

QF



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

Delegatura de propiedad Industrial

División de Nuevas Creaciones

PCT

SOLICITUD

PATENTE DE INVENCION

21. EXPEDIENTE No.

06-65942

54. TÍTULO

Membrana compuesta de Metal Paladio
o aleación de Paladio y métodos para su
preparación

51. CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL

B01D 71/06 53/22 C01B 3/50

71. SOLICITANTE

1. BP PLC 2. Dalian Institute of chemical
Physics.

DOMICILIO

1 Londres, GB ; 2. Dalian, China

74. APODERADO

Silvia Maria Rodriguez D'Alencar

22. BOGOTÁ, D. C.,

Julio 7/06

Filip, León, Aneuro

09-08-2006

FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD DE PATENTE
PCT
ENTRADA EN FASE NACIONAL

1) SOLICITUD DE:			
☒ Patente de invención		☐ Patente de Modelo de Utilidad	
☐ Capítulo I.		☒ Capítulo II.	
2) SOLICITANTE (71)	Nombre: 1. BP P.L.C. 2. DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS Dirección: 1. 1 St James's Square, London SW1Y 4 PD, Gran Bretaña 2. Chinese Academy of Sciences, 457 Zhongshan Road, Dalian 116023, China Nacionalidad o domicilio: 1. London, Gran Bretaña 2. Dalian, China Lugar de constitución: 1. London, Gran Bretaña 2. Dalian, China		IDENTIFICACIÓN C.C. ☐ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO ☐ Cual ☐
	Teléfono: Fax: E. Mail:		
3) REPRESENTANTE O APODERADO	Nombre: DILIA MARÍA RODRÍGUEZ D'ALEMAN Dirección: Carrera 11 N°. 86-53 Piso 6 Bogotá D.C. Teléfono: 6181088 Fax: 6350824 E. Mail: info@clarkemodet.com.co		IDENTIFICACIÓN C.C. ☒ NIT: ☐ C.E. ☐ OTRO ☐ NÚMERO: 41.654.882 TP: 20824 CSJ
4) INVENTOR (ES) (72)	Nombre: 1. HOU, Shoufu; 2. JIANG, Kul; 3. LI, Wenzhao; 4. XU, Hengyong; 5. YUAN, Lixiang Dirección: 1. Room 1-202, Building 37, Xinhai 3 rd Street, Shahekou District, Dalian 116023 (CN). 2. Room 3-201, Building 47, Lingxiu Road, Ganjingzi District, Dalian 116023, (CN). 3. Room 4-301, Building 82, Yangshu South Street, Shahekou District, Dalian 116023 (CN). 4 Room 1-601, Building 45, Xinhai 3 rd Street, Shahekou District, Dalian 116023, (CN). 5. Room 1020, Building 59, Xinghai 3 rd Street, Shahekou District, Dalian 116023 (CN). Nacionalidad o Domicilio: Todos los anteriores, China		
5) PCT (86) Solicitud Internacional No. PCT/GB2005/000041 Fecha: Enero 7, 2005 Publicación Internacional No. WO2005/065806 A1 Fecha: JULIO 21, 2005			
6) Título (54) MEMBRANA COMPUESTA DE METAL PALADIO O ALEACIÓN DE PALADIO Y MÉTODOS PARA SU PREPARACIÓN			
7) Clasificación Internacional: B01D 71/02, 53/22, C01B 3/50			
8) PRIORIDAD		33) País de Origen	(32) Fecha
SI ☒ NO ☐		China	Enero 9, 2004
			(31) Número de Solicitud 200410021025.6
9) C mprobante de pago N°. 06-47,297. Fecha: Juni 21, 2006			
Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario. Ver reverso de esta pagina			

P804
2

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
Rad 06-065942- -00000-0000
Fec. 2006-07-07 16:25. 6 Dep. 2020 NUECREACIONES
Tia 11 PATENTEIYII
Cve 379 FASINACIONALII
Act 411 PRESENTACION Folios. 94

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

NIT : 800176089-2

RECIBO OFICIAL DE CAJA 06 - 47,297
FECHA JUNIO 21 DE 2006

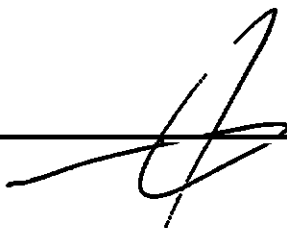
***** CONSIGNACION *****

DEPOSITANTE	TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No PAGO	FECHA PGO	Vr PAGO
CLARKE NOBET Y CD	COLONDCONSIGNACION	BANCO POPULAR	050-00110-6	49045931	20/06/2006	10,327,000 00

***** CONCEPTO *****

CANT	RENTISTICO	CONCEPTO	TOTAL CONCEPTO
1	50005 01-01	SOLICITUDES	
		1 TRAMITES DE SOL DE PATENTE DE IN	463,000 00
		TOTAL :	\$ 463,000 00

SON CUATROCIENTOS SESENTA Y TRES MIL PESOS

RESPONSABLE _____


RECIBO DE CAJA APLICADO AL EXPEDIENTE No _____

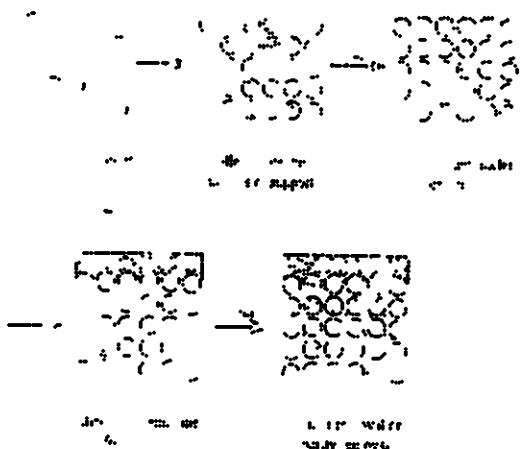
12
3

10)

ANEXOS

- ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud
- ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad
- ☐ Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona Jurídica
- ☐ Poderes si fuera el caso
- ☐ Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante
- ☐ Declaraciones
- ☒ Copia de la solicitud Internacional (Resumen, descripción reivindicación Dibujos)
- ☒ Traducción de la solicitud internacional al castellano (Resumen, descripción, reivindicación Dibujos)
- ☐ Copia del examen preliminar efectuado por la IPEA
- ☐ De ser el caso copia del contrato de acceso
- ☐ De ser el caso documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas
- ☐ De ser el caso, certificado de depósito del material biológico
- ☐ Arte final 12 x 12 y 6 x 6 cm
- ☐ De ser el caso información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionados parcial o totalmente con la invención de esta solicitud
- ☒ Otros
 - 1 Reporte internacional de búsqueda
 - 2 Demanda PCT Capítulo II
 - 3 PCT Demanda
 - 4 Notificación transmisión de la prioridad
 - 5 Notificación del recibo de la demanda por la autoridad competente
 - 6 Informe oficinas elegidas

11) FIGURA CARACTERÍSTICA



12) Solicitud concesión de la patente,

NOMBRE DILIA RODRÍGUEZ D ALEMAN

FIRMA

C C 41 654 882 de Bogota TP 20824 CSJ

Instrucciones para el diligenciamiento del presente formulario Ver reverso de esta pagina

PATENT COOPERATION TREATY

WIPO 2005/065806
PCT/GB2005/000041

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
TRANSMITTAL OF COPY OF INTERNATIONAL
APPLICATION AS PUBLISHED OR REPUBLISHED

To

DE KEZEL, Eric
BP International Limited
Chertsey Road
Sunbury-on Thames
Middlesex TW16 7LN
ROYAUME UNI

Date of mailing (day/month/year) 26 JUL 2005
21 July 2005 (21 07 2005)

Applicant's or agent's file reference
BP 10227

IMPORTANT NOTICE

International application No
PCT/GB2005/000041

International filing date (day/month/year)
07 January 2005 (07 01 2005)

Priority date (day/month/year)
09 January 2004 (09 01 2004)

Applicant
BP PLC et al

The International Bureau transmits herewith the following documents

- ☒ copy of the international application as published by the International Bureau on 21 July 2005 (21.07.2005) under No WO 2005/065806
- ☐ copy of international application as republished by the International Bureau on under No WO
For an explanation as to the reason for this republication of the international application, reference is made to INID codes (15) (48) or (88) (as the case may be) on the front page of the attached document.

The International Bureau of WIPO
34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20 Switzerland

Authorized officer

Dorothee Mülhausen

Facsimile No +41 22 740 14 35

Facsimile No +41 22 338 87 40

Form PCT/IB/311 (January 2004)

(19) World Intellectual Property
Organization
International Bureau



INTERNATIONAL PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(43) International Publication Date
21 July 2005 (21 07 2005)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2005/065806 A1

(51) International Patent Classification⁷ B01D 71/02,
53/22 C01B 3/50

(21) International Application Number
PCT/GB2005/000011

(22) International Filing Date 7 January 2005 (07 01 2005)

(25) Filing Language English

(26) Publication Language English

(30) Priority Data
200410021025 6 9 January 2004 (01 01 2004) CN

(71) Applicants (for all designated States except US) BP
PLC. [GB/KB] 1 St James's Square, London SW1Y
4PD (GB). Dalian Institute of Chemical
Physics [CN/CN] Chinese Academy of Sciences 457
Zhongshan Road Dalian 116023 (CN)

(72) Inventors, and

(75) Inventors/Applicants (for US only) HOL, Shoufu

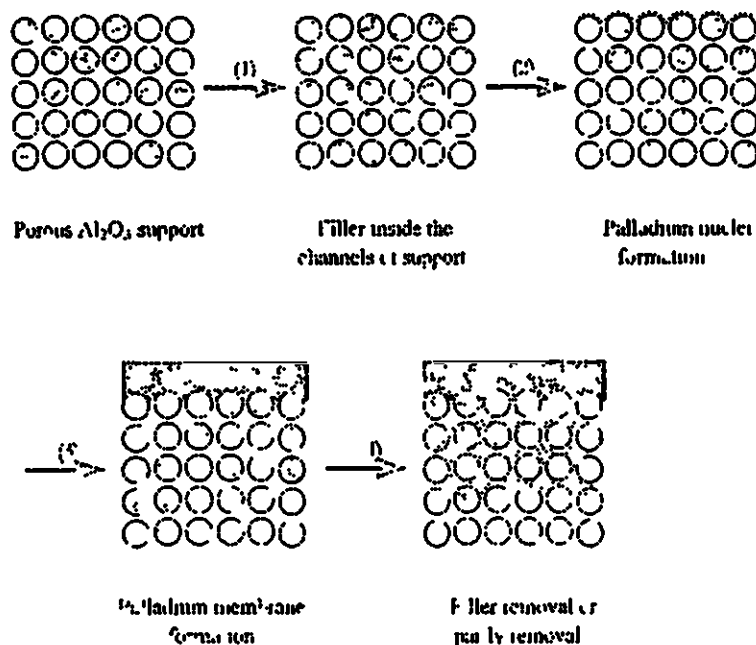
[CN/KN] Room 1 202, Building 37 Xinhai 3rd Street,
Shahakou District Dalian 116023 (CN) JIANG, Kai
[CN/KN] Room 3 201 Building 47 Lingxun Road
Gangning District Dalian 116023 (CN) LI, Wenzhao
[CN/KN] Room 4 301 Building 82, Yingshu South Street,
Shahakou District Dalian 116023 (CN) XL, Hengyong
[CN/KN] Room 1 601 Building 45 Xinhai 3rd Street,
Shahakou District Dalian 116023 (CN) YUAN, Liliang
[CN/KN] Room 1020 Building 59 Xinghai 3rd Street
Shahakou District Dalian 116023 (CN)

(74) Agent DE KETZ, Eric BP International Limited
Chertsey Road Sunbury on Thames Middlesex TW16
7LN (GB).

(81) Designated States (unless otherwise indicated for every
kind of national protection available) AE, AG, AL, AM
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LI, LU, LV, MA, MD
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM

[Continued on next page]

(54) Title A METAL PALLADIUM COMPOSITE MEMBRANE OR ALLOY PALLADIUM COMPOSITE MEMBRANE AND
THEIR PREPARATION METHODS



(57) Abstract The present invention relates to a metal palladium composite membrane or an alloy palladium composite membrane in which essentially the metal palladium membrane or alloy palladium membrane exists substantially on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the support and to process for its preparation. The process comprises the steps of treating the porous substrate with a pore filler before plating it with a palladium solution to form the composite membrane.

WO 2005/065806 A1

Declaration under Rule 4.17
 - of untruthy (Rule 1.17(n)) for 1 & only

Published.
with international search report

For full letter codes and other abbreviations refer to the "Guidance Notes on Titles and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

6

**A metal palladium composite membrane or alloy palladium composite membrane
and their preparation methods**

The present invention relates to a metal palladium - or alloy palladium - composite membrane which exhibits a high permeable hydrogen flux and high hydrogen selectivity for separation or purification. The present invention further relates to a preparation method for producing these said metal or alloy palladium composite
5 membranes

The increased demand for hydrogen in recent years in many sectors such as petroleum refining, petrochemical and semi-conductor processing and in new energy-related applications such as clean fuel for fuel cells and vehicles has led to a high interest in methods for separation and purification of hydrogen from gas mixtures

10 Palladium membranes or alloy palladium membranes have been the subject of many studies, due largely to their unmatched potential as hydrogen selective membranes for separation or purification and membrane reactors for hydrogenation /dehydrogenation reactions. However, these studies show that improvement regarding hydrogen permeability in pure and composite membranes is necessary, as the measured hydrogen
15 permeation flux throughout the studies remained very low

Another significant problem found in membrane studies is, under 275°C, pure palladium membrane is susceptible to cracking during the phase transformation due to the amount of hydrogen absorbed. This phenomenon is often termed 'hydrogen embrittlement'. It is known however that hydrogen embrittlement can be dramatically

reduced, even at room temperature by the formation of an alloy palladium membrane such as Pd-Ag alloy membrane, Pd-Cu alloy membrane or Pd-Au alloy membrane

Membranes can either exist as a pure or as a composite membrane. A pure palladium membrane, that is an unsupported palladium membrane, is well known in the public domain. The corresponding thickness of the membrane must be greater than 200 microns in order to ensure enough mechanical strength to sustain the reaction, consequently this specified membrane thickness results in a low hydrogen permeable flux and a very high production cost. Therefore composite membranes are preferred, that is a supported palladium membrane where the palladium membrane layer is connected to a porous substrate support, hence reducing the required thickness of the palladium membrane layer and consequently reducing the expense and improving the hydrogen permeation flux whilst still maintaining the mechanical strength of the whole membrane

As shown in the prior art, conventional composite membranes exist in three defined layers, palladium/palladium alloy membrane layer, the surface substrate support and an intermediate layer interconnecting the previous two layers. Indeed, in order to obtain a thin palladium/palladium alloy membrane layer on porous substrates, an intermediate layer is usually introduced in the prior art, which results in a three-layer composite membrane. However this three layer formation again presents the major problem of a low hydrogen permeation flux

The present invention concentrates on the aforementioned problems, of the low hydrogen permeable flux and high production costs and proposes a technique for forming a palladium composite membrane directly onto the surface of a porous substrate support without use of an intermediate layer between the membrane and the support. This technique will create a two layer composite membrane as opposed to the conventional three layer composite membrane

The present invention concentrates on a simple and easy to operate method to modify the porous substrate by preoccupying the pore channels or disfigurements of the substrate surface. Then it becomes possible to produce a thin dense palladium

7

membrane using an electroless plating preparation method

The known preparation method for the conventional three layer palladium/palladium alloy composite membrane comprises of a method wherein the porous substrate support is first subjected to 'Surface decoration' in order to overcome the problems associated with the existence of large pores and disfigurement at the surface. These said defects arise due to the non-homogeneous nature of both the surface and of the pore distribution of the support and as a result make it difficult to form a dense palladium membrane on the surface of the support which consequently reduces the membranes' permeable hydrogen selectivity. Surface decoration is used to avoid the existence of the large pores and defects and can be performed by either

- a) Using a porous surface modifier such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, to coat a thin layer over the substrate surface through coating or moulding in order to produce an intermediate layer
- b) Using a porous material, which has a smaller pore-diameter than the pore channels of the substrate support, such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2 or CeO_2 to fill in the large pore channels or disfigurements of the substrate surface

There are however some serious problems associated with these two conventional 'surface decoration' methods. For the first 'surface decoration' method mentioned above, porous materials such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ were used to coat a thin intermediate layer over the channels of substrate surface through coating or moulding. Unfortunately upon membrane formation the palladium plating solution enters into the pore channels, resulting in palladium deposition in the channels of the substrate, thus effectively causing a second resistance to hydrogen permeation and lowering the hydrogen permeation flux.

In the second decoration method, porous materials, which have a smaller pore-diameter than the pore channels of the substrate support, such as $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2 or CeO_2 are used to fill in the large pore channels or disfigurements of the substrate surface before electroless plating. This method presents problems for the same reason as the first method. The electroless plating solution inevitably enters into the pore channels of

the chosen substrate. Thus, the porous materials filled in the substrate pore channels will again form a second resistance to hydrogen permeation and thus the hydrogen permeation flux is again considerably low.

Therefore the objective of this present invention is to provide a new efficient surface decoration method of the porous substrate support, for preparation of a two layer palladium or palladium alloy composite membrane that exhibits a high hydrogen permeable flux.

To achieve the above objective, the present invention is essentially a two layer metal palladium composite membrane consisting of a porous substrate support and a palladium membrane. The metal palladium composite membrane is characterized in that the palladium metal substantially exists on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the substrate.

This invention also includes a two layer palladium alloy composite membrane, consisting of a porous substrate support and a palladium alloy membrane. The palladium alloy composite membrane is characterized in that the palladium alloy membrane substantially exists on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the substrate.

According to the preparation procedure of present invention there is 'little or no presence' of palladium in the pore channels of the support because our pore filler preoccupies the pore channels of porous substrate which prevents the palladium plating solution from entering the substrate.

According to a preferred embodiment of the present invention, 'little or no presence' of palladium in the pore channels of the support is defined as the porous substrate support containing less than 5% of the total palladium weight present in the whole of the composite membrane and in particular less than 2% of the total palladium weight present in the whole of the composite membrane.

The present invention relates to both of these aforementioned two layer composite membranes which are both obtainable by the following preparation process. According to a preferred embodiment of the present invention the process proceeds by the

following consecutive steps,

- 1 The porous substrate support is rinsed with a dilute solution of hydrochloric acid, washed, rinsed with a dilute solution of sodium hydroxide, and then washed with distilled water, rinsed with a solvent like CCl_4 , and dried under ambient conditions
- 2 The porous substrate support prepared as above is then immersed in a solution of pore filler under vacuum conditions for 20min. The excess pore filler residing on the substrate surface is preferably removed by mechanical cleaning e.g. wiping the substrate surface, and then washed with distilled water. According to a preferred embodiment of the present invention this method of decoration is repeated 5~6 times
- 3 After surface decoration the porous substrate support is sensitized in SnCl_2 solution and activated in PdCl_2 solution, respectively. According to a preferred embodiment of the invention this process is repeated 4 times. The Pd^0 atoms, formed in the reduction of Pd^{2+} by Sn^{2+} adsorb over the substrate surface and form nuclei for further Pd growth
- 4 The porous substrate is then immersed in a chemical plating solution (electroless plating) with a typical composition of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (4g/l), EDTA 2Na (65g/l), $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.6g/l), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%) (300 ml/l), $\text{pH} = \sim 10$, 50°C . In the formation of Pd^0 , Pd^{2+} existed in the chemical plating solution as metastable metal complex ion continuously being reduced to Pd^0 by reducing agent hydrazine. Pd nuclei gradually become large to form the dense palladium membrane
- 5 The porous substrate is then subjected to post-processing where the pore fillers residing in the pore-channels of the porous substrate are removed or reduced in volume through either heating or physical/chemical dissolving. The Pd membrane is then dried at 200°C in nitrogen for 60min, and then calcined at 500°C for 120min

Figure 1 represents a schematic description of the preparation steps procedure and of

the resulting membrane. The four corresponding preparation steps are as follows,

- (1) Substrate modification – The modification of porous support involves preoccupying the channels of the porous substrate by pore fillers for example $\text{Al}(\text{OH})_3$, which can be removed or partly removed by post-processing.
- (2) Palladium nuclei formation – Palladium nuclei will be formed by the sensitization and activation technique
- (3) Membrane formation – Palladium or palladium alloy membrane are formed by electroless plating method
- (4) Modifier decomposition – The pore fillers, for example $\text{Al}(\text{OH})_3$ are decomposed to porous Al_2O_3 , which will keep the channels of the substrate open, which form free passages for H_2 permeation

As indicated hereabove, the pore fillers are substances that

- are capable of preoccupying the channels of the porous substrate and optionally the disfigurements of the substrate surface during the decoration technique step, and
- prevent palladium ingress inside the pores during the preparation

Preferably, the said pore fillers are then removed or partly removed by post-processing, e.g. heat treatment (preferably pyrolysis) and/or physical dissolution

The said pore fillers can preferably be gels, sols, colloids or precipitates

They are preferably chosen amongst Al-sol, Si-sol, Ti-sol, Zr-sol and/or Ce-sol. They can also be preferably chosen amongst hydroxide-colloid, alkali carbonate colloid and/or carbonate colloid.

They can also be preferably chosen amongst hydroxide-precipitates, alkali carbonate precipitates and/or carbonate precipitates

Most preferably, the pore fillers used according to the present invention are characterised by a particle size lower than 0.2 micron, preferably lower than 0.1 micron, most preferably lower than 0.05 micron.

In the technique scenario of this invention, the chemical particles which could be processed (such as pyrolysis) to porous tiny particles as pore fillers, or which could

evidently shrink its volume by pyrolysis process such as gel, sol, colloid, precipitate (Al-sol, Si-sol, Ti-sol, hydroxide colloid, alkali carbonate colloid, carbonate precipitate, etal), are considered as pore filler. Under the vacuum conditions, porous substrate membrane was suspended in the sol, colloid, or precipitates solution of said pore fillers, the tiny particles of pore fillers entered the pore channel of porous substrate especially the big channel or the disfigurement, such will decorate the substrate surface and will benefit the formation of dense palladium membrane. Due to the pyrolysis process after palladium membrane formation made the pore fillers shrink its volume and decomposed to porous materials, which provide the free passages for hydrogen permeating the membrane, metal palladium composite membrane derived from modified porous substrate will have high hydrogen permeable flux.

According to a preferred embodiment of the invention the material used for the porous substrate support of the metal palladium composite membrane or alloy palladium composite membrane is selected from one of the following porous materials, porous stainless steel, porous nickel, porous glass or porous ceramics. According to a preferred embodiment of the invention the preferred materials used for the support are porous stainless steel and porous ceramics.

The characteristics of the present invention are as follows,

- i Simple technology. In this invention, vacuum is the only condition needed for pore filler particles entering the pore channels of porous substrate. Both the operation and technology are very simple.
- ii Wide application. This invention is not limited to the substrate membrane decoration for metal palladium/palladium alloy composite membrane preparation, it can also be applied for the decoration of any porous substrates for other metal membranes. However, the pore fillers are those which do not react with the plating solution.
- iii Low production cost. In this invention, cheap pore fillers, which could be decomposed by pyrolysis, are used such as sol, colloid, or precipitate. The raw materials used are inexpensive, the preparation technology is simple, and easy to

perform therefore the production cost of the process is low

Examples

The details of this invention will be described in the following examples. In the following examples, hydrogen permeable flux and permeable selectivity are measured at 500°C

Example 1

Colloid preparation the solution of aluminum nitrate and the solution of sodium carbonate are simultaneously dropped in one beaker at 55°C, pH=8 to obtain an alkali alumina carbonate colloid. The colloid was washed 6 times with distilled water. If the above solution of sodium carbonate is replaced by the solution of potassium carbonate, ammonia, sodium hydroxide and/or potassium hydroxide as precipitator, the corresponding colloid or precipitates will be obtained

Porous substrate surface decoration substrate is alumina porous ceramic tube. Porous substrate was first rinsed with the dilute solution of hydrochloric acid and the dilute solution of sodium hydroxide, and then washed with distilled water, rinsed with CCl_4 , and then dried. The rinsed alumina porous ceramic tube were immersed in the above colloid solution at vacuum condition. Colloid particles will enter the pore channels and the surface disfigurements of alumina porous ceramic tube. The excess surface pore filler residing on the surface of the support was then removed by mechanical cleaning.

Palladium composite membrane preparation Porous substrates after decoration were sensitized in SnCl_2 solution and activated in PdCl_2 solution, respectively. The above steps were repeatedly 4 times. Pd^0 atoms formed in the reduction of Pd^{2+} by Sn^{2+} adsorbed over the substrate surface.

Immerging the porous substrate into the electroless plating solution, whose typical composition is $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (4g/l), EDTA 2Na (65g/l), $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.6g/l), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%) (300 ml/l), pH = 10, 50°C. In the catalysis of Pd nuclei, Pd^{2+} existed in the electroless plating solution as metastable metal complex ion continuously being reduced to Pd^0 by reducing agent hydrazine. Pd^0 gradually became large enough to form a dense

palladium membrane

Post processing The palladium composite membrane was then subjected to drying at 200°C and calcining at 500°C in order to decompose the pore fillers of alkali alumina carbonate colloid which resides in the pore-channels of the porous substrate

5 Table 1 gives the hydrogen permeable performances of palladium composite membrane prepared with Al(NO₃)₃ and different precipitators which modified the porous alumina ceramic tube

10 Table 1 Hydrogen permeable performances of metal palladium composite membranes

Precipitator	Hydrogen flux m ³ m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Hydrogen selectivity H ₂ /N ₂
Na ₂ CO ₃	74	8800
K ₂ CO ₃	69	5800
NH ₃ H ₂ O	67	7200
NaOH	56	4200
KOH	70	5900

Example 2

Colloid preparation it is the same as that in example 1

15 Porous substrate surface decoration substrate is porous stainless steel tube
Decoration method is the same as that in example 1 Post processing method is the same as that in example 1

20 Table 2 gives the hydrogen permeable performances of palladium composite membrane prepared with Al(NO₃)₃ and different precipitators which modified the porous stainless steel tube

Table 2 Hydrogen permeable performances of metal palladium composite membranes

Precipitator	Hydrogen flux $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Hydrogen selectivity H_2/N_2
Na_2CO_3	38	4100
K_2CO_3	34	5100
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	29	3500
NaOH	33	3900
KOH	34	4100

Example 3

- 5 Colloid preparation the solution of cerium nitrate and the solution of sodium carbonate are simultaneously dropped in one beaker at 55°C , $\text{PH}=9$ to obtain an alkali cerium carbonate colloid. The colloid was washed 5 times with distilled water. If the above solution of sodium carbonate is replaced by the solution of potassium carbonate, ammonia, sodium hydroxide and/or potassium hydroxide as precipitator, the
- 10 corresponding colloid or precipitates will be obtained.

- Porous substrate surface decoration substrate is alumina porous ceramic tube. Porous substrate was first rinsed with the dilute solution of hydrochloric acid and the dilute solution of sodium hydroxide, and then washed with distilled water, rinsed with CCl_4 , and then dried. The rinsed alumina porous ceramic tube were immersed in the
- 15 above colloid solution at vacuum condition, colloid particles will enter the pore channel channels and the surface disfigurements of alumina porous ceramic tube. The excess surface pore filler residing on the surface of the support was then removed by mechanical cleaning.

- Palladium composite membrane preparation the procedures are the same as those
- 20 in example 1.

Post processing method is the same as that in example 1.

Table 3 gives the hydrogen permeable performances of palladium composite membrane prepared with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and different precipitators which modified the porous alumina ceramic tube.

Table 3 Hydrogen permeable performances of metal palladium composite membranes

Precipitator	Hydrogen flux m ³ m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Hydrogen selectivity H ₂ /N ₂
Na ₂ CO ₃	72	7600
K ₂ CO ₃	70	4800
NH ₃ H ₂ O	69	6200
N ₂ OII	62	3100
KOH	56	4100

5 **Example 4**

Colloid preparation CO₂ is injected into the Ca(OH)₂ solution to form CaCO₃ precipitate, which were rinsed 5 times with distilled water

 Porous substrate surface decoration substrate is alumina porous ceramic tube
Porous substrate was first rinsed with the dilute solution of hydrochloric acid and the
10 dilute solution of sodium hydroxide, and then washed with distilled water, rinsed with
CCl₄ and then dried. The rinsed alumina porous ceramic tube were immersed in the
above CaCO₃ precipitate suspending liquid at vacuum condition, CaCO₃ precipitate
particles will enter the pore channels and the surface disfigurements of alumina porous
ceramic tube. The excess surface pore filler residing on the surface of the support was
15 then removed by mechanical cleaning

 Palladium composite membrane preparation the procedures are the same as those
in example 1

 Post processing method is the same as that in example 1

 Palladium composite membrane, prepared by chemical plating method and porous
20 alumina ceramic substrate modified by CaCO₃ precipitate, exhibit a 66 m³ m⁻² h⁻¹ bar⁻¹
of hydrogen permeable flux and a 3800 of hydrogen permeation selectivity (H₂/N₂)

Example 5

 Porous substrate surface decoration γ-AlOOH sol, derived from SB powder, is

being as surface pore filler substrate is alumina porous ceramic tube. Porous substrate was first rinsed with the dilute solution of hydrochloric acid and the dilute solution of sodium hydroxide, and then washed with distilled water, rinsed with CCl_4 and then dried. The rinsed alumina porous ceramic tube were immersed in the above Al-sol solution at vacuum condition, AlOOH particles will enter the pore channels and the surface disfigurements of alumina porous ceramic tube under the vacuum conditions. The excess surface pore filler residing on the surface of the support was then removed by mechanical cleaning.

Palladium composite membrane preparation: the procedures are the same as those in example 1.

Post processing method is the same as that in example 1.

Palladium composite membrane, prepared by chemical plating method and porous alumina ceramic substrate modified by $\gamma\text{-AlOOH}$ sol, exhibit a $58 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ of hydrogen permeable flux and a 3800 of hydrogen permeation selectivity (H_2/N_2).

Example 6

Colloid preparation: the procedure is the same as those in example 3.

Porous substrate surface decoration: the procedure is the same as those in example 3.

Palladium-silver alloy composite membrane preparation: First, the procedures are the same as those in example 1. Then, palladium composite membrane obtained is

immersed into the chemical plating solution containing silver which component is AgNO_3 (9g/l), sodium citrate (6.5g/l), formaldehyde (37wt%) (18ml/l), buffer solution (PH=10) (90ml/l). Pd-Ag alloy membrane was formed after 4h calcinations at 450°C of composite membrane obtained.

Post processing method is the same as that in example 1.

Table 6 lists the hydrogen permeable performances of palladium-silver alloy composite membrane prepared with $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ and different precipitators which modified the porous alumina ceramic tube.

2
12

Table 6 Hydrogen permeable performances of Pd-Ag alloy composite membranes

Precipitator	Hydrogen flux	Hydrogen selectivity
	$M^3\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$	H_2/N_2
Na_2CO_3	72	6900
K_2CO_3	62	5200
$NH_3\ H_2O$	53	4800
N_2OH	51	5800
KOH	54	6200

Example 7 (for comparison)

5 Porous substrate surface decoration porous $\gamma-Al_2O_3$ is suspended in distilled water, substrate is alumina porous ceramic tube. Porous alumina porous ceramic tube were immersed in the above suspending liquid at vacuum condition porous $\gamma-Al_2O_3$ particles will enter the pore channels and the surface disfigurements of alumina porous ceramic tube under the vacuum conditions. Such decorates the substrate. It is the same surface decoration with CeO_2 , TiO_2 , and ZrO_2 instead of $\gamma-Al_2O_3$.

