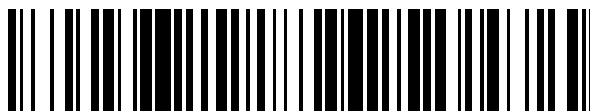


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 709 444**

51 Int. Cl.:

B01D 61/36 (2006.01)

B01D 69/06 (2006.01)

B01D 69/08 (2006.01)

B01D 69/12 (2006.01)

B01D 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.01.2014 PCT/IB2014/058356**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.07.2014 WO14111889**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.01.2014 E 14705873 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 2945731**

54 Título: **Nuevas técnicas para preparar membranas de matriz mixta y poliméricas de capas múltiples y un dispositivo para la destilación de membranas**

30 Prioridad:

17.01.2013 US 201361753751 P

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

16.04.2019

73 Titular/es:

**MEMBRANE DISTILLATION DESALINATION LTD.
CO. (100.0%)
P.O. Box 926992
Amman 11190, JO**

72 Inventor/es:

**QTAISHAT, MOHAMMED RASOOL y
ALMUTTIRI, SAAD**

74 Agente/Representante:

LLAGOSTERA SOTO, María del Carmen

ES 2 709 444 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

Nuevas técnicas para preparar membranas de matriz mixta y poliméricas de capas múltiples y un dispositivo para la destilación de membranas

CAMPO

- 5 Una o más formas de realización no limitativas se refieren al campo de las membranas y módulo de membranas para la destilación de membranas. Más en particular, una o más formas de realización no limitativas se relacionan con el campo de la fabricación de membranas de matriz mixta de fibra plana y de fibra hueca, compuesta de polímeros hidrófobos / hidrófilos y de matriz mixta, así como un módulo de membrana de placa y estructura para destilación de membrana.

10 DESCRIPCION DE LA TÉCNICA RELACIONADA

Las siguientes referencias se describen en esta descripción:

Khayet, M., Membranes and theoretical modeling of membrane distillation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 164, 56-88, 2011. (Membranas y modelos teóricos de la destilación de membrana: Una revisión)

- 15 Qtaishat, M.R., Matsuura, T., Khayet M., Design of Novel Membranes for Membrane Distillation and Related Methods of Manufacture, WO 2012/100318, 2012a. (Diseño de nuevas membranas para destilación de membrana y métodos de fabricación relacionados).

Qtaishat, M.R., Matsuura, T., Khayet M., Al-Muttiri S., Composite Mixed Matrix Membranes for Membrane distillation and Related Methods of Manufacture, WO 2012/100326, 2012b. (Membranas compuestas de matriz mixta para destilación de membrana y métodos de fabricación relacionados).

- 20 La destilación de membrana (MD) es una tecnología de separación emergente, que se está investigando en todo el mundo como una alternativa de bajo costo y ahorro de energía para los procesos de separación convencionales como la destilación, pervaporación y ósmosis inversa. La MD es un proceso impulsado térmicamente en el que una membrana microporosa actúa como un soporte físico que separa una solución caliente desde una cámara de refrigeración que contiene un líquido o un gas. Dado que el proceso no es isotérmico, las moléculas de vapor migran a través de los poros de la membrana desde el lado caliente (alimentación) hacia el lado frío (permeado). Esto se puede lograr utilizando diferentes configuraciones de destilación de membrana, que son: 1) destilación de membrana de contacto directo, DCMD; ii) destilación de membrana del espacio de aire; A.GMD; iii) destilación de membrana de gas de barrido, SGMD y iv) destilación de membrana de vacío, VMD (Khayet, 2011).

- 30 El principal requisito de la membrana MD es que los poros no deben humedecerse y solo hay vapor y / o gas. Esto está limitando la destilación de la membrana, la elección de las membranas en aquellas fabricadas con materiales hidrófobos como el politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno (PP). y fluoruro de polivinilideno (PVDF). Aunque estas membranas se fabricaron con fines de microfiltración y ultrafiltración, también se han utilizado en la investigación de MD debido a su naturaleza hidrófoba (Khayet, 2011).

- 35 La MD tiene varias ventajas en comparación con otros procesos de separación. Estas ventajas, principalmente, son: rechazo de hasta un 100% de solutos no volátiles, temperaturas de operación más bajas que la destilación convencional, presiones de operación más bajas que los procesos convencionales de separación de membrana impulsada por presión como la ósmosis inversa (RO) y espacios de vapor reducidos en comparación con los procesos de destilación convencionales. A pesar de todas estas ventajas, el proceso de MD aún no se ha comercializado para plantas a gran escala. Una de las razones es el flujo de MD relativamente inferior y la humectación de la membrana, lo que disminuye la durabilidad de las membranas de MD, en otras palabras, son los resultados del diseño inadecuado de las membranas y los módulos de MD.

- 45 En nuestras últimas patentes (Qtaishat et al. 2012a, b), se identificaron claramente los requisitos de membranas de MD de flujo de permeado más alto. Como resultado, en primer lugar, se presentaron los conceptos de membranas de matriz mixta y polímeros hidrófobos / hidrófilos para MD. Se demostró que estos tipos de membranas satisfacen todos los requisitos de las membranas MD de flujo de permeado superior (Qtaishat et al, 2012 a, b). Las membranas de estas patentes se prepararon mediante el método de inversión de fase en una única etapa de fundición. Para las membranas poliméricas; un polímero base hidrófilo se mezcló con macromoléculas modificadoras de superficie

hidrófobas (SMM) (Qtaishat et al. 2012a), sin embargo, en el caso de membranas de matriz mixta, se agregaron nanopartículas inorgánicas de alta conductividad térmica a la solución de hilera de polímero (Qtaishat et al. 2012b).

En esta última patente, se controló el volumen de evaporación de la película fundida para permitir un tiempo suficiente para: 1) la migración de SMM a la superficie superior (interfaz aire / polímero) y 2) las nanopartículas que se depositan en la capa inferior de la película fundida.

En formas de realización no limitativas descritas en el presente documento, se proporcionan nuevas técnicas para la preparación de membranas de matriz mixta y polímeros multicapa compuesta de lámina plana y de fibra hueca. Se cree que esta nueva técnica permitirá un mayor control sobre las características de las capas de membranas producidas para las membranas de lámina plana y de fibra hueca. Por otra parte, ofrecen flexibilidad para escalar la producción en masa de las membranas.

Debe mencionarse que el módulo de membrana desempeña un papel clave en la mejora del flujo de permeado, más específicamente, en nuestras patentes anteriores (Qtaishat et al. 2012 a, b) se afirmó que las membranas compuestas mejoran el rendimiento como resultado del aumento de la conductividad térmica de la capa hidrófila inferior que se realiza cuando las resistencias de las capas límite disminuyen. Sigue existiendo una necesidad de mejorar la técnica de preparación de la membrana y el diseño del módulo de membrana para llevar el proceso de MD otro paso adelante.

BONYADI et al. (J. OF MEMBRANE SCIENCE, vol.306, nº 1-2 (2007-11-07), p. 134-146) describe fibras huecas hidrófilas-hidrófobas de capa dual para la destilación de membranas. La capa exterior hidrófoba contenía 12.5/87.5 (en % de peso) de PVDF/NMP que contenía un 30% en peso de cloisita hidrófoba 15A y la capa interior hidrófila 8.5/4/87.5 (en % de peso) de PVDF/PAN/NMP que contenía un 50% en peso de cloisita hidrófila NA + carga. Las fibras fueron coaguladas en agua.

RESUMEN

Los objetos son: 1) proporcionar nuevas técnicas para preparar membranas de matriz mixta y polímeros de lámina plana y de fibra hueca para destilación de membrana y 2) proporcionar un módulo de membrana que ofrezca una hidrodinámica de flujo mejorada de soluciones de proceso de destilación de membrana.

La presente invención proporciona métodos para fabricar una membrana de matriz mixta de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1 y la reivindicación 5.

La presente invención también proporciona un dispositivo de destilación de membrana de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende una membrana obtenida de acuerdo con el método de la reivindicación 1.

Las formas de realización beneficiosas se definen en las reivindicaciones dependientes.

Un método para fabricar una membrana de matriz mixta multicapa incluye proporcionar una capa de soporte, moldear una capa hidrófila sobre una superficie de la capa de soporte, depositar una capa hidrófoba sobre la capa hidrófila, y permitir que las capas formen una membrana de matriz mixta multicapa,

El método incluye sumergir dicha membrana de matriz mixta multicapa en agua para permitir la gelificación.

La capa hidrófoba incluye un polímero hidrófobo seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno.

La capa hidrófoba incluye además una macromolécula que modifica la superficie hidrófoba fluorada seleccionada de un grupo que consiste en poli(uretano propilenglicol), poli (uretano difenilsulfona) y poli (urea dimetilsiloxano uretano).

