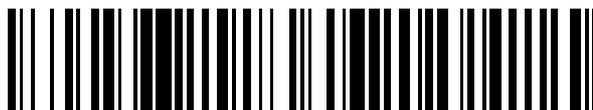


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 466 642**

51 Int. Cl.:

B01D 63/06 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 61/14 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2005 E 05759969 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2014 EP 1742722**

54 Título: **Membrana con soporte de porosidad modificada para la filtración tangencial de un fluido**

30 Prioridad:

23.04.2004 FR 0404307

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

10.06.2014

73 Titular/es:

**TECHNOLOGIES AVANCEES & MEMBRANES
INDUSTRIELLES (100.0%)
Z.A. LES LAURONS
26110 NYONS, FR**

72 Inventor/es:

LESCOCHÉ, PHILIPPE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 466 642 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 con soporte de porosidad modificada para la filtración tangencial de un fluido.

5 La presente invención se refiere al campo técnico de la separación tangencial que utiliza unos elementos de separación denominados generalmente membranas. Estas membranas se realizan generalmente a partir de materiales inorgánicos y están constituidas por un soporte poroso y por lo menos por una capa separadora cuya naturaleza y morfología están adaptadas para asegurar la separación de las moléculas o de las partículas contenidas en el medio fluido a tratar. La separación por membranas separa un líquido que contiene moléculas y/o partículas en dos partes: una parte de permeado que contiene las moléculas o partículas que han atravesado la membrana y, por lo tanto, el soporte y la capa separadora, y una parte de retentado que contiene moléculas o partículas retenidas por la membrana.

15 El objetivo de la invención prevé más precisamente realizar una membrana que integra un soporte poroso.

Una membrana es una estructura material que permite la detención o el paso selectivo bajo el efecto de una fuerza motriz de transferencia de sustancias entre los volúmenes de fluido que ésta separa.

20 El nombre de la separación efectuada depende de la fuerza motriz de transferencia. Si la fuerza motriz de transferencia es:

- un campo eléctrico, la separación se denomina electrodiálisis,
- una presión, la separación se denomina microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa,
- una diferencia de potencial químico, la separación se denomina diálisis.

25 El objeto de la invención encuentra una aplicación particularmente ventajosa en el campo de la nanofiltración, la ultrafiltración, la microfiltración, la filtración o la ósmosis inversa.

30 La separación por membranas encuentra dos aplicaciones principales:

- la extracción en el caso en que las moléculas o partículas que se desea valorar atraviesan la membrana,
- la concentración en el caso en que las moléculas o partículas que se desea valorar son retenidas por la membrana.

35 De una manera clásica, una membrana se define por la asociación de un soporte poroso de materia inorgánica, tal como cerámica, y una o varias capas separadoras de materia inorgánica. El soporte presenta una superficie orientada hacia el fluido a tratar y, por lo tanto, de entrada del permeado y una superficie de salida del permeado. La capa o las capas separadoras se depositan sobre la superficie orientada hacia el fluido a tratar y están unidas entre ellas y al soporte por sinterización. Estos tipos de membrana se denominan membrana compuesta. Estas membranas pueden adoptar diferentes geometrías, en particular planas o tubulares. El papel de las capas es asegurar la separación de las especies moleculares o particuladas, mientras que el papel del soporte es permitir, por su resistencia mecánica, la realización de capas de pequeño espesor.

45 Si se considera que una membrana está provista de poros que se extienden sobre la totalidad de su espesor, transversalmente a la dirección de circulación, estos poros tienen generalmente una morfología asimétrica (o de tipo "torre Eiffel"), estando la parte más estrecha en contacto con el fluido a tratar. Esta morfología permite tener un diámetro de poro mínimo en la parte activa del poro, con la consecuencia de una permeabilidad máxima. Esta morfología se obtiene, en el caso de las membranas cerámicas, por apilamiento de medios porosos de granulometría decreciente sobre el soporte poroso.

50 Cuando la fuerza actuante es una presión, la separación es únicamente física. Las moléculas o las partículas no se modifican y se mantienen en su estado inicial. Las moléculas o partículas detenidas por la membrana se depositan en la superficie de la membrana y realizan un colmatado que puede ser muy importante.

55 Para reducir este último, existen dos tecnologías:

- el descolmatado tangencial para el cual el líquido a tratar circula tangencialmente a la superficie de la membrana. Esta circulación hace aparecer un rozamiento que aumenta el coeficiente de transferencia,
- la retrofiltración que consiste en reenviar en sentido inverso a través de la membrana una parte del líquido filtrado.

65 En la actualidad, las instalaciones industriales de membranas utilizan el descolmatado tangencial solo o asociado con retrofiltración. No obstante, cualquiera que sea la técnica de descolmatado utilizada, las curvas de permeabilidad en función del tiempo tienen siempre el aspecto de la curva presentada en la figura 1. Se observa una

caída brutal de permeabilidad en los primeros instantes de funcionamiento de la membrana. Esta caída se estabiliza y se termina por un pseudo-escalón. La relación entre el valor de la permeabilidad después de 720 minutos de funcionamiento y el de después de 4 minutos es de 20. La importancia de esta caída muestra que los sistemas de descolmatado actuales no son satisfactorios, aunque permiten obtener valores de permeabilidad suficientes para ser económicamente aceptables.