10 Palladium composite membrane preparation the procedures are the same as those in example 1

Table 7 lists the hydrogen permeability of palladium composite membrane prepared with different pore fillers ($\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) which modified the porous alumina ceramic tube.

15

Table 7 Hydrogen permeable performances of composite palladium membranes

Pore fillers	Hydrogen flux	Hydrogen selectivity
	$M^3\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-1}$	H_2/N_2
$\gamma-Al_2O_3$	12.8	2300
CeO_2	14.4	1500
TiO_2	13.7	1900
ZrO_2	10.8	2400

It is seen from table 7 that the conventional $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 modified the surface of porous alumina ceramic tube will result in palladium deposit in the channel of $\gamma-Al_2O_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 during membrane formation, and further result

20

the lower hydrogen permeable flux of palladium composite membrane obtained

Example 8 (for comparison)

Porous substrate surface decoration substrate is porous stainless steel tube

Surface decoration method is the same as that shown in example 7

- 5 Palladium composite membrane preparation the procedure is the same as that in example 1

Table 8 lists the hydrogen permeability of palladium composite membrane prepared with different pore fillers ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) which modified the porous stainless steel tube

10

Table 8 Hydrogen permeable performances of composite palladium membranes

Pore fillers	Hydrogen flux	Hydrogen selectivity
	$\text{M}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.2	3100
CeO_2	9.8	3200
TiO_2	3.2	2200
ZrO_2	5.1	1800

- It is seen from table 8 that the conventional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 modified the surface of porous stainless steel tube will result in palladium deposit in the channel of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 during membrane formation, and further result the lower hydrogen permeable flux of palladium composite membrane obtained
- 15

20

Claims

- 1 A two layer metal palladium - or palladium alloy - composite membrane consisting of a porous substrate support and a palladium - or palladium alloy - membrane characterized in that the palladium metal substantially exists on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the substrate
- 5
- 2 A process for the preparation of a two layer metal palladium - or palladium alloy - composite membrane consisting of a porous substrate support and a palladium - or palladium alloy - membrane characterized by the following consecutive steps,
- 10
- 1) Rinsing/washing and drying the porous substrate support,
 - 2) Treating the porous substrate support with a pore filler in order to decorate the pores of the support and, optionally the disfigurements of the substrate surface,
 - 3) optionally, when an excess of pore filler resides on the substrate support surface, cleaning the substrate support in order to remove this excess of surface pore filler,
 - 15
 - 4) sensitising and activating with a palladium solution the decorated substrate support,
 - 5) plating the resulting support with a palladium solution to form the two layer composite membrane,

6) drying, and

7) optionally subjecting the resulting composite membrane to a post-processing where the pore fillers residing in the pore-channels of the porous substrate are removed or reduced in volume through either heating or physical/chemical dissolving

3 A process according to claim 2 characterized in that in step 2 is performed under vacuum, preferably by immersing the porous substrate in a solution of pore filler in order to ensure that the pores and, optionally the disfigurements of the substrates are preoccupied with the filler and that there is no palladium ingress into the pores during the consecutive preparation steps

4 A process according to any of claims 2 to 3 characterized in that in step 4 the porous substrate support is sensitised in SnCl_2 solution and activated in PdCl_2 solution, respectively

5 A process according to any of claims 2 to 4 characterized in that in step 5 the porous substrate is immersed in a electroless plating solution

6 A process according to claim 5 wherein the electroless plating solution has the typical composition of $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, EDIA 2Na $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ H_2O NH_3 H_2O

7 A process according to any of claims 2 to 6 characterized in that the post-processing step 7 is mandatory

8 A process according to claim 1, wherein the composite membrane is dried and then calcined at least 300 °C

9 A process according to any of claims 2 to 8 characterized in that the pore fillers used have a particle size lower than 0.2 micron, preferably lower than 0.1 micron, more preferably lower than 0.05 micron

10 A process according to any of claims 2 to 9 characterized in that the surface pore fillers are chosen amongst gels, sols, colloids or precipitates

11 A process according to claim 10 wherein the pore fillers are chosen amongst Al-sol, Si-sol, Ti-sol, Zr-sol and/or Ce-sol

12 A process according to claim 10 wherein the pore fillers are chosen amongst

13 hydroxide-colloid alkali carbonate colloid and or carbonate colloid

14 A process according to claim 10 wherein the pore fillers are chosen amongst hydroxide precipitates, alkali carbonate precipitates and/or carbonate precipitates

15 A two layer metal palladium - or palladium alloy - composite membrane

5 obtainable by any of claims 2 to 13

16 A composite membrane according to claim 1 or 14 or a preparation process according to any of claims 2 to 13 characterized in that the porous substrate support is selected from one of the following porous materials, porous stainless steel, porous nickel, porous glass or porous ceramics

10

15

20

25

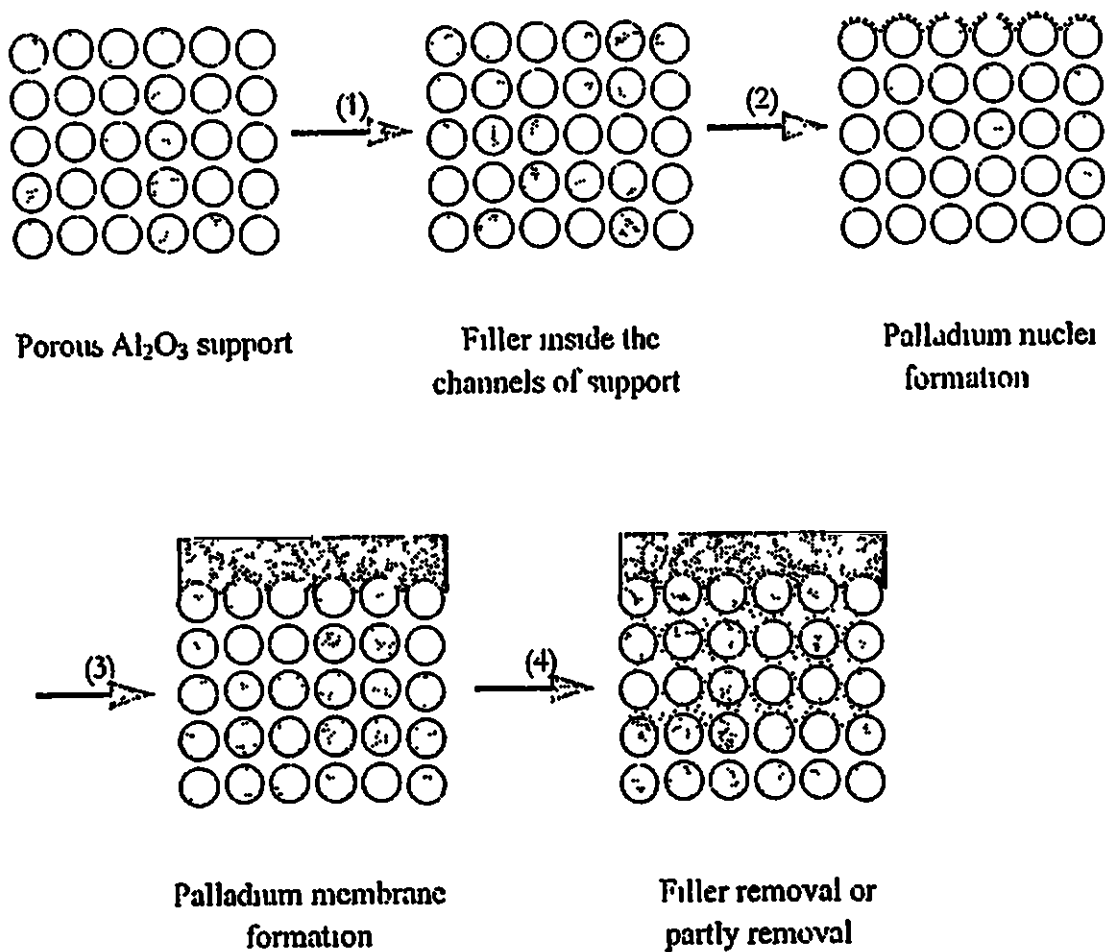


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
1/GB2005/000041

A CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol 017, no 205 (C-1051), 22 April 1993 (1993-04-22) & JP 04 349926 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 4 December 1992 (1992-12-04) abstract	1-3, 5, 9-11, 15, 16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol 1998, no 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 028850 A (TOYOTA MOTOR CORP, TOYODA GOSEI CO LTD), 3 February 1998 (1998-02-03) abstract	1, 2, 15, 16
X	EP 1 180 392 A (OMG AG) 20 February 2002 (2002-02-20) claims	1-3, 7-9, 15, 16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents

- A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *C* earlier document but published on or after the international filing date
- *I* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention
- X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- Δ document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

29/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. 5816 Patenthaus 2
NL 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340 2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-30 15

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
J2/UB2005/000341

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 342 500 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 10 September 2003 (2003-09-10) paragraph 'C005', claims example 1 -----	1-3, 5, 6, 9, 15, 16
X	EP 1 362 630 A (W C HERAEUS GMBH) 19 November 2003 (2003-11-19) claims, examples 1, 5 -----	1, 2, 9 10, 15, 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

National Application No

JP/GB/005/00004

Patent document cited in search report		Publication date		Priority family member(s)	Publication date
JP 04349926	A	04-12-1992	JP	2955062 B2	04-10-1999
JP 10028850	A	03-02-1998	NONE		
EP 1180392	A	20-02-2002	DE	10039596 A1	28-02-2002
			AT	270140 T	15-07-2004
			BR	0103318 A	23-04-2002
			CA	23549E2 A1	12-02-2002
			DE	50102717 D1	05-08-2004
			EP	1180392 A1	20-02-2002
			JP	2002126474 A	08-05-2002
			US	2002020298 A1	21-02-2002
EP 1342500	A	10-09-2003	CA	2399145 A1	13-06-2002
			EP	1342500 A1	10-09-2003
			US	2003000387 A1	02-01-2003
			CN	1398197 A	19-02-2003
			WO	0245832 A1	13-06-2002
EP 1362630	A	19-11-2003	DE	10222568 A1	04-12-2003
			AU	2003203623 A1	04-12-2003
			BR	0301586 A	24-08-2004
			CA	2423427 A1	17-11-2003
			CN	1460539 A	10-12-2003
			EP	1362630 A1	19-11-2003
			JP	2004000970 A	08-01-2004
			US	2003213365 A1	20-11-2003

MEMBRANA COMPUESTA DE METAL PALADIO O ALEACION DE PALADIO Y METODOS PARA SU PREPARACION

La presente invención se refiere a una membrana compuesta de metal paladio o aleación de paladio que exhibe un alto flujo permeable de hidrógeno y una alta selectividad para la separación o purificación de hidrógeno. La presente invención se refiere además a un método de preparación para la producción de dichas membranas compuestas de metal o aleación de paladio.

El incremento de la demanda de hidrógeno en los últimos años en muchos sectores, tales como en el refinado de petróleo, en el campo petroquímico y en el procesamiento de semi-conductores, así como en nuevas aplicaciones relacionadas con la energía, tal como combustible limpio para pilas de combustible y vehículos, ha conducido a la existencia de un alto interés en métodos para la separación y purificación de hidrógeno a partir de mezclas de gases. Las membranas de paladio o de aleación de paladio han sido objeto de muchos estudios debido fundamentalmente a su potencial único como membranas selectivas para la separación o purificación de hidrógeno y en reactores de membrana para reacciones de hidrogenación/deshidrogenación. Sin embargo, dichos estudios demuestran que es necesario lograr una mejora con respecto a la permeabilidad de hidrógeno en membranas puras y compuestas, dado que el flujo de permeación de hidrógeno medido en todos estos estudios sigue siendo muy bajo.

Otro problema importante encontrado en los estudios con membranas es que por debajo de 275° C, la membrana de paladio puro es susceptible a romperse durante la transformación de fases debido a la cantidad de hidrógeno absorbido. Este fenómeno suele conocerse como "fragilidad por absorción de hidrógeno". Sin embargo, se sabe que la fragilidad por absorción de hidrógeno puede reducirse

-3-

drásticamente, incluso a temperatura ambiente, mediante la formación de una membrana de aleación de paladio tal como una membrana de aleación de Pd-Ag, una membrana de aleación de Pd-Cu o una membrana de aleación de Pd-Au

Las membranas pueden existir como membranas puras o compuestas. Es de dominio público una membrana de paladio puro es decir una membrana de paladio sin soportar. El correspondiente espesor de la membrana debe ser mayor de 200 micrometros con el fin de asegurar una resistencia mecánica suficiente para sostener la reacción, en consecuencia, este espesor específico de la membrana se traduce en un bajo flujo permeable de hidrógeno y en un coste de producción muy alto. Por tanto se prefieren las membranas compuestas, es decir, una membrana de paladio soportado en donde la capa de paladio de la membrana está conectada a un soporte de sustrato poroso, reduciendo con ello el espesor requerido de la capa de paladio de la membrana y, en consecuencia, reduciendo el coste y mejorando el flujo de permeación de hidrógeno, al mismo tiempo que se mantiene todavía la resistencia mecánica de la membrana entera.

Como se expone en el estado de la técnica, las membranas compuestas convencionales existen en tres capas definidas: una capa de paladio/aleación de paladio, el soporte de sustrato superficial y una capa intermedia que interconecta las dos capas anteriores. En realidad, con el fin de obtener una capa de membrana delgada de paladio/aleación de paladio sobre sustratos porosos, en el estado de la técnica se introduce normalmente una capa intermedia, lo cual se traduce en una membrana compuesta de tres capas. Sin embargo, esta formación de tres capas presenta de nuevo el problema importante de un bajo flujo de permeación de hidrógeno.

La presente invención se centra en los problemas antes mencionados de bajo

flujo de permeación de hidrógeno y altos costes de producción y propone una técnica para formar una membrana compuesta de paladio directamente sobre la superficie de un soporte de sustrato poroso sin utilizar una capa intermedia entre la membrana y el soporte. Esta técnica creará una membrana compuesta de dos capas en contraposición con la membrana compuesta convencional de tres capas.

La presente invención se centra en un método simple y fácil de realizar para modificar el sustrato poroso mediante la ocupación previa de los canales de poros o desfiguraciones de la superficie del sustrato. De este modo llega a ser posible la producción de una membrana delgada y densa de paladio empleando un método de preparación por revestimiento o chapado no electrolítico.

El método de preparación conocido para la membrana compuesta de paladio/aleación de paladio en tres capas convencional comprende un método en donde el soporte de sustrato poroso se somete en primer lugar a una "decoración de la superficie" con el fin de solucionar los problemas asociados con la existencia de grandes poros y desfiguraciones en la superficie. Dichos defectos surgen debido a la naturaleza no homogénea tanto de la superficie como de la distribución de poros del soporte y, como resultado, es difícil formar una membrana de paladio densa sobre la superficie del soporte lo cual reduce en consecuencia la selectividad por hidrógeno permeable de las membranas. La decoración de la superficie se emplea para evitar la existencia de los grandes poros y defectos y puede realizarse por cualquiera de las siguientes vías:

- a) uso de un modificador poroso de la superficie tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para revestir una capa fina sobre la superficie del sustrato a través de una operación de revestimiento o moldeo con el fin de producir una capa intermedia y
- b) uso de un material poroso, que tiene un diámetro de poros más pequeño que los

-5-

canales de poros del soporte de sustrato, tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2 o CeO_2 para rellenar los grandes canales de poros o desfiguraciones de la superficie del sustrato

Sin embargo, existen algunos problemas serios asociados con estos dos métodos convencionales de "decoración de la superficie". Para el primer método de "decoración de la superficie" antes mencionado, se emplearon materiales porosos tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para revestir una capa intermedia fina sobre los canales de la superficie del sustrato a través de una operación de revestimiento o moldeo. Desafortunadamente, tras la formación de la membrana, la solución de revestimiento de paladio entra en los canales de poros, dando lugar a la deposición de paladio en los canales del sustrato, causando así de un modo eficaz una segunda resistencia a la permeación de hidrógeno y disminuyendo el flujo de permeación de hidrógeno.

En el segundo método de decoración, se emplean materiales porosos, que tienen un diámetro de poros más pequeño que los canales de poros del soporte del sustrato tal como $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 , SiO_2 o CeO_2 , para rellenar los grandes canales de poros o desfiguraciones de la superficie del sustrato antes del revestimiento no electrolítico. Este método presenta problemas por el mismo motivo que el primer método. La solución de revestimiento no electrolítico entra inevitablemente en los canales de poros del sustrato elegido. De este modo, los materiales porosos introducidos en los canales de poros del sustrato formarán de nuevo una segunda resistencia a la permeación de hidrógeno y con ello el flujo de permeación de hidrógeno es de nuevo considerablemente bajo.

Por tanto, el objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un nuevo y eficaz método de decoración de la superficie del soporte del sustrato poroso para la preparación de una membrana compuesta de paladio o aleación de paladio en

dos capas que exhibe un alto flujo permeable de hidrógeno

Para conseguir el objetivo anterior la presente invención reside esencialmente en una membrana compuesta de metal paladio en dos capas consistente en un soporte de sustrato poroso y una membrana de paladio. La membrana compuesta de metal paladio se caracteriza porque el metal paladio está presente sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte de sustrato poroso con poca o nula presencia en los canales de poros del sustrato.

Esta invención incluye también una membrana compuesta de aleación de paladio en dos capas, consistente en un soporte de sustrato poroso y una membrana de aleación de paladio. La membrana compuesta de aleación de paladio se caracteriza porque la membrana de aleación de paladio está presente sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte de sustrato poroso con poca o nula presencia en los canales de poros del sustrato.

De acuerdo con el procedimiento de preparación de la presente invención el hecho de que exista "poca o nula presencia" de paladio en los canales de poros del soporte se debe a que el presente relleno de poros ocupa previamente los canales de poros del sustrato poroso, lo cual evita que la solución de revestimiento de paladio entre en el sustrato.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, la expresión "poca o nula presencia" de paladio en los canales de poros del soporte quiere dar a entender que el soporte de sustrato poroso contiene menos de 5% del peso total del paladio presente en toda la membrana compuesta y, en particular menos de 2% del peso total de paladio presente en toda la membrana compuesta.

La presente invención se refiere a ambas membranas compuestas en dos capas, antes mencionadas, que se pueden obtener siguiendo el procedimiento de

preparación De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención el procedimiento procede mediante las siguientes etapas consecutivas

- 1 El soporte de sustrato poroso se enjuaga con una solución diluida de ácido clorhídrico, se lava, se enjuaga con una solución diluida de hidróxido sódico y luego se lava con agua destilada, se enjuaga con un disolvente tal como CCl_4 y se seca bajo condiciones ambientales
- 2 El soporte de sustrato poroso preparado como anteriormente se sumerge entonces en una solución del relleno de poros bajo condiciones de vacío durante 20 minutos El exceso del relleno de poros que se encuentra en la superficie del sustrato se prepara preferentemente mediante limpieza mecánica, por ejemplo frotado de la superficie del sustrato, y luego se lava con agua destilada De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención, este método de decoración se repite 5-6 veces
- 3 Después de la decoración de la superficie, el soporte del sustrato poroso se sensibiliza en solución de SnCl_2 y se activa en solución de PdCl_2 , respectivamente De acuerdo con una modalidad preferida de la invención este procedimiento se repite 4 veces Los átomos de Pd^0 , formados en la reducción de Pd^{2+} por Sn^{2+} , se adsorben sobre la superficie del sustrato y forman núcleos para el crecimiento adicional de Pd
- 4 El sustrato poroso se sumerge entonces en una solución de revestimiento o chapado químico (chapado no electrolítico) con una composición típica de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (4 g/l), EDTA 2Na (65 g/l) $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.6 g/l), $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (28%) (300 ml/l) $\text{pH} = \sim 10$, 50°C En la formación de Pd^0 el Pd^{2+} estaba presente en la solución de chapado químico como el ion complejo metálico metastable que es reducido de forma continua a Pd^0 mediante hidrazina como

agente reductor. Los núcleos de Pd llegan a ser gradualmente más grandes para formar la membrana densa de paladio.

- 5 El sustrato poroso se somete entonces a un procesamiento posterior en donde los rellenos de poros que se encuentran en los canales de poros del sustrato poroso se separan o reducen de volumen por medio de calentamiento o disolución física/química. La membrana de Pd se seca entonces a 200° C en nitrógeno durante 60 minutos y luego se calcina a 500° C durante 120 minutos.

La figura 1 representa una descripción esquemática de las etapas del procedimiento de preparación y de la membrana resultante. Las correspondientes cuatro etapas de preparación son como sigue:

- (1) **Modificación del sustrato:** la modificación del soporte poroso comprende ocupar previamente los canales del sustrato poroso mediante rellenos de poros, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$, los cuales pueden ser separados o parcialmente separados mediante un procesamiento posterior.
- (2) **Formación de núcleos de paladio:** los núcleos de paladio se formarán mediante la técnica de sensibilización y activación.
- (3) **Formación de la membrana:** la membrana de paladio o aleación de paladio se forma mediante el método de revestimiento no electrolítico.
- (4) **Descomposición del modificador:** los rellenos de poros, por ejemplo $\text{Al}(\text{OH})_3$, son descompuestos a Al_2O_3 poroso el cual mantendrá abiertos los canales del sustrato, formando pasos libres para la permeación de H_2 .

Como se ha indicado anteriormente, los rellenos de poros son sustancias que:

- son capaces de ocupar previamente los canales del sustrato poroso y opcionalmente las desfiguraciones de la superficie del sustrato durante la etapa de decoración y

- impiden que el paladio ingrese dentro de los poros durante la preparación

Con preferencia, dichos rellenos de poros se separan entonces o se separan parcialmente mediante un procesamiento posterior por ejemplo tratamiento termico (preferentemente hidrólisis) y/o disolución física

Dichos rellenos de poros son preferentemente geles, soles, coloides o precipitados

Preferentemente se eligen entre sol de Al sol de Si, sol de Ti sol de Zr y/o sol de Ce también se eligen preferentemente entre coloide de hidróxido, coloide de carbonato alcalino y/o coloide de carbonato

Igualmente, se eligen preferentemente entre precipitados de hidróxido precipitados de carbonato alcalino y/o precipitados de carbonato

Con suma preferencia, los rellenos de poros empleados según la presente invención se caracterizan por un tamaño de partícula menor de 0.2 micrómetros con preferencia menor de 0.1 micrómetros y con suma preferencia menor de 0.05 micrómetros

En el escenario técnico de esta invención como rellenos de poros se consideran las partículas químicas que podrían ser procesadas (tal como pirólisis) a partículas porosas diminutas o que evidentemente podrían experimentar una contracción de volumen mediante procesos de pirólisis, tales como geles, soles, coloides, precipitados (sol de Al sol de Si, sol de Ti, coloide de hidróxido coloide de carbonato alcalino, precipitado de carbonato, etc) Bajo las condiciones de vacío la membrana de soporte poroso se suspendió en el sol coloide o solución de precipitado de dichos rellenos de poros, entrando las partículas diminutas de los rellenos de poros en el canal de poros del sustrato poroso especialmente en el canal grande o en la desfiguración, para decorar así la superficie del sustrato y sacar

provecho de la formación de una membrana de paladio densa. Debido al proceso de pirólisis, una vez formada la membrana de paladio, los rellenos de poros experimentan una contracción de volumen y se descomponen a materiales porosos los cuales proporcionan los pasos libres para la permeación de hidrógeno por la membrana, y la membrana compuesta del metal paladio, derivada del sustrato poroso modificado tendrá un alto flujo de permeación de hidrógeno

De acuerdo con una modalidad preferida de la invención el material usado para el soporte de sustrato poroso de la membrana compuesta de metal paladio o de aleación de paladio se elige entre uno de los siguientes materiales porosos: acero inoxidable poroso, níquel poroso, vidrio poroso o material cerámico poroso. De acuerdo con una modalidad preferida de la invención, los materiales preferidos usados para el soporte son acero inoxidable poroso y material cerámico poroso.

Las características de la presente invención son como sigue:

- i) Tecnología simple. En esta invención, el vacío es la única condición necesaria para la que las partículas del relleno de poros entren en los canales de poros del sustrato poroso. Tanto la operación como la tecnología son muy simples.
- ii) Amplia aplicación. Esta invención no queda limitada a la decoración de la membrana de sustrato para la preparación de membranas compuestas de metal paladio/aleación de paladio, también se puede aplicar para la decoración de cualquier sustrato poroso para otras membranas metálicas. Sin embargo, los rellenos de poros son aquellos que no reaccionan con la solución de revestimiento.
- iii) Bajo coste de producción. En esta invención se emplean rellenos de poros baratos que podrán descomponerse por pirólisis, tales como sol coloidal o precipitado. Los materiales de partida usados son económicos, la tecnología de

preparación es simple y fácil de llevar a cabo, por lo que el coste de producción del procedimiento es bajo

Ejemplos

Los detalles de esta invención serán descritos en los siguientes ejemplos. En los siguientes ejemplos, el flujo de permeación de hidrógeno y la selectividad de permeación se miden a 500° C

Ejemplo 1

Preparación del coloide La solución de nitrato de aluminio y la solución de carbonato sódico se añaden por goteo de manera simultánea al interior de un vaso de precipitados a 55° C. pH 8, para obtener un coloide de aluminocarbonato alcalino. El coloide se lavó 6 veces con agua destilada. Si la solución anterior de carbonato sódico se sustituye por una solución de carbonato potásico, amoníaco hidróxido sódico y/o hidróxido potásico como precipitante, se obtendrán los correspondientes coloides o precipitados

Decoración de la superficie del sustrato poroso El sustrato es un tubo cerámico poroso de alúmina. El sustrato poroso se enjuagó en primer lugar con la solución diluida de ácido clorhídrico y la solución diluida de hidróxido sódico y luego se lavó con agua destilada, se enjuagó con CCl₄ y se seco. El tubo cerámico poroso de alúmina enjuagado se sumergió en la solución coloidal anterior bajo vacío y las partículas coloidales entraron en los canales de poros y desfiguraciones de la superficie del tubo cerámico poroso de alúmina. El exceso de relleno de poros de la superficie que reside sobre la superficie del soporte se separó entonces mediante limpieza mecánica

Preparación de la membrana compuesta de paladio Después de la decoración los sustratos porosos fueron sensibilizados en solución de SnCl₂ y activados en

solucion de PdCl₂, respectivamente Las etapas anteriores se repitieron 4 veces Los átomos de Pd⁰ formados en al reducción de Pd²⁺ por Sn²⁺, se adsorbieron sobre la superficie del sustrato

Inmersión del sustrato poroso en la solución de revestimiento no electrolítico
cuya composición típica es [Pd(NH₃)₂]Cl₂ (4 g/l), EDTA 2Na (65 g/l), NH₂-NH₂·H₂O (0.6 g/l) NH₃·H₂O (28%) (300 ml/l), pH = 10, 50° C En la catálisis de nucleos de Pd, el Pd²⁺ estaba presente en la solución de revestimiento no electrolítico como un ión complejo metálico metastable que es reducido de forma continua a Pd empleando hidrazina como agente reductor El Pd⁰ llega a ser gradualmente lo suficientemente grande para formar una membrana densa de paladio

Procesado posterior La membrana compuesta de paladio se sometió entonces a secado a 200° C y calcinación a 500° C con el fin de descomponer los rellenos de poros de coloide de aluminocarbonato alcalino que se encuentran en los canales de poros del sustrato poroso

La tabla 1 ofrece los comportamientos de permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de paladio preparada con Al(NO₃)₃ y diferentes precipitantes que modificaron el tubo cerámico poroso de alumina

Tabla 1 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de metal paladio

Precipitante	Flujo de hidrógeno m ³ m ⁻² h ⁻¹ bar ⁻¹	Selectividad a hidrógeno H ₂ /N ₂
Na ₂ CO ₃	74	8800
K ₂ CO ₃	69	5800
NH ₃ ·H ₂ O	67	7200
NaOH	56	4200
KOH	70	5900

Ejemplo 2

Preparación del coloide Se realizó lo mismo que en el ejemplo 1

Decoración de la superficie del sustrato poroso El sustrato es un tubo de acero inoxidable poroso. El método de decoración es el mismo que el del ejemplo 1. El método de procesamiento posterior es el mismo que el del ejemplo 1.

La tabla 2 ofrece los comportamientos de permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de paladio preparada con $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ y diferentes precipitantes que modificaron el tubo de acero inoxidable poroso.

Tabla 2 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de metal paladio

Precipitante	Flujo de hidrógeno $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Selectividad a hidrógeno H_2/N_2
Na_2CO_3	38	4400
K_2CO_3	34	5100
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{O}$	29	3500
NaOH	33	3900
KOH	34	4100

Ejemplo 3

Preparación del coloide La solución de nitrato de cerio y la solución de carbonato sódico se añaden por goteo de manera simultánea al interior de un vaso de precipitados a 55°C , pH 8, para obtener un coloide de carbonato de alcali-cerio. El coloide se lavó 5 veces con agua destilada. Si la solución anterior de carbonato sódico se sustituye por una solución de carbonato potásico, amoníaco, hidróxido sódico y/o hidróxido potásico como precipitante, se obtendrán los correspondientes coloides o precipitados.

Decoración de la superficie del sustrato poroso El sustrato es un tubo cerámico poroso de alumina. El sustrato poroso se enjuagó en primer lugar con la solución diluida de ácido clorhídrico y la solución diluida de hidróxido sódico y luego se lavó con agua destilada, se enjuagó con CCl_4 y se secó. El tubo cerámico poroso de alumina enjuagado se sumergió en la solución coloidal anterior bajo vacío.

y las partículas coloidales entraron en los canales de poros y desfiguraciones de la superficie del tubo cerámico poroso de alumina. El exceso de relleno de poros de la superficie que reside sobre la superficie del soporte se separó entonces mediante limpieza mecánica.

Preparación de la membrana compuesta de paladio Los procedimientos son los mismos que aquellos del ejemplo 1.

El método de procesamiento posterior es el mismo que el del ejemplo 1.

La tabla 3 ofrece los comportamientos de permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de paladio preparada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y diferentes precipitantes que modificaron el tubo cerámico de alumina porosa.

Tabla 3 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de metal paladio

Precipitante	Flujo de hidrógeno $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Selectividad a hidrógeno H_2/N_2
Na_2CO_3	72	7600
K_2CO_3	70	4800
$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	69	6200
NaOH	62	3100
KOH	56	4100

Ejemplo 4

Preparación del coloide Se inyecta CO_2 en la solución de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar un precipitado de CaCO_3 , el cual se enjuaga 5 veces con agua destilada.

Decoración de la superficie del sustrato poroso El sustrato es un tubo cerámico poroso de alumina. El sustrato poroso se enjuagó en primer lugar con la solución diluida de ácido clorhídrico y la solución diluida de hidróxido sódico y luego se lavó con agua destilada, se enjuagó con CCl_4 y se secó. El tubo cerámico poroso de alumina enjuagado se sumergió en líquido de suspensión del precipitado de CaCO_3 anterior bajo vacío, entrando las partículas de precipitado de CaCO_3 en los

canales de poros y desfiguraciones superficiales del tubo cerámico poroso de alumina. El exceso de relleno de poros de la superficie que reside sobre la superficie del soporte se separó entonces por limpieza mecánica.

Preparación de la membrana compuesta de paladio Los procedimientos son los mismos que los del ejemplo 1.

El método de procesamiento posterior es el mismo que el del ejemplo 1.