La capa hidrófila incluye un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en polisulfona, poliéter sulfona, polieterimida, poliamida, acetato de celulosa y termoplásticos.

La capa hidrófila puede incluir además una nanopartícula inorgánica que tiene una alta conductividad térmica seleccionada del grupo que consiste en óxido de cobre, nitruro de boro, nitruro de aluminio, aluminio, hierro, carburo de silicio y un metal.

La capa hidrófila puede incluir además un aditivo no solvente seleccionado de un grupo que consiste en γ -butirolactona y etanol,

El método puede incluir además una fase para maximizar la porosidad de la capa hidrófoba.

El método puede incluir además una fase para minimizar el espesor de la capa hidrófoba.

El método puede incluir además una fase de maximizar la porosidad de la capa hidrófila.

El método puede incluir además la fase de maximizar el espesor de la capa hidrófila.

- 5 El método puede incluir además una fase de maximizar la conductividad térmica de la capa hidrófila.

El método puede incluir además una fase de utilizar una solución de hilera de polímero hidrófilo que incluye un polímero hidrófilo huésped para moldear la capa hidrófila, y una etapa de usar una solución de hilera de polímero hidrófobo que incluye un polímero hidrófobo para moldear la capa hidrófoba, en donde la solución de hilera de polímero hidrófobo tiene una viscosidad y una densidad más bajas que la solución de hilera de polímero hidrófilo en la película hidrófila previamente moldeada.

10

Un método alternativo se refiere a la fabricación de membranas de fibra hueca. Este método para fabricar una membrana de matriz compuesta de fibra hueca incluye proporcionar una primera solución que tiene un polímero hidrófilo, proporcionar una segunda solución que tiene un polímero hidrófobo y extruir la primera y la segunda soluciones para formar una membrana de matriz compuesta de fibra hueca multicapa.

- 15 La primera solución puede extruirse como una capa exterior.

La primera solución puede extruirse como una capa interior.

La segunda solución incluye un polímero hidrófobo seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, politetrafluoroetileno, y fluoruro de polivinilideno.

20

La segunda solución incluye además una macromolécula modificadora de la superficie hidrófoba fluorada seleccionada de un grupo que consiste en poli (uretano propileno glicol), poli (uretano difenilsulfona) y poli (urea dimetilsiloxano uretano).

La primera solución incluye un polímero hidrófilo seleccionado del grupo, que consiste en polisulfona, polieter sulfona, polieterimida, poliamida, acetato de celulosa y termoplásticos.

25

La primera solución puede incluir además una nanopartícula inorgánica que tenga una alta conductividad térmica seleccionada del grupo que consiste en óxido de cobre, nitrato de boro, nitrato de aluminio, aluminio, hierro, carburo de silicio y un metal.

La primera solución puede incluir además un aditivo no solvente seleccionado de un grupo que consiste en γ -butiro lactona y etanol.

El método puede incluir además una fase de maximizar la porosidad de la capa hidrófoba,

- 30 El método puede incluir además una fase de minimizar el espesor de la capa hidrófoba.

El método puede incluir además una fase de maximizar la porosidad de la capa hidrófila,

El método puede incluir además una fase de maximizar el espesor de la capa hidrófila.

El método puede incluir además una fase de maximizar la conductividad térmica de la capa hidrófila.

El método puede incluir además una fase de producir fibras libres de huecos para evitar debilidades mecánicas.

35

Se proporciona un módulo de membrana de placa y estructura para la destilación de la membrana de contacto directo utilizando una membrana de matriz mixta multicapa, en que el módulo de membrana de placa y estructura incluye una entrada de alimentación capaz de distribuir la solución del proceso a través del módulo de membrana, una entrada de permeado capaz de distribuir soluciones de proceso a lo largo del módulo de membrana, un promotor tortuoso que comprende múltiples canales de flujo, una salida de alimentación y una salida de permeado.

- 40 La membrana de matriz puede configurarse como una membrana de fibra hueca o una membrana de lámina plana.

Los regímenes de flujo de las soluciones de flujo de alimentación y permeado durante la destilación de la membrana de contacto directo pueden ser un régimen turbulento.

Los canales de flujo de alimentación y permeado pueden configurarse de manera tal que no haya estancamiento de líquido en los canales de flujo.

- 5 El módulo de membrana puede configurarse para la destilación por contacto directo de membrana en donde el flujo de desalinización de agua de mar es de hasta 142 kg / m²h.

El módulo de membrana se puede configurar para la destilación de la membrana de contacto directo de modo que maximice el número de Reynolds.

- 10 El módulo de membrana puede configurarse para la destilación de la membrana de contacto directo de manera que mejore la hidrodinámica del flujo.

El módulo de membrana puede configurarse para la destilación de la membrana de contacto directo de manera que maximice los coeficientes de transferencia de calor y minimice las resistencias de transferencia de masa y calor en las capas límite.

- 15 El módulo de membrana puede configurarse para la destilación por contacto directo de la membrana de tal manera que maximice el coeficiente de polarización de la temperatura hasta que éste alcanza la unidad.

De acuerdo con otro aspecto de una forma de realización no limitativa, se puede proporcionar una matriz que incluye múltiples módulos de membrana de placa y estructura,

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- 20 Los aspectos mencionados anteriormente y / u otros aspectos de la presente solicitud se harán evidentes y se apreciarán más fácilmente a partir de la siguiente descripción de las formas de realización no limitativas, tomadas junto con los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 es un esquema de la técnica de la cuchilla de corte / matriz de ranura para la fabricación de membranas de matriz mixta y polímeros de lámina plana de acuerdo con una forma de realización no limitativa.

- 25 La Figura 2 es un esquema de la técnica de matriz de ranura 1 / matriz de ranura 2 para la fabricación de membranas de polímeros multicapa de matriz plana y de matriz mixta de acuerdo con una forma de realización no limitativa;

La Figura 3 es un diagrama esquemático del sistema de hilado de fibra hueca de acuerdo con una forma de realización no limitativa.

- 30 La Figura 4 es un esquema de la hilera.

La Figura 5 representa gráficamente un diseño del módulo de membrana de placa y estructura para la destilación de la membrana de contacto directo de acuerdo con una forma de realización no limitativa;

La Figura 6 muestra gráficamente la hidrodinámica de flujo dentro del módulo de membrana de placa y estructura.

- 35 La Figura 7 muestra la estructura química del polímero hidrófobo de SMM.

La Figura 8 es un diagrama esquemático de la configuración de DCMD de acuerdo con una forma de realización no limitativa;

La Figura 9 muestra imágenes SEM de la sección transversal y la superficie superior de la membrana M2: (a) y (b), respectivamente;

- 40 La Figura 10 muestra gráficamente una comparación en el rendimiento de desalinización de agua de mar entre la membrana fabricada por las formas de realización no limitativas (M1 y M2) y una membrana (M3) fabricada por la técnica descrita en (Qtaishat et al. 2012b). La temperatura de alimentación es de 65 °C y

la temperatura del permeado es de 25 °C y las velocidades de flujo de las soluciones de proceso son de 3 L / min; y

5 La Figura 11 muestra gráficamente una comparación en el rendimiento de desalinización de agua de mar de la membrana M3 utilizando la configuración de DCMD y el módulo de membrana presentado en las formas de realización no limitativas, y el sistema de DCMD descrito en (Qtaishat et al, 2012b). La temperatura de alimentación es de 65° C y la temperatura del permeado es de 25 °C y los caudales de las soluciones de proceso son de 3 L / min.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

10 La MD es un proceso de separación con un futuro brillante si se superan los principales inconvenientes que dificultaron la comercialización del proceso durante décadas. Estos son: 1) el flujo relativamente más bajo en comparación con los procesos de separación bien establecidos y 2) la incertidumbre de la durabilidad de la membrana debido al fenómeno de humedecimiento de los poros de la membrana.

15 En Qtaishat et al. 2012 a, b, se presentaron intentos para resolver los inconvenientes de la MD, la membrana se diseñó matemáticamente, lo que llevó a la introducción de la membrana compuesta hidrófoba / hidrófila y los conceptos de membrana de matriz mixta. Se probó experimentalmente que las nuevas membranas contribuyeron a la mejora del flujo de permeado del proceso MD. Además, se demostró teóricamente que la mejora del rendimiento de las membranas recientemente desarrolladas como resultado del aumento de la conductividad térmica hidrófila es alcanzable cuando los coeficientes de transferencia de calor en ambas capas de límite de permeado y de alimentación son tan altos como sea posible (hasta 50 kW / m²K), que requiere un diseño de módulo de membrana más sofisticado.

20 En esta descripción, se proporcionan nuevas técnicas para la preparación de membranas de matriz mixta y de polímeros de lámina plana y de fibra hueca. Además, se proporciona un dispositivo y un sofisticado diseño de módulo de membrana con una hidrodinámica de flujo mejorada. Los detalles son los siguientes.

