



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 635**

51 Int. Cl.:
C23C 16/02 (2006.01)
C23C 16/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04716206 .0**
86 Fecha de presentación : **02.03.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1599613**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.11.2005**

54 Título: **Procedimiento para recubrir un sustrato.**

30 Prioridad: **03.03.2003 DE 103 09 359**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **DECHEMA Gesellschaft für Chemische
Technik und Biotechnologie e.V.
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt, DE**

72 Inventor/es: **Dittmeyer, Roland y
Reif, Martin**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 268 635 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recubrir un sustrato.

5 La invención se refiere a un procedimiento para recubrir un sustrato con un metal o con un compuesto metálico, en donde el sustrato se recubre con un compuesto inicial gaseoso y organometálico.

10 Tales procedimientos de recubrimiento son comunes y se conocen en general por el concepto CVD (Deposición química en fase de vapor, del inglés "Chemical Vapor Deposition"). La deposición química en fase de vapor se emplea generalmente de forma diversa para la deposición de películas finas. Se pueden depositar metales, como p. ej., silicio en la producción de semiconductores o distintos metales en la producción de vías conductoras o compuestos óxido-

15 Para la deposición química en fase de vapor de compuestos organometálicos se emplean principalmente dos tipos de reactores térmicos, el reactor de paredes calientes y el reactor de paredes frías. El sustrato a recubrir, así como casi todo el reactor, en el caso del reactor de paredes calientes, se llevan a la temperatura de reacción o de deposición desde el exterior a través de un horno. El gas precursor se transporta en la mayoría de los casos con un gas vehículo inerte o capaz de reaccionar (contiene, p. ej., H₂) hasta el sustrato y ahí se descompone térmicamente. La descomposición

20 puede tener lugar en la fase gaseosa, produciéndose estados intermedios reactivos, que a continuación se absorben al sustrato y ahí continúan reaccionando hasta formar el producto deseado. O bien, el precursor se absorbe en primer lugar sobre el sustrato y a continuación se descompone sobre la superficie en los productos deseados, mediante suministro de energía. Los productos gaseosos formados en la descomposición se transportan a continuación con el gas vehículo fuera del espacio de la reacción. Un gran inconveniente de los reactores de paredes calientes para la CVD, es el calentamiento simultáneo del reactor y del sustrato desde el exterior. Por ello, la deposición no sólo se produce sobre el sustrato, sino también sobre las paredes del reactor. En los reactores de paredes frías, el reactor no se calienta desde el exterior con un horno, sino que la deposición tiene lugar sobre una superficie del sustrato calentada. Para ello, el sustrato se tiene que calentar específicamente. El calentamiento de geometrías diversas puede tener grandes dificultades en la realización debido el equipo requerido.

30 Los mecanismos de transporte de las sustancias tienen en ambos tipos de reactores térmicos un efecto decisivo sobre la deposición. Estos dependen entre otros de las relaciones de los flujos en el reactor y por ello de la geometría del reactor, así como de una variedad de condiciones de la reacción (temperatura, concentración del precursor, la presión del reactor, el flujo del gas vehículo, etc.). En general, el desarrollo de una mejora en el proceso de deposición es extremadamente prolongado y arduo. Un recubrimiento uniforme no se puede obtener en el caso de grandes superficies de sustrato, ya que la concentración del precursor varía a lo largo de la longitud del reactor. En la entrada del reactor la concentración es alta y, por tanto, también la deposición, hacia el final, la tasa de concentración y de deposición van disminuyendo. Debido a una descomposición o a una deposición incompleta del precursor, una gran parte abandona el espacio del reactor sin utilizar con el gas vehículo.

40 Además de los procedimientos térmicos de CVD, también existe la deposición química en fase de vapor activada por fotones y activada por plasma. En el primer caso, se emplea luz, preferentemente rayos láser para la descomposición del precursor y con ello la formación de la capa. En el caso de la deposición química en fase de vapor activada por plasma, los electrones sirven como fuente de energía que se producen en un campo eléctrico de alta frecuencia.

45 Las moléculas precursoras se activan mediante colisiones con los electrones. De este modo se obtienen radicales que chocan con la superficie del sustrato y forman ahí la capa que se va a depositar. La ventaja real de la deposición en fase vapor activada por plasma, es la menor temperatura de deposición, en contraposición con la descomposición térmica del precursor. Sin embargo, la deposición en fase de vapor activada por fotones y la activada por plasma muestran los mismos inconvenientes que la deposición térmica. Además, es necesario un equipo más costoso.

50 El método clásico de deposición de la preparación del catalizador es la impregnación húmeda. Para ello se disuelven sales u otros compuestos en agua o en disolventes orgánicos y se disponen sobre un material de soporte. Después de la evaporación del disolvente, los componentes catalíticamente activos se fijan frecuentemente sobre el soporte mediante calcinación y se activan en una etapa adicional. Los materiales químicos inertes, que no muestran centros

55 activos sobre la superficie y que presentan una porosidad escasa, se pueden impregnar muy defectuosamente con ayuda de la impregnación húmeda. Además, al secar se pueden formar cristales grandes en lugares aislados, mediante la concentración del líquido y la formación de gotas. En general, con la impregnación húmeda de dichos materiales se produce una deposición insuficiente e irregular de los componentes activos, una fijación escasa sobre la superficie del soporte y una actividad catalítica reducida.

60 El documento de patente de los EE.UU. n° 4.870.030 describe un procedimiento para CVD en el que, además del gas vehículo con precursor, se emplea una segunda corriente de gas, compuesta por un gas noble o por hidrógeno. Esta segunda corriente de gas se activa, antes de entrar en el reactor, en un campo de alta frecuencia (formación de plasma). Ambos gases colisionan entre sí en el reactor. Mediante la provisión del gas activado, se pueden recubrir sustratos

65 semiconductores termosensibles a temperaturas inferiores.

En los documentos de las patentes de EE.UU. n° 6.132.514, n° 6.040.010 y n° 6.306.776 se describe una deposición incrementada de películas de silicio o de titanio sobre obleas semiconductoras, en la que se emplea un catalizador, p.

ES 2 268 635 T3

ej. rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio, platino, oro, plata, etc., para activar a 500 hasta 600°C un gas reactivo que contiene hidrógeno o que puede liberar hidrógeno, como p. ej., H₂, HCl, SiH₄. El gas activado de este modo y el gas vehículo cargado con el precursor, son conducidos de forma individual por dos lados distintos, en el reactor de CVD. Los metales que se van a depositar se pueden depositar de este modo también a temperaturas inferiores sobre materiales semiconductores.

En el documento de patente de EE.UU. n° 5.403.620 se describe un procedimiento de CVD que se puede llevar a cabo también activado con plasma o inducido con láser, en donde se depositan compuestos orgánicos de wólfram junto con pequeñas cantidades de sustancias que actúan como catalizadores (p. ej., compuestos de organoplatino), en presencia de hidrógeno. Mediante el uso de estas pequeñas cantidades de metal catalítico, se obtienen películas de wólfram con una pureza superior, es decir, con menos impurezas de carbono o de átomos extraños.