La membrana compuesta de paladio, preparada por el método de revestimiento químico y con el sustrato cerámico de alumina porosa modificado por el precipitado de CaCO_3 , exhibe un flujo de permeación de hidrógeno de $66 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ y una selectividad a la permeación de hidrógeno (H_2/N_2) de 3 800.

Ejemplo 5

Decoración en la superficie del sustrato poroso Como relleno de poros de la superficie se utiliza un sol de $\gamma\text{-AlOOH}$, derivado de polvo SB y como sustrato se utiliza un tubo cerámico poroso de alumina. El sustrato poroso se enjuagó en primer lugar con la solución diluida de ácido clorhídrico y la solución diluida de hidróxido sódico y luego se lavó con agua destilada, se enjuagó con CCl_4 y se secó. El tubo cerámico poroso de alumina enjuagado se sumergió en la solución de sol de Al anterior bajo vacío entrando las partículas de AlOOH en los canales de poros y desfiguraciones superficiales del tubo cerámico poroso de alumina bajo vacío. El exceso de relleno de poros de la superficie que reside sobre la superficie del soporte se separó entonces por limpieza mecánica.

Preparación de la membrana compuesta de paladio Los procedimientos son los mismos que los del ejemplo 1.

El método de procesamiento posterior es el mismo que el del ejemplo 1.

La membrana compuesta de paladio, preparada por el método de

revestimiento químico y con el sustrato cerámico de alumina porosa modificado por el precipitado por el sol de $\gamma\text{-AlOOH}$ exhibe un flujo de permeación de hidrógeno de $58 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ y una selectividad a la permeación de hidrógeno (H_2/N_2) de 3 800

Ejemplo 6

Preparación del coloide El procedimiento es el mismo que el del ejemplo 3

Decoración de la superficie del sustrato poroso El procedimiento es el mismo que el del ejemplo 3

Preparación de la membrana compuesta de aleación de paladio-plata En primer lugar los procedimientos son los mismos que aquellos del ejemplo 1. Tras esto se sumerge la membrana compuesta de paladio así obtenida en la solución de revestimiento químico que contiene plata como AgNO_3 (9 g/l), citrato sódico (6,5 g/l), formaldehído (37% en peso) (18 ml/l), solución tampón (pH 10) (90 ml/l). Se formó una membrana de aleación de Pd-Ag después de 4 calcinaciones a 450°C de la membrana compuesta obtenida.

El método de procesamiento posterior es el mismo que el del ejemplo 1

La tabla 6 ofrece los comportamientos de permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de aleación de paladio-plata preparada con $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ y diferentes precipitantes que modificaron el tubo cerámico de alumina porosa

Tabla 6 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de aleación de Pd-Ag

Precipitante	Flujo de hidrógeno $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Selectividad a hidrógeno H_2/N_2
Na_2CO_3	72	6900
K_2CO_3	62	5200
$\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$	53	4800
NaOH	51	5800
KOH	54	6200

Ejemplo 7 (comparativo)

Decoración de la superficie del sustrato poroso Se suspende $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ poroso en agua destilada y como sustrato se emplea un tubo cerámico poroso de alumina. El tubo cerámico poroso de alumina se sumergió en el líquido de suspensión anterior bajo vacío entrando las partículas porosas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los canales de poros y desfiguraciones superficiales del tubo cerámico poroso de alumina bajo vacío. De este modo se decora el sustrato. Se obtiene la misma decoración con CeO_2 , TiO_2 y ZrO_2 en lugar de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Preparación de la membrana compuesta de paladio Los procedimientos son los mismos que aquellos del ejemplo 1.

La tabla 7 ofrece la permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de paladio preparada con diferentes rellenos de poros ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) que modificaron el tubo cerámico de alumina porosa.

Tabla 7 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de paladio

Rellenos de poros	Flujo de hidrógeno $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Selectividad a hidrógeno H_2/N_2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12,8	2300
CeO_2	14,4	1800
TiO_2	13,7	1900
ZrO_2	10,8	2400

A partir de la tabla 7 puede verse que la modificación con los rellenos convencionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 de la superficie del tubo cerámico de alumina porosa se traducirá en el depósito de paladio en el canal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 durante la formación de la membrana y dará lugar además a un flujo de permeación de hidrógeno más bajo de la membrana compuesta de paladio así obtenida.

Ejemplo 8 (comparativo)

Decoración de la superficie del sustrato poroso El sustrato es un tubo de acero inoxidable poroso. El método de decoración de la superficie es el mismo que aquel mostrado en el ejemplo 7.

Preparación de la membrana compuesta de paladio El procedimiento es el mismo que el del ejemplo 1.

La tabla 8 ofrece la permeación de hidrógeno de la membrana compuesta de paladio preparada con diferentes rellenos de poros ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2) que modificaron el tubo de acero inoxidable poroso.

Tabla 8 Comportamientos de permeación de hidrógeno de membranas compuestas de paladio

Rellenos de poros	Flujo de hidrógeno $\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	Selectividad a hidrógeno H_2/N_2
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6,2	3100
CeO_2	9,8	3200
TiO_2	3,2	2200
ZrO_2	5,1	1800

A partir de la tabla 8 puede verse que los rellenos convencionales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 modificaron la superficie del tubo de acero inoxidable poroso dando lugar al depósito de paladio en el canal de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 , TiO_2 , ZrO_2 durante la formación de la membrana y dando también lugar a un flujo de permeación de hidrógeno más bajo de la membrana compuesta de paladio así obtenida.

REIVINDICACIONES

1 - Una membrana compuesta de metal paladio o aleación de paladio en dos capas consistente en un soporte de sustrato poroso y una membrana de paladio o aleación de paladio, caracterizada porque el metal paladio esta presente sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte de sustrato poroso con poca o nula presencia en los canales de poros del sustrato

2 - Procedimiento para la preparación de una membrana compuesta de metal paladio o aleación de paladio en dos capas consistente en un soporte de sustrato poroso y una membrana de paladio o aleación de paladio, caracterizado porque comprende las siguientes etapas consecutivas

- 1) enjuagar/lavar y secar el soporte de sustrato poroso
- 2) tratar el soporte de sustrato poroso con un relleno de poros con el fin de decorar los poros del soporte y, opcionalmente, las desfiguraciones de la superficie del sustrato
- 3) opcionalmente, cuando está presente un exceso del relleno de poros sobre la superficie del soporte de sustrato, limpiar el soporte de sustrato con el fin de separar de la superficie dicho exceso de relleno de poros,
- 4) sensibilizar y activar el soporte de sustrato decorado con una solución de paladio
- 5) revestir el soporte resultante con una solución de paladio para formar la membrana compuesta en dos capas
- 6) secar, y
- 7) opcionalmente, someter la membrana compuesta resultante a un tratamiento posterior en donde los rellenos de poros que residen en los canales de poros del sustrato poroso son separados o reducidos de volumen por medio de

calentamiento o disolución física/química

3 - Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la etapa 2 se efectúa bajo vacío, preferentemente sumergiendo el sustrato poroso en una solución del relleno de poros con el fin de asegurar que los poros y, opcionalmente, las desfiguraciones de los sustratos se ocupen previamente con el relleno y porque no existe ingreso de paladio dentro de los poros durante las consecutivas etapas de preparación

4 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque en la etapa 4 el soporte de sustrato poroso es sensibilizado en una solución de SnCl_2 y activado en una solución de PdCl_2 , respectivamente

5 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4 caracterizado porque en la etapa 5 el sustrato poroso se sumerge en una solución de revestimiento no electrolítico

6 - Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la solución de revestimiento electrolítico presenta la composición típica de $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, EDTA 2Na, $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

7 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizado porque la etapa 7 de procesamiento posterior es obligatoria

8 - Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la membrana compuesta se seca y luego se calcina a por lo menos 300°C

9 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8 caracterizado porque los rellenos de poros empleados tienen un tamaño de partícula menor de 0.2 micrómetros, con preferencia menor de 0.1 micrómetros, más preferentemente menor de 0.05 micrómetros

10 - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9

caracterizado porque los rellenos de poros de la superficie se eligen entre geles, sales, coloides o precipitados

11 - Procedimiento segun la reivindicación 10, caracterizado porque los rellenos de poros se eligen entre sol de Al, sol de Si, sol de Zr y sol de Ce

12 - Procedimiento segun la reivindicación 10 caracterizado porque los rellenos de poros se eligen entre coloide de hidróxido, coloide de carbonato alcalino y/o coloide de carbonato

13 - Procedimiento segun la reivindicación 10, caracterizado porque los rellenos de poros se eligen entre precipitados de hidróxidos, precipitados de carbonatos alcalinos y/o precipitados de carbonatos

14 - Una membrana compuesta de metal paladio o aleación de paladio en dos capas obtenible segun cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13

15 - Una membrana compuesta segun la reivindicación 1 o 14 o un procedimiento de preparación segun cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13, caracterizada/o porque el soporte de sustrato poroso se elige entre uno de los siguientes materiales porosos: acero inoxidable poroso, níquel poroso, vidrio poroso o material cerámico poroso

RESUMEN

La presente invención se refiere a una membrana compuesta de metal paladio o una membrana compuesta de aleación de paladio en donde esencialmente la membrana de metal paladio o membrana de aleación de paladio esta presente sustancialmente sobre la superficie exterior del soporte de sustrato poroso, con poca o nula presencia en los canales de poros del soporte, y a un procedimiento para su preparación. El procedimiento comprende las etapas de tratar el sustrato poroso con un relleno de poros antes de revestirlo con una solución de paladio para formar la membrana compuesta.

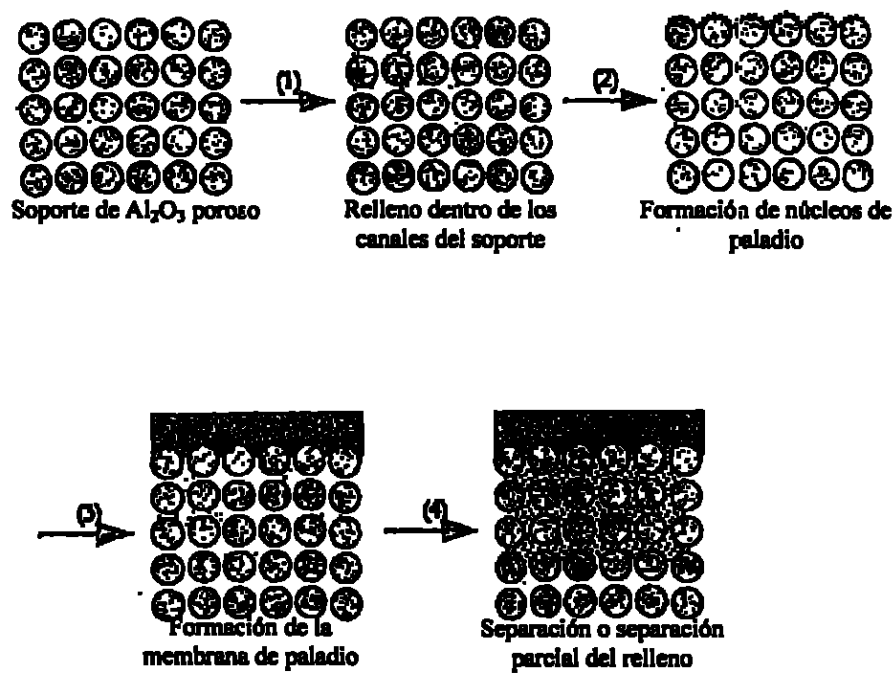


FIGURA 1

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

BP INTERNATIONAL LIMITED

Attn. de Kozel, Eric
Chertsey Road, Sunbury-on-Thames,
Middlesex, TW16 7LN
UNITED KINGDOMReceived in PAT
29 MAR 2005NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF
THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND
THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL
SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

Date of mailing
(day/month/year)

29/03/2005

Applicant's or agent's file reference

BP 10227

OFFICIAL ACTION

FOR FURTHER ACTION

See paragraphs 1 and 4 below

International application No.

PCT/GB2005/000041

International filing date
(day/month/year)

07/01/2005

Applicant

BP P.L.C.

1. ☒ The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the international searching authority have been established and are transmitted herewith.

Filing of amendments and statement under Article 19:

The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the international application (see Rule 46):

When? The time limit for filing such amendments is normally 2 months from the date of transmittal of the international search report; however, for more details, see the notes on the accompanying sheet.

Where? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland, Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

For more detailed instructions, see the notes on the accompanying sheet.

2. ☐ The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the international searching authority are transmitted herewith.
3. ☐ With regard to the protest against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

- ☐ the protest together with the decision thereon has been transmitted to the international bureau together with the applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated offices.
- ☐ no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. Reminders

Shortly after the expiration of 18 months from the priority date, the international application will be published by the international bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the international bureau as provided in Rules 80bis.1 and 80bis.3, respectively, before the completion of the technical preparations for international publication.

The applicant may submit comments on an informal basis on the written opinion of the international searching authority to the international bureau. The international bureau will send a copy of such comments to all designated offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established. These comments would also be made available to the public but not before the expiration of 30 months from the priority date.

Within 18 months from the priority date, but only in respect of some designated offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase until 30 months from the priority date (in some offices even later); otherwise, the applicant must, within 30 months from the priority date, perform the prescribed acts for entry into the national phase before those designated offices.

In respect of other designated offices, the time limit of 30 months (or later) will apply even if no demand is filed within 18 months.

See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the PCT Applicant's Guide, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

Name and mailing address of the international searching authority

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Alex Schmidt

These Notes are intended to give the basic instructions concerning the filing of amendments under article 19. The Notes are based on the requirements of the Patent Cooperation Treaty, the Regulations and the Administrative Instructions under that Treaty. In case of discrepancy between these Notes and those requirements, the latter are applicable. For more detailed information, see also the PCT Applicant's Guide, a publication of WIPO.

In these Notes, "Article", "Rule", and "Section" refer to the provisions of the PCT, the PCT Regulations and the PCT Administrative Instructions respectively.

INSTRUCTIONS CONCERNING AMENDMENTS UNDER ARTICLE 19

The applicant has, after having received the international search report, one opportunity to amend the claims of the international application. It should however be emphasized that, since all parts of the international application (claims, description and drawings) may be amended during the international preliminary examination procedure, there is usually no need to file amendments of the claims under Article 19 except where, e.g. the applicant wants the letter to be published for the purposes of provisional protection or has another reason for amending the claims before international publication. Furthermore, it should be emphasized that provisional protection is available in some States only.

What parts of the international application may be amended?

Under Article 19, only the claims may be amended.

During the international phase, the claims may also be amended (or further amended) under Article 34 before the International Preliminary Examining Authority. The description and drawings may only be amended under Article 34 before the International Examining Authority.

Upon entry into the national phase, all parts of the international application may be amended under Article 28 or, where applicable, Article 41.

When?

Within 2 months from the date of transmittal of the international search report or 18 months from the priority date, whichever time limit expires later. It should be noted, however, that the amendments will be considered as having been received on time if they are received by the International Bureau after the expiration of the applicable time limit but before the completion of the technical preparations for international publication (Rule 46.1).

Where not to file the amendments?

The amendments may only be filed with the International Bureau and not with the receiving Office or the International Searching Authority (Rule 46.2).

Where a demand for international preliminary examination has been filed, see below.

How?

Either by cancelling one or more entire claims, by adding one or more new claims or by amending the text of one or more of the claims as filed.

A replacement sheet must be submitted for each sheet of the claims which, on account of an amendment or amendments, differs from the sheet originally filed.

All the claims appearing on a replacement sheet must be numbered in Arabic numerals. Where a claim is cancelled, no renumbering of the other claims is required. In all cases where claims are renumbered, they must be renumbered consecutively (Administrative Instructions, Section 205(b)).

The amendments must be made in the language in which the international application is to be published.

What documents must/ may accompany the amendments?

Letter (Section 205(b)):

The amendments must be submitted with a letter.

The letter will not be published with the international application and the amended claims. It should not be confused with the "Statement under Article 19(1)" (see below, under "Statement under Article 19(1)").

The letter must be in English or French, at the choice of the applicant. However, if the language of the international application is English, the letter must be in English; if the language of the international application is French, the letter must be in French.

42

The letter must indicate the differences between the claims as filed and the claims as amended. It must, in particular, indicate, in connection with each claim appearing in the international application (it being understood that identical indications concerning several claims may be grouped), whether

- (i) the claim is unchanged;
- (ii) the claim is cancelled;
- (iii) the claim is new;
- (iv) the claim replaces one or more claims as filed;
- (v) the claim is the result of the division of a claim as filed.

The following examples illustrate the manner in which amendments must be explained in the accompanying letter:

1. [Where originally there were 48 claims and after amendment of some claims there are 51]:
"Claims 1 to 29, 31, 32, 34, 35, 37 to 48 replaced by amended claims bearing the same numbers; claims 30, 33 and 36 unchanged; new claims 49 to 51 added."
2. [Where originally there were 15 claims and after amendment of all claims there are 11]:
"Claims 1 to 15 replaced by amended claims 1 to 11."
3. [Where originally there were 14 claims and the amendments consist in cancelling some claims and in adding new claims]:
"Claims 1 to 6 and 14 unchanged; claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added." or
"Claims 7 to 13 cancelled; new claims 15, 16 and 17 added; all other claims unchanged."
4. [Where various kinds of amendments are made]:
"Claims 1-10 unchanged; claims 11 to 13, 18 and 19 cancelled; claims 14, 15 and 16 replaced by amended claim 14; claim 17 subdivided into amended claims 18, 19 and 20; new claims 21 and 22 added."

"Statement under article 19(1)" (Rule 48.4)

The amendments may be accompanied by a statement explaining the amendments and indicating any impact that such amendments might have on the description and the drawings (which cannot be amended under Article 19(1)).

The statement will be published with the international application and the amended claims.

It must be in the language in which the international application is to be published.

It must be brief, not exceeding 500 words if in English or if translated into English.

It should not be confused with and does not replace the letter indicating the differences between the claims as filed and as amended. It must be filed on a separate sheet and must be identified as such by a heading, preferably by using the words "Statement under Article 19(1)."

It may not contain any disparaging comments on the international search report or the relevance of citations contained in that report. Reference to citations, relevant to a given claim, contained in the international search report may be made only in connection with an amendment of that claim.

Consequences if a demand for international preliminary examination has already been filed

If, at the time of filing any amendments under Article 19, a demand for international preliminary examination has already been submitted, the applicant must preferably, at the same time of filing the amendments with the International Bureau, also file a copy of such amendments with the International Preliminary Examining Authority (see Rule 62.2(a), first sentence).

Consequences with regard to translation of the international application for entry into the national phase

The applicant's attention is drawn to the fact that, where upon entry into the national phase, a translation of the claims as amended under Article 19 may have to be furnished to the designated/elected Offices, instead of, or in addition to, the translation of the claims as filed.

For further details on the requirements of each designated/elected Office, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference BP 10227	FOR FURTHER ACTION see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/GB2005/000041	International filing date (day/month/year) 07/01/2005	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 09/01/2004
Applicant BP P.L.C.		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 5 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ The international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. ☐ With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, see Box No. I.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box II).

3. ☐ Unity of invention is lacking (see Box III).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☐ the text is approved as submitted by the applicant.

☒ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. With regard to the drawings,

- a. the figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1

☒ as suggested by the applicant.

☐ as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure.

☐ as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention.

- b. ☐ none of the figures is to be published with the abstract.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/GB2005/000041

44

Box No. IV Text of the abstract (Continuation of item 5 of the first sheet)

The present invention relates to a metal palladium composite membrane or an alloy palladium composite membrane in which essentially the metal palladium membrane or alloy palladium membrane exists substantially on the outer surface of the porous substrate support, with little or no presence in the pore channels of the support, and to a process for its preparation. The process comprises the steps of treating the porous substrate with a pore filler before plating it with a palladium solution to form the composite membrane.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/GB2005/000041

45

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 205 (C-1051), 22 April 1993 (1993-04-22) & JP 04 349926 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 4 December 1992 (1992-12-04) abstract	1-3, 5, 9-11, 15, 16
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 06, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 028850 A (TOYOTA MOTOR CORP; TOYODA GOSEI CO LTD), 3 February 1998 (1998-02-03) abstract	1, 2, 15, 16
X	EP 1 180 392 A (OMG AG) 20 February 2002 (2002-02-20) claims	1-3, 7-9, 15, 16
-/--		



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 March 2005

Date of mailing of the international search report

29/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/GB2005/000041

47

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 04349926	A	04-12-1992	JP 2955062 B2	04-10-1999
JP 10028850	A	03-02-1998	NONE	
EP 1180392	A	20-02-2002	DE 10039596 A1	28-02-2002
			AT 270140 T	15-07-2004
			BR 0103318 A	23-04-2002
			CA 2354952 A1	12-02-2002
			DE 50102717 D1	05-08-2004
			EP 1180392 A1	20-02-2002
			JP 2002126474 A	08-05-2002
			US 2002020298 A1	21-02-2002
EP 1342500	A	10-09-2003	CA 2399145 A1	13-06-2002
			EP 1342500 A1	10-09-2003
			US 2003000387 A1	02-01-2003
			CN 1398197 A	19-02-2003
			WO 0245832 A1	13-06-2002
EP 1362630	A	19-11-2003	DE 10222568 A1	04-12-2003
			AU 2003203623 A1	04-12-2003
			BR 0301586 A	24-08-2004
			CA 2423427 A1	17-11-2003
			CN 1460539 A	10-12-2003
			EP 1362630 A1	19-11-2003
			JP 2004000970 A	08-01-2004
			US 2003213365 A1	20-11-2003

PATENT COOPERATION TREATY

48

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

To:

see form PCT/ISA/220

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY (PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing

(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/GB2005/000041

International filing date (day/month/year)
07.01.2005

Priority date (day/month/year)
06.01.2004

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
B01D71/02, B01D53/22, C01B3/50

Applicant
BP P.L.C.

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA"). However, this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 65.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of three months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl
Fax: +31 70 340 - 3016

Authorized Officer

Bogaerts, M

Telephone No. +31 70 340-2335



**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/GB2005/000041

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the language, this opinion has been established on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
☐ This opinion has been established on the basis of a translation from the original language into the following language , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rules 12.3 and 23.1(b)).
2. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application and necessary to the claimed invention, this opinion has been established on the basis of:
 - a. type of material:
☐ a sequence listing
☐ table(s) related to the sequence listing
 - b. format of material:
☐ in written format
☐ in computer readable form
 - c. time of filing/furnishing:
☐ contained in the international application as filed.
☐ filed together with the international application in computer readable form.
☐ furnished subsequently to this Authority for the purposes of search.
3. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing and/or table relating thereto has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
4. Additional comments:

50 3

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY**

International application No.
PCT/GB2005/000041

Box No. V Reasoned statement under Rule 43b/a.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	4,12-14
	No: Claims	1-3,5-11,15,16
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-16
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-16
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

51 Q

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000041

Re Item V:

Reference is made to the following documents:

D1: JP-A-4349926 (Patent Abstracts of Japan)

D2: JP-A-10028850 (Patent Abstracts of Japan)

D3: EP-A-1180391

D4: EP-A-1342500

D5: EP-A-1362630

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent claims 1,2 and 15 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Documents D1-D5 disclose two layer metal Pd or Pd-alloy composite membranes consisting of a porous substrate and a Pd or Pd-alloy membrane where the Pd substantially exists on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the substrate.

D1-D5 evenly disclose processes for the preparation of the membranes comprising the essential steps of preparing the porous substrate, treating the porous substrate with a pore filler, plating the support with a Pd solution and subjecting the membrane to a post-processing (see the relevant passages as indicated in the international search report).

D1-D5 (one or more of these documents) also disclose the features as claimed in dependent claims 3,5-11 and 16. The subject-matter of claims 3 and 5-11 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Dependent claims 4,12-14 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step, the reasons being as follows:

No additional problem appears to have been solved by the additional technical features.

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 4,12-14 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

52 th

**WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING
AUTHORITY (SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000041

Re Item VII:

Present claim 13 does not make sense: the subject-matter of claim 13 is in fact part of claim 12.

Re Item VIII:

The category of present claim 16 is not clear: it relates to a product or a process (Article 6 PCT).

Patent Abstracts of Japan

53 25

PUBLICATION NUMBER : 04349926
PUBLICATION DATE : 04-12-92

APPLICATION DATE : 28-05-91
APPLICATION NUMBER : 03126105

APPLICANT : MITSUBISHI HEAVY IND LTD;

INVENTOR : TAKEUCHI YOSHIYUKI;

INT.CL. : B01D 71/02 C01B 3/56

TITLE : HYDROGEN GAS SEPARATION MEMBRANE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a separation membrane having high hydrogen gas separating capacity by supporting a silica gel, an alumina gel or a silica/alumina gel in the pores of an inorg. porous body and forming a membrane containing palladium to the surfaces of the gel layers of said pores.

CONSTITUTION: An inorg. porous body such as porous ceramics, porous glass porous pottery or a metallic perforated filter body is immersed in a silica gel, an alumina gel or a silica/alumina gel to support the gel in the pores of the porous body. Next, the inorg. porous body having the silica gel or the like supported thereon is dried and fired at predetermined temp. Subsequently, this fired body is subjected to surface activating treatment and an electroless plating method, a vacuum vapor deposition method, an ion plating method or a gaseous phase chemical reacting method is adapted to the fired body to form a palladium membrane to the surface of the fired body to obtain a hydrogen gas separation membrane. When a hydrogen-containing gaseous mixture is brought into contact with one surface of the obtained hydrogen gas separation membrane, the separation membrane permits only hydrogen to selectively transmit and pure hydrogen flows out from the other surface of the separation membrane.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10028850
PUBLICATION DATE : 03-02-98

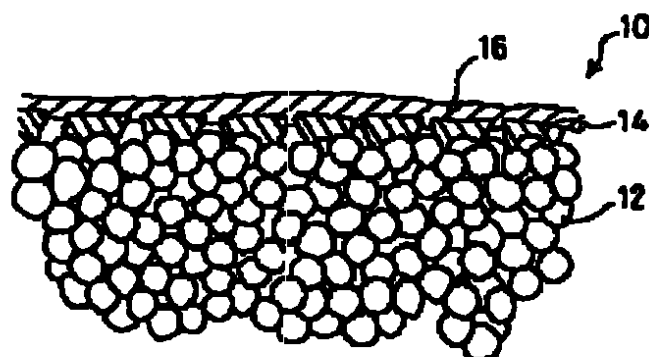
APPLICATION DATE : 12-07-96
APPLICATION NUMBER : 08203238

APPLICANT : TOYODA GOSEI CO LTD;

INVENTOR : KOTAKI MASAHIRO;

INT.CL. : B01D 71/02 B01D 53/22 C01B 3/50

TITLE : HYDROGEN SEPARATION
STRUCTURE



ABSTRACT : **PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the generation of cracks in a membrane and the peeling of the membrane even in an atmosphere of a wide temperature range by forming the first layer to be laminated on a backing with a specified material having the coefficient of thermal expansion between those of the backing and the second layer and the second layer to bury the hole in the surface of the first layer.

SOLUTION: A hydrogen separation structure 10 is equipped with a backing 12, the first layer 14, and the second layer 16 and formed by laminating these. The backing 12 is composed of porous glass and porous ceramic. The second layer 16 is made from Pd alloy or Pd alloy and formed to bury the hole in the surface of the first layer 14. The first layer 14 is made from a material in which an inorganic material is mixed with the metal powder of Ti, Cr, Mo or an alloy of Ti, Cr, or Mo, or an oxide such as SiO_2 , Al_2O_3 , and ZrO_2 in the conditions of (1)-(3) as given below and formed to bury part of the hole in the surface of the backing 12. Adhesion to a material which has (1) the coefficient of thermal expansion between those of the backing 12 and the second layer 16 and (2) a property not to generate hydrogen embrittlement and (3) forms the backing 12 and the second layer 16 is maintained.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

55



(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
20.02.2002 Patentblatt 2002/08

(21) Anmeldenummer: 01117813.4

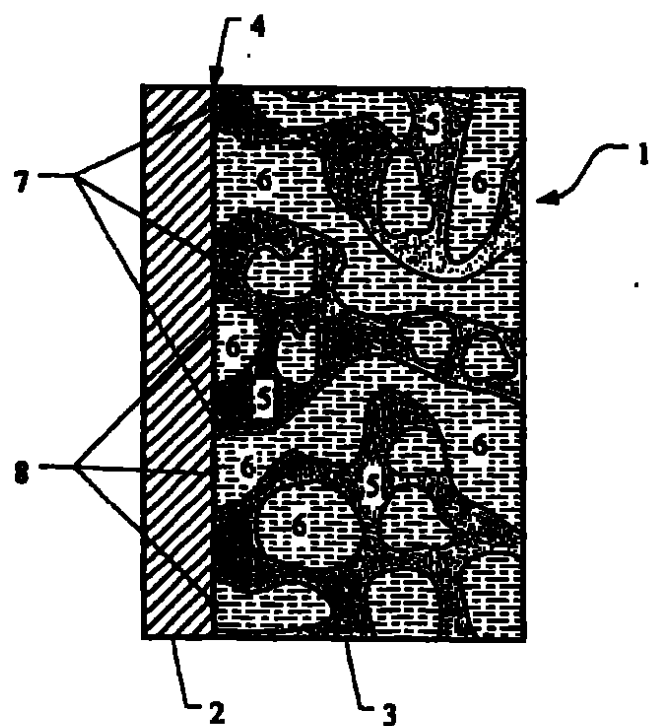
(22) Anmeldetag: 21.07.2001

(51) Int Cl.7: B01D 71/02, B01D 53/22,
C01B 3/50, B01D 69/10,
B01D 67/00, H01M 4/94

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR Benannte Erstreckungsstaaten: AL LT LV MK RO SI (30) Priorität: 12.08.2000 DE 10039596 (71) Anmelder: OMG AG & Co. KG 63457 Hanau (DE) (72) Erfinder: • Drost, Ernst, Dr. 63766 Alzenau (DE)	• Kuhn, Werner 63517 Rodenbach (DE) • Roca, Melke, Dr. 63599 Biebergemünd (DE) • Wieland, Stefan, Dr. 63089 Offenbach (DE) • Kempf, Bernd, Dr. 63839 Kleinwallstadt (DE) (74) Vertreter: Herrmann, Reinhard OMG AG FI-PAT Postfach 1381 63403 Hanau (DE)
---	--

(54) Geträgerte Metallmembran, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung

(57) Die Erfindung betrifft eine geträgerte Metallmembran, welche eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers enthält. Die geträgerte Metallmembran ist dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membranträgers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfs-substanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfs-substanz geöffnet werden.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine geträgerte Metallmembran, welche eine Metallmembran auf einem porösen Membranträger enthält, sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung. Geträgerte Metallmembranen dieser Art werden für die Trennung von Gasgemischen eingesetzt, insbesondere für die Abtrennung von Wasserstoff aus einem Reformatgas zur Versorgung von Brennstoffzellen mit dem nötigen Brenngas.

[0002] Für diesen Zweck werden gewöhnlich Palladium- oder Palladiumlegierungsmembranen auf porösen oder nicht porösen Trägern ebenso eingesetzt wie kompakte Palladium- oder Palladiumlegierungsmembranen. Als nicht poröse Träger werden unter anderem Folien aus für Wasserstoff durchlässigen Metallen verwendet. Die Permeationsfähigkeit der Membranen für Wasserstoff steigt mit der Temperatur an. Die typischen Betriebstemperaturen liegen deshalb zwischen 300 und 600 °C.

