



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 221 579**

⑫ Número de solicitud: 200301427

⑬ Int. Cl.

G01N 27/12 (2006.01)

G01N 33/00 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION

B1

⑮ Fecha de presentación: **12.06.2003**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2004**

Fecha de la concesión: **20.01.2005**

⑰ Fecha de anuncio de la concesión: **01.03.2006**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la patente:
01.03.2006

⑲ Titular/es: **Universidad de Zaragoza
c/ Baltasar Gracián, 1 Entlo.
50009 Zaragoza, ES**

⑳ Inventor/es: **Santamaría Ramiro, Jesús Marcos;
Vilaseca Llosada, Montserrat;
Coronas Ceresuela, Joaquín Juan;
Cabot Codina, Andreu;
Cirera Hernández, Albert;
Cornet Calveras, Albert;
Morante Lleónart, Joan Ramón y
Jané Crumols, Ramón**

㉑ Agente: **No consta**

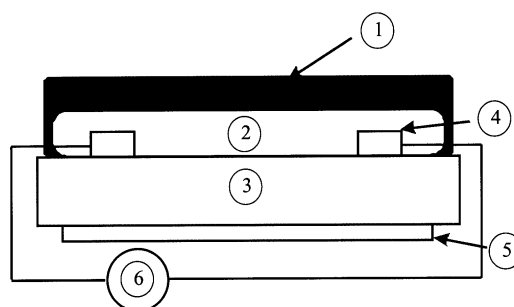
㉒ Título: **Sensores de gas con selectividad mejorada mediante capas zeolíticas.**

㉓ Resumen:

Sensores de gas con selectividad mejorada mediante capas zeolíticas.

Sistema para la detección de gases presentes en el gas natural (almacenamiento, redes de distribución, uso doméstico) y en los productos derivados de su uso (hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono). Sistema que consiste en un conjunto de sensores de óxido de estaño modificados con zeolitas que actúan como adsorbentes y filtros y permiten detectar selectivamente hidrocarburos, como por ejemplo metano y propano, en presencia de moléculas polares de bajo peso molecular y de humedad.

La presente invención se encuadra dentro del campo de los sistemas de detección en ambientes interiores de componentes del gas natural y de productos derivados del uso de éste.



ES 2 221 579 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Sensores de gas con selectividad mejorada mediante capas zeolíticas.

Sistema para la detección de gases presentes en el gas natural (almacenamiento, redes de distribución, uso doméstico) y en los productos derivados de su uso (hidrocarburos inquemados y monóxido de carbono). Sistema que consiste en un conjunto de sensores de óxido de estaño modificados con zeolitas que actúan como adsorbentes y filtros y permiten detectar selectivamente hidrocarburos, como por ejemplo metano y propano, en presencia de moléculas polares de bajo peso molecular y de humedad.

La presente invención se encuadra dentro del campo de los sistemas de detección en ambientes interiores de componentes del gas natural y de productos derivados del uso de éste.

Estado de la técnica

En las últimas décadas los sensores basados en óxido de estaño se han convertido en uno de los sistemas de estado sólido más utilizados en la construcción de alarmas de gas para aplicaciones domésticas, comerciales e industriales (Göpel y cols., *Sensors and Actuators B*, 26-27, 12, 1995). Los principales problemas de estos sensores se derivan de las interferencias producidas por otras moléculas presentes en la mezcla gaseosa, lo que merma su selectividad y hace que se produzcan falsas alarmas y errores en la lectura del detector.

Para solucionar estos problemas se han seguido varias estrategias: uso de materiales dopados más sensibles a unos gases que a otros (Sberverglieri, *Sensors and Actuators B*, 23, 103, 1995; Shimizu y cols., *Sensors and Actuators B*, 46, 163, 1998; Moon y cols., *Sensors and Actuators B*, 87, 464, 2002); trabajar con pulsos de temperatura para detectar unos gases a bajas temperaturas y otros a temperaturas más elevadas (Jaegle y cols., *Sensors and Actuators B*, 57, 130, 1999; Schweizer-Berberich y cols., *Sensors and Actuators B*, 65, 91, 2000); análisis de la señal obtenida (Huyberechts y cols., *Sensors and Actuators B*, 45, 123, 1997; Xiao-bo y cols., *Sensors and Actuators B*, 87, 437, 2002) y uso de filtros tanto activos como pasivos para eliminar o reducir el efecto de la presencia de interferencias (Feng y cols. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1, 220, 1994; Schweizer-Berberich y cols., *Sensors and Actuators B*, 58, 318, 1999).