La deposición selectiva de componentes organometálicos como el trimetilciclopentadienil-platino en presencia de hidrógeno como gas reductor, sobre obleas semiconductoras que contienen wólfram o compuestos de silicio/wólfram, se describe en el documento de patente de EE.UU. n° 5.130.172. La deposición del platino sobre wólfram tiene lugar a temperaturas mucho menores, en comparación con superficies como SiO₂, Si₃N₄, Si y GaAs. Mediante la regulación de la temperatura del sustrato, se puede depositar platino de forma selectiva sobre wólfram o en capas de silicio/wólfram.

En el documento de solicitud internacional de patente WO 01/78123A1, se describe un procedimiento en el que se emplea yodo o compuestos que contienen yodo como sustancias activas en la interfaz. El yodo cataliza la descomposición del precursor organometálico hexafluoroacetilacetato-viniltrimetilsilano de Cu(I). La temperatura de la deposición disminuye de este modo y el cobre se deposita de forma selectiva en los lugares con yodo. Con ayuda de este procedimiento, es posible la producción de vías conductoras de cobre.

En [Langmuir 1997, 13, 3833-3838], Jeon y col. describen un procedimiento en el que se depositan vías conductoras de paladio, platino o cobre en un reactor de CVD de paredes frías de acero inoxidable, sobre sustratos de TiN, In₂O₃/SnO₂, SiO₂, sobre cristales de Si, zafiro o silicato de boro. Películas finas de octadeciltriclorosilano se imprimen antes mediante Impresión por Microcontacto (μ CP) sobre los sustratos. Los precursores metálicos se depositan a continuación de forma selectiva sobre las películas impresas.

En el documento de la memoria de la publicación DE 19607437A1 se describe un método para la producción de catalizadores de envoltura de Pd. A modo de ejemplo, como compuesto organometálico se disuelve acetato de paladio en tolueno y a continuación se dispone sobre soportes catalizadores esféricos y porosos, p. ej., de óxido de aluminio. Mediante el tiempo de impregnación, se determina la penetración y de este modo el espesor de la capa de catalizador en forma de envoltura. Al emplear una sal de paladio disuelta en un disolvente acuoso, se obtiene un recubrimiento uniforme y continuo del grano del catalizador con paladio. Con el uso de compuestos organometálicos disueltos en disolventes orgánicos, tales como benceno, tolueno, xilol, metanol o tetrahidrofurano, se pueden obtener catalizadores de envoltura mediante impregnación húmeda o en un procedimiento de pulverización.

En el documento de la memoria de la publicación DE 19827844A1 se describe un método de CVD para la producción de catalizadores de envoltura de Pd/Au sobre cuerpos con forma de soporte porosos. Los precursores de metales nobles adecuados se depositan a través de la fase gaseosa sobre el soporte y a continuación se reducen al metal de forma térmica o química y de este modo se fijan al soporte. Estos catalizadores de envoltura de Pd/Au producidos de este modo, se pueden utilizar preferentemente en la síntesis de acetato de vinilo según del procedimiento de Wacker. El espesor de la envoltura se puede controlar a través de los parámetros del proceso de CVD, según unos datos no descritos con precisión en la patente.

En el documento de la memoria de la publicación DE 10064622A1 se reivindica un procedimiento para la impregnación húmeda de membranas cerámicas, asimétricas y tubulares con metales catalíticos. Para el recubrimiento, la membrana cerámica se dispone en un evaporador rotatorio en el que se encuentra la solución acuosa de la impregnación. Mediante la aplicación de vacío y el giro del evaporador, se irá recubriendo la membrana con los componentes activos, estaño y paladio. Una gran parte se deposita en el soporte de la membrana de porosidad gruesa. Sin embargo, sólo se desea el recubrimiento de la capa de revestimiento de porosidad fina de la membrana asimétrica. Además, las partículas depositadas están fijadas sólo parcialmente a la superficie del soporte. Las membranas producidas de este modo, se emplean como contactador/difusor catalítico para eliminar nitrato y nitrito con hidrógeno como medio reductor, del agua contaminada.

Resumiendo, se puede establecer que la mayoría de los procedimientos de CVD descritos sirven para depositar películas finas y con ellos no se puede producir ningún catalizador de dispersión elevada. Además, los reactores para la CVD necesarios son muy gravosos en los equipos y por ello costosos, los parámetros del procedimiento se tienen que mantener exactamente para obtener la deposición deseada. Un recubrimiento de componentes grandes con ayuda de la deposición química en forma de vapor es difícil de realizar y la transferencia desde una instalación de laboratorio a la escala industrial proporciona unas dificultades enormes debido a las distintas relaciones de flujos. Mediante la impregnación húmeda, se puede depositar poco material sobre un soporte inerte, el recubrimiento es además irregular y las partículas depositadas no están fijadas a la superficie. Adicionalmente, los lugares en los que se tienen que depositar los componentes catalíticos sobre un soporte, apenas se pueden controlar o sólo se controlan de forma defectuosa con los procedimientos de CVD convencionales o mediante la impregnación húmeda.

Por ello existe una necesidad de un método de recubrimiento sencillo y menos costoso para el depósito de sustancias iniciales organometálicas, en particular, para el depósito de metales catalíticamente activos o de otros componentes catalíticamente activos, en forma muy dispersa, sobre materiales de soporte inorgánicos y porosos, mediante el cual también se pueden recubrir de forma uniforme y reproducible, materiales inertes o materiales de poca superficie.

5 Este problema se soluciona de acuerdo con la invención de modo que antes del recubrimiento mediante el compuesto inicial organometálico, se dispone sobre el sustrato un solubilizante orgánico para el compuesto inicial organometálico

10 En esta invención se hace referencia a un nuevo método desarrollado de CVD. El material de soporte que se va a recubrir se trata en primer lugar con un agente solubilizante orgánico. Como agentes solubilizantes orgánicos se pueden emplear, p. ej., parafinas semisólidas de reacción lenta con puntos de fusión o intervalos de reblandecimiento entre 30 - 150°C y puntos de ebullición o intervalos de evaporación entre 80 - 300°C o cualquier otro compuesto orgánico, también líquido con puntos de ebullición de hasta 300°C. Es especialmente adecuada la vaselina clara, blanca. La
 15 vaselina se puede aplicar del modo deseado con un pincel, en estado calentado mediante pulverización o sencillamente de forma manual. La deposición química en fase vapor de un precursor organometálico, no se realiza a continuación en un reactor convencional de paredes calientes o frías, sino en un recipiente de vidrio que se pueda vaciar, p. ej., un tubo de vidrio pulido que se pueda vaciar, conectado con una válvula de vidrio. El material de soporte poroso que se va a recubrir, el cual se ha tratado previamente con el agente solubilizante orgánico, se coloca junto con el precursor de CVD en el recipiente de vidrio. A través de una válvula de vidrio conectada, tiene lugar el vaciado del recipiente de vidrio con una bomba de vacío. A continuación, el recipiente vaciado se dispone en un horno cuya temperatura se va elevando gradualmente. Con el calentamiento del sustrato, el agente solubilizante orgánico se distribuye uniformemente. El precursor organometálico que se va a depositar se sublima en primer lugar con el aumento de la temperatura y a continuación se disuelve preferentemente en el solubilizante orgánico. A continuación, el agente solubilizante se evapora gracias a la temperatura que continúa elevándose (aproximadamente 200°C). La deposición química en fase vapor tiene lugar a lo largo de aproximadamente dos horas. De este modo, el precursor tiene tiempo suficiente para sublimarse, para ser transportado mediante difusión a la superficie del soporte, para adsorberse a la superficie del soporte o para disolverse en el solubilizante orgánico y a continuación descomponerse. De este modo, ya no son decisivos los procesos de transporte de sustancias así como las relaciones de flujos y la geometría del reactor. Además,
 20 el precursor no utilizado no se elimina del sustrato mediante transporte con un gas vehículo. También de este modo se pueden recubrir uniformemente sustratos sin mayores problemas. Como resultado, el precursor organometálico se deposita sobre el portador que se va a recubrir, en el lugar en el que se encontraba anteriormente el agente solubilizante orgánico. Solamente una pequeña parte del precursor organometálico se deposita sobre las paredes de vidrio. Mediante este método de recubrimiento se puede aumentar apreciablemente la eficacia de la deposición, p. ej., para el
 25 paladio se obtienen tasas de deposición de 60% - 90%. Esto tiene una importancia especial en el caso de precursores costosos de metales nobles. El lugar del recubrimiento, así como la profundidad de la penetración en una estructura porosa, se pueden dirigir específicamente mediante el aporte anterior del agente solubilizante (cantidad, tiempo de penetración). También se pueden recubrir materiales inertes con superficies específicas inferiores. Además, después del recubrimiento existe una estrecha relación entre el metal que se ha depositado y el sustrato. El lavado (Leaching) y por ello la pérdida de los componentes catalíticos por el uso de mezclas de reacción líquidas, se evita de este modo. El metal que se va a depositar, se deposita en forma de pequeñas agrupaciones de metal sobre el soporte, con el método también se pueden producir catalizadores muy dispersados.