[0003] T. S. Moos und R. C. Dye [Proc.-Natl. Hydrogen Assoc. Annu. U.S. Hydrogen Meet., 8th (1997), 357-365] und T. S. Moos, N. M. Peachey, R. C. Snow und R. C. Dye [Int. J. Hydrogen Energy 23(2), (1998), 99-106 ISSN: 0360-3199] beschreiben die Herstellung und Verwendung einer Membran, die durch beidseitiges Aufbringen von Pd oder PdAg durch Kathodenzerstäubung auf eine Folie aus einem Metall der 5. Nebengruppe erhalten wird. Die Dicken der beidseitig aufgetragenen Schichten können variiert werden, so daß ein asymmetrisches Bauteil entsteht (zum Beispiel: 0,1 µm Pd / 40 µm V / 0,5 µm Pd). Permeationsversuche belegen eine zwanzigmal höhere Wasserstoffpermeation im Vergleich zu selbsttragenden Pd-Membranen. Entsprechend eignet sich die beschriebene Membran für den Einsatz in einem PEM-Brennstoffzellen-System anstelle der herkömmlichen katalytischen Gasreinigungsstufen (Wassergasshift-Reaktion und präferentielle Oxidation von CO).

[0004] Die GB 1 292 025 beschreibt die Verwendung von Eisen, Vanadium, Tantal, Nickel, Niob oder Legierungen davon als nicht poröse Träger für eine unzusammenhängende, beziehungsweise poröse, Palladium(-legierungs)-schicht. Die Palladiumschicht wird durch Druck-, Sprüh- oder galvanische Verfahren in einer Dicke von etwa 0,8 mm auf den Träger mit einer Dicke von 12,7 mm aufgebracht. Anschließend wird die Dicke des so erzeugten Verbundes durch Rollen auf 0,04 bis 0,01 mm vermindert.

[0005] Gemäß DE 197 38 513 C1 lassen sich durch abwechselnde, galvanische Abscheidung von Palladium und einem Legierungsmetall aus der 8. oder 1. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf einem nicht näher spezifizierten metallischen Träger besonders dünne Wasserstofftrennmembranen (Schichtdicken kleiner 20 µm) herstellen. Zur Überführung der alternierenden Schichten in eine homogene Legierung

kann an die galvanische Abscheidung eine geeignete Temperaturbehandlung angeschlossen werden.

[0006] Als poröse Träger für Palladium(-legierungs)-Membranen kommen sowohl metallische als auch keramische Materialien in Frage. Dabei kann gemäß der JP 05078810 (WPIDS 1993-140842) Palladium beispielsweise durch Plasmasprühverfahren auf einen porösen Träger aufgebracht werden.

[0007] Nach Y. Lin, G. Lee und M. Rei [Catal. Today 44 (1998) 343-349 und Int. J. of Hydrogen Energy 25 (2000) 211-218] kann eine defektfreie Palladiummembran (Schichtdicke 20-25 µm) auf einem rohrförmigen Träger aus porösem Edelstahl 316L in einem stromlosen Beschichtungsverfahren hergestellt und als Bauteil in einem Dampfreformierungsreaktor integriert werden. Bei Arbeitstemperaturen von 300 bis 400 °C wird ein gereinigtes Reformat mit 95 Vol.-% H₂ erhalten. Der optimale Arbeitstemperaturbereich ist allerdings streng begrenzt, da unterhalb von 300 °C eine durch den Wasserstoff bedingte Versprödung der Palladiummembran einsetzt, während oberhalb von 400 bis 450 °C Legierungsbestandteile des Edelstahlträgers in die Palladiumschicht diffundieren und zu einer Verschlechterung der Permeationseigenschaften führen.

[0008] Bevorzugt werden stromlose Beschichtungsverfahren für die Beschichtung keramischer Träger verwendet. So wird von E. Kikuchi [Catal. Today 56 (2000) 97-101] die CVD-Beschichtung einer asymmetrischen, porösen Keramik mit Palladium beschrieben, die in einem Methan-Dampfreformierungsreaktor zur Abtrennung des Wasserstoffs aus dem Reformat eingesetzt wird. Die minimale Schichtdicke beträgt 4,5 µm. Bei dünneren Schichten kann die Gasdichtheit der Schicht nicht mehr gewährleistet werden. Neben der CVD-Beschichtung mit reinem Pd ist auch die Beschichtung mit Palladiumlegierungen möglich, wobei die Legierung mit Silber eine Versprödung der Palladiummembran verhindert und die Wasserstoffpermeabilität erhöht.

[0009] Neben reinen Wasserstofftrennmembranen werden für die Anwendungen in Brennstoffzellensystemen auch immer wieder Membranen beschrieben, die zusätzlich zur Wasserstofftrennschicht (Palladium) mit einer reaktiven Schicht versehen sind. So kann der poröse Träger einer Palladium(-legierungs)-membran beispielsweise auf der Seite, die nicht mit Pd beschichtet ist, mit einem Verbrennungskatalysator überzogen werden. Die bei der Verbrennung an der reaktiven Seite freigesetzte Wärme dient dann gleichzeitig dem Erhalt der Betriebstemperatur der Wasserstofftrennmembran (EP 0924162 A1). Ein solches Bauteil kann dann hinter einem Reformier in den Reformierprozess integriert oder direkt in den Reformier eingebaut werden (EP 0924161 A1, EP 0924163 A1).

[0010] Darüber hinaus sind nicht nur Palladiummembranen zur Wasserstoffabtrennung im Brennstoffzellenbereich einsetzbar. Die EP 0945174 A1 stellt ein Konzept zur Verwendung universell aufgebauter Schichtmembranen vor, die sowohl feinporese, abtrennsselektive

ve Kunststoffe und/oder mehrere Keramikschichten und/oder Schichten aus einem abtrennselktiven Metall (vorzugsweise aus der 4., 5. oder 8. Nebengruppe) enthalten können, wobei diese Schichten auf einen porösen Träger (Glas, Keramik, Metallechaum, Kohle oder poröser Kunststoff) aufgebracht sind.

[0011] Ziel der Entwicklung von Metallmembranen für die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen ist es, hohe Permeationsraten für Wasserstoff zu erhalten. Hierzu muss die Metallmembran so dünn wie möglich ausgebildet werden, ohne daß dabei Undichtigkeiten in Form von Löchern auftreten. Solche Membranen sind nur noch in geträgerter Form zu verarbeiten. Damit der Membranträger die Permeation von Wasserstoff so gering wie möglich beeinflusst, muss er eine hohe Porosität aufweisen. Daher besteht bei den bekannten Herstellungsverfahren für geträgerte Membranen die Schwierigkeit, eine defektfreie Membran auf einem porösen Träger abzuschneiden. Hierbei treten zwei Probleme auf. Zum einen können die beschriebenen Verfahren zur Abscheidung von zum Beispiel Palladium oder einer Palladiumlegierung erst ab einer bestimmten Schichtdicke eine relativ defektfreie Membranschicht garantieren. Diese minimale Schichtdicke liegt bei etwa 4 bis 5 µm. Zum anderen bedingen die verwendeten Beschichtungstechniken zur Auftragung der Membranschicht auf die porösen Membranträger, daß die mittleren Porendurchmesser des Membranträgers einen bestimmten Wert nicht überschreiten dürfen, da es sonst unmöglich wäre, zusammenhängende und defektfreie Beschichtungen aufzubringen. Die Porengröße der bekannten Membranträgermaterialien, wie poröse Keramiken oder poröse Metallträger, liegen daher unterhalb von 0,1 µm. Dies hat zur Folge, daß der Strömungswiderstand des Gases durch die Poren nicht in einem wünschenswerten Maße verringert werden kann.

[0012] Die WO 89/04558 beschreibt ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung einer porenfreien, von einem porösen Metallkörper gestützten Membran auf der Basis von Palladium. Gemäß dem Verfahren wird eine porenfreie Palladium(-silber)-membran auf einem porösen, metallischen Träger dadurch erzeugt, daß eine Metalllegierungsfolie (vorzugsweise Messing) einseitig galvanisch mit Palladium oder Palladium/Silber beschichtet wird (Dicke der Palladiumschicht: ca. 1 µm). Die Porosität des Trägers wird nachträglich durch Herauslösen der unedlen Komponente aus der Messingfolie erzeugt. Das Herauslösen erfolgt elektrochemisch, wobei in einem zyklischen Verfahren zunächst beide Trägerkomponenten in Lösung gebracht werden, sich jedoch die edlere Komponente direkt wieder auf der Palladiumschicht abscheidet (elektrochemische Umkristallisation). Die weniger edle Komponente der folienförmigen Legierung geht dabei praktisch quantitativ in Lösung, so daß ein poröser Metallkörper, vorzugsweise ein poröser Kupferkörper, als Träger für die Palladium/Silber-Membran zurückbleibt.

[0013] Das Verfahren gemäß der WO 89/04558 hat

den Nachteil, daß die als Träger dienende Messingfolie praktisch komplett aufgelöst und durch elektrochemische Umkristallisation wieder neu aufgebaut werden muss. Dadurch wird der Verbund zwischen der Palladiumschicht und der Trägerfolie zerstört. Die mechanische Festigkeit der umkristallisierten Folie ist gering und ihre Porosität undefiniert.

[0014] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine geträgerte Metallmembran für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen anzugeben, die nach einem einfachen und kostengünstigen Verfahren hergestellt werden kann. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind geträgerte Metallmembranen, deren Membranträger eine bisher nicht realisierbare, hohe Porosität (mittlere Porengröße und Porenvolumen) aufweisen. Weiterhin sind Metallverbundmembranen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, bei denen die mittlere Porengröße der Membranträger größer ist als die Dicke der Metallmembran.

[0015] Diese Aufgabe wird durch eine geträgerte Metallmembran gelöst, welche eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers enthält. Die geträgerte Metallmembran ist dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membranträgers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfssubstanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfssubstanz geöffnet werden.

[0016] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird zwischen der Trägerfläche des Membranträgers und seinen Kontaktflächen unterschieden. Die Trägerfläche umfaßt die gesamte für die Beschichtung mit der Metallmembran zur Verfügung stehende Oberfläche des Membranträgers, das heißt sowohl die Fläche der mit der Hilfssubstanz verschlossenen Poren, welche sie in der Ebene der Trägerfläche aufweisen, als auch die direkten Kontaktflächen des Membranträgers mit der Metallmembran nach Entfernen der Hilfssubstanz.

[0017] Die erfindungsgemäße Metallmembran ist zum Beispiel dadurch erhältlich, daß ein poröser Membranträger ausgewählt wird, dessen Poren vor dem Aufbringen der Metallmembran entweder vollständig oder nur im Bereich der vorgesehenen Trägerfläche mit einer Hilfssubstanz verschlossen werden. Der Membranträger besteht bevorzugt aus einem porösen Metall, einer Metalllegierung, einem Sintermetall, einem Sinterstahl, einem Glas oder einer Keramik. Die Poren dieser Materialien werden vor dem Aufbringen der Metallmembran zum Beispiel durch ein chemisch leicht lösbares Metall, ein Salz, Graphit, ein Polymer oder eine hochmolekulare, organische Verbindung verschlossen.

[0018] Vor dem Aufbringen der Metallmembran empfiehlt es sich die Trägerfläche des Membranträgers durch geeignete Maßnahmen, wie zum Beispiel Schleifen und Polieren, zu glätten und insbesondere die späteren Kontaktflächen zur Metallmembran freizulegen

und zu reinigen. Die dadurch erzeugte hohe Oberflächenqualität überträgt sich auf die aufzubringende Metallmembran und bleibt auch nach Entfernen der Hilfs-substanz erhalten, so daß die fertige, geträgerte Metallmembran eine sehr ebene Struktur mit gleichmäßiger Schichtdicke aufweist.

[0019] Die Hilfs-substanz kann aus den Poren des Membranträgers abhängig von den Eigenschaften der Substanz und des Membranträgers auf verschiedene Weise entfernt werden, wie zum Beispiel durch Ausschmelzen, Ausbrennen, Auflösen, chemisches Herauslösen und elektrochemisches Herauslösen.

[0020] Als Verfahren zum Aufbringen der Metallmembran auf den Membranträger eignen sich die elektrochemische Abscheidung, PVD- oder CVD-Verfahren. Von den PVD-Verfahren ist die Kathodenzerstäubung besonders für die Abscheidung der Metallmembran geeignet, da mit diesem Verfahren in der Regel sehr dichte Schichten mit geringer Porosität, das heißt hoher Packungsdichte, erzeugt werden können.

[0021] Die soeben beschriebene Herstellung einer erfindungsgemäßen, geträgerten Metallmembran umfaßt also die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Füllen der Poren des porösen Membranträgers mit der Hilfs-substanz,
- b) Glätten und Reinigen der Trägerfläche,
- c) Aufbringen der Metallmembran auf die Trägerfläche und
- d) Entfernen der Hilfs-substanz aus den Poren des Membranträgers.

[0022] Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung der geträgerten Metallmembran besteht darin, daß ein zunächst nicht poröser Membranträger ausgewählt wird, der eine potentielle Porosität aufweist. Hiermit soll ausgedrückt werden, daß der Membranträger eine inhomogene Struktur aufweist, wobei die späteren Poren durch eine Hilfs-substanz gefüllt sind, die erst nach dem Aufbringen der Metallmembran auf die dafür vorgesehene Trägerfläche des Membranträgers entfernt wird.

[0023] In einfacher Weise läßt sich das dadurch realisieren, daß der Membranträger aus einer mehrphasigen, eutektischen Legierung besteht und die Hilfs-substanz durch die in Phasendomänen angeordnete unedlere (elektronegativere) Phase gebildet wird, die nach Aufbringen der Metallmembran unter Bildung der Poren elektrochemisch herausgelöst wird. Besonders eignet sich hierfür die eutektische Legierung AgCu, die aus einer Cu-reichen und einer Ag-reichen Legierungsphase besteht. Die Cu-reiche Phase ist elektronegativer und kann selektiv auf elektrochemischen Wege aus dem Membranträger unter Ausbildung der gewünschten Porosität herausgelöst werden. Die Ag-reiche Phase bleibt dabei nahezu unberührt. Während gemäß der WO 89/04556 der Membranträger vollständig aufgelöst und umgebaut wird, bleibt gemäß der vorliegenden Erfindung ein starres Gerüst aus der Ag-reichen Legierungs-

phase erhalten - mit entsprechend positiven Auswirkungen auf die Stabilität des Membranträgers.

[0024] Bevorzugt beträgt der Kupfergehalt der eutektischen Legierung zwischen 20 und 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung. Durch geeignete Wärmebehandlung des Trägers bei 400 bis 750 °C vor oder nach dem Aufbringen der Metallmembran kann seine Gefügestruktur und damit seine spätere Porosität in vorteilhafter Weise beeinflusst werden.

[0025] Die Herstellung einer erfindungsgemäßen, geträgerten Metallmembran unter Verwendung eines Membranträgers aus einer eutektischen Legierung umfaßt also die folgenden Verfahrensschritte:

- a) Reinigen der Trägerfläche des Membranträgers,
- b) Aufbringen der Metallmembran auf die Trägerfläche,
- c) Behandeln des Verbundes aus Metallmembran und Membranträger bei Temperaturen zwischen 300 und 700°C und
- d) elektrochemisches Herauslösen der unedleren Phase des Membranträgers.

[0026] Bevorzugt wird die erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran als Gastrennmembran für die Wasserstoffabtrennung aus Gasgemischen eingesetzt. In diesem Fall wird die Metallmembran bevorzugt aus Palladium oder aus einer Palladiumlegierung hergestellt, beispielsweise aus PdAg23, PdCu40 oder PdY10.

[0027] Für die Verwendung als Gastrennmembran ist eine geringe Dicke der Metallmembran gefordert, um eine möglichst hohe Permeabilität für das gewünschte Gas zu gewährleisten. Gastrennmembranen aus Palladium oder Palladiumlegierungen mit einer Dicke von mehr als 20 µm sind für die Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen wegen der hohen Edelmetallkosten und der geringen Permeationsleistung nur noch von geringem Interesse. Membranen mit einer Dicke von weniger als 0,3 µm können vermehrt Defekte aufweisen. Außerdem steigt bei diesen geringen Dicken auch die Permeabilität für unerwünschte Gase. Auf Grund beider Effekte sinkt die Trennleistung der Membran bei Membrandicken unterhalb von 0,3 µm auf nicht mehr tolerierbare Werte. Bevorzugt weist die Metallmembran deshalb eine Dicke zwischen 0,3 und 5, bevorzugt zwischen 0,5 und 3 µm auf.

[0028] Der poröse, metallische Membranträger dient zur Stützung der dünnen Metallmembran, wobei der Membranträger die Permeationsfähigkeit der Metallmembran möglichst wenig gegenüber einer gleichdicken, freitragenden Metallmembran verschlechtern sollte. Andererseits ist eine gewisse Mindestdicke des Membranträgers erforderlich, um die notwendige mechanische Stabilität der geträgerten Membran zu gewährleisten. Die Dicke des Membranträgers sollte daher weniger als 100 µm betragen und 20 µm nicht unterschreiten. Bevorzugt werden Dicken des Membranträgers zwischen 50 und 20 µm angestrebt.

5x 4

[0029] Bei der Anwendung der geträgerten Metallmembran als Gastrennmembran für Wasserstoff enthaltende Gasgemische kommt es infolge der stark schwankenden Betriebsbedingungen zu zeitlich verändernden Volumen- und Dimensionsänderungen der Membran durch die Einlagerung und Freisetzung von Wasserstoff und durch Temperaturwechsel. Die Dimensionsänderungen der Metallmembran sollten dabei in etwa derselben Größenordnung wie die der Membranträger liegen. Bezogen auf temperaturbedingte Volumen- und Dimensionsänderungen heißt dies, daß bevorzugt Metallverbundsysteme (Metallmembran auf einem metallischen Membranträger) eingesetzt werden, da hier die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Verbundmaterialien gegenüber heterogenen Metall-Keramik-Verbundsystemen (Metallmembran auf einem keramischen Membranträger) geringere Unterschiede aufweisen.

[0030] Von den oben erwähnten Membranmaterialien PdAg23, PdCu40 oder PdY10 weist PdAg23 wesentlich stärkere Dimensions- und Volumenänderungen bei der Wasserstoffeinlagerung auf als PdCu40. Für die Wasserstoffreinigung wird daher bevorzugt eine Metallmembran aus PdCu40 auf einem Membranträger aus AgCu verwendet.

[0031] Häufig ist es von Vorteil, die Metallmembran mehrschichtig aufzubauen. In diesem Fall ist es möglich, die erste, direkt auf dem Membranträger liegende Schicht als Diffusionsbarriere auszubilden. Die Diffusionsbarriere soll insbesondere bei metallischen Membranträgern verhindern, daß beim Betrieb der geträgerten Metallmembran keine Veränderung der Legierungszusammensetzung der Metallmembran durch Diffusion von Legierungsbestandteilen in die Membran hinein oder aus der Membran heraus erfolgt. Eine derartige Veränderung der Legierungszusammensetzung kann die Permeationsfähigkeit der Metallmembran erheblich beeinflussen. Als Diffusionsbarriere eignen sich keramische Oxide wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Titandioxid und Ceroxid. Alternativ zu oxidischen Diffusionsbarrieren können auch Schichten aus Metallen wie Vanadium, Tantal oder Niob eingesetzt werden, die eine gute Permeabilität für Wasserstoff aufweisen. Die Dicke dieser Schichten sollte im Falle der Oxide nicht größer als 0,5 µm und im Falle der Metalle nicht größer als 2 µm sein. Bevorzugt ist in beiden Fällen die Dicke der Schichten nicht größer als 0,1 µm.

[0032] Bei Einsatz der geträgerten Metallmembran zur Reinigung von Reformatgas kann es zweckmäßig sein, die geträgerte Metallmembran mit einem Katalysator zu kombinieren. Zu diesem Zweck kann auf den porösen Membranträger auf der der Metallmembran abgewandten Seite eine katalytisch wirksame Beschichtung aufgebracht werden. Alternativ dazu kann anstelle der katalytischen Beschichtung auch eine funktionelle Schicht zum Gettern von Verunreinigungen und Schadstoffen aufgebracht werden.

[0033] Die erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran wird bevorzugt für die Abtrennung von Was-

serstoff aus Gasgemischen, insbesondere aus Reformatgasen, eingesetzt. Die Erfindung erlaubt die Herstellung von geträgerten Metallmembranen, die Membranträger mit bisher nicht realisierbarer, hoher Porosität (mittlere Porengröße und Porenvolumen) aufweisen. Bei Dicken der Gastrennmembran von 0,3 bis 5, bevorzugt von 0,5 bis 3 µm, weist der Membranträger eine mittlere Porengröße größer als 0,5 und kleiner als 10 µm auf. Erstmals wird hier also eine geträgerte Metallmembran beschrieben, bei der die mittlere Porengröße des Membranträgers größer ist als die Dicke der Metallmembran. Sie weist daher hervorragende Wasserstoffpermeationsleistungen auf.

[0034] In der Regel wird die geträgerte Metallmembran in Form ebener Folien verwendet. Die Metallmembran kann jedoch auch in Form verschiedenartiger, geometrischer Strukturen hergestellt werden, die zusätzlich den Vorteil haben, daß ihre mechanische Stabilität wesentlich besser ist als die einer ebenen Membran gleicher Wandstärke. Insbesondere kann die geträgerte Metallmembran auch in Form dünner Röhrchen hergestellt werden.

[0035] Die Erfindung wird an Hand der Figuren 1 bis 6 und an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran vor dem Entfernen der Hilfsabstanz aus den Poren des Membranträgers

Figur 2: Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran nach dem Entfernen der Hilfsabstanz aus den Poren des Membranträgers

Figur 3: Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran mit einer Diffusionsbarriere zwischen Metallmembran und Membranträger

Figur 4: Idealisierter Querschnitt durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran mit einer Diffusionsbarriere zwischen Metallmembran und Membranträger und mit einer katalytischen Beschichtung des Membranträgers auf der der Metallmembran abgewandten Seite des Membranträgers

Figur 5: Querschliff durch eine erfindungsgemäße, geträgerte PdAg-Membran auf einem Membranträger aus AgCu

Figur 6: Poröse Trägerstruktur eines Membranträgers aus einer eutektischen AgCu-Legierung nach Herauslösen der kupferreichen Phase.

[0036] Figur 1 zeigt eine idealisierte Darstellung eines Querschnitts durch eine erfindungsgemäße, geträgerte Metallmembran vor dem Herauslösen der Hilfssubstanz aus den Poren des Membranträgers. (1) bezeichnet die Metallverbundmembran, das heißt den Verbund aus Metallmembran (2) und Membranträger (3). Die Oberfläche des Membranträgers an der Grenzfläche zwischen Metallmembran und Membranträger ist die Trägerfläche (4). Sie setzt sich aus verschiedenen Flächenanteilen zusammen, nämlich aus Anteilen (7), die vom Membranträgermaterial (5) und Anteilen (8), die von den mit der Hilfssubstanz verschlossenen Poren (6) in der Ebene der Trägerfläche gebildet werden. Die Flächenanteile (8) sind die schon zuvor als Kontaktflächen bezeichneten Flächen des Membranträgers.

[0037] Figur 2 zeigt die Verhältnisse von Figur 1 nach Herauslösen der Hilfssubstanz.

[0038] Während des Betriebs der Membran als Gastrennmembran bei der Reinigung von Wasserstoff kann es zu einer Diffusion des Materials des Membranträgers in die Metallmembran (2) kommen und zu einer unerwünschten Verringerung der Permeabilität der Metallmembran für Wasserstoff führen. Zur Verminderung dieser Diffusion kann zwischen der Metallmembran (2) und dem Membranträger (3) eine diffusionshemmende Barriere (9) eingefügt werden. Figur 3 zeigt eine solche Anordnung. Geeignete Materialien für die Diffusionsbarriere sind die schon oben genannten keramischen Oxide wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Titanoxid und Ceroxid und Schichten aus den Metallen Vanadium, Tantal oder Niob.

[0039] Figur 4 zeigt eine Ausführungsform der erfindungsgemäßen Metallverbundmembran, bei der der Membranträger auf der der Metallmembran abgewandten Fläche mit einer Funktionsschicht (10) beschichtet ist. Hierbei kann es sich um eine katalytische Schicht zur CO Konvertierung (Wassergas Shift), Oxidation von Kohlenmonoxid oder um eine Schwefelspezies (z.B. Schwefelwasserstoff) absorbierende Schicht handeln.

Beispiel 1:

[0040] Auf 50 µm dicken Folien aus AgCu28 wurden durch galvanische Abscheidung dünne Pd-Schichten mit Schichtdicken von 0,5, 1 und 2 µm hergestellt.

[0041] Nach einer Wärmebehandlung der beschichteten Folien unter Schutzgas (Argon) bei 600 °C für die Dauer von 30 min wurde die Cu-reiche Phase aus dem AgCu28-Legierungsmaterial der Membranträger herausgelöst. Das Herauslösen erfolgte anodisch in einem schwefelsauren Elektrolyten mit 10%-iger Schwefelsäure im potentiostatischen Betrieb bei 40 °C und konstant 230 mV Badspannung innerhalb von 20 Stunden. Dadurch wurde eine offene Porenstruktur in der Membranträgerfolie erzeugt.

[0042] Metallographische Untersuchungen und Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop über den Querschnitt der fertiggestellten, geträgerten Metall-

membran zeigten fest haftende, dichte Pd-Membranen auf einer porösen AgCu-Trägerschicht mit durchgehender Porosität und einer Porengröße von 1 bis 5 µm.

Beispiel 2:

[0043] Auf eine Folie aus AgCu28 wurde durch Kathodenzerstäubung von einem PdAg23-Target eine 2 µm dicke PdAg23-Schicht aufgebracht.

[0044] Nach einer Wärmebehandlung der beschichteten Folie unter Schutzgas (Argon) bei 600 °C für die Dauer von 30 min wurde die Cu-reiche Phase aus dem AgCu28-Legierungsmaterial des Membranträgers herausgelöst. Das Herauslösen erfolgte anodisch in einem schwefelsauren Elektrolyten mit 10%-iger Schwefelsäure im potentiostatischen Betrieb bei 40 °C und konstant 230 mV Badspannung innerhalb von 20 Stunden. Dadurch wurde eine offene Porenstruktur in der Membranträgerfolie erzeugt.

[0045] Figur 5 zeigt die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Querschliffs durch die so hergestellte Metallverbundmembran nach Herauslösen der kupferreichen Phase aus dem Membranträger. Es ist deutlich die grobporige Struktur des Membranträgers erkennbar. Die mittlere Größe der Poren ist größer als die Dicke der Metallmembran. Die Metallmembran weist eine Ebenheit auf, die nicht erreichbar gewesen wäre, wenn sie auf einen schon mit Poren versehenen Membranträger aufgebracht worden wäre. Der mittlere Porendurchmesser nimmt mit zunehmender Entfernung von der Metallmembran zu und ist an der der Metallmembran abgewandten Oberfläche des Membranträgers am größten. Diese Gradientenstruktur ist bedingt durch die oben beschriebene Art des anodischen Herauslösen der kupferreichen Phase des Trägers.

Beispiel 3:

[0046] Es wurde aus einer weiteren Membranträgerfolie aus AgCu28 wie in den Beispielen 1 und 2 die kupferreiche Phase aus der Folie herausgelöst. Die Membranträgerfolie wurde vor dem Herauslösen der kupferreichen Phase einer anderen Wärmebehandlung als in den Beispielen 1 und 2 unterworfen, um den Einfluß der Wärmebehandlung auf die Ausbildung der Porenstruktur zu untersuchen.

[0047] Figur 6 zeigt einen Querschliff durch die so behandelte Membranträgerfolie. Der mittlere Porendurchmesser der erzeugten Porenstruktur wesentlich kleiner als in Figur 5 und macht deutlich, daß die Porosität und die Porenstruktur des Membranträgers durch die Art der Herstellung des eutektischen Membranträgers aus AgCu28-Legierung beeinflusst werden kann. Grundsätzlich ist für die entstehende Porengröße entscheidend, wie die Abkühlbedingungen bei der Herstellung der AgCu28 Legierung gewählt werden, wie die thermomechanische Behandlung, das heißt z.B. das Auswalzen erfolgt, und wie lange die thermische Nachbehandlung

58 7

dauert. Eine schnelle Abkühlung bei der Herstellung von AgCu28 bedingt eine geringe Phasengröße und damit letztlich einen kleinen Porendurchmesser im Membranträger; eine längere thermische Nachbehandlung der Folie nach der thermomechanischen Verformung führt zu einer Rekristallisation und damit zu einer Vergrößerung der Phasendomänen, was letztlich zu einem größeren Porendurchmesser (wie in Beispiel 2) im Membranträger führt. Auch durch geringfügige Variation in der Gesamtzusammensetzung des aus verschiedenen Phasen (Ag-reich oder Cu-reich) bestehenden AgCu28 kann die Phasengröße und damit die spätere Porengröße beeinflusst werden. Diese Verfahren sind aber nicht Gegenstand dieser Patentschrift.

[0048] Wenn auch in den vorstehenden Beispielen nur Membranträger aus einer eutektischen AgCu28-Legierung eingesetzt wurden, so ist die Herstellung der erfindungsgemäßen Membran nicht auf solche Membranträger beschränkt. Wie schon vorstehend beschrieben, können auch poröse Membranträger eingesetzt werden, deren Poren vor dem Aufbringen der Metallmembran mit einer Hilfssubstanz verschlossen und erst danach wieder durch Herauslösen der Hilfssubstanz geöffnet werden.

Patentansprüche

1. Geträgerte Metallmembran enthaltend eine Metallmembran auf einer Trägerfläche eines porösen Membranträgers, dadurch erhältlich, daß die Metallmembran auf die Trägerfläche des Membranträgers aufgebracht wird, wobei die Poren des Membranträgers vor dem Aufbringen der Metallmembran zumindest im Bereich der Trägerfläche durch eine Hilfssubstanz verschlossen sind und erst nach dem Aufbringen der Metallmembran durch Entfernen der Hilfssubstanz geöffnet werden.
2. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Membranträger aus einem porösen Metall, einer Metallegerung, einem Sintermetall, einem Sinterstahl, einem Glas oder einer Keramik gefertigt ist und die Hilfssubstanz ein chemisch leicht lösbares Metall, ein Salz, Graphit, ein Polymer oder eine hochmolekulare, organische Verbindung ist.
3. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus einer mehrphasigen, eutektischen Legierung besteht und die Hilfssubstanz durch die in Phasendomänen angeordnete unedlere (elektronegativere) Phase gebildet wird, die nach Aufbringen der Metallmembran unter Bildung der Poren elektrochemisch herausgelöst wird.
4. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger aus der eutektischen Legierung Ag-Cu besteht und die Porosität durch elektrochemisches Herauslösen der Cu-reichen Phase gebildet wird.
5. Geträgerte Metallmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallmembran durch elektrochemische Abscheidung, durch PVD- oder CVD-Verfahren aufgebracht wird.
6. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgebrachte Metallmembran aus Palladium oder einer Palladiumlegierung besteht.
7. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallmembran PdAg23, PdCu40 oder PdY10 enthält.
8. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallmembran eine Dicke von weniger als 5, vorzugsweise von 2 bis 0,3 µm, aufweist.
9. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Porengröße des Membranträgers größer als 0,5 und kleiner als 10 µm ist.
10. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Porengröße des Membranträgers größer ist als die Dicke der Metallmembran.
11. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallmembran als mehrschichtige Membran ausgeführt ist.
12. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen Metallmembran und Membranträger eine als Diffusionsbarriere wirkende Schicht angeordnet ist.
13. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Folie oder Röhren ausgeführt ist.
14. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Membranträger in Form eines porösen Wabenkörpers vorliegt.

