

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 601 929**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.03.2010 PCT/EP2010/001255**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2010 WO10099919**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2010 E 10707222 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.08.2016 EP 2403977**

54 Título: **Procedimiento para la formación de una capa de zeolita silicato de aluminio sobre un sustrato metálico, el sustrato revestido y su utilización**

30 Prioridad:
03.03.2009 DE 102009011530

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.02.2017

73 Titular/es:
**SORTECH AG (100.0%)
Zscherbener Landstr. 17
06126 Halle, DE**

72 Inventor/es:
**HERRMANN, RALPH;
SCHWIEGER, WILHELM y
BAUER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:
MANRESA VAL, Manuel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 601 929 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 la formación de una capa de zeolita silicato de aluminio sobre un sustrato metálico, el sustrato revestido y su utilización.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la formación de una capa de zeolita silicato de aluminio sobre un sustrato metálico que contenga aluminio, que se haya introducido en una solución de dispersión reactiva acuosa, en la que están contenidos silicio y en caso necesario aluminio como elementos formadores de red, de modo que independientemente de si existe o no aluminio en dicha solución acuosa, la relación molar entre el aluminio en la solución de dispersión reactiva acuosa, dado el caso 0, y la suma de los elementos formadores de red contenidos en dicha solución acuosa, se encuentre comprendida entre 0 y aproximadamente 0,4, y la solución de dispersión reactiva acuosa con el sustrato metálico que contiene aluminio se calienta, extrayéndose aluminio del sustrato metálico que contiene aluminio para el proceso de formación de la zeolita silicato de aluminio, formándose la capa de una zeolita silicato de aluminio sobre el sustrato que contiene aluminio por cristalización *in situ*. Asimismo, 15 la presente invención se refiere a unas aplicaciones ventajosas del resultado de dicho procedimiento.

Por otra parte, la presente invención se refiere al producto obtenido mediante este procedimiento en forma de sustrato que contiene aluminio, sobre el que se ha formado una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio, así como aplicaciones ventajosas de dicho sustrato que contiene aluminio.

20 En sentido estricto desde el punto mineralógico, las zeolitas son minerales de silicato y especialmente aluminosilicatos de estructura química compleja, caracterizados por la formación de redes tetraédricas porosas (redes T). Según la definición general de la IZA (*International Zeolithe Association*), bajo el concepto de zeolitas se definen ciertos materiales que contienen redes T con una densidad de red < 19 átomos T por 1000 \AA^3 . Dichos materiales presentan una estructura con espacios huecos internos vacíos, que pueden adoptar dimensiones moleculares. De ello resulta la propiedad de las zeolitas de ser susceptibles de alojar átomos o moléculas de impurezas en su estructura porosa. Por ejemplo, las zeolitas son capaces de almacenar grandes cantidades de agua y liberarlas al calentarse. En contacto con un intercambiador de calor, se pone de manifiesto que las zeolitas son idóneas para la transformación de calor. A este respecto, según un estado anterior de la técnica, se utilizan agrupaciones de formación de zeolitas o bien zeolitas que se hayan dispuesto en cuerpos de estado sólido de poros abiertos que se encuentren en contacto térmico con un intercambiador de calor. Dicho tipo de estado de la técnica se pone de manifiesto por ejemplo a partir del documento DE 10159 652 C2.

35 Por otra parte, en la industria química se recurre a las zeolitas para múltiples aplicaciones adicionales. Por ejemplo, se trata de procesos de intercambio iónico, empleándose en la mayoría de los casos zeolitas fabricadas sintéticamente en forma de polvo de un tamaño de cristal de unos pocos micrómetros. Asimismo, las zeolitas se utilizan como tamices por acción molecular, disponiéndose las zeolitas como carga a granel de cristales o materiales formados en un sistema de filtros.

40 En el caso de las aplicaciones en las que se deba aportar calor a las zeolitas, o bien se deba extraer calor de las mismas, las aplicaciones a granel de zeolitas no son adecuadas ya que únicamente puede alcanzarse un contacto térmico insuficiente con las estructuras del intercambiador de calor colindante. Asimismo, especialmente en el caso de aplicaciones de absorción, es imprescindible aportar de modo eficaz el medio de trabajo, denominado habitualmente sustancia adsorbida, a la zeolita como material absorbente. Por este motivo, para dicho tipo de aplicaciones, con ayuda de un medio adhesivo la zeolita sintetizada como polvo se conforma como aglomerado (*pellets*). Sin embargo, la mayoría de dichas sustancias aglutinantes repercuten de modo inconveniente en las propiedades de las zeolitas que son relevantes para la aplicación. Asimismo, utilizando dichas pastillas o *pellets* no puede garantizarse un contacto térmico suficiente con el intercambiador de calor colindante. Por este motivo, se proponen sistemas de intercambiadores de calor sobre los que se haya dispuesto una capa de zeolita. En los procedimientos de revestimiento conocidos de sustratos con zeolitas, se emplea típicamente el proceso de dos etapas. En este caso, en primer lugar se sintetiza un polvo de zeolita, que puede tratarse posteriormente de modo mecánico, por ejemplo mediante etapas de trituración o molienda, obteniéndose una zeolita en forma de polvo de partícula con una medida que puede ajustarse. Dicho tipo de material de zeolita sintetizado o previamente sintetizado generalmente se mezcla con una sustancia aglutinante y posteriormente se aplica como "*Coating*" sobre el sustrato portador. El modo de proceder descrito adolece del inconveniente de que la aplicación homogénea de capas gruesas de zeolitas sobre toda la superficie del intercambiador de calor resulta una tarea difícil, en especial en el caso de estructuras de intercambiadores de calor complejas y tridimensionales. Asimismo, dicho tipo de procedimiento de revestimiento postsintético presenta el inconveniente de requerir un gran número de fases de fabricación. Por otra parte, la mayor parte de las sustancias aglutinantes habituales afectan a las propiedades relevantes de las zeolitas, puesto que las moléculas y partículas aglutinantes se depositan en la superficie de los cristales de zeolitas. Asimismo, la conducción de calor alcanzable en la capa de zeolita y de la capa de zeolita al sustrato sigue siendo demasiado reducida.