35 Mediante el método de acuerdo con la invención, se pueden depositar además de los metales también otros componentes catalíticos. Además, se pueden recubrir no sólo materiales porosos inorgánicos, sino que la deposición de componentes catalíticos también es posible sobre superficies no porosas y rugosas. El procedimiento de acuerdo con la invención se ha mostrado especialmente adecuado para el recubrimiento de membranas porosas, cerámicas o que contienen carbono, con metales catalíticamente activos.

45 A través de los siguientes ejemplos detallados, se describe la invención con más detalle y se aclaran las ventajas de la invención.

Ejemplo 1

55 *Descubrimiento de la invención*

Diversos experimentos para depositar paladio con hexafluoroacetilacetato de paladio (II) como precursor organometálico, sobre membranas cerámicas y tubulares, con un diámetro externo de 10 mm y una longitud de 10 cm, han mostrado que una deposición en un reactor de paredes calientes sólo ofrece resultados insatisfactorios. No era posible
 60 obtener un recubrimiento uniforme en toda la longitud o en la superficie externa circular de la membrana. Debido a la variación de la concentración de precursor, en el lado de la entrada del reactor se depositaba más que en el extremo de la membrana. Además, una gran parte del precursor se eliminaba de nuevo sin utilizar fuera del reactor con el gas vehículo. Para evitar esto, el recubrimiento con CVD se trasladó a un tubo de vidrio que se podía vaciar. Ahí también sólo se depositaba poco paladio sobre la superficie inerte de la membrana ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sin embargo, en los experimentos de recubrimiento se observó sorprendentemente que había deposiciones de paladio en los puntos de la cara externa de la membrana cerámica, en los que previamente se habían aplicado trazas de grasa. El recubrimiento también se había efectuado en el lugar en el que se encontraba la grasa ya que el precursor organometálico se disolvía preferentemente en la misma.

ES 2 268 635 T3

La idea era entonces que mediante la aplicación dirigida de un agente solubilizante orgánico, aumentar la tasa de deposición y dirigir deliberadamente el lugar de la deposición.

Ejemplo 2

5

Deposición química en fase vapor de paladio sobre membranas cerámicas

El siguiente ejemplo describe la deposición ventajosa de paladio sobre membranas tubulares y cerámicas, en forma de pequeñas agrupaciones de metal, para la producción de membranas catalíticamente activas, pero también se puede trasladar fácilmente a otros metales catalíticamente activos, como p. ej., platino, rodio, plata, oro, níquel, cobre, zinc, estaño, etc. o a otros sustratos que se van a recubrir cerámicos o que contengan carbonos.

Las membranas cerámicas que se van a recubrir tienen una estructura asimétrica, están compuestas por un soporte de porosidad gruesa de α - Al_2O_3 y una capa delgada de porosidad fina sobre la cara externa de la membrana. La capa de revestimiento de porosidad fina puede estar compuesta por diversos materiales cerámicos, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , etc. Los poros de la capa de revestimiento muestran un diámetro promedio de poro típicamente entre 5 nm y 400 nm, el soporte de porosidad gruesa tiene típicamente un diámetro promedio de poro de aproximadamente 3 μm . Las membranas se obtienen comercialmente y se emplean generalmente en la ultrafiltración y la microfiltración. Si la capa de revestimiento de estas membranas se recubre con metales catalíticamente activos u otros componentes catalíticamente activos, se pueden emplear estas membranas para reacciones de gas líquido, p. ej., para las reacciones de hidrogenación con gas de hidrógeno. El educto gaseoso se conduce al interior de la membrana tubular y de este modo a través del soporte de porosidad gruesa se conduce a la capa catalítica. El segundo educto se introduce mediante transporte como fluido o disuelto en un fluido desde la cara externa a la capa catalítica. Mediante fuerza capilar se succiona el fluido, en los poros de la capa de porosidad fina. La presión en el interior de la membrana, sin embargo, es tan elevada que no se encuentra ningún fluido en el soporte de porosidad gruesa. Ambos eductos son transportados de este modo por dos caras distintas a la capa catalítica. El objetivo del recubrimiento es depositar los componentes catalíticamente activos sólo en la capa de revestimiento de porosidad fina y no en el soporte de la membrana de porosidad gruesa, ya que los componentes catalíticos sólo pueden ponerse en contacto con ambos eductos en la capa de revestimiento. Típicamente, se emplean membranas tubulares y cerámicas con un diámetro externo de 10 mm y una longitud de 10 cm. El espesor de la capa de revestimiento es de 1 μm a 40 μm .