La membrana mixta puede configurarse como una fibra hueca o como una lámina plana.

Nuevas técnicas para preparar membranas de matriz mixta y polímeros de lámina plana:

25 Las membranas compuestas de las patentes anteriores (Qtaishat et al. 2012a, b) se fabricaron utilizando el método de inversión de fase, en una única etapa de fundición, en la que un polímero hidrófilo huésped que podría incluir nanopartículas inorgánicas mezcladas con las macromoléculas de modificación de la superficie (SMM). Se debe tener en cuenta que la migración de la superficie de SMM es crítica para la preparación de las membranas de esas patentes: en realidad, cuando las nanopartículas inorgánicas se dispersan en la solución de hilera de polímero, se desea que se asienten en la película opuesta a la dirección de migración de SMM, en este caso se debe permitir un cierto tiempo de evaporación para superar el retraso causado por las direcciones opuestas de los movimientos deseados de SMM hacia la capa superior y las nanopartículas inorgánicas hacia la capa inferior para producir las características deseadas de cada capa de membrana.

30 De hecho, esto añade enormes dificultades y costos cuando se fabrican las membranas en capacidad de producción a gran escala. En la presente descripción, sin embargo, se presentan nuevas técnicas que superan las dificultades previamente mencionadas y eliminan cualquier necesidad de tiempo de evaporación.

35 De acuerdo con una forma de realización ventajosa, las técnicas comprenden la preparación de dos soluciones diferentes de hilera de polímero, uno de ellos comprende el polímero hidrófobo y el otro comprende el polímero hidrófilo con o sin dispersado de las nanopartículas, para las capas de membrana superior e inferior, respectivamente. Como tal, la solución de hilera de la capa superior tiene una viscosidad y densidad más bajas que la de la solución de hilera inferior.

Existen dos posibilidades de fabricación de membranas de la siguiente manera.

40 1) Colocar la solución de hilera de la capa inferior en un papel no tejido con un cuchillo médico con un grosor de fundición ajustable, seguido del recubrimiento de la ranura o la solución de impregnación hidrófoba en la parte superior de la película fundida, tal como se muestra en la Fig (1), y a continuación sumergir la película recubierta en agua para la gelificación. La Figura 1 muestra la matriz de ranura (100)

aplicando una película recubierta (108) directamente sobre una capa inferior (104) que se proporciona sobre una superficie plana de soporte (102). Las características deseadas de la membrana se logran controlando las características de las soluciones de hilera y los parámetros ajustables que se muestran en la Fig. (1), que son: i) la tasa de flujo de solución de hilera de troquel de ranura (116); ii) la velocidad de recubrimiento (110); iii) el hueco de recubrimiento (112) que es la distancia entre la punta del troquel de ranura (102) y la superficie de la capa inferior (104) a la cual se aplica la película recubierta (108); iv) el hueco del troquel de la ranura (114); y v) el espesor húmedo (106) que es el espesor de la película recubierta aplicada.

2) Recubrir la solución de hilera de la capa inferior (212) en un papel no tejido (214) utilizando un troquel de ranura (202) con parámetros ajustables para controlar sus características, seguido de recubrir la capa hidrófoba (218) en la parte superior de la película previamente recubierta (212) tal como se muestra en la Fig. (2), y a continuación sumergir la película recubierta en agua para la gelificación.

La Figura 2 muestra dos conjuntos de troquel de ranura, el troquel de ranura 1 (202) y el troquel de ranura 2 (206) en donde el troquel de ranura 1 (202) está configurado para aplicar una capa inferior (212) a un sustrato de soporte (214) y en donde el troquel de ranura 2 (206) está configurado para colocar a continuación una película recubierta (218) en la parte superior de la capa inferior (212). Las características deseadas de la membrana se logran controlando las características de las soluciones de hilera y los parámetros ajustables que se muestran en la Fig. (2), que son: i) tasas de flujo de las soluciones de hilera de los troqueles de ranura (204); ii) la velocidad de recubrimiento de ambas capas (220); iii) los espacios de recubrimiento de las ranuras de ranura incluyendo el espacio de la ranura (208) y el espacio de recubrimiento (210); iv) los espacios de los troqueles de ranura (208); y v) el grosor húmedo (216).

Nuevas técnicas de preparación de membranas de matriz mixta y de polímeros compuestos de fibra hueca;

Hoy en día, la configuración de membrana de fibra hueca es la geometría de membrana más favorecida en la mayoría de las aplicaciones de separación de membrana. La preparación de membranas de fibra hueca requiere coagulantes internos y externos para la gelificación del polímero e involucra más parámetros de control que los de las membranas de lámina plana (estructura y dimensiones de la hilera, viscosidad y posibilidad de hilatura de la hilera, naturaleza de la capa interna) y coagulantes externos, tasa de flujo del fluido del orificio, tasa de extrusión de hilera, longitud y humedad del espacio de aire, velocidad de toma de fibra, etc.).

De acuerdo con una forma de realización ventajosa, se utiliza una técnica novedosa en la fabricación de membranas de matriz mixta y polímeros de múltiples capas de fibra hueca. La multicapa comprende una capa hidrófila y una capa hidrófoba que incluye una estructura de soporte. La técnica comprende preparar dos soluciones diferentes de polímero de hilera, una de ellas comprende el polímero hidrófobo y la otra comprende el polímero hidrófilo con o sin dispersado de las nanopartículas, para las capas de membrana superior e inferior, respectivamente. Las membranas de fibra hueca multicapa se preparan en un solo paso utilizando las dos soluciones de hilera por hilado en seco / húmedo tal como se muestra en la Fig (3). La Figura 3 representa la preparación de las membranas de fibra hueca multicapa en las que la coagulación de la superficie de la superficie interna de la fibra naciente comienza inmediatamente después de la extrusión desde la hilera (306), mientras que la superficie externa experimenta coalescencia y orientación de los agregados de polímeros antes de la gelificación en el medio externo de coagulación. Los detalles son los siguientes: las soluciones de polímero, se cargan en depósitos (300 y 302 en la Fig. 3) y se introducen en la hilera (306) utilizando nitrógeno presurizado (312). La presión de extrusión debe mantenerse constante. El fluido del orificio contenido en el recipiente del líquido del orificio (304) puede circular simultáneamente por la fuerza de la gravedad o por una bomba de líquido del orificio (314). Durante el giro, se deben hacer intentos para mantener la velocidad de recogida casi la misma que la velocidad de extrusión de la hilera. Las soluciones de polímero se extruyen a continuación en un baño de coagulación (316) colocado a una longitud predeterminada de espacio de aire (308). Después del giro, las fibras nacientes se orientan por medio de ruedas de guía (320) y, finalmente, son arrastradas a un depósito colector (318) mediante un tambor de enrollamiento (310).

En la Fig. 4, se muestra un esquema para un diseño especial para la hilera que permite el giro de ambas soluciones de hilera a la vez, dado que las capas internas y externas de fibra hilada tienen sus características deseadas al ajustar los parámetros de proceso en las propiedades mecánicas, geométricas y químicas de las membranas de fibra hueca.

La Figura 4 es un esquema en sección transversal de la hilera (412) configurada en donde una solución de capa interna con $P > P_{atm}$ (404), una solución de capa media con $P > P_{atm}$ (406), y una solución de capa externa, con $P > P_{atm}$ (408) se introducen respectivamente en la punta de la boquilla de la hilera (A). Aquí, P es la presión que se aplica a las soluciones, y P_{atm} es la presión atmosférica que es igual a 1 atm. La Figura 4 muestra además la punta

de la hilera y el índice de la boquilla multicapa (412) con cámaras 414 configuradas de manera que se produce fibra hueca (410).

Diseño de módulo de membrana de placa y estructura para destilación de membrana de contacto directo

5 En nuestras patentes anteriores (Qtaishat et al 2012 a, b), se indicó que la mejora del rendimiento de las membranas compuestas como resultado del aumento de la conductividad térmica de la capa hidrófila inferior se realiza cuando las resistencias de las capas límite disminuyen. En la presente descripción se proporciona un diseño de módulo de membrana de placa y estructura para probar las membranas de matriz mixta y polímeros de lámina plana por destilación de membrana de contacto directo tal como se muestra en la Fig. (5).

10 La Figura 5 representa un diseño de módulo de membrana de placa y estructura para destilación de membrana de contacto directo, en el que entre cada dos soportes de membrana (502) se sostiene una membrana (504) entre dos superficies tortuosas (506) apoyadas por un Anillo en O de goma (508) en cada lado del mismo. Las superficies tortuosas (506) están configuradas de tal manera que se maximiza el área de superficie de cada cara. El diseño comprende bolsas de múltiples membranas que comprenden colectores de entrada de alimentación y permeado para distribuir las soluciones de proceso en todo el módulo de manera consistente, tal como se muestra en la Fig. (6), el
15 diseño comprende canales de trayectoria tortuosa que actúan como promotores de turbulencia.

