

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 948 295

21 N° d'enregistrement national : 09 55198

51 Int Cl⁸ : B 01 D 69/10 (2006.01), B 01 D 71/02

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 24.07.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 28.01.11 Bulletin 11/04.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES INDUSTRIELLES Société anonyme — FR.

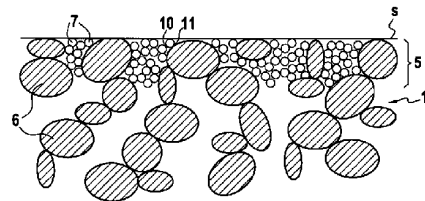
72 Inventeur(s) : LESCOCHE PHILIPPE.

73 Titulaire(s) : TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES INDUSTRIELLES Société anonyme.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 MEMBRANE DE FILTRATION, PRESENTANT UNE RESISTANCE A L'ABRASION AMELIOREE.

57 L'invention a pour objet une membrane pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter contenant des particules abrasives, qui comporte un support poreux inorganique (1) composé de carbone, d'aluminate de silicium, de carbure de silicium ou d'oxyde métallique, pur ou en mélange, et une phase inorganique de séparation dite « active » (5), dont le diamètre moyen de pore qui est compris dans la gamme allant de 1 nm à 1,5 microns détermine le seuil de coupure de la membrane, ladite phase inorganique « active » (5) de séparation délimitant au moins une surface (s) sur laquelle le fluide à filtrer circule lorsque la membrane (I) est en fonctionnement, caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (5) de séparation correspond, sur au moins 80% de son volume, à une zone du support poreux (1) dont le diamètre moyen des pores est réduit, du fait de la présence, dans les pores de ce dernier, de particules inorganiques (7) liées entre elles et au support (1) par pontage (10, 11).



FR 2 948 295 - A1



La présente invention concerne le domaine technique de la filtration tangentielle. En particulier, l'invention a pour objet de nouvelles membranes inorganiques de filtration présentant une résistance améliorée à l'abrasion, ainsi que leur procédé de fabrication.

5 Les procédés de séparation utilisant des membranes sont utilisés dans de nombreux secteurs, notamment dans l'environnement pour la production d'eau potable et le traitement des effluents industriels, dans l'industrie chimique, pétrochimique, pharmaceutique, agro-alimentaire et dans le domaine de la biotechnologie.

10 Une membrane constitue une barrière mince sélective et permet, sous l'action d'une force de transfert, le passage ou l'arrêt de certains composants du milieu à traiter. Le passage ou l'arrêt des composants peut résulter de leur taille par rapport à la taille des pores de la membrane qui se comporte alors comme un filtre. En fonction de la taille des pores, ces techniques sont
15 nommées microfiltration, ultrafiltration, ou nanofiltration.

Il existe des membranes de structure et texture différentes. Certaines sont composées de matériaux organiques, de type polymères de synthèse et sont nommées membranes organiques, d'autres sont composées de matériaux inorganiques et sont nommées membranes inorganiques.

20 Les membranes inorganiques sont en général constituées d'un support macroporeux de 0,5 à 3 mm d'épaisseur qui assure la résistance mécanique de la membrane, donne également la forme et donc détermine la surface filtrante de la membrane. Ce support est, en général, composé de carbone, d'oxyde métallique, notamment du type alumine, dioxyde de titane ou
25 dioxyde de zirconium pur ou en mélange, de silico-aluminate ou de carbure de silicium. Sur ce support, une ou plusieurs couches de quelques microns d'épaisseur assurant la séparation, nommées couches séparatrices, ou couches de séparation, sont déposées. Ces couches se trouvent donc sous la forme de dépôts en surface du support. Les épaisseurs de ces couches
30 varient typiquement entre 1 et 100 μm d'épaisseur. Durant la séparation, le transfert du fluide s'effectue à travers la couche séparatrice, puis le fluide se répand dans la porosité du support pour se diriger vers la surface extérieure

du support poreux. La partie du fluide à traiter ayant traversé la couche de séparation et le support poreux est appelée perméat et se trouve récupérée par une chambre de collecte entourant la membrane. L'autre partie est appelée retentat et est, le plus souvent, réinjectée dans le fluide à traiter en amont de la membrane, grâce à une boucle de circulation.

Le diamètre des pores de la ou des couches de séparation est choisi en fonction de la taille des espèces à séparer. Le diamètre des pores que traverse en premier le fluide filtré détermine le seuil de coupure de la membrane. Dans le cas où plusieurs couches de séparation sont déposées sur le support, c'est la couche de séparation qui est la première traversée, et qui correspond à celle sur laquelle le fluide à traiter circule à grande vitesse, qui est nommée couche active et correspond à la couche de séparation présentant le plus faible diamètre de pores. Ces couches de nature inorganique sont, en général, constituées d'oxydes métalliques, de verre ou de carbone et sont liées entre elles et au support par frittage. Le support et les couches séparatrices se distinguent, notamment, par des diamètres moyens de pores ou porosité ou par des masses spécifiques différentes. Les notions de couche séparatrice de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont bien connues de l'homme de l'art.

Suivant le principe de la filtration tangentielle, le fluide à traiter circule à grande vitesse sur la surface de la couche de filtration unique ou de la couche de filtration dite « active » (dans le cas où plusieurs couches de filtration sont déposées les unes sur les autres), afin de générer une contrainte de cisaillement qui redispense les matières déposées sur cette surface. Il apparaît ainsi un frottement du fluide sur la surface de la couche de filtration.

Dans de nombreuses applications de filtration tangentielle par membrane, notamment en microfiltration (MF) et en ultrafiltration (UF), le retentat peut contenir des particules abrasives. Ces particules, sous l'effet de la circulation du fluide dans la boucle retentat, provoquent une abrasion de la couche de séparation avec laquelle elles sont en contact, endommageant ainsi prématurément la membrane.

En effet, la sensibilité des couches de séparation à l'abrasion est due au fait que ces couches sont en contact direct avec les particules abrasives contenues dans le retentat. Lors de la circulation du retentat dans les canaux de la membrane tubulaire, à des vitesses de circulation variant de 1 à
5 quelques m/s, les particules viennent frapper la surface de la couche avec une grande énergie. De plus, ces particules étant significativement plus grosses que les diamètres de pores de la couche, ces particules restent indéfiniment, voire se concentrent dans la boucle retentat.

La relative faible résistance à l'abrasion des couches céramiques de
10 séparation est due à leur forte porosité. En effet, les matériaux céramiques utilisés dans la fabrication des couches de séparation sont très résistants à l'abrasion lorsqu'ils sont denses, comme c'est le cas des céramiques techniques utilisées dans les applications mécaniques. Lorsque la
15 température de cuisson des céramiques augmente, le volume poreux diminue jusqu'à ce que l'on atteigne un matériau complètement dense. Dans le même temps le nombre des liaisons chimiques entre grains de céramique s'accroît, la force de ces liaisons augmente, débouchant sur un matériau de plus en plus solide.

Mais dans le cas des membranes de filtration, il est évident que ces
20 couches doivent rester très poreuses afin de favoriser les flux de perméation. Pour obtenir des flux élevés de perméation, les couches de séparation sont frittées à des températures beaucoup moins élevées que leur température de densification, interdisant ainsi d'atteindre leur niveau maximum de résistance à l'abrasion.

De plus, les grains de céramique constituant les couches séparatrices
25 sont de faible diamètre, car les diamètres de pore requis en microfiltration et ultrafiltration sont très faibles. Les tailles de grain des particules céramiques constituant ces couches s'étalent, notamment, entre 20 nm et 1 μm environ. Une particule abrasive de quelques dizaines ou quelques centaines de
30 microns qui vient percuter une telle couche a donc un impact mécanique très fort.

Afin de pallier à ces inconvénients, deux solutions ont jusqu'à maintenant été proposées :

- augmenter le plus possible la température de cuisson des couches,
- augmenter les épaisseurs de couche.