Antes del recubrimiento de la membrana con paladio, se determina el peso mediante pesando la membrana, de modo que después se pueda determinar la cantidad de paladio depositado. Para depositar el paladio sólo sobre la capa externa de porosidad fina, se trata la membrana previamente con un agente solubilizante. Se ha observado que la vaselina clara y blanca es bastante adecuada. La vaselina se aplica sobre la cara externa de la membrana, se distribuye uniformemente y poco después se elimina totalmente con pañuelos de papel. Es importante que la vaselina superficial se elimine totalmente después de la aplicación, de este modo permanece sólo una pequeña cantidad de vaselina en los poros de la membrana porosa. En los extremos de la membrana tubular (1, véase la Fig. 1) se introducen dos tapones de vidrio en forma de cono con sellado de teflón (4). En un tubo de vidrio (2) pulido con un volumen de aproximadamente 25 ml, conectado con una válvula de vidrio (3), se aportan 100 mg del precursor de paladio (5). Como precursor de paladio se emplea hexafluoroacetilacetato de paladio (II) (Aldrich 401471). La membrana con los tapones de vidrio se traslada al tubo de vidrio. El diámetro externo de los tapones de vidrio es algo superior al diámetro de la membrana. De este modo se impide que la membrana cerámica en el tubo de vidrio se apoye en la pared de vidrio. Además, de este modo también se impide que el precursor orgánico penetre en el interior del tubo. El tubo de vidrio se cierra a continuación con una válvula de vidrio (3). Para sellar la conexión pulida, se emplea grasa de pulido para temperatura elevada, la unión entre el tubo de vidrio y la válvula de vidrio se asegura con una pinza de metal. A continuación, se elimina el aire del tubo de vidrio con una bomba de vacío y se obtiene un vacío en el tubo de vidrio de aproximadamente 3 mbar de presión absoluta o menor. Después de cerrar la válvula de vidrio, se lleva el tubo de vidrio vaciado a un horno de laboratorio, que tiene una temperatura de 150°C. Al cabo de 30 minutos, se eleva la temperatura del horno a 250°C. Después de alcanzar la temperatura de 250°C, el tubo de vidrio permanece durante 2 horas en el horno. Durante estas 2,5 horas en el horno, la vaselina se vuelve líquida y se distribuye en el sistema de poros de la capa de la membrana de porosidad fina. Debido a las fuerzas capilares, la vaselina líquida permanece sin embargo en los poros pequeños de la capa de porosidad fina y no penetra en el material de soporte de porosidad gruesa, con la condición de que sólo se tenga a disposición poca vaselina. El precursor organometálico se sublima y se disuelve en la vaselina. Simultáneamente, la vaselina se evapora con el tiempo. El hexafluoroacetilacetato de paladio (II) se descompone en paladio metálico y un resto orgánico. De este modo se obtiene el paladio en los lugares en los que anteriormente se encontraba la vaselina. El paladio se deposita de este modo sólo, tal y como se deseaba, en la capa de revestimiento delgada, de porosidad fina, y no en el material de soporte. A continuación, se retira el tubo de vidrio caliente del horno y se abre bajo la campana de ventilación, de modo que la vaselina evaporada y los productos orgánicos gaseosos, que se han formado al descomponerse el precursor, se puedan desprender.

A continuación, la membrana se calienta en un horno de alta temperatura hasta 400°C en corriente de aire (tasa de calentamiento 2 K/min). De este modo se queman restos orgánicos de la membrana cerámica que todavía pudieran estar presentes. El paladio negro-azul se oxida de este modo a un óxido de paladio castaño. La membrana permanece durante 4 horas a 400°C en el horno, a continuación se enfría hasta la temperatura ambiente con 2 K/min. El óxido de paladio obtenido se tiene que reducir después a paladio metálico. Para ello se traslada la membrana a otro tubo de vidrio. Se introduce gas hidrógeno en el tubo de vidrio, a continuación se cierra el tubo de vidrio y se lleva a un horno de laboratorio que tiene una temperatura de 150°C. La membrana permanece 2 horas en el horno, el óxido de

paladio se reduce de este modo a paladio. Después de enfriar, la membrana se seca y a continuación se puede pesar para determinar la cantidad de paladio depositada.

Al contrario que los métodos convencionales de recubrimiento con CVD, descritos en la bibliografía, el método descrito es muy sencillo. Para un reactor de paredes calientes o para un reactor de paredes frías con sustrato calentado, es necesario un esfuerzo muy costoso en aparatos y en las técnicas de regulación. El método descrito tiene suficiente con un tubo de vidrio y un horno normal de laboratorio. La inversión técnica y por ello, los costes para el recubrimiento son, por tanto, especialmente reducidos. El método de CVD descrito facilita un recubrimiento uniforme de las membranas cerámicas a lo largo de toda la longitud de la membrana ya que el recubrimiento con CVD transcurre lentamente en un tubo de vidrio cerrado y el precursor dispone de tiempo suficiente para ser transportado mediante difusión al sustrato. En el caso de un reactor de paredes calientes convencional, el precursor organometálico se transporta con un gas vehículo al sustrato, es decir, el precursor tiene un tiempo de permanencia en el reactor relativamente corto. Simultáneamente, la concentración del precursor y con ello la tasa de deposición varían a lo largo del reactor. A la entrada del reactor, la concentración de precursor y con ello la velocidad de deposición, es alta, hacia el final del reactor la concentración y la velocidad de deposición van siendo menores. En el caso de una membrana tubular cerámica esto significa que en un extremo de la membrana se deposita demasiado paladio y en el otro extremo demasiado poco. Además, el tiempo de permanencia en el reactor puede ser demasiado corto y por ello el precursor no utilizado se transporta de nuevo fuera del reactor junto con el gas vehículo. Además, en el caso de un reactor convencional de paredes calientes, las paredes calientes del reactor se recubren fácilmente. En general, con el procedimiento de deposición con CVD lenta, de acuerdo con la invención y empleando un agente solubilizante como la vaselina, se consiguen unas tasas de deposición muy altas de 60% - 90%, en comparación con los métodos de CVD convencionales y la deposición tiene lugar con una distribución uniforme en toda la superficie de la membrana. En el caso especial de metales nobles costosos, como el paladio, tiene una notable importancia.

Ejemplo 3

Recubrimiento de materiales inertes y caracterización de las partículas metálicas depositadas con microscopía electrónica de transmisión

Con ayuda del método de recubrimiento de acuerdo con la invención, se pueden recubrir materiales inertes cerámicos, como p. ej., α -Al₂O₃ o materiales con superficie específica menor. Una membrana cerámica con una capa de revestimiento de α -Al₂O₃ se recubrió con paladio conforme a lo prescrito en el Ejemplo 2. Al emplear la membrana a continuación para la reducción de nitrato y de nitrito, en una mezcla de reacción acuosa, no se pudo detectar ninguna lixiviación del paladio y ninguna desactivación de la membrana catalíticamente activa, durante un periodo de tiempo de 2 meses. Con una caracterización subsiguiente de las partículas de paladio depositadas con ayuda de un microscopio electrónico de transmisión (MET), se podía mostrar que las agrupaciones de metal estaban íntimamente unidas a la superficie cerámica. Las partículas de paladio se presentan en forma de hemisferios sobre el material del soporte (véase la Fig. 2). No aparecen agrupaciones de metales hemisféricas aisladas. Mediante la unión íntima entre las agrupaciones de paladio y el soporte cerámico, no se pierde paladio durante la reacción en disolvente acuoso u orgánico. Con la caracterización con MET se puede calcular además la distribución de los diámetros de las agrupaciones de metal, midiendo el diámetro de la agrupación sobre una fotografía del MET. La Fig. 3 muestra una distribución típica del diámetro de las agrupaciones de paladio sobre una membrana cerámica, con una capa de revestimiento de ZrO₂. El diámetro medio de las partículas de paladio es 7 nm. El metal catalítico se deposita también en forma muy dispersa como nanopartículas sobre los soportes cerámicos. El método de recubrimiento de acuerdo con la invención es adecuado, por tanto, para la producción de catalizadores muy dispersos.

