

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 801**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2008 E 08780431 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2125166**

54 Título: **Un método para reacondicionar una membrana de separación de gases**

30 Prioridad:

20.02.2007 US 890722 P

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

15.07.2014

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
2596 HR THE HAGUE, NL**

72 Inventor/es:

**DEL PAGGIO, ALAN ANTHONY y
SAUKAITIS, JOHN CHARLES**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 476 801 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

Un método para reacondicionar una membrana de separación de gases

Esta invención se refiere a un método para la reparación o el reacondicionamiento de un sistema de membrana para la separación de gases, y al uso del mismo.

5 Se utilizan comúnmente módulos de separación de gases compuestos para separar selectivamente un gas concreto de una mezcla de gases. Estos módulos de separación de gases de material compuesto pueden hacerse de diversos materiales, incluyendo, por ejemplo, materiales compuestos poliméricos y metálicos. Aunque estos módulos de separación de gases de material compuesto pueden proporcionar alternativas efectivas y económicas para la separación de gases en condiciones de proceso de baja temperatura, a menudo son inadecuados para su uso en el procesamiento de separación de gases a alta temperatura y presión.

10 Se describen en la técnica anterior ciertos tipos de módulos de separación de gases que están destinados para su uso en aplicaciones de separación de gases a alta temperatura y que tienen estructuras que consisten en una membrana metálica permeable al gas selectiva, montada en la superficie de un sustrato poroso. Por ejemplo, la publicación de patente de EE.UU. 2004/0237780 describe un módulo de separación de gases para la separación selectiva de gas hidrógeno de una corriente gaseosa que contiene gas hidrógeno. Se enseña en dicha publicación que el módulo de separación de gases se realiza depositando primero un metal selectivo a los gases sobre un sustrato poroso y a continuación raspando el sustrato recubierto resultante y, después de eso, depositando una segunda capa de un metal selectivo para los gases sobre el sustrato poroso pulido recubierto. Entre las técnicas mencionadas para depositar el metal selectivo a los gases se incluyen el chapado no electrolítico, la deposición térmica, la deposición de vapor químico, el electrochapado, la deposición por pulverización, el recubrimiento "sputter" o pulverización catódica, la evaporación por haz de electrones, la evaporación por haz de iones y la pirólisis por pulverización. El paso intermedio de abrasión o raspado, o de pulido del sustrato revestido, se usa para eliminar morfologías desfavorables de la superficie del sustrato recubierto, pero no hay sugerencia alguna de que tal raspado o abrasión pueda ser utilizada con el fin de eliminar una porción sustancial del primer material depositado para proporcionar una membrana selectiva a los gases más delgada y densa. Y, además, esta publicación no reconoce los problemas asociados con el uso de medios de abrasión de tamaño de partícula grande y cómo tal uso de medios de tamaño de partícula grande restringe la capacidad para proporcionar espesores de membrana más delgados debido a la profundidad de los arañazos causados por el medio de abrasión.

15 También, aunque el documento US 2004/0237780 describe un método de fabricación de un módulo de separación de gases que incluye una membrana selectiva a los gases densa que está soportada sobre un sustrato, no enseña ningún método económico para el reacondicionamiento o la reparación de un módulo de separación de gases ya fabricado cuando la membrana del mismo tiene un defecto tal que ya no es, o nunca lo fue, estanca a los gases de forma que evite fugas de gases no deseados a través de la membrana durante su uso. Las enseñanzas de la publicación, en cambio, se dirigen a un método de fabricación de un módulo de separación de gases nuevo o de uno original.

20 Es deseable proporcionar un módulo o sistema de separación de gases compuesto que tiene una membrana selectiva a los gases con un espesor que es tan delgado como sea posible para mejorar la velocidad de permeación de gas (flujo de gas) a través del mismo y para reducir al mínimo la cantidad de materiales metálicos caros, por ejemplo paladio, plata y oro, que se utilizan en su fabricación. La membrana selectiva a los gases debe ser estanca al gas o de otra forma libre de defectos que provoquen fugas de gases que normalmente no son permeables a través del material de membrana selectivo a los gases.

Además es deseable proporcionar un método de reacondicionamiento de un sistema de separación de gases de material compuesto que es defectuoso o que se ha convertido en defectuoso o dañado por el uso, de manera que la membrana selectiva a los gases del mismo ya no es estanca a los gases.

25 También es deseable proporcionar un método para hacer un sistema de separación de gases de material compuesto que tiene un espesor de la membrana selectiva a los gases excepcionalmente delgada, que es estanco a los gases.

En consecuencia, se proporciona un método de reacondicionamiento o de reparación de un sistema de membrana de separación de gases ya fabricado que ha estado en uso y que ha desarrollado un defecto o una fuga, en donde dicho método comprende:

30 proporcionar un sistema de membrana de separación de gases existente que comprende un soporte poroso sobre el que está soportada una capa de membrana que comprende un primer material selectivo a los gases elegido entre metales selectivos a los gases y que tiene un espesor de membrana;

35 eliminar una porción de dicha capa de membrana con partículas abrasivas de mayor tamaño de un diámetro medio de más de 3 μm y a continuación pulir dicho primer material selectivo a los gases de dicha capa de membrana mediante el uso de partículas abrasivas ultrafinas de un diámetro medio en el intervalo de 0,01 μm a 3 μm para proporcionar así dicha capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido de 10 a 90 por ciento del espesor de la membrana original antes de dicha etapa de eliminación; y

5 depositar sobre dicha capa de membrana que tiene dicho espesor de membrana reducido una sobrecapa que comprende un segundo material selectivo a los gases elegido entre metales selectivos a los gases y que tienen un espesor de la sobrecapa en el intervalo de 0,001 μm a 5 μm para proporcionar de esta forma dicho sistema de membrana de separación de gases que tiene dicha capa de membrana de dicho espesor de membrana reducido y dicha sobrecapa de dicho espesor de sobrecapa en donde la suma de dicho espesor de membrana reducido y dicho espesor de sobrecapa es menor que el espesor de la membrana original antes de dicha etapa de eliminación y la suma de dicho espesor de sobrecapa y dicho espesor de membrana reducido está en el intervalo de 0,001 μm a 9,9 μm .

10 El sistema de membrana de separación de gases comprende: un soporte poroso sobre el cual está soportada una capa de membrana de un primer material selectivo a los gases habiendo sido eliminada del mismo una porción sustancial del mismo mediante el uso de un abrasivo ultrafino para proporcionar así dicha capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido, en donde dicha capa de membrana está cubierta con una sobrecapa de un segundo material selectivo a los gases, y en donde dicha sobrecapa tiene un espesor de sobrecapa de forma que proporcione así dicho sistema de membrana de separación de gases que tiene dicha capa de membrana de dicho espesor de membrana reducido y dicha sobrecapa de dicho espesor de sobrecapa.

15 El sistema de membrana de separación de gases puede usarse en un procedimiento para la separación de hidrógeno de una corriente de gas que contiene hidrógeno, en donde dicho procedimiento comprende: hacer pasar dicha corriente de gas que contiene hidrógeno sobre un sistema de membrana de separación de gases reacondicionado, como se obtiene por el método anteriormente descrito, bajo unas condiciones de temperatura y presión tales que el hidrógeno procedente de dicha corriente de gas que contiene hidrógeno pasa selectivamente a través de dicho sistema de membrana de separación de gases; y recuperar el hidrógeno así separado.

20 La fig. 1A presenta una sección transversal de un sistema de membrana de separación de gases que incluye un soporte poroso sobre el cual está soportada una capa de membrana de un primer material selectivo a los gases.

25 La fig. 1B presenta una sección transversal del sistema de membrana de separación de gases de la fig. 1A después de haberse eliminado del mismo una porción significativa del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana para proporcionar así una capa de membrana de un espesor de membrana reducido.

La fig. 1C presenta una sección transversal del sistema de membrana de separación de gases después de aplicar o depositar una sobrecapa de un segundo material selectivo a los gases sobre la superficie de la capa de membrana del sistema de separación de gases de la fig. 1B.

30 La fig. 2 representa una sección transversal de un sistema de membrana de separación de gases tubular de la invención utilizado en un procedimiento para la separación selectiva de un componente gaseoso de una mezcla de gases.