5 Néanmoins, ces deux solutions restent très limitées. En effet, d'une part, pour conserver une porosité suffisante et obtenir le bon diamètre de pore, la plage des températures de cuisson possible reste limitée, et d'autre part, l'augmentation des épaisseurs retarde la dégradation totale de la couche sans permettre de gain vraiment significatif.

10 Il existe donc un besoin important pour d'autres solutions.

Cette abrasion est d'autant plus agressive que :

- la concentration des particules est grande,
- la vitesse de circulation est élevée,
- les particules sont dures et ont un fort pouvoir abrasif.

15 La taille de ces particules abrasives solides peut s'étaler de quelques microns à quelques mm. Dans le cadre de la présente demande de brevet, le terme « particules abrasives » est utilisé pour désigner des éléments abrasifs, qui ne présentent pas forcément une forme sphérique, mais peuvent avoir une forme quelconque, notamment du type copeaux ou agrégats.

20 De manière non exhaustive, on peut citer quelques exemples de particules abrasives et des exemples d'applications de membranes, dans lesquels elles sont rencontrées :

• particules ou copeaux métalliques de tout type de métal, et par exemple d'inox, aciers divers ou fer, rencontrés, notamment, dans le
25 recyclage des bains de dégraissage, le recyclage des bains d'usinage, le traitement des fluides de coupe, la récupération de particules microniques,

• particules minérales ou agrégats de tout type de matériau inorganique, et par exemple d'oxydes, charbon actif, silice ou sable, rencontrés, notamment, dans les bioréacteurs à membranes, notamment
30 utilisés dans le traitement des eaux, le traitement des lixiviats, le traitement des effluents nucléaires, la clarification de boissons chargées en tartre, le recyclage des catalyseurs, les traitements avec adjuvants de filtration (ex

charbon actif), le traitement d'effluents de l'industrie céramique, la séparation moléculaire des moûts de fermentation,

- particules d'origine organique comme par exemple des résidus de coque ou coquille de fruits, des sucres ... rencontrées, par exemple, dans la clarification des jus sucrés.

Pour ces applications, et d'autres non citées, les membranes s'usent très vite rendant leur utilisation très coûteuse, voire sans solution technique. C'est pourquoi il est très important de pouvoir répondre à ce besoin.

Dans ce contexte, la présente invention se propose de fournir de nouvelles membranes qui présentent, en cas d'applications en milieux abrasifs, une durée de vie augmentée, par rapport aux membranes traditionnelles existantes dans lesquelles les couches de séparation sont déposées en surface du support, tout en pouvant être produites à faible coût et selon un processus industriel.

L'objet de l'invention concerne une nouvelle membrane inorganique qui résiste beaucoup mieux à l'abrasion que les membranes actuelles, et un procédé de fabrication d'une telle membrane.

L'invention a donc pour objet une membrane pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter contenant des particules abrasives, qui comporte un support poreux inorganique composé de carbone, d'aluminate de silicium, de carbure de silicium ou d'oxyde métallique, pur ou en mélange, et une phase inorganique de séparation dite « active », dont le diamètre moyen de pore qui est compris dans la gamme allant de 1 nm à 1,5 microns détermine le seuil de coupure de la membrane, ladite phase inorganique « active » de séparation délimitant au moins une surface sur laquelle le fluide à filtrer circule lorsque la membrane est en fonctionnement, caractérisée en ce que la phase inorganique de séparation correspond, sur au moins 80% de son volume, à une zone du support poreux dont le diamètre moyen des pores est réduit, du fait de la présence, dans les pores de ce dernier, de particules inorganiques liées entre elles et au support par pontage.

Par rapport aux membranes de l'art antérieur précédemment décrites, les membranes selon l'invention présentent une résistance à l'abrasion améliorée. De manière imagée, alors que dans l'art antérieur la couche « active » de séparation est simplement déposée sur le support poreux, dans le cadre de l'invention, il est prévu une interpénétration de la couche au sein du support poreux, le support lui assurant ainsi une protection. Cette zone d'interpénétration et l'éventuelle partie débordante sont nommées, dans le cadre de l'invention phase « active » de séparation.

L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une telle membrane dans lequel un support poreux inorganique composé de carbone, d'aluminate de silicium, de carbure de silicium ou d'oxyde métallique, pur ou en mélange, est imprégné, au niveau de la zone destinée à accueillir la phase inorganique « active » de séparation, avec une suspension de particules inorganiques, puis une étape de consolidation par frittage est réalisée.

Diverses autres caractéristiques ressortent de la description faite ci-dessous en référence aux dessins annexés qui montrent, à titre d'exemples non limitatifs, des formes de réalisation de l'objet de l'invention.

La **Figure 1** est une vue en coupe transversale d'un exemple de réalisation d'une membrane conforme à l'invention.

La **Figure 2** est une vue schématique en coupe volontairement agrandie de la partie **II** d'une membrane conforme à l'invention.

La **Figure 3** est une vue schématique en coupe, analogue à la **Figure 2**, de la partie **II** d'une autre membrane conforme à l'invention comportant une phase « intermédiaire ».

La **Figure 4** est une vue schématique en coupe volontairement agrandie de la partie **II** d'une membrane de l'art antérieur.

La **Figure 5** compare l'évolution de la perte de masse de la phase de séparation au cours de l'abrasion obtenue avec une membrane de filtration conforme à l'invention et une membrane selon l'art antérieur.

Les membranes selon l'invention peuvent comporter un support tubulaire ou plan. Dans le domaine des membranes tubulaires, le support poreux rigide est de forme allongée en présentant une section transversale droite polygonale ou circulaire. Le support poreux est aménagé pour

5 comporter au moins un et, de préférence, une série de canaux parallèles entre eux et à l'axe longitudinal du support poreux, en présentant chacun une forme cylindrique. La **Figure 1** présente un exemple de réalisation d'un

10 élément de filtration **I** de forme tubulaire et de section circulaire, comportant un support **1** dans lequel est aménagé un seul canal **2**. Les canaux communiquent, d'un côté, avec une chambre d'entrée pour le milieu fluide à traiter et, de l'autre côté, avec une chambre de sortie. Sur la **Figure 1**, le fluide à filtrer circule dans le canal **2**, dans le sens **f**, de l'entrée **3** vers la

15 sortie **4**. C'est au niveau de la région où le fluide à filtrer va circuler que la phase « active » de séparation est située, le fluide à traiter circulant sur cette dernière. Dans l'exemple de réalisation présenté **Figure 1**, la phase « active » de séparation est donc intégrée à la partie du support délimitant les canaux. C'est cette phase « active » de séparation qui va assurer la séparation des molécules ou des particules contenues dans le milieu fluide circulant à l'intérieur des canaux, selon un sens donné, d'une extrémité à

20 l'autre des canaux. Cette phase « active » de séparation est représentée sous la référence **5** à la **Figure 1**. Une telle membrane réalise, par effet tamis, une séparation des espèces moléculaires ou particulaires du produit à traiter, dans la mesure où toutes les particules ou molécules supérieures au diamètre des pores de la membrane sont arrêtées. Durant la séparation, le

25 transfert du fluide s'effectue à travers le support, en traversant tout d'abord la phase « active » séparatrice directement intégrée au support, selon une des caractéristiques essentielles de l'invention, puis le fluide se répand dans la porosité du reste du support pour se diriger vers la surface extérieure du support poreux. La partie du fluide à traiter ayant traversé le support poreux,

30 et donc la phase de séparation, est appelée perméat et se trouve récupérée par une chambre de collecte entourant la membrane. L'autre partie intégrant les particules retenues, et circulant le long des canaux est appelée retentat.