Ejemplo 4

Preparación de membranas de paladio gruesas para separar el hidrógeno de mezclas de gases

Para producir una capa gruesa de paladio sin imperfecciones sobre una membrana cerámica o una membrana de metal sinterizado, se puede utilizar una deposición química en húmedo, sin corriente (deposición por reducción química autocatalítica, del inglés "Electroless Plating"). Para ello se producen en primer lugar sobre la superficie de la membrana, brotes de paladio en donde la membrana se sumerge alternativamente en solución clorhídrica de cloruro de Zinc (SnCl₂) y en solución clorhídrica de cloruro de paladio (PdCl₂). Este proceso se repite de tres a diez veces. Mediante la oxidación de los iones Sn²⁺ a Sn⁴⁺, se reducen de este modo los iones paladio (Pd²⁺) a paladio elemental. A continuación, se elimina de nuevo el cloruro de zinc en exceso mediante lavado con agua destilada. Este recubrimiento previo proporciona partículas de paladio relativamente grandes (aproximadamente 100 nm a 200 nm) en la capa de revestimiento de la membrana. Las partículas de paladio están fijadas además de forma insuficiente sobre la superficie de la membrana y el recubrimiento de la membrana puede tener lugar de forma muy irregular. A continuación, tiene lugar la deposición sin corriente, química en húmedo (Electroless Plating) del paladio con una solución de recubrimiento de cloruro de paladio disuelta en hidróxido amónico que se había estabilizado con EDTA-sódico. A esta solución se añaden sucesivamente los agentes reductores hidrazina y formaldehído. A continuación, se traslada una membrana recubierta previamente, a la solución de recubrimiento y la solución se calienta. El paladio crece de este modo sobre los brotes de paladio formados en el recubrimiento previo. Después, la membrana se lava con agua destilada, se seca y se traslada de nuevo a una solución de recubrimiento de nuevo aporte. El proceso de recubrimiento se repite todas las veces que sean necesarias hasta que se alcance el espesor deseado de la capa y de

este modo crezca una capa de paladio impermeable a los gases y sin imperfecciones. Las membranas producidas de este modo, sirven para la separación del hidrógeno procedente de mezclas gaseosas y se pueden utilizar en diversas reacciones técnicas.

5 Si el recubrimiento previo descrito con adición alterna de solución clorhídrica de cloruro de Zinc (SnCl_2) y solución clorhídrica de cloruro de paladio (PdCl_2), se sustituye por el método de recubrimiento de acuerdo con la invención, correspondiente al Ejemplo 2, se obtienen las siguientes ventajas: para el recubrimiento son suficientes menores cantidades de paladio, ya que con el método CVD se producen agrupaciones menores de paladio (5 nm - 15 nm, en lugar de 100 nm - 200 nm) en la capa de revestimiento de la membrana. Además, la membrana se recubre uniformemente y
10 las agrupaciones de paladio están firmemente fijadas a la membrana cerámica o a la membrana de metal sinterizado. Otra ventaja del método de CVD de acuerdo con la invención, es que también se puede depositar sobre superficies de membranas rugosas (p. ej., sobre una membrana de metal sinterizado), agrupaciones de paladio de forma uniforme sobre toda la superficie de la capa de revestimiento, también sobre puntos de acceso difícil, ya que el solubilizante líquido se distribuye uniformemente sobre toda la superficie. Experimentos de recubrimiento han mostrado que al
15 emplear el método de CVD de acuerdo con la invención, como recubrimiento previo, se tiene que depositar mucha menos cantidad de paladio durante el "Electroless Plating" subsiguiente, para obtener una capa de paladio gruesa. De este modo, son suficientes espesores de la capa de paladio de 10 μm , para obtener una capa sin imperfecciones. En los métodos convencionales son necesarios espesores de la capa de aproximadamente 20 μm . De este modo, se pueden economizar cantidades importantes del costoso metal noble paladio. La fijación firme de las agrupaciones de paladio
20 depositadas según el método de CVD de acuerdo con la invención, impide además un posterior desprendimiento de la capa de paladio, lo que aumenta decididamente la persistencia de la membrana así producida.

Ejemplo 5

25 *Control del lugar de la deposición y control de la profundidad de la penetración en una estructura cerámica porosa*

Tal y como se ha descrito en el Ejemplo 2, la vaselina líquida se distribuye al calentar sobre la capa de revestimiento de la membrana, pero permanece retenida en los pequeños poros de la capa de porosidad fina, debido a la fuerza capilar y no penetra así en la estructura de porosidad gruesa del soporte. De este modo es posible depositar el paladio sólo
30 en la capa de la membrana de porosidad fina y no en el soporte (véase la Fig. 4). Con los métodos convencionales, como p. ej., la impregnación húmeda, esto no es posible. Además, experimentos de microanálisis con haz de electrones (ESMA) han mostrado que la concentración del paladio depositado dentro de la capa de porosidad fina es constante, es decir, no hay gradientes de concentración hacia dentro. La Fig. 5 muestra un análisis con ESMA de una membrana cerámica recubierta con una capa de revestimiento de ZrO_2 y un soporte de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se presentan las concentraciones de Zr, Al y Pd a lo largo de la distancia desde la cara externa de la membrana. Según el método descrito en el Ejemplo 2, se depositaron 33,4 mg de paladio sobre un trozo de membrana tubular de 10 cm de longitud. El análisis muestra sorprendentemente que la concentración de paladio en la capa de revestimiento de ZrO_2 no disminuye desde fuera hacia dentro, sino que permanece relativamente constante. La concentración de Pd hasta aumenta ligeramente hacia el interior. Al final de la capa de revestimiento de ZrO_2 , disminuye también de forma brusca el contenido en paladio. En
40 el soporte de aluminio no se deposita apenas paladio.

Las técnicas convencionales de recubrimiento con CVD producen películas delgadas sobre una superficie del sustrato, también son métodos de recubrimiento de superficies. Con el procedimiento de recubrimiento con CVD de acuerdo con la invención, se pueden depositar también profundamente componentes catalíticos. Mediante la variación
45 de la cantidad de solubilizante, se puede dirigir durante el recubrimiento la profundidad de la penetración en una estructura cerámica porosa. Si se utiliza más vaselina y se deja penetrar la vaselina en el soporte, también se puede recubrir el soporte cerámico de porosidad gruesa. La cantidad de vaselina utilizada, el tiempo durante el cual se puede distribuir la vaselina y también la temperatura, determinan la profundidad de la penetración de la vaselina y con ello también la deposición del paladio. La Fig. 6 muestra un ejemplo en el que se depositó el paladio con profundidades
50 variables en una membrana cerámica. En la Fig. 6, a la izquierda, se puede observar un trozo de membrana cerámica en la que el paladio sólo se ha depositado en la capa de revestimiento. En el centro de la Fig. 6 y a la derecha, se recubrió parcial o totalmente un soporte de cerámica de porosidad gruesa. La transición de un soporte recubierto a un vehículo no recubierto en el centro de la Fig. 6, se refleja muy claramente. Para dejar que el precursor penetre más profundamente en la membrana cerámica, se aplica una capa de vaselina más espesa sobre la cara externa de la membrana. Al calentar a continuación la membrana a aproximadamente 80°C, la vaselina se licua y es absorbida
55 totalmente por el sistema de poros de la membrana cerámica. El sistema de poros, se rellena desde fuera hacia dentro según la cantidad correspondiente de solubilizante. La penetración del solubilizante en una estructura porosa y de este modo el depósito de paladio, se puede manipular principalmente por la cantidad de solubilizante, pero también por el tiempo de penetración, así como la temperatura presente en el proceso.

