

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 024 663**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **14 57743**

⑤① Int Cl⁸ : **B 01 D 65/08** (2014.01), B 01 D 67/00, B 01 D 69/04,
B 29 C 67/00, B 33 Y 80/00

⑫ **BREVET D'INVENTION** **B1**

⑤④ NOUVELLES GEOMETRIES D'ELEMENTS TUBULAIRES MONOCANAUX DE SEPARATION
PAR FLUX TANGENTIEL INTEGRANT DES PROMOTEURS DE TURBULENCES ET PRO-
CEDE DE FABRICATION.

②② Date de dépôt : 11.08.14.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *TECHNOLOGIES AVANCEES ET
MEMBRANES INDUSTRIELLES Société par actions
simplifiée* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 12.02.16 Bulletin 16/06.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 08.05.20 Bulletin 20/19.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : ANQUETIL JEROME.

⑦③ Titulaire(s) : *TECHNOLOGIES AVANCEES ET
MEMBRANES INDUSTRIELLES Société par actions
simplifiée.*

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE
Société civile.

FR 3 024 663 - B1



La présente invention concerne le domaine technique des éléments de séparation par flux tangentiel d'un milieu fluide à traiter en un filtrat et un rétentat, communément appelés membranes de filtration. Plus précisément, l'invention concerne de nouvelles géométries de support poreux à canal
5 unique permettant de réduire, voire supprimer, les problèmes de colmatage, ainsi qu'un procédé de fabrication par méthode additive de tels supports et éléments de séparation par flux tangentiel les comprenant.

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

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

Il existe des membranes de structures et textures différentes. Les
20 membranes sont, en général, constituées d'un support poreux qui assure la résistance mécanique de la membrane et donne également la forme et donc détermine la surface filtrante de la membrane. Sur ce support, une ou plusieurs couches de quelques microns d'épaisseur assurant la séparation et dites couches séparatrices, couches de filtration, couches de séparation, ou
25 couches actives, sont déposées. Durant la séparation, le transfert du fluide filtré s'effectue à travers la couche séparatrice, puis ce fluide se répand dans la texture poreuse du support pour se diriger vers la surface extérieure du support poreux. Cette partie du fluide à traiter, ayant traversé la couche de séparation et le support poreux est appelée perméat ou filtrat et se trouve
30 récupérée par une chambre de collecte entourant la membrane. L'autre partie est appelée rétentat et est, le plus souvent, réinjectée dans le fluide à traiter en amont de la membrane, grâce à une boucle de circulation.

De manière classique, le support est d'abord fabriqué selon la forme souhaitée par extrusion, puis fritté à une température et pendant un temps suffisant pour assurer la solidité requise, tout en conservant dans la céramique obtenue la texture poreuse ouverte et interconnectée voulue. Ce
 5 procédé contraint à l'obtention d'un ou plusieurs canaux rectilignes à l'intérieur desquels sont ensuite déposées et frittées la ou les couches séparatrices. Les supports sont traditionnellement de forme tubulaire et comportent un ou plusieurs canaux rectilignes aménagés parallèlement à l'axe central du support. En général, la surface interne des canaux est lisse et
 10 ne présente aucune irrégularité.

Or, il a été constaté que les membranes de filtration fabriquées à partir de supports ayant de telles géométries se heurtent à des problèmes de colmatage et présentent, de ce fait, des performances limitées en termes de débit. En effet, les petites particules et les macromolécules peuvent être
 15 adsorbées sur la surface de la couche séparatrice ou s'y déposer en formant un gel ou un dépôt, elles peuvent même pénétrer dans la porosité et bloquer certains pores.

Le principe de toute séparation tangentielle mettant en œuvre des éléments de filtration réside dans un transfert sélectif dont l'efficacité est
 20 dépendante de la sélectivité de la membrane (la couche active) et de la perméabilité (flux) de l'élément de filtration considéré dans son entier (support + couche active). La sélectivité et la perméabilité ne sont pas seulement déterminées par les caractéristiques de la couche active et de l'élément de filtration car elles peuvent être réduites ou limitées par
 25 l'apparition d'une polarisation de concentration, d'un dépôt et d'un blocage des pores.

Le phénomène de polarisation de concentration opère lors d'une opération de filtration lorsque les macromolécules présentes dans le liquide à traiter se concentrent à l'interface membrane/solution où elles exercent une
 30 contre-pression osmotique opposée à la force de séparation ou rétrodiffusent dans le cœur du liquide à traiter selon la loi de Fick. Le phénomène de

polarisation de concentration résulte de l'accumulation des composés retenus au voisinage de la membrane du fait de la perméation du solvant.

Le dépôt apparaît lors d'une opération de filtration lorsque la concentration en particules à la surface de la membrane augmente jusqu'à
 5 provoquer l'apparition d'une phase condensée sous forme d'un gel ou d'un dépôt cohésif induisant une résistance hydraulique additionnelle à celle de la membrane.

Le blocage des pores opère lorsqu'il y a intrusion de particules de tailles inférieures ou égales à celles des pores, ce qui entraîne une réduction de la
 10 surface filtrante.

Le colmatage, sa réversibilité ou son irréversibilité, sont des phénomènes complexes qui dépendent de l'élément de filtration et en particulier des couches séparatrices, du liquide à traiter et des paramètres opératoires.

Le colmatage est un frein important à l'attractivité économique de la filtration car il conduit, lors du dimensionnement des installations de filtration, à accroître les surfaces installées afin de satisfaire les besoins en volumes à traiter d'une part et il rend nécessaire la mise en œuvre de moyens techniques spécifiques pour y remédier *a posteriori*, tels des cycles
 15 de nettoyage utilisant des détergents ou des rétro-filtrations périodiques d'autre part.
 20

Dans l'art antérieur, il a déjà été proposé de réduire le phénomène de colmatage par la création d'un régime d'écoulement turbulent à l'intérieur du canal d'un élément filtrant.

Tout d'abord, il a été proposé d'introduire dans les éléments tubulaires de filtration des dispositifs destinés à créer des turbulences. On peut notamment se référer à D.M. Krstic et al., Journal of Membrane Science 208 (2002) 303–314. Ces dispositifs permettent d'améliorer le flux de perméat, et par conséquent, l'efficacité de la filtration, en limitant le colmatage.
 25
 30 Cependant, la mise en place et la fixation de ces dispositifs dans les éléments tubulaires sont difficiles et complexes. De plus, ils provoquent des vibrations gênantes qui nuisent à la fiabilité du matériel.

D'autres systèmes assez complexes ont également été proposés par M.Y. Jaffrin dans Journal of Membrane Science 324 (2008) 7–25 et utilisent des membranes circulaires et un module central qui tournent de manière relative pour créer des turbulences. Ces travaux ont cependant démontré
5 que le taux de cisaillement important obtenu permet de diminuer le colmatage.

D'autres solutions consistent à modifier la géométrie interne de l'élément tubulaire. Le brevet FR 2 503 615 décrit des tubes cylindriques pour la filtration de mélanges gazeux introduits sous pression, dont la paroi
10 interne comporte des empreintes destinées à créer des turbulences qui évitent l'accumulation d'une des phases gazeuses sur la paroi du tube et améliorent la séparation par diffusion gazeuse. Ces empreintes sont formées en faisant passer les tubes sortant de la filière d'extrusion, entre des rouleaux ou des outils qui déforment localement le tube sur toute l'épaisseur
15 de sa paroi. Le brevet FR 2 503 616 décrit un procédé relevant du même principe, consistant à déformer la paroi du tube à la sortie de la filière d'extrusion par application de molettes disposées face à face, de part et d'autre du tube, ou en positions alternées.

Dans ces deux documents, après l'étape préalable d'extrusion du tube
20 monocanal, une étape de mise en forme finale est donc mise en œuvre par déformation plastique pour l'obtention d'empreintes à l'intérieur du monocanal par la pression d'un poinçon rotatif ou autre sur la surface externe du tube. L'obtention de ces « empreintes » sera plus ou moins facile selon la ductilité du matériau, c'est-à-dire son aptitude à subir une
25 déformation permanente sans se rompre. Or, les pâtes utilisées pour la fabrication de membranes céramiques ne présentent pas une bonne ductilité : elles sont facilement mises en forme par extrusion mais présentent en général un allongement à la rupture inférieur à 5%. De plus, avec de telles techniques, seules des empreintes de faibles dimensions peuvent être
30 obtenues. Enfin, les déformations réalisées sur toute l'épaisseur du tube entraînent des contraintes importantes dans le matériau et des risques de fissuration, ce qui nuit donc fortement à la résistance mécanique.

On peut également citer la demande FR 2 736 843 qui propose des tubes poreux comportant un unique canal dont les parois comportent des empreintes, alors que la paroi périphérique du support est lisse. Pour cela, le tube poreux est mis en forme, au moyen d'une filière d'extrusion qui
5 comporte une broche cylindrique disposée suivant son axe, la broche ou la matrice de sortie de la filière étant montée rotative et de section non circulaire. Là encore, cette technique de fabrication est limitée à certains types d'empreintes, à savoir des empreintes qui sont continues d'une extrémité à l'autre de l'élément de séparation telles que ni l'aire, ni la forme,
10 ni les dimensions de la section droite de passage du canal ne varient, suivant l'axe longitudinal dudit canal.

Dans ce contexte, la présente invention se propose de fournir de nouveaux éléments de filtration et une technique de fabrication adaptée à leur élaboration, qui présentent une structure monocanal et une géométrie
15 adaptée pour réduire, voire supprimer les phénomènes de colmatage.

L'invention a pour but de fournir de nouveaux éléments de filtration dont la géométrie peut être modulée à volonté, pour créer de fortes contraintes de cisaillement pariétales et d'intenses turbulences à l'intérieur des canaux, sans présenter les inconvénients des solutions antérieures.

20 Pour atteindre un tel objectif, l'invention concerne un élément de séparation par flux tangentiel d'un milieu fluide à traiter en un filtrat et un rétentat, ledit élément de séparation comportant un support poreux rigide monolithique de structure rectiligne, dans lequel est aménagé un canal unique pour la circulation du milieu fluide à traiter entre une entrée et une
25 sortie pour le rétentat, en vue de récupérer un filtrat au niveau de la surface périphérique du support, la surface extérieure du support présentant un profil constant.

Selon l'invention, le support poreux rigide monolithique délimite, à partir de la paroi interne dudit canal, des obstacles à la circulation du fluide à
30 filtrer qui présentent une identité et une continuité de matériau et de texture poreuse avec le support, lesdits obstacles générant des variations de la section de passage du canal.

Dans le cadre de la présente invention, une section de passage d'un canal est définie comme étant la section droite dudit canal prise perpendiculairement selon l'axe longitudinal du canal. Cette section droite du canal est considérée comme variable suivant son axe longitudinal si au moins

5 l'un des trois critères suivants varie :

- aire de la section droite du canal ;
- forme de la section droite du canal ;
- dimensions de la section droite du canal.

