

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 492 924**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/38** (2006.01)

**B01J 23/50** (2006.01)

**B01D 67/00** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01J 35/00** (2006.01)

**B01J 35/06** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C01B 3/50** (2006.01)

**B01D 69/14** (2006.01)

**B01D 69/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2007 E 07873594 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.08.2014 EP 2091637**

54 Título: **Método de fabricación de una membrana de separación de gases que comprende un sustrato con una capa de partículas de óxido inorgánico revestido y una capa de superposición de un material selectivo frente a gases**

30 Prioridad:

**08.11.2006 US 864876 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 2 492 924 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 fabricación de una membrana de separación de gases que comprende un sustrato con una capa de partículas de óxido inorgánico revestido y una capa de superposición de un material selectivo frente a gases

5 La presente invención se refiere a la fabricación de una membrana de separación de gases que incluye un sustrato poroso sobre el cual existe una capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble cubierto con una capa de superposición de un material permeable frente a hidrógeno.

10 Durante años ha existido un esfuerzo continuado por el desarrollo de nuevas membranas compuestas de separación de gases para la separación selectiva de un gas particular a partir de una mezcla de gases. Por ejemplo, se sabe que las membranas metálicas compuestas permeables frente a hidrógeno que consisten en un revestimiento de metal noble fino sobre un material de soporte poroso son útiles en la separación de hidrógeno a partir de corrientes gaseosas que contienen hidrógeno. No obstante, estos tipos de membranas de separación de hidrógeno tienden a ser inestables en su comportamiento cuando se usan en aplicaciones de separación de hidrógeno de alta temperatura. Se piensa que esta ausencia de estabilidad está provocada por la difusión inter-metálica entre la capa de revestimiento de metal noble y el metal de base permeable de la membrana, cuando se usa en aplicaciones de alta temperatura. La difusión de hierro y otros elementos a partir del metal de base permeable al interior de la capa de revestimiento de metal noble provoca reducciones de la permeabilidad selectiva de la capa de revestimiento de metal noble. Para resolver esto y otros problemas asociados a las membranas de separación de hidrocarburos, se ha llevado a cabo un esfuerzo para desarrollar membranas compuestas de separación de gases que tienen una capa intermedia ubicada entre la capa de metal noble y el material de soporte poroso, para actuar como barrera de difusión de metal.

25 Un ejemplo de módulo compuesto de separación de gases de la técnica anterior es el que se muestra en la solicitud de patente de Estados Unidos de número de publicación US 2006/0016332, que divulga un módulo que tiene una capa intermedia de polvo pre-activado y un metal de aglutinante que se encuentra distribuido de manera uniforme por toda la capa intermedia que se deposita sobre un sustrato poroso, existiendo sobre dicha capa intermedia una capa de superposición densa de membrana selectiva frente a gases. El polvo pre-activado puede ser un metal, óxido metálico, material cerámico o polvo de zeolita cuya superficie se encuentra activada por medio de deposición de un núcleo metálico, tal como un núcleo de paladio, sobre la superficie del polvo, por ejemplo, por medio de siembra del polvo con un metal selectivo frente a hidrógeno usando una disolución acuosa de activación. La publicación muestra que se puede llevar a cabo la activación superficial en primer lugar provocando la sensibilización del polvo con una disolución acuosa de sensibilización de cloruro estannoso ( $\text{SnCl}_3$ ) seguido de su activación con una disolución acuosa de activación de cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ). La publicación no muestra otro método de activación superficial.

30 El documento US 2006/0016332 no divulga el uso de una capa intermedia de catalizador de tipo cáscara de huevo en la fabricación de su módulo de separación de gases. Además, se ha determinado por parte de los inventores que el uso de polvos activados superficiales que se han preparado por medio del uso de una disolución acuosa de sensibilización de cloruro estannoso como se muestra en el documento US 2006/0016332, tiende a dejar cantidades no deseadas de estaño sobre el polvo activado superficial. Paglieri y col. apreciaron el efecto no deseado de la contaminación de estaño en la película de paladio en su artículo titulado "A New Preparation Technique for Pd/Alumina Membranes with Enhanced High-Temperature Stability", Ind. Eng. Chem. Res. 1999, 38, 1925-1936, que afirma que la presencia de estaño puede tener un impacto negativo sobre la estabilidad de la membrana de separación de gases de alta temperatura. Otra desventaja del método de sensibilización es que utiliza la disolución acuosa de cloruro estannoso. Esto es un residuo acuoso que requiere tratamiento adicional antes de su eliminación.

45 El documento US 2006/0016332 sugiere a demás la necesidad del uso y aplicación de un metal de aglutinante en la capa intermedia de su módulo de separación de gases con el fin de conferir estabilidad mecánica. La eliminación del uso de este metal de aglutinante puede proporcionar un menor coste de fabricación del módulo compuesto de separación de gases, por medio de la eliminación de al menos una etapa de su fabricación, y también puede rebajar el coste del módulo compuesto de separación de gases reduciendo la cantidad de metal que se requiere para su fabricación.

50 Se describe una membrana compuesta de separación de gases que es útil en la separación selectiva de hidrógeno a partir de una corriente de gases que contiene hidrógeno en condiciones de alta temperatura.

Es un objetivo de la invención proporcionar un método mejorado de fabricación de una membrana compuesta de separación de gases.

60 Se describe una membrana de separación, que comprende: un sustrato poroso tratado con una capa de un catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble, comprendiendo dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble una partícula de óxido inorgánico que tiene un tamaño mediano de partícula dentro del intervalo de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$  revestido sobre la superficie externa por medio de revestimiento por pulverización o secado por pulverización con una capa metálica de metal noble o compuesto de metal noble, presentando dicha capa metálica un espesor de capa dentro del intervalo de 0,01 a 2,5  $\mu\text{m}$ , estando dicha capa de catalizador de tipo cáscara de

huevo de metal noble con una capa de superposición de material selectivo frente a gases.

Un aspecto de la invención es un método de preparación de una membrana de separación de gases de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho método comprende:

5 preparar un catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble por medio de revestimiento por pulverización o secado por pulverización de una partícula de óxido inorgánico que tiene un tamaño mediano de partícula dentro del intervalo de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$  con una disolución acuosa de una sal de metal noble seguido de reducción de las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización, produciendo de este modo una capa metálica sobre la superficie externa de dicha partícula de óxido inorgánico, presentando dicha capa metálica un espesor dentro del intervalo de 0,01 a 2,5  $\mu\text{m}$ ;

10 aplicar a una superficie de un sustrato poroso, formada por un material de metal poroso, una capa de dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble en una cantidad tal que cubra sus poros y proporcione una capa de partículas inorgánicas revestidas con metal que tiene un espesor mayor de 0,01  $\mu\text{m}$  para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso tratado en superficie; y

15 revestir dicho sustrato poroso con superficie tratada con una capa de superposición de material selectivo frente a gases para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso con superficie tratada apropiado para su uso como dicha membrana de separación de gases.

20 La Figura 1 muestra determinadas características del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble que se aplica a la superficie de un sustrato poroso en la fabricación de la membrana de separación de gases de la invención.

La Figura 2 presenta un diagrama de bloques que muestra un método apropiado por medio del cual se puede fabricar el catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble que se muestra en la Figura 1.

25 La Figura 3 presenta un corte transversal de una realización de la membrana de separación de gases de la invención que muestra el sustrato poroso que tiene sobre el mismo una capa de catalizadores de tipo cáscara de huevo de metal noble que son similares al que se muestra en la Figura 1, y sobre la cual existe una capa de superposición de material permeable a hidrógeno selectivo frente a gases.

30 La Figura 4 muestra un corte transversal de una membrana de separación de gases de la invención usada en un proceso para la separación selectiva de un componente de gas a partir de una mezcla de gases.

La membrana de separación de gases de la invención comprende un sustrato poroso que se trata con una capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble. La capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble está intercalada, como capa intermedia, entre el sustrato poroso y una capa de superposición de material selectivo frente a gases para proporcionar un sustrato poroso revestido, con superficie tratada que se puede usar como membrana de separación de gases. El uso de la capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble como capa intermedia es una característica particularmente única de la membrana de separación de gases de la invención, y proporciona ventajas no observadas con los sistemas o módulos compuestos de membrana de separación de gases de la técnica anterior.

40 La membrana de separación de gases está formada por medio de aplicación a la superficie de un sustrato poroso, formado por un material metálico poroso, una capa del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso tratado en superficie. Posteriormente, se reviste el sustrato poroso tratado en superficie con una capa de superposición de material selectivo frente a gases y permeable a hidrógeno para, de este modo, proporcionar el sustrato poroso revestido y tratado en superficie que tiene propiedades de separación de gases.

50 El sustrato poroso de la invención puede incluir cualquier material metálico poroso que sea apropiado para su uso como soporte para la capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble y la capa de superposición de material selectivo frente a gases y que es permeable a hidrógeno. El sustrato poroso puede tener cualquier forma o geometría; con la condición de que tenga una superficie que permita la aplicación al mismo de la capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble y la deposición del revestimiento del 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, tal como, por ejemplo, formas tubulares rectangulares, cuadradas y circulares que tienen una superficie interior y una superficie exterior que juntas definen un espesor de pared de manera que la superficie interior de la forma tubular define un conducto tubular.

60 El material metálico poroso puede estar seleccionado entre cualesquiera de los materiales conocidos por los expertos en la técnica incluyendo, pero sin limitarse a, aceros inoxidables, tales como, por ejemplo, los aceros inoxidables de las series 301, 304, 305, 316, 317 y 321, las aleaciones HASTELLOY®, por ejemplo, HASTELLOY® B-2, C-4, C-22, C-276, G-30, X y otras, y las aleaciones INCONEL®, por ejemplo, la aleación INCONEL® 600, 625, 690 y 718. El material metálico poroso, de este modo, puede comprender una aleación que es permeable a hidrógeno y que comprende hierro y cromo. El material metálico poroso puede además comprender un metal de aleación adicional seleccionado entre el grupo que consiste en níquel, manganeso, molibdeno 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 35 % en peso del peso total de la aleación. Otra aleación apropiada para su uso como material metálico poroso comprende níquel en el intervalo de 30 a 70 % en peso, cromo en el 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. Se prefieren las aleaciones de inconel con respecto a otras aleaciones.

El espesor (por ejemplo, el espesor de pared o el espesor de lámina como se ha descrito anteriormente), la porosidad, y la distribución de tamaño de poro de los poros del sustrato metálico poroso son propiedades del sustrato poroso seleccionado con el fin de proporcionar una membrana de separación de gases de la invención que tenga las propiedades deseadas y sea como se requiere en la fabricación de la membrana de 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, tal como presión, temperatura y composición de corriente de fluido, 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 las aplicaciones típicas contempladas a continuación puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 milímetros (mm) hasta aproximadamente 25 mm, pero, preferentemente, el espesor está dentro del intervalo de 1 mm a 15 mm, más preferentemente, de 2 mm a 12,5 mm, y del modo más preferido de 3 mm a 10 mm.

La porosidad del sustrato metálico poroso puede estar dentro del intervalo de 0,01 a 1,0. El término porosidad se define en la presente memoria como la proporción de volumen no sólido con respecto al volumen total (es decir, no sólido y sólido) del material de sustrato metálico poroso. Una porosidad más típica está dentro del intervalo de 0,05 a 0,8, e incluso de 0,1 a 0,6.

La distribución de tamaño de poro de los poros del sustrato metálico poroso puede variar con el diámetro mediano de poro de los poros del material de sustrato metálico poroso que normalmente está dentro del intervalo de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ . Más normalmente, el diámetro mediano de poro de los poros del material de sustrato metálico poroso está dentro del intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , y de la manera más típica de 0,1  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ .

Es un aspecto particularmente importante de la invención que se use un catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble como capa, o capa intermedia, entre el sustrato poroso y la capa de superposición del material selectivo frente a gases de la membrana de separación de gases. La expresión "catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble", tal y como se usa en la presente memoria, significa una partícula, que comprende un material de óxido inorgánico, que se reviste con una capa metálica de un metal que está principalmente presente sobre la superficie externa de la partícula de óxido inorgánico pero que no se distribuye por toda la partícula de óxido inorgánico. El metal de la capa metálica (revestimiento metálico) puede estar seleccionado entre el grupo de metales nobles, que pueden incluir cualesquiera elementos químicos metálicos diferentes que presenten marcada resistencia frente a la oxidación, incluso a temperaturas elevadas. Este grupo puede incluir los elementos de renio, rutenio, rodio, paladio, plata, osmio, iridio, platino y oro (es decir, los metales de los grupos VIIA, VIII y IB de las series segunda y tercera de transición de la Tabla Periódica de los Elementos).

El uso anteriormente mencionado del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble resulta particularmente beneficioso ya que reduce la cantidad de tiempo y la cantidad de residuos que se generan en la fabricación de la membrana de separación de gases de la invención. El uso de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble proporciona también otras ventajas, tales como, permitir la utilización eficaz del metal noble en la fabricación de la membrana de separación de gases de la invención.

En una realización de la invención, el catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble se prepara por medio de revestimiento por pulverización o secado por pulverización de partículas pequeñas de óxido inorgánico con una disolución acuosa de una sal de un metal noble seguido de la reducción de las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización para dar lugar a partículas de óxido inorgánico revestidas con metal noble que son apropiadas para su uso en la fabricación de la membrana de separación de gases de la invención.

Las partículas secadas por pulverización del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble se pueden preparar por medio de secado por pulverización o técnicas de revestimiento descritas en la presente memoria o por medio de métodos como se describe en el artículo de revista titulado "The Distribution of Active Ingredients in Supported Catalysts Prepared by Impregnation", publicado en Catalyst Reviews Science and Engineering, volumen 27, páginas 207-340 (1985).

El revestimiento por pulverización o el secado por pulverización se pueden llevar a cabo por medio de pulverización de una disolución acuosa de una sal del metal particular, seleccionada para formar la capa metálica sobre la

partícula de material de óxido inorgánico, en condiciones de secado por pulverización que provocan que la disolución acuosa se seque de forma rápida antes de que permee por toda la partícula, y de este modo, tenga como resultado que únicamente se revista la superficie externa de la partícula con la sal metálica.

5 Un medio a través del cual se puede llevar a cabo la etapa de pulverización es en condiciones de secado por pulverización en las cuales se atomiza una suspensión de partículas de material de óxido inorgánico presente en una disolución acuosa de la sal metálica y se pulveriza en el interior de un recipiente en el cual se hace pasar un gas de secado caliente, tal como aire, oxígeno, nitrógeno o dióxido de carbono. Las condiciones de secado por pulverización son tales que la suspensión atomizada se seca de forma rápida, dejando de este modo el residuo de  
10 sal metálica sobre la superficie externa de las partículas. El gas de secado caliente puede tener una temperatura de secado dentro del intervalo de 50 °C (122 °F) a 500 °C (932 °F), y el recipiente de secado por pulverización puede operar a una presión de secado dentro del intervalo de 1 atm a 10 atm.

15 Las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización se tratan posteriormente por medio de cualquier método apropiado conocido por el experto en la técnica para reducir el metal de la sal metálica hasta su forma elemental y, de este modo, proporcionar la partícula de óxido inorgánico revestido de la invención. Un método preferido consiste en tratar las partículas de óxido inorgánico revestidas con hidrógeno en condiciones de tratamiento de hidrógeno tales que el metal se reduzca hasta su forma elemental. Este tratamiento puede incluir poner en contacto las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización con una atmósfera de hidrógeno a  
20 una temperatura de tratamiento de hidrógeno dentro del intervalo de 50 °C (122 °F) a 500 °C (932 °F) y una presión de tratamiento de hidrógeno dentro del intervalo de 1 atm a 10 atm para, de este modo, reducir el metal de las partículas de óxido inorgánico revestido por pulverización hasta la forma elemental y proporcionar la partícula de óxido inorgánico revestida con metal.

25 Aunque es preferible no usar una reducción del metal en húmedo, si la reducción en húmedo se puede utilizar de manera que la partícula de óxido inorgánico revestida con metal tenga las propiedades físicas que se han descrito en la presente memoria, el método de reducción en húmedo puede ser una opción para su uso en la reducción del metal. No obstante, una de las ventajas, entre otras, del uso de las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización es que pueden experimentar de forma sencilla un tratamiento con hidrógeno para reducir su  
30 revestimiento metálico hasta la forma metálica o elemental, y, de este modo, eliminar la necesidad de una reducción del metal en húmedo.

Los agentes reductores en húmedo potenciales incluyen formiato de sodio, ácido fórmico, hidrazina, borohidruro de metal alcalino, formaldehído, ácido ascórbico y dextrosa.

35 Una característica particularmente beneficiosa del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble de la invención es que, debido a la manera en que se prepara, su capa metálica tiene una ausencia material de componentes metálicos no deseados que pueden afectar materialmente a las propiedades del catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble o a la membrana de separación de gases que se prepara usando dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble.  
40

El metal de revestimiento preferido para la capa metálica de la partícula de óxido inorgánico es un metal seleccionado entre el grupo de metales que consisten en platino, paladio, oro, plata y sus combinaciones, y de este modo, la capa metálica comprende un metal seleccionado entre el grupo de metales que consisten en platino,  
45 paladio, oro, plata y sus combinaciones, y además, la capa metálica puede tener una ausencia material de otros componentes metálicos, tales como hierro o estaño, que pueden tener un efecto no deseado sobre el rendimiento de la membrana de separación de gases. De este modo, la capa metálica también puede consistir esencialmente en un metal seleccionado entre el grupo de metales que consiste en platino, paladio, oro, plata y sus combinaciones. Entre estos metales, se prefiere paladio, plata y oro y combinaciones de paladio y plata u oro.  
50

El uso de la disolución acuosa de una sal del metal para revestir la partícula de óxido inorgánico de la partícula de óxido inorgánico revestido permite el revestimiento superficial, en contra de la impregnación uniforme, de la partícula de óxido inorgánico y el control de la cantidad de componentes metálicos no deseados presentes en la capa metálica de la partícula de óxido inorgánico revestida como metal. De igual forma, el uso de tratamiento con  
55 hidrógeno de las partículas de óxido inorgánico revestido por pulverización proporciona la reducción del metal de la misma hasta su forma elemental, o una aleación si se aplica más de un metal, y la formación de una capa metálica que tiene una pureza más elevada si se usan otros métodos de reducción.

Un ejemplo de método de reducción en húmedo no deseado se divulga en el documento US 2006/0016332, que muestra el uso de cloruro estannoso para reducir paladio usado en la activación de un polvo para preparar un polvo pre-activado. Este método no es un método deseable de reducción de metal para la invención de la presente memoria debido a que tiende a dejar al menos cantidades de traza de estaño no deseado dentro de la capa metálica de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal. Preferentemente, la capa metálica contiene una ausencia material de estaño, y, más preferentemente, una ausencia sustancial de estaño. La presencia de estaño en el  
60 revestimiento metálico puede conducir a problemas asociados a la adhesión de la capa de superposición de material selectiva frente a gases sobre la superficie del sustrato poroso.  
65

La disolución acuosa usada para revestir la partícula de óxido inorgánico es, en general, una sal metálica soluble en agua disuelta en agua. Se pueden usar las sales metálicas de paladio, platino, oro, rodio, renio, rutenio, iridio, niobio y plata. La disolución acuosa puede incluir una o más sales metálicas, de manera que, por ejemplo, la disolución acuosa pueda incluir, entre las posibles sales metálicas, únicamente una sal de paladio disuelta en agua, o puede  
5 incluir tanto una sal de paladio como una sal de plata disuelta en agua. Ejemplos de posibles sales de paladio apropiadas incluyen nitrato de paladio, cloruro de paladio, acetato de paladio y complejos de amina y paladio. Sales de platino posibles incluyen cloruro de platino, acetato de platino y complejos de amina y platino. Sales de plata posibles incluyen nitrato de plata, acetato de plata y perclorato de plata.

10 Preferentemente, la partícula de óxido inorgánico de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal es una partícula pequeña que comprende un material de óxido inorgánico. Ejemplos de posibles materiales de óxido inorgánico apropiado incluyen, pero sin limitarse a, alúmina, sílice, circonia, titanía, ceria y aluminosilicatos. El material preferido de óxido inorgánico de la partícula de óxido inorgánico está seleccionado entre el grupo que  
15 consiste en alúmina, circonia, sílice, aluminosilicato y sus combinaciones. El material de óxido inorgánico más preferido es alúmina.

La partículas de óxido inorgánico de la invención tienen tamaños de partícula tales que todas, o al menos parte de las partículas, puedan encajar, al menos parcialmente, dentro de determinados poros del material de sustrato metálico poroso, y, de este modo, generalmente deben tener una dimensión máxima menor de aproximadamente 50  
20 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Generalmente, el tamaño de partícula (es decir, la dimensión máxima de la partícula) de la partícula de óxido inorgánico también depende de la distribución de tamaño de poro del sustrato poroso utilizado en la preparación de la membrana de separación de gases de la invención, y en la invención, el tamaño mediano de partícula está dentro del intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ . De manera más específica, el tamaño mediano de partícula está dentro del intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 15  $\mu\text{m}$ . Es preferible que el tamaño mediano de partícula de las partículas de  
25 óxido inorgánico esté dentro del intervalo de 0,2  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

Además, es una característica importante de la invención que la cantidad de metal revestido sobre la partícula de óxido inorgánico y la que se encuentra dentro de la capa metálica sean una cantidad pequeña con respecto al peso total de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal. Generalmente, el metal de la capa metálica es una  
30 cantidad que es menor de un 5 % en peso del peso total de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal. De esta forma, el contenido metálico de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal está en una cantidad dentro del intervalo de un 0,01 a un 5 % en peso del peso total de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal. Preferentemente, el contenido de metal de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal está en una cantidad dentro del intervalo de un 0,01 a un 2 % en peso y, del modo más preferido, de un 0,01 a un 0,1 % en peso.

Como se comenta con detalle en algún punto de la presente memoria, es un aspecto importante de la invención que las partículas de óxido inorgánico tengan una capa metálica revestida sobre su superficie externa, sin que el metal permee a través de todas las partes restantes de la partícula de óxido inorgánico. De este modo, en la invención, la  
40 capa metálica tiene una profundidad o espesor dentro de la partícula de óxido inorgánico revestida con metal dentro del intervalo de 0,01 a 2,5  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,05 a 2  $\mu\text{m}$ , y del modo más preferido, de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ . La profundidad de la capa metálica revestida sobre la superficie externa de las partículas de óxido inorgánico para, de este modo, proporcionar el catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble varía dependiendo del tamaño de la partícula de óxido inorgánico. Por ejemplo, una partícula de óxido inorgánico que tiene un tamaño de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$  normalmente tiene un espesor de revestimiento de capa metálica dentro del intervalo de  
45 aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 2,5  $\mu\text{m}$ , mientras que una partícula de óxido inorgánico que tiene un tamaño de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  normalmente tiene un espesor de revestimiento de capa metálica dentro del intervalo de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a 0,2  $\mu\text{m}$ . De este modo, el espesor del revestimiento de la capa metálica puede estar dentro del intervalo creciente hasta aproximadamente un 20 % del tamaño de la partícula de óxido inorgánico, de manera más específica, dentro del intervalo de un 0,1 % a un 18 % del tamaño de partícula, y, del  
50 modo más específico, de un 0,2 % a un 15 %.

En la fabricación de la membrana de separación de gases de la invención, se aplica una capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble o se deposita sobre la superficie del sustrato poroso por medio de cualquier método apropiado conocido por los expertos en la técnica para la aplicación de un polvo a una superficie porosa,  
55 con el fin de proporcionar un sustrato poroso tratado en superficie. Por ejemplo, se pueden aplicar las partículas de óxido inorgánico revestidas con metal a la superficie del sustrato poroso por medio de transporte con un gas, o por medio de la aplicación de una suspensión de las partículas de óxido inorgánico revestidas con metal, o por medio de presión o frotamiento de un polvo de las partículas de óxido inorgánico revestidas con metal sobre la superficie del sustrato poroso.

60 La cantidad de partículas de óxido inorgánico revestidas con metal que se aplica a la superficie del sustrato poroso debería ser tal que cubra sus poros y, de este modo, proporcione una capa de partículas de óxido de metal revestidas con metal que tenga un espesor de capa mayor de 0,01  $\mu\text{m}$ , y, generalmente, dentro del intervalo de 0,01  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ , pero, es preferible que el espesor de la capa esté dentro del intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ , y, del modo  
65 más preferido, de 2  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

Se reconoce que existe una amplia variedad de materiales metálicos porosos que pueden tener un amplio intervalo de características de estructura de poro, incluyendo, por ejemplo, que tengan poros de tamaño relativamente grande, disponibles para su uso como el sustrato poroso. Por ejemplo, cuando los poros del material metálico poroso tienen poros de tamaño relativamente grande, puede resultar beneficioso depositar, sobre la superficie del sustrato poroso, una capa inicial de partículas de óxido inorgánico que no están revestidas con metal (partículas de óxido inorgánico sin revestir) antes de la aplicación de la capa de partículas de óxido inorgánico revestidas con metal sobre la parte superior de esta capa inicial de partículas de óxido inorgánico no revestidas y la superficie del sustrato poroso. La capa inicial de partículas de óxido inorgánico no revestidas proporciona la ventaja de cubrir al menos una parte de los poros grandes del sustrato de metal poroso de manera que las partículas pequeñas no rellenen los poros grandes y reduzcan significativamente el flujo del soporte poroso.

Una vez que la capa de partículas de óxido inorgánico revestido con metal se aplica sobre la superficie del sustrato poroso para, de este modo, proporcionar un sustrato poroso tratado en superficie, posteriormente se reviste el sustrato poroso tratado en superficie con una capa de superposición de un material selectivo frente a gases para proporcionar, de este modo, un sustrato poroso tratado en superficie y revestido que tiene propiedades de separación de gases.

Un material selectivo frente a gases, tal y como se usa la expresión en la presente memoria, es un material que es selectivamente permeable a gases, y, de este modo, una capa de superposición de dicho material funciona para permitir selectivamente el paso de un gas seleccionado a través de la misma al tiempo que evita el paso de otros gases. Los metales selectivos frente a gases posibles 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 frente a gases, es un metal selectivo frente a hidrógeno tal como platino, paladio, oro, plata y sus combinaciones, incluyendo aleaciones. El material selectivo frente a gases preferido es paladio, plata y aleaciones de paladio y plata.

Se deposita el material selectivo frente a gases sobre el sustrato poroso tratado en superficie gracias a cualquier medio o método conocido por los expertos en la técnica. Los métodos de deposición posibles 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. Un método de deposición preferido es el metalizado sin electrodos. Un ejemplo de método de metalizado sin electrodos apropiado para la deposición del material selectivo frente a gases sobre el sustrato poroso tratado en superficie es el que se divulga en el documento de Estados Unidos N°. Publ. 2006/0016332.

Resulta deseable que el espesor del revestimiento de la capa de superposición de material selectivo frente a gases sea tan pequeño como sea posible para proporcionar flujos de gases grandes aunque todavía se proporcione la función de permitir selectivamente el paso de determinadas moléculas de gas sin evitar el paso de otras. Normalmente, el espesor de la capa de superposición es menor de 50  $\mu\text{m}$ , pero, preferentemente, el espesor de la capa de superposición es menor de 20  $\mu\text{m}$ , y más preferentemente, menor de 10  $\mu\text{m}$ , y, del modo más preferido, menor de 8  $\mu\text{m}$ . El límite vertical normal para el espesor de la capa de superposición es mayor de 1  $\mu\text{m}$  y, de este modo, el espesor de la capa de superposición puede estar dentro del intervalo de 1  $\mu\text{m}$  a 50  $\mu\text{m}$ , o de 1  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ . El intervalo preferido del espesor de la capa de superposición es de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$  y, del modo más preferido, de 1  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$ .

La membrana de separación de gases se puede usar en la separación selectiva de un gas seleccionado entre 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 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 formado con agua en una reacción denominada 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 se puede usar en la separación simultánea del hidrógeno generado mientras se llevan a cabo reacciones con el fin de mejorar las condiciones de equilibrio para favorecer la generación 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 600 °C y una presión de reacción dentro del intervalo de 1 a 30 bar.

Como ya se citado, la membrana de separación de gases se puede usar 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 consiste en dióxido de carbono, agua, metano o sus mezclas. En dichas aplicaciones, las condiciones de temperatura pueden estar dentro del intervalo creciente hasta 600 °C, por ejemplo, dentro del intervalo de 100 °C a 600 °C, y las condiciones de presión pueden estar dentro del intervalo de creciente hasta 50 bar, por ejemplo, dentro del intervalo de 1 a 40 bar.

Las Figuras se proporcionan para contribuir a ilustrar determinados aspectos de la invención, y, en referencia a la Figura 1, se presenta un dibujo de un corte transversal de un catalizador 10 de tipo cáscara de huevo de metal noble. Aunque el catalizador 10 de tipo cáscara de huevo de metal noble se muestra con forma esférica, se entiende

que no se requiere que tenga ninguna forma particular. La partícula puede tener forma irregular o regular. No obstante, lo que es importante es que la partícula tenga tamaño pequeño y presente dimensiones como se comenta con detalle en algún punto de la presente memoria y que tenga una capa metálica o revestimiento principalmente sobre su superficie externa, al contrario que el metal que se distribuye por toda la partícula inorgánica 12. El catalizador 10 de tipo cáscara de huevo de metal noble comprende de este modo una partícula 12 de óxido inorgánico que está revestida con una capa metálica 14. La capa metálica 14 penetra en la partícula 12 para, de este modo, proporcionar un espesor de capa metálica que tiene dimensiones como se comenta con detalle en algún punto de la presente memoria.

10 En la Figura 2 se presenta un diagrama de bloques que ilustra las etapas usadas en un método de fabricación 200 por medio del cual se puede fabricar la partícula 10 de óxido inorgánico revestida con metal de la Figura 1.

15 En el método de fabricación 200, se introduce una suspensión de partículas pequeñas de óxido inorgánico en una disolución acuosa de metal en el interior de un recipiente 202 por medio de la tubería 204. Se atomiza la suspensión y se forma una corriente 208 de pulverización atomizada que se pulveriza en el interior del recipiente 202. Se mantienen las condiciones de secado por pulverización dentro del recipiente 202 por medio de la introducción de gas de secado caliente en el interior del recipiente 202 por medio de la tubería 210 y se hace pasar el gas de secado caliente a través del recipiente 202 para proporcionar el secado rápido de la suspensión de disolución acuosa de metal y partículas de óxido inorgánico.

20 El efluente de gas de secado caliente pasa partiendo del recipiente 202 por medio de la tubería 212. El secado rápido de las partículas de óxido inorgánico tiene como resultado partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización que tienen sobre sus superficies un residuo de sal metálica sin que la sal metálica penetre por todas las partículas de óxido inorgánico.

25 Las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización se someten posteriormente a una etapa de reducción para reducir la sal metálica que se encuentra revestida sobre las mismas a la forma elemental. Se puede usar cualquier tipo de método de reducción conocido por los expertos en la técnica para reducir el metal, pero sea cual sea el método que se use, es importante minimizar la cantidad de compuestos contaminantes o material que permanece en las partículas finalmente preparadas de óxido inorgánico revestidas con metal. De este modo, aunque se puede usar de manera apropiada una reducción en húmedo en la presente invención, es preferible usar un tratamiento de hidrógeno para llevar a cabo la reducción de la sal metálica en las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización.

30 A continuación, se proporcionan las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización a un recipiente 214 por medio de una tubería 216. Dentro del recipiente 214 se exponen las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización a una atmósfera de hidrógeno en condiciones de presión y temperatura que proporcionen la reducción de la sal metálica de las partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización hasta la forma elemental del metal. Se introduce gas de hidrógeno en el interior del recipiente 214 por medio de la tubería 218. El gas residual pasa desde el recipiente 214 por medio de la tubería 220, y las partículas de óxido inorgánico revestidas con metal pasan desde el recipiente 214 por medio de la tubería 222.

35 La Figura 3 presenta un dibujo de un corte transversal de una parte de la membrana 300 de separación de gases que incluye un sustrato poroso 302 de un material metálico poroso sobre el cual existe una capa 304 de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble. Esta capa 304 se reviste con una capa de superposición 306 de un material selectivo frente a gases. El sustrato poroso 302 tiene una superficie inferior 308 y una superficie superior 310 que, juntas, definen un espesor de lámina 312. Aunque se muestra la membrana de separación 300 con forma plana, se reconoce que puede tener también forma curvilínea o tubular.

40 Se aplica la capa 304 de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble a la superficie 310 del sustrato poroso 302 en cantidades tales que proporcione un espesor de capa 314 de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble que proporcione el sustrato poroso tratado en superficie. A continuación, se reviste la capa 304 de sustrato poroso tratado en superficie con la capa de superposición 306 de material selectivo frente a gases en una cantidad tal que se proporcione un sustrato poroso tratado en superficie y revestido, donde la capa de superposición 306 tenga un espesor 316 de capa de superposición, y proporcionando de este modo la membrana 300 de separación de gases.

45 Ahora se hace referencia a la Figura 4, que muestra un corte transversal de un sistema 400 de membrana de separación de gases tubular en un proceso para la separación selectiva de un componente de gas a partir de una mezcla de gases. El sistema 400 de membrana de separación de gases tubular incluye un sustrato poroso 402 que tiene una superficie interior 404 y una superficie exterior 408 que definen un conducto 410. Una capa 412 de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble cubre la superficie exterior 408 del sustrato poroso 402. La capa 412 de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble se reviste con una capa de superposición 414 de material selectivo frente a gases.

65



Un método para usar el sistema 400 de membrana de separación de gases tubular puede ser para la separación selectiva de gas de hidrógeno a partir de una mezcla de gases, que comprende gas de hidrógeno. En este método, se introduce la mezcla de gases 416 en el extremo de entrada 418 de un conducto 410 y se hace pasar a través del conducto 410 a partir del cual se retira un gas de efluente 420 a partir del extremo de salida 422 del conducto 410. A medida que la mezcla de gases pasa a través del conducto 410, el gas de hidrógeno presente en la mezcla de gases pasa selectivamente a través de la membrana de separación de gases hasta la zona exterior 424 que se encuentra fuera de la capa de superposición 414.

Las condiciones de presión relativa dentro del conducto 410 y la zona exterior 424 son tales que favorecen la dirección del flujo de hidrógeno para que se produzca desde el interior del conducto 410 hasta la zona exterior 424 de la capa de superposición 414. Por tanto, la presión parcial de gas de hidrógeno dentro del conducto 410 está por debajo de la presión parcial de gas de hidrógeno que se encuentra en la zona exterior 424, fuera de la capa de superposición 414 del sistema 400 de membrana de separación de gases.

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención de forma adicional, pero no se pretende que limiten el alcance de la invención.

#### Ejemplo I

Este Ejemplo I describe el modo de preparación de las partículas de óxido inorgánico revestidas con metal (en este Ejemplo I, un 0,1 % en peso de catalizador de tipo cáscara de huevo de paladio sobre alúmina) que se pueden usar de manera apropiada en el tratamiento de la superficie de un sustrato poroso en la fabricación de la membrana de separación de gases.

Se preparó una suspensión de polvo de alfa alúmina en una disolución acuosa de una sal de paladio por medio de mezcla de 2.500 gramos de agua destilada, 500 gramos de polvo de alfa alúmina (polvo de alúmina Sumitomo AKP 15) y 1,08 gramos de una disolución acuosa de nitrato de paladio ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) en agua que tiene una concentración en disolución de un 10,01 % en peso de Pd. Mientras se agita la suspensión con el fin de evitar la sedimentación del polvo de alúmina, se secó la suspensión por pulverización usando un dispositivo de secado por pulverización NIRO Minor Hi-Tec.

Las condiciones de secado por pulverización incluyeron la introducción de aire caliente en el dispositivo de secado por pulverización a una temperatura de aproximadamente 350 °C y una tasa de entre 5,8 y 6 kg de aire/h a una presión de boquilla de 1,5 bar. Se introdujo la suspensión en el interior del dispositivo de secado por pulverización a una tasa de aproximadamente 1,5 kg de suspensión/h. La temperatura de salida del dispositivo de secado por pulverización fue de aproximadamente 100 °C. El tipo de boquilla de dispositivo de secado por pulverización fue de dos fluidos, punta de 1,5 mm, configuración de fuente.

Se calcinó el polvo seco por pulverización en un horno mufla a 450 °C durante tres horas y posteriormente se redujo el hidrógeno a una temperatura de 200 °C durante dos horas en un reactor de vidrio.

#### Ejemplo II

Este Ejemplo II describe la preparación de partículas de óxido inorgánico revestidas con metal de plata aleada con paladio (es decir, un 1,23 % de plata aleada con paladio sobre catalizador de tipo cáscara de huevo de alfa alúmina) usadas para el tratamiento de la superficie de un sustrato poroso en la fabricación, como se describe en el Ejemplo III, de la membrana de separación de gases.

Se añadieron 108,27 gramos de una disolución de nitrato de paladio de un 10 % en peso y 18,11 gramos de una disolución de nitrato de plata de un 10 % en peso a una suspensión de 500 gramos de polvo de alfa alúmina en 2500 gramos de agua destilada, al tiempo que se agitaba con el fin de evitar la sedimentación del polvo de alúmina. Se secó la suspensión por pulverización usando un dispositivo de secado por pulverización NIRO Minor Hi-Tec.

Las condiciones de secado por pulverización incluyeron la introducción de aire caliente en el dispositivo de secado por pulverización a una temperatura de entrada aproximadamente 350 °C y una tasa de entre 5,8 y 6 kg de aire/h a una presión de boquilla de 1,5 bar. Se introdujo la suspensión en el interior del dispositivo de secado por pulverización a una tasa de aproximadamente 1,5 kg de suspensión/h. La temperatura de salida del dispositivo de secado por pulverización fue de aproximadamente 100 °C. El tipo de boquilla de dispositivo de secado por pulverización fue de dos fluidos, punta de 1,5 mm, configuración de fuente.

Se calcinó el polvo seco por pulverización en un horno mufla a 450 °C durante tres horas y posteriormente se redujo el hidrógeno a una temperatura de 200 °C durante dos horas en un reactor de vidrio.

Ejemplo III

Este Ejemplo III describe la fabricación de un módulo compuesto de separación de gases o sistema de membranas que utiliza el catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble como se describe en el Ejemplo II y se recubre con un revestimiento de paladio por medio del uso de metalizado sin electrodos.

Se preparó un módulo compuesto de separación de gases usando un soporte Inconel poroso dúplex de 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro externo por 6 pulgadas (15,24 cm) de longitud que fue suministrado por Mott Corporation. Se desengrasó el soporte de manera uniforme y se sometió a ensayo de manera extensiva para garantizar la idoneidad de uso en el experimento.

Se aplicó una suspensión de catalizador de tipo cáscara de huevo de paladio-plata aleada de un 1,23 % en peso sobre alfa alúmina, como se describe en el Ejemplo II, en agua desionizada, a la superficie del soporte de Inconel por medio de filtración de vacío para formar una capa de catalizador de tipo cáscara de huevo sobre el mismo y, de este modo, proporcionar un soporte cuya superficie había sido tratada. Posteriormente, se revistió el soporte tratado en superficie con una capa de superposición de paladio por medio de metalizado sin electrodos del soporte tratado en superficie con paladio, sin el uso de ningún método de activación, en un baño de metalizado que contenía 450 ml de disolución de metalizado de paladio y 1,8 ml de disolución de hidrazina hidratada 1M. La disolución de metalizado de paladio incluyó 198 ml de disolución de hidróxido de amonio de un 30 %, 4 gramos de cloruro de tetraminopaladio (II), 40,1 gramos de sal de sodio de ácido etilendiaminotetracético, y 1 litro de agua desionizada.

Durante el metalizado, se mantuvo un ligero vacío de 5-6 pulgadas (12,7-15,2 cm) de Hg en el interior del soporte durante 5 minutos, después de lo cual se apagó y el vacío disminuyó hasta cero durante el curso de 3-4 minutos. Posteriormente, se lavó abundantemente el módulo con agua desionizada a 60 °C, y posteriormente se secó a 140 °C durante 8 horas.

A continuación, se metalizó el módulo durante 90 minutos, sin vacío o activación, en 450 ml de la disolución de metalizado de paladio y 1,8 ml de disolución de hidrazina hidratada 1 M. Posteriormente, se lavó abundantemente el módulo con agua desionizada caliente para retirar cualesquiera sales residuales y posteriormente se secó a 140 °C durante 8 horas.

Se completó el módulo por medio de metalizado en dos baños de metalizado de paladio que contenían 450 ml de disolución de metalizado de paladio y 1,8 ml de disolución de hidrazina hidratada de 1 M, mientras se aplicó un vacío de 28-30 pulgadas (71,12-76,20 cm) de Hg al lado del tubo del soporte. A continuación, se lavó abundantemente el módulo con agua desionizada caliente para retirar las sales residuales y posteriormente se secó a 140 °C durante 8 horas.

El módulo resultante compuesto y denso, de separación de gas de hidrógeno, selectivo frente a gases, de paladio sobre un soporte de inconel tuvo un espesor de capa densa de 5,08 micrómetros. El ensayo del módulo mostró un rendimiento de hidrógeno de  $72,6 \text{ m}^3/(\text{m}^2)(\text{h})(\text{bar})$ .

Ejemplo IV

Este Ejemplo IV describe la fabricación de un módulo compuesto de separación de gases o sistema de membranas que utiliza el catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble como se describe en el Ejemplo II en la formación de una capa sobre una superficie, colocándose sobre dicha capa una capa de superposición de un revestimiento de polvo de metal aleado de paladio-plata.

Se preparó un módulo compuesto de separación de gases sobre un soporte poroso 18-15-MF-20 de 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro externo x 6 pulgadas (15,2 cm) de longitud que se suministró por parte de Mott Corporation. Este módulo de separación de gases es un sustrato poroso tratado con una capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de alfa alúmina revestida con paladio-plata, que posteriormente se reviste con polvo de metal aleado con paladio-plata para proporcionar el módulo compuesto de separación de gases.

Se desengrasó el soporte de manera uniforme y se sometió a ensayo de manera extensiva para garantizar la viabilidad para su uso en el experimento. No se llevó a cabo oxidación. Se aplicó inicialmente una capa de alfa alúmina al soporte por medio de deposición de vacío.

Se aplicó al soporte una suspensión de un 1,23 % de catalizador de tipo cáscara de huevo de paladio-plata sobre alfa alúmina, como se ha descrito anteriormente, en agua desionizada, al soporte por medio de filtración de vacío. Posteriormente, se metalizó sin electrodos el soporte tratado con la capa de catalizador de tipo cáscara de huevo, con paladio sin el uso anterior de ningún método de activación, en un baño de metalizado que contenía 450 ml de disolución de metalizado de paladio (descrita en el Ejemplo anterior) y 1,8 ml de disolución de hidrazina hidratada de 1 M. Durante el metalizado, se mantuvo un ligero vacío de 10-15 pulgadas (25,4-38,1 cm) de Hg en el interior del soporte durante 15 minutos. Directamente después del metalizado inicial de paladio, se aplicó una suspensión de polvo de metal aleado de paladio-plata en agua desionizada al soporte por medio de filtración de vacío a 20-25

## ES 2 492 924 T3

pulgadas (50,8-63,5 cm) de Hg. Posteriormente, se lavó abundantemente el módulo con agua desionizada a 60 °C, y a continuación se secó a 140 °C durante 8 horas.

5 A continuación, se metalizó el módulo usando metalizados de paladio de 8x90 minutos, aumentando el vacío desde 0-28 pulgada (0-71,12 cm) de Hg. Posteriormente, se lavó abundantemente el módulo con agua desionizada a 60 °C y a continuación se secó a 140 °C durante 8 horas.

10 El módulo resultante denso, compuesto de separación de gas de hidrógeno y selectivo frente a gases, de paladio sobre un soporte de 18-15-MF-20 tuvo un espesor de capa densa de gas de 18,81 micrómetros.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de una membrana de separación de gases donde dicho método comprende:

5 preparar un catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble por medio de revestimiento por pulverización o  
 secado por pulverización de una partícula de óxido inorgánico que tiene un tamaño medio de partícula dentro del  
 intervalo de 0,01 a 50  $\mu\text{m}$  con una disolución acuosa de una sal de un metal noble seguido de reducción de las  
 partículas de óxido inorgánico revestidas por pulverización, produciendo de este modo una capa metálica sobre  
 10 la superficie externa de dicha partícula de óxido inorgánico, presentando dicha capa metálica un espesor de capa  
 dentro del intervalo de 0,01 a 2,5  $\mu\text{m}$ ;  
 aplicar a una superficie de un sustrato poroso, formada por un material metálico poroso, una capa de dicho  
 catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble en una cantidad tal que cubra sus poros y proporcione una  
 capa de las partículas inorgánicas revestidas de metal que tiene un espesor de capa mayor de 0,01  $\mu\text{m}$  para, de  
 este modo, proporcionar un sustrato poroso tratado en superficie; y  
 15 revestir dicho sustrato poroso tratado en superficie con una capa de superposición de un material selectivo frente  
 a gases para proporcionar de este modo un sustrato poroso tratado en superficie y revestido apropiado para su  
 uso como dicha membrana de separación de gases.

20 2. Un método como el de la reivindicación 1, donde dicha capa metálica comprende un metal seleccionado entre el  
 grupo de metales que consiste en platino, paladio, oro, plata, rodio, iridio, rutenio, niobio y combinaciones de dos o  
 más de ellos, y donde dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble además incluye dicho metal en una  
 cantidad dentro del intervalo de menos de 5 por ciento en peso del peso total de dicho catalizador de tipo cáscara de  
 huevo de metal noble.

25 3. Un método como el de la reivindicación 2, donde dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble se  
 prepara por medio del método que comprende:

30 secar, en condiciones de secado por pulverización, una suspensión de dichas partículas de óxido inorgánico  
 presentes en una disolución acuosa de dicho metal para, de este modo, proporcionar una partícula de óxido  
 inorgánico revestida por pulverización; y  
 tratar dicha partícula de óxido inorgánico revestida por pulverización con hidrógeno en condiciones de  
 tratamiento de hidrógeno de manera que se reduzca dicho metal hasta su forma elemental y, de este modo, se  
 proporcione dicho catalizador de tipo cáscara de huevo de metal noble.

35 4. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicho metal de dicha capa metálica está seleccionado entre el  
 grupo que consiste en platino, paladio, oro, plata y sus combinaciones.

5. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicho metal de dicha capa metálica incluye una aleación de  
 paladio y plata.

40 6. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicho metal de dicha capa metálica incluye paladio.

7. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicho metal de dicha capa metálica está presente en una  
 cantidad dentro del intervalo de un 0,01 a un 2 por ciento en peso del peso total de dicho catalizador de tipo cáscara  
 45 de huevo de metal noble.

8. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicha capa de catalizador de tipo cáscara de huevo de metal  
 noble tiene ausencia material de un material de aglutinante.

50 9. Un método como el de la reivindicación 3, donde dicha capa metálica tiene un espesor de capa metálica dentro  
 del intervalo de 0,05  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ .

10. Un método como el de la reivindicación 9, donde dicha capa metálica tiene un espesor de capa metálica dentro  
 del intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ .

55 11. Un método como el de la reivindicación 10, donde dicha capa de superposición de dicho material selectivo frente  
 a gases tiene un espesor de capa de superposición de menos de 25  $\mu\text{m}$ .

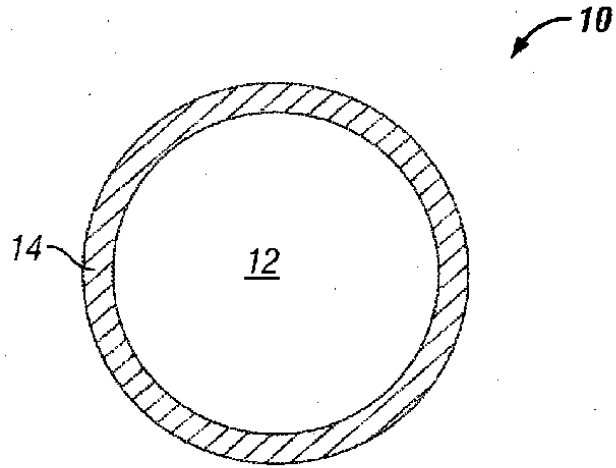


FIG. 1

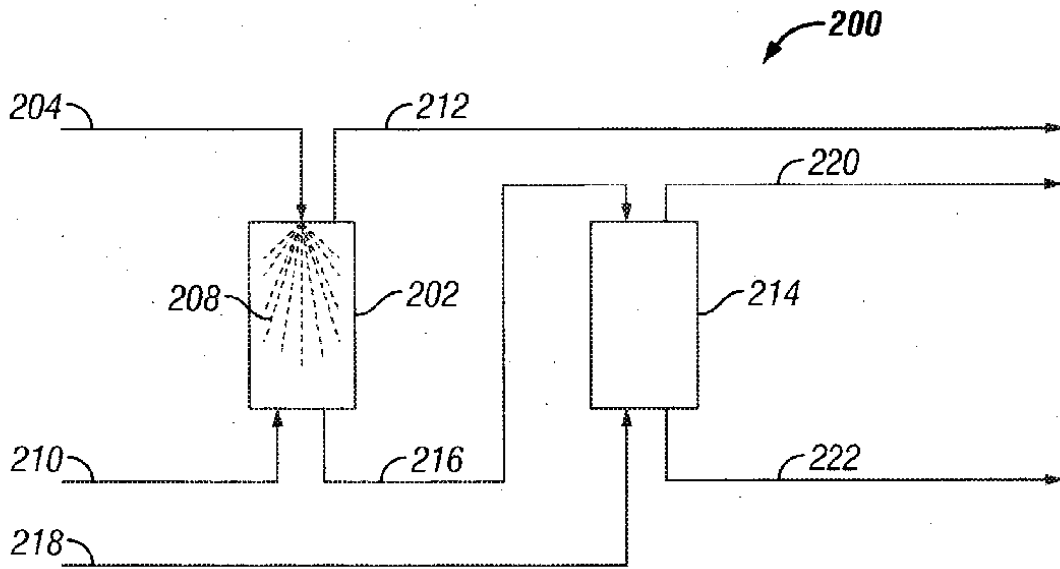


FIG. 2

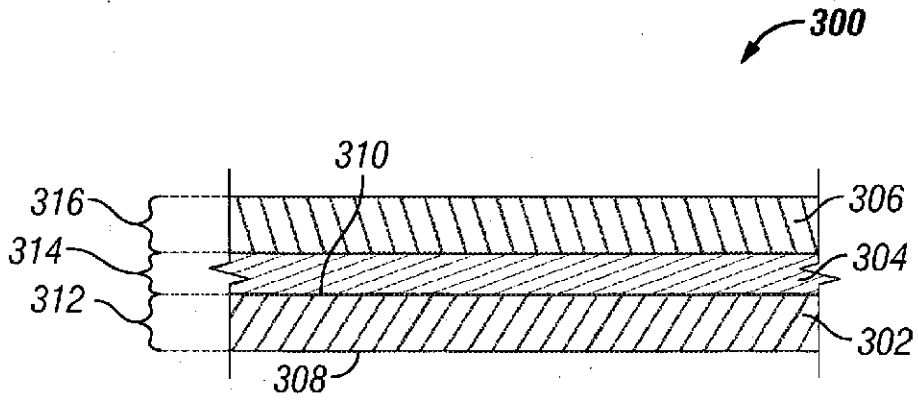


FIG. 3

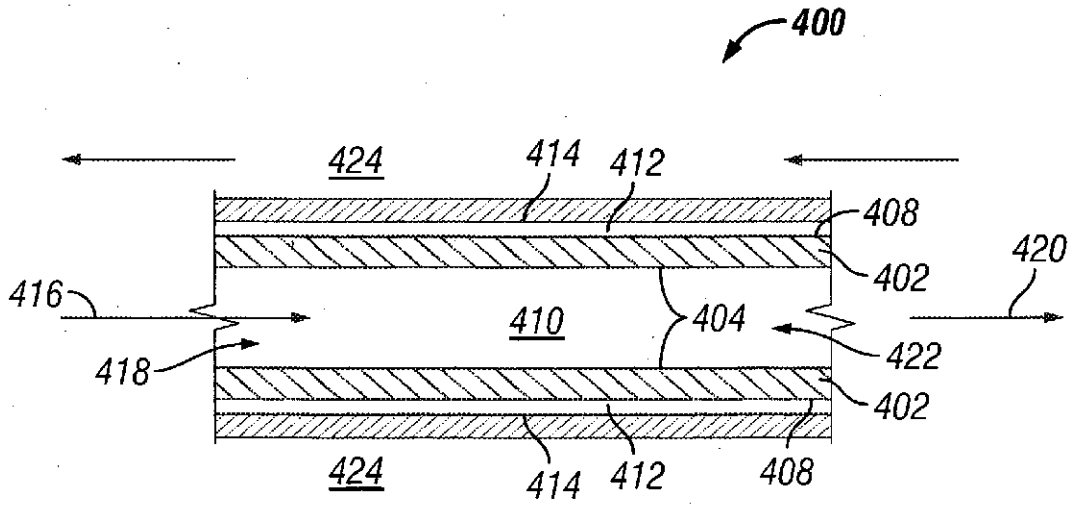


FIG. 4