60 Con el uso de la vaselina se pueden recubrir determinados puntos deseados sobre un material cerámico o que contenga carbono. Otros puntos se pueden evitar. El metal que se va a depositar, p. ej., paladio, se depositará sobre materiales inertes siempre en el lugar en el que se había aplicado antes la vaselina. La Fig. 7 muestra un ejemplo en el que se recubren con paladio determinados puntos sobre un material de soporte poroso de cerámica, a base de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a la vez que simultáneamente se evitan otros puntos. Previamente se aplicó el solubilizante sólo en los puntos deseados.
65 Después de recubrir con CVD se observaba en el tubo de vidrio que el paladio se había depositado principalmente en los puntos en los que anteriormente se había aplicado el solubilizante.

ES 2 268 635 T3

Ejemplo 6

Modificación de una membrana cerámica con una capa de carbono y un recubrimiento posterior con paladio

5 Una membrana cerámica de α -Al₂O₃ o de ZrO₂ muestra una superficie específica interna muy baja. Para obtener en una membrana cerámica tal una superficie elevada, se puede modificar mediante la aplicación de una capa de carbono con mayor superficie interna, en el sistema de poros. Sobre esa capa de carbono se puede depositar después paladio según el ejemplo 2, u otro metal catalíticamente activo. Mediante el cambio del material del soporte, también es posible, variar las propiedades catalíticas de la membrana. De este modo, una capa de carbono muestra más propiedades hidrófobas que una membrana cerámica pura.

15 Para el recubrimiento de una membrana cerámica u otro soporte cerámico, con una capa de carbono de superficie específica interna elevada, se tiene que producir en primer lugar una resina de poli(alcohol furfurílico). Para ello se disponen 100 ml del monómero alcohol furfurílico (Fluka 48100) en un vaso de vidrio de 250 ml. El alcohol se agita con un agitador magnético y a continuación se añaden muy lentamente 2 ml de ácido nítrico al 65%. El vaso de vidrio se cubre con una campana de vidrio, sin embargo, el vaso de vidrio no se debe cerrar y el alcohol tiene que quedar en contacto con el aire circundante. El alcohol se calienta hasta aproximadamente 40°C y el líquido ligeramente verde se oscurece al producirse la polimerización. El alcohol se agita durante un día entero. Durante ese tiempo tiene lugar la polimerización catalizada con ácido, el líquido se vuelve más oscuro y viscoso. Al día siguiente, la resina se calienta lentamente a 80°C bajo agitación, la temperatura se mantiene durante una hora. A continuación, se deja enfriar de nuevo la resina, agitando continuamente la resina y el vaso de vidrio sigue cubierto con una campana de vidrio. La agitación debe evitar entre otros, que se produzca un retraso en la ebullición debido al calor liberado durante la polimerización. La campana de vidrio hace posible un reflujo de los vapores ascendentes e impide una contaminación de la resina. El tercer y el cuarto día se vuelve a calentar a 80°C la resina de polifurfurilo, se mantiene una hora la temperatura y después se vuelve a enfriar. A continuación, se sigue agitando la resina durante dos días. Finalmente se obtiene una resina de poli(alcohol furfurílico) viscosa, castaño oscura que para almacenar se puede embotellar en una botella de plástico. La resina producida se puede almacenar durante varios meses.

30 Mediante la variación de las condiciones de la polimerización, se pueden producir resinas de polifurfurilo con distintas viscosidades para diferentes usos. Para ello, la polimerización a 80°C tiene distintas duraciones o frecuencias diferentes, o bien la polimerización se realiza a temperatura menor o mayor. Sin embargo no se debe superar la temperatura de 90°C, ya que el calor de reacción liberado puede conducir fácilmente a un retraso en la ebullición. Por la mezcla de la resina con acetona se puede diluir también para diversos usos.

35 La resina de poli(alcohol furfurílico) así producida se puede aplicar entonces de distintas formas a una membrana cerámica, p. ej., como una fina película para la preparación de una membrana para la separación de gases o se puede depositar en los poros de la capa de porosidad fina o se puede aplicar sobre las paredes de los poros de la capa de revestimiento de porosidad fina.

40 Para recubrir con carbono sólo las paredes de los poros de la capa de revestimiento de porosidad fina de una membrana, se rellenan en primer lugar los poros de la capa de la membrana con resina de poli(alcohol furfurílico). La resina se puede aplicar con un pincel o según se desee sobre la capa de la membrana. Después de un tiempo de reacción de 20 minutos, se introduce la membrana tubular en un soporte para membranas. Los extremos de la membrana se sellan para ello con silicona. Mediante el soplado de la resina con una presión de aire de 18 bar a 20 bar, se retira de nuevo la resina de los poros. Sólo en las paredes de los poros queda una película más fina. La corriente de aire se mantiene a través de la membrana durante otros 30 minutos hasta que la resina en las paredes de los poros se seca o se solidifica. La membrana se traslada a continuación a un horno de laboratorio normal, cuya temperatura se eleva desde la temperatura ambiente hasta 250°C, en un tiempo de 60 minutos. La membrana permanece durante 2 horas en la corriente de aire en el horno a 250°C. El color de la resina cambia de castaño oscuro hasta gris-negro. Después de enfriar el horno, la membrana se traslada a un horno tubular con conexiones de gas. La membrana tubular se encuentra en un horno dentro de un tubo de cuarzo tubular y está sostenida por el soporte de forma que no roce las paredes del tubo de cuarzo. La temperatura del horno se incrementa con una tasa de calentamiento de 1 K/min hasta 900°C, llevando una corriente de helio (20 ml/min, presión ambiental) con una proporción volumétrica de 1% a 5% de hidrógeno a través del tubo de cuarzo. La membrana permanece a 900°C bajo flujo gaseoso durante otras 20 horas en el horno, a continuación se enfría de nuevo con 1 K/min a la temperatura ambiente. La capa de carbono obtenida en la membrana tiene una superficie específica muy alta de aproximadamente 1400 m²/g, muestra un volumen de microporos acumulativo de aproximadamente 0,5 cm³/g (determinado según Horvath-Kawazoe, Dubinin-Radushkevich) así como un volumen de mesoporos acumulativo de 1,35 cm³/g (determinado según Barret, Joyner y Halenda) y conduce la corriente eléctrica. Cambiando las condiciones de la pirólisis (temperatura, tasa de calentamiento, gas de lavado, etc.) se puede intervenir específicamente sobre las propiedades de la capa de carbono.

65 A continuación, la membrana cerámica modificada de este modo, con carbono en las paredes de los poros, de acuerdo con el ejemplo 2, se puede recubrir con paladio o con otro metal catalíticamente activo o con otro compuesto catalíticamente activo.

Ejemplo 7

Recubrimiento de superficies cerámicas, no porosas y rugosas

5 Además de los materiales porosos, también se pueden recubrir superficies no porosas que poseen cierta rugosidad de la superficie, con metales catalíticos o compuestos catalíticos. El solubilizante orgánico, p. ej., vaselina, se aplica para ello sobre la superficie rugosa que se va a recubrir. Durante el proceso subsiguiente de recubrimiento con CVD, el solubilizante se vuelve líquido mediante calentamiento y se distribuye de este modo uniformemente en la superficie rugosa. El precursor organometálico se puede disolver en el solubilizante orgánico y descomponerse a continuación con el aumento de la temperatura, mediante descomposición térmica en el metal y en el resto orgánico, mientras que el solubilizante se evapora simultáneamente. La rugosidad de la superficie en el intervalo de nanómetros o micrómetros es necesaria para poder absorber el solubilizante. Con este uso, se pueden recubrir, p. ej., los canales de un soporte de catalizador monolítico o un reactor con microestructura.