De plus, l'élément selon l'invention peut présenter en outre en
10 combinaison au moins l'une et/ou l'autre des caractéristiques additionnelles suivantes :

- au moins une couche séparatrice continûment déposée sur la paroi interne du canal et venant recouvrir entièrement les obstacles ;

- les obstacles génèrent des variations de la section de passage du
15 canal si au moins l'un des trois critères suivants varie à savoir, l'aire de la section droite, la forme de la section droite, les dimensions de la section droite du canal ;

- le nombre, la forme et les dimensions des obstacles sont adaptés pour promouvoir des écoulements en régime turbulent et faire apparaître des
20 cisaillements et des recirculations suffisantes pour réduire, voire supprimer, les dépôts et le colmatage des pores au niveau de la paroi interne du canal ;

- les obstacles correspondent à des reliefs discontinus aménagés sur la paroi interne du canal ;

- les obstacles correspondent à des reliefs aménagés sur la paroi
25 interne du canal, qui s'étendent de manière continue entre l'entrée et la sortie ;

- les obstacles discontinus s'étendent transversalement à l'intérieur du canal, d'une partie à l'autre du canal ;

- les obstacles délimitent intérieurement un conduit de circulation pour
30 le perméat débouchant au niveau de la surface périphérique du support ;

- les obstacles génèrent une diminution de l'aire de la section de passage du canal par rapport à la section de passage maximale comprise entre 1% et 50% ;

- les obstacles ont leur surface de contact pour le fluide à filtrer, située vers l'entrée qui est inclinée dans le sens de circulation du fluide à traiter ;

- le support poreux est réalisé en un matériau organique ou inorganique ;

- un support poreux et au moins une couche séparatrice continûment déposée sur la paroi interne du canal et venant recouvrir entièrement les obstacles, chacune constituées d'une céramique, choisi parmi les oxydes, les nitrures, les carbures ou d'autres matériaux céramiques et leur mélanges, et, en particulier, d'oxyde de titane, d'alumine, de zircone ou d'un de leur mélange, de nitrure de titane, de nitrure d'aluminium, de nitrure de bore, de carbure de silicium éventuellement en mélange avec un autre matériau céramique ;

- le support présente un diamètre moyen de pores appartenant à la gamme allant de 4 μm à 40 μm ;

- le diamètre moyen de pores correspond à la valeur d50 de la distribution volumique, pour laquelle 50% du volume total des pores correspondent au volume des pores de diamètre inférieur à ce d50 ; la distribution volumique étant obtenue par pénétration de mercure, par exemple selon la technique décrite dans la norme ISO 15901-1 :2005.

Un autre objet de l'invention est de proposer un procédé permettant de réaliser des éléments de séparation conformes à l'invention.

Selon l'invention, le procédé de fabrication d'un élément de séparation par flux tangentiel dans lequel la structure tridimensionnelle du support est réalisée par formation de strates élémentaires superposées et liées successivement entre elles, de manière à faire croître progressivement la forme tridimensionnelle souhaitée.

Les éléments de séparation par flux tangentiel obtenus par le procédé défini dans le cadre de l'invention conduit à une croissance de la structure tridimensionnelle du support. Il est à noter que cette structure peut être

mise en évidence par la visualisation des différentes strates par microscopie optique ou microscopie électronique à balayage. Bien entendu, il sera recherché que la démarcation entre les différentes strates soit la plus ténue possible.

- 5 De plus, le procédé selon l'invention peut consister en outre à la combinaison d'au moins l'une et/ou l'autre des caractéristiques additionnelles suivantes :

- à réaliser la structure dimensionnelle, par répétition des étapes suivantes :

- 10 • réalisation d'un lit continu d'une matière destinée à former le support poreux, le lit étant d'épaisseur constante selon une surface supérieure à la section dudit support poreux prise au niveau de la strate ;

• consolidation localisée selon un motif déterminé pour chaque strate, d'une partie de matière réalisée pour créer la strate élémentaire, et

- 15 liaison simultanée de la strate élémentaire ainsi formée à la strate précédente ;

- à réaliser des lits continus de matière solide se présentant sous la forme d'une poudre ou de matière liquide tels que des résines photopolymérisables ;

- 20 - à réaliser un lit continu d'une matière solide se présentant sous la forme d'une poudre organique ou inorganique ;

- à réaliser un lit continu d'un milieu se présentant sous la forme d'un précurseur liquide photopolymérisable dans lequel a été disposée une poudre inorganique ;

- 25 - chaque strate est réalisée par fusion continue ou discontinue d'un fil d'un précurseur solide thermofusible qui est soit un polymère organique thermofusible utilisé seul avec un support organique et une couche organique, ou soit un mélange d'un polymère organique thermofusible et d'une poudre inorganique céramique, avec un support de nature
- 30 inorganique ;

- à créer successivement des cordons de matière par projection d'une poudre fondue dans le faisceau d'un laser.

La description qui va suivre, en référence aux Figures annexées, permet de mieux comprendre l'invention.

La **Figure 1** est une vue en perspective d'un exemple de réalisation d'un élément de séparation conforme à l'invention dans lequel les obstacles
5 sont des barreaux s'étendant diamétralement avec des décalages angulaires successifs de 90°.

La **Figure 1A** est une vue en coupe transversale de l'élément de séparation illustrée à la **Fig. 1**.

La **Figure 1B** est une vue en coupe longitudinale d'une variante de
10 réalisation de l'élément de séparation illustrée à la **Fig. 1** et montrant la présence d'un conduit de récupération du perméat à l'intérieur des obstacles.

La **Figure 1C** est une vue en coupe transversale de l'élément de séparation prise selon les lignes **C-C** de la **Fig. 1B**.

La **Figure 2** est une vue en perspective d'un exemple de réalisation
15 d'un élément de séparation conforme à l'invention dans lequel les obstacles sont des éléments sphériques régulièrement positionnés au centre du canal et formant monolithe avec l'ensemble de l'élément de séparation grâce à des bras s'étendant diamétralement avec des décalages angulaires successifs de 90°.

20 La **Figure 2A** est une vue en coupe transversale de l'élément de séparation illustrée à la **Fig. 2**.

La **Figure 3** est une coupe longitudinale d'un élément de séparation conforme à l'invention dans lequel les obstacles sont des éléments de forme oblongue s'étendant axialement en étant maintenus par des ponts décalés
25 angulairement.

Les **Figures 3A à 3C** sont des coupes transversales de l'élément de séparation illustré à la **Fig. 3** et prises respectivement selon les lignes A-A, B-B et C-C.

La **Figure 4** est une vue en perspective éclatée montrant un exemple
30 de réalisation d'un élément de séparation dans lequel les obstacles sont des tronçons d'une hélice pariétale.

La **Figure 5** est une vue longitudinale en partie en coupe du canal d'un élément de séparation dans lequel les obstacles sont deux hélices pariétales continues dont les sens de rotation sont inversés et pour lesquelles les hauteurs et les périodes peuvent être variables.

- 5 La **Figure 6** est une vue en perspective longitudinale en partie en coupe d'un élément de séparation dans lequel un obstacle continu entre l'entrée et la sortie est formé par une succession de murets pariétaux droits inclinés par rapport à l'axe longitudinal du canal.

10 Les **Figures 6A** et **6B** sont des vues en coupe transversale prises respectivement selon les lignes **A-A** et **B-B** de la **Fig. 6**.

La **Figure 7** est une vue partielle en perspective d'un élément de séparation dans lequel les obstacles sont des murets pariétaux décalés angulairement de 180° entre eux.

15 La **Figure 8** est une vue partielle en perspective d'un élément de séparation dans lequel les obstacles sont des murets pariétaux décalés angulairement de 90° entre eux.

La **Figure 9** est une vue en partie éclatée d'un élément de séparation dans lequel des obstacles continus entre l'entrée et la sortie du canal participent à la création de chicanes.

- 20 La **Figure 9A** est une coupe transversale de l'élément de séparation prise selon les lignes **A-A** de la **Fig. 9**.

En préliminaire, quelques définitions des termes utilisés dans le cadre de l'invention vont être données.

25 Par taille moyenne des grains, on entend la valeur d50 d'une distribution volumique pour laquelle 50% du volume total des grains correspondent au volume des grains de diamètre inférieur à ce d50. La distribution volumique est la courbe (fonction analytique) représentant les fréquences des volumes des grains en fonction de leur diamètre. Le d50 correspond à la médiane séparant en deux parties égales, l'aire située sous
30 la courbe des fréquences obtenue par granulométrie, par diffraction laser qui est la technique de référence retenue dans le cadre de l'invention pour la

mesure du diamètre moyen des grains. On se référera, en particulier, pour la technique de mesure du d50 :

- à la norme ISO 13320:2009, pour ce qui concerne la technique de mesure par granulométrie laser ;
- 5 - à la norme ISO 14488:2007, pour ce qui concerne les techniques d'échantillonnage de la poudre analysée ;
- à la norme ISO 14887:2000, pour ce qui concerne une mise en dispersion reproductible de l'échantillon de poudre dans le liquide avant la mesure par granulométrie laser.

- 10 Par diamètre moyen de pores, on entend la valeur d50 d'une distribution volumique pour laquelle 50% du volume total des pores correspondent au volume des pores de diamètre inférieur à ce d50. La distribution volumique est la courbe (fonction analytique) représentant les fréquences des volumes des pores en fonction de leur diamètre. Le d50
- 15 correspond à la médiane séparant en deux parties égales, l'aire située sous la courbe des fréquences obtenue par pénétration de mercure, pour des diamètres moyens de l'ordre de quelques nm ou, dans le cas de diamètre de pores plus faibles, par adsorption de gaz, et notamment de N₂, ces deux techniques étant retenues comme références dans le cadre de l'invention
- 20 pour la mesure du diamètre moyen des pores.

En particulier, on pourra utiliser les techniques décrites dans :

- la norme ISO 15901-1 :2005, pour ce qui concerne la technique de mesure par pénétration de mercure ;
 - les normes ISO 15901-2 :2006 et ISO 15901-3 :2007, pour ce qui
- 25 concerne la technique de mesure par adsorption de gaz.

Typiquement, le support présente un diamètre moyen de pores appartenant à la gamme allant de 4 µm à 40 µm

- L'invention propose des éléments de séparation par flux tangentiel d'un milieu fluide à traiter en un filtrat et un rétentat, qui comporte un support
- 30 poreux monolithique monocanal dont la géométrie est sélectionnée pour délimiter, à partir de la paroi interne du canal, des obstacles à la circulation du fluide à filtrer. De tels supports monolithiques dont les obstacles font

partie intégrante de la structure poreuse monolithique ne peuvent être réalisés par les techniques proposées dans l'art antérieur. Dans le cadre de l'invention, il est proposé de réaliser de tels supports poreux monolithiques, voire la totalité de l'élément de séparation (donc y compris les couches
 5 séparatrices), par technique additive.

Dans le cadre de l'invention, on vise des éléments de séparation d'un milieu fluide par filtration tangentielle, communément appelés membranes de filtration. De tels éléments de séparation comportent un support poreux dans lequel un unique canal de circulation pour le fluide à filtrer est aménagé.
 10 Classiquement, le support est de forme tubulaire. Le canal de circulation présente une entrée pour le milieu fluide à traiter et une sortie pour le rétentat, positionnée chacune à l'une des extrémités du support.

Dans de tels éléments de séparation, le corps constituant le support présente une texture poreuse. Cette texture poreuse est caractérisée par le
 15 diamètre moyen des pores déduit de leur distribution mesurée par porométrie par pénétration de mercure.