En el documento US 2003/0091872 A1 se describe un procedimiento para la fabricación de una capa de zeolita sobre un metal, por ejemplo aluminio, níquel, acero o titanio. A este respecto, se forman las clásicas capas de silicato de aluminio en una solución de dispersión reactiva acuosa de valor de pH entre neutro y 12. Dicha solución contiene asimismo aluminio. Gracias al crecimiento directo de la zeolita en el sustrato (cristalización *in situ*), se mejora la adherencia de la capa de zeolita en dicho sustrato. Las fuentes de silicio y aluminio de la solución aportan los componentes para las zeolitas de silicato de aluminio que deben formarse sobre el sustrato. En el caso de un sustrato metálico que contenga aluminio, es posible incorporar asimismo algunos átomos de aluminio del sustrato en la red de zeolitas silicato de aluminio.

En el documento WO 2006/08421 A2 se pone de manifiesto una propuesta muy interesante para formar una capa de zeolita silicato de aluminio sobre un sustrato metálico que contenga aluminio. En dicho estado de la técnica se deja aparte lo previamente descrito, puesto que en este caso se trabaja con un déficit notable de aluminio en la solución reactiva de dispersión. Asimismo, en esta propuesta forzosamente se requiere que para la formación de la capa de zeolita sobre el sustrato que contiene aluminio, la solución reactiva de dispersión acuosa en la que se ha introducido el sustrato metálico que contiene aluminio, asimismo contenga fósforo como elemento formador de red. A este respecto, se forman zeolitas fosfato de aluminio, que pueden presentar ciertas aplicaciones ventajosas.

Se han realizado diversos experimentos con el objetivo asimismo de hacer crecer directamente zeolitas silicato de aluminio directamente en portadores metálicos, tales como acero inoxidable. Se han publicado resultados positivos para zeolitas pobres en aluminio (tipo MFI). En este caso, por formación heterogénea de gérmenes cristalinos, se produce una cristalización sobre el portador. Como método satisfactorio para silicatos de aluminio ricos en aluminio, se describe una variante de tres fases con integración de gérmenes en una capa MFI previamente fabricada sobre acero y la posterior fase de crecimiento de la zeolita rica en aluminio (véase R. Monuz et al. *Microporous and Mesoporous Materials* 86 (2005), 243-248), así como una cristalización en acero, que mediante tratamiento previo presenta una superficie notablemente mayor, (véase L. Bonaccorsi, E. Proverbio, *Microporous and Mesoporous Materials*, 74 (2004), 221-229). Es especialmente interesante utilizar aluminio como material portador, puesto que dicho elemento asimismo representa un elemento formador de red de la zeolita, resulta ligero y presenta una muy buena conductividad térmica. Hasta la fecha, con aluminio, empleando un déficit de aluminio únicamente se ha podido fabricar el tipo de zeolita MFI pobre en aluminio (proporción Si/Al de medidas TPDNH3 15-16) (véase F. Scheffler et al. *Microporous and Mesoporous Materials* 67 (2004) 53-59). La conversión de dichos ensayos para capas de zeolita ricas en el sentido de la presente invención conlleva la descomposición no controlada del sustrato que contiene aluminio.

Por este motivo, el objeto de la presente invención es perfeccionar el estado actual de la técnica descrito al principio, de modo que se pueda formar una capa ventajosa de una zeolita silicato de aluminio rica en aluminio sobre un sustrato metálico que contenga aluminio, sin por ello limitar las posibilidades de aplicación del sustrato recubierto. A este respecto, se debe alcanzar una buena adherencia entre la capa de zeolita y el sustrato metálico que contiene aluminio. Todo ello debe ser posible controlando el procedimiento de modo sencillo y que presente pocas etapas.

Según la presente invención, se resuelve dicha tarea mediante un procedimiento del tipo descrito al principio, formando sobre un sustrato metálico que contenga aluminio una capa de una zeolita silicato de aluminio rica en aluminio de una proporción silicio/aluminio inferior a 5, para ello introduciendo en una solución de dispersión reactiva acuosa una fuente de silicio en una cantidad suficiente para la formación de dicha proporción de silicio/aluminio inferior a 5, y una fuente de aluminio, que satisfaga las exigencias de déficit molar, así como el sustrato metálico que contenga aluminio, ajustando a un valor alcalino el pH de la solución de dispersión reactiva acuosa, de modo que la capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio cristalice sobre el sustrato metálico que contiene aluminio.

En el marco de la presente invención, cuando se forma una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio sobre un sustrato metálico que contenga aluminio, ello se debe entender en el modo más amplio posible. Únicamente a título de ejemplo, si bien preferentemente, se deben destacar las siguientes zeolitas silicato de aluminio ricas en aluminio: FAU (zeolita X e Y), LTA, CHA, MOR y GIS. Dichas zeolitas de silicato de aluminio preferibles y ricas en aluminio cumplen con los requisitos adicionales según la presente invención en el sentido de que la proporción de silicio/aluminio sea inferior a 5. Preferentemente, dicha proporción debe ser inferior a 4, en especial inferior a 3,5. La proporción de silicio/aluminio puede llevarse hasta un valor de 1, que en principio no puede rebasarse. Dichas zeolitas se caracterizan por una capacidad de absorción de agua a 25°C de por lo menos del 12% o más, refiriéndose a la masa pura de la zeolita, y por las curvas isotérmica de equilibrio para vapor de agua IUPAC tipo I (véase Sing et al, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) pág. 603) y se clasifican en el "Grupo 1" de adsorbentes hidrófilos según Rodríguez-Reinoso et al. (véase Rodríguez-Reinoso et al. *Studies in Surface Science and Catalysis* 62 (1991) págs. 685-692). Generalmente, una proporción de aluminio más elevada conlleva una adherencia más resistente de la capa de zeolita formada en el sustrato que contiene aluminio.

El objetivo de la presente invención, tal como se ha descrito, es formar una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio de los requisitos definidos sobre un sustrato metálico que contenga aluminio. Asimismo, en este caso

dicho objetivo no está sometido a ninguna limitación relevante. Esencialmente, se puede tratar de un sustrato de aluminio metálico. Para formar una aleación, es posible incorporar otros elementos. Unas aleaciones de aluminio típicas son por ejemplo AlFe_{1,5} Mn 0,5 o AlMg₃. En principio, se pueden incorporar componentes de aleaciones especiales considerando su repercusión ventajosa en cada aplicación, por ejemplo silicio.