En el caso de filtros, algunos procedimientos utilizan zeolitas, por ejemplo: en alarmas de gas para la detección de CO y CH₄ se utiliza un filtro de zeolita hidrofóbica para evitar lecturas erróneas (US5969623); mientras que un sensor de hidrocarburos utiliza un filtro zeolítico en EP0848250. En la invención EP0094863 se utiliza zeolita en polvo como adsorbente para inmovilizar sustancias indeseadas, mientras se permite el paso de gases combustibles al sensor. También se utilizan filtros de zeolita con Pt y Cu para quemar los hidrocarburos de bajo peso molecular y permitir el paso de hidrocarburos de elevado peso molecular a través de los espacios entre cristales (US5296196).

Las zeolitas son aluminosilicatos con una estructura microporosa y regular constituida por grupos tetraédricos del tipo TO₄ (donde T es Si o Al), que se unen entre sí por los vértices, donde se sitúan los átomos de oxígeno. Se crean así cavidades o redes unidas mediante anillos o aberturas de poros que definen su

forma y tamaño. Se conocen hasta unas 135 estructuras zeolíticas diferentes (Atlas de zeolitas, 2002). Como ejemplo destacamos la silicalita y la ZSM-5 que pertenecen a la familia de los pentasiles del grupo MFI, con tamaños de poro de 0,51 a 0,56 nm, y relaciones Si/Al = (silicalita) y Si/Al = 2,5 a 95 (ZSM-5). Otro ejemplo es la zeolita A, con estructura LTA, una de las zeolitas con mayores aplicaciones industriales, con tamaño de poro de 0,41 nm (en su forma sódica) y Si/Al = 1. Existen también otros materiales microporosos y cristalinos, tales como los denominados SAPOs y AlPOs y los tinanosilicatos y materiales afines, que participan de muchas de las propiedades de las zeolitas y que son adecuados también para la invención que se propone aquí.

Existen aplicaciones de zeolitas en sensores como material sensible. Así se han propuesto sensores capacitivos de humedad que comparan la impedancia de un electrodo sin recubrir con la de otro recubierto por una capa de zeolita capaz de adsorber la humedad (WO0190732). Otro sensor selectivo para la detección de amoníaco en gases ricos en oxígeno con NOx está formado por una capa de zeolita hidrofóbica de baja acidez con poros del mismo tamaño que el amoníaco (US6069013). También es posible detectar hidrocarburos en atmósferas con bajas concentraciones de oxígeno (US5965451).

Los procesos existentes, que en parte se acaban de descubrir, basados en el uso de zeolitas, y en general de materiales microporosos, utilizan filtros adsorbentes formados por pequeños depósitos o lechos de zeolita en polvo, gránulos o pastillas que se emplazan antes del material sensor (óxido metálico semiconductor, en la mayoría de los casos SnO₂) con una función denominada de barrera. Estos lechos o depósitos están limitados por su capacidad adsorbente, lo que crea grandes problemas a la hora de regenerarlos para mantener su actividad. Sería muy interesante disponer de un sistema que permitiera la detección selectiva de componentes del gas natural y de productos derivados de su uso mediante la combinación de una capa de zeolita, crecida justo sobre la superficie del material semiconductor, con las propiedades de las membranas (trabajo en continuo, sin necesidad de regeneración) y de adsorción según la composición de la capa. El papel de esta capa zeolítica, según el tipo de zeolita utilizado, podría ser doble: concentrador o limitador del acceso de ciertas especies sobre/a la superficie del óxido semiconductor.

Capas de zeolitas crecidas sobre soportes porosos han dado lugar a membranas zeolíticas capaces de llevar a cabo separaciones que suelen estar gobernadas por la adsorción competitiva (combinada con la difusión superficial de la fase adsorbida) cuando la temperatura es baja, y por la difusión activada a medida que la temperatura aumenta. Los poros zeolíticos son del tamaño de las moléculas involucradas en las separaciones, lo que permite a estas membranas realizar separaciones que están fuera del alcance de las membranas comunes (Coronas y Santamaría, *Sep. Pur. Meth.*, 28, 127, 1999).