Dans le cadre de l'invention, la membrane peut avoir un caractère plan. Dans ce cas, la phase « active » de séparation s'étend à l'intérieur du support, à partir de l'une des faces du support. Le support poreux peut également se présenter sous la forme d'un bloc dans lequel est aménagé au moins un, et en général une série de canaux superposés présentant chacun une section droite transversale polygonale généralement rectangulaire. Dans ce cas, la phase « active » de séparation s'étend à l'intérieur du support, à partir de la surface des canaux.

Le support peut, par exemple, être composé de carbone, d'aluminate de silicium ou de carbure de silicium ou, de manière préférée d'oxyde métallique, notamment du type alumine, dioxyde de titane ou dioxyde de zirconium pur ou en mélange. Notamment, le support peut être constitué à partir de grains céramiques de diamètre situé typiquement dans la plage 10-100 μm . Ces grains sont liés entre eux par de plus petites particules, selon des méthodes connues, l'ensemble étant fritté à haute température. De telles méthodes de fabrication de supports sont notamment décrites dans les brevets FR 2 729 584 et DE 100013366. Ces méthodes permettent à la fois d'obtenir un matériau de forte porosité tout en maintenant une excellente résistance mécanique, et notamment une excellente résistance à l'abrasion du support.

Dans le cadre de l'invention, le seuil de coupure de la membrane est parfaitement maîtrisé. Autrement dit, dans le cas de membrane de nanofiltration et d'ultrafiltration, les membranes revendiquées présentent un seuil de coupure tel que caractérisé par la norme NF X 45-103 et assurant la rétention de 90% des molécules dont la masse molaire correspond au seuil de coupure de la membrane. Les molécules étalon sont classiquement les dextrans ou les PEG (polyéthylène glycol). Le choix des molécules dépend de la gamme de pouvoir de coupure et est décrit dans la norme NF X 45-103. Dans la gamme des membranes de microfiltration, les membranes sont caractérisées par des mesures de diamètre de pore par intrusion de mercure et le seuil de coupure correspond au diamètre moyen de pore. Dans tous les cas, la distribution de diamètres de pore de la phase « active » de

séparation, qui correspond à la première zone rencontrée et traversée par le fluide à filtrer, est de préférence centrée autour d'un pic, dont la base est la plus resserrée possible. En particulier, le support poreux est composé de grains de taille moyenne comprise dans la gamme allant de 10 à 100 μm , et
5 au niveau de la phase inorganique « active » de séparation, les grains du support poreux sont noyés dans des particules inorganiques de taille moyenne située dans la gamme allant de 1 nm à 2 μm , dont le choix détermine la taille de pore moyenne de la phase inorganique « active »
10 de séparation, qui est comprise dans la gamme allant de 1 nm à 1,5 μm . La taille des grains est mesurée par microscopie électronique à balayage. Dans le cas de particules non sphériques, on assimilera la plus grande dimension de la particule à la taille de grain. Les mesures de taille de grains dans la membrane sont réalisées par microscopie électronique à balayage, couplée à de l'analyse d'image, qui permet de calculer une moyenne arithmétique.

15 La taille moyenne des pores peut notamment être déterminée par porosimétrie par intrusion de mercure dans le cas des phases de microfiltration. Dans le cas des phases d'ultrafiltration et de nanofiltration, pour des gammes de taille de pores moyenne de l'ordre de 1 nm - 100 nm, la méthode de mesure des diamètres de pore est la méthode
20 BJH utilisant l'isotherme de désorption, réalisée notamment avec un appareil le Micromeritics ASAP 2020. Comme pour l'intrusion de mercure, cette méthode fournit la distribution de taille de pore.

Par ailleurs, dans le cadre de l'invention, la phase « active » de séparation est continue, seuls les grains du support étant insérés au sein de
25 cette dernière. Aussi, comme illustrés **Figure 2A**, **2B** et **3**, il n'existe pas de discontinuité au sein de la phase de séparation, autrement dit de vide entre le support et cette phase. Par conséquent, le liquide à filtrer provenant de la surface de la membrane est obligé de traverser la phase « active » de séparation, quelque soit son point de passage. La surface sur laquelle circule
30 le fluide à filtrer est délimitée par la phase « active » de séparation. Dans le cas où la phase filtrante est entièrement noyée dans le support, comme notamment illustré **Figure 2A**, cette surface est constituée exclusivement de

grains denses formant le support et de particules inorganiques de diamètre homogène permettant d'avoir au niveau de la face filtrante un diamètre de pores homogène et maîtrisé, c'est-à-dire exempt de trou ou de zone où les pores sont significativement supérieures au diamètre moyen de pores de la phase filtrante. Dans le cas où la phase « active » est débordante (mais sur
5 seulement 20% de son volume au plus), c'est-à-dire non totalement enterrée dans le support, comme notamment illustré **Figure 2B**, cette surface n'est constituée que de particules inorganiques restées en surface, correspondant à celles agglomérées dans le support dans la partie de la phase active
10 correspondant à l'interpénétration.

Dans les membranes selon l'invention, il est possible que seulement deux zones soient présentes au sein du support : une zone correspondant à la phase « active » de séparation et une zone correspondant au support non modifié. En particulier, la phase « active » de séparation peut être composée
15 d'une seule phase de microfiltration qui présente un diamètre moyen de pore de 0,1 à 1,5 μm , ou encore d'une phase d'ultrafiltration qui présente un diamètre moyen de pore compris de 0,01 à 0,1 μm . Le diamètre moyen de pore peut notamment être déterminé, selon les techniques précédemment citées.

20 Selon une autre variante de réalisation, au moins trois zones peuvent être présentes au sein du support : une zone correspondant à la phase « active » de séparation, une zone correspondant au support non modifié et au moins une zone dite « intermédiaire », dont le diamètre moyen de pores est supérieur à celui de la phase « active » de séparation et inférieur à celui
25 du support non modifié, cette zone intermédiaire étant située entre la zone correspondant à la phase « active » de séparation et la zone correspondant au support non modifié. Une telle variante de réalisation est illustrée **Figure 3**, la phase intermédiaire étant désignée sous la référence **6**. Une zone intermédiaire correspond à une zone du support poreux dont le
30 diamètre moyen des pores est réduit, du fait de l'agglomération dans les pores de ce dernier de particules inorganiques dont la taille par rapport à celles présentes au niveau de la phase « active » de séparation est

supérieure à la taille des particules de la phase active, et inférieure à la taille des pores du support.

De façon avantageuse, la phase inorganique « active » de séparation présente une distribution de taille de pores peu étendue, notamment définie par le fait qu'au sein de la phase inorganique « active » de séparation, 90% des pores présentent une taille de pore qui est égale à la taille de pore moyenne +/- 50%. La taille de pore moyenne est déterminée par intrusion de mercure dans le cas des phases de microfiltration, ou par la méthode BJH utilisant l'isotherme de désorption dans les autres cas. De par cette homogénéité dans la taille des pores, la phase active se distingue notamment de la phase intermédiaire, car, en effet, il n'est pas requis que la ou les zones intermédiaires présentent une distribution de pores peu étendue. Leur rôle est uniquement de retenir les particules de la phase active pendant l'imprégnation. Ensuite, cette ou ces zones intermédiaires n'ont pas de rôle dans la filtration.

Une mesure de rétention aux molécules étalon type dextrane telle que décrite dans la norme NF X 45-103, dans le cas des phases d'ultrafiltration et de nanofiltration peut également donner une information sur la taille de pores moyenne. Notamment, il est communément admis qu'une membrane présentant un seuil de coupure de 15 kDalton selon la norme NF X 45-103 présente une taille moyenne de pores de 8 nm, de même, 50 kDalton correspond à 20 nm, 150 kDaltons à 35 nm, 300 kDalton à 50 nm et 500 kDalton à 70 nm.

La phase « active » de séparation et la ou les phases intermédiaires lorsqu'elles sont présentes, peuvent, par exemple, être à base de ou constituées exclusivement d'oxyde métallique, en particulier choisi parmi TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , seul ou en mélange.

