

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 784**

21 Número de solicitud: 201731460

51 Int. Cl.:

**C22B 11/00** (2006.01)

**C22B 7/00** (2006.01)

**B01D 71/02** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**22.12.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**25.06.2019**

71 Solicitantes:

**FUNDACIÓN TECNALIA RESEARCH &  
INNOVATION (50.0%)  
Parque Científico y Tecnológico de Gipuzkoa  
Mikeletegi Pasealekua, 2  
20009 San Sebastián (Gipuzkoa) ES y  
TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PACHECO TANAKA, David Alfredo ;  
LLOSA TANCO, Margot Anabell ;  
FERNÁNDEZ, Ekain ;  
MELENDEZ, Jon y  
ARRATIBEL, Alba**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN Y RECICLAJE DE MATERIALES QUE  
CONSTITUYEN MEMBRANAS DE PALADIO SOPORTADAS**

57 Resumen:

Procedimiento para la recuperación y reciclaje de materiales que constituyen membranas de paladio soportadas.

La presente invención se refiere a un proceso para reciclar y reutilizar membranas de Pd soportadas que comprende la separación de la capa de Pd (o aleación de Pd) del soporte poniendo en contacto la membrana de Pd con hidrógeno a presión y baja temperatura y a continuación con un segundo gas diferente del hidrógeno. La capa de Pd separada del soporte se puede tratar a continuación para solubilizar el Pd y en su caso el o los metales de aleación para obtener sales que pueden reutilizarse, por ejemplo en la preparación de nuevas membranas de Pd. Los soportes recuperados pueden reutilizarse asimismo.

ES 2 717 784 A1

## DESCRIPCIÓN

### PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACIÓN Y RECICLAJE DE MATERIALES QUE CONSTITUYEN MEMBRANAS DE PALADIO SOPORTADAS

5

#### Campo de la invención

La invención se refiere al proceso para reciclar y reutilizar membranas de Pd soportadas que comprende la separación de la capa de Pd del soporte aprovechando el proceso de fragilización de la capa de Pd el cual comprende la formación de hidruro de Pd cuando la membrana se pone en contacto con hidrógeno a baja temperatura. La capa de Pd separada del soporte se puede reciclar mediante la solubilización de los componentes de la capa de Pd para obtener sales que pueden reutilizarse, por ejemplo en la preparación de nuevas membranas de Pd. El soporte también puede ser reutilizado como por ejemplo depositando sobre él una nueva capa de Pd.

15

#### Antecedentes de la invención

La demanda de hidrógeno en el sector industrial crece continuamente, debido a sus numerosas aplicaciones. En particular, su uso como fuente de energía está resultando cada vez más atractivo, sobre todo a la vista del desarrollo y crecimiento de nuevas fuentes de energías más respetuosas con el medioambiente.

20

En este escenario, son continuos los esfuerzos investigadores para la optimización técnica y económica de los métodos de separación de hidrógeno, que satisfagan las necesidades actuales de pureza, y bajo coste requeridos por las numerosas aplicaciones finales del hidrógeno. En este marco las membranas de paladio para la separación y purificación de hidrógeno a partir de diversas fuentes han recibido un interés creciente. Las membranas de paladio tienen un flujo de hidrógeno comparativamente muy alto y una selectividad y permeancia exclusiva para el hidrógeno debido al mecanismo único de permeación.

25

Aparte del uso de las membranas de Pd para la separación y purificación de H<sub>2</sub>, se conoce en el estado de la técnica la integración de membranas de Pd en reactores catalíticos conocidos como reactores de membrana de Pd en los que se llevan a cabo reacciones en las que hay producción de hidrógeno como son el reformado con vapor o reformado autotérmico de diferentes materias primas (por ejemplo: metano, metanol, etanol y otros hidrocarburos). Estos reactores de membrana permiten la extracción del hidrógeno generado, produciendo hidrógeno puro eliminando así la necesidad de disponer de unidades de purificación de hidrógeno aguas abajo del reformador, reduciendo así el volumen del reactor y también la temperatura de la reacción (se requieren materiales menos costosos).

30

35

Aunque el uso de reactores de membranas de Pd a gran escala hoy en día no es factible, principalmente por el costo del Pd y el soporte; el uso de membranas de aleación de Pd a menor escala es muy prometedora. Tanto en las membranas de Pd, como en los reactores de membrana de Pd, con el tiempo pueden aparecer defectos debido a las condiciones de uso, acortando su vida útil. Debido a su elevado coste, la reciclabilidad de los componentes de las membranas de Pd soportadas es una opción interesante para reducir el coste de este tipo de membranas de Pd o de los reactores de membrana de Pd. El reciclado es interesante aplicarlo no solo a las membranas usadas y defectuosas, sino también a las membranas de Pd fabricadas que no tienen buenas propiedades de permeación o que se dañan durante la manipulación, el almacenamiento o el ensamblaje.

40

45

El reciclado de las membranas de aleación de Pd soportadas se puede lograr actualmente mediante el tratamiento de la misma con ácidos fuertes y agentes oxidantes. Li Y. et al divulgan el reciclado de Pd a partir de membranas de Pd soportadas en alúmina por tratamiento con HCl 2 mol/L y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1mol/L. Este método no es adecuado para todas las membranas de Pd soportadas, ya que dependiendo de la naturaleza del soporte, éste puede dañarse impidiendo que pueda ser reciclado y reutilizado. Así el uso de ácidos concentrados

50

o bases, por ejemplo,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 20%),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (> 10%),  $\text{HNO}_3$  (> 15%) y  $\text{NaOH}$  (> 15%) no son apropiados cuando el soporte es cerámico poroso.