Descripción de la invención

La presente invención consiste en:

Sistema para la detección selectiva de gases mediante la introducción de materiales microporosos como adsorbentes y filtros sobre sensores semiconductores. Desde el punto de vista de la detección de gases, interponer una barrera de material zeolítico en el ca-

mino hacia el sensor permitiría dejar pasar unos gases u otros, dependiendo de la zeolita y de las condiciones de operación. Se puede utilizar una capa de zeolita hidrofílica para restringir el acceso de moléculas interferentes polares (agua, alcoholes) a la parte activa del sensor de cara a la detección de gases (CO) o hidrocarburos (CH₄), mientras que una capa de zeolita organofílica retendría gases interferentes tales como hidrocarburos (etano y superiores). Por otro lado, podría darse la aplicación opuesta: la capa de zeolita podría provocar la adsorción preferencial de un compuesto dado aumentando así su concentración sobre la superficie sensible del óxido semiconductor, e incrementando así la sensibilidad del sensor.

Descripción de las figuras

La figura 1 muestra un posible esquema de sensor modificado con una capa de zeolita. La capa de zeolita (1) puede ser organofílica o hidrofílica, esta capa está sintetizada sobre óxido de estaño dopado con Pd (2), que está depositado sobre una placa de alúmina (3). El sensor tiene unos electrodos de Pt (4) para medir la resistencia con un voltímetro digital (6). Para alcanzar la temperatura de trabajo necesaria se utiliza una resistencia calefactora de Pt (5) impresa en la parte posterior de la placa de alúmina.

La figura 2 muestra la variación de la resistencia con el tiempo en función de la concentración de metano y etanol para un sensor de referencia y para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI.

La figura 3 muestra la variación de la resistencia con el tiempo en función de la concentración de metano y etanol para un sensor de referencia y para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA.

La figura 4 muestra la variación de la resistencia con el tiempo en función de la concentración de propano y etanol mezclados para un sensor de referencia, para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI y para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA.

La figura 5 muestra la variación de la resistencia con el tiempo en función de la concentración de metano y etanol para un sensor de referencia, para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI y para un sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA en presencia de un 50% de humedad relativa.

Modos de realizar la invención

Habiendo descrito la invención, ésta se ilustra en los siguientes ejemplos, que no deben considerarse limitativos del alcance de la misma.

Ejemplo 1

Se ha preparado una capa de silicalita (MFI) sobre un sensor de óxido de estaño dopado con Pd. Primero se ha sembrado el sensor *in situ* introduciéndolo en un autoclave a 130°C durante 2 h con un gel de composición molar: 10 SiO₂: 2.4 TPAOH:1 NaOH: 110 H₂O (Lovallo y cols. A. I. Ch. E. J. 42, 3020, 1996), donde TPAOH es hidróxido de tetrapropilamonio.

En esta primera síntesis se forma una capa homogénea de nanocristales de silicalita de aproximadamente 100 nm de diámetro que cubre totalmente la superficie del sensor. A continuación se procede al intercrecimiento de los nanocristales para obtener una capa policristalina continua de aproximadamente 10 µm de espesor mediante un tratamiento hidrotermal *in situ* a 175°C durante 18 h con un gel de síntesis de composición molar: 1 TPABr: 4.5 TEOS: 1 KOH: 1000 H₂O (Xomeritakis y cols. Chem. Eng. Sci. 54, 3521, 1999), donde TPABr es bromuro de tetrapropi-

lamonio y TEOS tetraortosilicato. Después de la síntesis el sensor se lava con agua desionizada, se seca y se calcina a 480°C durante 8 h (con rampas de calentamiento y enfriamiento de 0.5 y 1°C/min respectivamente) para eliminar el agente estructurante (TPA⁺).

Las respuestas de los sensores se obtienen en un sistema experimental similar al descrito por Cirera y cols. (Sens. Actuators B 78, 151, 2001). Se alimenta una corriente de aire, controlada mediante medidores de flujo másico (200 cm³ (STP)/min), con la concentración deseada de compuestos orgánicos a una cámara que permite probar 4 sensores a la vez.