Las soluciones de proceso incluyen los líquidos contenidos dentro del depósito de alimentación y el depósito de permeado respectivamente. Aquí, la solución del proceso podría ser (1) una solución de alimentación que puede ser, por ejemplo, agua de mar, agua salobre, agua residual, etc. y (2) una solución de permeado que puede ser agua destilada, agua del grifo, agua desionizada, etc.

20 La Figura 6 ilustra gráficamente la hidrodinámica de flujo dentro del módulo de membrana de placa y estructura en donde el flujo hidrodinámico (608) atraviesa la superficie tortuosa (602) que se origina en el colector (604) contenido en el soporte (606). El diseño comprende canales abiertos en la alimentación y salidas de permeación para evitar el estancamiento del fluido en la alimentación y canales de flujo de permeado.

Aplicación de las técnicas de preparación y el módulo de placa y estructura:

25 Las técnicas de preparación descritas en la presente descripción son particularmente útiles para preparar membranas de matriz mixta y poliméricas compuestas multicapas. El módulo de membrana de placa y estructura de la presente descripción es particularmente útil para la destilación de membrana de contacto directo (DCMD).

30 Las técnicas propuestas pueden producir membranas para una amplia gama de aplicaciones que incluyen, pero no se limita a, desalinización de agua de mar, tratamiento de aguas residuales, procesamiento de alimentos, concentración de productos farmacéuticos, etc.

Para obtener una mejor comprensión de las formas de realización no limitativas descritas en este documento, se exponen los siguientes ejemplos. Debe entenderse que estos ejemplos son solo para fines ilustrativos. Por lo tanto, no deben limitar el alcance de la presente divulgación de ninguna manera.

EJEMPLO; Nuevas Membranas de Matriz Mixta y Un Dispositivo para la Desalinización de Agua de Mar por Destilación de Membrana de Contacto Directo

35 Es bien sabido que el flujo relativamente bajo de MD en comparación con los procesos de separación bien establecidos y la incertidumbre de la durabilidad de la membrana debido al fenómeno de humedecimiento de los poros de la membrana son los principales obstáculos que debe afrontar el proceso de MD para ser comercializado por la industria a gran escala. En nuestras últimas patentes (Qtaishat et al. 2012 a, b), se presentó el concepto de membranas poliméricas compuestas y de matriz mixta para resolver los obstáculos siempre pendientes del proceso de MD. Sin embargo, las técnicas de fabricación descritas allí (Qtaishat et al 2012 a, b) no son flexibles para ampliar la producción en masa de las membranas,

40 En la presente descripción, se propusieron nuevas técnicas para fabricar las membranas que permiten un fácil sellado y un mejor control de las características de las capas de membrana. Además, el módulo de placa y estructura provisto en esta descripción está diseñado de tal manera que se consiguen muy altos coeficientes de transferencia de calor tanto en la capa de alimentación como en la capa de borde permeado.

En este ejemplo, se prepararon diferentes membranas de matriz mixta compuesta de lámina plana, utilizando el sistema de fundición a presión de cuchilla médica / ranura descrito en la Fig. 1, las membranas se hicieron de diferentes tipos y concentraciones de polímeros hidrófilos.

- 5 La morfología de las membranas de matriz mixta compuesta preparadas se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). El rendimiento de desalinización de agua de mar de las membranas preparadas se probó mediante DCMD utilizando el dispositivo de módulo desarrollado que se describe en el presente documento. El rendimiento de desalinización se comparó finalmente con el descrito en nuestras patentes anteriores (Qtaishat et al. 2012 a, b).

Experimental

Materiales de la solución de hilera hidrófilas (la capa inferior)

- 10 Todos los productos químicos utilizados en la preparación de la solución de hilera hidrófilas se resumen en la tabla 1 junto con su servicio de resumen químico (CAS). El peso molecular promedio en peso (M_w) de la polieterimida (PHI) y la polietersulfona utilizadas en este ejemplo son 15 y 30.8 kDa, respectivamente.

Tabla 1: Materiales utilizados en este ejemplo

Descripción del material	Número CAS	Fuente
1 -Metil-2-pirrolidinona (NMP, anhidro 99.5)	112-14-1	Sigma-Aldrich, Inc., St. Louis, MO, EE. UU.
γ -Butirolactona (GBL, 99+ %)	96-48-0	Aldrich Chemical Company, Inc, Milwaukee, WI, EE.UU.
Nitruro de boro (polvo, ~ 1 μ m, 98%)	246-140-8	Aldrich Chemical Company Inc., Alemania
Polieterimida (PEI, Ultem 1000, Pallet Natural) Gravedad Específica: 1.27	61128-46-9	General Electric Co., Pittsfield, MA, USA
Polietersulfona (PES, Radel A – 300 PNT)	25667-42-9	Amoco Polymer Inc., Apharetta, Georgia, USA

- 15 Materiales de la fuente de agua hidrófoba (la capa superior)

El material hidrófobo utilizado en esta solución de hilera son las macromoléculas de modificación de la superficie desarrolladas en nuestras patentes anteriores (Qtaishat et al. 2012 a, b). La estructura química del polímero hidrófobo S M seleccionado se muestra en la Fig. 7,

Preparación de las soluciones de hilera de polímero

- 20 La solución hidrófila de hilera se preparó disolviendo una cantidad determinada de PES o PEI en una mezcla de NMP / GBL. Las mezclas resultantes se agitaron en un agitador orbital a temperatura ambiente durante al menos 48 h, y a continuación se añadió a la solución polimérica un 5% en peso de nanopartículas de nitruro de boro inorgánico a la solución de polímero y la solución se agitó durante 24 horas. La solución resultante es una dispersión polímero-inorgánica en que las nanopartículas inorgánicas están suspendidas. La concentración de PES y PEI en la solución fue de 12 y 10% en peso, respectivamente. La concentración de GBL fue del 10% en peso.

Por otro lado, la solución de hilera hidrófoba se preparó disolviendo un 3% en peso de SMM en una mezcla de NMP / GBL. La concentración de GBL fue del 10% en peso. Las mezclas resultantes se agitaron en un agitador orbital a temperatura ambiente durante al menos 72 h.

- 30 Finalmente, cuando las soluciones estuvieron listas, se filtraron utilizando papeles de Teflón y a continuación se desgasificaron a temperatura ambiente.

Preparación de Membranas

Las membranas de matriz mixta compuesta se prepararon mediante el método de inversión de fases. Las soluciones de hilera hidrófilas se moldearon sobre un soporte, en donde el soporte es un papel no tejido de un grosor de 0.20 mm utilizando una cuchilla, a continuación, el troquelado cubre una película delgada de la solución de hilera hidrófoba tal como se muestra en la Figura (1). A continuación, las películas coladas junto con las placas de vidrio se sumergieron en agua corriente a temperatura ambiente. Todas las membranas se secaron a continuación en condiciones ambientales. Siguiendo esta técnica, se fabricaron dos membranas diferentes, a saber, M1 y M2. En la membrana M1 el polímero hidrófobo básico era PEL, mientras que el polímero hidrófobo de base de membrana M2 era PES.

Caracterización de la membrana mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

La sección transversal y la superficie superior de las membranas fabricadas se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido, SEM (JSM-6400, JEOL, Japón). Para la imagen de la sección transversal, las membranas se cortaron en trozos (3 mm de ancho y 10 mm de longitud) y posteriormente se sumergieron en un depósito de nitrógeno líquido durante 5 s. Mientras se mantenían las piezas en el nitrógeno líquido, se rompieron en dos piezas tirando de ambos extremos. Una de las piezas rotas se montó en una placa metálica con pasta de carbono y se revistió con oro antes de su utilización. La sección transversal de las membranas en las partes rotas fue finalmente examinada por SEM.

Experimentos de desalinización de agua de mar por DCMD

El sistema utilizado para llevar a cabo los experimentos de DCMD se presenta en la Fig. 8. Debe observarse que varios módulos de membrana también pueden asociarse simultáneamente en este sistema. En este ejemplo, se utilizó el módulo de membrana de placa y estructura de nuevo diseño que comprende 8 bolsas de membrana, lo que permite un área de membrana efectiva total de 1 m².