En el estado de la técnica se conoce la solicitud WO 2017/017647 A1 que divulga un proceso para recuperación y reciclado de materiales que constituyen membranas tubulares de Pd-Ag soportadas sobre un sustrato de acero que comprende una etapa de lixiviación hidrometalúrgica de Pd y Ag capaz de preservar la integridad de este tipo concreto del soporte fabricado de acero. Al principio del proceso divulgado, la superficie del sustrato de acero se debe proteger con una resina epoxi para permitir que el agente de lixiviación ataque exclusivamente la capa de Pd-Ag. A continuación se lleva a cabo la extracción del Pd y Ag lixiviados durante el tratamiento hidrometalúrgico en un medio de lixiviación de ácido fuerte y oxidante:  $\text{HNO}_3$  3M + 1% en volumen de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% vol). El tiempo de contacto es de 3 h 30 min, la temperatura 60 °C y velocidad de agitación 300 rpm. El licor de lixiviación obtenido se trata con carbón activado a 20 °C para la eliminación del Pd presente; luego, el ácido se neutraliza con  $\text{CaCO}_3$  para eliminar los nitratos de hierro y plata por precipitación (siendo el nitrato de hierro un índice de la afectación del soporte). El licor se filtra luego para separar los precipitados de metal, y además se obtiene  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  por evaporación del solvente a 100 °C.

### **Descripción de las Figuras**

Figura 1: imagen de la delaminación de una capa de Pd soportada, donde el soporte es metálico poroso

### **Descripción de la invención**

A la vista de los antecedentes de la técnica, uno de los objetivos de la presente invención es por tanto proporcionar un proceso más sencillo, menos costoso en tiempo, y más económico, que pueda llevarse a cabo en unas condiciones tales, que sea posible reciclar y reutilizar tanto el soporte por un lado como la membrana de Pd por otro.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso capaz de reciclar para recuperar y poder reutilizar el soporte y la capa de Pd por separado en el que no se utilicen ácidos o productos químicos corrosivos para separar la capa de Pd del soporte, y que por tanto sea más respetuoso con el medio ambiente, y no dañe químicamente al soporte de forma que éste pueda ventajosamente reutilizarse de nuevo.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso que permita después de separar la membrana de Pd del soporte, aislar la capa de Pd, y recuperar a partir de la misma el Pd, y en su caso el o los metales de la aleación de Pd que pueden usarse a continuación por ejemplo para fabricar membranas de Pd soportadas

La presente invención supera al menos en parte las desventajas del estado de la técnica antes mencionadas proporcionando en un primer aspecto un proceso para reciclar membranas de Pd soportadas que comprende las siguientes etapas

- i) Poner en contacto una membrana de Pd soportada en un contenedor con un gas que comprende hidrógeno a una presión parcial de hidrógeno igual o superior a 1 kPa y a una temperatura igual o inferior a 150 °C,
- ii) Retirar del reactor el hidrógeno poniendo en contacto la membrana de Pd soportada con un gas diferente de hidrógeno,

El proceso de la invención puede ventajosamente utilizarse para reciclar cualquier tipo de membrana de Pd soportada, independientemente de la naturaleza del soporte pues la bondad de las condiciones del proceso no lo modifica químicamente, y ello permite su reciclaje. Ejemplos de soportes habitualmente utilizados en membranas de Pd soportadas, y que pueden ser reciclados mediante el proceso de la invención son soportes de metal (por

ejemplo: hierro, aleaciones de hierro, como los aceros inoxidables, cobre, aleaciones de cobre, níquel, aleaciones de níquel y combinaciones de los mismos) de materiales tales como vidrio, cerámica, tales como  $\alpha$ -alúmina,  $\gamma$ -alúmina, zirconia, zirconia estabilizada con ytria (YSZ), titania, ceria, y mezclas de materiales cerámicos como alúmina-zirconia, zeolita o de polímero orgánico, o mezclas de ellos, entre otros materiales.

Los soportes confieren estabilidad mecánica a las membranas de Pd, de modo que el espesor de la membrana puede reducirse sustancialmente y con ello el coste, a la vez que se mejora el flujo de permeación de H<sub>2</sub>.

Las membranas de Pd soportadas comprenden un soporte y una capa de Pd que puede estar depositada directamente sobre el soporte o sobre una capa intermedia situada entre el soporte y la capa de Pd.

En general es sabido que la superficie sobre la que se deposita la membrana de Pd debe tener una distribución de tamaño de poro pequeña y uniforme, y ser lisa; ya que la rugosidad superficial y la presencia de poros grandes inhiben la deposición de la membrana delgada de paladio.

La cerámica porosa asimétrica tiene una buena calidad de superficie para soportar membranas basadas en Pd muy finas (<5  $\mu\text{m}$ ).

Los soportes metálicos porosos tienen alta resistencia mecánica, ofrecen buena resistencia al choque térmico, su coeficiente de expansión térmica es similar al de Pd, y pueden ser montados fácilmente en reactores metálicos; sin embargo, por una parte es difícil fabricar soportes metálicos con una distribución de tamaño de poro pequeña y uniforme, y además por otra, el soporte metálico se puede reducir en presencia de hidrógeno, y el material del soporte puede difundir hacia a la membrana de Pd formando una aleación que reduce considerablemente la permeación de hidrógeno.

Por ello es habitual en la técnica que los soportes metálicos comprendan esa capa intermedia antes mencionada. Estas capas intermedias pueden ser por ejemplo de tipo cerámica, como alúmina, de óxido de vanadio, de níquel, o de nitruro, y mejoran las propiedades de la superficie y/o minimizan el riesgo de migración del Pd al soporte.

Un ejemplo de soporte conocido en la técnica, susceptible de ser reciclado de acuerdo al proceso de la invención es el citado en la solicitud WO2017017647 A1 que consta de un sustrato metálico asimétrico poroso de acero inoxidable 316L, y una capa intermedia de TiN.