Los gases utilizados en este caso son metano (500 y 2500 ppm) y etanol (10 y 50 ppm). Los sensores se estabilizan a la temperatura de trabajo (350°C) durante 12 h antes de proceder a la medida.

Este ejemplo pretende mostrar (tal y como aparece en la figura 2) cómo el sensor de SnO₂ dopado con Pd modificado con una zeolita del tipo MFI detecta en mucha menor medida la presencia de metano (tanto a 500 como a 2500 ppm) que el sensor de referencia, sin dicha capa. En lo que se refiere al etanol, si bien la respuesta a este compuesto del sensor modificado es inferior a la del de referencia, al comparar su respuesta con la correspondiente al metano, resulta claro que el sensor modificado es capaz de detectar el etanol (tanto a 10 como a 50 ppm) sin apenas interferencia del metano.

Ejemplo 2

En este caso se ha sintetizado una capa de zeolita A (LTA) sobre un sensor de óxido de estaño dopado con Pd. Primero se siembra el sensor por frotamiento con cristales de NaA comerciales con un tamaño medio de partícula de 1 µm. A continuación se lleva a cabo un tratamiento hidrotermal a 80°C durante 5 h en un autoclave que contiene una solución con la composición molar: 80 Na₂O: 1 Al₂O₃: 9 SiO₂: 5000 H₂O (Kumakiri y cols. Ind. Eng. Chem. Res. 38, 4682, 1999). Después de la cristalización se extrae el sensor de la solución, se lava con agua desionizada hasta pH neutro y se seca a 50°C. Se repite el tratamiento hidrotermal tres veces para obtener una capa de características adecuadas. El sistema experimental es el mismo que el utilizado en el ejemplo 1, igual que las concentraciones de los gases.

En la figura 3 se observa como el sensor modificado con zeolita A no detecta el metano y presenta respuestas similares al sensor de referencia para etanol. En este caso la interferencia del metano sería eliminada por completo.

Ejemplo 3

En este caso se utiliza un sensor con silicalita (MFI) obtenido mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1 y otro con zeolita A (LTA) obtenido mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 2 y un sistema experimental igual al utilizado en los ejemplos anteriores pero los gases orgánicos son propano (de 250 a 2500 ppm) y etanol (10 ppm) y se introducen mezclados.

En este ejemplo se pretende mostrar (tal y como aparece en la figura 4) cómo la interferencia de propano es prácticamente eliminada por el sensor modificado MFI, y eliminada por completo mediante el sensor modificado LTA.

Ejemplo 4

En este caso se miden las respuestas de los sensores modificados con zeolita obtenidos en los ejemplos 1 y 2 y de un sensor de referencia en presencia de hu-

medad. El sistema experimental es igual al utilizado en los ejemplos anteriores. El grado de humedad de la mezcla se controla introduciendo una parte del caudal de alimentación a través de un saturador con agua desionizada y en este caso es de un 50% de humedad relativa. Los gases utilizados son también metano (500 y 2500 ppm) y etanol (10 y 50 ppm).

Así se observa, ver figura 5, que las respuestas de los sensores a los gases son menores en todos los ca-

5 sos, pero que la respuesta a metano es muy inferior al de referencia para el sensor con MFI y nula para el sensor con LTA (como en los ejemplos 1 y 2). Mientras que la respuesta al etanol se ve reducida ligeramente en el caso de LTA y es prácticamente igual para MFI, comparando con el sensor de referencia. Es decir, en presencia de humedad se mantiene la selectividad de los sensores modificados con zeolitas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Sistema sensor para la detección selectiva de componentes del gas natural en ambientes con gases orgánicos volátiles de bajo peso molecular y/o humedad **caracterizado** porque la selectividad se consigue mediante una capa de material microporoso creada directamente sobre la capa sensora de óxido de estaño.

2. El sistema de la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material de la capa selectiva es zeolita.

3. El sistema de la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material de la capa selectiva es un titanosilicato microporoso o un material afín.

4. El sistema de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa selectiva está formada por nanocristales de material microporoso.

5. El sistema de la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa selectiva es continua, formada por cristales intercrecidos de material microporoso.