Tal como se muestra en la Figura 8, el agua de mar caliente de alimentación, contenida en el depósito de alimentación (802), y el agua del grifo de permeado frío, contenida en el tanque de permeado (834), se distribuyen tangencialmente a la membrana alojada en el módulo de membrana (816), por medio de bombas de circulación, incluidas la bomba de alimentación (804) y la bomba de permeado (832) (March TE-5.5CMD) en flujo a contracorriente. Las temperaturas de las soluciones de alimentación y permeado se miden en las entradas (822) y (814), y en las salidas (824) y (818) del módulo de membrana (816). Estas temperaturas se miden continuamente, en estado estable, con sondas Pt 100 conectadas a un multímetro digital (Keithley 199), con una precisión de ± 0.1 °C. La temperatura de entrada de la solución de alimentación (814) se controla mediante un termostato (806) (Lauda K20KS) conectado a un intercambiador de calor (808) ubicado entre la bomba de alimentación (804) y el módulo de membrana (816). La temperatura del agua del grifo se mantiene a aproximadamente 25 °C, y está controlada por un enfriador (828) (PolyScience Modelo 675), los caudales de alimentación y permeado se miden con medidores de flujo (810), (826) (Tecfluid TCP 316-0630, con una precisión de $\pm 2\%$). La presión se controla continuamente con dos manómetros (812), (836) colocados en las entradas y dos manómetros colocados en las salidas (820), (838) del módulo de membrana (816). A continuación, el flujo de DCMD se mide en el lado frío con la ayuda de un tubo graduado conectado al contenedor y también comparando el volumen total de agua perdida en el contenedor de alimentación (802) con el volumen del permeado recogido al final de cada ejecución experimental. Los efectos de la temperatura de alimentación y los caudales de alimentación y permeado pueden investigarse con este sistema. La ausencia de humedecimiento de la membrana se puede verificar midiendo la conductividad eléctrica utilizando el medidor de conductividad 712 Ω Metrohm con una precisión de $\pm 1\%$. El factor de separación se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\alpha = \left(1 - \frac{C_p}{C_f} \right) 100$$

donde C_p y C_f son la concentración de sal en el permeado y la solución de alimentación a granel, respectivamente. Todo el sistema está completamente aislado para minimizar el calor perdido en el entorno.

Este sistema DCMD puede aplicarse para un solo módulo DCMD o para una matriz de módulos DCMD.

Resultados y DescripciónCaracterización de las membranas de matriz mixta compuesta de lámina plana

Las imágenes SEM de la sección transversal y la superficie superior de la membrana M2 se muestran en la Figura 9. Tal como se puede apreciar en la Fig. 9a, las membranas son de estructura asimétrica con una estructura más densa en la superficie superior, mientras que la estructura de la superficie inferior mostró una estructura irregular similar a un dedo y se formaron pequeños macro-vacíos en la parte inferior. Lo más importante es que también se muestra en la Fig. 9a que el grosor total de la membrana fue de 85.5 μm , en el que 84.5 μm es el grosor de la capa inferior hidrófila y la de la capa hidrófoba superior es de alrededor de 1 μm ,

La Fig. 9b muestra la imagen SEM de la superficie superior de la membrana M2, como puede verse la membrana es muy porosa con un tamaño de poro muy pequeño que está de acuerdo con las características deseadas de la capa superior teniendo en cuenta el espesor de la capa pequeña tal como se muestra en la Fig. 9a.

Rendimiento de la membrana en la desalinización de agua de mar

El rendimiento de desalinización de agua de mar de las membranas de matriz mixta compuesta de lámina plana fabricadas en este ejemplo (es decir, M1 y M2) se comparan con una de las membranas (M3) que se fabricaron anteriormente de acuerdo con los métodos descritos en nuestra patente anterior (Qtalshat et al 2012b). La Figura 10 muestra esta comparación, y merece la pena mencionar que el polímero de base hidrófila y las nanopartículas inorgánicas utilizadas en la fabricación de la membrana M3 son similares a los de la membrana M2 de este ejemplo. Se muestra claramente que los flujos de las membranas M1 y M2 fueron inesperadamente superiores a los de la membrana M3 (más del doble), ya que mostraron una capa superior hidrófoba mucho más delgada y más porosa que la membrana M3.

Además, el rendimiento de la configuración de DCMD y el módulo de membrana descrito en el presente documento (ver Fig. 5 y 8) se verificó probando la membrana M3, a continuación, se comparó el rendimiento con el mismo flujo de membrana cuando se utiliza la configuración de DCMD descrita en (Qtalshat et al. 2012a 3b). Esta comparación se muestra en la Fig. 11, en la que está claro que el mismo rendimiento de la membrana fue inesperado y, sorprendentemente, resultó altamente reforzado con el módulo DCMD que se describe aquí, ya que ofrece una hidrodinámica de flujo mejorada y evita el estancamiento del líquido en la alimentación y los canales de permeado de flujo.

Es importante mencionar que para todos los experimentos de DCMD, la temperatura del agua de mar fue de 65 °C, la temperatura del permeado fue de 25 °C y la velocidad de flujo de alimentación y permeado fue de 3 L / min. Además, todas las membranas probadas presentaron unos factores de rechazo de sal superiores al 99,9%.

Conclusiones

Este ejemplo proporciona técnicas de fabricación que pueden proporcionar al fabricante de membranas la capacidad de fabricar membranas con las características más deseadas.

Las membranas preparadas en esta patente mostraron mejores características de las capas de membrana en comparación con aquellas membranas preparadas con otras técnicas que incluyen un espesor de capa superior más pequeño y una alta porosidad.

Además, se verificó prácticamente que el módulo de membrana y la configuración de DCMD son cruciales para mejorar la hidrodinámica del flujo y, por consiguiente, el flujo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una membrana polimérica multicapa y de matriz mixta, que comprende:

proporcionar una capa de soporte;

depositar una capa hidrófila sobre una superficie de la capa de soporte, en que la capa hidrófila comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en polisulfona, polieter sulfona, polieterimida, poliamida y acetato de celulosa;

depositar una capa hidrófoba sobre la capa hidrófila, en que la capa hidrófoba comprende un polímero hidrófobo seleccionado del grupo que consiste en polipropileno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno, en que la capa hidrófoba comprende además una superficie hidrófoba fluorada seleccionada de un grupo que consiste en poli (uretano propileno glicol), poli (uretano defenilsulfona) y poli (urea dimetilsiloxano uretano);

permitir que las capas formen sobre una membrana polimérica multicapa y de matriz mixta; y sumergir dicha membrana de matriz mixta multicapa en agua para permitir la gelificación.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la capa hidrófila comprende además una nanopartícula inorgánica que tiene una alta conductividad térmica seleccionada del grupo que consiste en óxido de cobre, nitrato de boro, nitrato de aluminio, aluminio, hierro, carburo de silicio y un metal u óxidos de metal.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en que la capa hidrófila comprende además un aditivo no solvente seleccionado de un grupo que consiste en γ -butirolactona y etanol.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además:

una fase de utilizar una solución de impureza de polímero hidrófilo que comprende un polímero hidrófilo huésped para moldear la capa hidrófila; y

una fase de utilización de una solución de hilera de polímero hidrófobo que comprende un polímero hidrófobo para moldear la capa hidrófoba, en que la solución de hilera de polímero hidrófobo tiene una viscosidad y una densidad más bajas que la solución de hilera de polímero hidrófilo en la película hidrófila previamente moldeada.

5. Un método para fabricar una membrana de polímero compuesto de fibra hueca y de matriz que comprende:

proporcionar una primera solución que tiene un polímero hidrófilo; en que la primera solución comprende un polímero hidrófilo seleccionado del grupo que consiste en polisulfona, polieter sulfona, polieterimida, poliamida y acetato de celulosa;

proporcionar una segunda solución que tiene un polímero hidrófobo, en que la segunda solución comprende un polímero hidrófobo seleccionado a partir del grupo que consiste en polipropileno, politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno, en que la segunda solución también comprende una macroplécula modificadora de la superficie hidrófoba fluorada seleccionada de un grupo que consiste en poli (uretano propileno glicol), poli (uretano defenilsulfona) y poli (urea dimetilsiloxano uretano);

extruir las soluciones primera y segunda y coagular dichas soluciones primera y segunda simultáneamente para formar una membrana polimérica de fibra hueca compuesta multicapa y de matriz.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en que la primera solución se extruye como una capa externa.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en que la primera solución se extruye como una capa interna.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en que la primera solución comprende además una nanopartícula inorgánica que tiene una alta conductividad térmica seleccionada del grupo que consiste en óxido de cobre, nitrato de boro, nitrato de aluminio, aluminio, hierro, carburo de silicio y un metal.