5 Resulta especialmente importante el hecho de que el aluminio o bien no exista en la solución de dispersión reactiva acuosa, de modo que la proporción molar de déficit indicada sea 0, o bien únicamente exista una pequeña cantidad, de modo que el valor correspondiente sea por lo menos inferior a 0,4. Dado que el déficit se refiere a la proporción de silicio/aluminio existente en la zeolita fabricada y dicha proporción para la zeolita silicato de aluminio rica en aluminio puede variar entre 1 y 5, tiene sentido el dato escalonado del cociente de déficit Al/(Al+Si). A este respecto, en la tabla 1 a continuación de la descripción se encuentran unos datos convenientes, de los que resulta una correlación entre el déficit de aluminio(Al/(Al+Si)) en la solución de dispersión reactiva y la composición de zeolita (datos redondeados). Se pone de manifiesto que resulta ventajoso que la relación molar indicada sea inferior a 0,05, en particular inferior a 0,02. Puede ser especialmente preferible que la relación molar de déficit sea 0, en el caso de que la solución de dispersión reactiva acuosa no contenga directamente ninguna fuente de aluminio.

10 Dicho requisito de déficit se debe explicar desde el punto tecnológico como sigue. A causa de ello, se desarrolla una cristalización *in situ* de la capa indicada sobre el sustrato metálico que contiene aluminio. Dicha cristalización constituye el motivo esencial de que el producto del procedimiento presente las propiedades deseadas, en especial una buena adherencia de la capa de zeolita formada en la superficie del sustrato metálico que contiene aluminio. Si por ejemplo el valor de dicho déficit es 0, ello significa que para la formación de la capa de zeolita cristalizada solamente se ha extraído el aluminio formador de red del sustrato metálico que contiene aluminio. A este respecto, el aluminio elemental se oxida para formar Al³⁺ y se crea el valor equivalente de hidrógeno en el medio reactivo acuoso. El Al³⁺ existe en primer lugar con (OH)⁻ como contraión en la zona de la superficie del sustrato y puede entonces seguir reaccionando. Ello conlleva una buena fijación entre la superficie del sustrato que contiene aluminio y la zeolita silicato de aluminio formada. El documento WO 2006/084211 A se ocupa con gran detalle de la proporción molar de déficit mencionada, que se ha citado anteriormente y a la cual se hace referencia.

20 En la puesta en práctica de la enseñanza del procedimiento según la presente invención, a la hora de seleccionar las condiciones requeridas o preferibles, resulta de suma importancia prestar mucha atención a que el sustrato que contiene aluminio no se descomponga y quede destruido, a fin de alcanzar el objetivo pretendido según la presente invención. En particular, resulta importante que tras la conclusión del procedimiento el sustrato siga satisfaciendo las exigencias que se requieran en aplicaciones posteriores. Así, debe seguir presentando la estabilidad mecánica requerida y la integridad deseada en su conformación.

30 Tal como se ha indicado, la solución de dispersión reactiva acuosa empleada contiene una fuente de silicio. En este punto, no existen limitaciones relevantes. Preferentemente, se trata de un ácido silícico, un silicato y/o un éster de ácido silícico. Para la ejecución práctica del procedimiento según la presente invención, en el caso de que se añada una fuente de aluminio a la solución de dispersión reactiva acuosa manteniendo los requisitos mencionados, resulta ventajoso si se trata de un hidróxido de aluminio, en particular de una pseudo-boemita, y/o de un aluminato de aluminio.

40 En la realización del procedimiento según la presente invención, la solución de dispersión reactiva acuosa existente se ajusta a un valor alcalino, puesto que de lo contrario no se generaría una capa de zeolita silicato de aluminio metálica rica en aluminio. Se deja a criterio del experto en la materia a qué valor alcalino se ajuste el pH de la solución de dispersión reactiva acuosa. A este respecto, se puede tratar especialmente de hidróxido de sodio, hidróxido potásico, aminas, sales básicas de sodio y/o aluminatos de sodio. Lo preferible es ajustar el pH de la solución de dispersión reactiva acuosa a un valor superior a 9 y/o inferior a 13,8, especialmente en el caso de aleaciones de aluminio con un contenido de aluminio superior al 90%.

50 En casos concretos, resulta ventajoso recurrir a fuentes coloidales de silicio y/o de aluminio. A este respecto, puede resultar práctico para su mineralización añadir sales de fluoruro o ácido fluorhídrico, aunque resulta imprescindible tener en cuenta que el valor de pH de la solución de dispersión reactiva acuosa debe ser superior a 7.

55 Por otra parte, puede resultar ventajoso que la solución de dispersión reactiva acuosa contenga un modelo orgánico o un agente orgánico de control de la estructura, especialmente si se trata de aminas o de sales de amonio o de un éter de corona. La funcionalidad de dicho tipo de sustancias es conocida. En la literatura, entre otros, se denominan asimismo "molécula patrón" o "molécula modelo" (véase Stephen G. Wilson, "Templating in Molecular Sieve Synthesis" (de Elsevier Science P.V.)).

60 En casos especiales, puede ser preferible acelerar la cristalización en la formación de la capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio al ejecutar el procedimiento según la presente invención. Ello resulta especialmente ventajoso en el caso de que la solución de dispersión reactiva que se emplee presente una elevada agresividad

frente al sustrato que contiene aluminio. En este caso, resulta práctico a fin de obtener más rápidamente una capa de zeolita cerrada, añadir gérmenes de cristalización o un gel envejecido. En el caso de un gel envejecido, se trata de una solución de dispersión reactiva susceptible de formar una capa de zeolita en forma de polvo y que tras varias horas a temperatura ambiente se encuentre ya en la fase de germinación del desarrollo de la zeolita, pero sin llegar a la fase de crecimiento de la zeolita. La elevada viscosidad del gel permite adicionalmente aplicar los gérmenes de cristalización directamente sobre el sustrato metálico que contiene aluminio.