La explicación de esta caída de permeabilidad en el curso del tiempo está en la naturaleza del colmatado. En efecto, aparecen dos tipos de colmatado: el colmatado de superficie y el colmatado de profundidad. El colmatado de superficie está limitado por la circulación tangencial del fluido a tratar, ya que esta última conlleva un rozamiento del fluido a tratar sobre la superficie de circulación, eliminando así el depósito existente sobre la superficie. La retrofiltración debería ser capaz, por principio, de desplazar partículas físicamente fijadas en el interior de la membrana y limitar así el colmatado de profundidad. No obstante, la morfología particular de los elementos constitutivos de la membrana, que forman una red interconectada de poros, reduce esta posibilidad.

Por lo tanto, los dos métodos de descolmatado no proporcionan completa satisfacción. Los primeros instantes del funcionamiento de la membrana son la razón de esta eficacia limitada. En efecto, en el ejemplo anterior, la permeabilidad de la membrana reduce el valor de la permeabilidad al agua al valor de la permeabilidad al producto. La relación entre estos dos valores es de aproximadamente 20. Las partículas o moléculas llegan a la superficie de la membrana con una velocidad que es igual a la relación del caudal por la superficie filtrante. En los primeros instantes de funcionamiento, esta velocidad es máxima y la cantidad de movimiento de una partícula o molécula es asimismo máxima. Cuando se realiza el choque con la pared, la partícula o molécula penetrará más profundamente en el interior de la membrana cuanto más importante sea su cantidad de movimiento. No obstante, una partícula o molécula que penetra en la membrana es inaccesible al descolmatado tangencial. Es más difícilmente eliminable por retrofiltración cuanto más profunda sea su penetración.

Por lo tanto, es necesario evitar esta penetración de las partículas o moléculas en la membrana.

El documento US nº 6.375.014 describe un soporte macroporoso para filtración tangencial que presenta un gradiente de permeabilidad según el sentido de circulación del fluido a tratar obtenido por un gradiente de porosidad media sobre la cintura del soporte situado al nivel de la salida del filtrado, que aumenta según el sentido de circulación del fluido a tratar.

El documento US nº 5.762.841 describe un cuerpo poroso cerámica que presenta una distribución de tamaño de partículas en dirección de su espesor que es sustancialmente continuo y monótono.

El documento US 2004/0050773 A1 describe una membrana graduada que comprende varias capas. Una capa separadora de óxido metálico está soportada por un soporte metálico sinterizado. Entre estas dos capas se encuentra una capa metálica intermedia.

En este contexto, la presente invención propone una solución que permite evitar esta penetración y prevé limitar la permeabilidad del soporte, y, por lo tanto de la membrana, cuando esta última está asociada a una capa de separación para formar una membrana.

Se describe un soporte poroso para la filtración de un fluido a tratar, que presenta por lo menos una superficie orientada hacia el fluido a tratar que circula según una dirección de circulación y una superficie de salida para una fracción denominada permeado que atraviesa el soporte poroso. Este soporte se obtiene por modificación y, en particular, por colmatado parcial de un soporte inicial, y presenta una permeabilidad reducida, con respecto al soporte inicial, y homogénea cuando uno se desplaza paralelamente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar. Preferentemente, su permeabilidad se reduce en un factor comprendido entre 1,5 y 10 con respecto al soporte inicial. Según un aspecto esencial de la invención, el soporte presenta, sobre una profundidad constante dada medida a partir de la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie orientada hacia el fluido a tratar hacia la superficie de salida del permeado, siendo a su vez homogénea la porosidad longitudinal media del soporte cuando uno se desplaza al interior del soporte, paralelamente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar.

La invención tiene por objeto una membrana tal como se define en la reivindicación 1 para la filtración tangencial de un fluido a tratar, que asocia un soporte poroso tal como se ha definido anteriormente con por lo menos una capa de separación para el fluido a tratar, que recubre la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, presentando dicha capa de separación una porosidad inferior o igual a la del soporte.

Según otro de sus aspectos, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un soporte poroso según la reivindicación 13 para la filtración tangencial de un fluido a tratar, que presenta por lo menos una superficie orientada hacia el fluido a tratar que circula según una dirección de circulación y una superficie de salida para una fracción denominada permeado que atraviesa el soporte poroso, que comprende una etapa que consiste en modificar un

soporte poroso inicial por penetración, sobre una profundidad sustancialmente constante, a partir de la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, de partículas inorgánicas de diámetro medio inferior al diámetro medio d_p de los poros del soporte inicial, transversalmente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida del permeado, siendo a su vez homogénea la porosidad longitudinal media del soporte cuando uno se desplaza al interior del soporte, paralelamente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar según la dirección de circulación del fluido a tratar.

Otras características se desprenden de la descripción siguiente con referencia a las figuras adjuntas.

La figura 1 representa la evolución en función del tiempo de la permeabilidad de una membrana de la técnica anterior.

La figura 2 representa una sección longitudinal de un soporte.

La figura 3 representa una sección transversal de una membrana según la invención que comprende un soporte de acuerdo con la figura 2.

La figura 4 compara la evolución en función del tiempo de la permeabilidad de una membrana según la invención con la de una membrana de la técnica anterior.