6. Un sistema **caracterizado** por el uso combinado de un sistema sensor como el de la reivindicación 1 y un sensor sin modificar con capa de zeolita.

7. Un sistema sensor **caracterizado** por el uso combinado de dos sistemas sensores como el de la

reivindicación 1: un sensor con una capa de zeolita hidrofóbica (ejemplo 1, figura 2) y otro sensor con una capa de zeolita hidrofílica (ejemplo 2, figura 3).

8. Un sistema para la detección de componentes del gas natural y de productos derivados de su uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que se pudieran detectar, comparando las señales de uno y otro sensor, es decir, de modo que los dos sensores trabajaran en paralelo, un gas en presencia de una de sus interferencias (ejemplo 4, figura 5).

9. Un sistema para la detección de componentes del gas natural y de productos derivados de su uso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que se pudieran detectar, comparando las señales de uno y otro sensor, es decir, de modo que los dos sensores trabajaran en paralelo, un gas en presencia de una de sus interferencias (ejemplo 3, figura 4).

10. Un sistema para la detección de componentes del gas natural y de productos derivados de su uso formado por varios sensores, modificados y no modificados con una capa de zeolita, según convenga, trabajando en paralelo con la idea de poder detectar simultáneamente varios componentes del gas natural y de productos derivados de su uso en presencia de uno o varios posibles interferentes.

FIGURA 1

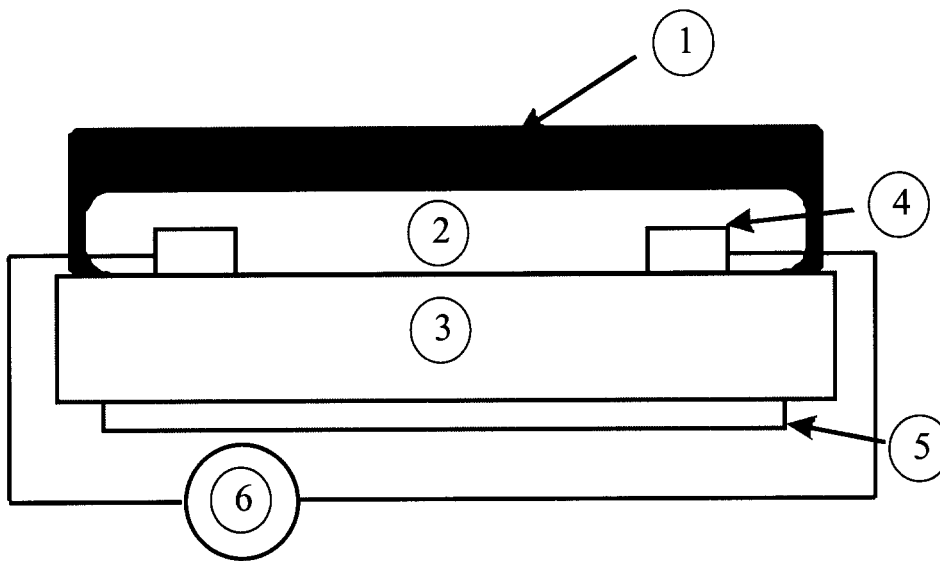
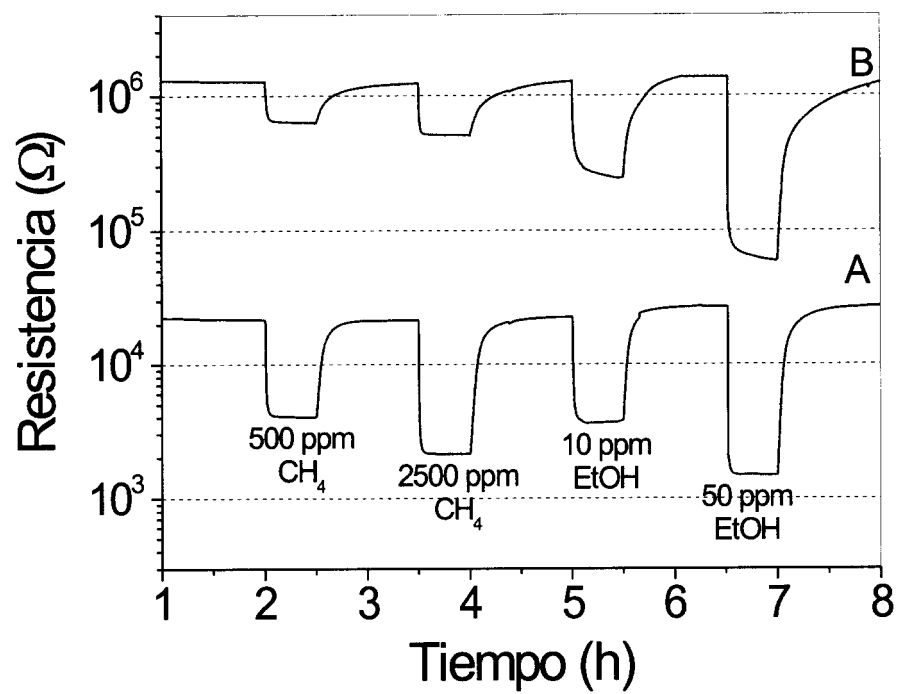