- 5
9. El método de acuerdo con la reivindicación 5, en que la primera solución comprende además un aditivo no disolvente seleccionado de un grupo que consiste en γ -butirolactona y etanol.
10. Un dispositivo de destilación de membrana de contacto directo que incluye la membrana polimérica multicapa y de matriz mixta fabricada de acuerdo con el método de las reivindicaciones 1 – 4, en que dicha membrana polimérica multicapa y de matriz mixta está comprendida en un módulo de membrana de placa y estructura para la destilación de membrana de contacto directo, en que el módulo de membrana de placa y estructura comprende, además:
- 10
- una entrada de alimentación capaz de distribuir la solución del proceso a través del módulo de membrana;
 - una entrada de permeado capaz de distribuir la solución del proceso a través del módulo de membrana;
 - un promotor tortuoso que comprende múltiples canales de flujo;
- 15
- una salida de alimentación; y
 - una salida de permeado.
11. El dispositivo de destilación de membrana de acuerdo con la reivindicación 10, en que la membrana se utiliza en una matriz que comprende múltiples módulos de membrana de placa y estructura.
- 20

116: (Q) coeficiente de flujo
 110: (V) velocidad de revestimiento
 106: (T) grosor húmedo
 114: (W) hueco de ranura
 112: (H) hueco de revestimiento

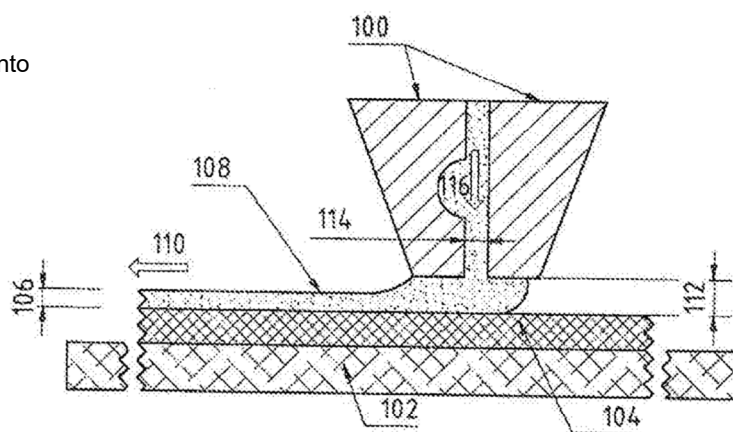


FIGURA 1

204: (Q) coeficiente de flujo
220: (V) velocidad de revestimiento
216: (T) grosor húmedo
208: (W) hueco de ranura
210: (H) hueco de revestimiento