La texture poreuse du support est ouverte et forme un réseau de pores interconnectés, ce qui permet au fluide filtré par la couche séparatrice de filtration de traverser le support poreux et d'être récupéré en périphérie. Il
 20 est d'usage de mesurer la perméabilité à l'eau du support pour qualifier la résistance hydraulique du support. En effet, dans un milieu poreux, l'écoulement stationnaire d'un fluide visqueux incompressible est régi par la loi de Darcy. La vitesse du fluide est proportionnelle au gradient de la pression et inversement proportionnelle à la viscosité dynamique du fluide,
 25 via un paramètre caractéristique appelé perméabilité qui peut être mesurée, par exemple, selon la norme française NF X 45-101 de Décembre 1996.

Le perméat est donc, quant à lui, récupéré sur la surface périphérique du support poreux. La paroi du canal est recouverte par, au moins, une couche séparatrice de filtration qui assure la filtration du milieu fluide à
 30 traiter. La couche séparatrice de filtration, par définition, se doit d'avoir un diamètre moyen de pores inférieur à celui du support. La couche séparatrice délimite la surface de l'élément de séparation par flux tangentiel destinée à

être en contact avec le fluide à traiter et sur laquelle va circuler le fluide à traiter.

La **Fig. 1** illustre un exemple d'un tel élément de séparation par flux tangentiel **1** de géométrie tubulaire dans laquelle un canal unique a été aménagé. L'élément de séparation par flux tangentiel **1** comporte un support poreux **2** réalisé sous une forme allongée s'étendant selon un axe central longitudinal **A**, c'est pourquoi la structure de ce support poreux est qualifiée de rectiligne. Le support poreux **2** illustré **Fig. 1** possède une section droite transversale circulaire et présente ainsi une surface extérieure **5** cylindrique, mais la section droite transversale pourrait être quelconque ou polygonale par exemple. Selon une caractéristique de l'invention, la surface extérieure ou périphérique **5** du support présente un profil constant. En d'autres termes, la surface extérieure **5** ne présente aucune irrégularité de surface autre que celle engendrée par la porosité intrinsèque du matériau ou que celle engendrée par une rugosité de surface inhérente au procédé de mise en forme proprement dit. Ainsi, la surface extérieure **5** ne possède pas de déformations ou d'empreintes.

Le support poreux **2** est aménagé pour comporter un canal **3** qui s'étend parallèlement à l'axe **A** du support. Le canal **3** présente une surface recouverte par au moins une couche séparatrice **4**, destinée à être en contact avec le milieu fluide à traiter, circulant à l'intérieur du canal **3**. Une partie du milieu fluide traverse la couche séparatrice **4** et le support poreux **2**, de sorte que cette partie traitée du fluide, appelée perméat, s'écoule par la surface extérieure **5** du support poreux. Le fluide à filtrer circule entre une entrée **6** située à une extrémité du support tubulaire et sortie **7** située à l'autre extrémité, selon un sens de circulation représenté par la flèche **f**.

Les épaisseurs des couches séparatrices de filtration varient typiquement entre 1 et 100 μm d'épaisseur. Bien entendu, pour assurer sa fonction de séparation, et servir de couche active, les couches séparatrices présentent un diamètre moyen de pores inférieur au diamètre moyen de pores du support. Le plus souvent, le diamètre moyen de pores des couches

séparatrices de filtration est au moins inférieur d'un facteur **3**, et de préférence, d'au moins un facteur 5 par rapport à celui du support.

Les notions de couche séparatrice de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont bien connues de l'homme de l'art. Il est généralement
5 admis que :

- les couches séparatrices de microfiltration présentent un diamètre moyen de pores compris entre 0,1 et 2 μm ;
- les couches séparatrices d'ultrafiltration présentent un diamètre
10 moyen de pores compris entre 0,1 et 0,01 μm ;
- les couches séparatrices de nanofiltration présentent un diamètre moyen de pores compris entre 0,5 et 2 nm.

Il est possible que cette couche de micro ou d'ultrafiltration dite couche active soit déposée directement sur le support poreux (cas d'une couche de séparation monocouche), ou encore sur une couche intermédiaire de
15 diamètre moyen de pores moindre, elle-même déposée directement sur le support poreux (cas d'une couche de séparation monocouche). La couche de séparation peut, par exemple, être à base de, ou constituée exclusivement, d'un ou plusieurs oxyde métallique, carbure ou nitrure ou autres céramiques. En particulier, la couche de séparation sera à base de, ou constituée
20 exclusivement de TiO_2 , Al_2O_3 et ZrO_2 , seul ou en mélange.

Selon une caractéristique essentielle de l'invention, le support est façonné pour comporter une série d'obstacles **9** partant de la paroi interne **3₁** du canal **3** qui sont aptes à générer des perturbations dans l'écoulement et des forces de cisaillement d'amplitude suffisante pour faire
25 apparaître des recirculations, limitant ainsi, voire même évitant totalement, les phénomènes de colmatage. Les obstacles **9** font partie intégrante du support poreux monolithique, c'est-à-dire qu'il résulte de la géométrie même donnée au support poreux et ne sont nullement des éléments rapportés. L'ensemble support et obstacles forme un même monolithique poreux, sans
30 liaison, ni interface, ni joint d'aucune sorte. Il existe une identité et une continuité de matériau et de texture poreuse entre les obstacles et le support poreux. Ainsi, les obstacles **9** sont solides mécaniquement et chimiquement

d'égale résistance que le support. Les obstacles **9** sont recouverts entièrement par la couche séparatrice, de sorte qu'ils ne réduisent pas, mais au contraire augmentent, la surface filtrante de l'élément de séparation.

Les obstacles **9** ont pour rôle de se trouver sur le trajet du fluide qui circule à l'intérieur des canaux. Les obstacles **9** gênent ou perturbent le passage du fluide à traiter, obligeant leur contournement, en apparaissant entre deux positions prises selon l'axe longitudinal **A** du canal. Les obstacles entraînent ainsi des augmentations de la vitesse de circulation du liquide au droit de chacun d'eux, générant de fortes contraintes de cisaillement pariétales et des zones de turbulences où les phénomènes de colmatage sont réduits voire même supprimés. Les obstacles jouent le rôle de promoteurs de turbulences. Le nombre, la forme et les dimensions des obstacles sont adaptés pour promouvoir des écoulements en régime turbulent et faire apparaître des cisaillements et des recirculations suffisantes pour réduire, voire supprimer, les dépôts et le colmatage des pores au niveau de la paroi interne du canal.

De manière préférée, afin de favoriser un dépôt adéquat de la couche séparatrice sur l'obstacle, ce dernier présentera une forme arrondie. En particulier, l'obstacle **9** prendra naissance sur la paroi soit perpendiculairement à la paroi, soit avec un angle de raccordement inférieur à 90° , soit grâce à des congés de raccordement présentant des rayons de courbure compris entre 0,1 fois et 0,9 fois la hauteur de l'obstacle **9**.

Les obstacles **9** peuvent être présents à intervalles réguliers ou irréguliers. Deux ou plus de deux obstacles **9**, quand leur morphologie et leur dimension le permettent, peuvent être présents au niveau d'une même section droite du canal. Les nouvelles géométries de support envisagées dans la présente invention présentent une répétition d'un ou de plusieurs obstacles démarrant de la paroi du canal dont ils sont solidaires. Ces obstacles peuvent s'étendre de manière continue ou discontinue dans la direction de circulation du fluide, mais dans tous les cas, ils génèrent une variation de la section de passage à l'intérieur du canal, ce qui permet d'accroître les turbulences. Il est rappelé qu'au sens de l'invention, la section

de passage du canal est considérée comme variable si l'aire de la section droite du canal varie suivant l'axe longitudinal du canal et/ou la forme de la section droite du canal varie suivant l'axe longitudinal du canal et/ou les dimensions de la section droite du canal varient suivant l'axe longitudinal du canal, la section droite du canal étant prise perpendiculaire à l'axe longitudinal du canal.

Par exemple, les obstacles **9** génèrent une diminution de l'aire de la section de passage du canal **3**, par rapport à la section de passage maximale, comprise entre 1 % et 50 %.

10 Dans un canal circulaire de diamètre 20 mm, un obstacle diamétral (bâton) cylindrique de 4 mm de diamètre (**Fig. 1** et **1A** à **1C**) induirait une diminution de l'aire de la section de passage du canal, par rapport à la section de passage maximale, de l'ordre de 25%.

15 Dans un canal circulaire de diamètre 20 mm, un obstacle pariétal en forme de segment circulaire type « petit muret » (**Fig. 5** ou **6**) d'une hauteur de 1 mm induirait une diminution de l'aire de la section de passage du canal, par rapport à la section de passage maximale, de l'ordre de 1,7 %.

20 Dans un canal circulaire de diamètre 20 mm, un obstacle pariétal en forme de segment circulaire type « petit muret » (**Fig. 5** ou **6**) d'une hauteur de 3 mm induirait une diminution de l'aire de la section de passage du canal, par rapport à la section de passage maximale, de l'ordre de 9 %.

25 Dans un canal circulaire de diamètre 20 mm, un obstacle pariétal en forme de segment circulaire type « petit muret » (**Fig. 5** ou **6**) d'une hauteur de 10 mm induirait une diminution de l'aire de la section de passage du canal, par rapport à la section de passage maximale, égale à 50 %.

Dans un canal circulaire de diamètre 20 mm, il faudrait un obstacle axial en forme de sphère (**Fig. 2** ou **2A**) d'un diamètre de 14 mm pour atteindre une diminution de l'aire de la section de passage du canal, par rapport à la section de passage maximale, égale à 50 %.

30 Selon une variante de réalisation, il est à noter que les obstacles **9** ont leur surface de contact pour le fluide à traiter, située vers l'entrée qui est inclinée dans le sens de circulation du fluide à traiter.

En particulier, la paroi interne du canal intégrant les obstacles **9** peut comporter des reliefs tels que des creux, des bosses, des cannelures, des stries et/ou toutes autres morphologies capables d'agir comme autant d'obstacles jouant le rôle de promoteurs de turbulence lors de l'écoulement du fluide à l'intérieur desdits canaux.

De préférence, les obstacles **9** présentent une hauteur prise selon une direction diamétrale perpendiculaire à l'axe longitudinal **A** qui est supérieure à leur largeur divisée par deux (Cette largeur étant prise selon l'autre direction diamétrale perpendiculaire à l'axe longitudinal **A**).

Dans l'exemple de réalisation illustré aux **Fig. 1** et **1A**, les obstacles **9** sont réalisés sous la forme de barreaux ou de bâtons s'étendant diamétralement à l'intérieur du canal **3** à partir de deux parties de la paroi situées en vis-à-vis. Dans l'exemple illustré, les obstacles **9** s'étendent selon le diamètre du canal mais il est clair que les obstacles peuvent s'étendre à l'intérieur du canal, d'une partie à l'autre de la paroi à un niveau différent d'un diamètre du canal. Les obstacles **9** sont distribués à l'intérieur du canal **3** selon l'axe longitudinal **A** du support, à intervalles par exemple réguliers, en étant décalés entre eux d'une valeur angulaire déterminée constante. Dans l'exemple illustré aux **Fig. 1** et **1A**, les obstacles **9** sont décalés angulairement entre eux d'une valeur égale à 90° . Bien entendu, l'alternance angulaire entre les obstacles **9** peut présenter une valeur différente. De même, le pas entre les obstacles **9** pris selon l'axe longitudinal **A** peut être variable.