15 Ejemplo 8

Producción de catalizadores de envoltura

20 En la Fig. 8 se observa la distribución del paladio sobre una membrana, en cuya cara externa se ha aplicado una capa fina ($1\ \mu\text{m} - 2\ \mu\text{m}$) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La medida de la distribución se realizó con microanálisis electrónico de barrido. El recubrimiento de esta membrana se realizó en un tubo de vidrio según el ejemplo 2, pero sin una aplicación anterior de solubilizante. El $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee una gran superficie y centros activos (grupos OH en la superficie) con los que puede reaccionar el precursor. De este modo, el paladio se deposita preferentemente en la capa muy fina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Granos de esféricos de catalizador, sobre cuya cara externa se había aplicado una capa fina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, podían recubrir de este modo de forma dirigida, también a modo de ejemplo, esta capa con paladio. Así se podían producir catalizadores de envoltura con una fina capa catalítica en la cara externa del grano del catalizador.

30 Tal y como se ha mostrado en el Ejemplo 4, se puede controlar la profundidad de la penetración en una capa porosa, mediante la cantidad de solubilizante utilizado. Este efecto también se puede utilizar para producir catalizadores de envoltura, también cuando no está presente una capa con superficie elevada o centros activos sobre los gránulos de catalizador que se van a recubrir. Aplicando un solubilizante orgánico, p. ej., en un procedimiento de pulverización sobre soportes catalíticos porosos, esféricos y un recubrimiento con CVD posterior, se pueden depositar metales catalíticos sobre los granos de catalizador. El espesor de la envoltura catalítica que se va a formar se puede controlar a través de la cantidad aplicada de solubilizante, así como por el tiempo de reacción y la temperatura.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para el recubrimiento de un sustrato con un metal o un compuesto metálico, en donde el sustrato se recubre mediante un compuesto inicial gaseoso, organometálico, **caracterizado** porque un solubilizante orgánico para el compuesto inicial organometálico, se aplica sobre el sustrato antes de recubrir mediante el compuesto inicial organometálico.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto inicial organometálico en forma de sólido y el sustrato tratado previamente con el solubilizante, se introducen en un recipiente cerrado, a continuación el recipiente se vacía y se calienta y porque de este modo se sublima el compuesto inicial organometálico.
- 15 3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como solubilizante orgánico se emplean parafinas con intervalos de reblandecimiento entre 30°C - 150°C e intervalos de vaporización entre 80°C - 300°C.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque como solubilizante orgánico se emplea la vaselina blanca.
- 25 5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como compuesto inicial organometálico se emplea el hexafluoroacetilacetonato de paladio (II) y para el recubrimiento del sustrato, el recipiente con el compuesto inicial y el sustrato permanecen durante varias horas en un horno a una temperatura de aproximadamente 250°C.
- 30 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el solubilizante orgánico se aplica de forma selectiva sobre el sustrato.
- 35 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en el caso del sustrato se trata de una membrana cerámica porosa y en el caso del recubrimiento de componentes catalíticamente activos.
- 40 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato que se va a recubrir es una membrana cerámica porosa que presenta una estructura simétrica o asimétrica.
- 45 9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato que se va a recubrir es una membrana porosa de vidrio que presenta una estructura simétrica o asimétrica.
- 50 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato que se va a recubrir es una membrana metálica porosa que presenta una estructura simétrica o asimétrica.
- 55 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato que se va a recubrir es una membrana porosa de carbono que presenta una estructura simétrica o asimétrica o una membrana inorgánica, porosa que contiene carbono.
- 60 12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque en los poros o sobre la superficie del material de soporte cerámico, antes de depositar mediante CVD los componentes catalíticamente activos, se genera mediante la pirolisis de la resina de poli(alcohol furfúlico) una capa de carbono, conductora y microporosa con una superficie interna elevada.
- 65 13. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el sustrato que se va a recubrir es un soporte de catalizador poroso, inorgánico en forma de gránulos, por ejemplo, a base de óxido de aluminio, dióxido de zirconio, dióxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de magnesio o a base de otro material empleado frecuentemente como soporte de catalizador.
14. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el lugar de la deposición sobre un material de soporte no poroso o poroso, está controlado específicamente por la aplicación de una distribución irregular del solubilizante orgánico, antes del proceso de deposición.
15. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la profundidad de la deposición en un material de soporte poroso, se controla específicamente mediante el uso de una cantidad determinada de solubilizante orgánico, antes de la deposición.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque mediante el control de la profundidad de la deposición de los componentes catalíticos en un material de soporte poroso, se producen los catalizadores de envoltura en forma de gránulos.
17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como componentes catalíticamente activos se emplean metales nobles, tales como por ejemplo, paladio, platino, rodio, plata u oro.

ES 2 268 635 T3

18. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como componentes catalíticamente activos se emplean metales de transición, tales como por ejemplo el níquel, el cobre, el zinc o el estaño.

5 19. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque como componentes catalíticamente activos se emplean compuestos metálicos que se forman durante la descomposición de los compuestos iniciales organometálicos o por un postratamiento posterior de los metales depositados.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