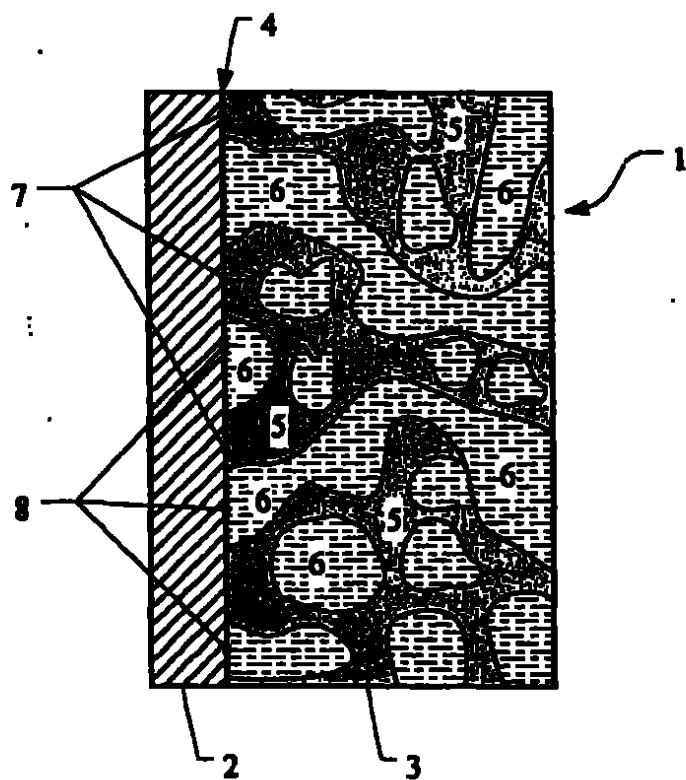
15. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß auf den porösen Membranträger auf der der
Metallmembran abgewandten Seite eine kataly- 5
tisch wirksame Beschichtung aufgebracht ist.
16. Geträgerte Metallmembran nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß auf den porösen Membranträger auf der der
Metallmembran abgewandten Seite eine funktio- 10
nelle Schicht zum Gettern von Verunreinigungen
und Schadstoffen aufgebracht ist.
17. Verwendung einer geträgerten Metallmembran
nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur 15
Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen.
18. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Metall-
membran nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet, 20
daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:
- a) Füllen der Poren des porösen Membranträ-
gers mit der Hilfsaustanz,
 - b) Glätten und Reinigen der Trägerfläche, 25
 - c) Aufbringen der Metallmembran auf die Trä-
gerfläche und
 - d) Entfernen der Hilfsaustanz aus den Poren
des Membranträgers. 30
19. Verfahren zur Herstellung einer geträgerten Metall-
membran nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt: 35
- a) Reinigen der Trägerfläche des Membranträ-
gers,
 - b) Aufbringen der Metallmembran auf die Trä-
gerfläche,
 - c) Behandeln des Verbundes aus Metallmem- 40
bran und Membranträger bei Temperaturen
zwischen 300 und 700°C und
 - d) elektrochemisches Herauslösen der unedle-
ren Phase des Membranträgers. 45

50

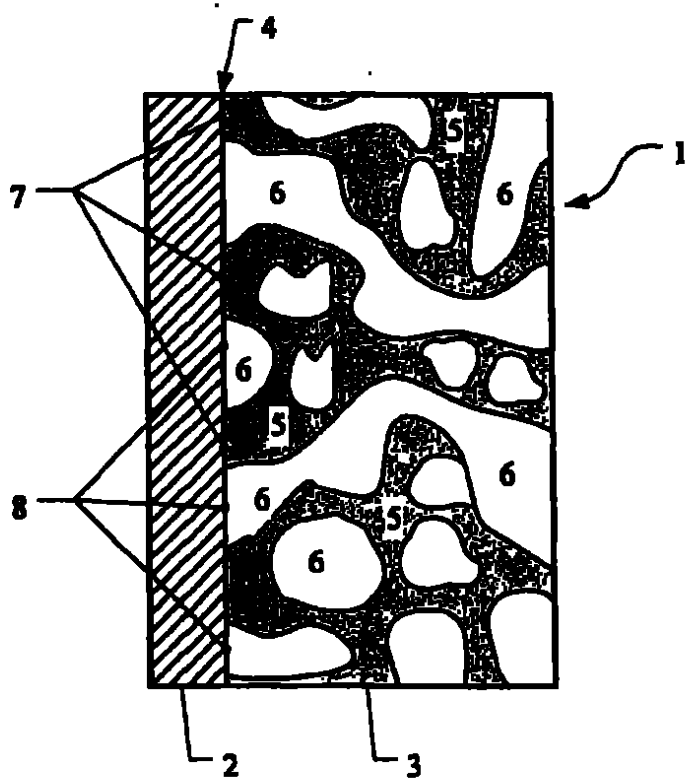
55

6

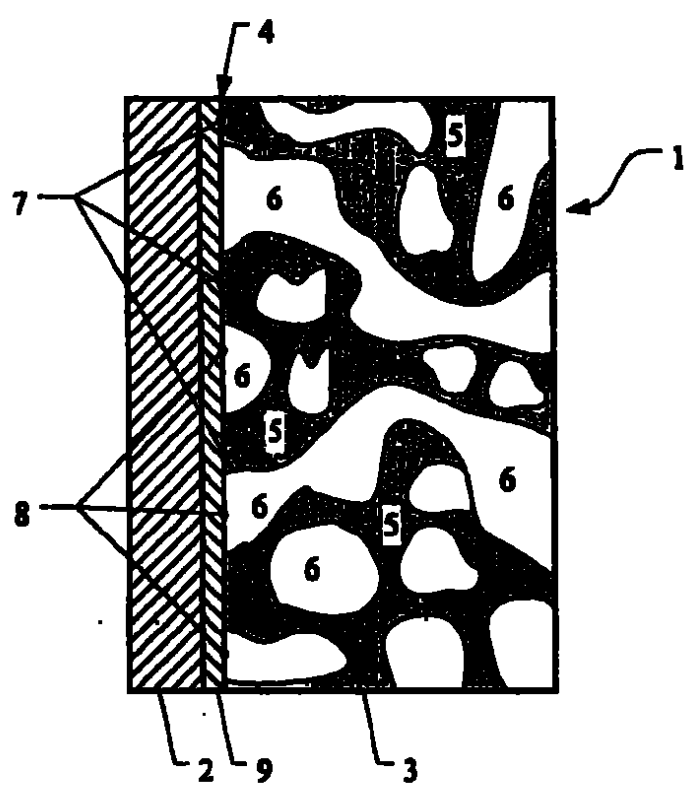
59 R



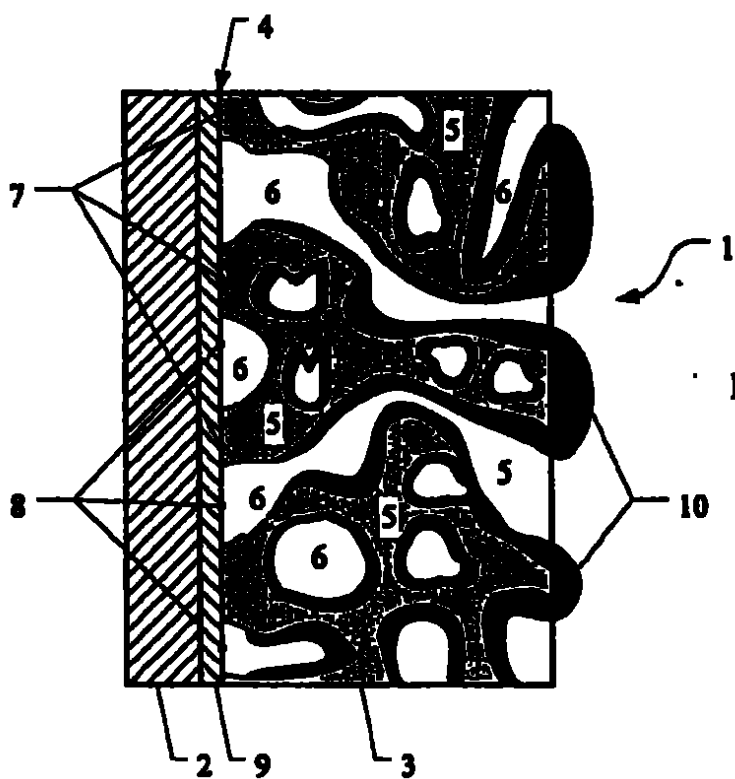
Figur 1



Figur 2

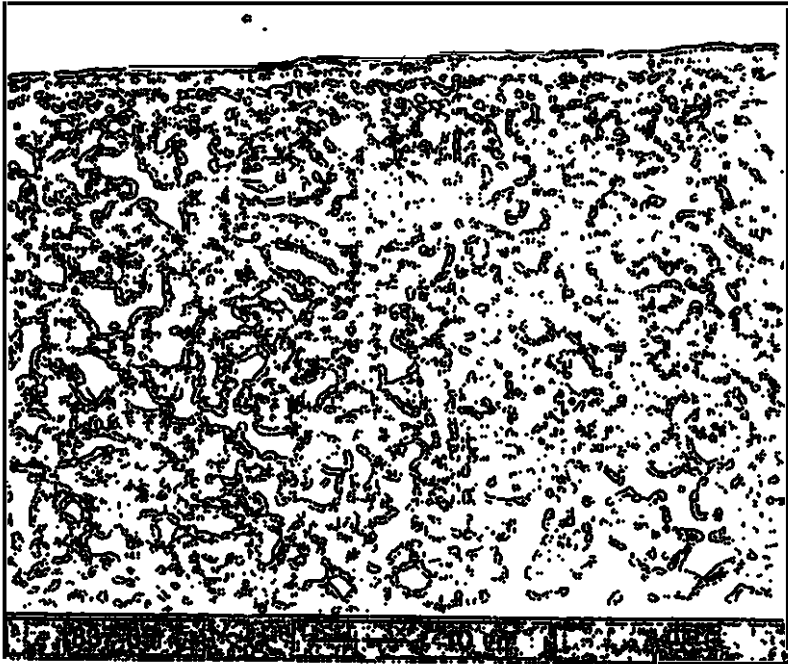


Figur 3

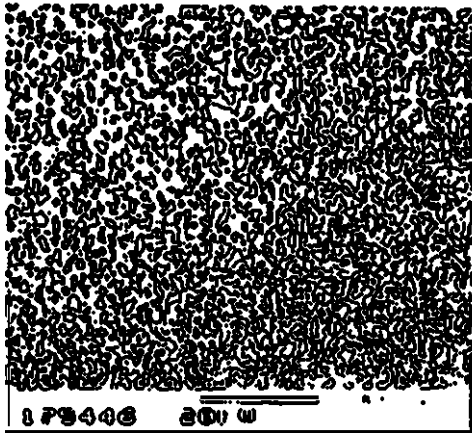


Figur 4

60 25



Figur 5



Figur 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	US 3 585 180 A (D.BROGDEN) 7. April 1970 (1970-04-07) * Spalte 2, Zeile 10-63; Ansprüche *	1-3, 11-13, 17-19	B01D71/02 B01D53/22 C01B3/50 B01D69/10 B01D67/00 H01M4/94
A	GB 1 288 962 A (THE BENDIX CORPORATION) 14. Oktober 1970 (1970-10-14) * Ansprüche; Abbildungen *	1,14	
A	US 3 533 863 A (D.LEE ET AL) 13. Oktober 1970 (1970-10-13) * Beispiel 1 *	3,4,17	
A	SH.UENIYA ET AL: "hydrogen permeable palladium-silver alloy membrane supported on porous ceramics" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, Bd. 56, Nr. 3, März 1991 (1991-03), Seite 315-325 XP000176959 amsterdam,nl * Zusammenfassung; Abbildungen 4,6; Tabellen 1,3 *	1,6,7,17	
A	WO 99 33545 A (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 8. Juli 1999 (1999-07-08) * Seite 3 *	1,5	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) B01D C01B H01M
A	US 5 958 891 A (O.SAKAI ET AL) 28. September 1999 (1999-09-28) * Spalte 7, Zeile 55-62 *	1,2	
A,D	WD 89 04556 A (TH.ALLMENDINGER) 18. Mai 1989 (1989-05-18) * Ansprüche *	17-19	
-/-			

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Rechenort	Abschlußdatum der Recherche	Recher
BERLIN	4. Dezember 2001	Cordero Alvarez, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		
X : von besonderer Bedeutung allem betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologische Hintergrund U : rechtliche Offenbarung P : "Zusammenfassung"		
T : die Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundideen E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist O : in der Anmeldung angeführtes Dokument I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument X : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übernehmendes Dokument		

Doc. Ref. 1999 29 24 1999 29 24

61 6



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7813

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.7)
A	US 5 984 754 A (W.JUDA ET AL) 18. Mai 1999 (1999-05-18) * Ansprüche *	1,6,7,17	
A	US 5 734 092 A (T.K.WANG ET AL) 31. März 1998 (1998-03-31) * Ansprüche *	1,2	
			RECHERCHIERTE BACHGEBIETE (INCL.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 4. Dezember 2001	
		Prüfer Cordero Alvarez, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund C : nichtschriftliche Offenbarung P : Zitiertentdeckung		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentschreiben, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist I : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument S : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überprüfungsrelevanter Dokument	

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 01 11 7813

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obigen genannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3505180 A	07-04-1970	GB 1107811 A CH 469369 A FR 1414066 A NL 6410627 A SE 308924 B	27-03-1968 28-02-1969 05-01-1966 22-03-1965 03-03-1969
GB 1208962 A	14-10-1970	DE 1800903 A1 FR 1587441 A JP 49024253 B NL 6814318 A US 3502455 A	30-04-1969 28-03-1970 21-06-1974 11-04-1969 24-03-1970
US 3533863 A	13-10-1970	KEINE	
WO 9933545 A	08-07-1999	KR 247557 B1 WO 9933545 A1	15-03-2000 08-07-1999
US 5958091 A	28-09-1999	JP 8040703 A US 5674301 A	13-02-1996 07-10-1997
WO 8904556 A	18-05-1989	CH 675843 A5 WO 8904556 A1 EP 0358727 A1 JP 2502320 T	15-11-1990 18-05-1989 21-03-1990 26-07-1990
US 5904754 A	18-05-1999	WO 0005169 A1 AU 8125898 A EP 1098841 A1	03-02-2000 14-02-2000 16-05-2001
US 5734092 A	31-03-1998	US 5663488 A EP 0745845 A2 JP 8327620 A US 5744696 A	02-09-1997 04-12-1996 13-12-1996 28-04-1998

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

62 to

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION
published in accordance with Art. 158(3) EPC

(43) Date of publication:
10.09.2003 Bulletin 2003/37

(51) Int Cl.⁷: B01D 71/02

(21) Application number: 01999423.5

(86) International application number:
PCT/JP01/10688

(22) Date of filing: 04.12.2001

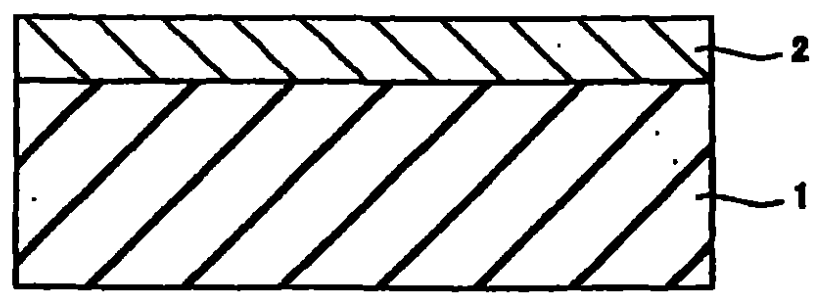
(87) International publication number:
WO 02/045832 (13.08.2002 Gazette 2002/24)

(84) Designated Contracting States: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR (30) Priority: 05.12.2000 JP 2000369724 (71) Applicant: Sumitomo Electric Industries, Ltd. Osaka-shi, Osaka 541-0041 (JP) (72) Inventors: • UEMURA, Takashi, c/o Sumitomo Elec.Ind., Ltd. Itami-shi, Hyogo 664-8611 (JP)	• YOSHIDA, Kentaro, c/o Sumitomo Elec.Ind., Ltd. Itami-shi, Hyogo 664-8611 (JP) • OKUDA, Nobuyuki, c/o Sumitomo Elec.Ind., Ltd. Itami-shi, Hyogo 664-8611 (JP) • HIKATA, Takashi, c/o Sumitomo Elec.Ind., Ltd. Itami-shi, Hyogo 664-8611 (JP) (74) Representative: Cross, Rupert Edward Blount et al BOULT WADE TENNANT, Verulam Gardens 70 Gray's Inn Road London WC1X 8BT (GB)
---	--

(54) HYDROGEN-PERMEABLE STRUCTURE AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(57) A hydrogen permeable structure includes a base material (1) including porous ceramic, and a hydrogen permeable film (2) formed on the base material (1), including palladium (Pd) and at least one element other than palladium and having an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature smaller than that of palladium alone. The hydrogen permeable film (2) is formed on the surface of the base material (1) including the porous ceramic by a physical vapor deposition technique.

FIG.1



EP 1 342 500 A1

Description

Technical Field

[0001] The present invention generally relates to a hydrogen permeable structure and a method of manufacturing the same, and more particularly, to a hydrogen permeable structure in which a hydrogen permeable film is formed on a porous base material and a method of manufacturing the same.

Background Art.

[0002] Hydrogen gas is used as a fuel for a fuel cell and the like, and is manufactured by e.g. a method of transforming gaseous fuel. For instance, according to the method of transforming gaseous fuel, water vapor is reformed to produce hydrogen gas, the reformed gas including, in addition to hydrogen as a principal component, carbon monoxide, carbon dioxide and the like as sub components. If the reformed gas is used as it is for a fuel cell, the cell is deteriorated in performance. Thus, there is a need for removing sub components, i.e. components other than hydrogen, to refine the reformed gas in order to obtain hydrogen gas with high purity. One of refining methods is to utilize a characteristic of the hydrogen permeable film that selectively allows only hydrogen to pass therethrough. For use, the hydrogen permeable film is formed on a porous support or base material.

[0003] For instance, Japanese Patent Laying-Open No. 11-287477 has proposed a hydrogen permeable structure in which a hydrogen permeable film such as a Pd film, Nb film or the like having a thickness of approximately 0.1 to 20 μm is formed by an ion plating technique on the surface of a porous support made of stainless steel or ceramic such as alumina and silicon nitride.

[0004] Moreover, Japanese Patent Laying-Open No. 11-288785 has proposed a hydrogen permeable structure in which Pd metal and metal to be alloyed with Pd are alternately layered on the surface of a porous support by an electrolysis plating technique or the ion plating technique, which is subsequently subjected to a heating process, to form a Pd alloy film as a hydrogen permeable film.

[0005] Furthermore, Japanese Patent Laying-Open No. 4-349926 has proposed a hydrogen gas separation film in which silica gel having an average pore diameter of 10 to 30 $\text{\AA}$, alumina gel having an average pore diameter of 15 to 30 $\text{\AA}$ or silica-alumina gel having an average pore diameter of 10 to 20 $\text{\AA}$ is formed in pores of an inorganic porous body having pore diameters in the range between 10 and 10000 $\text{\AA}$, and a thin film containing palladium is formed on the surface thereof as a hydrogen permeable film.

[0006] Japanese Patent Laying-Open No. 10-28850 has proposed a hydrogen separation structure including a base material made of porous ceramic or porous

glass, a first layer layered on the base material, and a second layer layered on the first layer and made of Pd or a Pd alloy as a hydrogen permeable film, the first layer being formed of a material having a thermal expansion coefficient within the range between that of the base material and that of the second layer. The first layer relieves stress applied between the base material and the second layer when the hydrogen separation structure is exposed to an atmosphere with large temperature variation, to prevent the second layer from peeling off from the base material.

[0007] Japanese Patent Laying-Open No. 11-287477, Japanese Patent Laying-Open No. 11-288785, or Japanese Patent Laying-Open No. 4-349926 discloses a structure in which a hydrogen permeable film is formed on the surface of a porous support, which has suffered from peeling of the hydrogen permeable film when the hydrogen permeable structure is used in the atmosphere of various conditions, presenting a problem in durability.

[0008] To prevent the hydrogen permeable film from peeling off, the hydrogen separation structure disclosed in Japanese Patent Laying-Open No. 10-28850 has employed a layer, formed of a material having a thermal expansion coefficient within the range between that of a porous base material and that of a hydrogen permeable film, interposed between the porous base material and the hydrogen permeable film.

[0009] By merely relieving the difference in the thermal expansion coefficients between the porous base material and the hydrogen permeable film, however, it was difficult to effectively prevent peeling of the hydrogen permeable film.

[0010] An object of the present invention is, therefore, to provide a hydrogen permeable structure that can more effectively prevent peeling of a hydrogen permeable film and thereby having increased durability, and a method of manufacturing the same.

Disclosure of the Invention

[0011] The present inventors have examined various possible causes of peeling of a hydrogen permeable film, and found that the primary cause of the peeling is the compressive stress occurring at lattice expansion of metallic crystal associated with hydrogen dissolution, rather than the difference in thermal expansion coefficients between a porous base material and the hydrogen permeable film, and that such peeling can be prevented by forming a hydrogen permeable film with a small amount of hydrogen dissolution.

[0012] Based on such findings, a hydrogen permeable structure according to one aspect of the present invention includes a base material including porous ceramic and a hydrogen permeable film formed on the base material, including palladium (Pd) and at least one element other than palladium, and having an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature small-

63 26

er than that of palladium alone.

[0013] Here, the amount of hydrogen dissolution (% by weight) is defined as a value measured according to the method described in the EXPERIMENTAL section of "Solubility of Hydrogen in Palladium-Silver Alloys" in Russian Journal of Physical Chemistry 47(1) published in 1973, and is based on a value measured using a bulk sample with the same composition as the hydrogen permeable film.

[0014] Since the hydrogen permeable structure of the present invention has a hydrogen permeable film with an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature smaller than that of palladium alone, the amount of hydrogen dissolution into the film can be reduced compared with the structure in which the conventional hydrogen permeable metal film of palladium alone, in the working temperature range including a prescribed temperature. Thus, expansion of the crystal lattice of palladium metal, i.e. expansion of the film, can be suppressed. Therefore, the compression stress of the film occurring by its expansion can be reduced, which can lower the stress applied on the interface between the film and the base material. This can significantly reduce physical deterioration of the hydrogen permeable film such as peeling, crack and the like, and can improve durability of the hydrogen permeable structure.

[0015] Preferably, in the hydrogen permeable structure, the prescribed temperature is at least 200°C and at most 700°C.

[0016] More preferably, in the hydrogen permeable structure of the present invention, the at least one element other than palladium that is included in the hydrogen permeable film is platinum (Pt).

[0017] More preferably, in the hydrogen permeable structure of the present invention, the hydrogen permeable film includes palladium and platinum, the content of the platinum being at least 5% by mass and at most 15% by mass. Increase of the content of platinum can further reduce the amount of hydrogen dissolution into the film, though it lowers the permeability (permeation speed) of hydrogen gas. In order to improve the hydrogen gas permeability to a degree higher than that of the hydrogen permeable structure made of palladium alone and to enhance durability of the hydrogen permeable structure by reducing the amount of hydrogen dissolution into the film, therefore, the content of platinum in the hydrogen permeable film including palladium and platinum is preferably set within the range between 5 to 15% by mass.

[0018] In the hydrogen permeable structure of the present invention, the porous ceramic forming the base material is preferably silicon nitride (Si_3N_4). Among various types of ceramic, silicon nitride is superior in strength, fracture toughness, abrasion resistance, chemical resistance and heat resistance, thereby allowing further enhancement in durability of the hydrogen permeable structure of the present invention.

[0019] The porous base material has a hole on the surface, and a porous oxide layer formed to fill the hole is preferably provided. Thus, the surface of the base material is planarized while the hole at the surface is filled with the porous oxide layer, allowing the hydrogen permeable film to be formed on the surface of the base material in a closely packed manner without pin holes, improving permeability of the hydrogen permeable film. Moreover, adhesion between the surface of the base material and the hydrogen permeable film can be enhanced, allowing further improvement in durability of the hydrogen permeable structure. Here, the oxide layer preferably includes at least one type selected from the group consisting of aluminum oxide (Al_2O_3), silicon dioxide (SiO_2) and zirconium oxide (ZrO_2), and more preferably, is formed of aluminum oxide.

[0020] In a method of manufacturing a hydrogen permeable structure according to another aspect of the present invention, a base material including porous ceramic is prepared, and a hydrogen permeable film is formed on the surface of the base material, including palladium and at least one element other than palladium and having an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature smaller than that of palladium alone, by a PVD (Physical Vapor Deposition) method.

[0021] In the manufacturing method of the present invention, the surface of the base material is preferably planarized by filling the hole at the surface with a porous oxide layer, and thereafter the hydrogen permeable film is formed on the surface of the base material.

[0022] Furthermore, in the manufacturing method of the present invention, the hydrogen permeable film is preferably formed in the atmosphere with a vacuum of at most 13.3 Pa (0.1 Torr). Here, the potential difference of at least 400V is preferably applied between the base material and a raw material for vapor deposition to form the hydrogen permeable film.

[0023] As described above, according to the present invention, peeling of a hydrogen permeable film and physical deterioration such as cracks can significantly be reduced, improving durability of the hydrogen permeable structure.

Brief Description of the Drawings

[0024]

Fig. 1 shows a schematic cross section of a hydrogen gas separation structure as an embodiment of the present invention.

Best Modes for Carrying Out the Invention

[0025] As shown in Fig. 1, according to an embodiment of a hydrogen permeable structure of the present invention, a hydrogen permeable structure is provided by forming on a porous ceramic base material 1 an alloy film containing palladium and an element other than pal-

ladium, as a hydrogen permeable film 2. The alloy film has an amount of hydrogen dissolution at e.g. 400°C smaller than that of a metal film formed of palladium alone.

[0026] Hydrogen dissolution into palladium metal causes crystal lattice of the palladium metal to expand. The volume of the palladium metal is increased by $2.8 \times 10^{-30} \text{ m}^3$ when one hydrogen atom exists in the crystal lattice of the palladium metal. This value and the amount of hydrogen dissolution into the palladium metal film are used to obtain an amount of expansion of the palladium metal film, which is much larger than thermal expansion of the palladium metal film itself when the hydrogen gas separation structure is used at e.g. 400°C. Therefore, in consideration of the combination of the porous ceramic base material and the metal film, reduction in hydrogen dissolution into the film, i.e., inhibition of expansion due to hydrogen dissolution into the film, rather than reduction in thermal expansion of the film itself, can lower the stress applied on the interface between the base material and the film, vastly improving physical deterioration such as film peeling and cracks.

[0027] The hydrogen permeable film may include as a component any elements other than palladium that has an amount of hydrogen dissolution at a prescribed working temperature smaller than that of a film formed of palladium metal alone. An embodiment is to form the hydrogen permeable film by adding platinum to palladium. For example, at the temperature of 400°C, the amount of hydrogen dissolution per 100g of palladium metal is approximately 15mg for the palladium metal alone, whereas, for a palladium-platinum-based alloy comprised of 90% by mass of palladium and 10% by mass of platinum, the amount of hydrogen dissolution per 100g of the alloy is approximately 8mg, which is lower. Moreover, as for hydrogen gas permeability, the amount of hydrogen gas permeation is $2.3 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min-cm}$ for the palladium metal alone, whereas it is $2.8 \text{ cm}^3/\text{cm}^2/\text{min-cm}$ for the palladium-platinum-based alloy comprised of 90% by mass of palladium and 10% by mass of platinum, showing improvement in the hydrogen gas permeability. It is noted that the measurement is performed under the condition that the temperature is 500°C, the hydrogen pressure on the supplying side is 303.975kPa (3 atmospheric pressure) and the hydrogen pressure on the permeation side is 0kPa (0 atmospheric pressure).

[0028] The hydrogen permeable film may be formed of a single-layer film of an alloy including palladium and an element other than palladium, or may have a multi-layered film structure constituted by a plurality of layers of the alloy above.

[0029] Considering that the hydrogen permeability of the hydrogen permeable film is inversely proportional to the thickness thereof, the thickness of the hydrogen film is preferably at most 10 μm , and more preferably at most 1 μm .

[0030] Moreover, it is preferable to form the hydrogen

permeable film on the surface of a porous ceramic base material that is planarized in such a manner that holes at the surface are filled with aluminum oxide, silicon dioxide, zirconium oxide or the like, to reduce pin holes at the film. More preferably, a porous aluminum oxide layer is formed at a hole portion on the surface of the planarized base material. The surface of the hole portion that has the area ratio of 30-70% is covered by the porous aluminum oxide layer, while ceramic particles are exposed at the surface of the other portion. The hydrogen permeable film formed on the surface of such a base material and the base material are highly adhered to each other. This prevents the hydrogen permeable film from peeling off from the base material when the hydrogen-containing gas is purified, which allows a close structure without pin holes, extremely reducing the amount of gas other than hydrogen passing through the hydrogen permeable film. Therefore, hydrogen gas with high purity can be obtained.

[0031] Though the hydrogen permeable film may be formed by any film-forming method, a method of physically depositing a film with a vacuum of at most 13.3Pa (0.1 Torr), such as an ion plating technique and a sputtering technique, is preferably used to form the film. Here, a potential difference of at least 400V is preferably applied between the base material (or a base material holder) and a raw material for vapor deposition (a target). The application of such a potential difference increases energy used when the raw material for vapor deposition adheres to the base material, improving adhesion of the film to the base material.

[0032] Though there are various types of ion plating techniques and any type thereof may be applied to the present invention, in particular, an arc ion plating technique (arc discharge ion plating technique) is preferably used.

[0033] A film including palladium, for example, has an excellent hydrogen permeability as a hydrogen permeable film. The hydrogen permeability on the (100) plane of the palladium crystal is, however, lower than that of the other crystal planes. Accordingly, a film including palladium is formed such that the palladium crystals are oriented in their (111) planes in order to obtain hydrogen permeability better than that of the film without such orientation. According to the manufacturing method of the present invention, the film including palladium that is formed by applying a potential difference between the base material and the raw material for vapor deposition, palladium crystals are oriented in their (111) planes, so that good hydrogen permeability can be obtained.

[0034] For the porous ceramic used as a base material of the hydrogen permeable structure in the present invention, different types of oxides such as aluminum oxide or various types of nitrides such as silicon nitride may be applied, silicon nitride being the most preferable in terms of strength and the like. The silicon nitride preferably includes therein a net-like cavity portion where columnar $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ crystal particles are intertangled.

Moreover, the porosity of the porous silicon nitride base material is preferably in the range between 30 and 70%, more preferably in the range between 40 and 50%. Furthermore, the flexural strength of the porous silicon nitride base material is preferably in the range between 30 to 450Mpa, and more preferably in the range between 200 and 450Mpa.

[Example 1]

[0035] A porous silicon nitride sintered body with the average pore diameter of 0.3 μ m was prepared as a base material of a hydrogen permeable structure. Particles of aluminum oxide with the average particle diameter of 0.03 μ m dispersed in water were applied on the surface of the base material and fired at a temperature of 750°C for one hour. Thus, a hole at the surface of the base material was filled with a porous aluminum oxide layer to planarize the surface of the base material.