Dans l'exemple illustré, chaque barreau **9** possède une section droite transversale sensiblement constante sur la majeure partie de sa longueur et se trouve raccordé à la paroi interne **3₁** à chacune de ses extrémités, par une partie s'évasant jusqu'à la paroi interne.

Bien entendu, il peut être prévu un mode de réalisation des barreaux qui s'étendent selon une partie du diamètre seulement, en étant raccordé par une seule extrémité à la paroi interne **3₁** du support.

Dans le même sens, ces obstacles diamétraux **9** peuvent prendre des formes différentes du profil illustré aux **Fig. 1** et **1A**. A titre d'exemple,

les **Fig. 2** et **2A** illustrent des obstacles **9** s'étendant diamétralement à l'intérieur du canal **3** en présentant une forme sphérique. Ainsi, par exemple, chaque obstacle **9** comporte dans sa partie centrale, une sphère rattachée à deux parties symétriquement opposées de la paroi, par l'intermédiaire de
 5 deux bras de liaison. Bien entendu, la sphère présente une section inférieure à la section de passage du canal pour permettre son contournement par le fluide à traiter. Cette forme sphérique de l'obstacle **9** peut être remplacée par une forme ovoïde, oblongue, etc.

Comme expliqué en relation de la **Fig. 1**, les obstacles **9** sont disposés
 10 à l'intérieur du canal **A** à intervalles réguliers ou irréguliers, avec un décalage angulaire déterminé, égal par exemple à 90° dans l'exemple illustré à la **Fig. 2**.

Dans les exemples qui précèdent, les obstacles **9** s'étendent transversalement ou diamétralement à l'intérieur du canal **3** en se raccordant
 15 à chacune de leur extrémité en deux parties de la paroi du canal **3**. Selon une variante avantageuse de réalisation illustrée aux **Fig. 1B** et **1C**, les obstacles **9** qui s'étendent transversalement à la paroi du canal peuvent comporter un conduit **11** aménagé à l'intérieur de l'obstacle pour déboucher au niveau de la surface périphérique **5**. Les conduits **11** assurent la
 20 récupération et la circulation du perméat qui après avoir traversé la couche séparatrice et la matière poreuse constituant l'obstacle proprement dit, est ainsi transféré directement à l'extérieur du support **2**.

Les **Fig. 3**, **3A**, **3B** et **3C** illustrent un autre exemple de réalisation dans lequel les obstacles **9** s'étendent axialement à l'intérieur du canal **3** en
 25 étant raccordés ponctuellement d'une part à la paroi interne **3₁** du support par des ponts de liaison **9₁** et d'autre part, à chaque obstacle voisin situé en aval et/ou en amont dudit obstacle. Les obstacles **9** s'étendent ainsi axialement en chapelet.

Les obstacles **9** comportent une partie axiale **9₂** présentant différentes
 30 formes telles que ovoïde, oblongue, sphérique, hélicoïdale, etc., ou comme illustré à la **Fig. 3**, une forme en goutte d'eau. Chaque obstacle **9** est relié au support par un pont de liaison **9₁** entre la partie axiale **9₂** et la paroi

interne **3₁** du support. De préférence, les ponts de liaison **9₁** sont décalés angulairement suivant leur position selon l'axe longitudinal **A**, d'une valeur déterminée, égale dans l'exemple illustré aux **Fig. 3A à 3C**, à 90°. Comme déjà indiqué, chaque obstacle **9** est relié à un ou plusieurs obstacles voisins

5 par l'intermédiaire de leurs parties axiales **9₂**.

La **Fig. 4** illustre une autre variante de réalisation dans laquelle les obstacles **9** présentent la forme d'une hélice pariétale c'est-à-dire aménagée sur la partie interne **3₁** du support. Dans l'exemple illustré, l'élément de séparation comporte une série d'obstacles **9** formés chacun par un tronçon

10 d'une hélice et distribués régulièrement le long de l'axe longitudinal **A**. Chaque obstacle **9** se présente sous la forme d'une empreinte en creux ou en relief, aménagée sur la paroi **3₁** du support.

Bien entendu, il peut être envisagé de réaliser un obstacle en forme d'hélice, de manière continue d'une extrémité à l'autre du support. De même, il peut être prévu d'aménager plusieurs obstacles **9** sous forme

15 d'hélices discontinues, décalées angulairement entre elles ou continues avec des pas différents et/ou des hauteurs différentes.

La **Fig. 5** est un exemple de réalisation d'un canal d'un élément de séparation dans lequel les obstacles sont deux hélices pariétales **9₁, 9₂** qui

20 se croisent et dont les sens de rotation sont inversés et pour lesquelles les hauteurs et les pas H1, H2 sont différents et variables. Bien entendu,

- le nombre des hélices peut être supérieur à deux ;
- les pas de chacune des hélices peuvent être différents ou identiques ;
- 25 - pour une même hélice, son pas peut varier entre l'entrée et la sortie du canal ;
- la forme et la hauteur des obstacles peuvent varier entre chaque hélice et entre l'entrée et la sortie du canal.

Les positions des points de croisement entre les hélices peuvent

30 présenter une périodicité ou aucune périodicité.

Les **Fig. 6, 6A, 6B**, illustrent un autre exemple de réalisation d'un élément de séparation dans lequel l'obstacle **9** est une succession de murets

ou reliefs pariétaux droits s'étendant de manière inclinée par rapport à la direction de l'axe longitudinal **A** du canal. Cet obstacle **9** est formé par des tronçons successifs rectilignes dont les hauteurs, les formes et les inclinaisons peuvent varier. Par exemple, la hauteur de l'obstacle est plus grande que le rayon du canal et l'angle d'inclinaison de ces tronçons d'obstacle par rapport à l'axe longitudinal du canal peut être supérieur à 0° et inférieur à 90°, cet obstacle étant continu entre l'entrée et la sortie du canal.

La **Fig. 7** illustre une autre variante de réalisation dans laquelle le support **2** comporte des obstacles **9** s'étendant radialement à partir de la paroi interne **3₁** du support, en étant distribués le long de l'axe longitudinal **A** selon une répartition déterminée. Chaque obstacle **9** est réalisé par un mur, muret ou relief, avec un profil en secteur de disque. De préférence, la hauteur de l'obstacle est inférieure au demi-diamètre du canal **3**. Dans l'exemple illustré à la **Fig. 7**, les obstacles **9** sont aménagés le long de l'axe longitudinal selon une alternance de 180° alors que dans l'exemple illustré à la **Fig. 8**, les obstacles **9** sont décalés deux à deux de 90°.

Les **Fig. 9** et **9A** illustrent un autre exemple de réalisation d'un élément de séparation dans lequel des obstacles **9₁**, **9₂** continus entre l'entrée et la sortie du canal participent à la création de chicanes. Selon cette variante de réalisation, les deux obstacles pariétaux **9₁**, **9₂** sont non rectilignes et constitués de murets droits ayant deux hauteurs différentes et zigzagant en paroi pour former aléatoirement des chicanes.

Dans le cadre de l'invention, la fabrication du support poreux, voire de l'élément de séparation par flux tangentiel dans son entier, est réalisée grâce à une technique additive. Le procédé selon l'invention consiste à réaliser la structure tridimensionnelle du support par formation de strates élémentaires superposées et liées successivement entre elles de manière à faire croître progressivement la structure tridimensionnelle du support.

Le procédé a l'avantage, par rapport aux techniques antérieures, de réaliser le support en une seule étape de production ne nécessitant pas

d'outillage, ni d'usinage, et donc de permettre l'accès à une plus grande gamme de géométries de support et permet de faire varier les formes et dimensions des obstacles dans les canaux.

Dans le cas de l'utilisation d'une matière solide telle qu'une poudre, l'épaisseur du lit de poudre et donc de chaque strate successivement consolidée est relativement faible pour permettre sa liaison à la strate inférieure, par application de l'apport d'énergie ou projection du liquide. En particulier, une épaisseur de 20 μm à 200 μm de poudre sera déposée, cette épaisseur étant fonction de la technique additive sélectionnée.

C'est la répétition de la séquence binaire qui permet, strate après strate, de construire la forme tridimensionnelle souhaitée. Le motif de consolidation peut varier d'une strate à l'autre. La croissance de la forme tridimensionnelle souhaitée est réalisée selon un axe de croissance choisi.

La granulométrie de la poudre déposée est un des facteurs qui détermine l'épaisseur minimum de chaque lit de poudre, ainsi que le diamètre moyen des pores final obtenu. En particulier, on utilisera une poudre de la matière destinée à constituer le support, par exemple une poudre d'oxyde métallique, voire une poudre de l'un de ses précurseurs. La poudre déposée présentera, par exemple, une taille moyenne de grains de l'ordre de 35 μm pour l'obtention d'un diamètre moyen de pores dans le support en céramique de l'ordre de 10 μm .

La demanderesse a constaté que le réglage de différents paramètres tels que le choix du matériau et, pour un matériau donné, la taille moyenne des grains de la poudre mise en œuvre, et, pour un matériau et une granularité donnés, l'épaisseur du lit de poudre répété couche après couche d'une part et le réglage de différents paramètres propres à la technologie choisie pour la consolidation permet l'obtention et la maîtrise d'une texture poreuse résiduelle interconnectée au sein du monolithe consolidé. Cette texture poreuse résiduelle est le résultat d'un frittage contrôlé des grains de poudre laissant des vides inter-granulaires interconnectés.

Dans le cas de l'utilisation d'un faisceau d'énergie, les principaux paramètres, sur lesquels il est possible d'agir, sont sa focalisation c'est-à-dire

le diamètre du faisceau au niveau de l'impact avec le lit de poudre, la vitesse de balayage du lit de poudre par le faisceau de photons ou d'électrons ou encore le taux de recouvrement des surfaces d'impact du faisceau d'énergie lors de la constitution d'une strate.

- 5 Dans le cas de l'utilisation d'une projection de liquide, les principaux paramètres sur lesquels il est possible d'agir, sont le poids des gouttes, leur fréquence, la vitesse de balayage du lit de poudre par le « jet » de gouttes ou encore le taux de recouvrement lors de chaque passage.

- 10 La demanderesse a également constaté qu'il était possible, en modulant les différents paramètres précédemment décrits, d'ajuster la distribution en taille des pores et, pour chaque population de pores donnée, de maîtriser leur nombre et leur tortuosité.

- 15 Une fois la poudre agglomérée dans les zones sélectionnées, la matière non agglomérée est éliminée par toute technique appropriée. La fluidité initiale de la poudre utilisée facilite cette opération. Il est possible également d'utiliser des techniques de jet d'eau ou des vibrations pour se débarrasser des dernières traces de poudre restant en surface de la forme réalisée.

- 20 La consolidation finale de l'élément filtrant et l'état final de la texture poreuse sont, le plus souvent, obtenus par un ou plusieurs post-traitements thermiques qui ont pour objectif l'élimination des liants (déliantage) et/ou le frittage du matériau proprement dit. La température choisie pour un tel frittage final sera fonction de la nature du matériau inorganique utilisé et de la taille moyenne des grains de la poudre utilisée.