El procedimiento según la presente invención se realiza preferentemente a una elevada temperatura. Resulta práctico que la solución de dispersión reactiva acuosa y el sustrato metálico que contiene aluminio y que se encuentra en la misma se calienten a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C, en especial comprendida entre 70 y 130°C. En el caso de que se sobrepase la temperatura de 100°C, puede requerirse llevar a cabo la reacción en un sistema cerrado, por consiguiente en una autoclave.

Los propietarios de la presente invención se han dado cuenta que para la ejecución ventajosa del procedimiento según la presente invención resulta especialmente práctico dirigir la atención a la relación existente entre la superficie del sustrato que contiene aluminio y el volumen de la solución de dispersión reactiva acuosa (en cm^2/cm^3). Se pone de manifiesto que es preferible que se ajuste esta relación a un valor comprendido entre 0,03 y 20, especialmente comprendido entre 0,1 y 15 y muy especialmente comprendido entre 1 y 8. En el caso de que sea inferior a 0,1, en especial inferior a 0,03, entonces se dispone de demasiada solución de dispersión reactiva acuosa, que puede repercutir negativamente destrozando el sustrato metálico que contiene aluminio. Asimismo, se puso de manifiesto que un volumen demasiado grande existente sobre el sustrato que contiene aluminio reduce el crecimiento de la capa favoreciéndose el crecimiento no deseado de cristales en la solución de dispersión reactiva. Si el valor es superior a 15, en especial superior a 20, entonces no están disponibles suficientes elementos asociados para la reacción y cubrir suficientemente el sustrato que contiene aluminio con cristales de zeolita silicato de aluminio.

Uno podría preguntarse en qué medida es robusta la capa de zeolita formada sobre el sustrato que contiene aluminio. Para ello resulta determinante la aplicación posterior del producto obtenido. En este caso, la presente invención presenta una gran flexibilidad. En su ejecución, es posible ajustar el espesor de la capa al valor deseado y por ejemplo obtener un valor comprendido entre aproximadamente 5 y 50 μm . Con el fin de formar capas especialmente robustas, resulta práctico continuar el crecimiento de la capa con solución de dispersión reactiva acuosa nueva.

Tras la cristalización de la zeolita silicato de aluminio rica en aluminio sobre el sustrato metálico que contiene aluminio, únicamente se requiere extraer el sustrato recubierto de la solución de dispersión reactiva restante. Por motivos prácticos, la solución de dispersión reactiva restante se elimina del sustrato recubierto mediante agua. En el caso de que el procedimiento según la presente invención recurra a un agente orgánico de control de la estructura o bien a un modelo orgánico, existe la posibilidad de que tras el lavado, y si ello resulta necesario, mediante calcinación, se siga eliminando en gran medida dicho agente o modelo.

El procedimiento susodicho según la presente invención se ha descrito detalladamente. El producto posteriormente obtenido en forma de sustrato metálico que contiene aluminio recubierto de la zeolita silicato de aluminio es nuevo y no se publicará en la descripción del estado de la técnica. Por consiguiente, la presente invención se orienta a la consecución de un sustrato metálico que contiene aluminio revestido de zeolita, que presente una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio con una proporción de silicio/aluminio inferior a 5, en especial inferior a 4, siendo muy preferible si el valor es inferior a 3,5. Las ejecuciones citadas anteriormente para alcanzar dicha proporción son correspondientemente válidas. Lo mismo es válido para el tipo de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio, que es preferible para la presente invención. Los valores indicados son válidos para zeolitas en forma de síntesis y sin tratamiento posterior.

El sustrato metálico que contiene aluminio recubierto de zeolita silicato de aluminio, obtenido según la presente invención, está disponible para múltiples posibilidades de aplicación, preferentemente en ámbitos de aplicación que se basen en procesos de absorción, en particular para la catálisis heterogénea, en procesos de separación y limpieza, en bombas de calor de absorción, en relación con catalizadores inmovilizados, así como en técnicas de microreacción. Dicha lista no está limitada.

En resumen, las ventajas que pueden obtenerse según la presente invención frente al estado de la técnica, se pueden detallar como sigue: 1. Se pueden obtener finas e hidrófilas capas de zeolita silicato de aluminio sobre sustrato metálico que contenga aluminio, existiendo silicatos de aluminio ricos en aluminio, los cuales presentan más carga de rejilla y por lo tanto son notablemente más hidrófilos que las zeolitas pobres en aluminio. 2. Pueden fabricarse medios de absorción clásicos, como FAU, por primera vez como capas compactas con un enlace sólido y directo al aluminio metálico (conductividad térmica muy elevada). 3. En lo que concierne al procedimiento según la presente invención, se trata de un proceso de síntesis de una única etapa, no siendo necesaria ninguna capa de

zeolita de impurezas como matriz de enlace. 4. Muchas de las zeolitas silicato de aluminio según la presente invención a tomar en consideración están disponibles sin modelo y por lo tanto sin calcinación. 5. Se forma una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio muy sólida sobre un portador de aluminio metálico.

5 Mediante la descripción anterior del procedimiento según la presente invención, en particular teniendo en cuenta las ejecuciones concretas y considerando los ejemplos posteriores explicados, un experto en la materia no encontrará problema alguno para llevar a cabo la presente invención de modo satisfactorio.

10 Tabla 1: ejemplos de la dependencia del déficit de aluminio Al/(Al+Si) en la solución de dispersión reactiva con respecto a la composición de zeolita (datos redondeados)

Proporción en la zeolita Si/Al	Sin déficit	Déficit		
	100% de la proporción teórica de Al	80% de la proporción teórica de Al	10% de la proporción teórica de Al	0% de la proporción teórica de Al
	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)
1,00	0,50	0,40	0,05	0
2,00	0,33	0,27	0,03	0
3,00	0,25	0,20	0,03	0
4,00	0,20	0,16	0,02	0
5,00	0,17	0,13	0,02	0

Ejemplo 1:

15 Preparación de la fórmula

La solución reactiva se prepara partiendo de dos otras soluciones.

Solución A:

20 Removiendo, se añaden 6 g de metasilicato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{O}_3\text{Si} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, de la empresa Aldrich) a 70 g de H_2O y se mezclan hasta obtener una solución clara.

25 A continuación, se añaden 42,35 g de trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$, $\geq 99\%$, de la empresa Carl Roth GmbH) a la solución y se remueve aproximadamente durante 30 minutos.