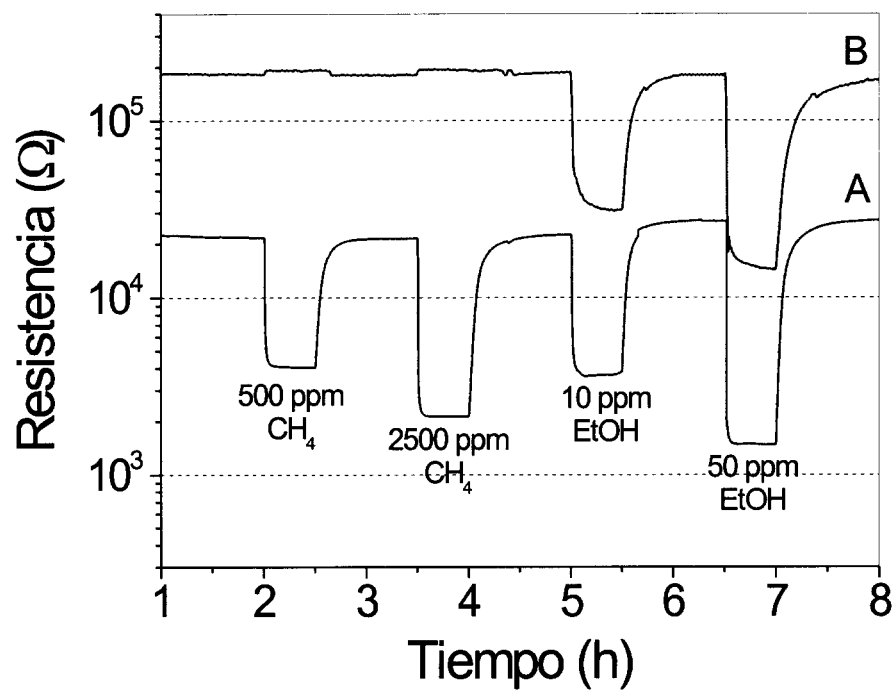
FIGURA 2



A: sensor de referencia

B: sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI

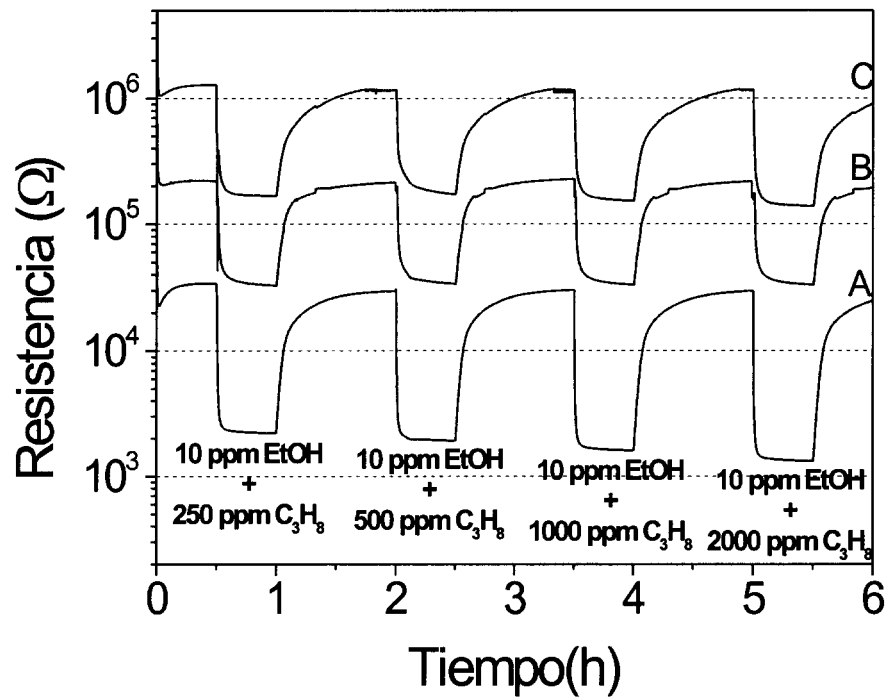
FIGURA 3



A: sensor de referencia

B: sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA

FIGURA 4

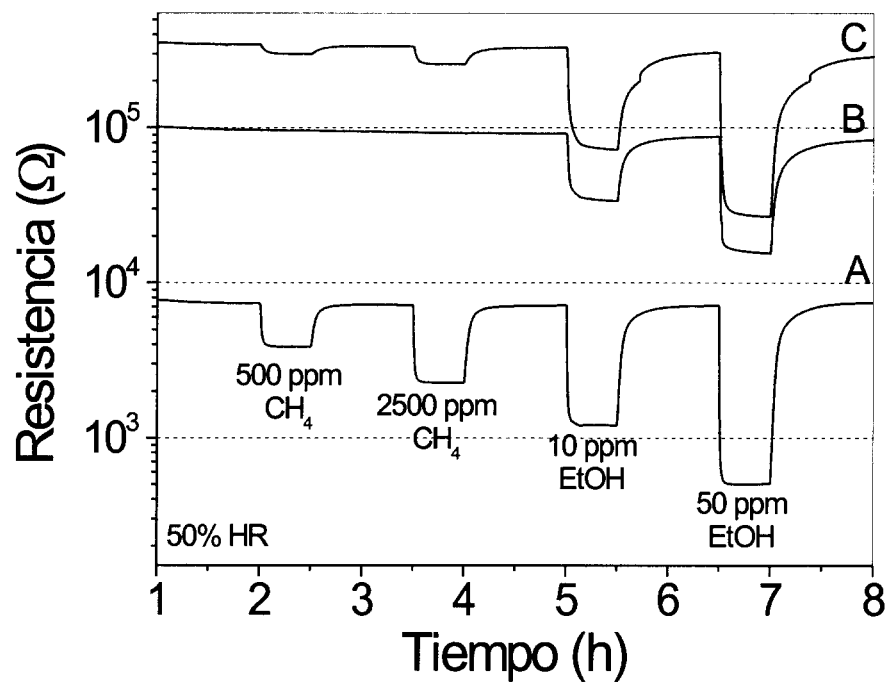


A: sensor de referencia

B: sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA

C: sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI

FIGURA 5



A: sensor de referencia

B: sensor modificado con una capa de zeolita tipo LTA

C: sensor modificado con una capa de zeolita tipo MFI



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 221 579

⑫ Nº de solicitud: 200301427

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 12.06.2003

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.7: G01N 27/12, 33/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	KAWI, S.; LI, G. "MCM-41 modified SnO ₂ gas sensors: sensitivity and selectivity properties". Sensors and Actuators B. 05.10.1999. Vol. 59. Páginas 1-8.	
A	KAWI, S.; LI, G. "High-surface-area SnO ₂ : a novel semiconductor-oxide gas sensor". Materials Letters. Febrero 1998. Vol. 34. Páginas 99-102.	
A	WANG, Z.; YAN, Y. "Oriented zeolite MFI monolayer films on metal substrates by in situ crystallization". Microporous and Mesoporous Materials. 01.11.2001. Vol. 48. Páginas 229-238.	
A	PIERA, E. et al. "Synthesis, characterization and separation properties of a composite mordenite /ZSM-5/ chabazite hydrophilic membrane". Journal of Membrane Science. 14.10.1998. Vol. 149. Páginas 99-114.	
A	US 4601914 A (BARNES et al.) 22.07.1986	

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

27.10.2004

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1