El soporte poroso está constituido por una materia inorgánica cuya resistencia a la transferencia está adaptada a la separación a efectuar. El soporte poroso 1 se realiza a partir de materiales inorgánicos, tales como óxidos metálicos, carbono o metales. En el ejemplo de realización ilustrado en la figura 2, el soporte poroso 1 tiene una forma tubular alargada que se extiende según un eje central longitudinal A. Se podría adoptar asimismo una forma plana que se extienda según un plano central. El soporte poroso 1 posee una sección recta transversal poligonal o, como en el ejemplo ilustrado en la figura 2, una sección transversal circular.

El soporte poroso 1 presenta por lo menos una superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar, que corresponde a la superficie sobre la cual circula el fluido a tratar cuando el soporte se utiliza solo. Para la realización de una membrana 4, el soporte 1 está asociado generalmente a una capa de separación 5, en cuyo caso el fluido a tratar no circula directamente sobre la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, sino sobre la capa de separación 5. La superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar está entonces recubierta por esta capa de separación 5, destinada a estar en contacto con el medio fluido a tratar que circula según una dirección y un sentido de circulación entre un extremo aguas arriba y un extremo aguas abajo del soporte, para una membrana de este tipo que funcione en modo tangencial. La naturaleza de la capa o de las capas separadoras 5 se elige en función del poder de separación o de filtración a obtener y forma, con el soporte poroso 1, una unión íntima. Esta o estas capas se pueden depositar a partir de, por ejemplo, unas suspensiones que contienen por lo menos un óxido metálico y utilizado habitualmente en la producción de elementos de filtración minerales. Esta o estas capas se someten después del secado a una operación de sinterización que permite consolidarlas y unir las entre ellas, así como al soporte poroso 1. Una parte del medio fluido atraviesa la capa separadora 5 y el soporte poroso 1, y el soporte 1 presenta una superficie 1_1 de salida para esta parte tratada del fluido, denominada permeado.

El soporte poroso 1 puede estar habilitado para que comprenda por lo menos uno y, en el ejemplo ilustrado en la figura 2, un canal 2 realizado paralelamente al eje A del soporte. En el ejemplo ilustrado, el canal presenta una sección recta transversal al eje A del soporte de forma cilíndrica. El canal 2 presenta una superficie interna 3 que corresponde a la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar. Para la realización de una membrana 4, el soporte 1 está asociado a una capa de separación 5. La figura 3 ilustra un ejemplo de realización de membrana de tipo tubular. Según este ejemplo, el canal 2 está recubierto por una capa de separación 5 destinada a estar en contacto con el medio fluido a tratar, que circula en el interior del canal 2, según un sentido de circulación, entre sus dos extremos abiertos. Uno de estos extremos se denomina extremo aguas arriba 6 y el otro se denomina extremo aguas abajo 7. El fluido a tratar penetra en el canal por el extremo aguas arriba 6 y el retentado sale del canal por el extremo aguas abajo 7. La superficie 1_1 de salida del permeado corresponde, en el caso de membranas que comprenden uno o varios canales, a la superficie periférica externa 1_1 del soporte, que es cilíndrica de sección circular en el ejemplo ilustrado en las figuras 2 y 3.

Previamente a la descripción más precisa de la invención, se debe proporcionar ciertas definiciones.

La porosidad del soporte designa el volumen de los poros del soporte con respecto al volumen total aparente del soporte. La porosidad se mide, por ejemplo, por porometría de mercurio. Se trata de un aparato que envía mercurio a presión a una muestra porosa. Este aparato da la distribución de los diámetros de poros, pero asimismo la porosidad del cuerpo poroso.

La porosidad media se mide sobre una franja volumétrica de espesor constante determinado que se extiende de según una dirección central según la cual se desea medir su eventual variación. Decir que esta porosidad media es homogénea o sustancialmente constante significa que, cuando esta franja de espesor constante se divide en una serie de volúmenes elementales iguales correspondientes a unos tramos que se extienden transversalmente con

respecto al eje central de la franja correspondiente a la dirección de medición, la porosidad media de estos volúmenes elementales no varía cuando uno se desplaza a lo largo del eje central de esta franja. Decir que esta porosidad media aumenta significa que la porosidad media de los volúmenes elementales aumenta.

5 Se llamará:

- porosidad longitudinal media del soporte, la porosidad medida cuando uno se desplaza en el seno del soporte, paralelamente a la superficie orientada hacia el fluido a tratar (que corresponde a la superficie interna del canal o de los canales en el caso de un soporte mono o multicanales), según la dirección de circulación del fluido a tratar.
- porosidad transversal, la porosidad medida cuando uno se desplaza en el seno del soporte transversalmente, es decir, perpendicularmente a la superficie orientada hacia el fluido a tratar.

15 La densidad de flujo por unidad de presión y la permeabilidad de un soporte poroso traducen la facilidad que tiene un medio fluido para atravesar dicho soporte. La densidad de flujo, en el sentido de la invención, designa la cantidad en m^3 de permeado que atraviesa la unidad de superficie (en m^2) de soporte por unidad de tiempo (en s). La densidad de flujo por unidad de presión se mide, por lo tanto, en $m^3/m^2/s/Pa \times 10^{-12}$.