Le support poreux inorganique, quant à lui, présente, notamment dans la zone où il est non modifié, c'est-à-dire dans les zones autres que la zone dans laquelle est située la phase « active » inorganique de séparation, et autres que la zone dans laquelle est située une éventuelle phase « intermédiaire », un diamètre moyen de pore de 3 à 15 μm .

Selon leur caractéristique principale, les membranes selon l'invention comportent une phase « active » filtrante qui est enterrée dans le support, au moins en partie, ou bien en intégralité. Par exemple, la phase filtrante sera intégrée au support sur une profondeur d'au moins 10 μm . La phase de

5 séparation est ainsi protégée, sur sa majeure partie, voire en totalité, des particules abrasives circulant dans le retentat, puisque celles-ci ne sont, principalement, qu'en contact avec la surface du support, dont la résistance à l'abrasion est largement suffisante pour ne pas affecter son intégrité. Les membranes selon l'invention, dont la phase de séparation est noyée dans le

10 support, présentent donc une résistance à l'abrasion améliorée, par rapport aux membranes de l'art antérieur. La **Figure 2A** présente une vue en coupe volontairement agrandie de la partie d'une membrane conforme à l'invention, qui pourrait correspondre à la zone **II** de la **Figure 1**. Dans l'exemple illustré, la phase « active » de filtration **5** est complètement noyée dans le

15 support **1**, au niveau d'une tranche directement adjacente à la surface sur laquelle circule le fluide à traiter, lorsque la membrane est en fonctionnement. A titre comparatif, la **Figure 4** présente, une zone équivalente d'une membrane de l'art antérieur. Dans les membranes de l'art antérieur, la couche de séparation **12** est parfois déposée directement sur le

20 support s'il s'agit de couche de microfiltration, notamment de diamètre de pore supérieur à 0,5 μm , ou le plus souvent sur une couche intermédiaire **13** elle-même déposée sur le support **1**, comme dans l'exemple illustré **Figure 4**. Il apparaît, clairement, que dans les membranes de l'art antérieur, la couche de séparation **12** est directement exposée aux particules abrasives

25 que peut contenir le fluide à traiter et le retentat, alors que dans le cadre de l'invention, le support **1** assure sa protection.

Le procédé de réalisation d'une membrane inorganique consiste traditionnellement en la préparation d'une suspension, contenant un solvant tel que l'eau ou un alcool, la poudre de particules notamment céramiques à

30 déposer, pour constituer la séparation, et éventuellement des additifs tels que des agents dispersants et anti-mousses, un ou des liants organiques dont le rôle est d'ajuster la viscosité et les caractéristiques rhéologiques. Le

pH peut éventuellement être ajusté par ajout d'acide ou de base. Le plus souvent, une ou plusieurs couches intermédiaires sont déposées sur le support, avant dépôt de la partie active de la couche de séparation. Ensuite, le dépôt sur le substrat (support ou support déjà recouvert d'une ou plusieurs couches) est réalisé par remplissage des canaux dans le cas de membranes tubulaires, ou par pulvérisation dans le cas de membranes planes. Les pièces sont ensuite séchées et frittées. Dans les techniques antérieures, la suspension servant à réaliser la couche ou les sous-couches intermédiaires est mise au point de manière à limiter au maximum la pénétration dans le support, de manière à ce que lors de l'imprégnation une couche homogène et couvrante se forme en surface du support. La présence de liant organique dans la suspension servant à réaliser la couche est notamment capitale pour limiter cette pénétration. En l'absence de précaution particulière, la suspension de la couche active passerait à travers le support sans que se forme de dépôt, ni à l'intérieur, ni en surface. Des exemples de suspension sont décrits dans le brevet FR 2 523 541.

Dans le cadre de l'invention, une différence essentielle réside dans le procédé de préparation des membranes :

- dans la préparation du support qui est le plus souvent précolmaté,
- dans l'absence totale ou quasi totale de liant dans la suspension.

De préférence, la viscosité de la suspension utilisée est située dans la gamme 20-200 cP, et est de préférence inférieure à 100 cP. La viscosité dépend des éléments présents dans la suspension utilisée, et la quantité de liant sera limitée pour avoir la viscosité souhaitée. La viscosité de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre de marque Brookfield, avec un mobile cylindrique en rotation entre 30 et 100 tours par minute, à 25°C.

L'absence ou quasi-absence de liant organique, tels que des liants à base de cellulose ou d'alcool polyvinylique ou de polyéthylène glycol, permet aux particules de pénétrer au sein du support pour former une phase enterrée dans le support et non de rester en surface, sous la forme d'un dépôt, la préparation préalable du support a pour but de permettre à cette

phase de se créer à proximité immédiate de la surface, comme illustré **Figure 2B** notamment. Aussi, dans le cadre de l'invention, l'imprégnation du support est réalisée, au niveau de la zone destinée à accueillir la phase « active » de séparation, avec une suspension de particules inorganiques, dans des conditions permettant à la suspension de pénétrer dans le support, tout en restant dans la zone d'intérêt. L'imprégnation est classiquement suivie d'une étape de consolidation par frittage. Cette étape de consolidation est réalisée de manière à obtenir la fixation des particules inorganiques au sein du support. Cette fixation se fait grâce à la création de pont entre les particules entre elles et entre le support et les particules. Ces ponts sont obtenus lors du frittage. La température et le temps de frittage sont choisis pour ne pas obtenir une coalescence des particules entre elles et conserver la porosité souhaitée pour la phase « active » de séparation qui est fonction de la taille des particules utilisées. A titre d'exemple, le frittage est réalisé à une température de 700 à 1300 °C et pendant 1 à 12 h. La taille des particules présentes dans la suspension correspond sensiblement à la taille des particules de la phase « active de filtration » obtenues sous une forme pontée au niveau des pores du support, une fois l'étape de consolidation par frittage réalisée.

Aussi, dans le cadre de l'invention, aucun dépôt de sous-couche n'est réalisé sur le support, étant donné que le but est justement d'intégrer la phase « active » de séparation dans le support et non de la réaliser à l'extérieur et en surface.

Le plus souvent, le procédé selon l'invention comprend une étape préalable de précolmatage partiel du support, suivie d'une imprégnation du support précolmaté avec une suspension de particules inorganiques.

Un séchage et/ou une cuisson peut être réalisé entre le précolmatage et l'imprégnation avec la suspension de particules inorganiques.

Le précolmatage peut se faire de différentes façons. Il a, dans tous les cas, pour but de bloquer la suspension des particules qui vont servir à la formation de la phase active à l'intérieur du support, et éviter que celle-ci ne passe à travers, sans former de phase active.

Le précolmatage peut être réalisé par l'introduction de particules minérales dans la porosité du support. Ces particules peuvent être de même nature que le matériau constitutif du support ou que les particules inorganiques utilisées dans la phase finale d'élaboration de la phase « active » de séparation. Elles auront de manière idéale une faible réactivité au frittage, de manière à ne pas créer de zones denses qui pourraient perturber l'évacuation du perméat dans la zone modifiée du support. Ce précolmatage permet de former une phase intermédiaire telle que précédemment décrite, qui va permettre de retenir les particules ensuite utilisées pour la formation de la phase « active » de séparation. La **Figure 3** présente une vue en coupe volontairement agrandie de la partie d'une membrane conforme à l'invention, présentant une zone intermédiaire, analogue à la **Figure 2A**. Dans l'exemple illustré, la phase « active » de filtration **5** est complètement noyée dans le support **1**, au niveau d'une tranche directement adjacente à la surface sur laquelle circule le fluide à traiter, lorsque la membrane est en fonctionnement. La phase intermédiaire est située plus en profondeur au sein du support et permet de limiter la pénétration des particules ayant servi à la formation de la phase active. Cette phase intermédiaire ne participera pas à la filtration proprement dite lorsque la membrane obtenue sera en fonctionnement. Pour se faire, on prépare une suspension déflocculée contenant des particules minérales dont la taille est inférieure au diamètre de pore moyen du support, et supérieure à la taille des particules utilisée, par la suite pour la formation de la phase active. Par exemple, des particules inorganiques de taille moyenne située dans la gamme allant de 10 nm à 2,5 µm pourront être utilisées. Par ailleurs, les particules mises en suspension peuvent être de même nature chimique que les particules obtenues après frittage ou être constituées de précurseurs des particules obtenues après frittage.