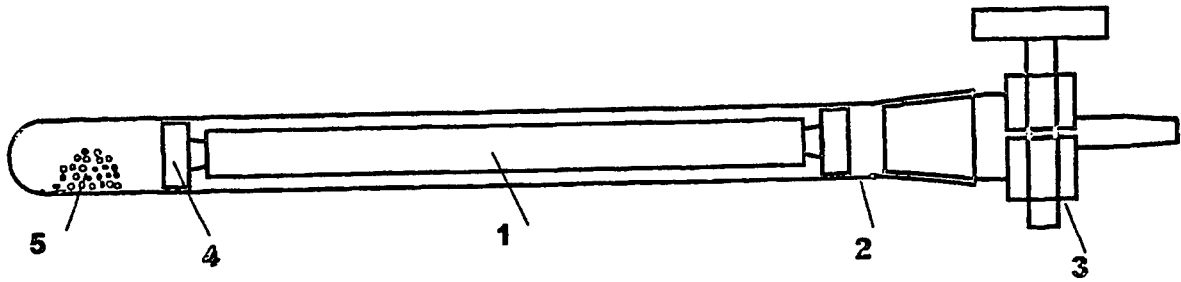


Fig. 1

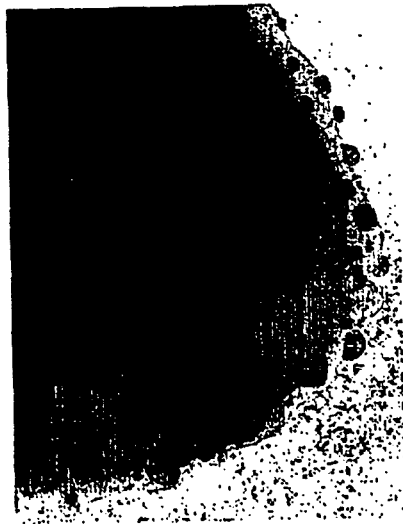


Fig. 2

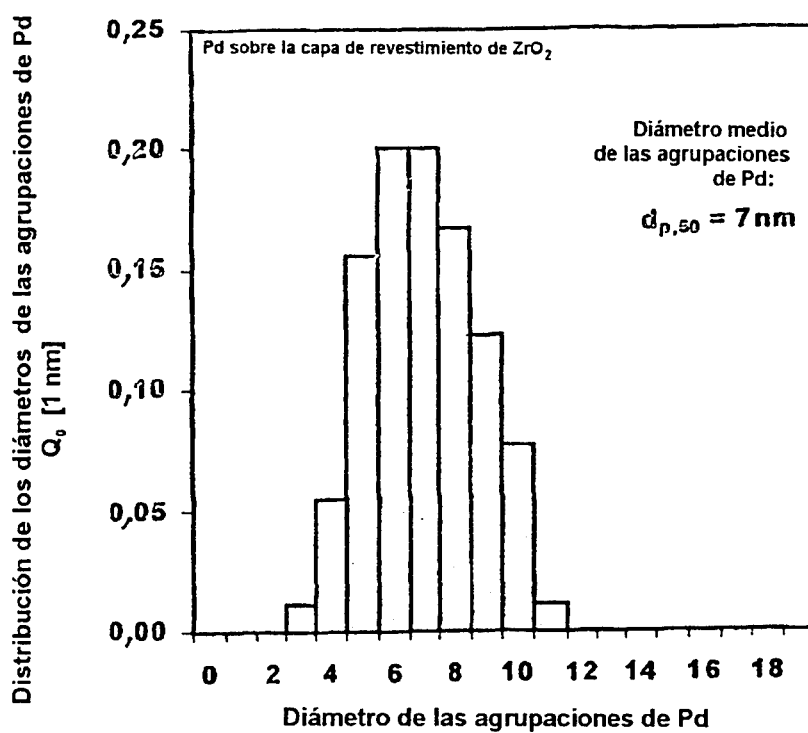


Fig. 3

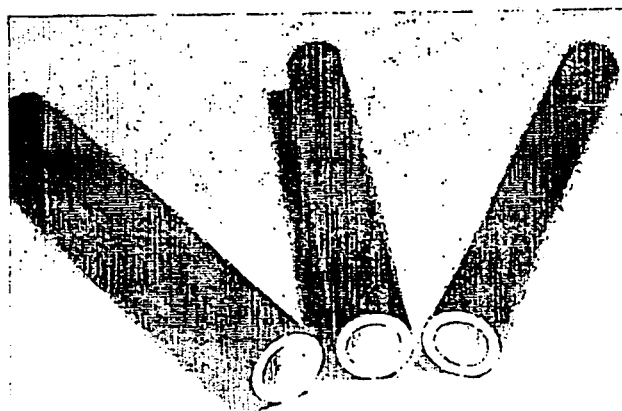


Fig. 4

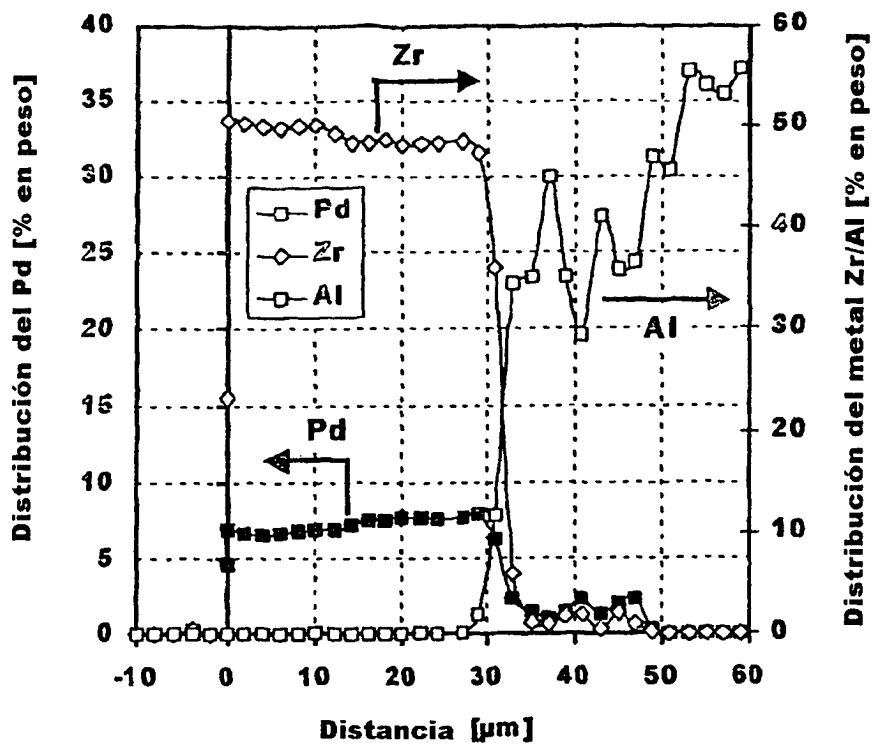


Fig. 5



Fig. 6

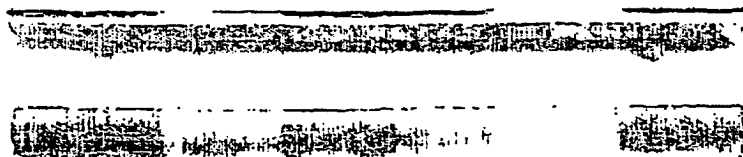


Fig. 7

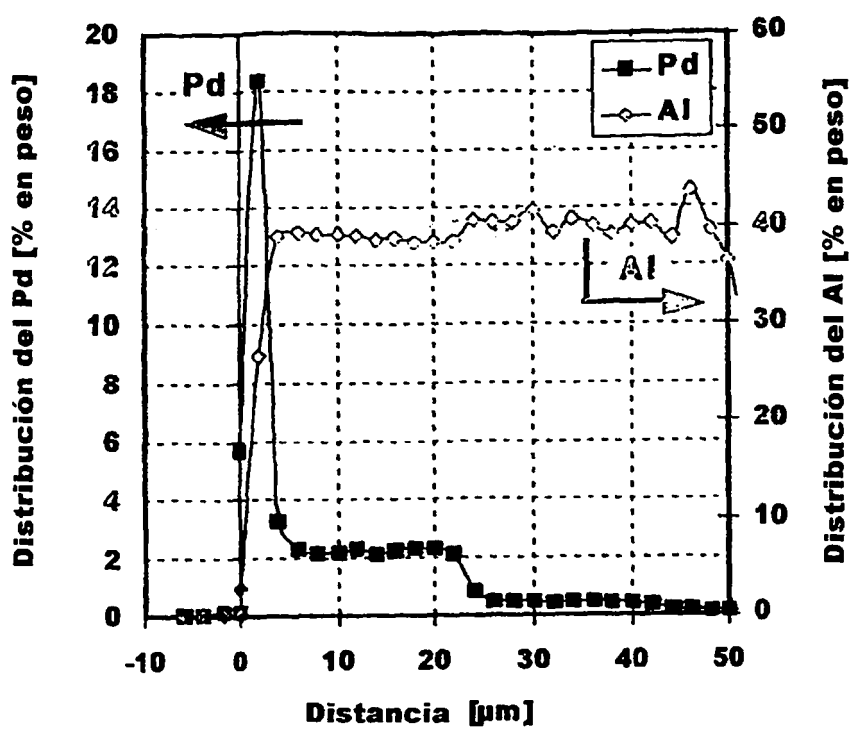


Fig. 8