Con respecto a la membrana de Pd soportada que puede someterse al proceso de reciclaje de la invención no hay ninguna limitación; es decir, puede ser cualquier membrana de Pd o simplemente una capa de Pd que se encuentre depositada sobre un sustrato, aunque no ejerza la función propiamente dicha de una membrana de Pd soportada. En este sentido debe ser interpretado el término "membrana de Pd soportada" en el contexto de la invención. Las membranas de Pd son especialmente interesantes y ventajosas en ciertas aplicaciones, debido a que presentan un alto flujo de hidrógeno y excelente permeación y selectividad exclusiva para el hidrógeno.

Ejemplos de membranas de Pd soportadas son por ejemplo las membranas de Pd soportadas que se utilizan en la técnica para la separación y purificación de H<sub>2</sub>, por ejemplo a partir de gas de síntesis.

También son membranas de Pd soportadas las que se integran en reactores catalíticos conocidos como reactores de membrana de Pd en los que se producen determinadas reacciones químicas que generan hidrógeno, y que acoplan la separación del hidrógeno del resto de una mezcla de gases; en general existen dos tipos de reactores catalíticos de membrana, de lecho compacto y de lecho fluidizado. Este tipo de reacciones químicas son por ejemplo el reformado con vapor, la reacción de desplazamiento agua-gas (Water Gas Shift Reaction), la dehidrogenación de alcanos, o el reformado autotérmico de diferentes materias primas (por ejemplo: monóxido de carbono, metano, metanol, etanol y otros hidrocarburos).

Las membranas de Pd soportadas que pueden ser sometidas al proceso de la invención

pueden tener espesores de capa de Pd variables, dentro de un amplio rango. Los espesores típicos de este tipo de membranas generalmente suelen ser reducidos, y estar comprendidos entre 0,1 y 500  $\mu\text{m}$ . preferentemente los espesores suelen ser por ejemplo de entre 0,1 y 25  $\mu\text{m}$ , o de entre 0,5 y 20  $\mu\text{m}$ , o de entre 1 y 15  $\mu\text{m}$ , o de entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ .

5 Las dimensiones y formas de las membranas de Pd soportadas son variables. Se conocen en forma de discos, placas, tubos, etc.

Las membranas de Pd soportadas en el contexto de la presente invención comprenden una capa de Pd o comprenden una capa de aleación de Pd. Las aleaciones de Pd pueden ser aleaciones con un metal (aleaciones binarias), aleaciones con dos metales (aleaciones ternarias) o aleaciones con tres o más metales de aleación. Generalmente las aleaciones de Pd de las membranas son aleaciones con uno (binarias) o con dos metales (ternarias). El o los metales aleación modifican las propiedades de las membranas que solo contienen Pd, y les confieren diversas características, dependiendo del metal o metales de la aleación, y de su o sus porcentajes en la aleación. En este sentido algunos elementos de la aleación confieren mayor permeabilidad de hidrógeno; otros elementos, como el Cu, confieren más resistencia al envenenamiento de las mismas por gases que contienen azufre (S) como el H<sub>2</sub>S presentes por ejemplo en gas natural, que reducen progresivamente la permeación de H<sub>2</sub>, y acaban destruyendo las membranas.

15 Ejemplos de metales de las aleaciones de Pd son Ag, Au, Cu, Gd, Y, Ru, In, Nb, V, Ta.  
20 Algunos ejemplos de membranas de Pd soportadas que pueden ser recicladas mediante el proceso de la invención, son las membranas con metales aleación como Au y/o Ag, es decir, Pd-Ag, Pd-Au y Pd-Ag-Au. Para membranas de Pd-Ag, los porcentajes de Ag suelen estar comprendidos entre 1% y 30%, por ejemplo entre 5 y 25%, o entre 10 y 20%. Para membranas de Pd-Au, los porcentajes de Au suelen estar comprendidos entre 1% y 10%, por ejemplo entre 2% y 8%, o por ejemplo entre 3 y 5%. Para membranas de Pd-Ag-Au, los porcentajes de Ag suelen estar comprendidos entre 1% y 25%, y los porcentajes de Au suelen estar comprendidos entre 1% y 10%.

25 Algunos ejemplos no limitantes de aleaciones concretas de membranas de Pd soportadas son Pd-Ag30%, Pd-Ag23%, Pd-Au5%, Pd-Cu40%, Pd-Cu20%, Pd-Gd11.4%, Pd-Y9%, Pd92Ag5Au3.

30 Las condiciones de temperatura y de presión parcial de hidrógeno a las que se pone en contacto la membrana de Pd soportada en la etapa i) varían en función de la composición de la capa de Pd de la membrana soportada. Las condiciones en cada caso pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la materia.

35 En general se ha visto que la temperatura a la que se lleva la etapa i) puede ser igual o inferior a 150 °C. En algunos ejemplos del proceso la temperatura es igual o inferior a 100 °C, preferiblemente igual o inferior a 70 °C, más preferiblemente igual o inferior a 30 °C, aún más preferiblemente igual o inferior a 25 °C, y aún más preferiblemente igual o inferior a 20 °C. En algunos ejemplos del proceso de la invención la temperatura a la que se lleva a cabo puede estar comprendida entre 150 °C y 0 °C, o por ejemplo entre 125 °C y 10 °C, o por ejemplo entre 100 °C y 20 °C, o por ejemplo entre 80 °C y 25 °C.