- 25 Le support, voire l'élément de séparation par flux tangentiel dans son entier, est ainsi réalisé strate après strate. Pour cela, en amont, grâce à un logiciel de conception par ordinateur, la structure tridimensionnelle du support ou de l'élément de séparation par flux tangentiel à réaliser, est découpée en tranches. L'objet virtuel en trois dimensions à réaliser est ainsi découpé en tranches bidimensionnelles de très fine épaisseur. Ces fines
30 tranches vont alors être réalisées une à une, sous forme de strates élémentaires superposées et liées entre elles, de manière à faire croître progressivement la forme tridimensionnelle souhaitée.

Cette structure tridimensionnelle est réalisée :

- soit par la répétition des étapes suivantes :
 - réalisation d'un lit d'une matière solide (poudre organique ou inorganique) ou liquide (précurseur organique ou liquide dans lequel est dispersée une poudre qui peut être organique ou inorganique) destinée à former le support poreux, le lit étant d'épaisseur constante selon une surface supérieure à la section dudit support poreux prise au niveau de la strate ;
 - consolidation localisée selon un motif déterminé pour chaque strate, d'une partie de matière réalisée pour créer la strate élémentaire, et liaison simultanée de la strate élémentaire ainsi formée à la strate précédente ;
 - soit par la création successive de cordons de matière formés suite à la fusion d'une poudre organique ou inorganique projetée dans le faisceau d'un laser selon le motif prédéterminé pour chaque strate ;
 - soit par fusion continue ou discontinue (goutte) d'un fil d'un précurseur solide thermofusible. Quand le précurseur est un polymère organique thermofusible utilisé seul le support est de nature organique et immédiatement utilisable pour le dépôt d'une couche de nature organique. Quand le précurseur est un mélange d'un polymère organique thermofusible et d'une poudre inorganique céramique ou métallique, le support est, après élimination du polymère servant de liant et après frittage des grains de la poudre inorganique, de nature inorganique.
- D'une manière générale dans le premier cas la matière utilisée est soit solide ou liquide et la consolidation des strates élémentaires est réalisée par un apport d'énergie ou par projection d'un liquide en fines gouttelettes. L'apport localisé d'énergie peut se faire avec un faisceau de lumière dirigé (LED ou LASER) ou un faisceau d'électrons dirigés, ou encore avec toute source d'énergie autorisant sa focalisation et un balayage du lit de poudre selon le motif sélectionné par CAO. L'interaction énergie-matière conduit alors, soit à un frittage, soit à une fusion/solidification de la matière, soit encore à une photo-polymérisation ou photo-réticulation de la matière, selon sa nature et celle de la source d'énergie utilisée.

L'apport localisé de liquide sur un lit de poudre peut se faire avec des microgouttelettes créées à l'aide d'un système piézo-électrique, éventuellement chargées et dirigées dans un champ électrostatique. Le liquide sera un liant ou un agent activateur du liant préalablement ajouté à la

5 poudre céramique.

L'utilisation d'une technique additive envisagée dans le cadre de l'invention permet d'obtenir, par rapport aux techniques antérieures, d'une part, un gain en termes de fiabilité et cadence de production, et d'autre part une grande variabilité quant au choix des formes du support et des formes et

10 reliefs qui peuvent être conformés dans le ou les canaux à l'intérieur du support.

Différentes techniques additives pouvant être utilisées, dans le cadre de l'invention, pour la conception de la forme tridimensionnelle, sont détaillées ci-après :

15 La SLS (de l'anglais Selective Laser Sintering) ou SLM (de l'anglais Selective Laser Melting)

Avec cette technique, une poudre de la matière destinée à constituer le support ou l'élément de séparation par flux tangentiel, une poudre organique ou, de préférence, une poudre d'un matériau inorganique métallique ou

20 céramique du type oxyde, nitrure ou carbure, voire une poudre de l'un de ses précurseurs, est déposée pour former un lit continu. Le faisceau d'un laser puissant est alors appliqué localement selon le motif sélectionné et permet d'agglomérer la poudre pour former la strate correspondant au support ou à l'élément de séparation, par flux tangentiel et la lier à la strate

25 précédente par frittage. Sous l'effet de l'apport d'énergie localisé, les grains de la poudre fusionnent partiellement et se soudent entre eux, ce qui donne sa cohésion à la strate, réalisant ainsi un pré-frittage de la forme en cours de réalisation. Un nouveau lit de poudre est ensuite étalé et le processus recommence.

30 Le faisceau du laser balaye la surface de la poudre de manière à consolider la matière selon le motif souhaité, strate par strate. Ce balayage peut être réalisé en déplaçant le laser selon des trajectoires parallèles. Il

peut être avantageux qu'il y ait un recouvrement de la surface d'impact du laser entre deux trajectoires parallèles successives. La quantité d'énergie reçue par le lit de poudre à l'endroit de l'impact du faisceau laser doit être telle que la fusion des grains de poudre reste partielle ou dans tous les cas que chaque grain fusionne suffisamment pour se lier avec ses plus proches voisins sans fermer la texture poreuse.

Les réglages de la machine dépendront donc, notamment, des caractéristiques intrinsèques du lit de poudre et de la nature du matériau déterminant l'efficacité de l'interaction photons/matière.

- 10 A titre indicatif, les conditions correspondant aux gammes présentées dans le **TABLEAU 1** ci-dessous pourront être utilisées :

TABLEAU 1

	Min	Max
Taille moyenne des grains de la poudre céramique	10 μm	100 μm
Epaisseur du lit de poudre	40 μm	200 μm
Puissance du Laser	100 W	1000 W
Vitesse de déplacement du laser	0,5 m/s	10 m/s

- 15 En ajustant localement la focalisation du faisceau laser et/ou la vitesse de déplacement du faisceau, il est possible d'ajuster la quantité d'énergie reçue par le lit de poudre et donc d'ajuster la densification du matériau céramique obtenu et, de ce fait, sa texture poreuse. Il est ainsi possible d'obtenir, à certains endroits, une texture poreuse correspondant à celle souhaitée pour la couche séparatrice de filtration, et à d'autres, celle souhaitée pour le support.

- 20 Bien que le frittage soit réalisé au fur et à mesure de la conception du support ou de l'élément de séparation par flux tangentiel, par application du laser, une étape finale de frittage pourra être avantageusement réalisée, une fois la croissance du support ou de l'élément de séparation par flux tangentiel achevée, afin de libérer les contraintes mécaniques résiduelles et d'homogénéiser la texture poreuse. La température choisie pour un tel

frittage final sera fonction de la nature du matériau inorganique utilisé et de la taille moyenne des grains de la poudre utilisée; par exemple, une température de 1300°C à 1500°C sera utilisée dans le cas de l'oxyde de titane.

- 5 Il est à noter que la fusion sélective de la poudre décrite ci-dessus peut être obtenue de manière analogue par un faisceau d'électrons correspondant à la technique EBM (Electron Beam Melting).

L'impression 3D

- 10 Le principe reste le même, mais dans ce cas, les strates déposées peuvent correspondre à un mélange de poudre organique ou inorganique, céramique ou métallique, de la matière constitutive du support, voire d'un de ses précurseurs, avec un liant lui-même sous la forme d'une poudre ou enrobant la poudre inorganique elle-même. De préférence, ce mélange sera homogène et les particules de poudre de la matière constitutive du support,
- 15 voire d'un de ses précurseurs, et celles du liant présenteront des tailles proches. A titre d'exemples de liants, on peut citer les résines furaniques, phénoliques et autres aminoplastes. Le pourcentage massique de liant sera compris entre 1 et 25% selon sa nature et le diamètre moyen de la poudre utilisé. Ensuite, un agent activateur du liant est projeté sous la forme de très
- 20 fines gouttelettes selon le motif sélectionné et entraîne localement l'agglomération de la poudre. L'agent activateur peut être un solvant du liant, qui après séchage quasi-instantané, permet de lier par collage les particules inorganiques entre elles ou les emprisonne à l'intérieur d'un réseau solide.
- Il est également possible de déposer uniquement une poudre organique ou
- 25 inorganique, céramique ou métallique, de la matière destinée à constituer le support, voire une poudre de l'un de ses précurseurs, pour former un lit continu et ensuite de projeter localement un liant qui sera alors une colle liquide à séchage rapide ou une résine liquide thermodurcissable.

- La projection de liant ou d'agent activateur qui se trouve sous forme
- 30 liquide est réalisée selon tout dispositif approprié, notamment un système piézo-électrique utilisé dans les imprimantes du type jet d'encre avec un balayage qui peut être réalisé en déplaçant la tête d'impression selon des

trajectoires parallèles. Il peut être avantageux qu'il y ait un recouvrement de la surface d'impact des gouttes entre deux trajectoires parallèles successives.

Après élimination de la poudre non agglomérée, le liant est éliminé lors du traitement thermique de frittage, ce déliantage étant terminé le plus souvent avant 500°C.

L'impression 3D permet, avec des tailles moyennes des grains de la poudre céramique comprises entre 30 et 100 μm de réaliser des épaisseurs du lit de poudre entre 80 et 300 μm et d'atteindre des vitesses de construction linéaire de la forme souhaitée comprises entre 25 et 100 mm/heure.

La LCM (Lithography-based Ceramic Manufacturing)

La LCM est une technique pour laquelle la poudre céramique est pré-mélangée à une résine photo-polymérisable, la consolidation par polymérisation étant obtenue avec une source de lumière LED ou LASER. Comme pour les techniques précédemment décrites, il est nécessaire de supprimer la poudre non réticulée avant le cycle thermique de frittage qui permet le déliantage c'est-à-dire l'élimination de la résine photo-polymérisable puis le frittage proprement dit.

L'utilisation de la LCM est limitée, de par le fait que, les grains de poudre doivent être transparents aux longueurs d'ondes considérées pour une polymérisation en volume sous et autour de l'impact lumineux.

Le FDM (Fused Deposition Modeling)

Le FDM est une technique utilisant un polymère organique solide thermo fusible auquel est ajoutée éventuellement une poudre inorganique. Cette technique vise à créer des dépôts successifs de cordons de matière à partir d'un fil ou d'un ruban. Le cordon de matière est réalisé par ramollissement ou fusion continue (extrusion) ou discontinue (goutte) de l'extrémité du fil ou du ruban. A l'inverse des techniques précédentes, il n'y a pas formation d'un lit de matière préalable. La consolidation des strates ou cordons de matière est réalisée par chauffage.

Selon une variante à cette technique, il peut être prévu de projeter une poudre inorganique pour assurer la création successive de cordons de

matière, cette poudre projetée dans un faisceau d'un laser fusionnant avant l'impact.

La Stéréolithographie (Stereolithography Apparatus SLA)

Cette technique, similaire dans le principe aux techniques précédentes, utilise une matière liquide tel un précurseur liquide photodurcissable dans lequel est incorporée une poudre inorganique. Le faisceau de photons (LED ou laser) balaye la couche de liquide et la polymérise localement.