20 La permeabilidad, en el sentido de la invención, corresponde a la densidad de flujo por unidad de presión referida al espesor y se expresa en $m^3/m^2/s/m/Pa \times 10^{-12}$. La permeabilidad es la inversa de una resistencia. La resistencia de una membrana es igual a la suma de las resistencias del soporte y de la capa de separación. Por supuesto, en una membrana la resistencia del soporte es más pequeña que la de la capa de separación, ya que su diámetro medio de poros es más elevado. La resistencia a la transferencia de un fluido a través de un cuerpo poroso depende del diámetro de poros, de la porosidad y del espesor de este cuerpo poroso. Decir que un soporte o una membrana presenta una permeabilidad homogénea cuando uno se desplaza paralelamente a la superficie orientada hacia el fluido a tratar (que corresponde a la superficie interna del canal o de los canales en el caso de un soporte mono o multicanales), según la dirección de circulación del fluido a tratar, significa que, si esta membrana o este soporte se corta en franjas que se extienden perpendicularmente al eje longitudinal del soporte, en el caso de un soporte tubular, o perpendicularmente al plano central del soporte, en el caso de un soporte plano, de espesor igual (considerado paralelamente al eje longitudinal o al plano central), la permeabilidad medida para cada una de estas franjas es sustancialmente constante.

35 De acuerdo con la invención, el soporte 1 presenta una porosidad modificada sobre una profundidad adyacente a la superficie 3 del soporte con respecto al resto del soporte. En la proximidad de la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar, el soporte 1 presenta una porosidad más pequeña; debido a esto la porosidad del soporte aumenta cuando uno se desplaza transversalmente a la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar, desde esta superficie 3 hacia la superficie 1₁ de salida del permeado. En los ejemplos ilustrados en las figuras 2 y 3, que muestran un soporte tubular monocanal y la membrana asociada, la porosidad del soporte aumenta cuando uno se desplaza transversalmente a la superficie 3 del canal 2, desde el canal 2 hacia la superficie externa 1₁. Esta variación de porosidad transversal es debida, por ejemplo, a un colmatado parcial, a lo largo del soporte 1, a partir de la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar. No obstante, la porosidad longitudinal permanece a su vez sustancialmente constante cuando uno se desplaza, paralelamente a la superficie orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar, es decir, a lo largo del canal, de uno a otro de sus extremos, en el ejemplo ilustrado en la figura 2. Este colmatado se denomina "parcial", ya que el soporte no está totalmente colmatado debido a que deja pasar un fluido. El soporte 1 presenta, sobre una profundidad e constante dada medida a partir de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, alejándose de esta superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar. Ventajosamente, el colmatado c parcial varía cuando uno se desplaza perpendicularmente a la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar y crea un gradiente de porosidad media, sobre una profundidad p constante, que aumenta cuando uno se aleja de esta superficie 3. La parte del soporte 1 más colmatada que presenta la porosidad media más pequeña está situada en la proximidad de la superficie orientada 3 hacia el fluido a tratar y, por lo tanto, del canal 2 en el ejemplo ilustrado, mientras que la parte menos colmatada que presenta la porosidad media más importante está situada hacia la superficie 1₁ de salida del permeado (superficie periférica externa 1₁ del soporte 1 en el ejemplo ilustrado en la figura 2).

60 Según una variante preferida de la invención, el diámetro medio de los poros del soporte aumenta en el seno del soporte 1, cuando uno se desplaza, transversalmente a la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie 1₁ de salida del permeado.

65 El gradiente de porosidad media se realiza por penetración, en un soporte inicial, a partir de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, de partículas de diámetro medio inferior al diámetro medio de los poros del soporte inicial, lo que permite obtener un colmatado c parcial del soporte 1. Según el ejemplo ilustrado en la figura 2, este colmatado parcial se realiza sobre una cierta profundidad p constante (inferior o igual a la profundidad e) medida a partir de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar. Esta profundidad p se determina a

partir de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar. El colmatado c correspondiente a la penetración de las partículas se efectúa sobre una profundidad p que depende del tamaño, es decir, el diámetro de las partículas, y de las condiciones experimentales de penetración. En general, la profundidad p de la penetración es importante y se elige en función de la disminución de permeabilidad deseada. El soporte 1 se colmata, por ejemplo, sobre una profundidad p superior al radio medio de las partículas aglomeradas que constituyen el soporte inicial, y preferentemente superior a su diámetro medio, y la profundidad máxima es la alcanzada por las partículas más finas, durante la operación del colmatado. De forma ventajosa, el colmatado parcial se realiza sobre una profundidad p superior o igual a $2,5 \mu\text{m}$, preferentemente superior o igual a $5 \mu\text{m}$. El soporte según la invención presenta una permeabilidad artificialmente reducida con respecto al soporte inicial, pero homogénea, cuando uno se desplaza paralelamente a la superficie orientada hacia el fluido a tratar según la dirección de circulación del fluido a tratar.

Según una primera variante de la invención, la porosidad transversal media puede aumentar sustancialmente de manera continua, cuando uno se aleja de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar. Según otra variante, la porosidad transversal media puede aumentar por escalones P_i . Dichos escalones son todos ellos, preferentemente, de longitud sustancialmente idéntica tomada transversalmente a la superficie 3 orientada hacia el fluido a tratar.