45 También se ha visto que en general la presión parcial de hidrógeno en el reactor puede ser igual o superior a 1 kPa. En algunos ejemplos del proceso la presión parcial de hidrógeno es igual o superior a 5 kPa, preferiblemente igual o superior a 25 kPa, más preferiblemente igual o superior a 50 kPa, aún más preferiblemente 80 kPa y aún más preferiblemente igual o superior a 100 kPa. Según un ejemplo del proceso de la invención la presión es de 101 kPa (1 atm). En algunos otros ejemplos del proceso de la invención la presión de hidrógeno a la que se puede llevar a cabo está entre 100 kPa y 400 kPa, o por ejemplo entre 150 kPa y 350 kPa, o por ejemplo entre 200 y 300 kPa. En otros ejemplos del proceso de la invención la presión de hidrógeno a la que se puede llevar a cabo está entre 200 kPa y 4000 kPa, por ejemplo entre 500 kPa y 3500 kPa, o por ejemplo entre 750 y 3000 kPa, o entre 1000 y 2000 kPa.

5 Según una realización particular del proceso de la invención, la presión parcial de hidrógeno es de 101 kPa (1 atm) y la temperatura es entre 0 °C y 100 °C, por ejemplo entre 20 °C y 80 °C, o por ejemplo entre 25 °C y 70 °C o por ejemplo entre 30 °C y 50 °C. Estas condiciones para la etapa i) del proceso son adecuadas para membranas de Pd-Ag.

10 Según otra realización particular del proceso de la invención, la presión parcial de hidrógeno es de entre 150 y 200 kPa y la temperatura es entre 0 °C y 100 °C, por ejemplo entre 20 °C y 80 °C, o por ejemplo entre 25 °C y 70 °C o por ejemplo entre 30 °C y 50 °C. Estas condiciones para la etapa i) del proceso son aplicables a membranas de Pd-Ag.

En general el gas que comprende hidrógeno que se emplea en la etapa i) puede ser un gas cualquiera que contenga H<sub>2</sub>.

15 En un ejemplo de realización preferido el gas que comprende hidrógeno que se emplea en la etapa i) del proceso de la invención es H<sub>2</sub> puro, es decir, el H<sub>2</sub> adquirible comercialmente que se presenta con grados de pureza que dependen del proveedor (por ejemplo de concentración > 99,95% de Praxair). En estos casos la presión parcial de hidrógeno de la invención equivale a la presión total de hidrógeno.

20 En otros ejemplos del proceso de la invención se emplea un gas en el que la cantidad de H<sub>2</sub> puede variar en un amplio rango. En algunas realizaciones se emplea un gas que puede tener 1% v/v o menos de hidrógeno. En otros ejemplos del proceso la cantidad de hidrógeno en el gas puede ser igual o superior al 1% v/v, por ejemplo entre 1% y 99,90%, o por ejemplo entre 20% y 90%, o por ejemplo entre 25% y 85%, o por ejemplo entre 30 % y 80%. También puede emplearse un gas con una cantidad de H<sub>2</sub> de por ejemplo entre 40 y 70%, o entre 50 y 60%.

25 Alternativamente en otro ejemplo del proceso de la invención, se emplea un gas que contiene H<sub>2</sub> que puede generarse *in situ* por una reacción química.

30 El contenedor que puede emplearse para poner en práctica el proceso de la invención puede ser cualquiera que no interfiera químicamente con el proceso y que resista las presiones de H<sub>2</sub> necesarias. En un ejemplo del proceso de la invención el contenedor que se utiliza para llevarlo a cabo es un tubo de cuarzo. En este caso la membrana de Pd soportada se coloca en su interior y el gas hidrógeno se puede introducir en el tubo para conseguir una presión de 101 kPa (1 atm). Estas condiciones de la etapa i) se pueden por ejemplo conseguir introduciendo un flujo de hidrógeno puro, tal como un flujo de 1 L/min.

35 En otro ejemplo de realización del proceso de la invención el contenedor es un reactor, tal como un reactor de acero inoxidable, por ejemplo un reactor de acero inoxidable 316L. La membrana de Pd soportada se dispone en su interior, y a continuación se introduce un gas que contiene hidrógeno hasta alcanzar una presión parcial como se ha definido anteriormente.

40 En la etapa i) de proceso es importante que se alcance una temperatura igual o inferior a la temperatura crítica de transición de fase  $\alpha$  a  $\beta$ . Esta temperatura crítica varía para cada tipo de membrana de Pd soportada, en función de los metales de la aleación y de su proporción o proporciones, y en función de la presión de hidrógeno y puede ser determinada fácilmente por un experto en la materia mediante ensayos convencionales. Para el caso particular de membranas cuya capa es solo de Pd, la temperatura a la que tiene lugar la transición de fase de  $\alpha$  a  $\beta$  y con ella la fragilización de hidrógeno es en torno a 200°C, a una presión de hidrógeno de 200 kPa y de en torno a 30 °C a una presión de 2 kPa. Para membranas de aleación de Pd a una misma presión, las temperaturas críticas son típicamente inferiores a las de las membranas de solo. En el caso de las membranas de Pd-Ag soportadas, los

inventores han observado que dependiendo del porcentaje de Ag la temperatura crítica a una presión de hidrógeno dada, varía de forma que al aumentar el porcentaje en Ag disminuye la temperatura crítica: Así en un ejemplo del proceso para una membrana de Pd-Ag con un contenido del 1% de Ag, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura del proceso es de aproximadamente 200 °C o inferior. En otro ejemplo del proceso para una membrana de Pd-Ag con un contenido del 5% de Ag, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura del proceso es de aproximadamente 170 °C o inferior. En otro ejemplo del proceso para una membrana de Pd-Ag con un contenido del 10% de Ag, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura del proceso es de aproximadamente 150 °C o inferior.