La suspension de particules utilisées pour former la phase intermédiaire est, de préférence, peu concentrée, par exemple les particules minérales sont en quantités inférieures à 100 g/l. Une telle concentration permet notamment que la viscosité soit suffisamment faible, typiquement inférieure

à 20 cP pour que la suspension pénètre bien dans la porosité du support. Le support est ainsi préparé par engobage, ou « slip casting » de cette suspension.

Après remplissage et vidage des canaux, le support peut être séché.

5 Plusieurs cycles d'enduction / séchage sont possibles, en fonction du niveau de précolmatage souhaité. Il est également possible d'ajouter une étape de cuisson après séchage, après chaque cycle d'enduction bien que cela soit facultatif. En général, l'étape de séchage est réalisée à une température de 25 à 100 °C et pendant 1 à 48 heures.

10 A l'issue de ce processus, tout ou partie du support contient des particules minérales dans sa porosité, réduisant ainsi la taille des passages à travers sa porosité. Ce colmatage partiel est réalisé préférentiellement sur seulement une centaine de micron de profondeur à partir de la surface du support. Au delà de cette profondeur le colmatage n'a pas d'utilité et ne
15 conduirait qu'à réduire le flux de liquide filtré lors de l'utilisation.

Selon une variante de l'invention, le précolmatage peut également être réalisé par imprégnation totale ou partielle du support avec un liant organique qui est éliminé dans la suite du procédé et ne se retrouve plus dans la membrane finale obtenue. A titre de liant organique, on peut citer,
20 par exemple, les liants à base de cellulose ou d'alcool polyvinylique ou de polyéthylène glycol. Un séchage court permet d'éliminer ce liant uniquement en surface, dans les 1 à 500 µm de profondeur par exemple, si bien que lors de l'enduction avec la suspension de particules du matériau constitutif de la phase de séparation ou de précurseurs de ce dernier, celle-ci pénètre dans le
25 support, tout en étant bloquée pour ne pas passer à travers. Ensuite lors d'une étape de séchage et/ou de cuisson, le liant est éliminé et il ne reste que les parties minérales, à savoir, le support et la phase de séparation.

De façon classique, la suspension de particules servant à la constitution de la phase « active » de séparation, comprend :

30 - des particules inorganiques, de diamètre homogène et inférieur au diamètre de pores du support colmaté (et inférieur à la taille moyenne des

particules utilisées lors de la formation de la phase intermédiaire, lorsqu'une telle phase est présente),

- un solvant, par exemple tel que l'eau ou un alcool,
- éventuellement un liant organique, par exemple tel qu'un liant à base de cellulose ou d'alcool polyvinylique ou de polyéthylène glycol, mais en très faible quantité, car sa présence ne doit pas s'opposer à la pénétration des particules dans le support,
- éventuellement des additifs pour optimiser la dispersion et la stabilité de la suspension, tels que des dispersants destinés à améliorer la désagglomération des particules minérales, ou encore des anti-mousses,
- éventuellement un acide ou une base pour ajuster le pH de la suspension,
- éventuellement des agents porogènes destinés à augmenter le volume poreux de la phase active. Ces agents peuvent être, à titre d'exemple, des particules de carbone, des billes de polyéthylène ou autre polymère. Ils ont la particularité de créer de la porosité lorsqu'ils s'évaporent au cours de la cuisson. Ils seront utilisés, en particulier, pour améliorer la perméabilité qui se trouve affectée du fait que la phase active de filtration est enterrée dans le support.

Un mélange homogène de la suspension peut être assuré à l'aide d'une hélice ou de tout autre équipement classiquement utilisé pour les mélanges. Le précolmatage préalable nécessaire sera déterminé en fonction de la taille des particules inorganiques utilisées pour former la phase de séparation active intégrée au support. Plus les particules utilisées pour la formation de la phase active sont petites, plus il sera important de précolmater le support.

Selon un second mode de réalisation, la suspension permettant de réaliser l'imprégnation est sous la forme d'un sol de précurseurs des particules inorganiques formées après consolidation de la phase « active » inorganique de séparation. Un tel sol peut être obtenu par polycondensation d'un alcoxyde du métal correspondant du type Ti, Al ou Zr, notamment, en milieu alcoolique et en présence d'un agent chélatant. Une telle technique est bien connue de l'homme de l'art, et notamment décrite dans le brevet FR 2 829 946. Un tel procédé sol-gel conduit à une suspension présentant

une tension superficielle relativement élevée. Ainsi, lors de l'imprégnation d'un support par une suspension de sol-gel de TiO_2 par exemple, cette suspension pénètre dans le support sans passer totalement à travers le support. Il en résulte la formation d'une phase « active » de séparation telle
5 que recherchée. Dans ce cas le pré-colmatage du support n'est pas forcément nécessaire. Il est néanmoins possible que le support soit d'abord partiellement colmaté, comme précédemment décrit.

L'imprégnation du support avec la suspension choisie est réalisée, éventuellement sous pression, afin de favoriser sa pénétration dans le
10 support, éventuellement précolmaté. Dans le cas de membrane tubulaire, les canaux sont remplis avec la suspension, vidés après un palier, puis séchés et frittés à haute température, typiquement à une température appartenant à la plage 400-1200°C.

Le plus souvent une imprégnation ne suffit pas à remplir toute la
15 porosité du support qui est en regard avec le fluide à traiter. Il faut donc renouveler cette étape d'imprégnation, intercalée d'un séchage et optionnellement d'une cuisson. Selon une variante de l'invention, plusieurs imprégnations successives, de préférence réalisées avec la même suspension de particules inorganiques, peuvent être réalisées, afin d'augmenter
20 l'épaisseur de la phase « active » de séparation. Ces imprégnations successives peuvent être intercalées de cuisson ou non, mais sont en général suivies d'un séchage à une température de 25 à 100 °C pendant 1 à 48 heures. Aussi, selon un mode de réalisation, chaque imprégnation successive est suivie d'une consolidation par frittage. Selon un autre mode de
25 réalisation, une consolidation par frittage unique est réalisée, après toutes les imprégnations successives.

Les exemples de réalisation qui suivent permettent d'illustrer l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

Les tailles des grains de TiO_2 sont déterminées, par analyse
30 granulométrique laser, avec un granulomètre laser de marque Malvern. La mesure est réalisée dans l'eau déionisée, après dispersion de la poudre par ultra-sons pendant 30 secondes. La taille obtenue est la taille moyenne **A**

des grains qui correspond au d50 volumique (50% du volume de poudre est constitué de particules inférieures à **A** et 50 % de particules supérieures à **A**).

5 Les mesures de taille moyenne de pores sont réalisées par porosimétrie mercure avec un appareil de marque Micromeritics® Autopore IV 9500.

Les mesures de viscosité sont réalisées à 25 °C avec un appareil de marque Brookfield® DV-E.

Exemple de réalisation 1 :

10 Un support à 8 canaux de diamètre externe 25 mm et de longueur 1200 mm est utilisé. Ce support poreux est de composition TiO₂, de volume poreux égal à 30%, de diamètre de pore moyen 4,5 µm. Ce support poreux correspond à celui utilisé pour la fabrication de la membrane commercialisée par la société TAMI sous la référence Inside Ceram®.

15 Une suspension de particules d'oxyde de zirconium dont la taille moyenne est de 0,8 µm est préparée. Cette suspension aqueuse est défloculée par ajustement du pH, à l'aide d'acide acétique, suivi d'une étape de broyage/désagglomération dans une jarre contenant des billes en zirconium fritté. La suspension ne contient aucun liant organique et la concentration de particules est inférieure à 100 g/l. Les valeurs de ces deux paramètres sont
20 destinées à obtenir une viscosité très basse, soit de l'ordre de 10 cP.

