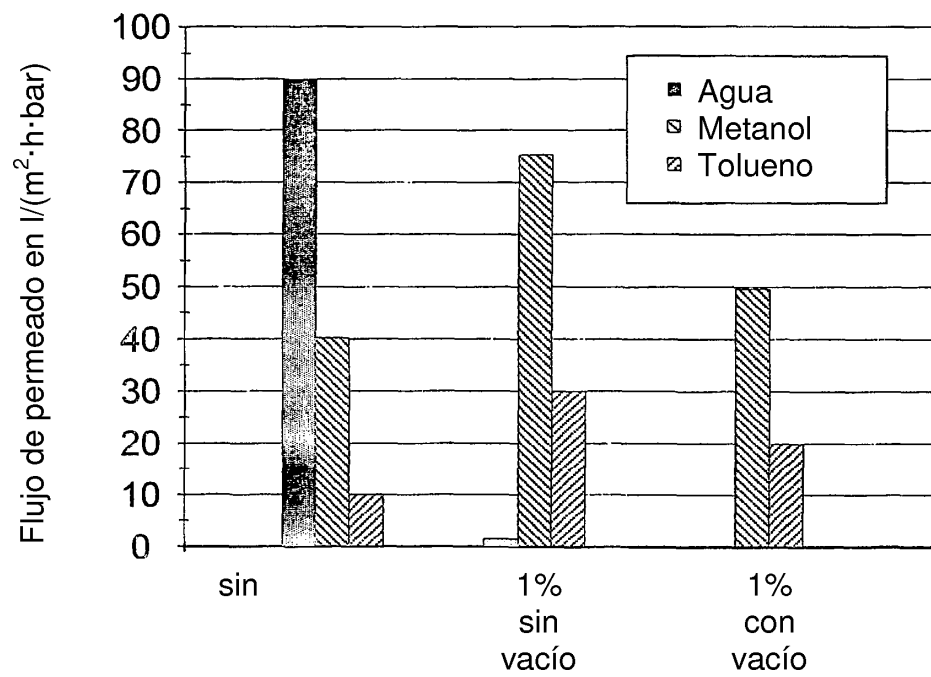
- 5 1. Membrana cerámica para uso en disolventes orgánicos, **caracterizada** porque una membrana cerámica mesoporosa está modificada con un agente de hidrofobización con sólo un sustituyente hidrolizable con el fin de la formación de una monocapa de manera que la membrana cerámica mesoporosa que presenta propiedades de ultrafiltración sin la incorporación del agente de hidrofobización presenta propiedades de nanofiltración, estando la membrana constituida por un óxido metálico y ascendiendo el tamaño de poro a entre 2 nm y 10 nm.
- 10 2. Membrana cerámica según la reivindicación 1, **caracterizada** porque el tamaño de poro asciende a entre 2 nm y 5 nm.
- 15 3. Membrana cerámica según la reivindicación 1 a 2, **caracterizada** porque el óxido metálico es TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 o SiO_2 o mezclas de dos o varios de estos óxidos.
- 20 4. Membrana cerámica según la reivindicación 1 a 3, **caracterizada** porque el agente de hidrofobización es un silano de fórmula general $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4\text{Si}$.
- 25 5. Membrana cerámica según la reivindicación 4, **caracterizada** porque uno de los grupos $\text{R}_1\text{-R}_4$ son grupos hidrolizables como, por ejemplo, $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ o $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$.
- 30 6. Membrana cerámica según la reivindicación 4, **caracterizada** porque tres de los grupos $\text{R}_1\text{-R}_4$ son grupos no hidrolizables como, por ejemplo, grupos alquilo, grupos fenilo.
- 35 7. Membrana cerámica según la reivindicación 6, **caracterizada** porque para elevar el efecto hidrófobo al menos uno de los sustituyentes no hidrolizables está al menos parcialmente fluorado.
- 40 8. Procedimiento para la preparación de una membrana cerámica según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque
- 45 la membrana cerámica mesoporosa se trata con un agente de hidrofobización con sólo un sustituyente hidrolizable de manera que la membrana cerámica mesoporosa obtiene propiedades de nanofiltración.
- 50 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque
- 55 la modificación de los poros se realiza mediante impregnación con el agente de hidrofobización.
- 60 10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque
- 65 la penetración del agente de hidrofobización se ayuda mediante una diferencia de presión entre la parte delantera y trasera de la membrana.
11. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque
- la modificación de los poros se realiza con el agente de hidrofobización en fase gaseosa.
12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado** porque después de la modificación de los poros con el agente de hidrofobización se realiza un tratamiento térmico entre 100°C y 400°C , preferiblemente entre 150°C y 300°C .

Fig. 1



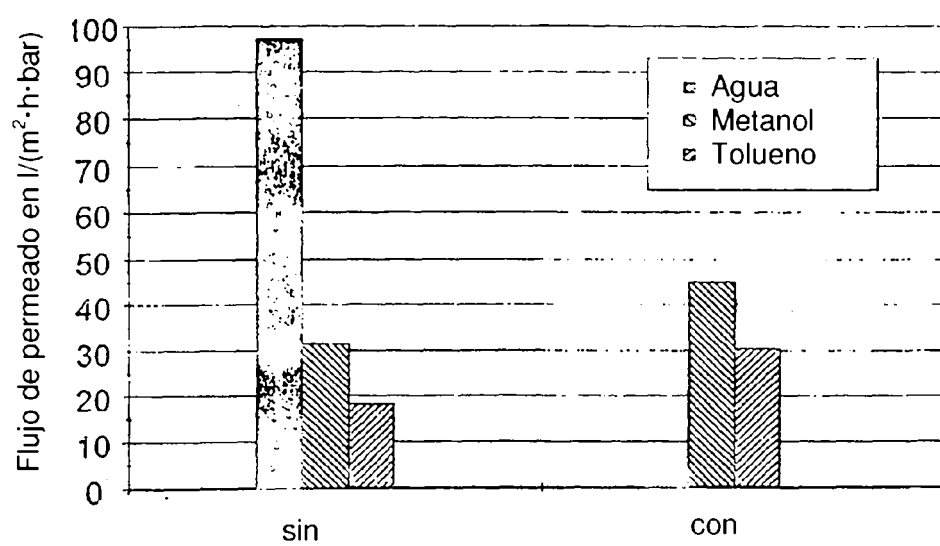
Flujo de permeado de una membrana de ZrO_2 de 3 nm sin y con hidrofobización con n-octildimetilclorosilano en fase líquida

Fig. 2



Flujo de permeado de una membrana de TiO_2 de 5 nm sin hidrofobización y con hidrofobización con tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahidrooctiltriclorosilano en fase líquida con y sin ayuda de vacío.

Fig. 3



Flujo de permeado de una membrana de ZrO_2 de 3 nm sin y con hidrofobización con trimetilclorosilano en fase gaseosa