Según un ejemplo de realización de la etapa i) del proceso, la membrana de Pd soportada se pone en contacto en un contenedor (por ejemplo un reactor adecuado) con hidrógeno a una presión parcial superior a aproximadamente 101 kPa (1 atm), por ejemplo a 150 kPa, y a una temperatura igual o inferior a 150 °C, y a continuación de esta presurización del contenedor, en estas condiciones, éste se despresuriza.

La combinación de una presurización del contenedor con hidrógeno seguido de una despresurización del contenedor constituye en la presente invención lo que se denomina un ciclo. Según un ejemplo del proceso de la invención la etapa i) comprende llevar a cabo al menos una presurización seguido de una despresurización. Así, de acuerdo con un ejemplo de realización del proceso de la invención, éste comprende llevar a cabo un único ciclo. En otro ejemplo de realización del proceso se llevan a cabo dos ciclos. En otro ejemplo de realización del proceso se llevan a cabo tres ciclos. En un ejemplo adicional del proceso se llevan a cabo cuatro ciclos. Generalmente el proceso de la invención comprende llevar a cabo entre 1 y 6 ciclos, por ejemplo entre 2 y 5, o por ejemplo entre 3 y 4. En cualquier caso el experto puede determinar fácilmente el número de ciclos adecuados para cada membrana de Pd soportada.

Después de la despresurización del único, o del último ciclo en su caso, o de detener el flujo gas que comprende hidrógeno en el contenedor correspondiente, se retira el hidrógeno que queda en el contenedor. En este sentido el proceso de la invención comprende la etapa ii) en la que se retira el hidrógeno de la etapa i) del contenedor y se pone en contacto la membrana de Pd soportada con un gas diferente del hidrógeno en el contenedor. Esta operación puede llevarse a cabo purgando el contenedor, e introduciendo dicho gas.

Los inventores de la presente invención han observado que durante el proceso de la invención tiene lugar lo siguiente. En primer lugar el H<sub>2</sub> con el que se pone en contacto la membrana de Pd soportada, es absorbido por la membrana de Pd; formando hidruro de paladio PdH. Conforme la proporción de PdH aumenta se genera una transición de fase de  $\alpha$  a  $\beta$  de la propia red cristalina de la membrana de Pd que conlleva una expansión de la misma, ya que la fase  $\beta$  es una estructura expandida respecto a la fase  $\alpha$ . La expansión de la red conlleva tensiones severas en la misma que producen fisuras y deformaciones. Cuando se lleva en su caso la despresurización, parte del hidrógeno que está en la membrana se desorbe lo cual genera otro cambio de fase de  $\beta$  a  $\alpha$  y más tensiones. Se va produciendo así la fragilización de la capa de Pd. En ocasiones un ciclo de presurización y despresurización es suficiente para conseguir la fragilización y garantizar el posterior desprendimiento de la capa de Pd. En otros casos, se ha visto que es mejor realizar más de un ciclo para conseguir la fragilización adecuada, y conseguir favorecer dicho desprendimiento. A continuación en la etapa ii) se retira del contenedor el hidrógeno que queda, para lo cual se pone en contacto la membrana de Pd soportada con un gas diferente del hidrógeno. En esta etapa ii) se termina de desorber de la capa de Pd el hidrógeno que queda, y ello contribuye aún más a la fragilización. Finalmente todos estos cambios, tensiones, fisuras, conducen a que la capa de Pd se pele y se desprenda como una película

del soporte al final del proceso de la invención.

La etapa ii) puede llevarse a cabo de varias formas alternativas. Según una forma de realización puede utilizarse como gas diferente de hidrógeno, un gas inerte por ejemplo N<sub>2</sub>, He, o Ar. Preferentemente se emplea nitrógeno por su coste más bajo. El nitrógeno puede presentar una alta pureza (>99,998%) pero también puede emplearse N<sub>2</sub> de baja pureza (>90%). También pueden emplearse mezclas de gases inertes como N<sub>2</sub>, He, o Ar. En otro ejemplo del proceso se emplea aire como gas diferente de hidrógeno.

En un ejemplo del proceso de la invención cuando el contenedor es un tubo de cuarzo, se purga el gas que comprende hidrógeno, y se sustituye por un gas diferente del hidrógeno. Este puede por ejemplo introducirse mediante un flujo de dicho gas, por ejemplo razón de 1 L/min.

Cuando el contenedor es un reactor, por ejemplo de acero inoxidable, la etapa ii) se puede llevar a cabo simplemente abriendo el reactor, de forma que se elimina el gas que comprende hidrógeno y se introduce dicho gas diferente de hidrógeno.

Concluida la etapa ii) se observa en algunos casos que la capa de Pd del soporte ya se ha desprendido del soporte. En ese caso se retira del contenedor el soporte y la capa de Pd por separado. En otros casos cuando no se observa este desprendimiento aún, la membrana de Pd soportada se puede dejar en el interior del contenedor en contacto con aire, o bien se puede sacar del contenedor al contacto con el aire, y se observa que tras un cierto tiempo la capa de Pd, típicamente de unos minutos, se acaba desprendiendo del soporte. En la figura 2 se observa como la capa de Pd se desprende del soporte, como si se pelase. Generalmente la capa de Pd se desprende en su totalidad, en forma de la película que se observa en la Figura 1.

Por otro lado, a parte de la capa de Pd, se observa que el soporte queda intacto, sin que haya sufrido modificaciones químicas. Esto supone la ventaja de que puede ser reutilizado como soporte por ejemplo para la fabricación de nuevas membranas. Por otro lado la capa de Pd pelada del soporte sirve para a partir de la misma obtener los metales que la constituyen.