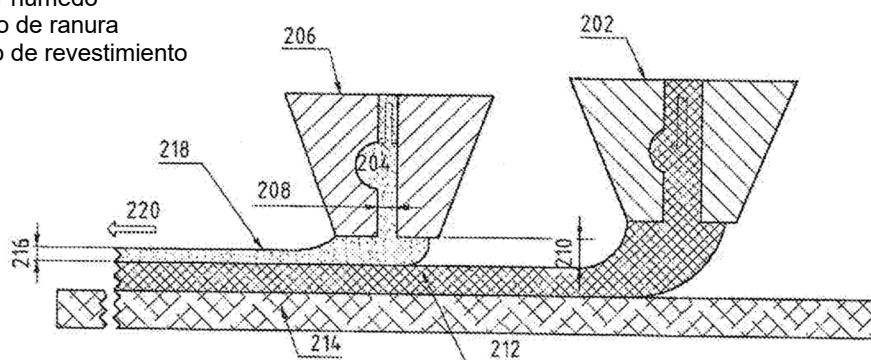


FIGURA 2

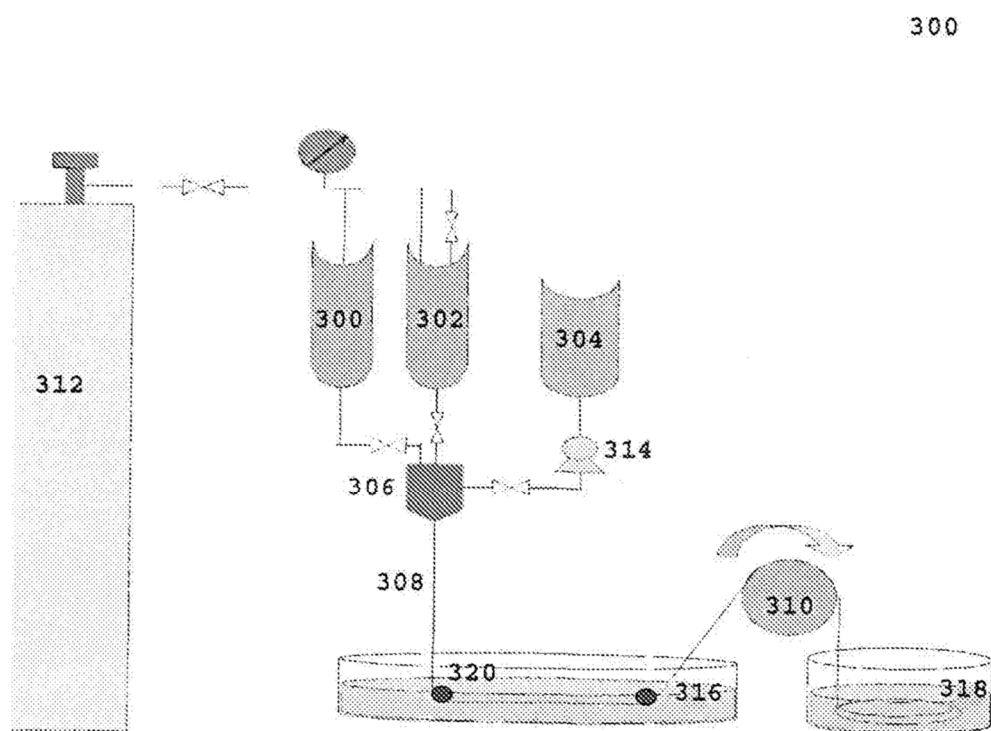


FIGURA 3

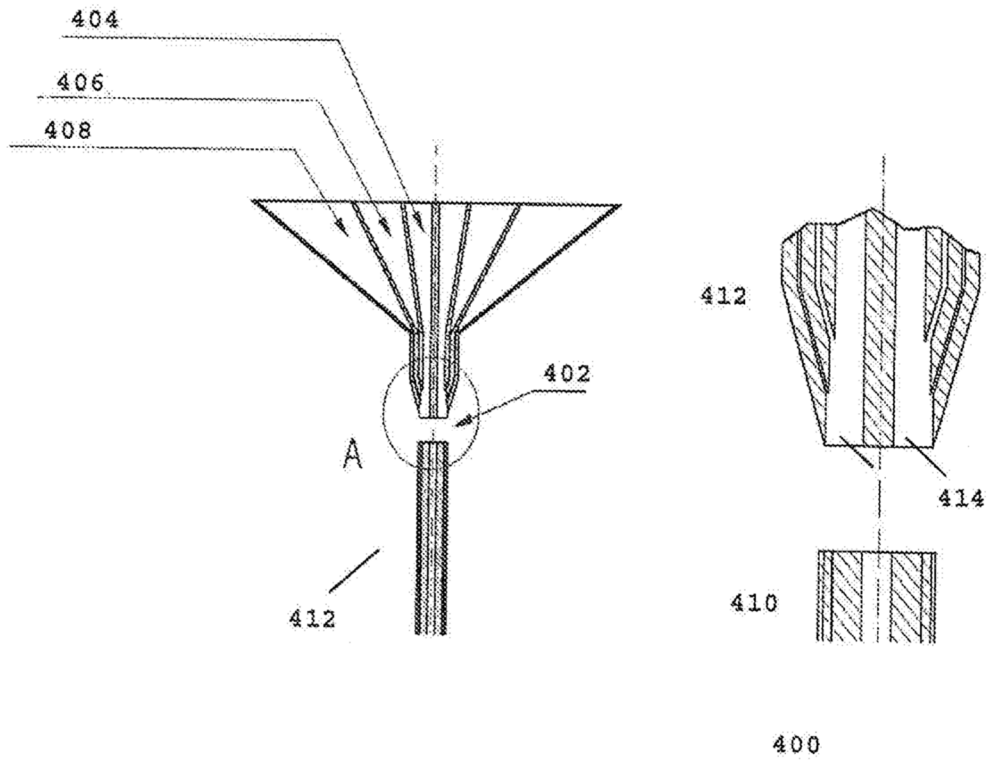


FIGURA 4

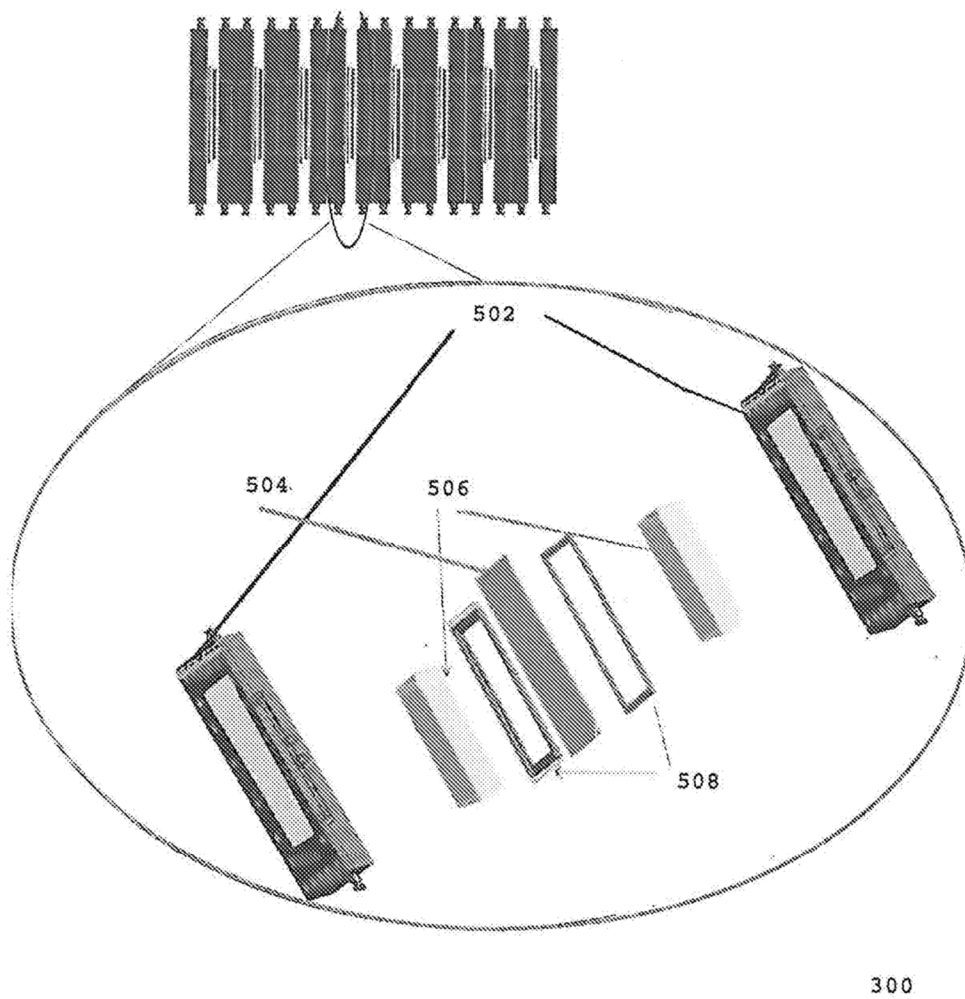
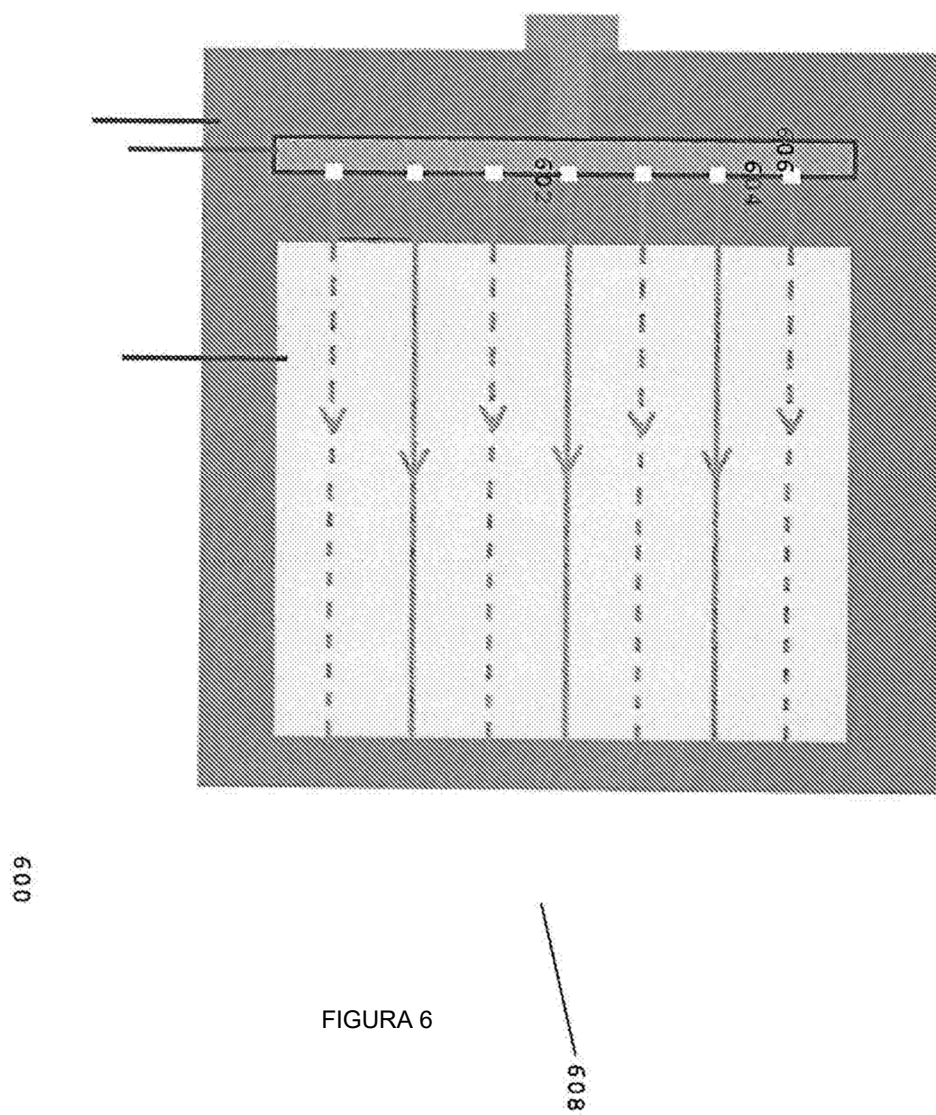