Se debe observar que los ejemplos descritos en las figuras 2 y 3 se refieren a un soporte monocanal que comprende un canal de forma cilíndrica de sección recta transversal sustancialmente ovoide. Por supuesto, el objeto de la invención se puede realizar sobre soportes que comprendan uno o varios canales de formas variadas y diversas. En el mismo sentido, es obvio que el objeto de la invención se puede aplicar a un soporte que comprenda por lo menos un canal 2 de sección transversal poligonal, practicado en un bloqueo poroso. En el caso de un soporte 1 del tipo plano, es posible hacer circular el fluido a tratar directamente sobre una de las caras 3 del soporte, saliendo el permeado por otra cara 1_1 sin que se practique ningún canal en la masa del soporte. En este tipo de soporte poroso 1 de tipo plano, se pueden superponer asimismo una serie de canales 2 que presenten cada uno una sección recta transversal rectangular. En el caso de soportes que comprenden varios canales, el soporte presenta una porosidad tal como se define anteriormente, sobre una cierta profundidad que se extiende a partir de cada superficie interna 3 que delimita un canal 2. Por lo tanto, el soporte presenta una porosidad modificada, en los volúmenes adyacentes a la superficie interna 3, situados tanto entre un canal 2 y la superficie externa 1_1 del soporte como entre dos canales 2.

Por lo tanto, el soporte poroso según la invención presenta una porosidad definida por una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza, en la masa del soporte, según el mismo sentido que el permeado, y una porosidad longitudinal media constante, lo que permite obtener una permeabilidad para este soporte más pequeña que la permeabilidad de los soportes clásicos de la técnica anterior.

El objeto de la invención pretende asimismo proponer un procedimiento para realizar un soporte de filtración 1 tal como se describe anteriormente. Tal procedimiento comprende una etapa consistente en modificar el soporte inicial por penetración, a partir de la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, de partículas inorgánicas, de diámetro medio inferior al diámetro medio d_p de los poros del soporte inicial antes de su modificación. Esta penetración se realiza de manera que se obtenga una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie 3 del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde esta superficie 3 hacia la superficie 1_1 del soporte 1 de salida para el permeado, siendo a su vez homogénea la porosidad longitudinal media del soporte 1 cuando uno se desplaza al interior del soporte 1 paralelamente a la superficie del soporte orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar.

Por diámetro medio inferior al diámetro medio d_p de los poros del soporte inicial se entiende preferentemente que el diámetro medio de las partículas inorgánicas está comprendido entre $d_p/100$ y $d_p/2$.

La penetración de las partículas en el interior del soporte inicial se realiza con ayuda de una suspensión desfloculada de tales partículas. La desfloculación de la suspensión es necesaria con el fin de evitar la formación de aglomerados de partículas y, por lo tanto, conservar partículas en una forma individualizada capaces de penetrar en el interior de los poros del soporte. La suspensión presenta, de forma ventajosa, una pequeña viscosidad.

Tales partículas están constituidas por un material inorgánico tal como óxidos metálicos, pudiendo ser el material inorgánico constitutivo de las partículas inorgánicas idéntico al que constituye el soporte y/o la eventual capa de separación 5.

La etapa de penetración es seguida por una etapa de sinterización que permite reagrupar las partículas presentes en los poros del soporte sólido 1, lo que conlleva un agrandamiento y una amalgama de dichas partículas y fija el colmatado del soporte poroso 1. La descripción que sigue se dirige a un procedimiento para realizar un soporte tal como se ilustra en la figura 2, que presenta por lo menos un canal interno 2. En este caso, la penetración de partículas de la misma granulometría o de una mezcla de partículas de granulometrías diferentes se realiza en el interior de los poros del soporte sobre una profundidad p , medida a partir de la superficie interna 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar, constante cuando uno se desplaza paralelamente a la superficie 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar. Tal penetración constante en la longitud del soporte, pero variable en la profundidad

(es decir que cuanto más se coloca uno a una profundidad importante, enfrente de la superficie interna 3 del canal 2, menos importante es la penetración de las partículas), se puede realizar por el método del embadurnado. Este método consiste en disponer el soporte poroso 1 verticalmente y en llenar el canal 2 con una suspensión desfloculada de partículas inorgánicas de diámetro medio inferior al diámetro medio d_p de los poros del soporte (antes del colmatado) por intermedio de una bomba de tipo peristáltico y de velocidad de rotación variable. El tiempo de llenado del canal se denomina T_r . El tiempo durante el cual se mantiene el soporte lleno con la suspensión por acción sobre la velocidad de rotación de la bomba se denomina T_a . El soporte es vaciado a continuación por inversión del sentido de rotación de la bomba, denominándose T_v el tiempo de vaciado. Los tres tiempos T_r , T_a , T_v definen el tiempo de contacto T_c entre cada punto de la superficie interna 3 del soporte 1 y la suspensión.

En un punto x de la superficie interna 3 del soporte 1 situado a una altura h , el tiempo de contacto T_c con la suspensión es igual a:

$$T_c = (T_r + T_a + T_v) - S_s / Q_{pr} * h - S_s / Q_{pv} * h \quad (I)$$

en la que:

- T_r = tiempo de llenado
- T_a = tiempo de espera de tubo lleno
- T_v = tiempo de vaciado
- T_c = tiempo de contacto
- Q_{pr} = caudal de la bomba durante el llenado
- Q_{pv} = caudal de la bomba durante el vaciado
- S_s = sección de los canales
- h = altura de llenado

La profundidad p de penetración de las partículas en el interior del soporte depende del tiempo de contacto T_c entre el soporte poroso 1 y la suspensión. Asimismo, ajustando los parámetros T_r , T_a , T_v , es posible obtener una profundidad p de penetración sustancialmente constante desde el extremo alto hasta el extremo bajo del soporte. Utilizando diferentes valores del tiempo de contacto T_c , jugando sobre T_r , T_a y T_v según la relación (I), es posible elegir la masa de las partículas inorgánicas que penetran en el interior del soporte 1. La variación de profundidad de penetración de las partículas se hace naturalmente a medida que se produce la acumulación en el seno del soporte 1 y por disminución de la aspiración capilar de este último.