Solución B:

30 Se mezclan 0,78 g de NaOH ($\geq 99\%$, de la empresa Carl Roth GmbH) con 49,34 g de H_2O . Se remueve la mezcla hasta obtener una solución clara. Removiendo, se añade la solución B a la solución A y se homogeniza durante aproximadamente 30 minutos. La solución reactiva resultante presenta un valor de pH de 13,1 y la siguiente composición en proporciones de óxido: 1,0 SiO_2 : 1,2 Na_2O : 5,9 $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$: 140 H_2O .

Síntesis

35 Los portadores de aluminio se limpian con acetona, se secan, se disponen en autoclaves de acero inoxidable y se cubren con la solución de síntesis. Las autoclaves se cierran y a) se calientan en un horno de ventilación forzada a 95°C durante 96 horas (ejemplo 1a) o b) durante 163 h (ejemplo 1b). A continuación, se extraen las autoclaves del horno, se dejan enfriar y se abren. Se extraen los portadores de aluminio, se limpian con agua desmineralizada y se secan a temperatura ambiente.

Análisis

45 Los portadores de aluminio con tratamiento hidrotermal se analizan mediante difracción de rayos X (XRD), con un microscopio electrónico de barrido (REM) y mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). A este respecto, en las figuras se representa lo siguiente:

En la figura 1a se representa el difractograma de rayos X del portador de aluminio no tratado, tratado durante 96 horas y tratado durante 163 horas. Además de las reflexiones de aluminio, en el difractograma se representan los picos del portador con tratamiento hidrotermal de la estructura de zeolita Gismondina-CA (GIS).

50 En la figura 1b se representa la comparación de las reflexiones del producto tras 163 horas con zeolita P2, base de datos del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), número de PDF 80-0700.

En la figura 2a se representan capturas REM de las capas del cristal en planta y en la figura 2ben sección transversal y en la figura 2cse representan análisis EDX de la capa de cristal, determinándose una proporción de silicio/aluminio de 2,3.

5 Ejemplo 2:

Preparación de la fórmula

La solución reactiva se prepara partiendo de dos otras soluciones.

10

Solución A:

Removiendo, se añaden 7,5 g de silicato sódico (25,5 a 28,5% de SiO₂, de la empresa AppliChem GmbH) a 75 g de H₂O y se mezclan hasta obtener una solución clara. A continuación, se añaden 10,29 g de trietanolamina (C₆H₁₅NO₃, ≥99 %, de la empresa Carl RothGmbH) a la solución y se homogeniza aproximadamente durante 30 minutos.

15

Solución B:

Removiendo, se añaden 1,03 g de NaOH (≥99%, de la empresa Carl RothGmbH) a 30,52 g de H₂O y se mezclan hasta obtener una solución clara. Removiendo, se añade la solución B a la solución A y se homogeniza durante aproximadamente 30 minutos. La solución reactiva resultante presenta un valor de pH de 12,7 y la siguiente composición en proporciones de óxido: 1,0 SiO₂: 0,66 Na₂O: 2,0 C₆H₁₅NO₃: 180 H₂O.

20

Síntesis

25

La síntesis hidrotermal se lleva a cabo del mismo modo que en el ejemplo 1.

Análisis

30

Los portadores de aluminio con tratamiento hidrotermal se analizan mediante difracción de rayos X (XRD), con un microscopio electrónico de barrido (REM) y mediante espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDX). A este respecto, en las figuras se representa lo siguiente:

35

En la figura 3a se representa el difractograma de rayos X del portador de aluminio no tratado, tratado durante 96 horas y tratado durante 163 horas. Además de las reflexiones de aluminio, en el difractograma se representa los picos del portador con tratamiento hidrotermal de la estructura de zeolita Gismondina-CA (GIS). En la figura 3b se representa la comparación de las reflexiones del producto tras 163 horas con zeolita P1, base de datos del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), número de PDF 71-0962.

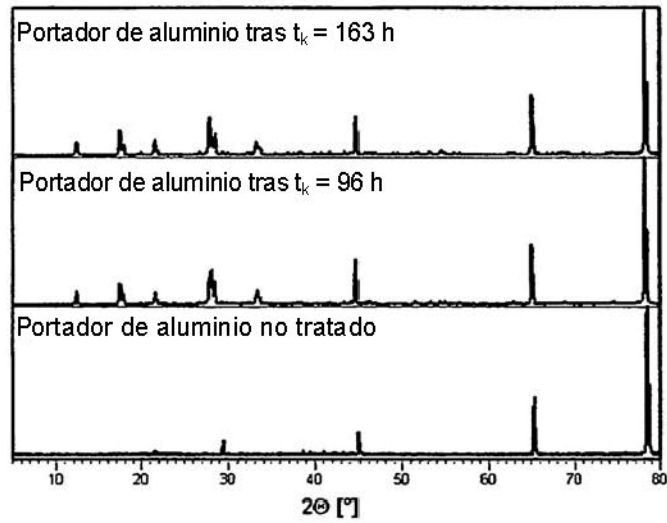
40

En la figura 4a se representan capturas REM de las capas del cristal en planta y en la figura 4ben sección transversal y en la figura 4cse representan análisis EDX de la capa de cristal, determinándose en este caso una proporción de silicio/aluminio de 2,5.

REIVINDICACIONES

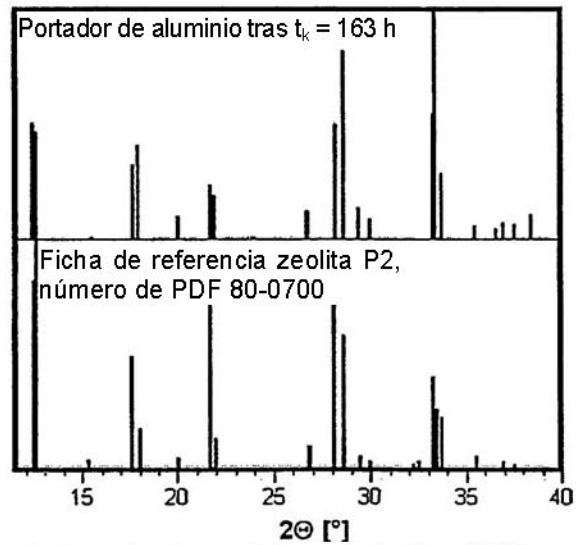
- 5 1. Procedimiento para la formación de una capa de zeolita silicato de aluminio sobre un sustrato metálico que contiene aluminio o una aleación de aluminio, que se haya trasladado a una solución de dispersión reactiva acuosa, en la que están contenidos silicio, y en caso necesario, aluminio, como elementos formadores de red, siendo independiente de si existe o no aluminio en dicha solución acuosa el hecho de que la relación molar entre el aluminio en la solución de dispersión reactiva acuosa y la suma de los elementos formadores de red contenidos en dicha solución acuosa sea inferior a 0,4, de modo que si no existe aluminio en la solución reactiva acuosa, el valor ajustado de la relación molar de déficit es 0, y la solución de dispersión reactiva acuosa con el sustrato metálico que contiene aluminio se calienta, extrayéndose aluminio del sustrato metálico que contiene aluminio para el proceso de formación de la zeolita silicato de aluminio, formándose la capa de una zeolita silicato de aluminio sobre el sustrato que contiene aluminio por cristalización *in situ*, **caracterizado porque** se forma sobre el sustrato metálico que contiene aluminio una capa de una zeolita silicato de aluminio rica en aluminio de una proporción silicio/aluminio comprendida entre 1 y un valor inferior a 5, para ello introduciendo en la solución de dispersión reactiva acuosa una fuente de silicio en una cantidad suficiente para la formación de dicha proporción de silicio/aluminio comprendida entre 1 y un valor inferior a 5, y una fuente de aluminio, que satisfaga las exigencias de déficit molar de la solución de dispersión reactiva acuosa, así como el sustrato metálico que contiene aluminio, ajustándose la relación existente entre la superficie del sustrato que contiene aluminio y el volumen de la solución de dispersión reactiva acuosa (en cm^2/cm^3) a un valor comprendido entre 0,03 y 20, ajustándose a un valor alcalino el pH de la solución de dispersión reactiva acuosa y cristalizando la capa de la zeolita silicato de aluminio rica en aluminio sobre el sustrato que contiene aluminio.
- 10
- 15
- 20
- 25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** como fuente de aluminio se emplea un hidróxido de aluminio, en particular una pseudo-boemita, y/o un aluminato de aluminio, además del aluminio contenido en el sustrato.
- 30 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** como fuente de silicio se emplea ácido silícico, silicatos y/o éster de ácido silícico.
- 35 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** para regular las condiciones alcalinas, se recurre a hidróxido de sodio, hidróxido potásico, aminas, sales básicas de sodio y/o aluminatos de sodio.
- 40 5. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se ajusta el valor del pH de la solución de dispersión reactiva acuosa a un valor superior a 9 y/o inferior a 13,8, especialmente en el caso de aleaciones de aluminio con un contenido de aluminio superior al 90%.
- 45 6. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación existente entre la superficie del sustrato que contiene aluminio y el volumen de la solución de dispersión reactiva acuosa (en cm^2/cm^3) se ajustan a un valor comprendido entre 1 y 8.
- 50 7. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** dichas zeolitas silicato de aluminio ricas en aluminio se forman de modo que la proporción de silicio/aluminio es inferior a 4, en especial inferior a 3,5.
- 55 8. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** sobre el sustrato que contiene aluminio se forma una capa de una zeolita silicato de aluminio rica en aluminio en forma de LTA,FAU, CHA, MOR o GIS.
- 60 9. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación molar entre el aluminio existente en déficit en la solución de dispersión reactiva acuosa y la suma de los elementos formadores de red silicio y aluminio contenidos en dicha solución acuosa sea inferior a 0,05, en particular inferior a 0,02.
10. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la solución de dispersión reactiva acuosa contiene un modelo orgánico o un agente orgánico de control de la estructura.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado porque** el agente orgánico de control de la estructura existe en forma de aminas o de sales de amonio o de un éter de corona.
12. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso de fuentes coloidales de silicio y/o de aluminio, se añaden sales de fluoruro o ácido fluorhídrico para su mineralización.

- 5
13. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la solución de dispersión reactiva acuosa y el sustrato metálico que contiene aluminio y que se encuentra en la misma se calientan a una temperatura comprendida entre 50 y 200°C, en especial comprendida entre 70 y 130°C.
14. Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** para acelerar la cristalización en la formación de la capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio, se añaden gérmenes de cristalización o un gel envejecido.
- 10
15. Sustrato que contiene aluminio y recubierto de zeolita, obtenido según un procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** presentar una capa de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio con una proporción de silicio/aluminio comprendida entre 1 y un valor inferior a 5 y una capacidad de absorción de agua a 35°C de por lo menos del 12% o más, refiriéndose a la masa pura de la zeolita.
- 15
16. Sustrato que contiene aluminio y recubierto de zeolita según la reivindicación 15, **caracterizado porque** la proporción de silicio/aluminio es inferior a 4, en especial inferior a 3,5.
- 20
17. Sustrato que contiene aluminio y recubierto de zeolita según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 16, **caracterizado porque** se dispone una zeolita silicato de aluminio rica en aluminio en forma de LTA, FAU, CHA, MOR o GIS.
- 25
18. Utilización de un sustrato que contiene aluminio y recubierto de zeolita silicato de aluminio rica en aluminio según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 15 a 17 en ámbitos de aplicación que se basen en procesos de absorción.
19. Utilización según la reivindicación 18 para la catálisis heterogénea, en procesos de separación y limpieza, en bombas de calor de absorción, en relación con catalizadores inmovilizados, así como en técnicas de microreacción.



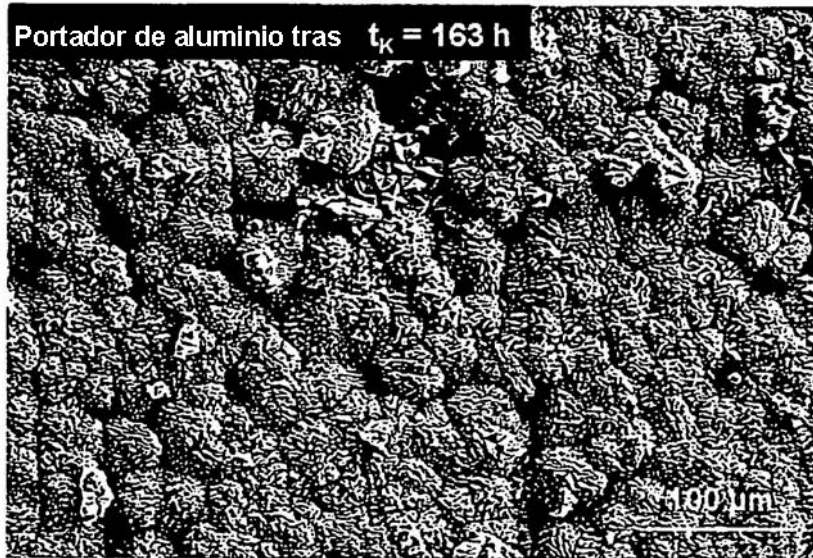
(Reflexiones XRD del portador de aluminio no tratado, así como las reflexiones del portador tras 96 h y 163 h de tiempo de respuesta)

Fig. 1 a



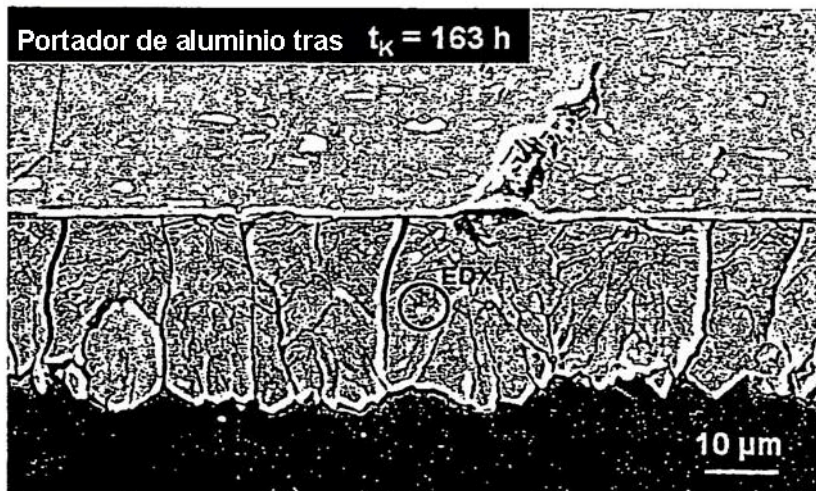
(Comparación de las reflexiones del producto tras 163 horas con zeolita P2, base de datos del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), número de PDF 80-0700)

Fig. 1 b



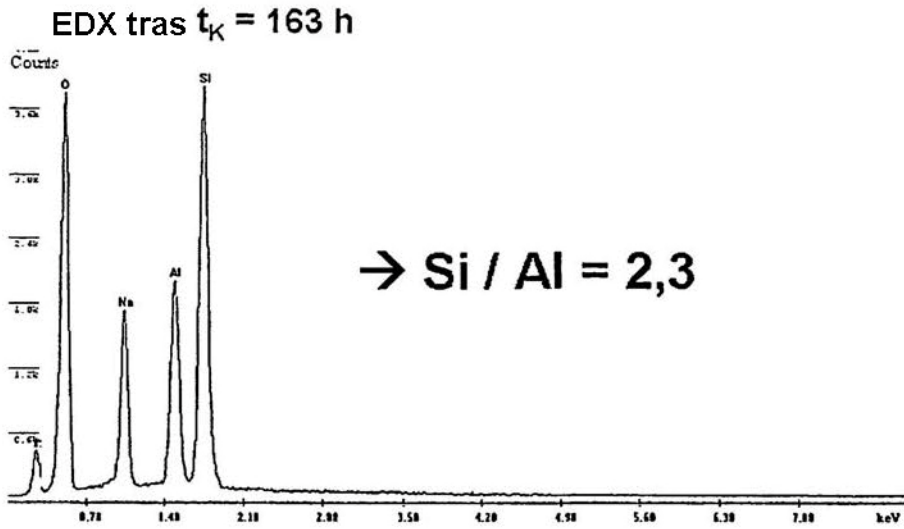
(Capturas REM de la capa de cristal tras 163 h en planta)

Fig. 2a



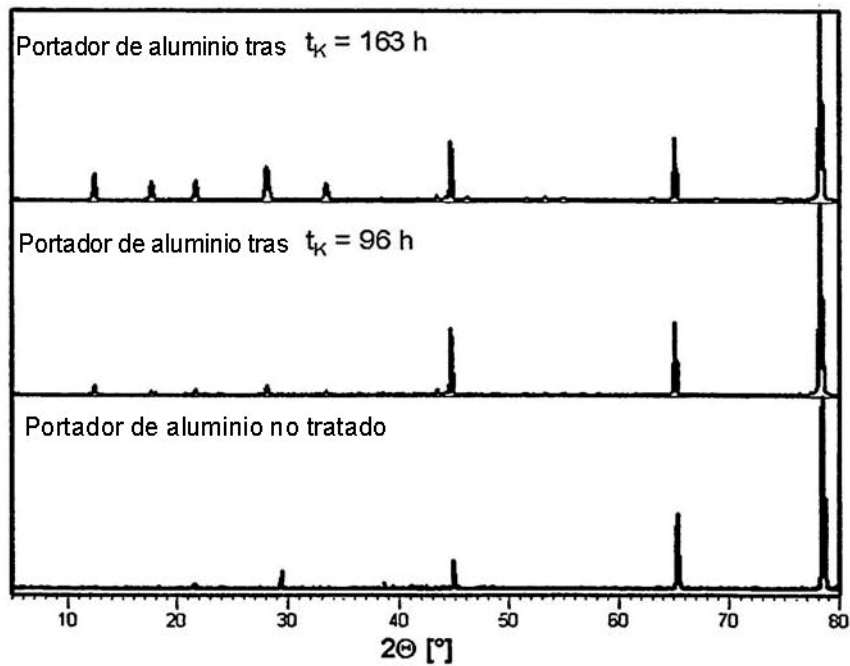
(Capturas REM de la capa de cristal tras 163 h en sección transversal. El círculo marca el punto de la medición EDX en la capa de zeolita)