[0036] An arc ion plating device was used as a device for forming a hydrogen permeable film on the surface of the porous silicon nitride base material processed as described above. An alloy having a composition comprised of 90% by mass of palladium and 10% by mass of platinum, i.e. a raw material for the hydrogen permeable film, was set as a target within a chamber in the arc ion plating device, the base material and the target being spaced by the distance of 300mm. The pressure in the chamber in the arc ion plating device was set to 2.66×10^{-3} Pa (2×10^{-5} Torr) and then the bias voltage and arc current were set at -1000V and 80A, respectively, in order to provide a potential difference between the base material and the target, and the device was operated for 10 minutes. Thus, a palladium-platinum alloy film having a thickness of 0.3 μ m was formed on the surface of the base material.

[0037] For the hydrogen permeable structure manufactured as described above, a heat cycle test was performed 100 cycles at a temperature between 400°C and the room temperature in a hydrogen gas atmosphere of 101.325kPa (1 atmospheric pressure). Subsequent to the test, the film was examined for peeling by visual observation and for cracks by electron microscopic observation, which showed that no physical deterioration of the film such as peeling or cracks was observed. It is noted that the amount of hydrogen dissolution per 100g of an alloy having a composition comprised of 90% by mass of palladium and 10% by mass of platinum was, when measured by the method described earlier, 8mg. Moreover, when 202.65kPa (2 atmospheric pressure) of hydrogen gas was supplied while the hydrogen gas on the permeation side was set as 101.325kPa (1 atmospheric pressure), the amount of hydrogen gas permeation was 100cm³/cm²/min at the temperature of 350°C.

[0038] Further, when the hydrogen permeable structure was used to purify hydrogen-containing gas at the temperature of 400°C, the palladium-platinum alloy film showed good hydrogen gas permeability without peel-

ing off from the base material, allowing hydrogen gas with high purity to be obtained.

[Comparative Example 1]

[0039] A hydrogen permeable structure was manufactured as in Example 1, except that metal of palladium alone for a raw material of a hydrogen permeable film was set as a target within the chamber in the arc ion plating device. The obtained hydrogen permeable structure was subjected to a heat cycle test under a condition similar to that in Example 1. After ten cycles, the film was examined for peeling by visual observation and for cracks by electron microscopic observation, which showed that partial peeling of the film was observed by visual observation while cracks were observed on the film by the electron microscopic observation. It is noted that, for the metal of palladium alone, the amount of hydrogen dissolution per 100g of metal was 15mg. The amount of hydrogen gas permeation was, when measured under the condition similar to that in Example 1, 50cm³/cm²/min.

[Comparative Example 2]

[0040] A hydrogen permeable structure was manufactured as in Example 1, except that an alloy having a composition comprised of 75% by mass of palladium and 25% by mass of silver for a raw material of a hydrogen permeable film was set as a target within the chamber in the arc ion plating device. The obtained hydrogen permeable structure was subjected to a heat cycle test under a condition similar to that in Example 1. The result revealed that the film was entirely peeled after one cycle of the heat cycle test and completely off the base material. It is noted that the amount of hydrogen dissolution was 75mg per 100g of the alloy having a composition comprised of 75% by mass of palladium and 25% by mass of silver. Because of the peeling, this sample could not be measured for the amount of hydrogen gas permeation.

[Comparative Example 3]

[0041] A hydrogen permeable structure was manufactured as in Example 1, except that metal of palladium alone for a raw material of a hydrogen permeable film was set as a target within the chamber in the arc ion plating device. The obtained hydrogen permeable structure was subjected to a heat cycle test for 100 cycles in atmospheric air of 101.325kPa (1 atmospheric pressure) at a temperature between 400°C and the room temperature. Subsequent to the test, the film was examined for peeling by visual observation and for cracks by electron microscopic observation, which showed that no physical deterioration of the film such as peeling or cracks was observed.

[0042] As described above, comparison between Ex-

ample 1 and Comparative Examples 1 and 2 shows that there is a clear relevance between the amount of hydrogen dissolution into the hydrogen permeable film and durability of the hydrogen permeable structure, and that the hydrogen permeable structure in Example 1 according to the present invention is superior in durability. Moreover, in Comparative Example 3, a heat cycle test was performed in the atmospheric air for the hydrogen permeable structure having a hydrogen permeable film of palladium metal alone, the result of which shows that heat expansion of the film has a small effect on durability of the hydrogen permeable structure, and that it is the expansion of the film due to hydrogen dissolution into the film in hydrogen gas atmosphere that mainly lowers durability.

[0043] It should be appreciated that the embodiments and examples disclosed herein are described by way of illustration, not by way of limitation in all aspects. The scope of the present invention is defined not by the embodiments above but by the claims, and is intended to cover all modifications and variations within the equivalent meaning and scope of the claims.

Industrial Applicability

[0044] The hydrogen permeable structure according to the present invention is suitable for obtaining hydrogen gas with high purity for fuel for a fuel cell and the like.

Claims

1. A hydrogen permeable structure, comprising:

a base material (1) including porous ceramic, and
a hydrogen permeable film (2) including palladium and at least one element other than palladium, and having an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature smaller than an amount of hydrogen dissolution of palladium alone.

2. The hydrogen permeable structure according to claim 1, wherein said prescribed temperature is at least 200°C and at most 700°C.

3. The hydrogen permeable structure according to claim 1, wherein the at least one element other than palladium is platinum.

4. The hydrogen permeable structure according to claim 3, wherein the content of platinum in said hydrogen permeable film (2) is at least 5% by mass and at most 15% by mass.

5. The hydrogen permeable structure according to claim 1, wherein said ceramic is silicon nitride.

6. The hydrogen permeable structure according to claim 1, wherein said base material (1) has a surface with a hole, and

said hydrogen permeable structure further comprises a porous oxide layer formed to fill in the hole.

7. The hydrogen permeable structure according to claim 6, wherein said oxide layer includes at least one type selected from a group consisting of aluminum oxide, silicon dioxide and zirconium oxide.

8. The hydrogen permeable structure according to claim 7, wherein said oxide layer is formed of aluminum oxide.

9. A method of manufacturing a hydrogen permeable structure, comprising the steps of:

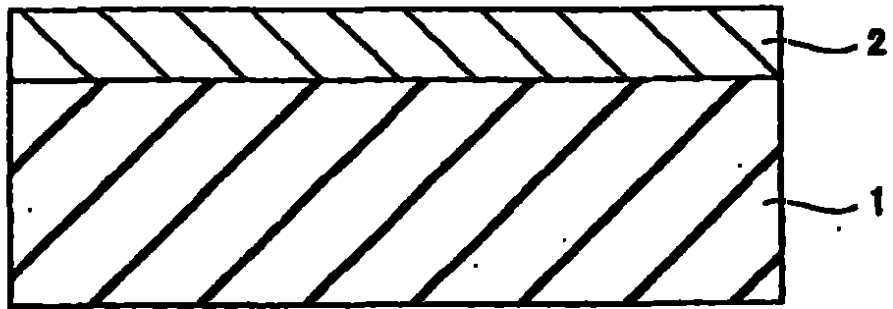
preparing a base material (1), on a surface of said base material, including porous ceramic, and
forming a hydrogen permeable film (2) on a surface of said base material, including palladium and at least one element other than palladium and having an amount of hydrogen dissolution at a prescribed temperature smaller than an amount of hydrogen dissolution of palladium alone, by a physical vapor deposition technique.

10. The method of manufacturing a hydrogen permeable structure according to claim 9, wherein a surface of said base material (1) is planarized by filling a hole at the surface of said base material (1) with a porous oxide layer, and thereafter said hydrogen permeable film (2) is formed on the surface of said base material (1).

11. The method of manufacturing a hydrogen permeable structure according to claim 9, wherein said hydrogen permeable film (2) is formed in an atmosphere having a vacuum of at most 13.3Pa.

12. The method of manufacturing a hydrogen permeable structure according to claim 11, wherein a potential difference of at least 400V is applied between said base material (1) and a raw material for vapor deposition to form said hydrogen permeable film (2).

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl.⁷ B01D71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.⁷ B01D71/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (names of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-247605 A (Tokyo Gas K.K.), 12 September, 2000 (12.09.2000), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	1-5, 9, 11, 12
Y	JP 11-57432 A (Tonan Corporation), 02 March, 1999 (02.03.1999), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 2000-5580 A (Nippon Metal Industry Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.2000), Full text (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family member.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "W" another document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 February, 2002 (26.02.02)Date of mailing of the international search report
05 March, 2002 (05.03.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

66

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43)

Veröffentlichungstag:
19.11.2003 Patentblatt 2003/47

(51)

Int Cl.7: B01D 53/22, B01D 69/10,
B01D 69/12, B01D 71/02,
C01B 3/50

(21)

Anmeldenummer: 03007189.8

(22)

Anmeldetag: 29.03.2003

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR Benannte Erstattungsstaaten: AL LT LV MK (30) Priorität: 17.05.2002 DE 10222568 (71) Anmelder: W.C. Heraeus GmbH & Co. KG 63450 Hanau (DE) (72) Erfinder: • Jantsch, Uwe, Dr. 63579 Freigericht (DE)	• Giesel, Thomas 63528 Erlenensee (DE) • Lupton, David, Dr. 63571 Gelnhausen (DE) (74) Vertreter: Kühn, Hans-Christian Heraeus Holding GmbH, Stabsstelle Schutzrechte, Heraeusstrasse 12-14 63450 Hanau (DE)
--	--

(54)

Kompositmembran und Verfahren zu deren Herstellung

(57)

Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran mit einem flexiblen metallischen Substrat (10), einer anorganischen, nicht metallischen Diffusionsperrschicht (1b) sowie einer metallischen, nicht porösen Membranschicht (1c) zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen, die bei Einsatztemperaturen von größer als 300°C ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer 4000 erreicht sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Kompositmembran.

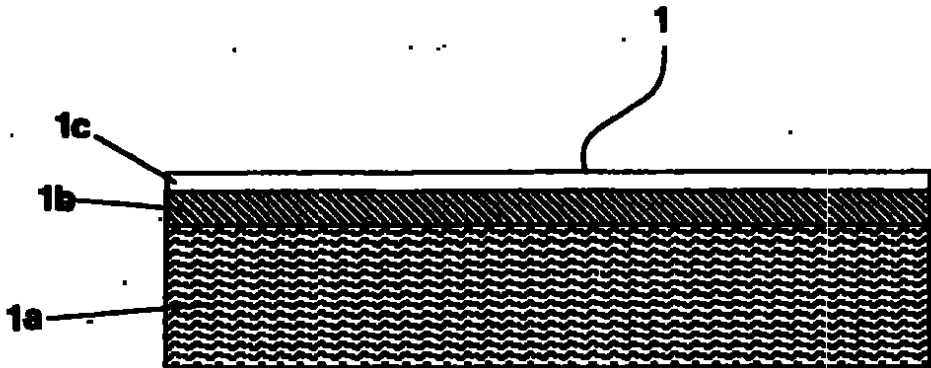


Fig.1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Kompositmembran mit einem flexiblen metallischen Substrat und einem auf mindestens einer Oberfläche des Substrats angeordneten Schichtsystem, wobei das Schichtsystem aus einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionspermeable Schicht und mindestens einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht gebildet ist, wobei die Diffusionspermeable Schicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Membranschicht angeordnet ist und aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Kompositmembran.

[0002] Derartige Membranen sind beispielsweise aus der EP 783 919 A1 oder der EP 718 031 A1 bekannt. Hier ist eine Kompositmembran offenbart, die einen Träger aus wasserstoffdurchlässigem Metall oder wasserstoffdurchlässiger Keramik aufweist, wobei der Träger sowohl flexibel als auch starr sein kann. Der Träger kann dabei porös ausgebildet sein, wobei ein Gewebe aus Edelstahl verwendet werden kann. Auf diesem Träger befindet sich entweder eine poröse, flexible Diffusionspermeable Schicht, die aus einem nicht gesinterten Material, wie beispielsweise Filz, Papier oder Fasermatten besteht. Weiterhin ist offenbart, dass auch eine starre Diffusionspermeable Schicht verwendet werden kann, wenn die darüber angeordnete wasserstoffpermeable Membranschicht texturiert ausgeführt wird. Als Materialien für eine starre Diffusionspermeable Schicht sind Oxide, Sulfide, Nitride, Carbide und Silizide offenbart. Es wird darauf hingewiesen, dass diese starren Diffusionspermeablen Schichten häufig Risse aufweisen. Die über der Diffusionspermeable Schicht angeordnete wasserstoffpermeable Membranschicht ist bei Verwendung einer starren Diffusionspermeable Schicht texturiert, während dies bei Verwendung einer porösen, flexiblen Diffusionspermeable Schicht nicht unbedingt erforderlich ist. Die Membranschicht wird aus Metallen der Gruppe VII b oder VIII b gebildet, wobei hier insbesondere die Metalle Fe, Mn, Ni, Pd, Pt und Ru genannt sind. Die wasserstoffpermeable Membranschicht kann auf der porösen, flexiblen Diffusionspermeable Schicht beispielsweise durch galvanische Abscheidung gebildet sein. Die auf der starren Diffusionspermeable Schicht erforderliche texturierte Membranschicht wird zur Bildung der Kompositmembran als selbsttragendes, verformtes Metallblech ausgebildet.

[0003] US 5,363,325 beschreibt eine Kompositmembran mit einem nicht-porösen, wasserstoffpermeablen Metallträger, auf welchem eine nicht-metallische Diffusionspermeable Schicht angeordnet ist. Als Materialien für die Diffusionspermeable Schicht sind Oxide, Sulfide, Carbide, Nitride oder Silizide offenbart. Als bevorzugte Materialien werden dabei Aluminiumoxid, Lanthanoxid, Molybdänoxid, Siliziumdioxid, Wolframoxid, Yttriumoxid und Vanadiumoxid genannt. Auf der Diffusionspermeable Schicht ist eine nicht-poröse, wasserstoffpermeable Metallschicht aus beispielsweise Pd, Pt, Fe, Ru, Ni oder Mn angeordnet.

[0004] WO 99/33545 offenbart eine Trägerstruktur aus porösem Edelstahl, deren Oberfläche mit einem feinen Nickelpulver versinterter wurde. Die so vorbehandelte Oberfläche wird galvanisch mit Kupfer beschichtet und anschließend mit einer weiteren galvanischen Schicht aus einer wasserstoffpermeablen Metalllegierung, wie z. B. einer Palladiumlegierung, versehen.

[0005] EP 0 348 041 B1 beschreibt eine Kompositmembran mit einem anorganischen Träger aus Fasern, dessen Faserzwischenräume einen Durchmesser $> 5 \mu\text{m}$ und eine Länge kleiner als das Zehnfache des Durchmessers aufweisen. Der anorganische Träger ist mit einem porösen anorganischen Film beschichtet, der aus nicht-metallischen, gesinterten Teilchen besteht und eine Porengröße von bis zu $2 \mu\text{m}$ aufweist. Als Trägermaterialien sind hier Glas-, Mineral- oder Metallfasermaterialien offenbart. Für den porösen, anorganischen Film sind Metalloxide, wie beispielsweise Titandioxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkondioxid, Mullit oder Mischungen daraus vorgeschlagen. Es ist erwähnt, dass durch Biegen der Membrane Risse im porösen, anorganischen Film auftreten können.

[0006] US 4,468,235 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran mit einem nicht-porösen Träger aus einer Titanlegierung, welcher mit einem Metall oder einer Metalllegierung der Gruppe Palladium, Nickel, Kobalt, Eisen, Vanadium, Niob oder Tantal beschichtet ist. Diese Beschichtung wird galvanisch oder durch Sputtern auf dem Träger erzeugt.

[0007] WO 90/08231 beschreibt eine Wasserstoff-Permeationsmembran mit einem Lücken aufweisenden anorganischen Träger, wobei die Lücken durch eine Kompositschicht aus nicht-metallischen Partikeln und Metall überbrückt sind. Als Metall ist hier Palladium offenbart.

[0008] JP 346624/92 bzw. JP 87738/93 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran aus Palladium auf einem porösen Metallträger, wobei zwischen der Membran und dem Metallträger eine keramische Barrierschicht beziehungsweise eine Metalloxid-Barrierschicht angeordnet ist.

[0009] US 5,259,870 beschreibt eine wasserstoffpermeable Kompositmembran mit einem Träger aus nicht-porösem Metall, eine Diffusionspermeable Schicht aus einem Metalloxid sowie eine Membranschicht aus Palladium oder Palladiumlegierung.

[0010] RU 1,058,587 offenbart eine wasserstoffpermeable Membran mit einem Metallträger, welcher mit einer Schicht aus Palladium oder Palladiumlegierung durch Diffusionserschweißen verbunden ist. Zwischen dem Metallträger und der Schicht aus Palladium oder Palladiumlegierung sind ultrafeine Metalloxidpulver angeordnet.

[0011] Weiter Wasserstoff-Permeationsmembranen sind aus US 4,498,373, US 5,094,927, US 2,958,391, US

67

3,477,288, US 4,699,637, US 4,388,479, US 3,822,303, US 3,350,846, US 1,174,631, US 2,773,661, US 3,393,088 und EP 0 242 208 sowie den Veröffentlichungen "Inorganic Membrane Reactors" (H.P. Hsieh, Catal. Rev. - Sci. Eng., 33(1&2), 1 - 70, 1991), "Preparation and Characterization of a Composite Palladium-Ceramic Membrane" (P. Collins, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, No. 12, 3006 - 3013, 1993) oder "Hydrogen Diffusion Membranes based on some Palladium-Rare Earth Solid Solution Alloys" (D.T. Hughes und I.R. Harris, Zeitschrift für physik. Chemie, Bd. 117, S. 185 - 193, 1979) bekannt.

[0012] Es stellt sich das Problem, eine effektivere Kompositmembran zur Abtrennung von Wasserstoff aus Gasgemischen bereitzustellen, die bei Einsatztemperaturen von größer als 300 °C ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer als 4000 erreicht.

[0013] Das Trennverhältnis wird dabei durch separate Bestimmung der Durchflussraten für reinen Stickstoff und reinen Wasserstoff durch die Kompositmembran bestimmt und gibt die Selektivität der Membran an. Es wird jeweils der Volumenstrom an Permeat durch die Kompositmembran gemessen. Das Verhältnis der Volumenströme H_2/N_2 ist vor allem ein Maß für die Dichtigkeit der Membranschicht beziehungsweise für die Anzahl an unerwünschten Poren und Fehlstellen in der Membranschicht. Ein Wert von $H_2/N_2 < 500$ gibt beispielsweise an, dass das Trennverhalten der Kompositmembran gering und die Anzahl an Poren oder Fehlstellen in der Membranschicht hoch ist.

[0014] Das Problem wird dadurch gelöst, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht offen-porös ist und/oder Mikrorisse aufweist und auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20 °C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10 Ωcm aufweist, und wobei das Substrat eine offene Porosität im Bereich von 15 % bis 60 % aufweist und die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der mindestens einen Diffusionspermeaschicht abgeschieden ist. Unter einer starren Diffusionspermeaschicht wird dabei eine spröde, kompakte und hartfest mit dem Substrat verbundene Schicht, die aus mehreren Einzelschichten bestehen kann, verstanden. Dadurch, dass die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionspermeaschicht einen niedrigen spezifischen Widerstand von kleiner als 10 Ωcm aufweist, kann eine geschlossene Membranschicht galvanisch auf dieser Oberfläche abgeschieden werden. Somit ist es möglich, eine mehrschichtige Diffusionspermeaschicht einzusetzen, die beispielsweise auch elektrisch isolierende Einzelschichten beinhalten kann, solange die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht diesen niedrigen spezifischen Widerstand aufweist. Weist die Diffusionspermeaschicht auch nicht-poröse oder risefreie Einzelschichten auf, so müssen diese aus einem wasserstoffpermeablen Material gebildet sein.

[0015] Die erfindungsgemäße Kompositmembran weist eine hohe Permeabilität für Wasserstoff auf, wobei ein Trennverhältnis von Wasserstoff zu Stickstoff von größer als 4000 erreicht wird. Obwohl es sich bei der Diffusionspermeaschicht um ein starres Gebilde handelt, das bereits vor der Bildung der Membranschicht Mikrorisse aufweisen kann, wird die fertige Kompositmembran überraschender Weise nicht unbrauchbar, wenn sie leicht durchgebogen wird. Die erfindungsgemäße Kompositmembran ist außerdem unempfindlich gegenüber thermisch induzierten mechanischen Spannungen, wie sie beispielsweise bei einem Temperaturwechsel von Raumtemperatur auf 400 °C auftreten können.

[0016] Besonders bevorzugt ist es, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20 °C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10000 $\mu\Omega\text{cm}$, insbesondere von kleiner als 1000 $\mu\Omega\text{cm}$, aufweist. Dadurch wird die Membranschicht homogener abgeschieden.

[0017] Im Hinblick auf das flexible Substrat hat sich als Material Edelstahl bewährt.

[0018] Die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht wird vorzugsweise aus einem Metalnitridd gebildet. Dabei sind insbesondere die Metalnitridd mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram bevorzugt. Metalnitridd weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf und lassen sich galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichten. Als besonders geeignet hat sich hier das Titanitrid erwiesen. Neben den Metallen Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram kann das Metalnitridd zusätzlich Aluminium enthalten.

[0019] Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht aus einem Metalloxyd gebildet ist. Insbesondere sind hier unterstöchiometrische Metalloxyde bevorzugt, die eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Dabei hat sich insbesondere ein unterstöchiometrisches Titanoxid bewährt.

Des weiteren sind die Edelmetalloxyde Rutheniumoxyd RuO , RuO_2 oder Ru_2O_3 bzw. Iridiumoxyd IrO , IrO_2 oder Ir_2O_3 bevorzugt. Auch eine Verwendung von Rhodiumoxyd RhO oder Rh_2O_3 hat sich bewährt. Diese Edelmetalloxyde weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf, so dass ein direkter galvanischer Auftrag der Membranschicht möglich ist.

[0020] Außerdem hat es sich bewährt, die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeaschicht aus einem Metallecarbide zu bilden. Bewährt haben sich hier Metallecarbide mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram. Diese Metallecarbide weisen einen geringen spezifischen elektrischen Widerstand auf und lassen sich galvanisch direkt mit der Membranschicht

beschichten. Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang das Wolframcarbid. Das Metallecarbid kann dabei eingelagerten Kohlenstoff enthalten, der die Funktionsweise nicht beeinträchtigt.

[0021] Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus einem Metalloxynitrid gebildet ist. Bevorzugt ist dabei ein Metalloxynitrid mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium, das sich direkt galvanisch mit der Membranschicht beschichten lässt. Besonders bevorzugt ist dabei das Titanoxynitrid. Neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium kann das Metalloxynitrid außerdem Aluminium enthalten.

[0022] Weiterhin hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus einem Metallecarbonitrid gebildet ist. Besonders bewährt haben sich dabei die galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichtbaren Metallecarbonitride, die mit mindestens einem Metall der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet sind. Besonders bevorzugt ist dabei das Titancarbonitrid. Auch Niobcarbonitride, wie beispielsweise $\text{NbC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, sind geeignet.

[0023] Außerdem hat es sich bewährt, wenn die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus einem Metalleborid gebildet ist. Geeignete, galvanisch direkt mit der Membranschicht beschichtbare Metalleboride sind beispielsweise mit mindestens einem Metall der Gruppe Niob, Titan, Zirkon, Cer und Barium gebildet. Besonders bevorzugt sind hier das Cerhexaborid CeB_6 , das Titanborid TiB_2 sowie das Niobborid NbB bzw. das Niobdiborid NbB_2 .

[0024] Das flexible metallische Substrat ist vorzugsweise aus Metallfasern gebildet, wobei die Zwischenräume zwischen den Metallfasern eine Breite und Länge von jeweils $< 5 \mu\text{m}$ aufweisen oder die freien Lochflächen zwischen den Metallfasern ein rundes Flächenäquivalent mit einem Durchmesser von $< 5 \mu\text{m}$ aufweisen. Das Substrat kann dabei aus einem Gewebe, Filz oder Vlies gebildet sein.

[0025] Das Substrat kann aber auch aus einer Folie gebildet sein, die aus gesintertem Metallpulver hergestellt wurde.

[0026] Um das Abscheiden der Diffusionsperrschicht zu erleichtern ist es bevorzugt, die Zwischenräume oder offenen Poren auf der, der Diffusionsperrschicht zugewandten Seite des Substrats teilweise mit Metallpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramikpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Glaspartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramik- und Glaspartikeln zu füllen, welche mit den Metallfasern oder der Folie verankert werden. Dadurch wird die Porenstruktur im Oberflächenbereich feiner und die Oberfläche glatter. Zusätzlich kann das so vorbereitete Substrat vor oder nach der Verankerung einem Walzvorgang unterzogen werden, um die Oberfläche gänzlich einzubecken.

[0027] Mindestens für die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht ist eine offene Porosität bevorzugt, die durch Poren mit einem Porendurchmesser von 20 nm bis 500 nm gebildet ist.

[0028] Bevorzugt ist weiterhin, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht Mikrorisse aufweist, wobei die Breite der Mikrorisse $< 5 \mu\text{m}$ beträgt.

[0029] Mindestens für die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht ist eine Herstellung durch physikalische Dampfphasenabscheidung (PVD), insbesondere durch Kathodenzerstäubung, bevorzugt. Bewährt hat sich außerdem eine Bildung durch chemische Dampfphasenabscheidung (CVD) oder durch ein Sol-Gel-Verfahren. Weiterhin kann mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch Partikel mit einer mittleren Korngröße $< 0,5 \mu\text{m}$ gebildet sein, die miteinander verankert sind. Alle Verfahren sind dazu geeignet, eine starre, nicht-selbsttragende, offen-poröse und/oder Mikrorisse aufweisende, nicht-metallisch anorganische Diffusionsperrschicht zu bilden, die spröde und kompakt ist und haftfest mit dem Substrat verbunden ist.

[0030] Die bevorzugte Dicke der direkt an die Membranschicht angrenzenden Einzelschicht der Diffusionsperrschicht liegt im Bereich von 0,1 μm bis 5 μm .

[0031] Weiterhin kann die Diffusionsperrschicht auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche mit einer Keimschicht belegt sein, deren chemische Zusammensetzung mindestens teilweise der der Membranschicht entspricht. Dabei muss die Keimschicht nicht unbedingt eine geschlossene Schicht sein, sondern kann sich auch aus einzelnen Materialinseln, die in keinem Zusammenhang stehen, zusammensetzen. Die galvanische Abscheidung der Membranschicht kann durch solche eine Keimschicht beschleunigt werden und zugleich gleichmäßig und ihre Haftung an der Diffusionsperrschicht verbessert werden.

[0032] Die mindestens eine Membranschicht wird vorzugsweise aus Palladium oder einer Palladiumlegierung gebildet. Besonders geeignet sind hier auch die Palladiumlegierungen Pd - 8 at.% Cd, Pd - 8 at.% Y, Pd - 5,7 at.% Ce oder Pd - 25 at.% Ag. Aber auch jede andere wasserstoffpermeable, geschlossene metallische Schicht ist als Membranschicht geeignet.

[0033] Eine Dicke im Bereich von 0,5 μm bis 15 μm ist für die mindestens eine Membranschicht bevorzugt.

Die mindestens eine Membranschicht kann auf ihrer der mindestens einen Diffusionsperrschicht abgewandten Oberfläche mit katalytisch aktivem Material belegt sein. Als katalytisch aktive Materialien sind hier insbesondere Platin, Ruthenium oder Rhodium bevorzugt. Aber auch die katalytisch aktiven Legierungen aus Platin-Palladium, Ruthenium-Palladium, Rhodium-Palladium oder Palladium-Seltenerdmetall haben sich bewährt.

[0034] Das Problem wird für das Verfahren dadurch gelöst, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeable Schicht mittels PVD, CVD, einem Sol-Gel-Verfahren oder durch Aufstreichen von Pulverpartikeln mit einer Korngröße $< 0.5 \mu\text{m}$ gebildet wird, und dass anschließend die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionspermeable Schicht abgeschieden wird.

Die Herstellung geeigneter, offen-poröser und/oder Mikropore aufweisender, an die Membranschicht angrenzende Einzelschichten durch Kathodenzerstäuben beziehungsweise Sputtern ist beispielsweise für TiN-Schichten aus der Veröffentlichung "Influence of the sputtering gas on the preferred orientation of nanocrystalline titanium nitride thin films" (R. Banerjee, R. Chandra, P. Ayyub, Thin Solid Films, 405, (2002), 64 - 72) bekannt.

[0035] Die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionspermeable Schicht wird vorzugsweise mit einer Keimschicht belegt, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der der Membranschicht entspricht. Dadurch wird die Abscheidung der Membranschicht beschleunigt, gleichmäßig und ihre Haftung an der Diffusionspermeable Schicht verbessert.

[0036] Die Figuren 1 und 2 sollen den Aufbau einer erfindungsgemäßen Kompositmembran sowie einer Messeinrichtung zur Bestimmung der Membraneigenschaften beispielhaft erläutern.

So zeigt

Fig. 1 eine Kompositmembran im Querschnitt und

Fig. 2 eine Messeinrichtung zur Bestimmung der Membraneigenschaften.

[0037] Fig. 1 zeigt eine Kompositmembran 1, die sich aus einem flexiblen, metallischen Substrat 1a, einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionspermeable Schicht 1b und einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht 1c aus Palladium zusammensetzt. Die Diffusionspermeable Schicht 1b kann dabei aus mehreren Einzelschichten gebildet sein, wobei mindestens die direkt an die Membranschicht 1c angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeable Schicht 1b offen-porös ist und/oder Mikropore aufweist und auf ihrer dem Substrat 1a abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als $10 \Omega\text{cm}$ aufweist. Auf dieser leitfähigen Oberfläche ist die Membranschicht 1c galvanisch abgeschieden. Weist die Diffusionspermeable Schicht auch nicht-poröse oder risefreie Einzelschichten auf, so müssen diese aus einem wasserstoffpermeablen Material gebildet sein.

[0038] Fig. 2 zeigt eine Kompositmembran 1 mit dem Substrat 1a, der Diffusionspermeable Schicht 1b und der Membranschicht 1c in einer Messeinrichtung 2, wobei die Kompositmembran 1 das Innere der Messeinrichtung 2 in zwei Kammern 2a, 2b teilt. Die erste Kammer 2a der Messeinrichtung 2, die auf der Seite der Membranschicht 1c angeordnet ist, besitzt eine Einlassöffnung 2c für ein zu trennendes Gas 3. Das Gas 3 strömt zur Kompositmembran 1, wo der Gasanteil 4b (= Permeat) des Gases 3, für den die Kompositmembran 1 permeabel ist, durch die Kompositmembran 1 in die zweite Kammer 2b tritt. Das Restgas 4a entweicht durch eine Auslassöffnung 2d, während das Permeat 4b durch eine Öffnung 2e aus der zweiten Kammer 2b abgezogen wird.