Dans le cas de l'impression 3D ou de la LCM, la ou les couches séparatrices de filtration seront déposées une fois le support constitué, après l'opération finale de frittage. Le dépôt d'une couche séparatrice, notamment à la surface des canaux et des obstacles dans ces canaux du support consistera à déposer sur ce dernier une suspension contenant au moins une composition frittée destinée, après cuisson, à constituer une couche filtrante. Une telle composition présente une constitution classiquement utilisée dans la production des membranes inorganiques de filtration. Cette composition contient au moins un oxyde, un nitrure, un carbure, ou un autre matériau céramique ou un de leur mélange, les oxydes, nitrures et carbures métalliques étant préférés. La composition frittée est mise en suspension, par exemple, dans de l'eau. Pour éliminer le risque de présence d'agrégats et pour optimiser la dispersion des grains dans le liquide, la suspension obtenue est broyée, afin de détruire les agrégats et obtenir une composition composée essentiellement de particules élémentaires. La rhéologie de la suspension est ensuite ajustée avec des additifs organiques pour satisfaire aux exigences hydrodynamiques de pénétration dans les canaux des supports. La couche une fois déposée, celle-ci est séchée, puis frittée à une température qui dépend de sa nature, de la taille moyenne de ses grains et du seuil de coupure visé.

Dans le cas de la SLS ou de la SLM, la ou les couches séparatrices de filtration peuvent être générées simultanément avec la croissance du support ou bien déposées ultérieurement selon les méthodes de dépôt classiques utilisées dans la production de membrane. Là encore, la ou les couches séparatrices de filtration peuvent être déposées à partir de suspensions de

particules de la matière inorganique à déposer, ou d'un de ses précurseurs. De telles suspensions sont classiquement utilisées dans la production des éléments de filtration céramiques. Cette ou ces couches sont soumises après séchage à une opération de frittage qui permet de les consolider et de les

5 lier à la surface sur laquelle elles sont déposées. La granulométrie des particules présentes dans la suspension sera fonction de la texture poreuse souhaitée au final pour la couche séparatrice de filtration.

Les exemples, ci-après, illustrent l'invention, mais n'ont aucun caractère limitatif.

10 Des éléments tubulaires de séparation par flux tangentiel, du type de celui présenté sur les figures, sont fabriqués conformément à l'invention. Le support se présente sous la forme d'un tube de 300 mm à 1200 mm de long, dont la section droite transversale est circulaire, et présente un diamètre de 10 mm à 42 mm et dans lequel un canal rectiligne parallèle à l'axe du

15 tube est aménagé.

Exemple 1 : SLS / support seul

Matériau	Oxyde de titane
Taille moyenne des grains de la poudre	20-22 μm
Epaisseur du lit de poudre	40 μm
Focalisation (diamètre du faisceau laser au point d'impact avec la poudre)	50 μm
Atmosphère de la chambre	Air
Puissance du laser	500 W
Vitesse de déplacement du laser	2,5 m/s
% de recouvrement entre deux passages du laser	20 – 25 %
Température du frittage final	1380°C
Durée du palier à 1380°C	2 heures
Diamètre moyen de pores obtenu	6-7 μm

Exemple 2 : SLS / support + couche

Matériau	Oxyde de titane	
Taille moyenne des grains de la poudre	20-22 μm	
Epaisseur du lit de poudre	40 μm	
Focalisation (diamètre du faisceau laser au point d'impact avec la poudre)	50 μm	
Atmosphère de la chambre	Air	
Puissance du laser	500 W	
	Support	Couche séparatrice
Vitesse de déplacement du laser	5 m/s	1 m/s
% de recouvrement entre deux passages du laser	20 – 25 %	
Température du frittage final	1380°C	
Durée du palier à 1380°C	2 heures	
Diamètre moyen de pores obtenu	6-7 μm	1,4-1,5 μm

Exemple 3 : SLS / support seul

Matériau	Carbure de silicium
Taille moyenne des grains de la poudre	75-80 μm
Epaisseur du lit de poudre	120 μm
Focalisation (diamètre du faisceau laser au point d'impact avec la poudre)	100 μm
Atmosphère de la chambre	Argon
Puissance du laser	500 W
Vitesse de déplacement du laser	1,2 m/s
% de recouvrement entre deux passages du laser	30 – 35 %
Diamètre moyen de pores obtenu	25-30 μm

- 5 Dans ce cas, aucun frittage final n'est nécessaire.

Exemple 4 : Impression 3D

Matériau	Oxyde de titane
Taille moyenne des grains de la poudre	35-40 μm
Epaisseur du lit de poudre	80 μm
Type de liant	Résine furanique
% de liant	20 %
Vitesse de construction linéaire de la forme	30 mm/h
Température du frittage final	1500 °C
Durée du palier à 1500°C	6 heures
Diamètre moyen de pores obtenu	10-12 μm

- Dans le cas des exemples 1, 3 et 4, la fabrication de l'élément de séparation par flux tangentiel est complétée par le dépôt d'une couche
- 5 séparatrice à la surface du canal réalisée à partir de la suspension suivante.

Préparation de la suspension par broyage en broyeur à boulets

Matériau	Oxyde de titane
Taille moyenne des grains de la poudre avant broyage	3,6 μm
Ratio Oxyde de titane / eau	0,4
Durée du broyage	5 heures
Taille moyenne des grains de la poudre après broyage	1 μm
Ajout d'eau pour réglage de la rhéologie	200 à 400 centipoises

- Une couche séparatrice de microfiltration ayant un seuil de coupure de 1,4 μm est obtenue après un dépôt direct sur le support de la manière
- 10 suivante.

On fait pénétrer, par pompage, la suspension dans le canal pour la mettre en contact avec la surface du canal. Le mécanisme moteur du dépôt est l'attraction du liquide de la suspension par la porosité du support poreux.

L'épaisseur du dépôt de particules d'oxyde de titane en surface et donc la masse déposée par unité de surface dépend du temps de séjour de la suspension dans le canal du support.

Temps de séjour de la suspension dans les canaux	30 secondes
Masse déposée	50 à 60 g/m ²

- 5 L'opération est répétée deux fois pour une masse déposée finale de 110 g/m² environ.

Cycle de cuisson pour un frittage de la couche

Vitesse de montée en température jusqu'à 1200°C	100°C/heure
Durée du palier à 1200°C	1 heure
Refroidissement naturel	

- 10 La fabrication d'éléments de séparation par flux tangentiel de microfiltration avec des seuils de coupure inférieurs à 1,4 µm et des éléments de séparation, par flux tangentiel d'ultrafiltration et de nanofiltration seront obtenus par dépôts successifs sur une telle première couche à partir de suspensions plus fines avec des cycles thermiques adaptés.

- 15 L'invention n'est pas limitée aux exemples décrits et représentés car diverses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDECATIONS

1 - Elément de séparation par flux tangentiel d'un milieu fluide à traiter en un filtrat et un rétentat, ledit élément de séparation comportant un support poreux rigide monolithique (2) de structure rectiligne, dans lequel est aménagé un canal unique (3) pour la circulation du milieu fluide à traiter entre une entrée (6) et une sortie (7) pour le rétentat, en vue de récupérer un filtrat au niveau de la surface périphérique (5) du support, la surface extérieure (5) du support présentant un profil constant, caractérisé en ce que le support poreux rigide monolithique (2) délimite, à partir de la paroi interne (3₁) dudit canal (3), des obstacles (9) à la circulation du fluide à filtrer qui présentent une identité de matériau et de texture poreuse avec le support ainsi qu'une continuité de matériau et de texture poreuse avec le support, lesdits obstacles (9) générant des variations de la section de passage du canal.

2 - Elément de séparation par flux tangentiel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une couche séparatrice continûment déposée sur la paroi interne (3₁) du canal et venant recouvrir entièrement les obstacles (9).

3 - Elément de séparation par flux tangentiel selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les obstacles (9) génèrent des variations de la section de passage du canal si au moins l'un des trois critères suivants varie à savoir, l'aire de la section droite, la forme de la section droite, les dimensions de la section droite du canal.

4 - Elément de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les obstacles (9) correspondent à des reliefs discontinus aménagés sur la paroi interne du canal.

5 - Elément de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les obstacles (9) correspondent à des reliefs aménagés sur la paroi interne du canal, qui s'étendent de manière continue entre l'entrée et la sortie.

6 - Élément de séparation par flux tangentiel selon la revendication 4, caractérisé en ce que les obstacles discontinus s'étendent transversalement à l'intérieur du canal, d'une partie à l'autre du canal.

7 - Élément de séparation par flux tangentiel selon la revendication 6, caractérisé en ce que les obstacles délimitent intérieurement un conduit (**11**) de circulation pour le perméat débouchant au niveau de la surface périphérique (**5**) du support.

8 - Élément de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les obstacles (**9**) génèrent une diminution de l'aire de la section de passage du canal par rapport à la section de passage maximale comprise entre 1% et 50%.

9 - Élément monolithe de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les obstacles (**9**) ont leur surface de contact pour le fluide à filtrer, située vers l'entrée qui est inclinée dans le sens de circulation du fluide à traiter.

10 - Élément monolithe de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le support poreux (**2**) est réalisé en un matériau organique ou inorganique.

11 - Élément monolithe de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comporte un support poreux (**2**) et au moins une couche séparatrice continûment déposée sur la paroi interne du canal (**3**) et venant recouvrir entièrement les obstacles (**9**), chacune constituées d'une céramique, choisi parmi les oxydes, les nitrures, les carbures ou d'autres matériaux céramiques et leur mélanges, et, en particulier, d'oxyde de titane, d'alumine, de zircone ou d'un de leur mélange, de nitrure de titane, de nitrure d'aluminium, de nitrure de bore, de carbure de silicium éventuellement en mélange avec un autre matériau céramique.

12 - Élément monolithe de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que le support (**2**) présente un diamètre moyen de pores appartenant à la gamme allant de 4 μm à 40 μm .