FIGURA 5



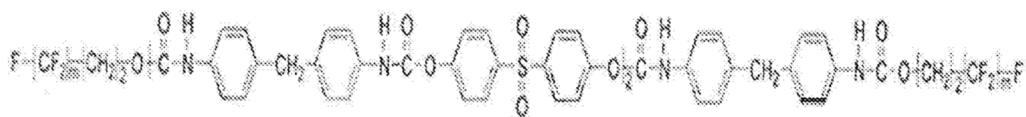


FIGURA 7

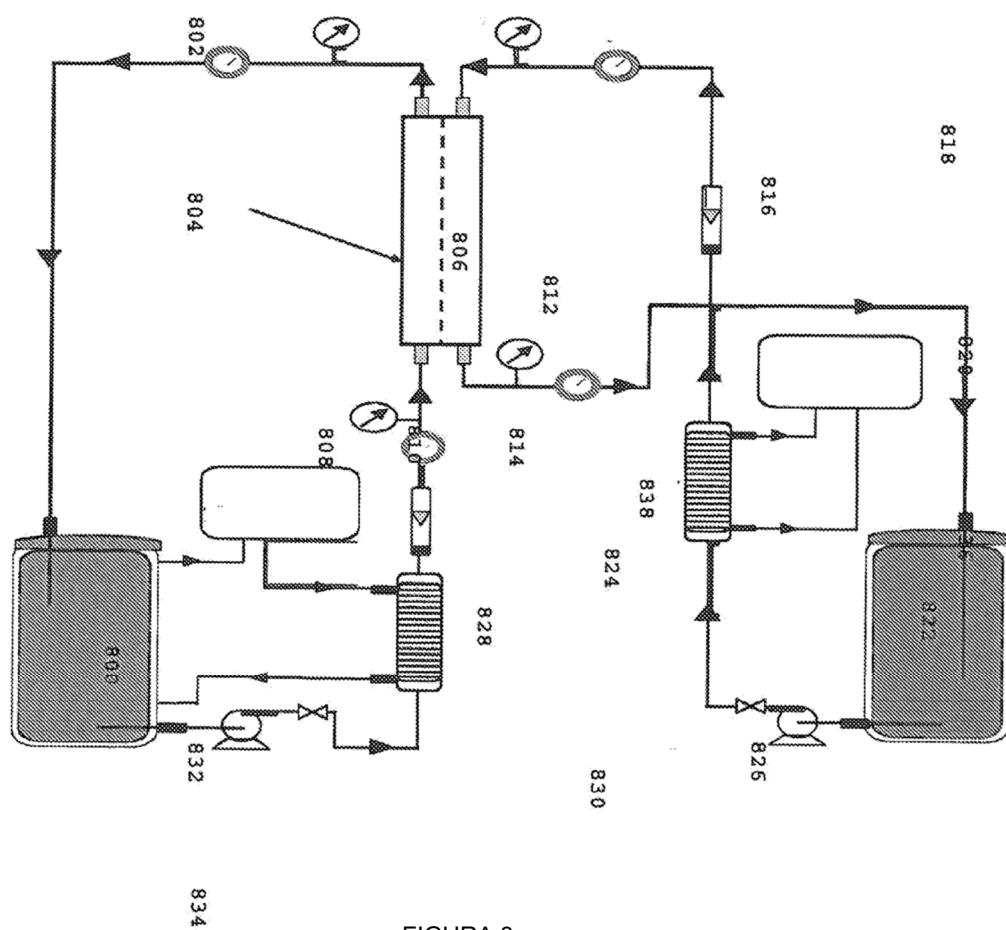
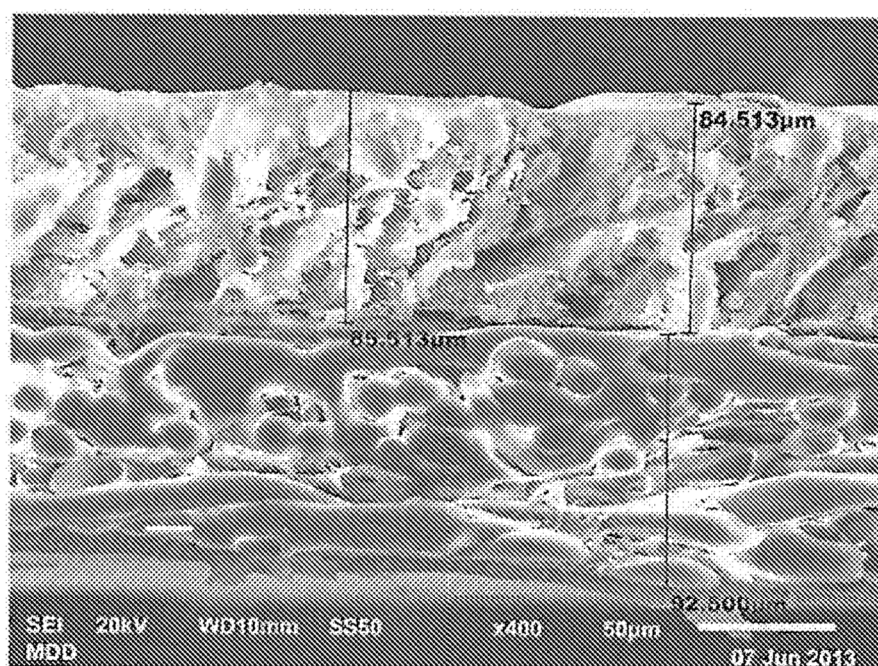
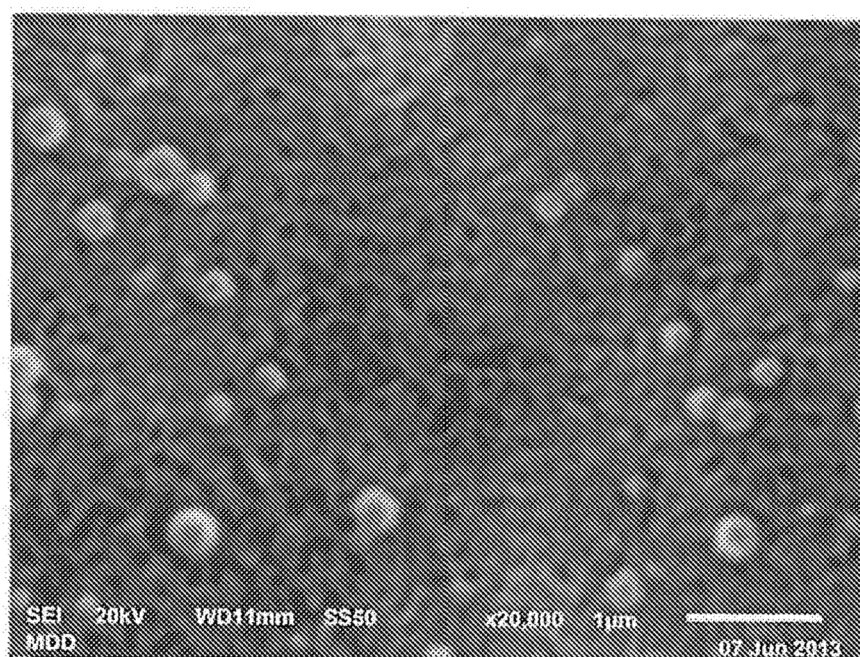


FIGURA 8



(a)



(b)

Membrana M2

FIGURA 9

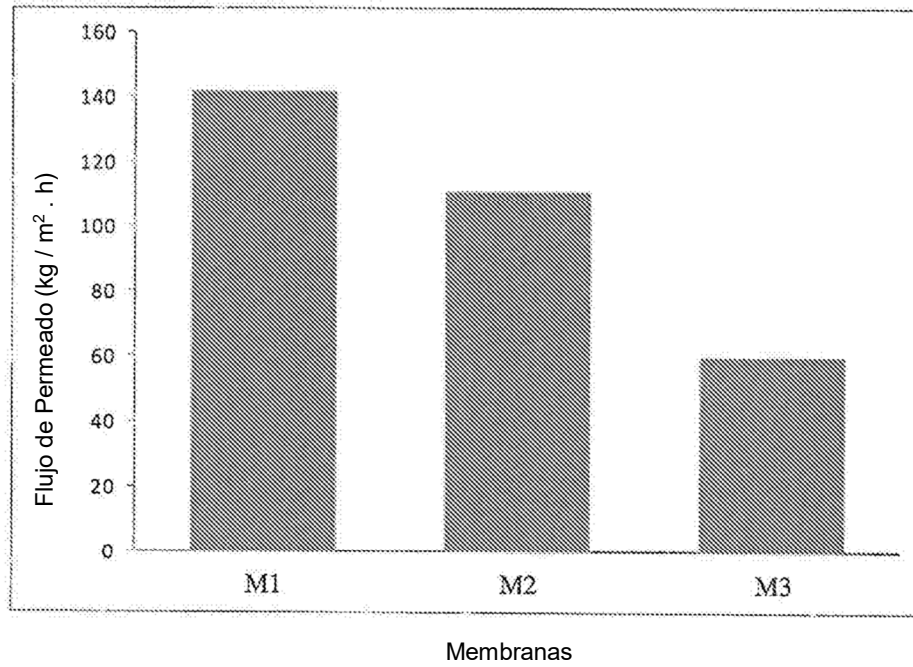


FIGURA 10

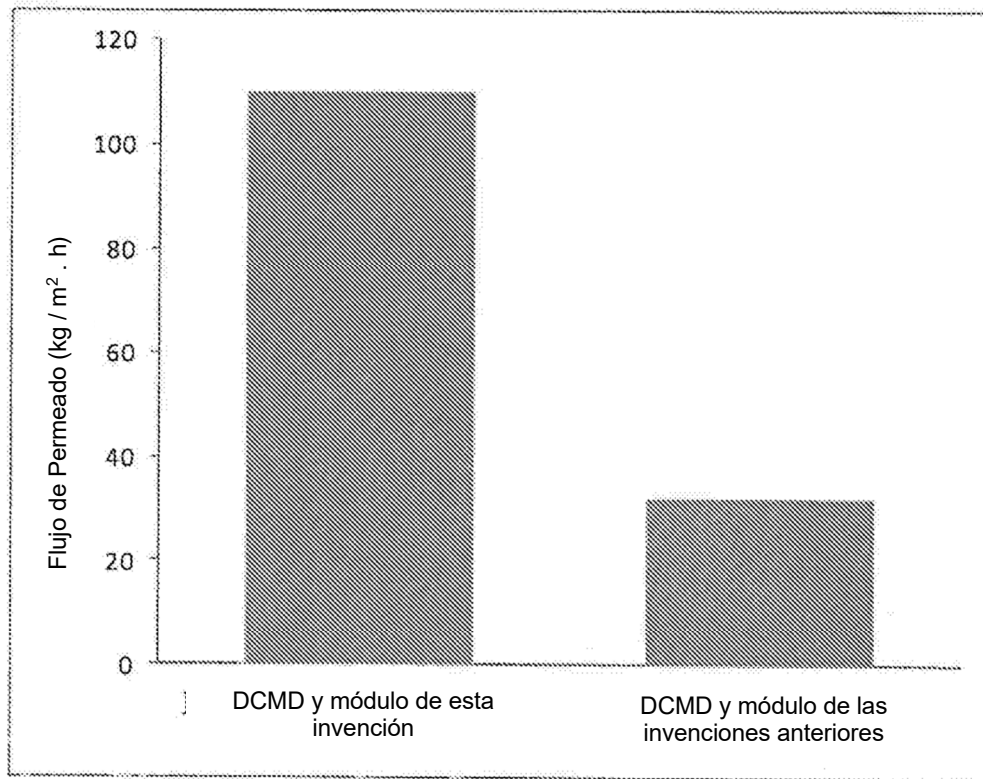


FIGURA 11