[0039] Nachfolgende Beispiele 1 bis 5 sollen die Herstellung einer erfindungsgemäßen Kompositmembran beispielhaft verdeutlichen. Tabelle 1 zeigt schließlich die in einer Messeinrichtung gemäß Figur 2 bestimmten Wasserstoff-Permeationsraten dieser Kompositmembranen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Beispiel 1:

[0040] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0.3 mm gereinigt und einseitig mit einer Suspension beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße von $< 1 \mu\text{m}$ enthielt, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Nickelpulver wurde mit dem Substrat 1a bei 600°C ca. 1 Stunde lang haftfest verankert. Das so behandelte, abgekühlte Substrat 1a wurde anschließend in einem Ultraschallbad von noch losen Nickelpartikeln gereinigt. Auf die behandelte Oberfläche des Substrates 1a wurde nun eine Diffusionspermeable Schicht 1b aus TiN in einer Dicke von $2 \mu\text{m}$ durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht bestehende Diffusionspermeable Schicht 1b wurde nun auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche galvanisch direkt mit einer $4 \mu\text{m}$ dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran 1 über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran 1 wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten in der Messeinrichtung 2 gemäß Figur 2 bestimmt. Dazu wurde die Kompositmembran 1 auf der Seite der Membranschicht 1c einmal mit reinem Wasserstoff und einmal mit reinem Stickstoff beaufschlagt (Druckverhältnisse siehe Beschreibung zu Tabelle 1) und jeweils der Volumenstrom an Permeat 4b durch die Kompositmembran 1 gemessen. Das Verhältnis der Volumenströme H_2/N_2 ist vor allem ein Maß für die Dichtigkeit der Membranschicht 1c beziehungsweise für die Anzahl an unerwünschten Poren und Fehlstellen in der Membranschicht

1c. Ein Wert von $H_2/N_2 < 500$ gibt beispielsweise an, dass das Trennverhalten der Kompositmembran gering und die Anzahl an Poren oder Fehlstellen in der Membranschicht 1c hoch ist. Das Verhältnis H_2/N_2 wies bei dieser Kompositmembran bei 300°C einen Wert von > 5500 und bei 450°C einen Wert von > 8000 auf, was auf ein optimales Trennverhalten schließen lässt.

Beispiel 2:

[0041] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde wie in Beispiel 1 ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0,3 mm gereinigt und einseitig mit einer Suspension beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße $< 1 \mu m$ enthält, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Nickelpulver wurde mit dem Substrat 1a bei 800°C ca. 1 Stunde lang haftfest verankert. Das so behandelte, abgekühlte Substrat 1a wurde anschließend in einem Ultraschallbad von noch losen Nickelpartikeln gereinigt. Auf die behandelte Oberfläche des Substrates 1a wurde nun eine Diffusionspermeationsschicht 1b aus TIN in einer Dicke von 2 μm durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht gebildete Diffusionspermeationsschicht 1b wurde auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche durch ein Imprägnierverfahren mit Palladiumkeimen belegt, die keine geschlossene Schicht bildeten, sondern in Inseln vorlagen. Nun wurde die bekeimte Oberfläche der Diffusionspermeationsschicht 1b galvanisch direkt mit einer 4 μm dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Beispiel 3:

[0042] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0,25 mm gereinigt. Auf das Substrat 1a wurde nun einseitig zur Bildung einer aus zwei Einzelschichten aufgebauten Diffusionspermeationsschicht 1b ein Aluminiumoxid-Sol (z.B. Nyacol AL20® der PQ Corporation) aufgebracht, um große Poren zu füllen und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a auszugleichen. Das Substrat 1a wurde getrocknet und bei 650°C ca. 2 Stunden lang getempert, so dass eine kratzfeine Aluminiumoxidschicht als erste Einzelschicht der Diffusionspermeationsschicht 1b entstand. Zur Fertigstellung der Diffusionspermeationsschicht 1b wurde auf die dem Substrat 1a abgewandte Seite der ersten Einzelschicht aus Aluminiumoxid nun eine zweite Einzelschicht aus TIN in einer Dicke von 2 μm durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die dem Substrat 1a abgewandte, elektrisch leitfähige Oberfläche der Diffusionspermeationsschicht 1b beziehungsweise der zweiten Einzelschicht wurde nun galvanisch direkt mit einer 5,5 μm dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt (siehe Beispiel 1). Das H_2/N_2 -Verhältnis wies bei 300°C einen Wert von 4500 und bei 400°C einen Wert von > 7000 auf.

Beispiel 4:

[0043] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0,25 mm im Ultraschallbad gereinigt und einseitig mittels Siebdruck mit einer Paste beschichtet, die Nickelpulver mit einer Korngröße von $\leq 1 \mu m$ sowie ein Aluminiumoxid-Sol (z.B. Nyacol AL20®) enthält. Die Paste wurde hergestellt, indem das Nickelpulver mit einer geringen Menge 2-Propanol versetzt und ca. 3 min. im Ultraschallbad homogenisiert wurde. Darunter wurde Aluminiumoxid-Sol gemischt und durch Einrühren von etwas HNO_3 eine siebdruckfähige Paste hergestellt. Große Poren des Substrates 1a wurden mit der Paste gefüllt und Unebenheiten der Oberfläche des Substrates 1a ausgeglichen. Nach dem Trocknen der Paste wurden die Nickel-Aluminiumoxid-Schicht (die aufgrund des metallischen Anteils dem Substrat und nicht der Diffusionspermeationsschicht zuzurechnen ist) und das Substrat 1a bei 800°C ca. 2 Stunden lang haftfest verankert. Auf die so behandelte Oberfläche des Substrates 1a wurde nun eine Diffusionspermeationsschicht 1b aus TIN in einer Dicke von 1,5 μm durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die Diffusionspermeationsschicht 1b wurde auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche durch ein Imprägnierverfahren mit Palladiumkeimen belegt, die keine geschlossene Schicht bildeten, sondern in Inseln vorlagen. Nun wurde die bekeimte Oberfläche der Diffusionspermeationsschicht 1b galvanisch direkt mit einer 8,5 μm dicken Membranschicht 1c aus Palladium beschichtet. Die galvanische Abscheidung des Palladium erfolgte aus einem alkalischen Elektrolyten. Anschließend wurde die Kompositmembran über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt (siehe Beispiel 1). Das H_2/N_2 -Verhältnis wies bei 300°C einen Wert von 6000 und bei 400°C

einen Wert von > 8000 auf.

Beispiel 5:

[0044] Zur Herstellung einer Kompositmembran 1 wurde ein offen-poröses Substrat 1a aus Edelstahl in einer Dicke von 0.3 mm gereinigt. Auf die gereinigte Oberfläche des Substrats 1a wurde nun eine Diffusionsperrschicht 1b aus unterstöchiometrischem $\text{IrO}_{0.7}$ in einer Dicke von 1,5 μm durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Die aus nur einer Einzelschicht bestehende Diffusionsperrschicht 1b wurde nun auf der dem Substrat 1a abgewandten, elektrisch leitfähigen Oberfläche galvanisch direkt mit einer 8 μm dicken Membranschicht 1c aus der Palladium-Silber-Legierung enthaltend 25 Gew.-% Ag beschichtet. Anschließend wurde die Kompositmembran 1 über ca. 10 min. in dest. Wasser gekocht, um Reste des Elektrolyten zu entfernen.

Das Trennverhalten dieser Kompositmembran wurde durch separate Bestimmung der Stickstoff- und Wasserstoff-Durchflussraten bestimmt (siehe Beispiel 1).

Das Verhältnis H_2/N_2 wies bei dieser Kompositmembran bei 300°C einen Wert von 8000 und bei 400°C einen Wert von > 8000 auf, was auf ein optimales Trennverhalten schließen lässt.

[0045] Nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Wasserstoff-Permeationsraten (bei Normalbedingungen) der Kompositmembranen aus den Beispielen 1, 3, 4 und 5 nach 50h Betriebsdauer bei unterschiedlichen Temperaturen, wobei der Gasdruck des zu trennenden Gases 3 einen Wert von 4 bar (absolut) und der Gasdruck des Permeats 4b einen Wert von 1 bar (absolut) aufwies. Die Fläche der getesteten Kompositmembran betrug jeweils 10 cm^2 .

Tabelle 1

Temperatur [°C]	H ₂ -Permeationsrate [$\text{m}^3/\text{m}^2\text{h}$]			
	Beispiel 1	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
300	51	32	24	72
400	85	54	42	81
450	98	-	-	-

Patentansprüche

1. Kompositmembran, mit einem flexiblen metallischen Substrat und einem auf mindestens einer Oberfläche des Substrats angeordneten Schichtsystem, wobei das Schichtsystem aus einer starren, nicht-selbsttragenden, nicht-metallisch anorganischen Diffusionsperrschicht und mindestens einer wasserstoffpermeablen, nicht-porösen metallischen Membranschicht gebildet ist, wobei die Diffusionsperrschicht zwischen dem Substrat und der mindestens einen Membranschicht angeordnet ist und aus mindestens einer Einzelschicht gebildet ist, wobei mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht offen-porös ist und/oder Mikrorisse aufweist und auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10 Ωcm aufweist, und wobei das Substrat eine offene Porosität im Bereich von 15% bis 50% aufweist und die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionsperrschicht abgeschieden ist.

2. Kompositmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 10000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweist.

3. Kompositmembran nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht auf ihrer dem Substrat abgewandten Oberfläche bei einer Temperatur von 20°C einen spezifischen elektrischen Widerstand von kleiner als 1000 $\mu\Omega\text{cm}$ aufweist.

4. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Edelstahl gebildet ist.

5. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus einem Metalnitrid gebildet ist.

6. Kompositmembran nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalnitrid mit mindestens einem Me-

teil der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.

7. Kompositmembran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus Titanitrid TiN gebildet ist.
8. Kompositmembran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallnitrid neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram zusätzlich Aluminium enthält.
9. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus einem Metalloxyd gebildet ist.
10. Kompositmembran nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxyd eine Unterstöchiometrie aufweist.
11. Kompositmembran nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxyd ein unterstöchiometrisches Titanoxid ist.
12. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus Rutheniumoxyd RuO oder RuO_2 oder Ru_2O_3 gebildet ist.
13. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus Iridiumoxyd IrO oder IrO_2 oder Ir_2O_3 gebildet ist.
14. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus oder Rhodiumoxyd RhO oder Rh_2O_3 gebildet ist.
15. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus einem Metallecarbide gebildet ist.
16. Kompositmembran nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallecarbide mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.
17. Kompositmembran nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus Wolframcarbide WC gebildet ist.
18. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallecarbide eingelagerten Kohlenstoff enthält.
19. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus einem Metalloxydnitride gebildet ist.
20. Kompositmembran nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxydnitride mit mindestens einem Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium gebildet ist.
21. Kompositmembran nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus Titanoxynitride gebildet ist.
22. Kompositmembran nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Metalloxydnitride neben dem mindestens einen Metall der Gruppe Titan, Zirkon und Hafnium zusätzlich Aluminium enthält.
23. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität aus einem Metallecarbonitride gebildet ist.
24. Kompositmembran nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallecarbonitride mit mindestens ei-

nem Metall der Gruppe Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän und Wolfram gebildet ist.

25. Kompositmembran nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus Titancarbonitrid TiCN gebildet ist.
26. Kompositmembran nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus NbC_xN_y gebildet ist.
27. Kompositmembran nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Wertigkeit x den Wert 0,3 und die Wertigkeit y den Wert 0,7 annimmt.
28. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus einem Metallborid gebildet ist.
29. Kompositmembran nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallborid mit mindestens einem Metall der Gruppe Niob, Titan, Zirkon, Cer und Barium gebildet ist.
30. Kompositmembran nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht aus CeB_3 oder TiB_2 oder NbB oder NbE_2 gebildet ist.
31. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus Metallfasern gebildet ist, wobei die Zwischenräume zwischen den Metallfasern eine Breite und Länge von jeweils $< 5\mu m$ aufweisen oder die freien Lochflächen zwischen den Metallfasern ein rundes Flächenäquivalent mit einem Durchmesser von $< 5\mu m$ aufweisen.
32. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat als eine Folie aus gesintertem Metallpulver ausgebildet ist.
33. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 31 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Zwischenräume oder offenen Poren auf der, der mindestens einen Diffusionsperrschicht zugewandten Seite des Substrats, teilweise mit Metallpartikeln oder einer Mischung von Metallpartikeln mit Keramik- und/oder Glaspartikeln gefüllt sind, welche mit den Metallfasern oder der Folie versintert sind.
34. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht eine offene Porosität aufweist, wobei ein Porendurchmesser der Poren 20 nm bis 500 nm beträgt.
35. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht Mikrorisse aufweist und dass die Breite der Mikrorisse $< 5\mu m$ beträgt.
36. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch PVD (physikalische Dampfschleibung) gebildet ist.
37. Kompositmembran nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch Kathodenzerstäubung gebildet ist.
38. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch CVD (chemische Dampfschleibung) gebildet ist.
39. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch ein Sol-Gel-Verfahren gebildet ist.
40. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionsperrschicht durch Partikel mit einer mittleren

Korngröße $< 0.5 \mu\text{m}$ gebildet ist, die miteinander vernetzt sind.

41. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 40, dadurch gekennzeichnet, dass die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität eine Dicke im Bereich von $0.1 \mu\text{m}$ bis $5 \mu\text{m}$ aufweist.
42. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass die Diffusionspermeabilität auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche mit einer Keimschicht belegt ist, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der der Membranschicht entspricht.
43. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 42, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Membranschicht aus Palladium oder einer Palladiumlegierung gebildet ist.
44. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 43, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Membranschicht eine Dicke im Bereich von $0.5 \mu\text{m}$ bis $15 \mu\text{m}$ aufweist.
45. Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Membranschicht auf ihrer der Diffusionspermeabilität abgewandten Oberfläche mit katalytisch aktivem Material belegt ist.
46. Kompositmembran nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch aktive Material aus Platin oder Ruthenium oder Rhodium gebildet ist.
47. Kompositmembran nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass das katalytisch aktive Material aus einer Platin-Palladium-Legierung oder einer Ruthenium-Palladium-Legierung oder einer Rhodium-Palladium-Legierung oder einer Palladium-Seltenerdmetall-Legierung gebildet ist.
48. Verfahren zur Herstellung einer Kompositmembran nach einem der Ansprüche 1 bis 47, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens die direkt an die Membranschicht angrenzende Einzelschicht der Diffusionspermeabilität mittels PVD, CVD, einem Sol-Gel-Verfahren oder durch Aufbringen von Pulverpartikeln mit einer mittleren Korngröße $< 0.5 \mu\text{m}$ gebildet wird, und dass anschließend die mindestens eine Membranschicht galvanisch auf der dem Substrat abgewandten Oberfläche der Diffusionspermeabilität abgeschieden wird.
49. Verfahren nach Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die dem Substrat abgewandte Oberfläche der Diffusionspermeabilität mit einer Keimschicht belegt wird, deren chemische Zusammensetzung zumindest teilweise der Membranschicht entspricht.

71 2

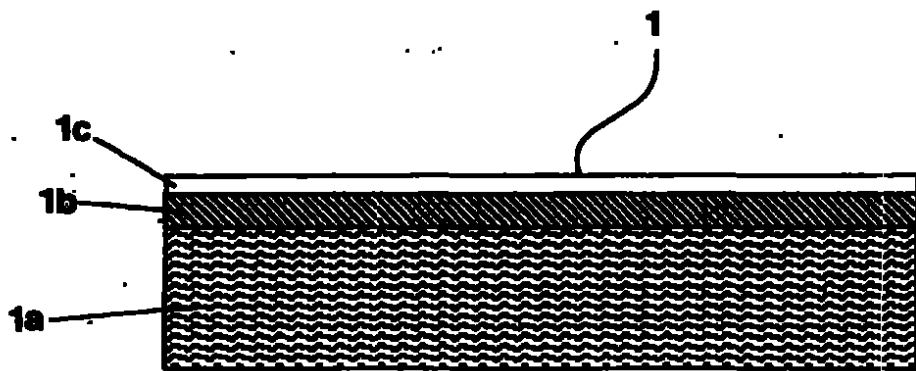


Fig.1

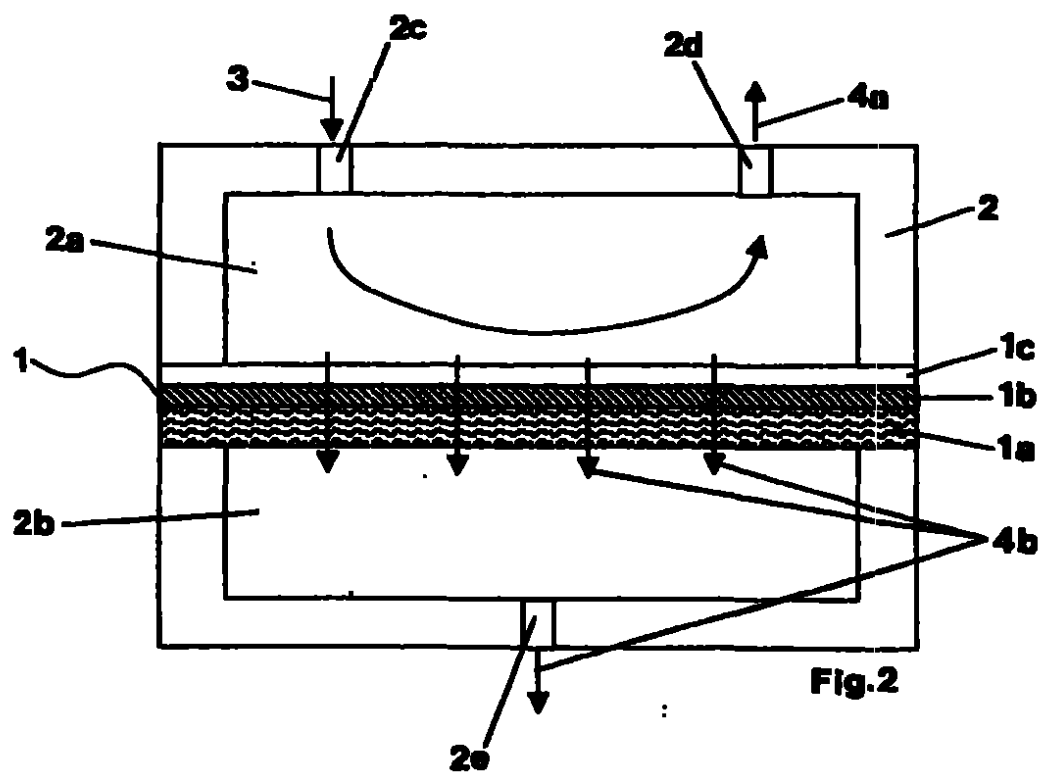


Fig.2



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 08 7189

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kurzbeschreibung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Seite Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	SHU J ET AL: "Structurally stable composite Pd-Ag alloy membranes: Introduction of a diffusion barrier" THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH, Bd. 286, Nr. 1, 30. September 1996 (1996-09-30), Seiten 72-79, XP004049419 ISSN: 0040-6090 * Zusammenfassung * * Seite 73 - Seite 76; Abbildung 4 *	1-7,32, 34-37, 40-45, 48,49	B01D53/22 B01D69/18 B01D69/12 B01D71/02 C01B3/50
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 075 (C-1163), 8. Februar 1994 (1994-02-08) -A JP 05 285357 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 2. November 1993 (1993-11-02) * Zusammenfassung * * Absätze [0008]-[0010],[0012],[0013] *	1-4,9, 31,32, 38,39, 41-44, 46-49	
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 400 (C-1009), 27. Juli 1993 (1993-07-27) -A JP 05 076737 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 30. März 1993 (1993-03-30) * Zusammenfassung * * Absätze [0012],[0019],[0027]; Abbildung 1 *	1-4,9, 36,37, 44,48	RECHERCHENBERICHT SACHGEBIETE (IPC) B01D C01B
X	US 2002/020298 A1 (DROST ERNST ET AL) 21. Februar 2002 (2002-02-21) * Absätze [0004],[0020],[0039],[0040],[0052]; Ansprüche 1,2,5,6,8,12,15; Abbildungen 3,4 *	1-3,9, 33,34, 43,44	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Patentamt MÜNCHEN		Ausgabedatum des Reports 4. Juni 2003	Führer Goers, B
NOTIZEN ZUR BEWERTUNG DER DOKUMENTE			
X: von technischer Bedeutung ohne Weiteres Y: von technischer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung desselben Gebietes A: technischer Hinweis O: physikalische Charakterisierung P: Zeichnungsbild		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundlagen E: älteres Patentdokument, das jedoch mit dem oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Quellen angeführtes Dokument G: Mitglied der gleichen Patentfamilie, Anmeldedatum Dokument	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 60 7189

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Seite Anzahl	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (INCL.7)
A	US 5 645 626 A (EDLUND DAVID J ET AL) 8. Juli 1997 (1997-07-08) * Spalte 11, Zeile 11 - Zeile 19; Ansprüche 1,7,17-23,27,30,33; Abbildung 1A * * Spalte 13, Zeile 28 - Zeile 39 * * Spalte 16, Zeile 53 - Spalte 17, Zeile 9 * ---	1-49	
A	US 6 379 524 B1 (NAM SEUNG EUN ET AL) 30. April 2002 (2002-04-30) * Ansprüche 1,7; Beispiel 2 * ---	1-3,33	
A,D	US 5 259 870 A (EDLUND DAVID J) 9. November 1993 (1993-11-09) * Anspruch 1; Beispiele 1,6-9 * -----	1,48	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (INCL.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Recherchenort der Recherche	Pater	
MÜNCHEN	4. Juni 2003	Goers, B	
LEGENDE DER GEBENEN DOCUMENTE X: von Inventionen-Buchung als Invention Y: von Inventionen-Buchung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung zwischen Kategorien A: Inventionen-Buchung O: elektronische Offenbarung P: Zeichnungsbild T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze G: dieses Patentdokument, das jedoch nicht aus der nach dem Anmeldedatum veröffentlichten Version ist D: in der Anmeldung angeführten Dokument L: aus anderen Quellen angeführten Dokument B: Mitglied der gleichen Patentfamilie, das nicht als Patentdokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHEREPORT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 83 80 7189

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchereport angeführten Patentnummern angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentsamts am 04-06-2003.

04-06-2003

Im Recherchereport angeführtes Patentnummer			Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 05285357	A	02-11-1993	JP	3117276 B2		11-12-2000
JP 05876737	A	30-03-1993	KEINE			
US 2002020298	A1	21-02-2002	DE	10039596 A1		28-02-2002
			BR	0103318 A		23-04-2002
			CA	2354952 A1		12-02-2002
			EP	1100392 A1		20-02-2002
			JP	2002126474 A		00-05-2002
US 5645626	A	00-07-1997	US	5490278 A		12-03-1996
			US	5393325 A		28-02-1995
			CA	2193776 A1		12-07-1997
			EP	0783919 A1		16-07-1997
			JP	9248416 A		22-09-1997
			CA	2102004 A1		20-06-1996
			EP	0718031 A1		26-06-1996
			JP	0215547 A		27-08-1996
			AU	7766494 A		23-02-1995
			CA	2135153 A1		09-05-1995
			EP	0652042 A1		10-05-1995
			JP	7185277 A		25-07-1995
			AU	3701693 A		18-11-1993
			BR	9301821 A		30-11-1993
			CA	2094198 A1		16-11-1993
			EP	0570105 A2		18-11-1993
			JP	6007025 A		10-01-1994
			AT	140164 T		15-07-1996
			AU	636049 B2		00-04-1993
			AU	8173591 A		27-02-1992
			BR	9103432 A		19-05-1992
			CA	2040049 A1		11-02-1992
			DE	69120740 D1		14-08-1996
			DE	69120740 T2		07-11-1996
			EP	0470022 A1		12-02-1992
			JP	4227035 A		17-08-1992
			NO	913090 A		11-02-1992
			US	5139541 A		18-06-1992
			US	5217506 A		00-06-1993
			US	5259070 A		09-11-1993
US 6379524	B1	30-04-2002	KR	247557 B1		15-03-2000
			WO	9933545 A1		00-07-1999
US 5259070	A	09-11-1993	AT	140164 T		15-07-1996
			AU	636049 B2		00-04-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Artikel 1 des Europäischen Patentsamts, Nr. 12002

73 2

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 63 66 7189

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der in obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentschriften angegeben.
Die Angaben über die Familiemitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erheben ohne Gewähr.

64-66-2003

Im Recherchenbericht angeführtes Patentschriftstück	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5259879 A	AU	8173591 A	27-02-1992
	BR	9183432 A	19-05-1992
	CA	2848849 A1	11-02-1992
	DE	69128740 D1	14-08-1996
	DE	69128740 T2	07-11-1996
	EP	8478822 A1	12-02-1992
	JP	4227835 A	17-08-1992
	NO	913890 A	11-02-1992
	US	5393325 A	28-02-1995
	US	5498278 A	12-03-1996
	US	5645626 A	08-07-1997
	US	5139541 A	18-08-1992
	US	5217586 A	08-06-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Anhang des Europäischen Patents, Nr.1262

PATENT COOPERATION TREATY

AMP
EDK
74

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

To:		Received in PAT 27 JAN 2006		PCT NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY (PCT Rule 71.1)	
DE KEZEL, Eric BP International Limited Patents & Agreements, Chertsey Road Sunbury-on-Thames Middlesex TW16 7LN GRANDE BRETAGNE				Date of mailing (day/month/year) 26.01.2006	
Applicant's or agent's file reference 10227			IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/GB2005/000041		International filing date (day/month/year) 07.01.2005		Priority date (day/month/year) 09.01.2004	
Applicant BP P.L.C. et al.					

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority transmits herewith the international preliminary report on patentability and its annexes, if any, established on the international application.
2. A copy of the report and its annexes, if any, is being transmitted to the International Bureau for communication to all the elected Offices.
3. Where required by any of the elected Offices, the International Bureau will prepare an English translation of the report (but not of any annexes) and will transmit such translation to those Offices.

4. REMINDER

The applicant must enter the national phase before each elected Office by performing certain acts (filing translations and paying national fees) within 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) (see also the reminder sent by the International Bureau with Form PCT/IB/501).

Where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary report on patentability. It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned.

For further details on the applicable time limits and requirements of the elected Offices, see Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The applicant's attention is drawn to Article 33(5), which provides that the criteria of novelty, inventive step and industrial applicability described in Article 33(2) to (4) merely serve the purposes of international preliminary examination and that "any Contracting State may apply additional or different criteria for the purposes of deciding whether, in that State, the claimed invention is patentable or not" (see also Article 27(5)). Such additional criteria may relate, for example, to exemptions from patentability, requirements for enabling disclosure, clarity and support for the claims.

Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3018	Authorized Officer Smits, A Tel. +31 70 340-3598	
---	---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY

(Chapter II of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Article 36 and Rule 70)

75

Applicant's or agent's file reference 10227	FOR FURTHER ACTION See Form PCT/PEA/416	
International application No. PCT/GB2005/000041	International filing date (day/month/year) 07.01.2005	Priority date (day/month/year) 03.01.2004
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D71/02, B01D53/22, C01B3/50		
Applicant BP P.L.C. et al.		
1. This report is the international preliminary examination report, established by this International Preliminary Examining Authority under Article 35 and transmitted to the applicant according to Article 36. 2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet. 3. This report is also accompanied by ANNEXES, comprising: a. ☐ sent to the applicant and to the International Bureau) a total of sheets, as follows: ☐ sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis of this report and/or sheets containing rectifications authorized by this Authority (see Rule 70.16 and Section 807 of the Administrative Instructions). ☐ sheets which supersede earlier sheets, but which this Authority considers contain an amendment that goes beyond the disclosure in the international application as filed, as indicated in item 4 of Box No. I and the Supplemental Box. b. ☐ (sent to the International Bureau only) a total of (Indicate type and number of electronic carrier(s)) , containing a sequence listing and/or tables related thereto, in computer readable form only, as indicated in the Supplemental Box Relating to Sequence Listing (see Section 802 of the Administrative Instructions).		
4. This report contains indications relating to the following items: ☒ Box No. I Basis of the opinion ☐ Box No. II Priority ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability ☐ Box No. IV Lack of unity of invention ☒ Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement ☐ Box No. VI Certain documents cited ☒ Box No. VII Certain defects in the international application ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application		
Date of submission of the demand 08.08.2005	Date of completion of this report 28.01.2006	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tlx 31 651 epo nl Fax +31 70 340 - 3018	Authorized Officer Bogaerts, M Telephone No. +31 70 340- 	

Box No. I Basis of the report

1. With regard to the language, this report is based on the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.
- ☐ This report is based on translations from the original language into the following language, which is the language of a translation furnished for the purposes of:
- ☐ International search (under Rules 12.3 and 23.1(b))
 - ☐ publication of the international application (under Rule 12.4)
 - ☐ International preliminary examination (under Rules 55.2 and/or 55.3)
2. With regard to the elements* of the international application, this report is based on *(replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report)*:

Description, Pages

1-14 as originally filed

Claims, Numbers

1-16 as originally filed

Drawings, Sheets

1/1 as originally filed

☐ a sequence listing and/or any related table(s) - see Supplemental Box Relating to Sequence Listing

3. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s)-related to sequence listing *(specify)*:
4. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments annexed to this report and listed below had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).
- ☐ the description, pages
 - ☐ the claims, Nos.
 - ☐ the drawings, sheets/figs
 - ☐ the sequence listing *(specify)*:
 - ☐ any table(s) related to sequence listing *(specify)*:

* If item 4 applies, some or all of these sheets may be marked "superseded."

278

**INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT
ON PATENTABILITY**

International application No.
PCT/GB2005/000041

Box No. V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	4,12-14
	No: Claims	1-3,5-11,15,16
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	1-16
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	1-16
	No: Claims	

2. Citations and explanations (Rule 70.7):

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

28 \$

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000041

Re Item V:

Reference is made to the following documents:

D1: JP-A-4349926 (Patent Abstracts of Japan)

D2: JP-A-10028850 (Patent Abstracts of Japan)

D3: EP-A-1180391

D4: EP-A-1342500

D5: EP-A-1362630

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of independent claims 1,2 and 15 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Documents D1-D5 disclose two layer metal Pd or Pd-alloy composite membranes consisting of a porous substrate and a Pd or Pd-alloy membrane where the Pd substantially exists on the outer surface of the porous substrate support with little or no presence in the pore channels of the substrate.

D1-D5 evenly disclose processes for the preparation of the membranes comprising the essential steps of preparing the porous substrate, treating the porous substrate with a pore filler, plating the support with a Pd solution and subjecting the membrane to a post-processing (see the relevant passages as indicated in the international search report).

D1-D5 (one or more of these documents) also disclose the features as claimed in dependent claims 3,5-11 and 16. The subject-matter of claims 3 and 5-11 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Dependent claims 4,12-14 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of inventive step, the reasons being as follows:

No additional problem appears to have been solved by the additional technical features.

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claims 4,12-14 does not involve an inventive step in the sense of Article 33(3) PCT.

24/08

**INTERNATIONAL PRELIMINARY
REPORT ON PATENTABILITY
(SEPARATE SHEET)**

International application No.

PCT/GB2005/000041

Re Item VII:

Present claim 13 does not make sense: the subject-matter of claim 13 is in fact part of claim 12.

Re Item VIII:

The category of present claim 16 is not clear: it relates to a product or a process (Article 6 PCT).

The demand must be filed directly with the competent International Preliminary Examining Authority or, if two or more Authorities are competent, with the one chosen by the applicant. The full name or two-letter code of that Authority may be indicated by the applicant on the line below:

IPEA/EP

PCT

CHAPTER II

DEMAND

under Article 31 of the Patent Cooperation Treaty:
The undersigned requests that the international application specified below be the subject of international preliminary examination according to the Patent Cooperation Treaty.

For International Preliminary Examining Authority use only		
Identification of IPEA		Date of receipt of DEMAND
Box No. I IDENTIFICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION		Applicant's or agent's file reference 10227
International application No. PCT/GB2005/000041	International filing date (day/month/year) 07/01/2005	(Earliest) Priority date (day/month/year) 09/01/2004
Title of invention A metal palladium composite membrane or alloy palladium composite membrane and their preparation methods		
Box No. II APPLICANT(S)		
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) BP p.l.c. 1 St James's Square London SW1Y 4PD United Kingdom		Telephone No.
		Facsimile No.
		Teleprinter No.
		Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: GB		State (that is, country) of residence: GB
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS Chinese Academy of Sciences 457 Zhongshan Road Dalian 116023 CHINA		
State (that is, country) of nationality: CN		State (that is, country) of residence: CN
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.) HOU, Shoufu Room 1-202, Building 37 Xinhai 3rd Street. Shahekou District Dalian 116023 CHINA		
State (that is, country) of nationality: CN		State (that is, country) of residence: CN
☒ Further applicants are indicated on a continuation sheet.		