La fig. 3 es un esquema simplificado de puesta a punto de la comprobación de fugas de varios módulos de membrana de separación de gases hechos de acuerdo con algunos de los métodos de la invención.

35 La invención se refiere a un método de reacondicionamiento de un sistema de membrana de separación de gases. La invención se refiere además a un método económicamente ventajoso de fabricación de un sistema de membrana de separación de gases que tiene una capa de membrana excepcionalmente fina de al menos un material selectivo a los gases.

40 Muchos de los materiales y componentes utilizados en la fabricación de sistemas de membrana de separación de gases pueden ser excepcionalmente caros. Por ejemplo, los metales nobles, tales como el paladio, el oro y la plata, usados en la formación de una capa de membrana selectiva a los gases de un sistema de membrana de separación de gases son costosos, y, por consiguiente, puede ser ventajoso económicamente reducir al mínimo la cantidad de metal noble que se utiliza en la fabricación de un sistema de membrana de separación de gases. También, en muchos casos, el soporte poroso que se usa en la preparación de un sistema de membrana de separación de gases para soportar la capa de membrana selectiva a los gases puede ser excesivamente caro, excediendo a veces el coste del material de soporte poroso incluso al del metal precioso de la capa de membrana selectiva a los gases.

45 Debido al alto coste del metal precioso selectivo a los gases, existe la ventaja de reducir al mínimo la cantidad del mismo utilizada en la preparación de un sistema de membrana de separación de gases. También, puede haber enormes ventajas económicas al ser posible el reacondicionamiento o la reconstrucción de un sistema de membrana de separación de gases que ha sido usado, pero se ha vuelto defectuoso como resultado de dicho uso, o el reacondicionamiento o la reconstrucción de un sistema de membranas de separación de gases obtenido de un proceso de fabricación, pero que tiene un defecto de fabricación que lo hace inutilizable.

50 En vista de lo que antecede, y en consecuencia, una realización de la invención se refiere a un método para hacer un sistema de membrana de separación de gases reacondicionado. Este sistema de membrana de separación de gases reacondicionado comprende un soporte poroso sobre el cual está una capa de membrana de un primer material selectivo a los gases habiéndose eliminado una porción sustancial de la misma mediante el uso de un abrasivo ultra-fino para proporcionar de esta forma la capa de membrana que tiene un espesor de membrana

- reducido y en donde la capa de membrana se cubre con una sobrecapa de un segundo material selectivo para los gases, teniendo la sobrecapa un espesor de sobrecapa. Este sistema de membrana de separación de gases reacondicionado, además, puede ser fabricado reacondicionando un sistema de membrana de separación de gases ya fabricado que ha sido usado y que ha desarrollado un defecto o una fuga, o uno que ha sido fabricado recientemente pero que tiene un defecto o escape indeseable que requiere la reelaboración del sistema de membrana de separación de gases. La capacidad para reacondicionar o reconstruir un sistema de membrana de separación de gases ya fabricado, al contrario que fabricar una desde el principio, puede proporcionar grandes beneficios de coste debido al ahorro que se deriva de la reutilización de los costosos materiales del soporte poroso y selectivo a los gases.
- 5 El método de reacondicionamiento de la invención comienza con un sistema de membrana de separación de gases existente que no es utilizable debido, por ejemplo, a un defecto o una fuga en su capa de membrana. El sistema de membrana de separación de gases existente que se elabora comprende en general un soporte poroso que soporta a una capa de membrana que comprende un primer material selectivo a los gases. La capa de membrana del sistema de membrana de separación de gases existente tiene un espesor de membrana.
- 10 El soporte poroso sobre el que descansa la capa de membrana puede incluir cualquier material de metal poroso que sea adecuado para ser usado como soporte para el material selectivo a los gases y que sea permeable para el hidrógeno. El soporte poroso puede ser de cualquier forma o geometría siempre y cuando tenga una superficie que permita la aplicación al mismo, o la deposición sobre el mismo, de la capa de material selectivo a los gases. Tales formas pueden incluir láminas planas o curvilíneas del material de metal poroso que tiene una superficie inferior y una superficie superior que definen juntas un espesor de lámina, o las formas pueden ser tubulares, tales como, por ejemplo, formas tubulares rectangulares, cuadradas y circulares que tienen una superficie interior y una superficie exterior que definen juntas un espesor de pared y definiendo la superficie interior de la forma tubular un conducto tubular.
- 15 El material de metal poroso se puede elegir entre cualquiera de los materiales conocidos por los expertos en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a ellos, los aceros inoxidable tales como, por ejemplo, la serie de aceros inoxidable 301, 304, 305, 316, 317 y 321, aleaciones HASTELLOY®, por ejemplo, HASTELLOY® B-2, C-4, C-22, C-276, G-30, X y otras, y las aleaciones INCONEL®, por ejemplo, aleación INCONEL® 600, 625, 690 y 718. El material metálico poroso, por tanto, puede comprender una aleación que es permeable al hidrógeno y que comprende hierro y cromo. El material de metal poroso puede comprender además un metal de aleación adicional elegido entre el grupo que comprende níquel, manganeso, molibdeno y cualquier combinación de los mismos.
- 20 Una aleación particularmente deseable adecuada para ser usada como material de metal poroso puede comprender níquel en una cantidad en el intervalo de hasta aproximadamente 70 por ciento en peso del peso total de la aleación y cromo en una cantidad en el intervalo entre 10 y 30 por ciento en peso del peso total de la aleación. Otra aleación adecuada para ser usada como material de metal poroso comprende níquel en el intervalo de 30 a 70 por ciento en peso, cromo en el intervalo de 12 a 35 por ciento en peso, y molibdeno en el intervalo de 5 a 30 por ciento en peso, estando estos porcentajes en peso basados en el peso total de la aleación. Se prefieren las aleaciones Inconel sobre otras aleaciones.
- 25 El espesor (p. ej. espesor de pared o espesor de la lámina como se describió anteriormente), la porosidad, y la distribución del tamaño de poros del sustrato de metal poroso son propiedades del soporte poroso elegido con el fin de proporcionar un sistema de membrana de separación de gases de la invención que tiene las propiedades deseadas y como se requieren en la fabricación del sistema de membrana de separación de gases de la invención. Se entiende que, a medida que aumenta el espesor del soporte poroso, cuando se utiliza en aplicaciones de separación de hidrógeno, tenderá a disminuir el flujo de hidrógeno. Las condiciones de funcionamiento, tales como la presión, la temperatura y la composición de la corriente de fluido, también pueden influir en el flujo de hidrógeno. Pero, en todo caso, es deseable usar un soporte poroso que tenga un espesor razonablemente pequeño para proporcionar un flujo elevado de gas a través del mismo. El espesor del sustrato poroso para aplicación típica contemplada a continuación puede estar en el intervalo de aproximadamente 0,1 mm a aproximadamente 25 mm, pero, preferentemente, el espesor está en el intervalo de 1 mm a 15 mm, y, más preferiblemente, de 2 mm a 12,5 mm, y, lo más preferiblemente, de 3 mm a 10 mm.
- 30 La porosidad del sustrato de metal poroso puede estar en el intervalo de 0,01 a aproximadamente 1. El término porosidad se define como la proporción de volumen no sólido respecto al volumen total (es decir, no sólido y sólido) del material de sustrato de metal poroso. Una porosidad más típica está en el intervalo de 0,05 a 0,8, e incluso de 0,1 a 0,6.
- 35 La distribución del tamaño de poro de los poros del sustrato de metal poroso puede variar estando el valor de la mediana del diámetro de poro de los poros del material de sustrato de metal poroso típicamente en el intervalo de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 50 μm . Más típicamente, el valor de la mediana del diámetro de poro de los poros del material de sustrato de metal poroso está en el intervalo de 0,1 μm a 25 μm , y más típicamente de 0,1 μm a 15 μm .