Fig. 2b



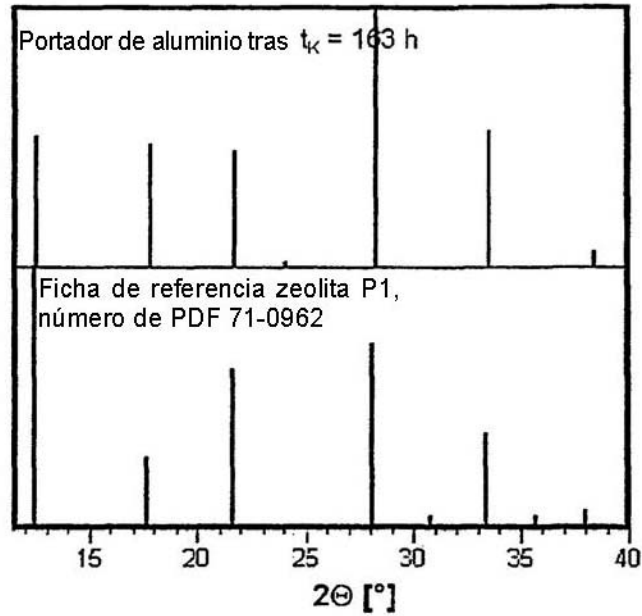
(Espectro EDX de la capa de cristal tras 163 h)

Fig. 2c



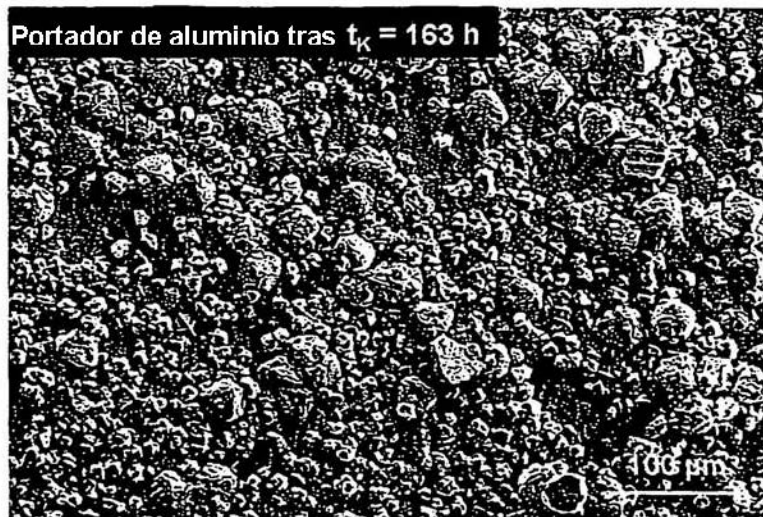
(Reflexiones XRD del portador de aluminio no tratado, así como las reflexiones del portador tras 96 h y 163 h de tiempo de respuesta)

Fig. 3a



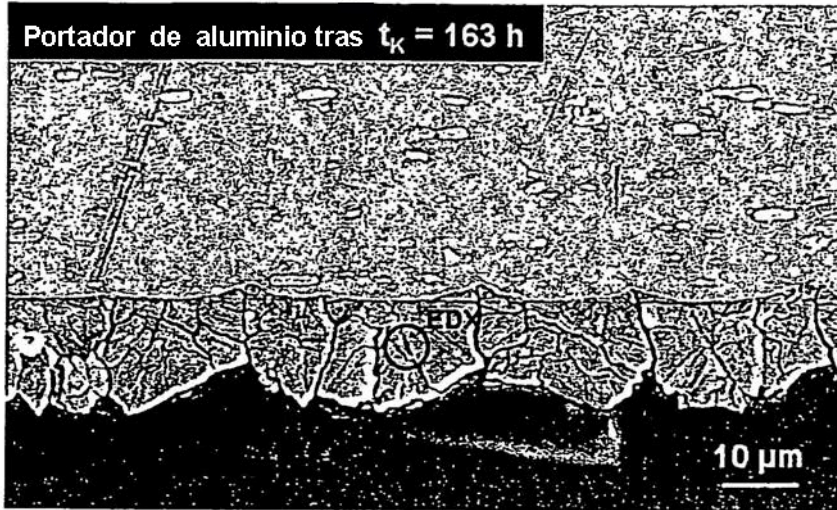
(Comparación de las reflexiones del producto tras 163 horas con zeolita P1, base de datos del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*), número de PDF 71-0962

Fig. 3b



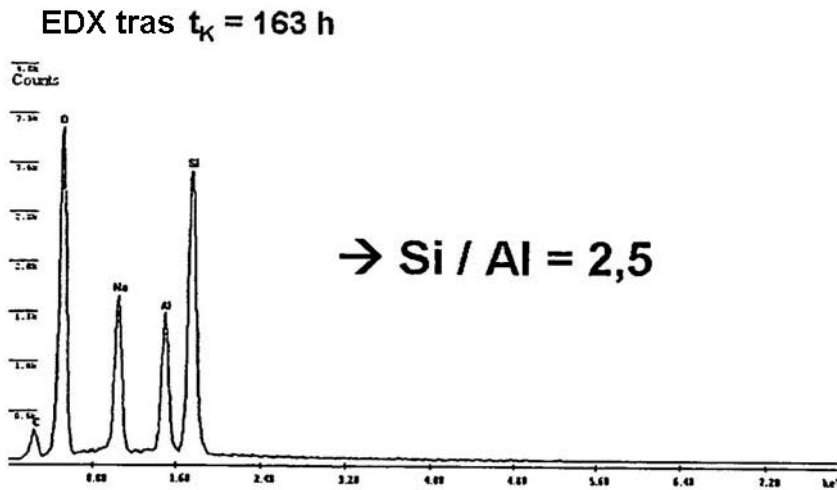
(Capturas REM de la capa de cristal tras 163 h en planta)

Fig. 4a



(Capturas REM de la capa de cristal tras 163 h en sección transversal. El círculo marca el punto de la medición EDX en la capa de zeolita)

Fig. 4b



(Espectro EDX de la capa de cristal tras 163 h)

Fig. 4c