Continuation of Box No. II APPLICANT(S)

If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the demand.

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

JIANG, Kui
Room 3-201, Building 47
Lingxiu Road
Ganjingzi District
Dalian 116023
CHINA

State (that is, country) of nationality:
CN

State (that is, country) of residence:
CN

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

LI, Wenzhao
Room 4-301, Building 82
Yangshu South Street
Shahekou District
Dalian 116023
CHINA

State (that is, country) of nationality:
CN

State (that is, country) of residence:
CN

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

XU, Hengyong
Room 1-601, Building 45
Xinhai 3rd Street
Shahekou District
Dalian 116023
CHINA

State (that is, country) of nationality:
CN

State (that is, country) of residence:
CN

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

YUAN, Lixiang
Room 1020, Building 59
Xinghai 3rd Street
Shahekou District
Dalian 116023
CHINA

State (that is, country) of nationality:
CN

State (that is, country) of residence:
CN

☐ Further applicants are indicated on another continuation sheet.

Box No. III AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The following person is ☒ agent ☐ common representativeand ☒ has been appointed earlier and represents the applicant(s) also for international preliminary examination.☐ is hereby appointed and any earlier appointment of (an) agent(s)/common representative is hereby revoked.☐ is hereby appointed, specifically for the procedure before the International Preliminary Examining Authority, in addition to the agent(s)/common representative appointed earlier.Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation.
The address must include postal code and name of country.)

DEKEZEL, Eric
BP International Limited
Patents & Agreements, Chertsey Road
Sunbury on Thames, Middlesex, TW16 7LN
United Kingdom

Telephone No.

01932 763201

Facsimile No.

01932 762388

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

Box No. IV BASIS FOR INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION

Statement concerning amendments: *

1. The applicant wishes the international preliminary examination to start on the basis of:

☒ the international application as originally filedthe description ☒ as originally filed☐ as amended under Article 34the claims ☒ as originally filed☐ as amended under Article 19 (together with any accompanying statement)☐ as amended under Article 34the drawings ☒ as originally filed☐ as amended under Article 342. ☐ The applicant wishes any amendment to the claims under Article 19 to be considered as reversed.3. ☐ Where the IPEA wishes to start the international preliminary examination at the same time as the international search in accordance with Rule 69.1(b), the applicant requests the IPEA to postpone the start of the international preliminary examination until the expiration of the applicable time limit under Rule 69.1(d).4. ☐ The applicant expressly wishes the international preliminary examination to start earlier than at the expiration of the applicable time limit under Rule 34bis.1(a).

* Where no check-box is marked, international preliminary examination will start on the basis of the international application as originally filed or, where a copy of amendments to the claims under Article 19 and/or amendments of the international application under Article 34 are received by the International Preliminary Examining Authority before it has begun to draw up a written opinion or the international preliminary examination report, as so amended.

Language for the purposes of international preliminary examination: English

☒ which is the language in which the international application was filed.☐ which is the language of a translation furnished for the purposes of international search.☐ which is the language of publication of the international application.☐ which is the language of the translation (to be) furnished for the purposes of international preliminary examination.

Box No. V ELECTION OF STATES

The filing of this demand constitutes the election of all Contracting States which are designated and are bound by Chapter II of the PCT.

Box No. VI CHECK LIST

The demand is accompanied by the following elements, in the language referred to in Box No. IV, for the purposes of international preliminary examination:

- | | | |
|--|---|--------|
| 1. translation of international application | : | sheets |
| 2. amendments under Article 34 | : | sheets |
| 3. copy (or, where required, translation) of amendments under Article 19 | : | sheets |
| 4. copy (or, where required, translation) of statement under Article 19 | : | sheets |
| 5. letter | : | sheets |
| 6. other (specify) | : | sheets |

For International Preliminary Examining Authority use only

- | received | not received |
|--------------------------|--------------------------|
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |
| ☐ | ☐ |

The demand is also accompanied by the item(s) marked below:

- | | |
|--|---|
| 1. ☒ fee calculation sheet | 5. ☐ statement explaining lack of signature |
| 2. ☐ original separate power of attorney | 6. ☐ sequence listing in electronic form |
| 3. ☐ original general power of attorney | 7. ☐ tables in electronic form related to a sequence listing |
| 4. ☐ copy of general power of attorney; reference number, if any: | 8. ☐ other (specify): |

Box No. VII SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE

Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the demand).


HYMERS, Ronald Robson
Authorised Agent

For International Preliminary Examining Authority use only

1. Date of actual receipt of DEMAND:

2. Adjusted date of receipt of demand due to CORRECTIONS under Rule 60.1(b):

- | | |
|--|--|
| 3. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of 19 months from the priority date and item 4 or 5, below, does not apply.
☐ The applicant has been informed accordingly. | 6. ☐ The date of receipt of the demand is AFTER the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a) and item 7 or 8, below, does not apply. |
| 4. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit of 19 months from the priority date as extended by virtue of Rule 80.5. | 7. ☐ The date of receipt of the demand is WITHIN the time limit under Rule 54bis.1(a) as extended by virtue of Rule 80.5. |
| 5. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of 19 months from the priority date, the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82. | 8. ☐ Although the date of receipt of the demand is after the expiration of the time limit under Rule 54bis.1(a), the delay in arrival is EXCUSED pursuant to Rule 82. |

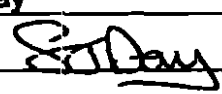
For International Bureau use only

Demand received from IPEA on:

PCT

FEE CALCULATION SHEET

Annex to the Demand

International application No. PCT/GB2005/000041		For International Preliminary Examining Authority use only	
Applicant's or agent's file reference 10227		Date stamp of the IPEA	
Applicant BP Exploration Operating Company Limited et al			
CALCULATION OF PRESCRIBED FEES			
1. Preliminary examination fee		1530.00	P
2. Handling fee (<i>Applicants from certain States are entitled to a reduction of 75% of the handling fee. Where the applicant is (or all applicants are) so entitled, the amount to be entered at H is 25% of the handling fee.</i>)		129.00	H
3. Total of prescribed fees Add the amounts entered at P and H and enter total in the TOTAL box		1659.00	
		TOTAL	
MODE OF PAYMENT			
☒ authorization to charge deposit account with the IPEA (see below)	☐ cash		
☐ cheque	☐ revenue stamps		
☐ postal money order	☐ coupons		
☐ bank draft	☐ other (specify):		
AUTHORIZATION TO CHARGE (OR CREDIT) DEPOSIT ACCOUNT (This mode of payment may not be available at all IPEAs)			
☒ Authorization to charge the total fees indicated above.		IPEA/ EP	
☐ (This check-box may be marked only if the conditions for deposit accounts of the IPEA so permit) Authorization to charge any deficiency or credit any overpayment in the total fees indicated above.		Deposit Account No.: 28050129	
		Date: 5 August 2005	
		Name: S.J. Day	
		Signature: 	

PCT

REQUEST

The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty.

For receiving Office use only

International Application No.

International Filing Date

Name of receiving Office and "PCT International Application"

Applicant's or agent's file reference
(if desired) (12 characters maximum) BP 10227

Box No. I TITLE OF INVENTION

A METAL PALLADIUM COMPOSITE MEMBRANE OR ALLOY PALLADIUM COMPOSITE MEMBRANE AND THEIR PREPARATION METHODS

Box No. II APPLICANT

☐ This person is also inventor

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

BP p.l.c.
1 St James's Square
London
SW1Y 4PD
UNITED KINGDOM

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

GB

State (that is, country) of residence:

GB

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☒ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)

DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS
Chinese Academy of Sciences
457 Zhongshan Road,
Dalian 116023
CHINA

This person is:

☒ applicant only

☐ applicant and inventor

☐ inventor only (if this check-box is marked, do not fill in below.)

Applicant's registration No. with the Office

State (that is, country) of nationality:

CN

State (that is, country) of residence:

CN

This person is applicant for the purposes of:

☐ all designated States

☒ all designated States except the United States of America

☐ the United States of America only

☐ the States indicated in the Supplemental Box

☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on a continuation sheet.

Box No. IV AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE; OR ADDRESS FOR CORRESPONDENCE

The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:

☒ agent

☐ common representative

Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country.)

DE KEZEL, Eric
BP INTERNATIONAL LIMITED
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex, TW16 7LN
United Kingdom

Telephone No.

01932 763201

Facsimile No.

01932 762388

Teleprinter No.

Agent's registration No. with the Office

☐ Address for correspondence: Mark this check-box where no agent or common representative is/has been appointed and the space above is used instead to indicate a special address to which correspondence should be sent.

86 \$

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S)	
If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) HOU, Shoufu Room 1-202, Building 37 Xinhai 3rd Street Shahekou District Dalian 116023 CHINA	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: CN	State (that is, country) of residence: CN
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) JIANG, Kui Room 3-201, Building 47 Lingxiu Road Ganjingzi District Dalian 116023 CHINA	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: CN	State (that is, country) of residence: CN
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) LI, Wenzhao Room 4-301, Building 82 Yangshu South Street Shahekou District Dalian 116023 CHINA	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: CN	State (that is, country) of residence: CN
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: (Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.) XU, Hengyong Room 1-601, Building 45 Xinhai 3rd Street Shahekou District Dalian 116023 CHINA	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only (If this check-box is marked, do not fill in below.) Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: CN	State (that is, country) of residence: CN
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☒ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

878

Continuation of Box No. III FURTHER APPLICANT(S) AND/OR (FURTHER) INVENTOR(S) <i>If none of the following sub-boxes is used, this sheet should not be included in the request.</i>	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> YUAN, Lixiang Room 1020, Building 59 Xinghai 3rd Street Shahekou District Dalian 116023 CHINA	This person is: ☐ applicant only ☒ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality: CN	State (that is, country) of residence: CN
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☒ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
Name and address: <i>(Family name followed by given name; for a legal entity, full official designation. The address must include postal code and name of country. The country of the address indicated in this Box is the applicant's State (that is, country) of residence if no State of residence is indicated below.)</i> 	This person is: ☐ applicant only ☐ applicant and inventor ☐ inventor only <i>(If this check-box is marked, do not fill in below.)</i> Applicant's registration No. with the Office
State (that is, country) of nationality:	State (that is, country) of residence:
This person is applicant for the purposes of: ☐ all designated States ☐ all designated States except the United States of America ☐ the United States of America only ☐ the States indicated in the Supplemental Box	
☐ Further applicants and/or (further) inventors are indicated on another continuation sheet.	

88 \$

Box No. V DESIGNATIONS																											
The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents. However, ☐ DE Germany is not designated for any kind of national protection ☐ KR Republic of Korea is not designated for any kind of national protection ☐ RU Russian Federation is not designated for any kind of national protection <i>(The check-boxes above may be used to exclude (irrevocably) the designations concerned in order to avoid the ceasing of the effect, under the national law, of an earlier national application from which priority is claimed. See the Notes to Box No. V as to the consequences of such national law provisions in these and certain other States.)</i>																											
Box No. VI PRIORITY CLAIM																											
The priority of the following earlier application(s) is hereby claimed: <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2" style="width: 20%;">Filing date of earlier application (day/month/year)</th> <th rowspan="2" style="width: 20%;">Number of earlier application</th> <th colspan="3" style="width: 60%;">Where earlier application is:</th> </tr> <tr> <th style="width: 20%;">national application: country or Member of WTO</th> <th style="width: 20%;">regional application: regional Office</th> <th style="width: 20%;">international application: receiving Office</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>item (1) (09.01.04) 9 January 2004</td> <td>200410021025.6</td> <td>CN</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>item (2)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>item (3)</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> ☐ Further priority claims are indicated in the Supplemental Box. The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) (only if the earlier application was filed with the Office which for the purposes of this international application is the receiving Office) identified above as: ☐ all items ☐ item (1) ☐ item (2) ☐ item (3) ☐ other, see Supplemental Box <i>* Where the earlier application is an ARIPO application, indicate at least one country party to the Paris Convention for the Protection of Industrial Property or one Member of the World Trade Organization for which that earlier application was filed (Rule 4.10(b)(ii)):</i>					Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:			national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office	item (1) (09.01.04) 9 January 2004	200410021025.6	CN			item (2)					item (3)				
Filing date of earlier application (day/month/year)	Number of earlier application	Where earlier application is:																									
		national application: country or Member of WTO	regional application: regional Office	international application: receiving Office																							
item (1) (09.01.04) 9 January 2004	200410021025.6	CN																									
item (2)																											
item (3)																											
Box No. VII INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY																											
Choice of International Searching Authority (ISA) (if two or more International Searching Authorities are competent to carry out the international search, indicate the Authority chosen; the two-letter code may be used): ISA / .EP..... Request to use results of earlier search; reference to that search (if an earlier search has been carried out by or requested from the International Searching Authority): <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 33%;">Date (day/month/year)</td> <td style="width: 33%;">Number</td> <td style="width: 33%;">Country (or regional Office)</td> </tr> </table>					Date (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)																				
Date (day/month/year)	Number	Country (or regional Office)																									
Box No. VIII DECLARATIONS																											
The following declarations are contained in Boxes Nos. VIII (i) to (v) (mark the applicable check-boxes below and indicate in the right column the number of each type of declaration): <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 15%;">☐ Box No. VIII (i)</td> <td style="width: 65%;">Declaration as to the identity of the inventor</td> <td style="width: 20%;">:</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. VIII (ii)</td> <td>Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent</td> <td>:</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. VIII (iii)</td> <td>Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application</td> <td>:</td> </tr> <tr> <td>☒ Box No. VIII (iv)</td> <td>Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)</td> <td>:</td> </tr> <tr> <td>☐ Box No. VIII (v)</td> <td>Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty</td> <td>:</td> </tr> </table> Number of declarations 2					☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	:	☐ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:	☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:	☒ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	:	☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:								
☐ Box No. VIII (i)	Declaration as to the identity of the inventor	:																									
☐ Box No. VIII (ii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	:																									
☐ Box No. VIII (iii)	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	:																									
☒ Box No. VIII (iv)	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	:																									
☐ Box No. VIII (v)	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	:																									

89 88

Box No. VIII (iv) DECLARATION: INVENTORSHIP (only for the purposes of the designation of the United States of America)
The declaration must conform to the following standardized wording provided for in Section 214; see Notes to Boxes Nos. VIII, VIII (i) to (v) (in general) and the specific Notes to Box No. VIII (iv). If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

**Declaration of inventorship (Rules 4.17(iv) and 51bis.1(a)(iv))
for the purposes of the designation of the United States of America:**

I hereby declare that I believe I am the original, first and sole (if only one inventor is listed below) or joint (if more than one inventor is listed below) inventor of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought.

This declaration is directed to the international application of which it forms a part (if filing declaration with application).

This declaration is directed to international application No. PCT/..... (if furnishing declaration pursuant to Rule 26ter).

I hereby declare that my residence, mailing address, and citizenship are as stated next to my name.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above-identified international application, including the claims of said application. I have identified in the request of said application, in compliance with PCT Rule 4.10, any claim to foreign priority, and I have identified below, under the heading "Prior Applications," by application number, country or Member of the World Trade Organization, day, month and year of filing, any application for a patent or inventor's certificate filed in a country other than the United States of America, including any PCT international application designating at least one country other than the United States of America, having a filing date before that of the application on which foreign priority is claimed.

Prior Applications:

I hereby acknowledge the duty to disclose information that is known by me to be material to patentability as defined by 37 C.F.R. § 1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the PCT international filing date of the continuation-in-part application.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

Name: HOU, Shoufu

Residence: Dalian, China
(city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address: Room 1-202, Building 37, Xinhai 3rd Street, Shahekou District, Dalian 116023, China

Citizenship: Chinese

Inventor's Signature:
(if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

Date:
(of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)

Name: JIANG, Kui

Residence: Dalian, China
(city and either US state, if applicable, or country)

Mailing Address: Room 3-201, Building 47, Lingxiu Road, Ganjingzi District, Dalian 116023, China

Citizenship: Chinese

Inventor's Signature:
(if not contained in the request, or if declaration is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application. The signature must be that of the inventor, not that of the agent)

Date:
(of signature which is not contained in the request, or of the declaration that is corrected or added under Rule 26ter after the filing of the international application)

☒ This declaration is continued on the following sheet, "Continuation of Box No. VIII (iv)".

90 8

Continuation of Box No. VIII (i) to (v) DECLARATION

If the space is insufficient in any of Boxes Nos. VIII (i) to (v) to furnish all the information, including in the case where more than two inventors are to be named in Box No. VIII (iv), in such case, write "Continuation of Box No. VIII ..." (indicate the item number of the Box) and furnish the information in the same manner as required for the purposes of the Box in which the space was insufficient. If additional space is needed in respect of two or more declarations, a separate continuation box must be used for each such declaration. If this Box is not used, this sheet should not be included in the request.

Continuation of Box No. VIII

Name: LI, Wenzhao

Residence: Dalian, China

Mailing Address: Room 4-301, Building 82, Yangshu South Street, Shahekou District, Dalian 116023, China

Citizenship: Chinese

Inventor's Signature: _____ **Date:** _____

Name: XU, Hengyong

Residence: Dalian, China

Mailing Address: Room 1-601, Building 45, Xinhai 3rd Street, Shahekou District, Dalian 116023, China

Citizenship: Chinese

Inventor's Signature: _____ **Date:** _____

Name: YUAN, Lixiang

Residence: Dalian, China

Mailing Address: Room 1020, Building 59, Xinghai 3rd Street, Shahekou District, Dalian 116023, China

Citizenship: Chinese

Inventor's Signature: _____ **Date:** _____

Box No. IX CHECK LIST; LANGUAGE OF FILING																																																							
This international application contains: (a) In paper form, the following number of sheets: <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">request (including declaration sheets) :</td> <td style="width: 20%; text-align: right;">7</td> </tr> <tr> <td>description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) :</td> <td style="text-align: right;">14</td> </tr> <tr> <td>claims :</td> <td style="text-align: right;">3</td> </tr> <tr> <td>abstract :</td> <td style="text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>drawings :</td> <td style="text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>Sub-total number of sheets :</td> <td style="text-align: right;">26</td> </tr> <tr> <td>sequence listing :</td> <td></td> </tr> <tr> <td>tables related thereto :</td> <td></td> </tr> <tr> <td colspan="2"><i>(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)</i></td> </tr> <tr> <td>Total number of sheets :</td> <td style="text-align: right;">28</td> </tr> </table> (b) ☐ only in computer readable form (Section 801(a)(i)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto (c) ☐ also in computer readable form (Section 801(a)(ii)) (i) ☐ sequence listing (ii) ☐ tables related thereto Type and number of carriers (diskette, CD-ROM, CD-R or other) on which are contained the ☐ sequence listing: ☐ tables related thereto: <i>(additional copies to be indicated under items 9(ii) and/or 10(ii), in right column)</i>	request (including declaration sheets) :	7	description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) :	14	claims :	3	abstract :	1	drawings :	1	Sub-total number of sheets :	26	sequence listing :		tables related thereto :		<i>(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)</i>		Total number of sheets :	28	This international application is accompanied by the following item(s) (mark the applicable check-boxes below and indicate in right column the number of each item): <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 80%;">1. ☒ fee calculation sheet</td> <td style="width: 20%; text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>2. ☒ original separate power of attorney</td> <td style="text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>3. ☐ original general power of attorney</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td>4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any:</td> <td style="text-align: right;">1</td> </tr> <tr> <td>5. ☐ statement explaining lack of signature</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td>6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td>7. ☐ translation of international application into (language):</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td>8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td>9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers)</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column :</td> </tr> <tr> <td>10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> <tr> <td colspan="2">(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) :</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) :</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :</td> </tr> <tr> <td>11. ☐ other (specify):</td> <td style="text-align: right;"></td> </tr> </table>	1. ☒ fee calculation sheet	1	2. ☒ original separate power of attorney	1	3. ☐ original general power of attorney		4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any:	1	5. ☐ statement explaining lack of signature		6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):		7. ☐ translation of international application into (language):		8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material		9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers)		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :		(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column :		10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)		(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) :		(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) :		(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :		11. ☐ other (specify):	
request (including declaration sheets) :	7																																																						
description (excluding sequence listing and/or tables related thereto) :	14																																																						
claims :	3																																																						
abstract :	1																																																						
drawings :	1																																																						
Sub-total number of sheets :	26																																																						
sequence listing :																																																							
tables related thereto :																																																							
<i>(for both, actual number of sheets if filed in paper form, whether or not also filed in computer readable form; see (c) below)</i>																																																							
Total number of sheets :	28																																																						
1. ☒ fee calculation sheet	1																																																						
2. ☒ original separate power of attorney	1																																																						
3. ☐ original general power of attorney																																																							
4. ☒ copy of general power of attorney; reference number, if any:	1																																																						
5. ☐ statement explaining lack of signature																																																							
6. ☐ priority document(s) identified in Box No. VI as item(s):																																																							
7. ☐ translation of international application into (language):																																																							
8. ☐ separate indications concerning deposited microorganism or other biological material																																																							
9. ☐ sequence listing in computer readable form (indicate type and number of carriers)																																																							
(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Rule 13ter only (and not as part of the international application) :																																																							
(ii) ☐ (only where check-box (b)(i) or (c)(i) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Rule 13ter :																																																							
(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the sequence listing mentioned in left column :																																																							
10. ☐ tables in computer readable form related to sequence listing (indicate type and number of carriers)																																																							
(i) ☐ copy submitted for the purposes of international search under Section 802(b-quater) only (and not as part of the international application) :																																																							
(ii) ☐ (only where check-box (b)(ii) or (c)(ii) is marked in left column) additional copies including, where applicable, the copy for the purposes of international search under Section 802(b-quater) :																																																							
(iii) ☐ together with relevant statement as to the identity of the copy or copies with the tables mentioned in left column :																																																							
11. ☐ other (specify):																																																							
Figure of the drawings which should accompany the abstract: 1	Language of filing of the international application: English																																																						
Box No. X SIGNATURE OF APPLICANT, AGENT OR COMMON REPRESENTATIVE <i>Next to each signature, indicate the name of the person signing and the capacity in which the person signs (if such capacity is not obvious from reading the request).</i> Dave Hawkins HAWKINS, David George Additional Agent																																																							

For receiving Office use only	
1. Date of actual receipt of the purported international application:	2. Drawings: ☐ received: ☐ not received:
3. Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application:	
4. Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2):	
5. International Searching Authority (if two or more are competent): ISA /	6. ☐ Transmittal of search copy delayed until search fee is paid
For International Bureau use only	
Date of receipt of the record copy by the International Bureau:	

01 JUL 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

To:

DE KEZEL, Eric
BP International Limited
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
ROYAUME-UNI

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 22 June 2005 (22.06.2005)	
Applicant's or agent's file reference BP 10227	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/GB2005/000041	International filing date (day/month/year) 07 January 2005 (07.01.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 09 January 2004 (09.01.2004)
Applicant BP P.L.C. et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. (If applicable) An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
09 January 2004 (09.01.2004)	200410021025.6	CN	17 June 2005 (17.06.2005)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Jean-Luc MARTIN

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Facsimile No. (41-22) 338.87.40

Telephone No. +41 22 338 9887

Form PCT/IB/304 (January 2004)

CHM5NBR9

PATENT COOPERATION TREATY

EDK
93

From the
INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

R c lved in PAT
PCT
05 SEP 2005

To:

DE KEZEL, Eric
BP International Limited
Patents & Agreements, Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
GRANDE BRETAGNE

NOTIFICATION OF RECEIPT OF DEMAND BY COMPETENT INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINING AUTHORITY

(PCT Rules 59.3(e) and 61.1(b), first sentence
and Administrative Instructions, Section 601(a))

Date of mailing
(day/month/year)

30-08-2005

Applicant's or agent's file reference
10227

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.

PCT/GB2005/000041

International filing date (day/month/year)

07/01/2005

Priority date (day/month/year)

09/01/2004

Applicant

BP P.L.C. et al.

1. The applicant is hereby notified that this International Preliminary Examining Authority considers the following date as the date of receipt of the demand for international preliminary examination of the international application:

08/08/2005

2. This date of receipt is:

- ☒ the actual date of receipt of the demand by this Authority (Rule 61.1(b)).
☐ the actual date of receipt of the demand on behalf of this Authority (Rule 59.3(e)).
☐ the date on which this Authority has, in response to the invitation to correct defects in the demand (Form PCT/IPEA/404), received the required corrections.

3. ☐ **ATTENTION:** That date of receipt is after the expiration of 19 months from the priority date. Consequently, in respect of some Offices, the demand does not have the effect of postponing the entry into the national phase until 30 months from the priority date (or later in some Offices) (Article 39(1)) and the acts for entry into the national phase must therefore be performed within 20 months from the priority date (or later in some Offices). However, in respect of some other Offices, the time limit of 30 months (or later) may nevertheless apply. See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters and the WIPO Internet site.

- ☐ (If applicable) This notification confirms the information given by telephone, facsimile transmission or in person on:

4. Only where paragraph 3 applies, a copy of this notification has been sent to the International Bureau.

Name and mailing address of the IPEA/



European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Netherlands
Tel.: (+31-70) 340-2040
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

SMITS A M

Tel. (+31-70) 340-3596

Form PCT/IPEA/402 (April 2002; reprint January 2004)

(25/08/2005)



From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

INFORMATION CONCERNING ELECTED
OFFICES NOTIFIED OF THEIR ELECTION

(PCT Article 31(7) and Rule 61.3)

To:

DE KEZEL, Eric
BP International Limited
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames
Middlesex TW16 7LN
ROYAUME-UNI

Date of mailing (day/month/year)

10 November 2005 (10.11.2005)

Applicant's or agent's file reference

BP 10227

IMPORTANT INFORMATION

International application No.

PCT/GB2005/000041

International filing date (day/month/year)

07 January 2005 (07.01.2005)

Priority date (day/month/year)

09 January 2004 (09.01.2004)

Applicant

BP P.L.C. et al

1. The applicant is hereby informed that the International Bureau has, according to Article 31(7), notified each of the following Offices of its election:

EP: AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR

National: BG, CA, CN, CZ, DE, JP, KP, KR, MN, NO, PL, RO, RU, SK, SM, US

2. The following Offices have waived the requirement for the notification of their election; the notification will be sent to them by the International Bureau only upon their request:

AP: BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW

EA: AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM

OA: BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG

National: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BR, BW, BY, BZ, CH, CO, CR, CU, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MW, MX, MZ, NA, NI, NZ, OM, PG, PH, PT, SC, SD, SE, SG, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

3. Since the election(s) was (were) made before the expiration of 19 months from the priority date, the applicant is reminded that he must enter the "national phase" before the expiration of 30 months from the priority date before each of the Offices listed above. This must be done by paying the national fee(s) and furnishing, if prescribed, a translation of the international application (Article 39(1)(a)), as well as, where applicable, by furnishing a translation of any annexes of the international preliminary report on patentability (Chapter II of the Patent Cooperation Treaty) (Article 36(3)(b) and Rule 74.1).

Some Offices have fixed time limits expiring later than the above-mentioned time limit. See the Annex to Form PCT/IB/301 and, for details about the applicable time limits, Office by Office, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, the *PCT Newsletter* and the WIPO Internet site, updated regularly.The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Dorothee Mülhausen

Facsimile No. +41 22 740 14 35

Facsimile No. +41 22 338 87 40

F R MATO DE DIGITALIZACI N
RELACION DE ANEXOS

Royal
Technologies S.A.
www.royaltechnologies.com

95

Expediente No		06-065942	No de Folio
Item		No de unidades	
1	CD		
2	DVD		
3	REVISTA		
4	LIBRO		
5	PERIODICO		
6	DISQUETES		
7	SOBRE DE MANILA X	1	✓
8	SOBRE BLANCO TAMANO CARTA		
9	SOBRE BLANCO TAMANO OFICIO		
10	OTROS:		

Observaciones:

CONTIENE ANTE FINA

**REQUISITOS MINIMOS PARA ADMISION A TRAMITE
PCT**

PATENTE DE INVENCION



MODELO DE UTILIDAD []

- ◆ Indicación de que se solicita la concesión de una patente [☒]
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud [☒]
- ◆ Descripción de la invención [☒]
- ◆ Dibujos de ser estos pertinentes [☒]
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas [☒]

COMPLETA []

INCOMPLETA []

DISEÑO INDUSTRIAL []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de Diseño Industrial []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica y fotográfica del Diseño Industrial o muestra del material que incorpora el diseño []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []

ESQUEMA DE TRAZADO []

- ◆ Indicación de que se solicita el registro de un Esquema de Trazado []
- ◆ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud []
- ◆ Representación gráfica del esquema trazado []
- ◆ Comprobante de pago de las tasas establecidas []

COMPLETA []

INCOMPLETA []


Firma Responsable

Fecha 07 JUL. 2006

Carrera 13 No. 27-00 Piso 5, 7 y 10
Conmutador: 3 82 08 40
Fax: 350 52 20
E-mail: info@slc.gov.co
www.slc.gov.co
Bogotá, D.C., Colombia

99
47

REPUBLICA DE COLOMBIA
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

Bogotá,
2020

Doctor(a)
RODRIGUEZ DILIA MARIA

304

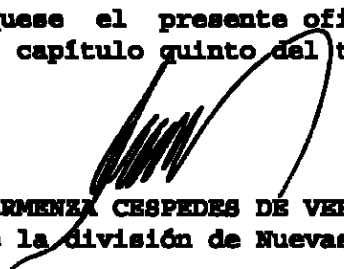
REFERENCIA	Radicación No.	6 65942
	Solicitud internacional	GB2005/000041
	Fecha inicio fase nacional	09/08/2006
	Trámite	11
	Evento	379
	Actuación	430
	Oficio No.	11085

Como resultado del examen de forma, realizado con fundamento en el artículo 38 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, artículo 27 del Tratado de Cooperación en Materia de Patentes (PCT), regla 51 bis del Reglamento y Circular Única de la Superintendencia de Industria y Comercio, se le comunica que:

1. Si fuere el caso, el solicitante debe adjuntar la traducción de los anexos del reporte de examen preliminar internacional (Art. 36.2.b) del tratado PCT.
2. La solicitud no contiene la copia del documento en que consta la cesión del derecho a la patente del inventor al solicitante o a su causante. (Art. 26-k) Decisión 486.
3. La solicitud no contiene el poder debidamente otorgado, con el lleno de los requisitos exigidos por los artículos 63 y subsiguientes del Código de Procedimiento Civil. Adicionalmente, deberá presentar el documento que acredita la existencia y representación legal de la sociedad solicitante, cuando ésta fuere persona jurídica.

En cumplimiento de lo dispuesto por el artículo 39 de la Decisión 486, se le requiere para que dentro del término de dos meses siguientes a la fecha de notificación del presente oficio, complete los requisitos anteriormente enunciados. En caso de no dar cumplimiento al presente requerimiento, la solicitud se considerará abandonada y perderá su prelación.

Notifíquese el presente oficio conforme a lo dispuesto en el numeral 5.2, literal e), del capítulo quinto del título primero de la Circular Unica No.10 de 2001.


ALIX CARMONA CESPEDES DE VERGEL
Jefe de la División de Nuevas Creaciones

El anterior requerimiento fue notificado por fijación en lista de fecha 29 SET. 2006 ^{h.a.j.}
adpali