La capa de membrana que está soportada sobre un soporte poroso del sistema de membrana de separación de gases que se ha de reacondicionar se forma por la aplicación del material selectivo a los gases a la superficie del soporte poroso utilizando cualquier método adecuado conocido en la técnica que proporcione la capa de membrana que tiene un espesor de membrana. En la patente de EE.UU. n° 6.152.987 y en los documentos US 2004/0244583, US 2004/0237779, US 2006/0016332 y US 2004/0244590 se describen con detalle ejemplos de los diversos sistemas de membrana de separación de gases de la técnica anterior que pueden ser reacondicionados de acuerdo con el método de reacondicionamiento de la invención descrito en esta memoria descriptiva y los métodos de su fabricación, cada uno de las cuales publicaciones se incorporan al presente texto como referencia. También, los sistemas de membrana de separación de gases descritos en las solicitudes de patente provisional documentos US 60/864890 y US 60/864876, de las que ambas solicitudes de patente se incorporan al presente texto como referencia, pueden ser reacondicionados de acuerdo con el método de reacondicionamiento de la invención como se describe en el presente texto.

Un material selectivo a los gases, tal como se utiliza la expresión en la presente memoria, es un material que es permeable selectivamente a un gas cuando se encuentra en forma de una película densa delgada, y por tanto una capa fina densa de tal material funcionará permitiendo selectivamente el paso a través la misma de un gas elegido, mientras que impide el paso de otros gases. Los posibles metales selectivos a los gases incluyen paladio, platino, oro, plata, rodio, renio, rutenio, iridio, niobio, y aleaciones de dos o más de ellos. En una realización preferida de la invención, el material selectivo a los gases es un metal selectivo al hidrógeno tal como platino, paladio, oro, plata y combinaciones de los mismos, incluyendo aleaciones. El material selectivo a los gases más preferido es el paladio, la plata y aleaciones de paladio y plata. El material selectivo a los gases más preferido es el paladio.

La capa de membrana de un primer material selectivo a los gases se aplica al soporte poroso del sistema de membrana de separación de gases por cualquier medio adecuado o método conocidos por los expertos en la técnica, tales como, por ejemplo, los mencionados y descritos en las patentes y solicitudes de patente antes citadas. Los métodos de deposición posibles incluyen chapado no electrolítico, deposición térmica, deposición de vapor químico, electrochapado, deposición por pulverización, recubrimiento por pulverización catódica, evaporación por haz de electrones, evaporación por haz de iones y pirólisis de pulverización. Un método de depósito preferido es quimioplastia.

El espesor de membrana típico de la capa de membrana soportada sobre un soporte poroso o de un sistema de membrana de separación de gases que ha de ser reacondicionado puede estar en el intervalo de 1 μm a 50 μm , pero para muchas aplicaciones de separación de gases un espesor de membrana en el extremo superior de este intervalo puede ser demasiado grueso para proporcionar un flujo de gas razonable que permita la separación de gas deseada. Y también varios de los métodos de fabricación de la técnica anterior proporcionan con frecuencia sistemas de membrana de separación de gases que tienen capas de membrana de material selectivo a los gases que son inaceptablemente gruesas, que proporcionan una capacidad de separación de gases inaceptable. En general, un espesor de membrana que es mayor que 20 μm es demasiado grande para proporcionar una aceptable separación de hidrógeno de una corriente de gas, e incluso un espesor de membrana mayor que 15 μm , o incluso mayor que 10 μm no es deseable.

Como se sugirió anteriormente, una de las ventajas aportadas por el método de la invención es que proporciona una forma fiable de reacondicionamiento o de reparación de un sistema de membrana de separación de gases que tiene una capa de membrana que ha desarrollado una fuga y que por tanto ha dejado de ser estanco a los gases. En la reparación de estos sistemas de membrana de separación de gases, se reduce el espesor de la capa de membrana y luego se recubre con un espesor de una sobrecapa de un segundo material selectivo a los gases teniendo la sobrecapa una dimensión que es preferiblemente menor que la suma del espesor de la membrana reducido y el espesor de la sobrecapa.

Otra de las ventajas de los métodos de la invención descritos en el presente texto es que proporcionan la fabricación consistente de sistemas de membrana de separación de gases que tienen capas de membrana excepcionalmente finas, estancas al gas (es decir, densas), de material selectivo a los gases soportado sobre un soporte poroso. En particular, puede hacerse consistentemente una capa de membrana densa que sea de menos de 10 μm , y, típicamente, la capa de membrana densa tiene un espesor en el intervalo de 0,001 μm a 9,9 μm , preferiblemente de 0,01 μm a 9,5 μm , y lo más preferiblemente de 0,1 μm hasta 9 μm .

Para el reacondicionamiento del sistema de membrana de separación de gases, o de otro modo en la preparación de un nuevo sistema de membrana de separación de gases, se elimina de la capa de membrana una parte sustancial del primer material selectivo a los gases para proporcionar así una capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido. Para hacer esto, un aspecto importante del método de la invención es que se utiliza un abrasivo ultrafino en al menos las etapas finales de la eliminación de la parte sustancial del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana. Esto es importante debido a la necesidad de depositar subsiguientemente una sobrecapa ultrafina de un segundo material selectivo a los gases sobre la capa de membrana cuyo espesor ha sido reducido por la etapa de eliminación.

El tamaño de las partículas abrasivas del abrasivo ultrafino usado para eliminar la parte sustancial del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana tiene efecto sobre el tamaño de los arañazos resultantes

impuestos sobre la superficie de la capa de membrana que ha sido raspada, y por tanto afecta a la cantidad de segundo material selectivo a los gases que debe puesto sobre su superficie con el fin de formar una membrana estanca a los gases. De hecho, los problemas asociados con el uso de abrasivos de gran tamaño de partícula en la formación de capas de membrana de ultrafinas en la fabricación de módulos de separación de gases no son reconocidos en la técnica anterior, que, en general, describe sólo el uso de abrasivos que utilizan partículas abrasivas de los tamaños de grano más grandes, tales como grano 600, y, después, solamente con el propósito de eliminar morfologías de superficiales desfavorables de la superficie de un sustrato poroso revestido de un módulo de separación de gases.

En la etapa de eliminación del método de la invención, debe utilizarse un abrasivo que incluya partículas abrasivas suficientemente pequeñas de forma que, después de que el espesor de la capa de membrana es reducido por las mismas, puede ser aplicada una sobrecapa ultrafina y estanca a los gases de un segundo material selectivo para los gases a la capa de membrana que tiene el espesor de la membrana reducido. Aunque una parte de la capa de membrana se elimina por abrasión o trituración de la misma primero con partículas abrasivas grandes con el fin de eliminar más rápidamente cantidades del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana, un aspecto crítico de la invención es que, antes de la aplicación de la sobrecapa de segundo material selectivo a los gases, se lleva a cabo un pulido final con un abrasivo ultrafino que utiliza e incluye partículas de abrasivo ultrafinas pero que excluye partículas mayores.

Los abrasivos adecuados para ser usados en la eliminación de una porción del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana del sistema de membrana de separación de gases se pueden elegir entre cualquier tipo de abrasivo, tales como abrasivos ligados, abrasivos revestidos, y abrasivos sueltos, incluyendo partículas de abrasivo suspendidas en un líquido o abrasivos contenidos en una pasta. Pero la característica clave de tales abrasivos que se requiere es que las partículas de abrasión sean de tamaño ultrafino cuando se usan en el pulido final o pulido de la capa de membrana. Un abrasivo ultrafino, como se usa el término en esta memoria descriptiva, es un abrasivo compuesto por partículas de abrasión de tamaño de grano 1200 (diámetro medio de 3 μm) o más fino. Por tanto, las partículas de abrasión del abrasivo ultrafino han de tener un diámetro medio de partícula en el intervalo de hasta más de 3 μm . Con el fin de proporcionar la deposición de la sobrecapa más fina posible del segundo material selectivo a los gases sobre la capa de membrana que tiene el espesor reducido, es deseable usar partículas de abrasión tan finas como sea posible en el pulido final de la capa de membrana antes de la aplicación a la misma de la sobrecapa. Así pues, es deseable que los diámetros de las partículas de abrasión del abrasivo ultrafino no sean mayores que las que están en el intervalo de 0,01 μm a 2 μm , y preferiblemente de 0,01 μm a 1 μm . Los tamaños de grano pueden estar en el intervalo de grano 1200 a grano 10000, o más fino.

La composición de las partículas abrasivas del abrasivo ultrafino no es crítica y las partículas de abrasivo se pueden elegir entre los abrasivos naturales, tales como, por ejemplo, diamante, corindón, esmeril y sílice, o entre los abrasivos manufacturados tales como, por ejemplo, carburo de silicio, óxido de aluminio (fundido, sinterizado, sinterizado sol-gel), carburo de boro, y nitruro de boro cúbico. Sin embargo se prefiere el óxido de aluminio.

La cantidad del primer material selectivo a los gases eliminado de la capa de membrana debe ser tal como para permitir después de ello la deposición de una sobrecapa de un segundo material selectivo a los gases de forma tal que la suma de las dimensiones del espesor de la sobrecapa y el espesor de la membrana reducido sea menor que la dimensión del espesor de la membrana antes de su reducción. Típicamente, el espesor de la membrana de la capa de membrana antes de su reducción por la etapa de eliminación será mayor que el 80 por ciento de la suma de las dimensiones del espesor de la membrana reducido y el espesor de la sobrecapa.

Una de las ventajas del método de la invención descrito en el presente texto es que la etapa de eliminación permite la fabricación de un sistema de membrana de separación de gases reacondicionado que incluye una membrana estanca a los gases de un material selectivo a los gases (es decir, tanto el primer material selectivo a los gases como el segundo el material selectivo a los gases) que tiene una dimensión de espesor (es decir, del espesor de la membrana reducida y el espesor de la sobrecapa) menor que 10 μm y, en realidad, nada en la técnica anterior enfoca los problemas asociados con el reacondicionamiento o la reparación de sistemas de membrana de separación de gases dañados o defectuosos de forma que una membrana estanca a los gases de un primer material selectivo a los gases y un segundo material selectivo a los gases pueda ser depositada sobre el soporte poroso de manera que tenga una dimensión de espesor total menor que 10 μm .

En la invención, la cantidad del primer material selectivo a los gases retirado de la capa de membrana es tal que el espesor de la capa de membrana se reduce de 10 a 90 por ciento de su espesor original. Se prefiere más eliminar una parte sustancial del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana tal que su espesor de la membrana reducido esté en el intervalo de 20 a 90 por ciento del espesor original de la membrana y, lo más preferido, que la cantidad del primer material selectivo a los gases eliminado de la capa de membrana sea tal que el espesor de la membrana reducido sea de 30 a 90 por ciento del espesor original de la membrana.

Una vez que la parte sustancial del primer material selectivo a los gases se elimina de la capa de membrana, una cantidad de un segundo material selectivo a los gases se deposita sobre la capa de membrana que tiene el espesor reducido con el fin de proporcionar un sistema de membrana de separación de gases que tiene una capa de

membrana de un espesor de membrana reducido y una sobrecapa de un espesor de sobrecapa. En la invención, la suma del espesor de la sobrecapa y del espesor de la membrana reducido es menor que 10 μm .

5 Cualquier medio o método adecuado conocido por los expertos en la técnica puede usarse para depositar la sobrecapa de segundo material selectivo a los gases sobre la capa de membrana, incluyendo, por ejemplo, chapado no electrolítico, deposición térmica, deposición química de vapor, electrochapado, deposición por pulverización, recubrimiento catódico, evaporación por haz de electrones, evaporación por haz de iones y pirólisis por pulverización. Un método de deposición preferido es el chapado no electrolítico o quimioplastia. Un ejemplo de un método de deposición sin corriente eléctrica adecuado para la deposición del segundo material selectivo a los gases sobre la capa de membrana es el que se describe en la publicación US 2006/0016332.

10 Debido al uso del abrasivo ultrafino en la reducción del grosor de la membrana, puede aplicarse una sobrecapa muy delgada y estanca a los gases del segundo material selectivo a los gases a la superficie de la membrana y que tiene un espesor de sobrecapa de menos de 10 μm . El límite inferior para el espesor de la sobrecapa es de aproximadamente 0,001 μm , y el espesor de la sobrecapa está en el intervalo de 0,001 μm a 5 μm . Esto puede proporcionar un sistema de membrana de separación de gases reacondicionado que incluye una capa de membrana y una sobrecapa, en el que la suma del espesor de la sobrecapa y el espesor de la membrana reducido está en el intervalo de 0,001 μm a 9,9 μm , pero preferiblemente de 0,01 μm a 9,5 μm y, más preferiblemente, de 0,1 μm a 9 μm .

La membrana de separación de gases puede ser utilizada en la separación selectiva de un gas elegido de una mezcla de gases. La membrana de separación de gases es particularmente útil en la separación de hidrógeno de una corriente de gas que contiene hidrógeno, especialmente en aplicaciones a alta temperatura. Un ejemplo de una aplicación a alta temperatura en la que se puede usar la membrana de separación de gases es en el reformado con vapor de un hidrocarburo, tal como metano, para producir monóxido de carbono e hidrógeno, seguido por la reacción con agua del monóxido de carbono obtenido, en una reacción denominada de desplazamiento agua-gas para dar dióxido de carbono e hidrógeno. Estas reacciones catalíticas son reacciones de tipo de equilibrio, y la membrana de separación de gases es útil en la separación simultánea del hidrógeno obtenido, mientras que se realizan las reacciones con el fin de mejorar las condiciones de equilibrio para favorecer el rendimiento de hidrógeno. Las condiciones de reacción bajo las cuales las reacciones se llevan a cabo simultáneamente pueden incluir una temperatura de reacción en el intervalo de 400 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$ y una presión de reacción en el intervalo de 1 a 30 bares.

30 Como ya se ha indicado, la membrana de separación de gases puede ser utilizada en una amplia variedad de aplicaciones que implican la separación de hidrógeno de corrientes de gas que comprenden otros gases, por ejemplo los elegidos entre el grupo de gases que consiste en dióxido de carbono, agua, metano o mezclas de los mismos. En tales aplicaciones, las condiciones de temperatura puede estar en el intervalo de hasta 600 $^{\circ}\text{C}$, por ejemplo en el intervalo de 100 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$, y las condiciones de presión pueden estar en el intervalo de hasta 50 bares, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 40 bares.

Se hace referencia ahora a las Figs. que se proporcionan para ayudar a ilustrar ciertos aspectos de la invención.

Se representa en la fig. 1A una sección transversal de un sistema de membrana de separación de gases 10 que incluye un soporte poroso 12 (mostrado como un espesor parcial) sobre el cual se soporta una capa de membrana 14 que comprende un primer material selectivo a los gases. La capa de membrana 14 tiene un espesor de membrana 16.

La fig. 1B representa una sección transversal del sistema de membrana de separación de gases 20 después de que una porción sustancial 22 del primer material selectivo a los gases ha sido eliminada de la capa de membrana 14 mediante el uso de un abrasivo ultrafino para proporcionar así la capa de membrana que tiene un espesor reducido 24. La línea discontinua 26 representa el límite exterior de la capa de membrana 14 antes de la eliminación de la porción sustancial 22 (mostrada como un área vacía) del primer material selectivo a los gases de la capa de membrana 14. El resto del primer material selectivo a los gases no eliminado de la capa de membrana 14 se muestra teniendo un espesor reducido 24.

Se representa en la fig. 1C una sección transversal del sistema de membrana de separación de gases 30 después de la aplicación o la deposición de una sobrecapa 32 de un segundo material selectivo a los gases sobre la capa de membrana que tiene un espesor reducido 24. La sobrecapa 32 tiene un espesor de sobrecapa 34 y preferiblemente la suma del espesor reducido 24 y el espesor de la sobrecapa 34 es menor que el espesor de la membrana 16.

Se hace referencia ahora a la fig. 2, que representa una sección transversal de un sistema de membrana de separación de gases tubular 200 del sistema de membrana de separación de gases de la invención usado en un procedimiento para la separación selectiva de un componente gaseoso de una mezcla de gases. El sistema de membrana de separación de gases tubular 200 incluye un soporte poroso 202 que tiene una superficie interior 204 y una superficie exterior 206 que definen un conducto 208. Soportada sobre el soporte poroso 202 está una capa de membrana 210 que comprende un primer material selectivo a los gases que tiene un espesor de membrana reducido 212. La capa de membrana 210 se preparó mediante la deposición del primer material selectivo a los gases

sobre el soporte poroso 202 de una cantidad tal como para proporcionar un espesor de la membrana 214 que se extiende hacia fuera del soporte poroso 202 a la posición que se representa por la línea discontinua 216 y, a continuación, la eliminación del mismo de una parte sustancial del primer material selectivo a los gases mediante el uso de un abrasivo ultrafino para proporcionar de esta forma la capa de membrana 210 que tiene el espesor de la membrana reducido 212. Un segundo material selectivo a los gases es depositado sobre la capa de membrana 210 que tiene el espesor de la membrana reducido 212 como una sobrecapa 220. La sobrecapa 220 tiene un espesor de sobrecapa 222, y junto con la capa de membrana 210 que tiene un espesor de membrana reducido 212 y el soporte poroso 202, la combinación proporciona el sistema de membrana de separación de gases tubular 200.

Un método de uso del sistema de membrana de separación de gases tubular 200 puede ser para la separación selectiva de gas hidrógeno de una mezcla de gases que comprende gas hidrógeno. En este método, la mezcla de gases 224 se introduce en el extremo de entrada 226 del conducto 208 desde el que se retira un gas efluente 228 del extremo de salida 230 del conducto 208. A medida que la mezcla de gas pasa a través del conducto 208, el gas hidrógeno contenido en la mezcla de gas pasa selectivamente a través de y a lo largo de todo el sistema de membrana de separación de gases 200 a la zona exterior 232 que está fuera de la sobrecapa 220, la capa de membrana 210 y el soporte poroso 202 donde el hidrógeno separado selectivamente 234 pasa desde la zona exterior 232, preferiblemente, en una dirección, como se indica, que es en contracorriente a la dirección, como se indica, del flujo de la mezcla de gases 224.

Las condiciones de presión relativa dentro del conducto 208 y de la zona exterior 232 son tales que se favorece que la dirección del flujo de hidrógeno sea de dentro del conducto 208 a la zona exterior 232. Por consiguiente, la presión parcial de gas hidrógeno dentro del conducto 208 es inferior a la presión parcial del gas hidrógeno que está en la zona exterior 232.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención con más detalle, pero no deben considerarse limitantes del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Este Ejemplo 1 ilustra la fabricación de un módulo de separación de gases utilizando el método de la invención que incluye la eliminación de una parte sustancial de la capa de un material selectivo a los gases que ha sido depositada sobre un soporte poroso como capa de membrana de un módulo de separación de gases (sistema). La capa de membrana del módulo de separación de gases se forma mediante la deposición de una capa porosa de un primer material que se raspa o se pule, seguida por la deposición de una segunda capa de paladio.

Se fabricó un módulo de separación de gases usando un método similar al que se describe con detalle en el Ejemplo 2 de la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2004/0237780, la cual publicación se incorpora en el presente texto como referencia, seguido de la preparación adicional del módulo de separación de gases utilizando el método de la invención. El soporte poroso usado en la preparación del módulo de separación de gases era un tubo poroso de Inconel dúplex de 5 cm de diámetro exterior x 15 cm de longitud obtenido de Mott Corporation. El tubo de soporte se limpió y se oxidó al aire a una temperatura de 600 °C. El tubo de soporte oxidado fue sometido después a la activación de la superficie por inmersión en baños de SnCl_2 y PdCl_2 . Se depositaron secuencialmente capas porosas finas de paladio y plata sobre la superficie del tubo de soporte oxidado y activado en superficie mediante un método de chapado no electrolítico seguido por el raspado manual de la superficie usando papel de lija seco de grano 600 para proporcionar una membrana pulida. La membrana pulida se acabó depositando paladio de forma no electrolítica usando cuatro ciclos de chapado para proporcionar un módulo A de separación de gases final confeccionado de acuerdo con el método descrito en el documento US2004/0237780 antes mencionado y que tiene una capa de membrana de paladio densa que tiene un espesor de membrana de 19 μm .

El módulo de separación de gases A con un espesor de capa de membrana de paladio densa de 19 μm proporciona una baja permeación de hidrógeno y por tanto su uso no es práctico en muchas aplicaciones de purificación de hidrógeno. Para corregir este problema, la superficie del módulo de separación de gases A se molió después usando un papel de lija de óxido de aluminio de grano 60 hasta que se alcanzó un peso establecido para el módulo, que fue de aproximadamente el peso del módulo antes de la deposición de la capa de paladio densa. Se realizó un nuevo tratamiento con arena de la superficie del módulo de separación de gases A y de eliminación de la capa de membrana usando papeles de lija de óxido de aluminio de grano sucesivamente más fino siguiendo la progresión de grano de 60, 150, 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo A de separación de gases fue pulida después hasta un acabado de espejo usando una pasta de pulido ultrafino abrasivo compuesto por partículas de óxido de aluminio alfa de 0,3 μm para proporcionar al módulo A su capa de membrana inicial que tiene una parte sustancial de ella eliminada de la misma utilizando primero partículas abrasivas mayores, seguido por el uso de las partículas de abrasión finas para proporcionar la capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo A chapándola de forma no electrolítica con paladio en dos sucesivos baños de chapado sucesivos de 90 minutos.

El módulo de separación final de gas A tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa, de 3,84 μm de espesor.

Ejemplo 2

Este Ejemplo 2 ilustra el método de reacondicionamiento de un módulo de separación de gases o sistema de membrana que se ha puesto en servicio y que posteriormente ha desarrollado una fuga en su capa densa.

5 Se preparó un módulo de separación de gases compuesto (módulo B) usando un soporte Inconel dúplex de 2,5 cm de diámetro exterior x 15 cm de longitud proporcionado por Mott Corporation.

10 El módulo B fue preparado por deposición al vacío de un catalizador de paladio de tipo "eggshell" (cáscara de huevo), proporcionado por CRI Catalyst Company, sobre el soporte dúplex. El catalizador de tipo *eggshell* consiste en un material que se seca por pulverización sobre partículas de alúmina alfa de manera tal que el material añadido se encuentra solamente en la superficie de la alúmina alfa. Una descripción del catalizador de tipo *eggshell* de paladio, es decir, metal noble, se presenta en detalle en la solicitud de patente provisional pendiente en común con la presente, presentada el 8 de noviembre de 2006 y que tiene el n° de solicitud 60/864876, que se incorpora al presente texto como referencia. La capa de catalizador *eggshell* de paladio fue chapada después con una capa de paladio hasta que se formó una capa de membrana densa. El módulo completado tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa, de 5,08 µm de espesor.

15 El módulo B fue puesto en servicio y, después de algún tiempo en el entorno de reacción, desarrolló una pequeña fuga. El módulo B fue entonces retirado del servicio y reacondicionado por el método siguiente que se describe.

20 Una parte sustancial de la capa de membrana en la superficie del módulo B fue eliminada por abrasión con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino, siguiendo la progresión de grano de 400, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo B fue después pulida hasta un acabado de espejo usando una pasta de pulido abrasiva ultrafina que comprendía partículas de alúmina alfa de 0,3 µm para proporcionar al módulo B su capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido, por debajo del espesor de la capa de membrana del módulo B original. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo B chapándola con paladio de forma no electrolítica durante 45 minutos y, a continuación, haciendo un recocido a 500 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

25 El módulo B reacondicionado final tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa de 4,4 µm de espesor.

Ejemplo 3

Este Ejemplo 3 ilustra el método de reacondicionamiento o de reparación de un módulo de separación de gases o sistema de membrana que ha sido dañado durante su fabricación provocando una fuga en la capa densa del sistema de membrana.

30 El módulo C se hizo por el mismo método que se describe en el Ejemplo 2, pero durante su producción y después de que se formase una capa de membrana densa al gas de 6 µm, la capa de membrana del módulo C fue dañada con el resultado de una fuga. El módulo C se reparó después eliminando una parte sustancial de la capa de membrana por abrasión con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino, siguiendo la progresión de grano de 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo C fue entonces pulida hasta un acabado de espejo usando una pasta de pulido abrasiva ultrafina formada por partículas de alúmina alfa de 0,3 µm para proporcionar al módulo C su capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido por debajo del espesor de capa de membrana del módulo C original. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo C mediante chapado no electrolítico con paladio durante 90 minutos y, a continuación, recocido a 500 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

40 El módulo C reacondicionado final tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa de 7,2 µm de espesor.

Ejemplo 4

Este Ejemplo 4 ilustra el método de reacondicionamiento de un módulo de separación de gases o sistema de membrana que se ha puesto en el servicio y que posteriormente ha desarrollado una fuga en su capa de membrana densa hecha depositando primero un polvo metálico sobre la superficie de un sustrato poroso seguido por la colocación de una sobrecapa de paladio para formar una capa densa.

45 El módulo D se preparó aplicando a la superficie un soporte poroso Inconel dúplex de 2,5 cm de diámetro exterior y 15 cm de longitud proporcionado por Mott Corporation, una capa fina (menos de 0,1 gramos) de polvo de metal aleado de paladio y plata sobre la cual capa fina se depositó de forma no electrolítica una capa de paladio hasta que se formó una capa densa. El espesor de la capa de membrana era 11,3 µm.

50 El módulo D fue puesto en servicio y, después de algún tiempo en el entorno de reacción, desarrolló una pequeña fuga. El módulo D fue entonces retirado del servicio y reacondicionado.

El módulo defectuoso D fue reparado alisando la superficie con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino, comenzando con un papel de lija de grano 180 para eliminar una cantidad predeterminada de paladio. A continuación, una porción sustancial de la capa de membrana en la superficie del módulo D se eliminó de la misma

mediante abrasión con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino, siguiendo la progresión de grano de 220, 400, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo D fue entonces pulida hasta un acabado de espejo usando una pasta de pulido abrasiva ultrafina formada por partículas de alúmina alfa de 0,3 μm , para proporcionar al módulo D su capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido inferior al espesor de capa de membrana del módulo original D. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo D mediante chapado no electrolítico con paladio durante 90 minutos y, a continuación, recocido a 500 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

El módulo D reacondicionado final tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa de 6,26 μm de espesor.

Ejemplo 5

Este Ejemplo 5 ilustra la fabricación de un sistema de membrana de separación de gases depositando una capa de membrana excesivamente gruesa de un material selectivo a los gases, seguido de la eliminación de una parte sustancial de la capa de membrana de la misma para proporcionar de ese modo a la capa de membrana un espesor de la membrana reducido, y, a continuación, depositando una sobrecapa de un segundo material selectivo a los gases.

El módulo E fue preparado aplicando a la superficie de un soporte poroso INT-GRD-MC de 2,5 cm de diámetro exterior y 15 cm de longitud proporcionado por Mott Corporation, una capa gruesa (más de 0,1 gramo) de polvo de metal aleado de paladio y plata sobre la cual se depositó no electrolíticamente una capa de paladio hasta que se formó una capa densa. El espesor de la capa de membrana densa de paladio era 15,16 μm .

El módulo E de separación de gases con un espesor de la capa de paladio de la membrana densa de 15,16 μm proporciona una permeación de hidrógeno baja y, por tanto, su uso no es práctico en muchas aplicaciones de purificación de hidrógeno. Para corregir este problema, la superficie de la capa de la membrana de paladio densa se pulió con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino comenzando con un papel de lija de grano 150 para eliminar una cantidad predeterminada de paladio de la misma. A continuación, una porción sustancial de la capa de membrana en la superficie del módulo E fue eliminada de la misma mediante la abrasión con papel de lija de óxido de aluminio sucesivamente más fino, siguiendo la progresión de grano de 220, 400, 600, 800, 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo E fue después pulida a un acabado de espejo usando una pasta abrasiva de pulido ultrafino compuesta por partículas de alúmina alfa de 0,3 μm para proporcionar al módulo E su capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido por debajo del espesor de la capa de membrana del módulo original E. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo de E mediante chapado no electrolítico con paladio durante 90 minutos y, a continuación, fue recocido a 500 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

El módulo E reacondicionado final tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa de 5,85 μm de espesor.

Ejemplo 6.

Este ejemplo 6 ilustra el método de reacondicionamiento de un módulo de separación de gases preparado por un método descrito en la técnica y que ha desarrollado una fuga en su capa densa después de haber sido puesto en servicio.

Se fabricó un módulo de separación de gases usando un método similar al descrito con detalle en el Ejemplo 2 de la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2004/0237780, la cual publicación se incorpora al presente texto como referencia. El soporte poroso usado en la preparación del módulo de separación de gases fue un tubo poroso de Inconel dúplex de 2,5 cm de diámetro exterior y 15 cm de longitud obtenido de Mott Corporation. El tubo de soporte se limpió y se oxidó al aire a una temperatura de 600 °C. El tubo oxidado se sometió entonces a activación de la superficie mediante la inmersión del tubo oxidado en baños de SnCl_2 y PdCl_2 . Finas capas porosas de paladio y plata se depositaron secuencialmente sobre la superficie del tubo poroso oxidado y activado en la superficie por un método de chapado no electrolítico seguido por el raspado manual de la superficie usando lija seca de grano 600 para proporcionar una membrana pulida. La membrana pulida fue acabada mediante depósito no electrolítico de paladio usando cuatro ciclos de chapado para proporcionar un módulo F de separación de gases final que tiene una capa de membrana de paladio.

El módulo F fue puesto en servicio y, después de algún tiempo en el entorno de reacción, desarrolló una pequeña fuga. El módulo F fue retirado entonces del servicio y reacondicionado por el método descrito siguiente.

El módulo F dañado fue rechapado con una capa de paladio densa de 14 μm de espesor que proporciona una permeación de hidrógeno baja y que, por tanto, hace que el módulo F rechapado sea inadecuado para su uso en muchas aplicaciones de purificación de hidrógeno. Para corregir este problema, la superficie del módulo de separación de gases F fue molida utilizando un papel de lija de óxido de aluminio de grano 36 y de grano 60 hasta que se alcanzó un peso predeterminado para el módulo, que era aproximadamente el peso del módulo antes de la deposición de la capa de paladio densa. Otro lijado de la superficie del módulo F de separación de gases y la eliminación de la capa de membrana se llevaron a cabo usando papeles de lija de óxido de aluminio de grano sucesivamente más fino, siguiendo la progresión de grano de 60, 150, 1000, 1500 y 2000. La superficie del módulo

5 F de separación de gases luego fue pulida hasta un acabado de espejo usando una pasta de pulido abrasiva ultrafina compuesto por partículas de óxido de aluminio alfa de 0,3 micrones para proporcionar al módulo F su capa de membrana inicial que tiene una parte sustancial de la misma eliminada de ella usando las partículas de abrasión finas para proporcionar la capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido. Después se aplicó una sobrecapa de paladio a la capa de membrana del módulo F chapándola de forma no electrolítica con paladio en dos baños de chapado sucesivos de 90 minutos.

El módulo F de separación final de gas tenía una capa de paladio selectiva a los gases densa de 1,09 μm de espesor.

Ejemplo 7.

10 Este Ejemplo 7 describe el método de ensayo para determinar si el módulo de separación de gases en concreto es a prueba de fugas o no, y para medir la velocidad de fuga de los módulos de separación de gases defectuosos.

15 Los valores de la velocidad de fuga de nitrógeno de los distintos módulos de membrana de A a F que tiene la capa de paladio densa original y tales módulos que tienen la capa de paladio densa final fueron ensayados cada una de ellas usando un dispositivo de prueba como se muestra en el esquema de la fig. 3. Una columna de flujo de nitrógeno 330 fue utilizada en la medida de las velocidades de fuga de nitrógeno de los módulos. La columna de flujo de nitrógeno 330 comprende un tubo de plexiglás 332, que tiene una tapa de cierre de plexiglás en el fondo 334, y una parte superior 335 que consiste en una parte superior atornillada (no representada) capaz de ser asegurada y retirada de la parte superior de la columna de flujo del nitrógeno 330. La parte superior atornillada fue dotada de una abertura y se equipó operativamente con un accesorio *swagelock* (no representado) que en combinación permitió la inserción de un miembro tubular o tubo 336 a través de la abertura y la fijación del miembro tubular 336 en su sitio. El miembro tubular 336 incluía una longitud de tubo 338 hecho de un metal denso (no poroso), en donde en su extremo 340 fue fijado el módulo 342 con una junta estanca a los gases. Se mostraba en la superficie exterior del módulo 342 la capa de paladio 344. En la parte inferior del módulo 342 estaba otra longitud de tubo 346 hecho de un metal denso (no poroso), que en su extremo del fondo 348 estaba fijada con un cierre estanco al gas una tapa 350. Se suministró gas nitrógeno al interior 352 de la columna de flujo de nitrógeno 330 por medio del conducto 354, que también estaba equipado con un regulador de presión 356 para controlar la presión de nitrógeno en el interior 352 a la presión deseada de aproximadamente 1 atmósfera. El conducto 358 se conectó operativamente al miembro tubular 336 y proporcionó la eliminación de gas nitrógeno y la medida de la velocidad de flujo que se fugó a través del módulo particular 342 que se estaba ensayando. Conectado operativamente al conducto 358 había un medio de medida del flujo 360 para medir la velocidad de flujo de gas a través del conducto 358.

Tabla 1 - Espesores de membrana de módulos de separación de gases antes de la abrasión de la misma y después de la abrasión y la deposición de una sobrecapa de paladio

Módulo	Espesor de la capa de Pd densa original (μm)	Velocidad de fuga (sccm)	Espesor de la capa de Pd densa final (μm)	Velocidad de fuga (sccm)
A	19	15	3,84	0
B	5,08	14	4,4	0
C	6	1,6	7,2	0
D	11,3	9,7	6,26	0
E	15,16	1,5	5,85	0
F	14	110	1,09	1

35 Los datos presentados en la Tabla 1 demuestran algunas de las muchas ventajas proporcionadas por el método de fabricación de un sistema de membrana de la invención y por el propio sistema de membrana. Para todos los módulos (A a F), el espesor de la capa de paladio densa final es significativamente menor que 10 μm y, para todos los módulos menos uno, el espesor de la capa de paladio densa final fue significativamente menor que el de la capa de paladio densa original del módulo dado. Incluso con el espesor de la capa de paladio densa final extraordinariamente pequeño, el método de fabricación fue capaz de proporcionar un sistema de membrana que tiene una capa de membrana que está esencialmente libre de fugas. El método proporciona un sistema de membrana que tiene una membrana densa (estanca a los gases) de un espesor que está reducido significativamente, que proporciona de esta forma menores costes de material en su fabricación. Además, los datos anteriores demuestran también la capacidad para reacondicionar o reparar sistemas de membrana ya fabricados que han sido dañados o que son o se han vuelto defectuosos. Esta capacidad para reparar o reacondicionar sistemas de membrana ya fabricados proporciona unas importantes ventajas económicas eliminando la necesidad de usar nuevos materiales para hacer un sistema de membrana.

REIVINDICACIONES

1. Un método de reacondicionamiento o de reparación de un sistema de membrana de separación de gases ya fabricado que ha estado en uso y que ha desarrollado un defecto o una fuga, en donde dicho método comprende:
- 5 proporcionar un sistema de membrana de separación de gases existente que comprende un soporte poroso sobre el que está soportada una capa de membrana que comprende un primer material selectivo a los gases elegido entre metales selectivos a los gases y que tiene un espesor de membrana;
- 10 eliminar una porción de dicha capa de membrana con partículas abrasivas de mayor tamaño de un diámetro medio de más de 3 μm y a continuación pulir dicho primer material selectivo a los gases de dicha capa de membrana mediante el uso de partículas abrasivas ultrafinas de un diámetro medio en el intervalo de 0,01 μm a 3 μm para proporcionar así dicha capa de membrana que tiene un espesor de membrana reducido de 10 a 90 por ciento del espesor de la membrana original antes de dicha etapa de eliminación; y
- 15 depositar sobre dicha capa de membrana que tiene dicho espesor de membrana reducido una sobrecapa que comprende un segundo material selectivo a los gases elegido entre metales selectivos a los gases y que tiene un espesor de sobrecapa en el intervalo de 0,001 μm a 5 μm para proporcionar de esta forma dicho sistema de membrana de separación de gases que tiene dicha capa de membrana de dicho espesor de membrana reducido y dicha sobrecapa de dicho espesor de sobrecapa en donde la suma de dicho espesor de membrana reducido y dicho espesor de sobrecapa es menor que el espesor de membrana original antes de dicha etapa de eliminación y la suma de dicho espesor de sobrecapa y dicho espesor de membrana reducido está en el intervalo de 0,001 μm a 9,9 μm .
- 20 2. Un método según la reivindicación 1, en donde el espesor de membrana original antes de dicha etapa de eliminación está en el intervalo de 1 μm a 50 μm .
3. Un método según la reivindicación 1, en donde las partículas abrasivas ultrafinas tienen un diámetro medio en el intervalo de 0,01 μm a 2 μm .

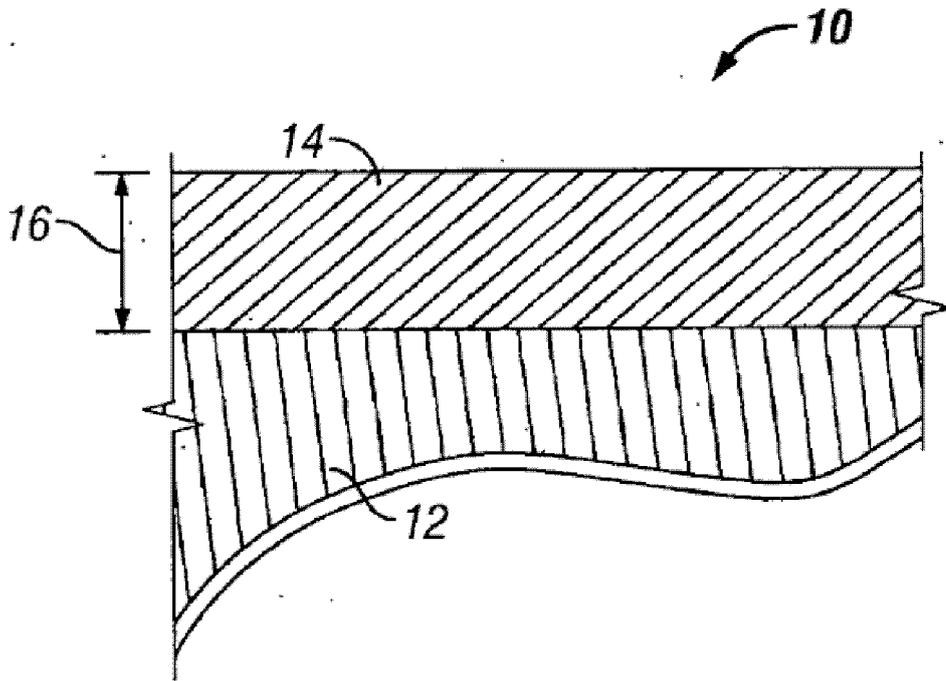


FIG. 1A

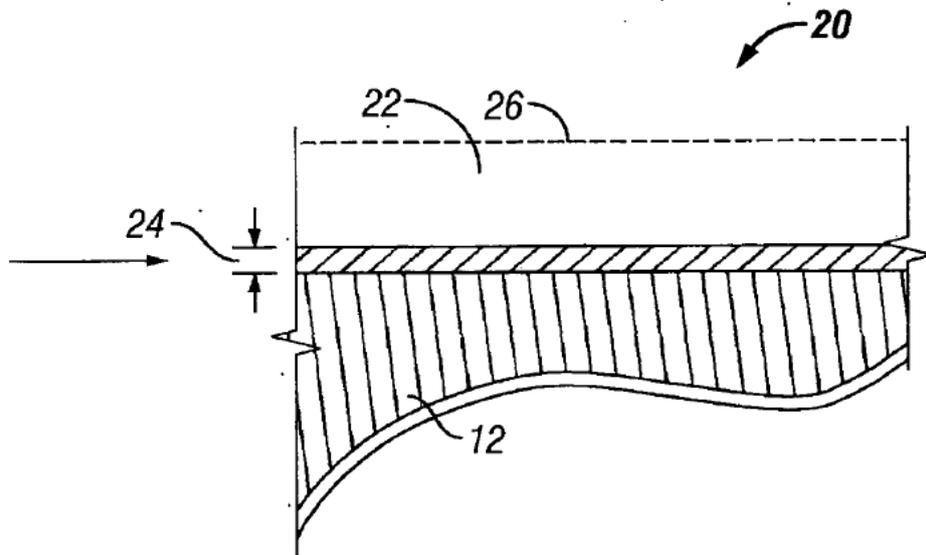


FIG. 1B

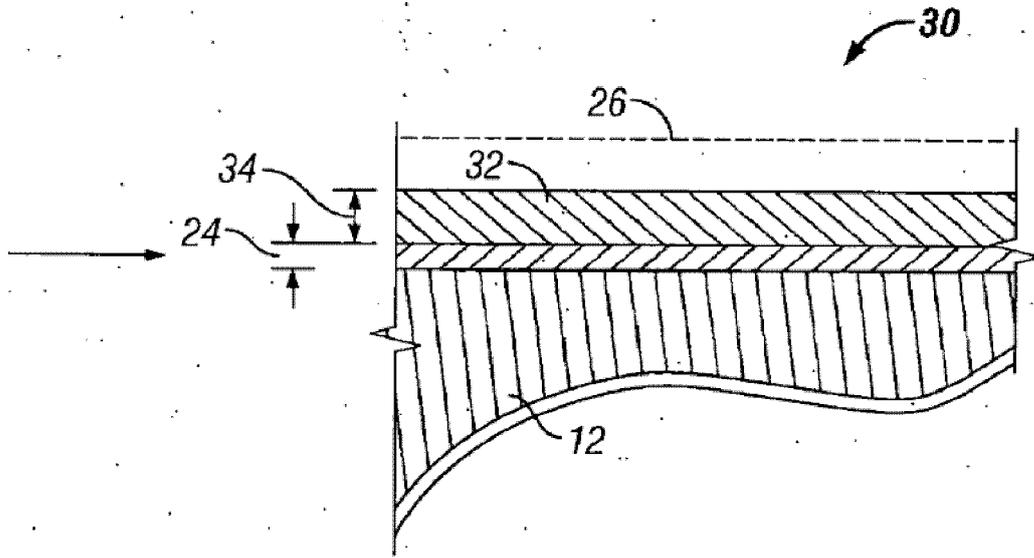


FIG. 1C

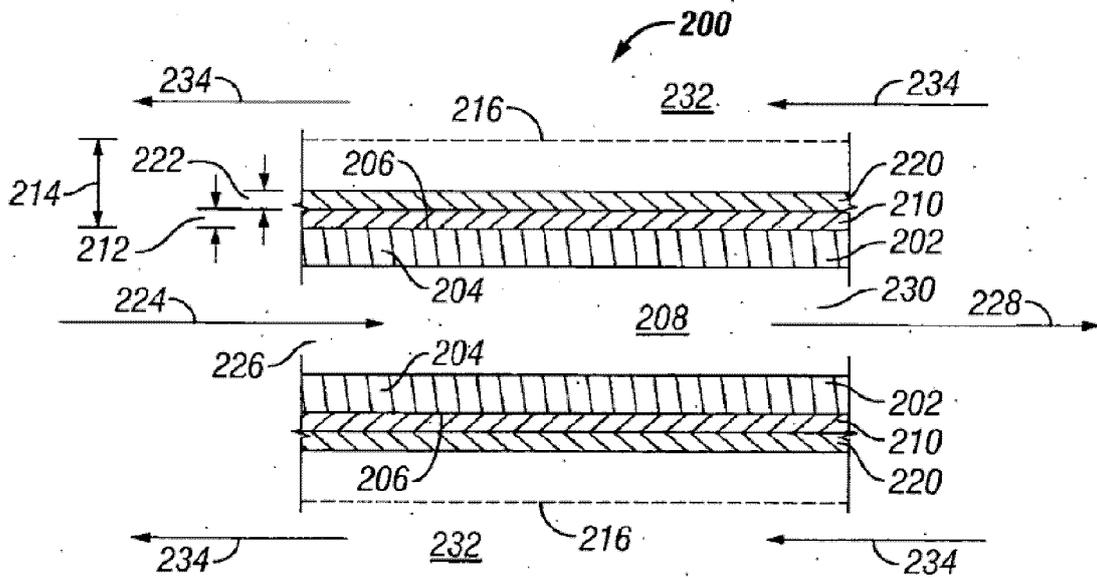


FIG. 2

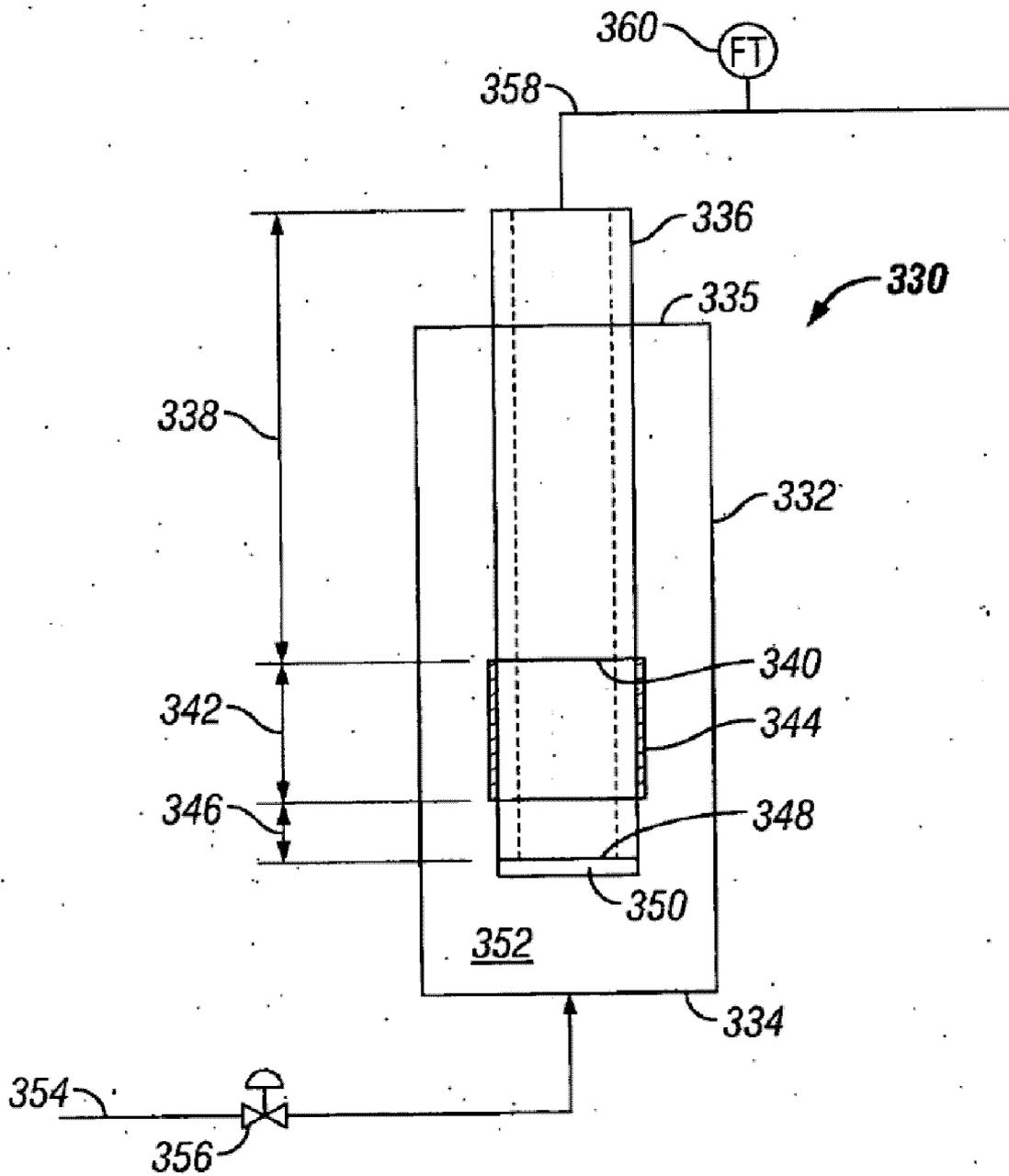


FIG. 3