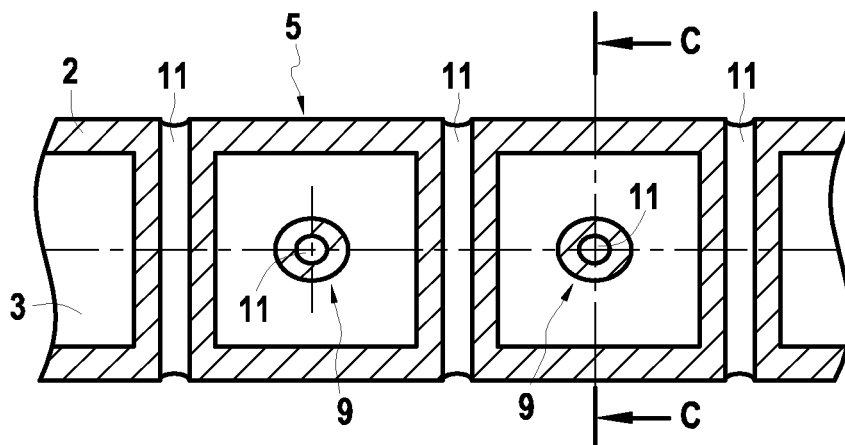
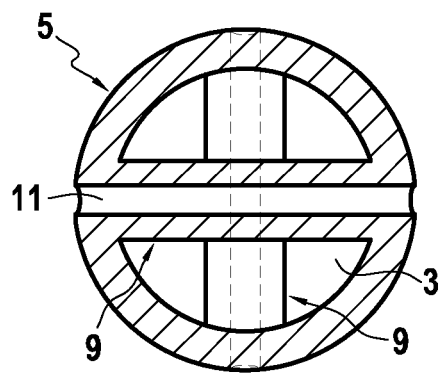
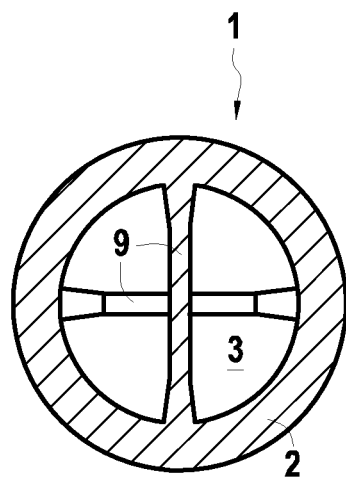
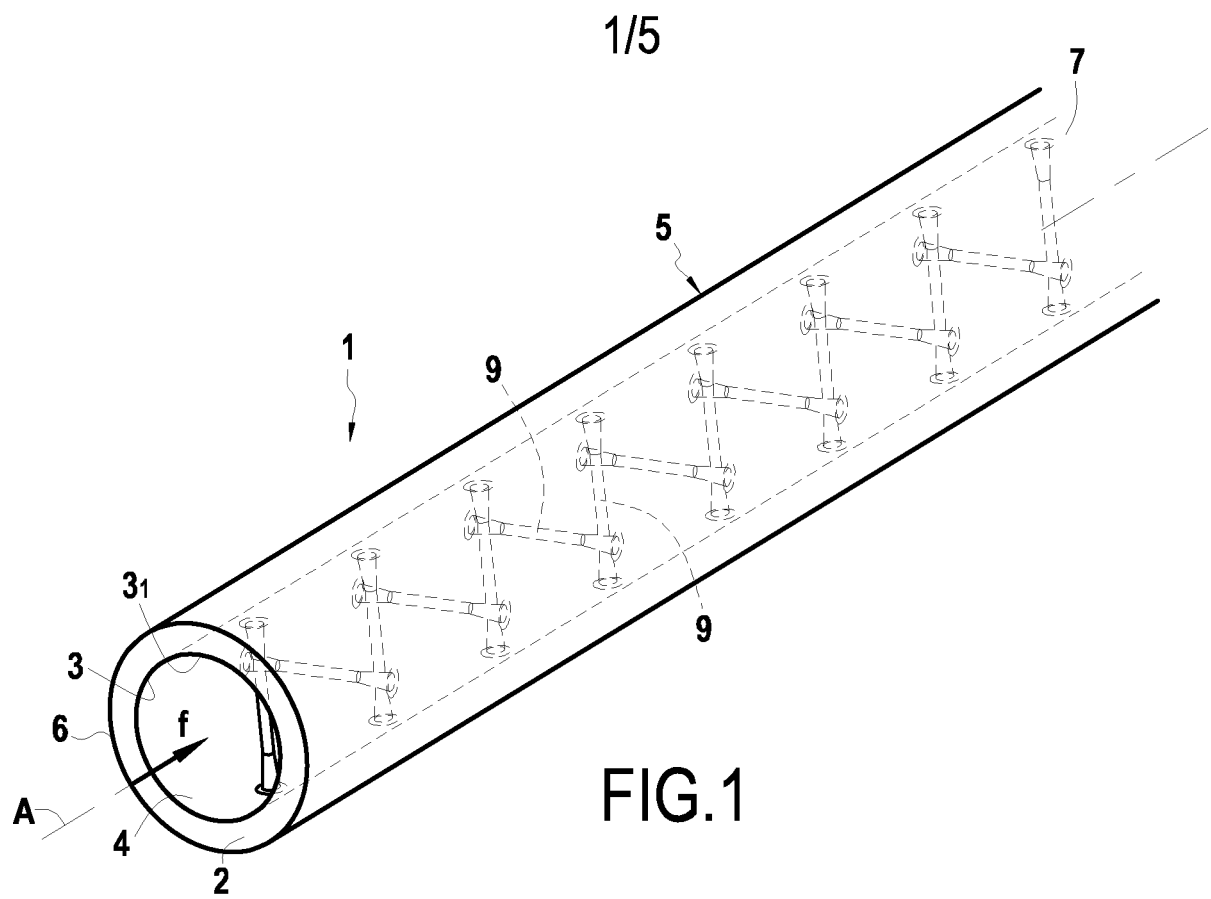
13 - Élément de séparation par flux tangentiel selon la revendication 12, caractérisé en ce que le diamètre moyen de pores correspond à la valeur d50

de la distribution volumique, pour laquelle 50% du volume total des pores correspondent au volume des pores de diamètre inférieur à ce d_{50} ; la distribution volumique étant obtenue par pénétration de mercure, par exemple selon la technique décrite dans la norme ISO 15901-1 :2005.

- 5 **14** - Procédé de fabrication d'un élément de séparation par flux tangentiel selon l'une des revendications 1 à 13, dans lequel la structure tridimensionnelle du support est réalisée par formation de strates élémentaires superposées et liées successivement entre elles, de manière à faire croître progressivement la forme tridimensionnelle souhaitée.
- 10 **15** - Procédé selon la revendication 14, caractérisée en ce qu'il consiste à réaliser la structure dimensionnelle, par répétition des étapes suivantes :
 - réalisation d'un lit continu d'une matière destinée à former le support poreux, le lit étant d'épaisseur constante selon une surface supérieure à la section dudit support poreux prise au niveau de la strate ;
 - 15 - consolidation localisée selon un motif déterminé pour chaque strate, d'une partie de matière réalisée pour créer la strate élémentaire, et liaison simultanée de la strate élémentaire ainsi formée à la strate précédente.
- 20 **16** - Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser des lits continus de matière solide se présentant sous la forme d'une poudre ou de matière liquide tels que des résines photopolymérisables.
- 25 **17** - Procédé de fabrication selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser un lit continu d'une matière solide se présentant sous la forme d'une poudre organique ou inorganique.
- 30 **18** - Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser un lit continu d'un milieu se présentant sous la forme d'un précurseur liquide photopolymérisable dans lequel a été disposée une poudre inorganique.
- 30 **19** - Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce que chaque strate est réalisée par fusion continue ou discontinue d'un fil d'un précurseur solide thermofusible qui est soit un polymère organique

thermofusible utilisé seul avec un support organique et une couche organique, ou soit un mélange d'un polymère organique thermofusible et d'une poudre inorganique céramique, avec un support de nature inorganique.

- 5 **20** - Procédé de fabrication selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'il consiste à créer successivement des cordons de matière par projection d'une poudre fondue dans le faisceau d'un laser.