Le support est partiellement colmaté en profondeur par imprégnation de cette suspension dans les canaux. Cette opération est suivie d'un séchage à l'air, à 25°C pendant 24 h. A ce stade le support est toujours macroporeux, mais sa porosité est suffisamment réduite pour accueillir la suspension
25 utilisée pour fabriquer la phase filtrante. Cette suspension est préparée par dispersion dans l'eau d'une poudre de TiO₂, de taille moyenne de grain 0,3 µm, ajoutée de dispersant de la famille des Coatex. Un liant cellulosique est ensuite ajouté. La suspension est préparée dans les proportions suivantes :

- poudre TiO₂ 0,3 µm dans l'eau à la concentration 50 g/l d'eau
- 30 - 2 % massique de liant cellulosique
- 0,5 % massique de dispersant.

Les proportions des trois derniers éléments sont exprimées en % massique de la quantité de TiO_2 de taille de grain $0,3 \mu\text{m}$. La viscosité de la suspension est 68 cP.

- Le support partiellement colmaté est imprégné de cette suspension.
- 5 Etant donné que cette suspension est peu visqueuse et constituée de particules fines, elle pénètre facilement dans la porosité du support jusqu'à son blocage, du fait du colmatage partiel. Cette opération est suivie d'un séchage à l'air à 25°C pendant 48 h.

Cette étape d'imprégnation/séchage est renouvelée deux fois.

- 10 Après cuisson à 900°C sous air pendant 1 heure, une membrane de seuil de coupure $0,14 \mu\text{m}$ est obtenue, dont la phase filtrante est enterrée dans le support.

Exemple de réalisation 2 :

- 15 Le même support qu'à l'exemple 1 est utilisé.

Un liant organique est préparé par mélange de poudre de cellulose dans de l'eau déminéralisée, à 30 g/l, puis mélangé dans une cuve agitée à l'aide d'une hélice pendant 12 h.

- Le support est totalement colmaté par imprégnation de cette solution.
- 20 Un séchage partiel, à 25°C , pendant 1h permet de libérer une partie de la porosité du support, tout en jouant son rôle de bloqueur. Le support est prêt à recevoir la suspension qui va permettre d'obtenir une phase filtrante. La suspension décrite dans l'exemple 1 est utilisée.

- Le support partiellement colmaté est imprégné de cette suspension.
- 25 Etant donné que cette suspension est peu visqueuse et constituée de particules fines, elle pénètre facilement dans la porosité du support jusqu'à son blocage du fait du colmatage partiel par le liant organique. Cette opération est suivie d'un séchage à l'air à 25°C pendant 48 h.

Cette étape d'imprégnation/séchage est renouvelée deux fois.

- 30 Après cuisson à 900°C sous air pendant 1h, une membrane de seuil de coupure $0,14 \mu\text{m}$ est obtenue, dont la phase filtrante est enterrée dans le support.

Le liant organique initialement présent dans la porosité s'est totalement évaporé pendant la cuisson, laissant de nouveau la porosité ouverte du support.

5 Dans les deux exemples ci-dessus, la couche active de séparation n'est pas complètement intégrée à l'intérieur du support. Une analyse par microscopie électronique à balayage (appareil Cambridge Stereoscan 90) montre que 10% du volume de la phase active n'est pas intégré au support.

10 La résistance à l'abrasion a été caractérisée par soufflage, à 1 bar de pression, dans les canaux de la membrane, de particules hautement abrasives en SiC, de diamètre moyen de grain 100 μm . A intervalle régulier, la masse de la couche de filtration est pesée afin d'évaluer son taux d'usure. Cette méthode est particulièrement sévère, mais elle permet de comparer la résistance à l'abrasion des membranes entre elles. La **Figure 5** illustre l'évolution en fonction du temps d'abrasion, de la perte de masse de la
15 couche de séparation. Alors qu'une membrane classique (support TiO_2 tubulaire de diamètre 25 mm à 8 canaux – couche de séparation TiO_2 , de seuil de coupure 0,14 μm , commercialisée par la société TAMI sous la référence Inside Ceram®), se dégrade de façon irrémédiable dès les premiers instants pour être totalement abrasée après 60 minutes, les
20 membranes réalisées selon les exemples 1 et 2 ont perdu seulement 10% de la masse de sa couche de séparation, dont tout ou partie est constitué par la phase non intégrée dans le support. L'attaque de cette partie de la phase active n'aura donc pas grande conséquence sur les capacités de filtration. Les deux membranes réalisées selon l'invention continuent donc de
25 fonctionner alors que la membrane traditionnelle est détruite. La durée de vie des membranes selon l'invention est donc considérablement augmentée par rapport aux membranes traditionnelles.

REVENDEICATIONS

1 - Membrane (**I**) pour la filtration tangentielle d'un fluide à traiter contenant des particules abrasives, qui comporte un support poreux inorganique (**1**) composé de carbone, d'aluminate de silicium, de carbure de silicium ou d'oxyde métallique, pur ou en mélange, et une phase inorganique de séparation dite « active » (**5**), dont le diamètre moyen de pore qui est compris dans la gamme allant de 1 nm à 1,5 microns détermine le seuil de coupure de la membrane, ladite phase inorganique « active » (**5**) de séparation délimitant au moins une surface (**s**) sur laquelle le fluide à filtrer circule lorsque la membrane (**I**) est en fonctionnement, caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (**5**) de séparation correspond, sur au moins 80% de son volume, à une zone du support poreux (**1**) dont le diamètre moyen des pores est réduit, du fait de la présence, dans les pores de ce dernier, de particules inorganiques (**7**) liées entre elles et au support (**1**) par pontage (**10**, **11**).

2 - Membrane (**I**) selon la revendication 1 caractérisée en ce le support poreux (**1**) est composé de grains (**6**) de taille moyenne comprise dans la gamme allant de 10 à 100µm, et au niveau de la phase inorganique « active » (**5**) de séparation, les grains du support poreux (**6**) sont noyés dans des particules inorganiques (**7**) de taille moyenne située dans la gamme allant de 1 nm à 2 µm, dont le choix détermine la taille de pore moyenne de la phase inorganique « active » (**5**) de séparation, qui est comprise dans la gamme allant de 1 nm à 1,5 µm.

3 - Membrane (**I**) selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (**5**) de séparation présente une distribution de taille de pores peu étendue, notamment définie par le fait qu'au sein de la phase inorganique « active » (**5**) de séparation, 90% des pores présentent une taille de pore qui est égale à la taille de pore moyenne +/- 50%.

4 - Membrane (**I**) selon la revendication 1 caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (**5**) de séparation est totalement intégrée à l'intérieur du support poreux (**1**).

5 - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les particules inorganiques (**7**) de la phase inorganique « active » (**5**) de séparation sont à base ou constituées exclusivement d'oxyde métallique, en particulier choisi parmi TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , seul ou en mélange.

6 - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (**5**) de séparation est une phase de microfiltration qui présente un diamètre moyen de pore de 0,1 à 1,5 μm .

10 **7** - Membrane (**I**) selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisée en ce que la phase inorganique « active » (**5**) de séparation est une phase d'ultrafiltration qui présente un diamètre moyen de pore de 0,02 à 0,1 μm .

15 **8** - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que seulement deux zones sont présentes au sein du support : une zone correspondant à la phase « active » (**5**) de séparation et une zone correspondant au support (**1**) non modifié.

20 **9** - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce qu'au moins trois zones sont présentes au sein du support : une zone correspondant à la phase « active » de séparation (**5**), une zone correspondant au support (**1**) non modifié et au moins une zone dite « intermédiaire » (**8**), dont le diamètre moyen de pores est supérieur à celui de la phase « active » de séparation et inférieur à celui du support non modifié, cette zone intermédiaire étant située entre la zone correspondant à la phase « active » (**5**) de séparation et la zone correspondant au support (**1**) non modifié.

25 **10** - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le support poreux (**1**) inorganique présente, dans les zones non modifiées, un diamètre moyen de pore de 3 à 15 μm .

30 **11** - Membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le support poreux (**1**) inorganique est composé d'alumine, de dioxyde de titane ou de dioxyde de zirconium, pur ou en mélange.

12 - Procédé de fabrication d'une membrane (**I**) selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'un support poreux (**1**) inorganique composé de carbone, d'aluminate de silicium, de carbure de silicium ou d'oxyde métallique, pur ou en mélange, est imprégné, au niveau
5 de la zone destinée à accueillir la phase inorganique « active » (**5**) de séparation, avec une suspension de particules inorganiques, suivie d'une étape de consolidation par frittage de la phase inorganique « active » (**5**) de séparation.

13 - Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que
10 l'imprégnation est précédée d'un colmatage partiel d'une zone du support, permettant de retenir les particules inorganiques servant par la suite à la formation de la phase inorganique « active » de séparation.

14 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le colmatage partiel est réalisé avec un liant organique qui est éliminé,
15 notamment lors de l'étape finale de frittage.

15 - Procédé selon la revendication 13 caractérisé en ce que le colmatage partiel est réalisé avec des particules inorganiques (**9**) dont la taille est inférieure au diamètre de pore moyen du support, et supérieure à la taille des particules utilisée, par la suite pour la formation de la phase active
20 (**5**), de manière à former une phase intermédiaire (**8**) au sein du support (**1**), qui reste présente dans la membrane finale obtenue (**I**).

16 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 15 caractérisé en ce que l'imprégnation est réalisée par imprégnations successives de particules inorganiques.

17 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que
25 chaque imprégnation est suivie d'une consolidation par frittage.

18 - Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce qu'une consolidation par frittage unique est réalisée, après toutes les imprégnations successives.

19 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 18 caractérisé en
30 ce que l'imprégnation est réalisée sous pression.

20 - Procédé selon l'une des revendications 12 à 19 caractérisé en ce que la suspension est sous la forme d'un sol de précurseurs des particules inorganiques formées après consolidation de la phase « active » inorganique **(5)** de séparation.

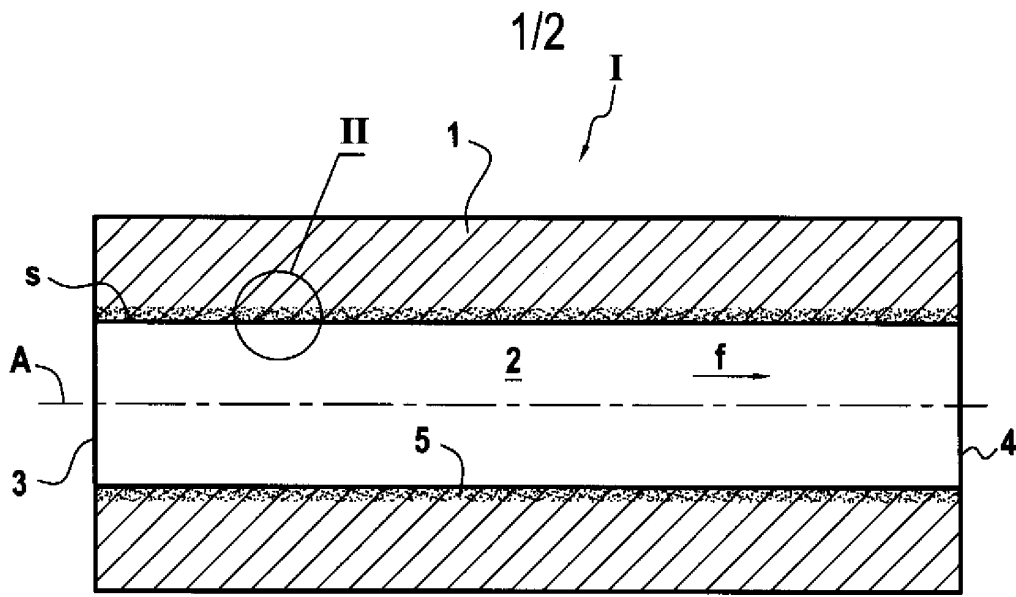


FIG. 1

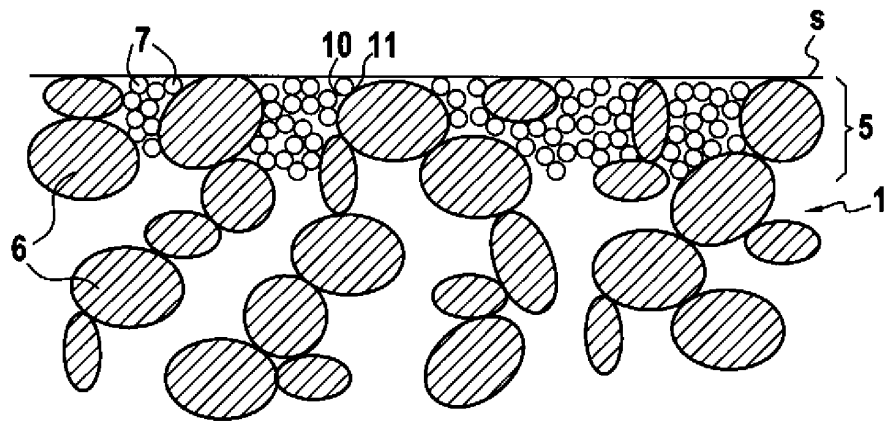


FIG. 2A

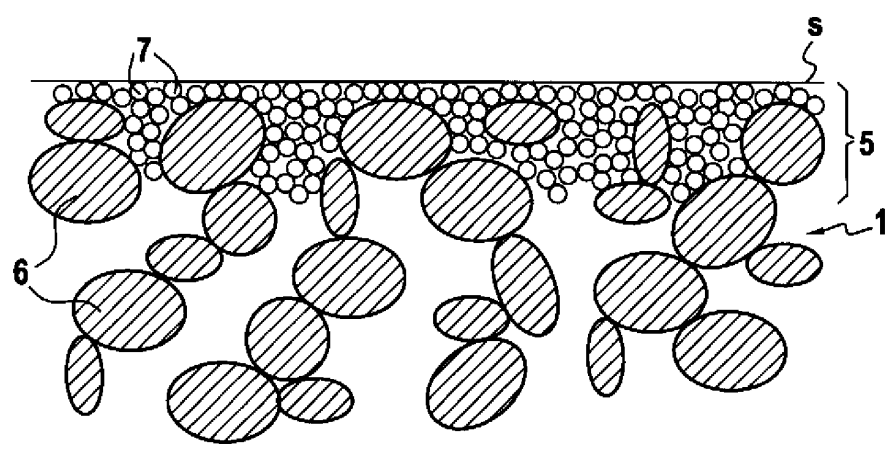


FIG. 2B

2/2

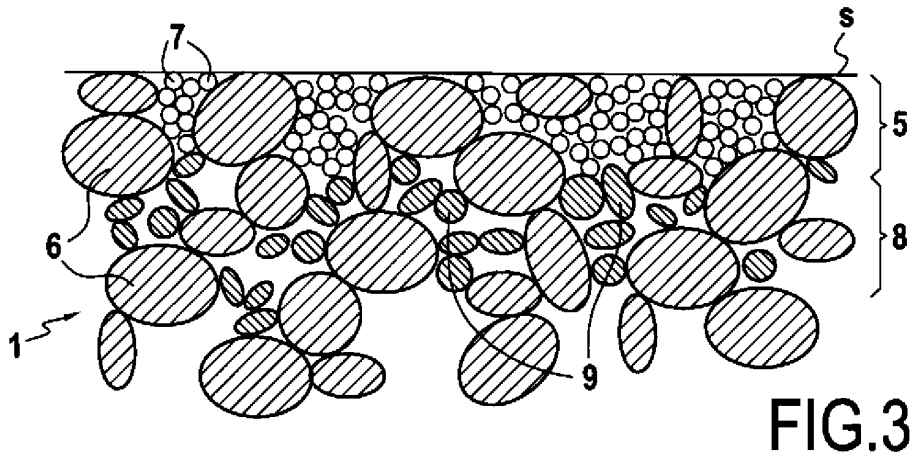


FIG. 3

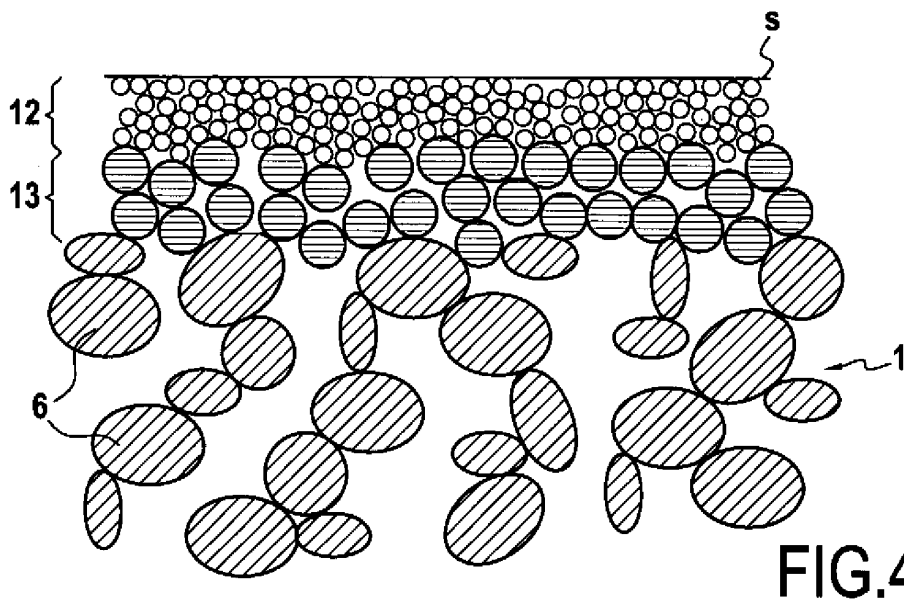


FIG. 4

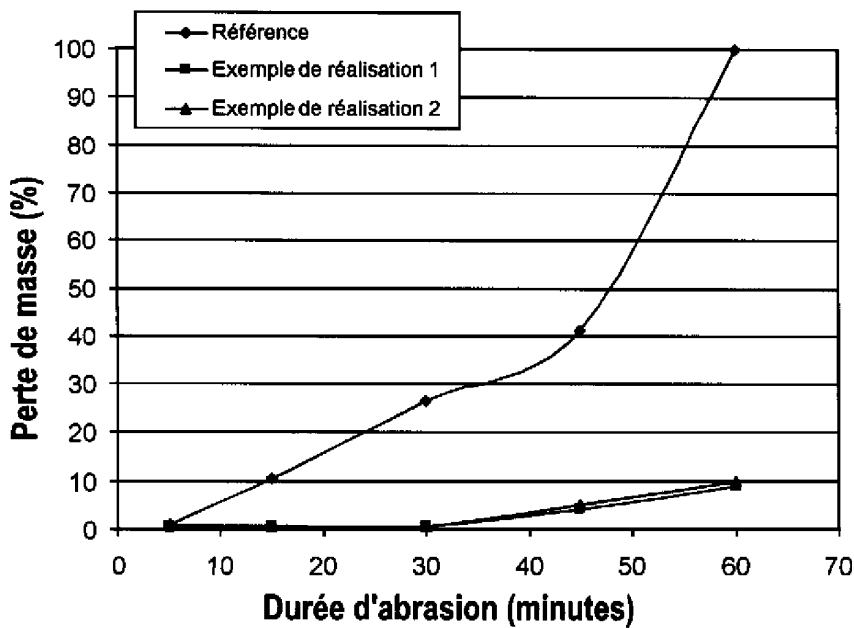


FIG. 5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

FA 725797
FR 0955198

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2006/049094 A1 (LESCOCHÉ PHILIPPE [FR]) 9 mars 2006 (2006-03-09)	1-13, 15-19	B01D69/10 B01D71/02
Y	* alinéas [0031], [0065] - [0069]; figures 9,12; exemples 1-3 *	14,20	
Y	US 2008/299349 A1 (GU YUNFENG [US] ET AL) 4 décembre 2008 (2008-12-04)	14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	* alinéas [0005] - [0008]; revendications; figures *		
A	US 6 375 014 B1 (GARCERA DANIEL [FR] ET AL) 23 avril 2002 (2002-04-23)	14	B01D
X	* colonne 5, ligne 1 - ligne 21; figure 1 *		
X	US 2008/203011 A1 (LESCOCHÉ PHILIPPE [FR]) 28 août 2008 (2008-08-28)	1-6,8, 10-12,19	
Y	* alinéas [0061], [0062], [0073] - [0045] *		
Y	WO 99/40996 A1 (BPT BIOPURE TECHNOLOGIES LTD [IL]; PERRY MORDECHAI [IL]) 19 août 1999 (1999-08-19)	20	
A	* page 20, ligne 21 - page 21, ligne 10 *		
A	EP 1 258 283 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]) 20 novembre 2002 (2002-11-20)	1,12,20	
	* alinéa [0146]; figures 4,5,13 *		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
18 janvier 2010		Goers, Bernd	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0955198 FA 725797**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 18-01-2010
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2006049094 A1	09-03-2006	AU 2003285410 A1	25-05-2004
		BR 0315543 A	23-08-2005
		CA 2503691 A1	13-05-2004
		CN 1708348 A	14-12-2005
		EP 1562694 A1	17-08-2005
		FR 2846255 A1	30-04-2004
		WO 2004039481 A1	13-05-2004
		HK 1083784 A1	09-05-2008
		JP 4177813 B2	05-11-2008
		JP 2006503701 T	02-02-2006
		KR 20050055039 A	10-06-2005
		NZ 539521 A	27-10-2006
		US 2008299349 A1	04-12-2008
US 6375014 B1	23-04-2002	CA 2234630 A1	09-10-1998
		DE 69800531 D1	29-03-2001
		DE 69800531 T2	27-09-2001
		DE 870534 T1	20-05-1999
		DK 870534 T3	18-06-2001
		EP 0870534 A1	14-10-1998
		JP 3361989 B2	07-01-2003
		JP 11057421 A	02-03-1999
		NZ 330147 A	28-10-1999
US 2008203011 A1	28-08-2008	AU 2005243842 A1	24-11-2005
		BR PI0510064 A	16-10-2007
		CA 2563317 A1	24-11-2005
		CN 1972736 A	30-05-2007
		DE 112005000925 T5	28-08-2008
		EP 1742722 A1	17-01-2007
		FR 2869241 A1	28-10-2005
		WO 2005110583 A1	24-11-2005
		HK 1102115 A1	31-12-2009
		JP 2007533443 T	22-11-2007
		KR 20070015429 A	02-02-2007
		ZA 200608764 A	27-12-2007
WO 9940996 A1	19-08-1999	AT 330690 T	15-07-2006
		AU 2542699 A	30-08-1999
		DE 69932041 T2	14-06-2007
		EP 1064073 A1	03-01-2001
		IL 123326 A	31-10-2001
		JP 2002502692 T	29-01-2002
EP 1258283 A1	20-11-2002	DE 60033571 T2	31-10-2007

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0955198 FA 725797**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **18-01-2010**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1258283 A1		WO 0136077 A1	25-05-2001
		JP 2002033113 A	31-01-2002
		US 7255721 B1	14-08-2007