Después de producirse la separación de la capa de Pd (o aleación de Pd) del soporte, cada uno de ellos puede recuperarse de forma aislada. Por tanto, el proceso de la invención puede comprender adicionalmente la obtención, a partir de la capa de Pd separada del soporte, del Pd o de los metales de la aleación que la constituyen. De este modo el proceso de la invención permite también la recuperación de metales generalmente costosos, como el Pd, y sus elementos de aleación, Ag, Au, etc., con la ventaja económica que ello implica. Por ejemplo los metales así reciclados se pueden reutilizar a continuación para la fabricación de nuevas membranas de Pd cuyo coste de fabricación será mucho menor que si se partiera de materiales comercialmente adquiribles.

La obtención de los metales constitutivos de la membrana de Pd a partir de la misma, se basa en solubilizar el Pd o los metales de la aleación correspondiente. La solubilización puede por ejemplo llevarse a cabo mediante oxidación y formación de los cationes correspondientes. Se obtiene así una solución que contiene Pd<sup>2+</sup>, y opcionalmente otro u otros cationes de los metales de la aleación en cuestión. En función de la aleación éstos pueden ser por ejemplo Ag<sup>+</sup>, Au<sup>1+</sup>, Cu<sup>2+</sup> entre otros. Los cationes se pueden separar a continuación unos de otros. Por ejemplo los cationes pueden precipitarse en forma de distintas sales para así poder aislarlos y recuperarlos por separado. En concreto se pueden ventajosamente obtener en forma de sales que pueden utilizarse luego como precursores en procesos de fabricación de estas membranas como por ejemplo en forma de cloruro de Pd, acetato de Pd, o cloruro de Ag.

En el estado de la técnica son conocidos numerosos procesos para la síntesis de estas membranas, por lo que para el experto son evidentes los compuestos que pueden servir de precursores en estos procesos, y ser por tanto reutilizables en la fabricación. Los métodos más comunes para su producción son deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD), electrodeposición (EDP) y deposición no electrolítica (“electroless plating”) (ELP). Entre ellos la “deposición no electrolítica” es muy económica y simple, y generalmente es el método de fabricación preferido. Se basa en la reducción autocatalítica de complejos de sal de metal sobre la superficie de un soporte, o sobre una capa intermedia depositada sobre el soporte.

Por tanto el proceso de la invención puede comprender además la siguiente etapa:

- Poner en contacto la capa de Pd previamente separada del soporte en un medio de reacción que comprende al menos un oxidante del Pd y en su caso de los metales de la aleación de Pd, y al menos un solubilizante.

Las condiciones de esta etapa pueden variar en función de los metales de la aleación de Pd, y de la forma en que se desee separar los mismos. El medio de reacción suele ser agua pero pueden ser mezclas de agua con un disolvente orgánico.

Como oxidante puede emplearse cualquier compuesto químico capaz de oxidar el metal o los metales de la capa de Pd.

Ejemplos de oxidantes son ácido nítrico,  $H_2O_2$ , ácido perclórico, hipoclorito, o clorato. Según un ejemplo preferido de realización se utiliza ácido nítrico. El oxidante transforma el metal en su estado de oxidación (0) a un estado oxidado (catión).

En el contexto de la presente invención el término solubilizante ha de entenderse como cualquier compuesto químico capaz de mantener los cationes Pd, y en su caso los cationes de otros metales de aleación en disolución. El experto en la materia puede en cada caso determinar fácilmente compuestos que actúen como solubilizantes. Entre los solubilizantes típicos se pueden mencionar ácidos inorgánicos o ácidos orgánicos, y compuestos formadores de complejos con estos cationes. Ejemplos de estos ácidos son  $H_2SO_4$ , ácido clorhídrico, ácido acético. Ejemplos de compuestos formadores de complejo son anión cloruro ( $Cl^-$ ), que puede utilizarse por ejemplo como  $ClNa$ ,  $NH_3$ , sales alcalinas o alcalinotérreas de acetatos, citratos, o también líquidos iónicos.

En un ejemplo del proceso de la invención la capa de Pd se pone en contacto con una solución acuosa de ácido nítrico (oxidante y solubilizante) y ácido clorhídrico (solubilizante).

Según un ejemplo de realización para capas de Pd-Ag se emplea como oxidante ácido nítrico y como solubilizante anión cloruro. El Pd se puede recuperar como sales del anión  $[PdCl_4]^{-2}$ , y la Ag de la aleación se puede recuperar del medio con anión cloruro, de forma que precipita  $AgCl$  insoluble en el medio, que puede aislarse a continuación.

Esta etapa del proceso puede llevarse a cabo con o sin agitación, preferiblemente con agitación que favorece las reacciones químicas. También es posible elevar la temperatura si con ello se favorecen los procesos químicos que tienen lugar.

Los productos resultantes del proceso de la invención pueden utilizarse para la fabricación de nuevas membranas por ejemplo por deposición no electrolítica. Así sales como  $PdCl_2$ ,  $Pd(NO_3)_2$ ,  $PdBr_2$  o de acetato de paladio, sirven para preparar baños de deposición con hidracina como reductor.

A continuación se presentan ejemplos para ilustrar el procedimiento de la invención que no deben ser considerados en ningún caso como limitativos del alcance de la misma.

**Ejemplos**

Ejemplo 1: Reciclado membranas de PdAg sobre soportes metálicos

5 Tres membranas de paladio-plata (contenido de plata aproximado 8%) de 3-4  $\mu\text{m}$  de espesor soportados en tubos metálicos de Hastelloy X de 1cm de diámetro fueron tratados individualmente. La membrana 38 fue introducida en un reactor de acero inoxidable 316L y se presuriza el reactor a 150 kPa con hidrógeno a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C); después de media hora, el reactor se despresurizó e inmediatamente se volvió a presurizar. En total, tres ciclos de presurización y despresurización fueron llevados a cabo. Después, el reactor fue purgado para eliminar todo el hidrógeno. Se sacó la membrana del reactor y se observó que la capa de PdAg plata esta arrugada (fragilizada). La membrana se dejó al medio ambiente 15 minutos. Durante este tiempo se observó que la capa de PdAg empezó a delaminarse espontáneamente. Las capas de PdAg de la membranas M39 y M40 fueron delaminadas utilizando el mismo procedimiento que la 38, con la diferencia que se usaron 200 kPa de presión y en la membrana M40 dos ciclos fueron empleados (Tabla A). Las membranas 39 y 40 también sufrieron de delaminación espontanea.

Parametro	Membranas		
	M38	M39	M40
Presurización con hidrógeno (kPa)	150	200	150
Ciclos de presurización y despresurización	3	3	2

20

Ejemplo 2. Reciclado de membranas de PdAg sobre soportes ceramicos porosos.

25 Cinco membranas de PdAg (contenido de plata aproximado 6-8%) soportadas en la superficie externa de tubos de alumina de 1cm de diámetro asimétrica (tamaño de poro de la superficie 100 nm) fueron introducidos en un tubo de cuarzo el cual fue alimentado con hidrogeno (1 Lmin-1) a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) durante 2 horas. A continuación el hidrogen contenido en el tubo se sustituyó por nitrógeno a un caudal de 1 L.min-1 durante unos minutos. Las membranas fueron retiradas del tubo y dejadas al medio ambiente 15 minutos. Durante este tiempo se observó que la capa de Pd-Ag de las cinco membranas empezó a delaminarse espontáneamente

30

Ejemplo 3. Solubilización y reciclaje de los metales Pd y Ag de una capa de Pd-Ag

35 Una capa de Pd-Ag de peso aproximadamente 1 gramo se introdujo en un reactor de teflón junto con unos 20 ml de mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. El reactor de teflón se cerró y se sometió a 130 °C durante unas 12 horas. A continuación se concentró la solución resultante y se obtuvieron PdCl4 y ClAg.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Un proceso para reciclar membranas de Pd soportadas que comprende las siguientes etapas
- 10 i) Poner en contacto una membrana de Pd soportada en un contenedor con un gas que comprende hidrógeno a una presión parcial de hidrógeno igual o superior a 1 kPa y a una temperatura igual o inferior a 150 °C,
  - 15 ii) Retirar del reactor el hidrógeno poniendo en contacto la membrana de Pd soportada con un gas diferente de hidrógeno,
- 2.- Proceso según la reivindicación 1 en el que la membrana de Pd soportada que se recicla comprende un soporte de un material seleccionado de metal, vidrio, cerámica, zeolita, polímero orgánico, y mezclas de los mismos.
- 3.- Proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la membrana de Pd soportada comprende una capa intermedia entre el soporte y la capa de Pd, en donde la capa intermedia es una capa de cerámica, de óxido de vanadio, de níquel, o de nitruro.
- 20 4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la membrana de Pd soportada comprende una capa de Pd o una capa de una aleación de Pd.
5. Proceso según la reivindicación 4, en el que la capa es de Pd-Ag, Pd-Au, o Pd-Ag-Au.
- 25 6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la temperatura de la etapa i) es igual o inferior a 100 °C, preferiblemente igual o inferior a 70 °C, más preferiblemente igual o inferior a 30 °C, aún más preferiblemente igual o inferior a 25 °C, y aún más preferiblemente igual o inferior a 20 °C.
- 30 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la presión parcial de hidrógeno es igual o superior a 5 kPa, preferiblemente igual o superior a 25 kPa, más preferiblemente igual o superior a 50 kPa, aún más preferiblemente 80 kPa y aún más preferiblemente igual o superior a 100 kPa
- 35 8.- Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la presión parcial de hidrógeno es de 101 kPa (1 atm) y la temperatura es entre 0 °C y 100 °C, o entre 20 °C y 80 °C, o entre 25 °C y 70 °C o entre 30 °C y 50 °C.
- 40 9.- Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la presión parcial de hidrógeno es de entre 150 y 200 kPa y la temperatura es entre 0 °C y 100 °C, o entre 20 °C y 80 °C, o entre 25 °C y 70 °C o entre 30 °C y 50 °C.
- 45 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que: a) la membrana de soportada comprende una capa de Pd-Ag1%, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura del proceso es de 200 °C o inferior; b) en el que la membrana soportada comprende una capa de Pd-Ag5%, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura del proceso es de 170 °C o inferior, o c) en el que la membrana soportada comprende una capa de Pd-Ag10%, la presión parcial de hidrógeno es de 200 kPa y la temperatura de proceso es de 150 °C o inferior.
- 50

11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el gas que comprende hidrógeno que se emplea en la etapa i) es H<sub>2</sub> puro.

5 12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el gas que comprende hidrógeno que se emplea en la etapa i) comprende una cantidad de H<sub>2</sub> entre 1% y 99,90%, o por ejemplo entre 20% y 90%, o por ejemplo entre 25% y 85%, o por ejemplo entre 30 % y 80%.

10 13. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el contenedor es un tubo de cuarzo, donde se coloca en su interior la membrana de Pd soportada y un gas hidrógeno puro se introduce en el tubo un flujo de 1 L/min para conseguir una presión de 101 kPa (1 atm).

15 14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la membrana de Pd soportada se pone en contacto, en un contenedor, con hidrógeno a una presión parcial superior a aproximadamente 101 kPa (1 atm), y a una temperatura igual o inferior a 150 °C, y a continuación el contenedor así presurizado se despresuriza.

20 15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que la etapa i) comprende llevar a cabo al menos una presurización con hidrógeno del contenedor seguido de una despresurización del contenedor.

25 16. Proceso según la reivindicación anterior en el que se lleva a cabo dos o más ciclos de presurización y despresurización.

17. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que se retira el hidrógeno de la etapa i) del contenedor y se pone en contacto la membrana de Pd soportada con un gas diferente del hidrógeno en el contenedor

30 18. Proceso según la reivindicación anterior en el que el gas diferente de hidrógeno, es un gas inerte, o una mezcla de gases inertes, o aire.

35 19. Proceso según la reivindicación 17 o 18, en el que el contenedor es un tubo de cuarzo, el hidrógeno se retira mediante purga, y se sustituye por un gas diferente del hidrógeno que se introduce mediante un flujo de dicho gas en el contenedor.

20. Proceso según la reivindicación 17 o 18, en el que el contenedor es un reactor y la etapa ii) se lleva a cabo abriendo el reactor.

40 21. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores que comprende abrir el contenedor, y dejar la membrana de Pd soportada en el contenedor en contacto con aire, o sacarla del contenedor dejándola en contacto con el aire para que se desprenda la capa de Pd del soporte.

45 22. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores que comprende la etapa de: poner en contacto la capa de Pd previamente separada del soporte en un medio de reacción que comprende al menos un oxidante del Pd y en su caso de los metales de la aleación de Pd, y al menos un solubilizante, para obtener a partir de la capa de Pd separada del soporte, el Pd y en su caso los metales de la aleación de Pd que la constituyen.

50 23. Proceso según la reivindicación anterior en el que el oxidante es un compuesto químico capaz de oxidar el metal o los metales de la capa de Pd.

24. Proceso según la reivindicación anterior en el que el oxidante se selecciona de ácido nítrico,  $H_2O_2$ , ácido perclórico, hipoclorito, clorato y sus mezclas, preferentemente ácido nítrico.

5

25. Proceso según una de las reivindicaciones 22 a 24, en el que el solubilizante es un ácido inorgánico, un ácido orgánico, o un compuesto formador de complejo con metales.

10

26. Proceso según la reivindicación anterior en el que el solubilizante es un ácido seleccionado de  $H_2SO_4$ , HCl, ácido acético y sus mezclas o un formador de complejo seleccionado de anión cloruro ( $Cl^-$ ),  $NH_3$ , sales alcalinas y alcalino-térreas de acetatos, citratos, y un líquido iónico.

15

27. Proceso según una de las reivindicaciones 22 a 26 en el que la capa de Pd se pone en contacto con una solución acuosa de ácido nítrico y ácido clorhídrico.

28. Proceso según una de las reivindicaciones 22 a 26 en el que la capa de Pd es de Pd-Ag y se emplea como oxidante ácido nítrico, y como solubilizante anión cloruro.

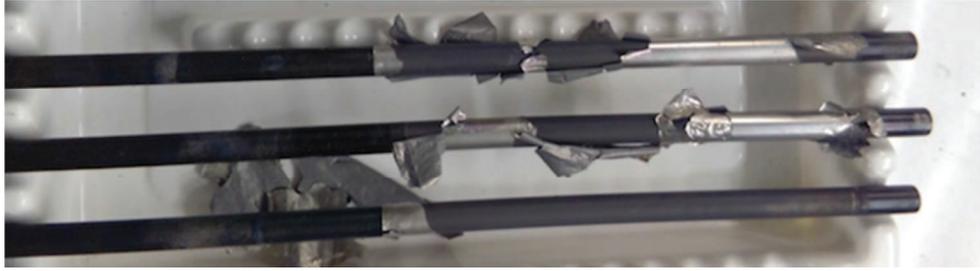


FIG.1



- ②① N.º solicitud: 201731460  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2017  
③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	HUANG et al. Characterization of the adhesion of thin palladium membranes supported on tubular porous ceramics. Thin Solid Films, 03/04/2007, Vol. 515, Páginas 5233 - 5240, <DOI: doi:10.1016/j.tsf.2006.12.182>. 2.1 Experimental details: Samples, 2.2.5 Experimental details: Hydrogen embrittling test, 3.5 Results and discussion: Hydrogen embrittling test, Tabla 1, Figuras 5, 13.	1-21
Y		22-28
Y	YUEHUA LI et al. Toward extensive application of Pd/ceramic membranes for hydrogen separation: A case study on membrane recycling and reuse in the fabrication of new membranes. International Journal of Hydrogen Energy, 02/03/2015, Vol. 40, Páginas 3528 - 3537, <DOI: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.09.017>. Experimental: Membrane preparation; Results and discussion; Conclusions.	22-28
A	ARRATIBEL PLAZAOLA, A, et al. Recent advances in Pd-based membranes for membrane reactors. Molecules, 01/01/2017, Vol. 22, Nº 1, Páginas 1-53, <DOI: doi: 10.3390/molecules22010051>. 3.2 Embrittlement and sulfur resistant membranes.	1-28
A	WO 2017017647 A1 (KT - KINETICS TECH SPA et al.) 02/02/2017, Reivindicaciones 1 y 2.	1-28

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
23.10.2018

Examinador  
M. González Rodríguez

Página  
1/3



②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201731460

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 22.12.2017

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤ <sup>6</sup> Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	MCCOOL B et al. Composition control and hydrogen permeation characteristics of sputter deposited palladium-silver membranes. Journal of Membrane Science, 19990801 Elsevier BV, NL., 01/08/1999, Vol. 161, N° 1-2, Páginas 67 - 76, <DOI: doi:10.1016/S0376-7388(99)00087-3>. Results and discussion	1-28

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n°:

**Fecha de realización del informe**  
23.10.2018

**Examinador**  
M. González Rodríguez

**Página**  
2/3

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C22B11/00** (2006.01)

**C22B7/00** (2006.01)

**B01D71/02** (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B, B01D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, COMPENDEX, INSPEC, GOOGLE SCHOLAR, GOOGLE PATENTS.