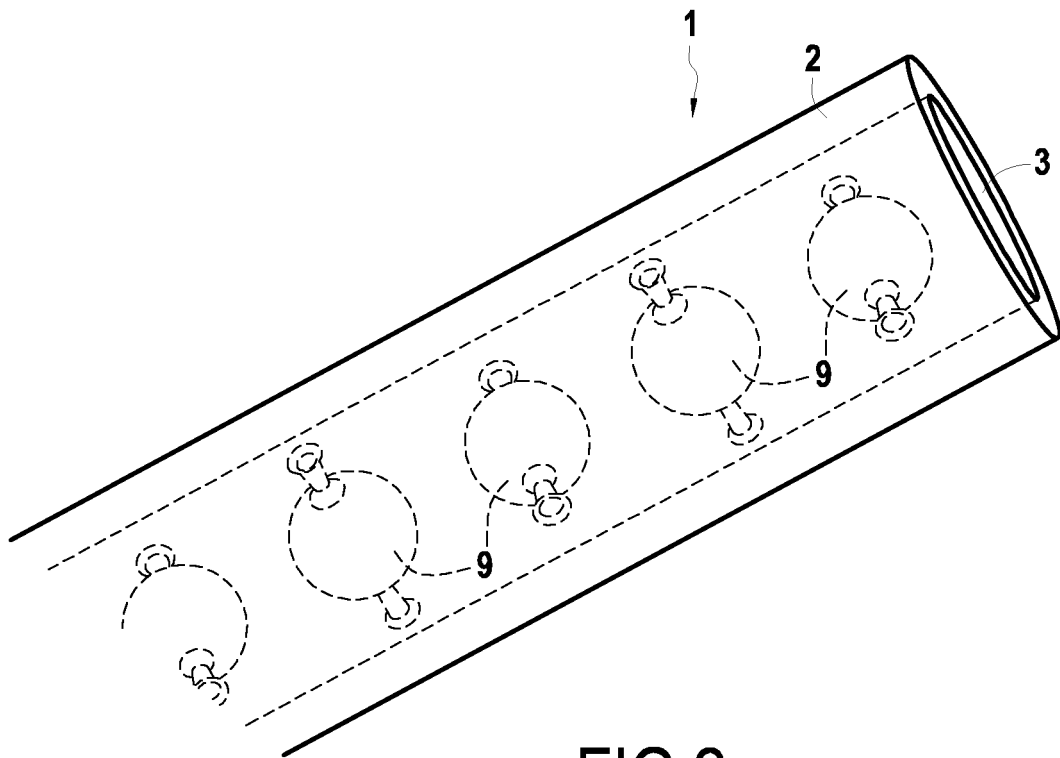


FIG. 2

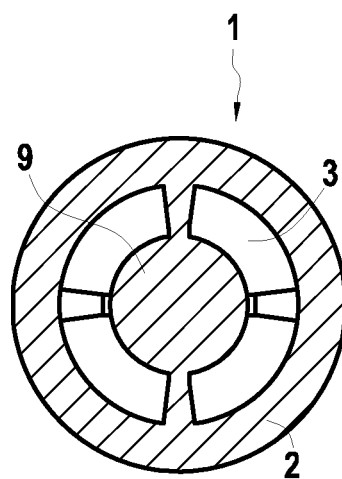


FIG. 2A

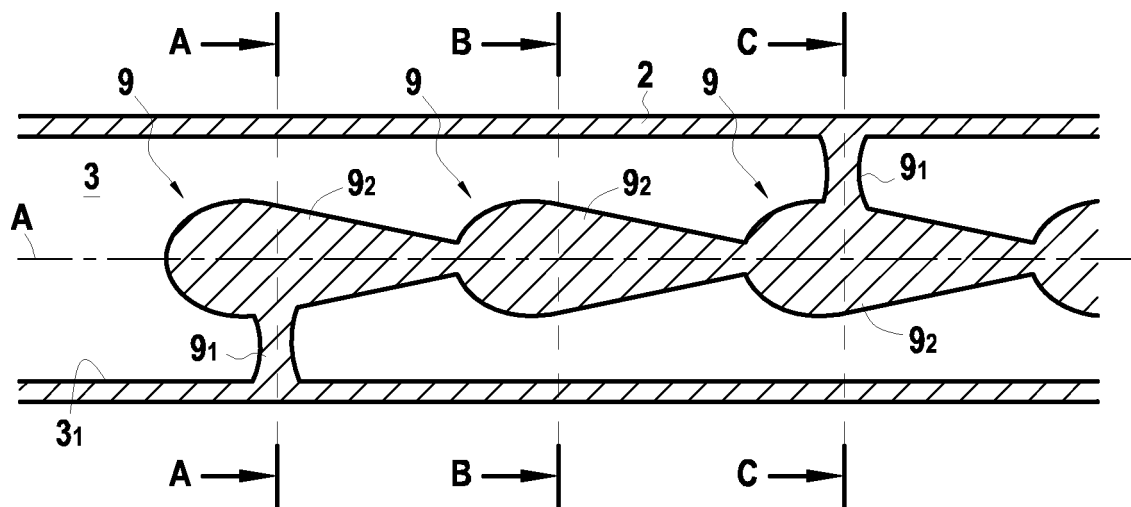


FIG.3

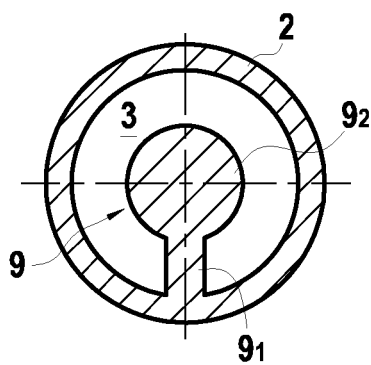


FIG.3A

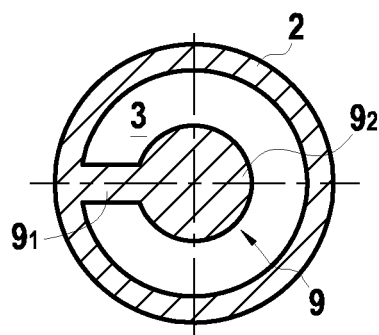


FIG.3B

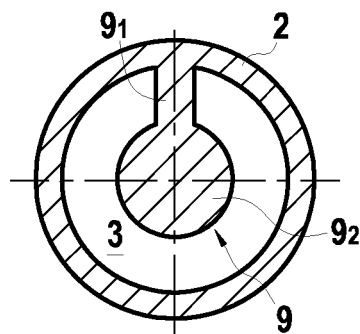


FIG.3C

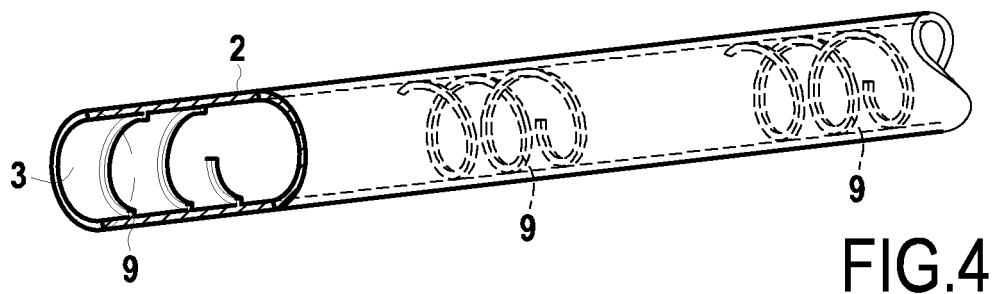


FIG. 4

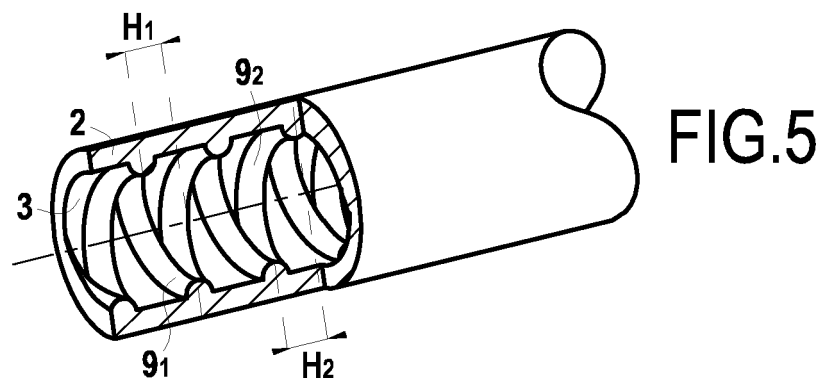


FIG. 5

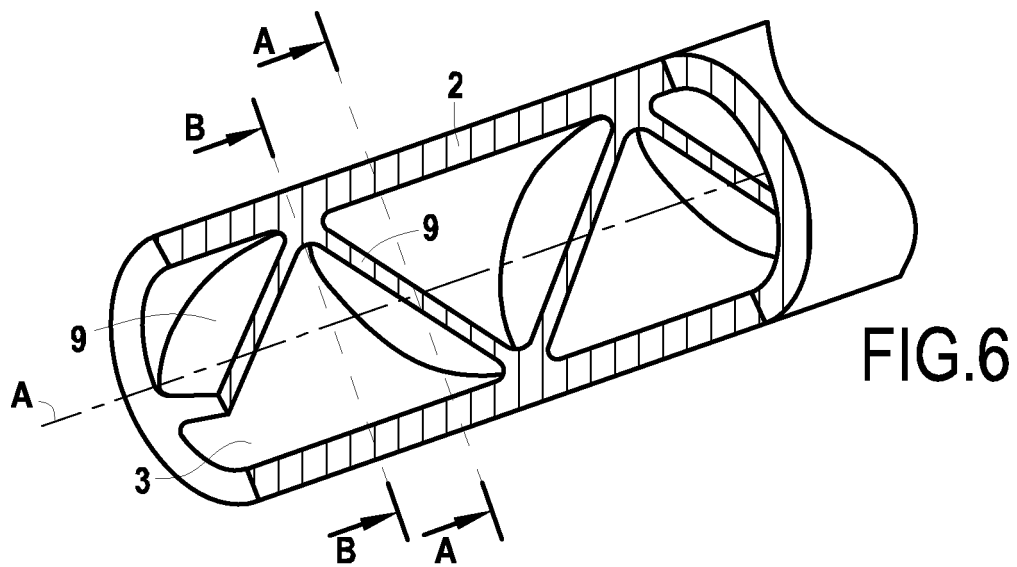


FIG. 6

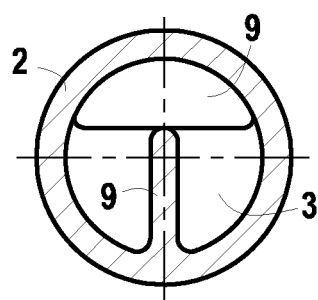


FIG. 6A

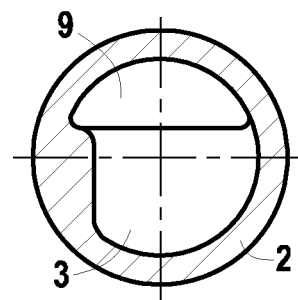


FIG. 6B

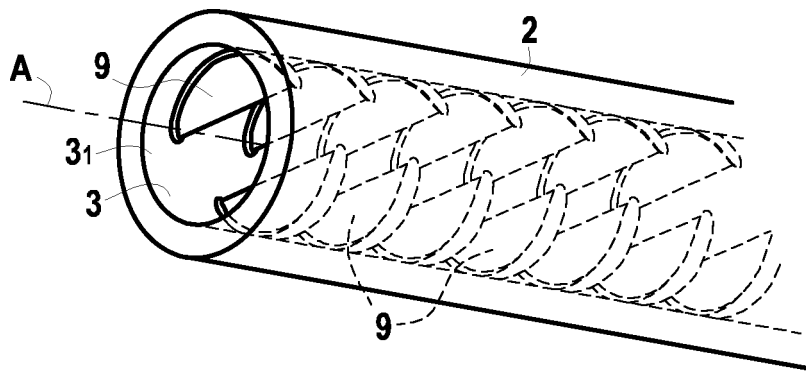


FIG. 7

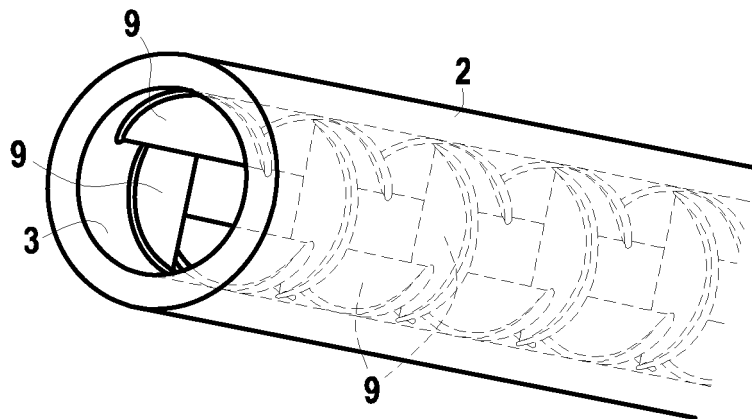


FIG. 8

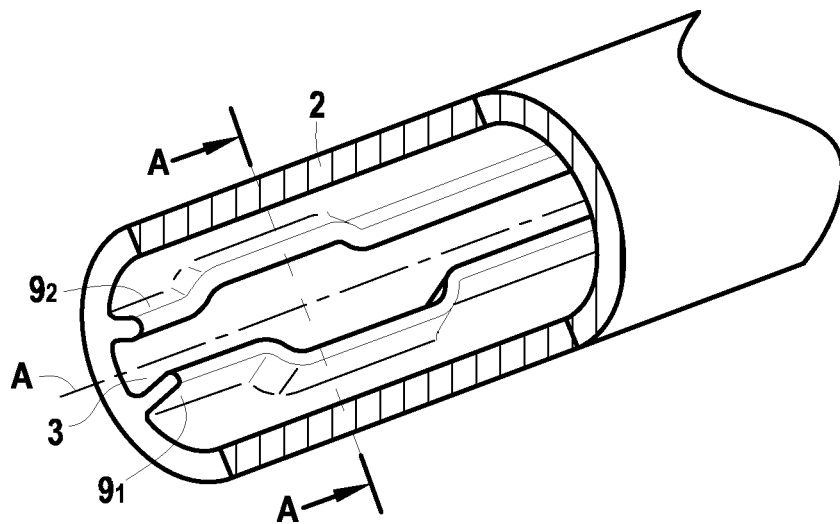


FIG. 9

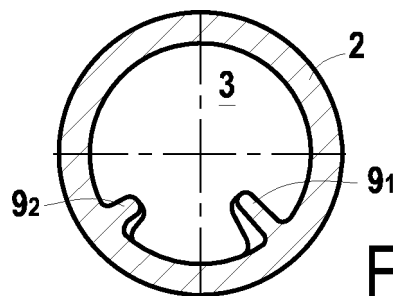


FIG. 9A

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

GB 2 223 690 A (WHITE ROGER STANLEY [GB]; WHITE TESSA JANE [GB]) 18 avril 1990 (1990-04-18)

FR 2 503 615 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 15 octobre 1982 (1982-10-15)

EP 0 813 445 A1 (ISIS INNOVATION [GB]) 29 décembre 1997 (1997-12-29)

WO 2012/032325 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]; COUPLAND DUNCAN ROY [GB]) 15 mars 2012 (2012-03-15)

WO 2013/144399 A1 (INVEST DE LA IND DEL JUGUETE CONEXAS Y AFINES ASOC DE [ES]) 3 octobre 2013 (2013-10-03) & EP 2 832 708 A1 (ASOCIACIÓN DE INVESTIGACIÓN DE LA IND DEL JUGUETE CONEXAS Y AFINES [ES]) 4 février 2015 (2015-02-04)

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

NEANT

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT