

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 647**

51 Int. Cl.:

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 71/02 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01)

C01B 3/50 (2006.01)

B01D 69/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07874252 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2091634**

54 Título: **Método de preparación de un sistema de membranas para separación de gases que usa material metálico nano-escalar**

30 Prioridad:

08.11.2006 US 864890 P

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

10.09.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 492 647 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

Método de preparación de un sistema de membranas para separación de gases que usa material metálico nano-escalar

5 La presente invención se refiere a un método de preparación de un sistema de membranas para separación de gases que usa material de tamaño nano-escalar.

10 El documento US 2004/0237780 divulga un módulo para separación de gases para la separación selectiva de gas de hidrógeno a partir de una corriente gaseosa que contiene gas de hidrógeno que se prepara depositando en primer lugar un metal selectivo frente a gases sobre un sustrato poroso, después puliendo el sustrato revestido resultante y, posteriormente, depositando una segunda capa de un metal selectivo frente a gases sobre el sustrato poroso pulido y revestido. Las técnicas mencionadas para depositar el metal selectivo frente a gases incluyen metalizado sin electrodos, deposición térmica, deposición química de vapor, electro-metalizado, deposición por pulverización, revestimiento por metalizado por bombardeo, evaporación de haz de electrones, evaporación de haz de iones y pirolisis de pulverización. Se aprecia que en las consideraciones del documento US 2004/0237780, se requiere que la fabricación de su módulo de separación de gas compuesto incluya una etapa intermedia de abrasión o pulido de un sustrato revestido para retirar las morfologías desfavorables seguido de una segunda etapa de deposición de un segundo material tal como un metal selectivo frente a gases. No se hace mención alguna en la publicación sobre el uso de nano-polvos de metales para revestir un sustrato poroso o sobre la eliminación de la etapa de pulido en la fabricación del módulo de separación de gases. De igual forma, la publicación no divulga el tratamiento térmico de un sustrato poroso que está revestido con una capa de nano-polvo metálico seguido de su revestimiento con un material selectivo frente a gases sin una etapa de pulido intermedia.

25 El documento US 2004/0237779 divulga un módulo para separación de gases para la separación selectiva de gas de hidrógeno de una corriente gaseosa que contiene gas de hidrógeno, que incluye un sustrato metálico poroso sobre el cual existe una capa superficial intermedia de metal poroso, sobre la cual existe una membrana densa selectiva frente a hidrógeno. El metal de la capa superficial intermedia metálica porosa puede incluir paladio y un metal del Grupo IB, en una o más capas, incluyendo capas alternantes, de uno o más de los metales. La capa intermedia metálica porosa se puede aplicar sobre el sustrato metálico poroso por medio de un método de metalizado sin electrodos. Se muestra que la capa intermedia metálica porosa puede mejorar la adhesión de la membrana densa selectiva frente a gases sobre el sustrato metálico poroso y que puede servir para protegerlo frente a la difusión inter-metálica entre el sustrato metálico poroso y la membrana densa selectiva frente a gases. En varias de las realizaciones anteriormente mencionadas, la capa intermedia metálica porosa no es significativamente menos porosa frente al flujo de helio que el sustrato poroso. De este modo, debido a que la capa intermedia metálica porosa puede ser tan porosa o más que el sustrato metálico poroso sobre el cual se deposita y, debido a que tiene las funciones de proporcionar una barrera frente a la difusión inter-metálica y una adhesión mejorada de membrana selectiva frente a gases, parece que la capa intermedia metálica porosa tiene una porosidad significativa que, no obstante, no funciona como metal de membrana selectiva frente a gases tal como se usa para la membrana densa selectiva frente a gases. No se hace mención alguna sobre el uso de nano-polvos de metales o aleaciones metálicas o nano-polvos aptos para formación de aleaciones en la aplicación de una capa de un material selectivo frente a gases sobre el sustrato metálico poroso. No se hace mención alguna sobre el uso de tratamiento térmico de un sustrato poroso cuya superficie se ha tratado con un nano-polvo de un metal selectivo frente a gases.

45 El documento US 2004/0244590 divulga un módulo de separación de gases para la separación selectiva de gas de hidrógeno de una corriente gaseosa que contiene gas de hidrógeno que incluye un sustrato metálico poroso sobre el cual existe una capa intermedia de un polvo que tiene una temperatura de Tamman que es mayor que la temperatura de Tamman del sustrato metálico poroso. La temperatura de Tamman del material se define como la temperatura que es la mitad de la temperatura de fusión del material en grados Kelvin. La capa intermedia se recubre con la membrana densa selectiva frente a hidrógeno. La publicación muestra que la capa intermedia puede proteger frente a la difusión intermetálica entre el sustrato metálico poroso y la membrana densa selectiva frente a hidrógeno y que la capa intermedia puede mejorar la adhesión de la membrana densa selectiva frente a gases sobre el sustrato metálico poroso. En una de las realizaciones mostradas por la publicación, la capa intermedia no es significativamente menos porosa frente al flujo de helio que el sustrato poroso. De este modo, debido a que la capa intermedia metálica porosa puede ser igual o más porosa que el sustrato metálico poroso sobre el cual se deposita, y, debido a que tiene las funciones de proporcionar una barrera frente a la difusión inter-metálica y una adhesión mejorada de membrana densa selectiva frente a gases, parece que la capa intermedia metálica porosa tiene una porosidad significativa tal que no funciona como metal de membrana selectiva frente a gases tal y como se usa para la membrana densa selectiva frente a gases. No se hace mención explícita de un requisito de que sea necesario que el polvo de la capa intermedia sea un nano-polvo. De igual forma, tampoco se hace mención del uso de tratamiento térmico de un sustrato poroso cuya superficie se ha tratado con un nano-polvo de un metal selectivo frente a gases y tampoco se hace mención alguna sobre la aplicación de nano-polvos metálicos aptos para formación de aleaciones de baja temperatura sobre la superficie del sustrato poroso.

65 Es necesario, proporcionar métodos más eficaces y rentables para la fabricación de sistemas de membrana para separación de gases que bien utilicen menos etapas de fabricación o etapas que sean más ventajosas desde el

punto de vista de rentabilidad, con respecto al uso de etapas alternativas. Además, resulta deseable proporcionar sistemas mejorados de membranas para separación de gases que usen menos metales preciosos o hagan un uso más eficaz de los mismos en su fabricación.

- 5 De este modo, por consiguiente, se proporciona un método de preparación de una membrana para separación de gases de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

10 aplicar una capa de nano-polvo a una superficie de un sustrato poroso, comprendiendo el nano-polvo nano-partículas de un metal selectivo frente a gases, para proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada, que comprende:

15 formar un aerosol de una suspensión de nano-partículas del metal selectivo frente a gases en un disolvente líquido, combinar una corriente de flujo del aerosol formado de este modo con un flujo anular de gas de cubierta, hacer pasar el aerosol combinado de este modo y la corriente de flujo a través de una boquilla ampliada, y focalizar el aerosol combinado de este modo y la corriente de flujo sobre la superficie de un sustrato poroso para, de esta forma, aplicar dicha capa de un nano-polvo a dicha superficie, presentando dicha capa un espesor de 3 nm (0,003 μm) a 15 μm ; y
 20 calentar dicho sustrato poroso con superficie tratada a una temperatura que se mantiene por debajo de la temperatura de fusión de dicho sustrato poroso para sinterizar dicha capa de nano-polvo y dentro del intervalo de 250 °C a 1825 °C para proporcionar un sustrato poroso de superficie tratada que ha sido sometido a tratamiento térmico.

25 Se describe un método para separar hidrógeno a partir de una corriente gaseosa que contiene hidrógeno, donde dicho método comprende: hacer pasar dicha corriente de gas que contiene hidrógeno sobre una membrana de separación de gases obtenida por medio del método descrito anteriormente, en condiciones de temperatura y presión tales que el hidrógeno de dicha corriente de gases que contiene hidrógeno se hace pasar a través de dicha membrana de separación de gases.

30 La Figura 1 presenta dos diagramas de tasa de fuga de gas de N_2 como función del espesor total de capa metálica que se proporciona por medio de módulos de separación de gases que tienen varios metales depositados totales mediante deposición de una o más capas de nano-polvo o nano-partículas que se han aplicado a un sustrato poroso usando bien una condición de deposición de capa gruesa (Condición A) o bien una condición de deposición de capa fina (Condición B).

35 El sistema de membrana de separación de gases comprende un sustrato poroso cuya superficie se ha tratado con una capa de metal o aleación de metal o nano-polvo o nano-partículas metálicas aptas para formación de aleación y posteriormente se ha tratado con calor. La invención se refiere a un método de preparación de dicho sistema de membranas para separación de gases por medio de aplicación directa a la superficie de un sustrato poroso de una capa de un nano-polvo o nano-partículas de un metal apto para aleación, aleación metálica o metal selectivo frente a gases para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada que posteriormente se somete a tratamiento con calor. El sustrato poroso con superficie tratada que se ha sometido a tratamiento térmico se puede usar como un sistema de separación de gases o se puede modificar de manera adicional por medio de un revestimiento con una capa superficial de un material selectivo frente a gases para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada que ha sido sometido a tratamiento térmico y revestido con una capa superficial adicional de un material selectivo frente a gases.
 45

50 El sustrato poroso de la invención puede incluir cualquier material poroso que sea permeable frente a hidrógeno y que resulte apropiado para su uso como soporte para la capa de nano-polvo o nano-partículas metálicas (por ejemplo, un metal, una aleación metálica, o un metal apto para aleación o una mezcla metálica).

55 En una realización preferida de la invención, el sustrato poroso incluye una cimentación porosa o estructura de soporte porosa que se recubre con una capa de barrera de difusión intermetálica porosa. Esta capa de barrera de difusión intermetálica porosa se asienta directamente sobre la superficie de la cimentación porosa y se intercala en la capa de nano-polvo o nano-partículas metálicas y la cimentación porosa o, en otras palabras, la capa de nano-polvo o nano-partículas metálicas se deposita sobre la superficie de la capa de barrera de difusión intermetálica en forma de capa superficial.

60 El sustrato poroso puede ser de cualquier forma o geometría con la condición de que tenga una superficie que permita la aplicación sobre el mismo de la capa de nano-polvo o nano-partículas metálicas o la deposición de un revestimiento de capa superficial adicional de un material selectivo frente a gases. Dichas formas pueden incluir láminas planas o curvilíneas del material metálico poroso que tiene una superficie inferior y una superficie superior que juntas definen un espesor de lámina, o las formas pueden ser tubulares, tales como, por ejemplo, formas tubulares rectangulares, cuadradas o circulares que tienen una superficie interior y una superficie exterior que juntas definen un espesor de pared, definiendo la superficie interior de la forma tubular un conducto tubular.
 65

La cementación porosa o estructura de soporte porosa puede incluir cualquier material metálico poroso apropiado seleccionado entre cualesquiera materiales conocidos por los expertos en la materia que incluyen, pero sin limitarse a, aceros inoxidables, tales como por ejemplo, los aceros inoxidables de las series 301, 304, 305, 316, 317 y 321, las veinte o más aleaciones de 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, de este modo, puede comprender una aleación que sea permeable frente a hidrógeno y que comprenda cromo, y preferentemente, que además comprenda níquel. El material metálico poroso puede además comprender un metal de aleación adicional seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, manganeso, molibdeno, tungsteno, cobalto, cobre, titanio, circonio, aluminio, carbono y cualquiera de sus combinaciones.

Una aleación particularmente deseable apropiada para su uso como material metálico poroso puede comprender níquel en una cantidad dentro del intervalo creciente hasta aproximadamente 70 % en peso del peso total de la aleación y cromo en una cantidad dentro del intervalo de 10 a 30 % en peso del peso total de la aleación. Otra aleación apropiada para su uso como material metálico poroso comprende níquel dentro del intervalo de 30 a 70 % en peso, cromo dentro del intervalo de 12 a 35 % en peso, y molibdeno dentro del intervalo de 5 a 30 % en peso, estando estos porcentajes basados en el peso total de la aleación. Las aleaciones de inconel se prefieren frente a otras aleaciones.

La capa de barrera de difusión intermetálica sirve para inhibir la difusión del metal a partir del material metálico poroso de la cementación porosa del sustrato poroso hasta la capa de nano-polvo o nano-partículas metálicas formada sobre la superficie del sustrato poroso. Los ejemplos de materiales posibles que se pueden usar de manera apropiada como barrera de difusión intermetálica incluyen alúmina, sílice, circonia, titania, ceria, carburo de silicio, óxido de cromo, materiales cerámicos, zeolitas y metales altamente refractarios, tales como, tungsteno, tántalo, renio, osmio, iridio, niobio, rutenio, hafnio, circonio, vanadio, cromo y molibdeno.

El espesor (por ejemplo, el espesor de pared o espesor de lámina, ambos como se han descrito anteriormente), la porosidad, la distribución del tamaño de poro de los poros del sustrato poroso, incluyendo la cementación porosa y la capa de barrera de difusión intermetálica, son propiedades del sustrato poroso seleccionado con el fin de proporcionar un sistema de membranas para separación de gases de la invención que tiene las características deseadas de comportamiento y otras propiedades deseadas y que, por otra parte, se requiere para la fabricación del sistema de membranas para separación de gases de la invención. Se entiende que, a medida que aumenta el espesor del sustrato poroso, cuando se usa en aplicaciones de separación de hidrógeno, el flujo de hidrógeno tiende a disminuir. Las condiciones de operación, tales como la presión, temperatura y composición de corriente de fluidos, pueden también afectar al flujo de hidrógeno. Pero, en cualquier caso, resulta deseable usar un sustrato poroso que tenga un espesor razonablemente pequeño para proporcionar un flujo de gas elevado a través del mismo.

El espesor del sustrato poroso para la aplicación típica que se contempla a continuación puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,05 milímetros (mm) hasta aproximadamente 25 mm, pero, preferentemente, el espesor está dentro del intervalo de 0,1 mm a 12,5 mm y, más preferentemente, de 0,2 mm a 5 mm.

El espesor de la capa de barrera de difusión intermetálica, si se encuentra presente, puede estar dentro del intervalo creciente hasta aproximadamente 10 micrómetros (μm). Es preferible que el espesor de la capa de barrera de difusión intermetálica sea tan pequeño como sea posible y, de este modo, puede estar dentro del intervalo de 0,01 μm a 10 μm y, preferentemente de 0,01 μm a 5 μm .

La porosidad del sustrato poroso, incluyendo el material metálico poroso de la cementación porosa y, si se encuentra presente, el material de barrera de difusión intermetálico de la capa de barrera de difusión intermetálica, puede estar dentro del intervalo de 0,01 a 0,5. El término porosidad, según se usa en la presente memoria, se define como la proporción de volumen no sólido del volumen total (es decir, no sólido y sólido) del material de sustrato metálico poroso. Una porosidad más típica se encuentra dentro del intervalo de 0,05 a 0,3.

La distribución de tamaño de poro de los poros del material metálico poroso de la cementación porosa y, si se encuentra presente, de los poros del material de barrera de difusión intermetálico de la capa de barrera de difusión intermetálica, puede variar con el diámetro mediano de poro, estando normalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 μm a aproximadamente 15 μm . Más generalmente, el diámetro mediano de poro está dentro del intervalo de 0,2 μm a 10 μm y, más generalmente, de 0,3 μm a 5 μm .

La aplicación de la capa de un nano-polvo o nano-partículas de un metal selectivo frente a gases o una aleación metálica o metal apto para aleación o mezcla metálica apta para aleación (nano-polvo(s)) a la superficie del sustrato poroso del sistema de membranas para separación de gases es un aspecto esencial de la invención. El uso del nano-polvo, al contrario que los polvos de tamaño micrométrico, proporciona ventajas de fabricación con respecto a las técnicas de fabricación de la técnica anterior. Por ejemplo, debido a las propiedades únicas de los nano-polvos usados para tratar la superficie del sustrato poroso, las temperaturas necesarias para sinterizar el nano-polvo son menores que las que se requerirían con el uso de polvos de tamaño micrométrico. Y, cuando el nano-polvo que se aplica a la superficie del sustrato poroso es una mezcla de metales aptos para aleación, tales como, por ejemplo, los metales de paladio, platino, oro y plata, se requiere una temperatura menor para provocar la formación de la

aleación que la que, de otra manera, sería necesaria si las partículas metálicas no estuvieran dentro del intervalo de tamaño nanométrico, tales como partículas que son de tamaño micrométrico o más grandes.

5 Cuando se hace referencia en la presente memoria a nano-polvo, lo que significa es que el nano-polvo es un metal o aleación metálica ultra-finamente dividida o mezcla de un polvo metálico apto para aleación formado por nano-partículas del metal o aleación metálica o mezcla de metales aptos para aleación. De este modo, un nano-polvo está formado por nano-partículas de tamaño sub-micrométrico, o de tamaño nanométrico, que tienen un tamaño medio de partícula menor de 400 nanómetros (10^{-9} metros, es decir, nm) y, que, normalmente, están dentro del intervalo de tamaño de 1 a 300 nanómetros. Normalmente, una partícula de tamaño nanométrico es más grande que
10 aproximadamente 0,5 nanómetros.

15 Algunas de las consideraciones de la técnica anterior sugieren que se pueden usar los polvos metálicos formados por partículas de tamaño micrométrico para la formación de una capa intermedia de un módulo compuesto de separación de gases; no obstante, en el sistema de membranas para separación de gases y su fabricación, no resulta deseable usar polvos metálicos que incluyan partículas de gran tamaño en el intervalo de tamaño micrométrico. En lugar de ello, un aspecto deseable de la invención es que el nano-polvo esté formado por partículas que tienen un tamaño medio de partícula dentro del intervalo de 2 a 250 nanómetros (nm). No obstante, es preferible que el nano-polvo comprenda partículas de tamaño nanométrico que tienen un tamaño medio de partícula dentro del intervalo de 30 a 150 nm, y más preferentemente, de 5 a 100 nm. Puede resultar especialmente
20 ventajoso que el nano-polvo comprenda partículas de tamaño nanométrico que tengan un tamaño medio de partícula menor que 80 nm e incluso menor de 50 nm o incluso menor de 30 nm.

25 Preferentemente, el nano-polvo de la invención es de un metal o aleación metálica o una mezcla de metales que son por un lado selectivos frente a gases y por otro aptos para aleación en las condiciones de tratamiento térmico tal y como se comenta en la presente memoria. Lo que se entiende por selectivo frente a gases es que el metal o la aleación metálica o mezcla de metales aptos para aleación es selectivamente permeable frente a un gas y, de este modo, cuando se coloca como capas sobre la superficie del sustrato poroso, es capaz de funcionar para permitir selectivamente el paso de un gas seleccionado a través de la capa al tiempo que se evita el paso de otros gases. Es preferible que el metal selectivo frente a gases sea selectivo frente a hidrógeno proporcionando el paso de
30 hidrógeno al tiempo que se evita el paso de otros gases.

35 Metales o materiales selectivos frente a gases posibles incluyen los seleccionados entre el grupo de metales que consisten en platino (Pt), paladio (Pd), oro (Au), plata (Ag), niobio (Nb), iridio (Ir), rodio (Rh), rutenio (Ru) y aleaciones de dichos metales. Para los sistemas de membrana de separación de gases de hidrógeno, es preferible que el material selectivo frente a gases sea un metal selectivo frente a hidrógeno tal como platino, paladio, oro, plata y sus combinaciones, incluyendo aleaciones. Las aleaciones selectivas frente a hidrógeno incluyen aleaciones de paladio y plata, o platino y plata, u oro y plata, o combinaciones de cualesquier dos o más de paladio, platino, oro y plata.

40 En determinadas realizaciones de la invención, es importante que el nano-polvo sea un nano-polvo de metal apto para aleación de baja temperatura. Lo que significa por nano-polvo de metal apto para aleación de baja temperatura es que el nano-polvo comprende nano-partículas de al menos dos metales selectivos frente a gases que se transforman en una aleación que comprende los al menos dos metales selectivos frente a gases cuando se calienta en las condiciones de temperatura descritas en la presente memoria. Los nano-polvos de metal apto para aleación
45 de baja temperatura incluyen mezclas de nano-polvos que comprenden paladio y plata, o platino y plata u oro y plata. Estas mezclas de nano-polvos son de particular importancia ya que la presencia de plata proporciona una reducción del intervalo de la temperatura de fusión del platino, paladio u oro que, en combinación con la plata, forma la aleación metálica.

50 La mezcla de nano-polvo de paladio y plata puede contener paladio en una cantidad dentro del intervalo de 50 a 99 % en peso del peso total de paladio y plata de la mezcla de nano-polvo de paladio y plata y plata en una cantidad dentro del intervalo de 1 a 50 % en peso del peso total de paladio y plata de la mezcla de nano-polvo de paladio y plata. La cantidad preferida de paladio en la mezcla de nano-polvo de paladio y plata está dentro del intervalo de 60 a 95 % en peso y, del modo más preferido, de 70 a 90 % en peso del peso total de paladio y plata en la mezcla de
55 nano-polvo. La cantidad preferida de plata en la mezcla de nano-polvo de paladio y plata está dentro del intervalo de 5 a 40 % en peso, y del modo más preferido, de 10 a 30 % en peso del peso total de paladio y plata de la mezcla de nano-polvo. Un nano-polvo apto para aleación de paladio-plata especialmente preferido o partícula de aleación metálica contiene de 75 a 80 % en peso de paladio y de 20 a 25 % en peso de plata.

60 En lugar de ser una mezcla de nano-partículas de al menos dos metales selectivos frente a gases, el nano-polvo también puede comprender nano-partículas de una aleación metálica bien de paladio o bien de plata, o de platino y plata, o de oro y plata, o una combinación de dos o más de paladio, platino, oro y plata.

65 Puede ser un aspecto importante de la invención que el nano-polvo de aleación metálica tenga una temperatura de fusión baja. Por ejemplo, una realización de la invención utiliza una capa de nano-polvo que tiene una temperatura de Tamman que es menor o igual que la temperatura de Tamman del sustrato poroso sobre el cual se encuentra

soportado el nano-polvo. Según se usa en la presente memoria, la expresión temperatura de Tamman del material, tal como el nano-polvo y el material de sustrato poroso, se refiere a la temperatura que es la mitad de la temperatura de fusión, en grados Kelvin, del material particular de interés. Una definición de la expresión temperatura de Tamman junto con la presentación de las temperaturas de Tamman de varios metales se presenta en la publicación de Estados Unidos N°. US 2004/0244590, cuya publicación se incorpora por referencia en la presente memoria.

En la fabricación del sistema de membranas para separación de gases de la invención, se aplica la capa de nano-polvo a la superficie del sustrato poroso por medio del método descrito en la reivindicación 1. Por ejemplo, se puede aplicar el nano-polvo a la superficie del material poroso por medio de transporte con un gas, o por medio de la aplicación a la superficie del sustrato poroso de una dispersión de nano-partículas en la cual dicha dispersión es una suspensión líquida que contiene las nano-partículas dispersadas en un medio líquido tal como agua o un hidrocarburo, o por medio de la aplicación de una pasta que comprende una dispersión líquida de nano-partículas.

Los ejemplos de métodos que se pueden usar para aplicar la capa de nano-polvo a la superficie del soporte poroso incluyen, por ejemplo, métodos de aplicación no digitales, tales como, serigrafía, revestimiento por huecogrado, pulverización y micro-estampación y, métodos de aplicación digitales, tales como técnicas de impresión de chorro de pulverización, chorro de válvulas y chorro de tinta. Entre estos métodos, la impresión por chorro de tinta es particularmente apropiada y se describe en Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición (1996), volumen 20, John Wiley and sons, Nueva York, pp 112.117.

El método que se usa en la presente invención en la aplicación de la capa de nano-polvo a la superficie del sustrato poroso es un método que incluye las etapas de formación de un aerosol o atomización de una suspensión o dispersión de nano-partículas del metal selectivo frente a gases dentro de un disolvente líquido tal como agua o un hidrocarburo; combinación de una corriente de flujo del aerosol formado de este modo con un flujo de gas de cubierta anular; paso del aerosol combinado de este modo y de la corriente de flujo a través de una boquilla ampliada; y focalización del aerosol combinado de este modo y de la corriente de flujo sobre la superficie del sustrato poroso para, de este modo, aplicar el nano-polvo a la superficie. Una descripción más específica de dicho método de aplicación se describe con detalle en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos N1. US 2006/0008590 y en la patente de Estados Unidos N°. US. 7.045.015, ambas incorporadas por referencia en la presente memoria.

La temperatura de aplicación a la cual se aplica la capa de nano-polvo al sustrato poroso es, generalmente, menor que la temperatura de sinterización o tratamiento térmico, como se describe en algún punto de la presente memoria, y puede estar dentro del intervalo de 10 °C a 250 °C. La temperatura de aplicación preferida del nano-polvo sobre el sustrato poroso está dentro del intervalo de 20 °C a 200 °C, y del modo más preferido, de 25 °C a 180 °C. De este modo, durante la aplicación del nano-polvo al sustrato poroso, se mantiene la temperatura del sustrato poroso a una temperatura que se encuentra esencialmente dentro del intervalo de temperatura de aplicación.

La cantidad de nano-polvo que se aplica a la superficie del sustrato poroso debería ser tal que rellene, al menos parcialmente, los poros de la superficie externa del sustrato poroso y, de este modo, proporcione una capa de nano-polvo sobre la superficie del sustrato poroso para, de este modo, proporcionar el sustrato poroso con superficie tratada. En la invención, esta capa tiene un espesor dentro del intervalo de 3 nm (0,003 µm) a 15 µm, pero más específicamente, el espesor está dentro del intervalo de 5 nm (0,005 µm) a 10 µm. Del modo más específico, el espesor de la capa de nano-polvo que se aplica a la superficie del sustrato poroso está dentro del intervalo de 10 nm (0,010 µm) a 10 µm.

Una vez que se aplica la capa de nano-polvo a la superficie del sustrato poroso, se trata térmicamente el sustrato poroso con superficie tratada resultante para sinterizar el nano-polvo. El tratamiento térmico del sustrato poroso con superficie tratada, preferentemente, se lleva a cabo en presencia de una atmósfera inerte. Los posibles gases inertes incluyen nitrógeno, helio, argón, neón y dióxido de carbono. El gas inerte preferido es nitrógeno.

La temperatura a la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico del sustrato poroso con superficie tratada debería ser tal que sinterice de forma apropiada la capa de nano-polvo. De este modo, la temperatura de sinterización usada para llevar a cabo la etapa de tratamiento térmico depende del metal particular o aleación de metal o combinación y de las proporciones de los metales aptos para aleación del nano-polvo que se ha aplicado sobre la superficie del sustrato poroso. Pero, generalmente, la temperatura de tratamiento térmico no debería superar la temperatura de fusión de cualquier sustrato poroso o del nano-polvo aplicado y, de esta forma, la temperatura del tratamiento térmico puede estar dentro del intervalo de 250 °C a 1825 °C, más particularmente, dentro del intervalo de 275 °C a 1800 °C, y más específicamente de 280 °C a 1700 °C.

Es una característica importante de la presente invención que la temperatura de sinterización usada en el tratamiento térmico del sustrato poroso con superficie tratada se mantenga por debajo de la temperatura de fusión del sustrato poroso. De este modo, es particularmente deseable para el nano-polvo de metal, o aleación metálica o metal apto para aleación, tener una temperatura de fusión que sea menor que la temperatura de fusión del sustrato poroso. Incluso resulta más deseable que la temperatura de Tamman nano-polvo de metal o aleación metálica o metal apto para aleación sea una temperatura de Tamman menor que la temperatura de Tamman del sustrato

poroso. Los únicos atributos de los nano-polvos contemplados para su uso en la invención proporcionan una temperatura de tratamiento térmico menor requerida para sinterizar la capa de partículas de nano-polvo que, de lo contrario, se requiere para sinterizar los polvos de las partículas de tamaño micrométrico más grandes.

Se puede usar una membrana de separación de gases en la separación selectiva de un gas seleccionada a partir de una mezcla de gases. La membrana de separación de gases es particularmente útil en la separación de hidrógeno a partir de una corriente de gases que contiene hidrógeno, especialmente, en aplicaciones de alta temperatura. Un ejemplo de aplicación de alta temperatura en la cual se puede usar la membrana de separación de gases de la invención es en el reformado de vapor de un hidrocarburo, tal como metano, para dar lugar a monóxido de carbono e hidrógeno, seguido de la reacción del monóxido de carbono generado con agua en la denominada reacción de desplazamiento agua-gas para dar lugar a dióxido de carbono e hidrógeno. Estas reacciones catalíticas son reacciones de tipo equilibrio, y la membrana de separación de gases puede ser útil para la separación simultánea del hidrógeno generado al tiempo que se llevan a cabo las reacciones con el fin de mejorar las condiciones de equilibrio para favorecer el rendimiento de hidrógeno. Las condiciones de reacción en las cuales se llevan a cabo las reacciones de forma simultánea pueden incluir una temperatura de reacción dentro del intervalo de 400 °C a 1000 °C y una presión de reacción dentro del intervalo de 1 a 25 bar.

Como ya se ha apreciado, se puede usar la membrana de separación de gases en una amplia variedad de aplicaciones que implican la separación de hidrógeno a partir de corrientes de gases que comprenden otros gases, por ejemplo, los seleccionados entre el grupo de gases que consisten en dióxido de carbono, agua, metano o sus mezclas. En dichas aplicaciones, las condiciones de temperatura puede estar dentro del intervalo creciente hasta 800 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de 100 °C a 800 °C, y las condiciones de presión pueden estar dentro del intervalo creciente hasta 50 bar, por ejemplo, dentro del intervalo de 1 a 40 bar.

Los siguientes Ejemplos se proporcionan para ilustrar más la invención, pero no se pretende que limiten el alcance de la misma.

Ejemplo I

Este Ejemplo describe la fabricación de una membrana de separación de gases por medio del método de la invención que incluye la aplicación de una capa de nano-polvo a la superficie de un sustrato poroso seguido de tratamiento térmico de la superficie tratada para proporcionar el sustrato poroso con superficie tratada que se trata térmicamente por sí mismo.

Se prepararon varios módulos compuestos de separación de gases usando un soporte de sustrato poroso que tenía 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro externo de disco de acero inoxidable poroso 316 suministrado por Mott Corporation. El diámetro mediano de poro de los poros del soporte de sustrato poroso estaba dentro del intervalo de 2-5 µm. Se desengrasó el soporte de sustrato poroso y posteriormente se sometió a ensayo para comprobar su idoneidad para su uso en el experimento antes de la aplicación de un nano-polvo de plata a su superficie.

En la preparación de cada uno de los dos módulos compuestos de separación de gases, se aplicó (se depositó) un número de capas de una suspensión de polvo de nano-partículas de plata en un disolvente de xileno a la superficie de cada uno de los dos soportes de sustrato poroso por medio de un método de Deposición de Material de Mesoescala Sin Enmascaramiento similar al método de deposición de material sobre una diana descrito y reivindicado en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° US 2006/0008590 y en la patente de Estados Unidos N° 7.045.015.

Se aplicaron las capas de nano-partículas a los soportes de sustrato poroso en dos condiciones diferentes de aplicación, teniendo uno de los soportes de sustrato (Soporte A) la suspensión de nanopartículas aplicada bajo una condición denominada de deposición de capa espesa y teniendo el otro soporte de sustrato (Soporte B) una suspensión de nano-partículas aplicada bajo una condición denominada de deposición de capa fina.

La expresión condición de deposición de capa espesa se refiere a que las condiciones por medio de las cuales se aplica el espesor de cada una de las diferentes capas de nano-partículas al Soporte A están controladas para depositar sobre la misma una capa gruesa de nano-partículas, con respecto a las condiciones en las cuales se aplica el espesor de cada una de las diferentes capas de nano-partículas sobre el Soporte B que están controladas para aplicar sobre el mismo una capa fina de nano-partículas. Se aplicaron capas gruesas múltiples de nano-partículas al Soporte A y, tras la aplicación de cada capa, se sinterizó el Soporte A y se midió el flujo de gas por medio de la metodología descrita en el Ejemplo II. De igual forma, se aplicaron capas finas múltiples de nano-partículas al Soporte B y, tras la aplicación de cada capa, se sinterizó el Soporte B y se midió el flujo de gas como se describe en el Ejemplo II.

Se mantuvieron los soportes de sustrato poroso a una temperatura dentro del intervalo de 100 °C a 150 °C durante la aplicación o deposición de la suspensión de nano-partículas. Se sometió la suspensión de nano-partículas a formación de aerosol y se aplicó al soporte de sustrato poroso a una tasa de 20 a 40 cc/min y el caudal de gas de cubierta inerte anular fue de aproximadamente 25 cc/min. La velocidad de impresión a la cual se aplicó la

suspensión de nano-partículas sometida a formación de aerosol sobre el soporte de sustrato poroso fue de 5 a 10 mm/s con una trama de 150 μm . La velocidad de impresión y el caudal de aerosol, juntos, fueron determinantes del espesor de aplicación de las capas de nano-partículas sobre el Soporte A y el Soporte B.

- 5 Como ya se ha mencionado, tras la aplicación de cada una de las nano-partículas, posteriormente se sometió el soporte de sustrato poroso a un tratamiento térmico, o sinterización térmica. La temperatura a la cual se calentó el sustrato revestido estaba dentro del intervalo de 250 °C a 325 °C.

- 10 Se midió el flujo de gas proporcionado por cada uno de los módulos anteriormente mencionados por medio del método como se describe más completamente en el Ejemplo II, tras la aplicación de cada una de las capas de nano-partículas y su tratamiento térmico.

Ejemplo II

- 15 Este ejemplo describe el método de ensayo para determinar el flujo de gas proporcionado por cada uno de los dos módulos de separación de gases del Ejemplo I, y presenta los resultados seleccionados para dicho ensayo.

- 20 Se colocó un módulo en el interior de un dispositivo de ensayo de transporte de gases para medir el flujo de gas. En este ensayo, usado en el lado aguas arriba del módulo, había nitrógeno que se mantuvo a una presión de 1 psig (0,01 MPa) y, sobre el lado aguas abajo del módulo, había un medidor de flujo para medir el flujo de gas de hasta 1 litro/minuto a una resolución de 0,1 ml/minuto. Se hizo pasar este flujo de gas a través del módulo colocándolo bajo una presión de gas de nitrógeno.

- 25 La Tabla 1 siguiente presenta la tasa de fuga medida de gas de nitrógeno que se hace pasar a través de los módulos de Soporte A y Soporte B que tienen varios números de capas de nano-partículas que, de este modo, proporcionan varios espesores totales de metal depositado. Las tasas de fuga de nitrógeno representadas en la Tabla 1 son para el Soporte A revestido que tiene los diferentes espesores totales de metal de nano-partículas depositado que se ha aplicado sobre el mismo usando una condición de deposición de capa gruesa, y las tasas de fuga de nitrógeno para el Soporte B revestido que tiene varios espesores de metal de nano-partículas que se ha aplicado al mismo usando una condición de deposición de capa fina.

Tabla 1. Tasas de fuga de nitrógeno del Soporte A y Soporte B que tienen varios espesores de capas de nano-partículas que se han aplicado a los mismos usando bien una condición de deposición de capa gruesa o bien una condición de deposición de capa fina

Soporte A (aplicación de capa gruesa)		Soporte B (aplicación de capa fina)	
Peso de Película de Ag (mg)	Caudal de N ₂ (cc/min)	Peso de Película de Ag (mg)	Caudal de N ₂ (cc/min)
0	275	0	275
16	75	4,5	100
21	1	6,5	10
24	0	9	0

- 35 La Figura 1 se proporciona para ilustrar los datos que se presentan en la Tabla 1. Es significativo apreciar que la formación de capas del soporte de sustrato poroso con nano-partículas de plata seguido de su tratamiento térmico proporciona un módulo que es razonablemente estanco frente a gases ya que la cantidad de gas que se transporta a través del módulo en las condiciones de ensayo indicadas anteriormente se reduce materialmente por debajo de la que se transporta a través del sustrato poroso no tratado en las mismas condiciones de ensayo. También se reconoce que, mientras que el módulo de Soporte A y el módulo de Soporte B pueden ser ambos estancos frente a gases, la cantidad de plata que se coloca sobre el Soporte B usando la condición de deposición de capa fina es significativamente menor que la cantidad de plata que se coloca sobre el Soporte A usando la condición de deposición de capa gruesa. Se logra una estanqueidad frente a gases, es decir que no hay sustancialmente flujo de nitrógeno a través de la membrana de gases, con el Soporte B usando la condición de deposición de capa fina con aproximadamente un espesor de capa de 7 micrómetros, pero el espesor necesario para lograr una capa estanca frente a gases con el Soporte A que usa una condición de deposición de capa gruesa fue de aproximadamente 19 micrómetros.

- 50 En un ensayo más cualitativo de los módulos, se llevaron a cabo micro-fotografías de barrido electrónico de módulos de cuatro capas y seis capas no sinterizados (no tratados térmicamente) y módulos sinterizados para determinar el efecto de su tratamiento térmico. Una observación visual de las superficies indicó que son significativamente más suaves como resultado de la sinterización y que hubo menos poros residuales, si es que hubo alguno.

- 55 Los experimentos presentados en los Ejemplos I y II demuestran que se puede colocar una capa fina estanca frente a gases de un metal noble selectivo frente a gases sobre la superficie de un sustrato poroso por medio de la aplicación de uno o más nano-polvos o capas de partículas del metal noble sobre el mismo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una membrana para separación de gases, que comprende:

5 aplicar a una superficie de un sustrato poroso una capa de un nano-polvo, que comprende nano-partículas de un metal selectivo frente a gases, para proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada, que comprende:

10 formar un aerosol de una suspensión de nano-partículas del metal selectivo frente a gases en un disolvente líquido, combinar una corriente de flujo del aerosol formado de este modo con un flujo de gas de cubierta anular, hacer pasar el aerosol combinado de este modo y la corriente de flujo a través de una boquilla ampliada, y focalizar el aerosol combinado de este modo y la corriente de flujo sobre la superficie del sustrato poroso para, de este modo, aplicar dicha capa de nano-polvo sobre dicha superficie, teniendo dicha capa un espesor de 3 nm (0,003 μm) a 15 μm ; y

15 calentar dicho sustrato poroso con superficie tratada a una temperatura que se mantiene por debajo de la temperatura de fusión de dicho sustrato poroso pero suficiente para sinterizar dicha capa de nano-polvo y dentro del intervalo de 250 °C a 1825 °C para proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada sometido a tratamiento térmico.

20 2. Un método como se cita en la reivindicación 1, donde dicho sustrato poroso incluye una cimentación porosa que se recubre con una capa de barrera de difusión inter-metálica.

3. Un método como se cita en la reivindicación 1 o 2, que además comprende:

25 revestir dicho sustrato poroso con superficie tratada sometido a tratamiento térmico con una capa superficial de un material selectivo frente a gases para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada sometido a tratamiento térmico y revestido.

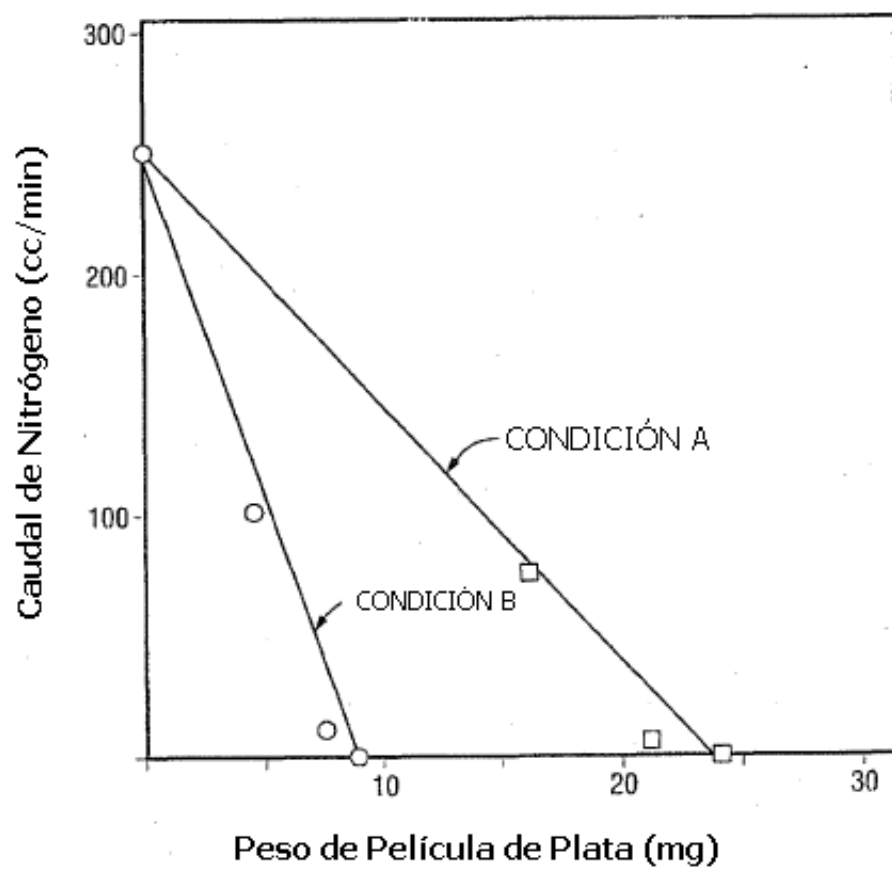
30 4. Un método como se cita en la reivindicación 2, donde dicha cimentación porosa comprende un material metálico poroso que tiene un contenido de níquel en una cantidad dentro del intervalo creciente hasta 70 % en peso del peso total del material metálico poroso y un contenido de cromo en una cantidad dentro del intervalo de 10 a 30 % en peso del peso total del material metálico poroso; donde dicho sustrato poroso tiene un espesor de sustrato poroso dentro del intervalo de 0,05 mm a 25 mm; y donde los poros de dicho material metálico poroso tienen un diámetro mediano de poro de material metálico poroso dentro del intervalo de 0,1 μm a 15 μm .

35 5. Un método como se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde dichas nano-partículas de dicho nano-polvo tienen un tamaño medio de partícula dentro del intervalo de menos de 400 nm; donde dichas nano-partículas comprenden un metal selectivo frente a gases seleccionado entre el grupo de metales que consisten en platino (Pt), paladio (Pd), oro (Au), plata (Ag), niobio (Nb), iridio (Ir), rodio (Rh), rutenio (Ru), y aleaciones de dichos metales; donde dichas nano-partículas se caracterizan además por ser aptas para aleación; y donde dicho nano-polvo tiene una temperatura de Tamman de nano-polvo menor que la temperatura de Tamman del sustrato poroso.

40

45 6. El método que se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde, en la etapa de calentamiento, se calienta dicho sustrato poroso con superficie tratada en una atmósfera gaseosa inerte a una temperatura de tratamiento térmico que está dentro del intervalo de 250 °C a 1800 °C.

50 7. Un método que se cita en la reivindicación 2, donde dicha capa de barrera de difusión intermetálica comprende un material de barrera de difusión intermetálico seleccionado entre el grupo formado por alúmina, sílice, circonia, titania, carburo de silicio, óxido de cromo, materiales cerámicos, zeolitas y metales refractarios; donde dicha capa de barrera de difusión intermetálica tiene un espesor de barrera de difusión dentro del intervalo creciente hasta 10 mm; y donde los poros de dicho material de barrera de difusión intermetálico tienen un diámetro mediano de poro de material de barrera de difusión dentro del intervalo de 0,1 μm a 15 μm .

**FIG. 1**