Otra técnica que permite obtener un colmatado c homogéneo a lo largo del canal es efectuar una penetración vertical en dos etapas, es decir, girando el soporte y, por lo tanto, invirtiendo sus extremos alto y bajo, en medio de la penetración.

De hecho, la invención permite fabricar a medida soportes y, por consiguiente, membranas de porosidad y, por lo tanto, de permeabilidad elegida en función de las necesidades. En particular, la invención permite, disminuyendo la permeabilidad del soporte, disminuir la permeabilidad de la membrana obtenida a partir de tal soporte. El procedimiento presenta asimismo el interés de "controlar" la permeabilidad final del soporte e incluso de la membrana. En efecto, es posible modular el nivel de permeabilidad por la regulación de diferentes parámetros, por ejemplo:

- elección del tamaño de las partículas, que juega en particular sobre la profundidad de penetración y la densidad del colmatado,
- concentración de la suspensión desfloculada,
- duración de impregnación,
- número de operaciones de impregnación; en efecto, es posible efectuar varias penetraciones sucesivas utilizando partículas del mismo diámetro o de diámetro diferente y, en particular, en el caso de un gradiente en escalón P_i .

Por supuesto, la fabricación de un soporte poroso que comprende tal porosidad definida, como anteriormente, por una porosidad transversal media creciente y una porosidad longitudinal media constante, se puede realizar por otros procedimientos que los descritos anteriormente. En particular, en el caso de un soporte plano sin canal, la penetración se hará a partir de la superficie 3 destinada a ser orientada hacia el fluido a tratar, disponiéndose horizontalmente esta superficie 3.

Según otro aspecto de la invención, se puede prever realizar sucesivamente, e incluso también simultáneamente según un procedimiento continuo, el colmatado del soporte y el depósito de la capa de separación sobre la superficie 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar. Por lo tanto, por el colmatado del soporte, es posible utilizar

partículas inorgánicas idénticas en dimensión y en composición a las utilizadas para el depósito de la capa de separación 5, durante la fabricación de una membrana.

5 El soporte según la invención se puede utilizar solo, para la filtración en particular de medios corrosivos, dado que su pequeña porosidad, directamente en la proximidad de la superficie 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar, permite una filtración ya satisfactoria. Por lo tanto, la superficie 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar delimita la superficie de circulación del fluido.

10 Según una de sus aplicaciones principales, el soporte se utiliza en la concepción de membranas y está asociado a una capa de separación 5 que presenta una porosidad inferior o, eventualmente igual a la porosidad más pequeña del soporte, es decir, a la próxima a la superficie 3 del soporte 1 orientada hacia el fluido a tratar.

15 Según una variante preferida, la capa de separación 5 podrá presentar un espesor que disminuye según el sentido de circulación f del fluido a tratar, como se describe en el documento EP 1 074 291.

La descripción que sigue pretende proporcionar un ejemplo de realización de membrana de acuerdo con la invención.

20 Se utiliza un soporte multicanal de diámetro externo de 25 mm y de longitud de 1200 mm. Este soporte poroso posee un diámetro medio equivalente de poros de 5 μm .

25 Se prepara una suspensión de partículas de óxido de circonia cuya granulometría es de 0,6 μm . Esta suspensión acuosa es desfloculada por ajuste del pH, con ayuda de ácido acético, seguido de una etapa de trituración/desaglomeración en una vasija que contiene bolas de circonia sinterizada. La suspensión no contiene ningún aglomerante orgánico y la concentración de partículas es inferior a 100 g/l. Los valores de estos dos parámetros están destinados a obtener una viscosidad muy baja.

30 El soporte es modificado por embadurnado con ayuda de esta suspensión. Se realizan dos depósitos seguidos de un secado. A continuación, se realizan una o varias capas de filtración. La membrana final obtenida presenta un umbral de corte de 0,14 μm .

Se mide la permeabilidad al agua a 500 l/h/m²/bar. A título de comparación, la permeabilidad de una membrana fabricada de la misma manera, pero sin la etapa de modificación del soporte, se mide a 1500 l/h/m²/bar.

35 La figura 4 siguiente representa la permeabilidad de estas dos membranas durante la filtración de leche e ilustra perfectamente el interés de la invención. Se aprecia claramente que la utilización de un soporte de acuerdo con la invención permite limitar la pérdida de permeabilidad de la membrana con el tiempo de funcionamiento.

REIVINDICACIONES

1. Membrana (4) para la filtración tangencial de un fluido a tratar, que asocia:

- 5 - un soporte poroso (1), para la filtración tangencial de un fluido a tratar, formado por un material inorgánico seleccionado de entre los óxidos metálicos, presentando dicho soporte por lo menos una superficie (3) orientada hacia el fluido a tratar que circula según una dirección de circulación y una superficie de salida (1₁) para una fracción denominada permeado que atraviesa el soporte poroso,
- 10 - con por lo menos una capa de separación (5) para el fluido a tratar, obtenida a partir de una suspensión que contiene por lo menos un óxido metálico y que recubre la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, presentando dicha capa de separación (5) una porosidad inferior a la del soporte (1),

15 caracterizada porque el soporte (1) corresponde a un soporte inicial parcialmente colmatado con unas partículas constituidas por un material seleccionado de entre los óxidos metálicos y presenta, en una profundidad (p) constante dada medida a partir de la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado, siendo a su vez homogénea la porosidad longitudinal media del soporte (1) cuando uno se desplaza al interior del soporte (1), paralelamente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar.

25 2. Membrana porosa (1) según la reivindicación 1, caracterizada porque su permeabilidad se ha reducido en un factor comprendido entre 1,5 y 10 con respecto al soporte inicial.

30 3. Membrana (1) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el diámetro medio de los poros aumenta sobre la profundidad (e) del soporte (1), cuando uno se desplaza al interior del soporte (1), transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado.

35 4. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el soporte (1) se obtiene, por colmatado (c) parcial de un soporte inicial (1) realizado a partir de la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, sobre una profundidad (p) constante dada medida a partir de la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar.

40 5. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque el colmatado (c) parcial se realiza de manera que presente sobre esta profundidad (p) constante, una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado.

45 6. Membrana según la reivindicación 4 o 5, caracterizada porque la profundidad (p) de colmatado es superior al radio medio de las partículas aglomeradas que constituyen el soporte inicial, y preferentemente superior a su diámetro medio.

7. Membrana según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque la profundidad (p) de colmatado es superior o igual a 2,5 µm, preferentemente superior o igual a 5 µm.

50 8. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el colmatado (c) parcial del soporte se obtiene por penetración, a partir de la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, de partículas inorgánicas de diámetro medio inferior al diámetro medio dp de los poros del soporte antes del colmatado, y preferentemente comprendido entre dp/100 y dp/2.

55 9. Membrana según la reivindicación 8, caracterizada porque la penetración de partículas inorgánicas está seguida por una sinterización.

60 10. Membrana según una de las reivindicaciones 4 a 9, caracterizada porque la porosidad transversal media aumenta de forma regular y continua sobre la profundidad (p) cuando uno se desplaza al interior del soporte (1), transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado.

65 11. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la porosidad transversal media aumenta por escalones (P_i) cuando uno se desplaza al interior del soporte (1), transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado.

12. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque comprende por lo menos un canal interno (2) abierto en sus dos extremos y delimitado por la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar.
- 5 13. Membrana según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque la capa de separación (5) presenta un espesor que disminuye según el sentido de circulación f del fluido a tratar.
- 10 14. Procedimiento de fabricación de una membrana para la filtración tangencial de un fluido a tratar, que comprende un soporte poroso (1) formado por un material inorgánico seleccionado de entre los óxidos metálicos, que presenta por lo menos una superficie (3) orientada hacia el fluido a tratar que circula según una dirección de circulación, y una superficie de salida (1₁) para una fracción denominada permeado que atraviesa el soporte poroso, caracterizado porque comprende una etapa que consiste en modificar un soporte poroso inicial por penetración, sobre una profundidad (p) sustancialmente constante, a partir de la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, de partículas inorgánicas constituidas por un material seleccionado de entre los óxidos metálicos de diámetro medio inferior al diámetro medio dp de los poros del soporte inicial, con el fin de obtener una porosidad transversal media creciente cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado, siendo a su vez homogénea la porosidad longitudinal media del soporte (1) cuando uno se desplaza al interior del soporte (1), paralelamente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, según la dirección de circulación del fluido a tratar.
- 15 20 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la etapa que consiste en modificar el soporte poroso por penetración está seguida por una etapa de sinterización.
- 25 16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, caracterizado porque el diámetro medio de las partículas inorgánicas está comprendido entre $dp/100$ y $dp/2$.
- 30 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque la penetración de partículas inorgánicas se realiza sobre una profundidad (p) superior al radio medio de las partículas aglomeradas que constituyen el soporte inicial, y preferentemente superior a su diámetro medio.
- 35 18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 17, caracterizado porque el colmatado del soporte es decreciente sobre la profundidad (p) de penetración de las partículas inorgánicas, cuando uno se desplaza al interior del soporte, transversalmente a la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, desde la superficie (3) del soporte orientada hacia el fluido a tratar, hacia la superficie de salida (1₁) para el permeado.
19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque el colmatado se realiza de manera que la permeabilidad del soporte obtenida se reduzca en un factor comprendido entre 1,5 y 10 con respecto al soporte inicial.

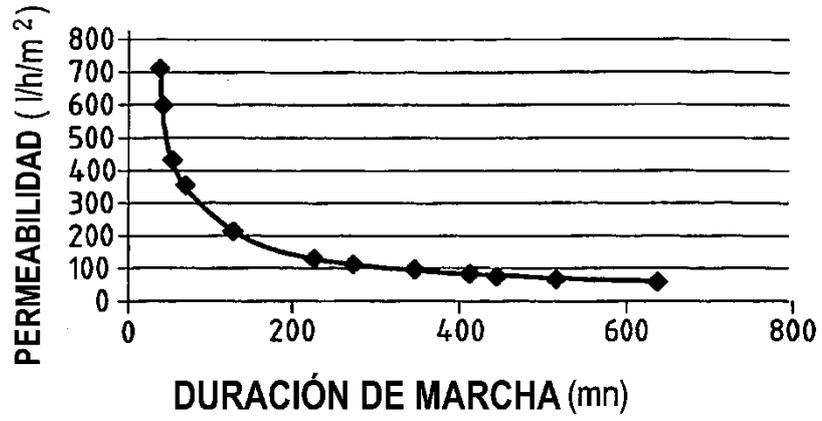


FIG.1

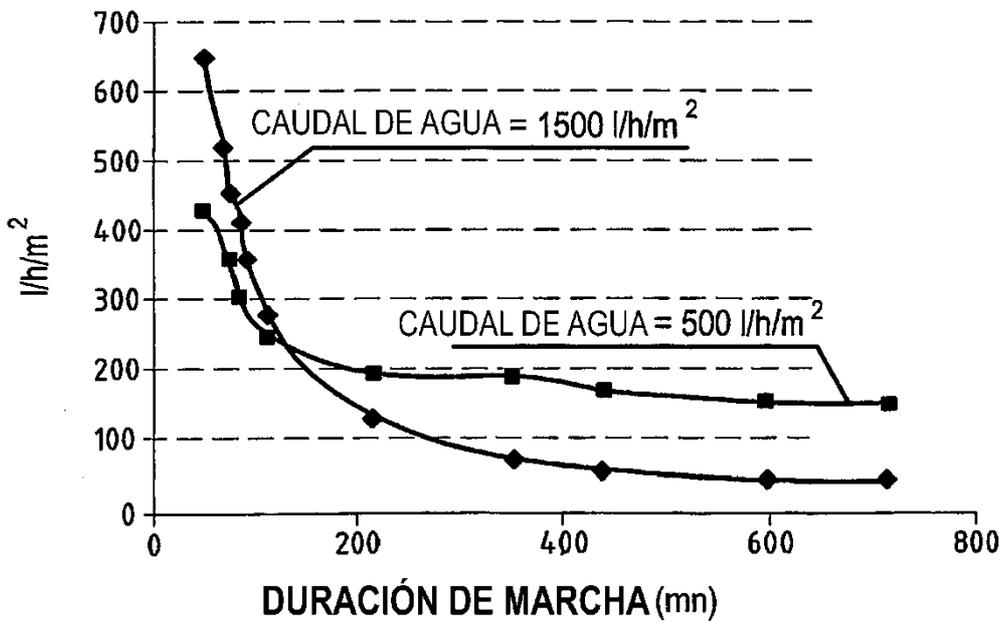


FIG.4

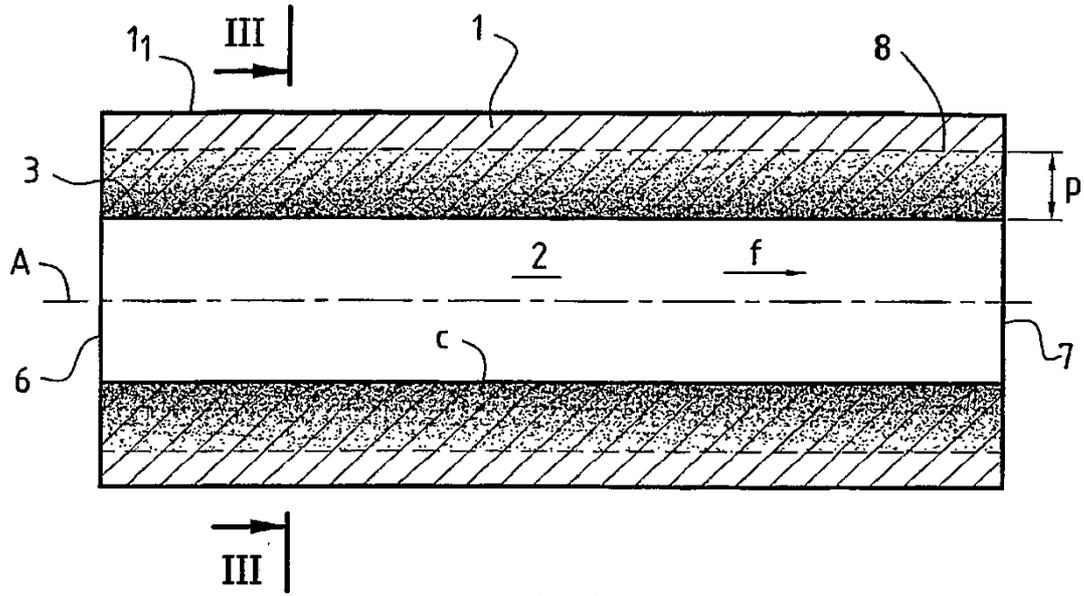


FIG. 2

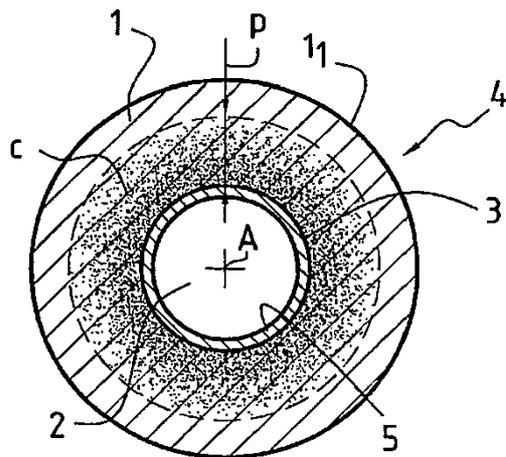


FIG. 3