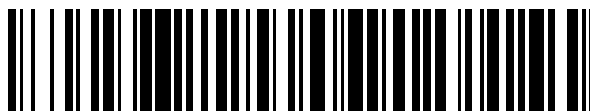


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 851**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.05.2009 PCT/EP2009/003408**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2009 WO09138223**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.05.2009 E 09745557 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2019 EP 2279286**

54 Título: **Sustrato que contiene aluminio con una capa microporosa de una zeolita de fosfato de aluminio, un procedimiento para su producción y su uso**

30 Prioridad:
15.05.2008 DE 102008023634

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.04.2020

73 Titular/es:
**FAHRENHEIT GMBH (100.0%)
Siegfriedstr. 19
80803 München, DE**

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

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

Observaciones:

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

ES 2 755 851 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

Sustrato que contiene aluminio con una capa microporosa de una zeolita de fosfato de aluminio, un procedimiento para su producción y su uso

5

La invención se refiere a un sustrato que contiene aluminio con al menos una capa microporosa aplicada superficialmente de una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) y capas adicionales, a un procedimiento para la producción de este sustrato que contiene aluminio recubierto así como a usos ventajosos del mismo.

10

Los sustratos de aluminio del tipo descrito anteriormente se conocen, por ejemplo, por los documentos US 2003/0091872 A1 así como WO 2006/048211 A2. El documento US 2003/091872 A1 se refiere a un procedimiento para la formación de una capa de una zeolita de aluminosilicato sobre un sustrato que contiene metal, lo que tiene lugar mediante el uso de suspensiones de síntesis acuosas para zeolitas de aluminosilicato clásicas. Después de introducir un sustrato que contiene aluminio en la suspensión, los átomos de aluminio del sustrato se incorporan parcialmente en la red de zeolita, mediante lo cual se mejora la adherencia de la capa de zeolita sobre el sustrato. Las fuentes de Si y Al en la solución proporcionan el material de construcción para la capa de zeolita que va a formarse, encontrándose estas fuentes en relación estequiométrica entre sí. Esta propuesta conocida no es satisfactoria. Después, si bien durante la cristalización sobre sustratos que contienen aluminio, se forman capas de zeolitas de silicato de aluminio clásicas. Su anclaje al sustrato es insatisfactorio. Por el contrario, la enseñanza según el documento WO 2006/048211 A2 lleva a una mejora. También en este caso se trata en particular de un procedimiento para la formación de una capa de zeolita sobre un sustrato que contiene aluminio. Se prepara una suspensión acuosa, que comprende al menos un elemento formador de red para la zeolita, presentando el sustrato que contiene aluminio al menos uno de los elementos formadores de red. También en este caso, el sustrato que contiene aluminio se introduce en una suspensión acuosa, formándose una capa de zeolita sobre el sustrato por cristalización in situ. El núcleo de la invención de acuerdo con el documento WO 2006/048211 A2 es que al menos uno de los elementos formadores de red presentes en la suspensión acuosa para el proceso de formación de zeolita y la estructura final de la zeolita está presente en un déficit estequiométrico. La relación molar entre el elemento o los elementos formadores de red en déficit en la suspensión acuosa con respecto a la suma de todos los elementos formadores de red presentes en la suspensión acuosa se encuentra por debajo de 0,5. Del sustrato que contiene aluminio extraen los elementos formadores de red en déficit y se incorporan a la capa de zeolita. Preferentemente, un elemento formador de red es fósforo, que se encuentra en la suspensión acuosa. En un caso tal, se forma una zeolita de fosfato de aluminio sobre el sustrato. A este respecto, el elemento formador de red, por ejemplo, puede volver a ácido fosfórico o distintos fosfatos de amonio.

15

20

25

30

35

40

Para la propuesta técnica conocida por el documento WO 2006/048211 A2, por lo tanto, es esencial que al menos uno de los elementos formadores de red en la suspensión acuosa descrita esté presente en déficit estequiométrico. De esto resultan muchas ventajas: De este modo, la capa de zeolita formada sobre el sustrato que contiene aluminio muestra un anclaje fiable y una adherencia muy buena. La orientación de los cristales discurre esencialmente en perpendicular a la superficie del sustrato que contiene aluminio. Esta orientación particular significa una alineación mayormente uniforme de los cristales y garantiza la accesibilidad uniforme de los reactivos al sistema de microporos de los cristales producidos de la capa de zeolita.

45

Por lo tanto, del estado de la técnica expuesto anteriormente puede verse, en el contexto de "cristalización" una capa de zeolita, en particular una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO). Cuando en este caso se habla de "fosfato de aluminio" y "ALPO", entonces en este caso se incluirán al mismo tiempo los derivados de sustitución "SAPO" "MeAPO" y "MeSAPO".

50

55

En el estado de la técnica descrito anteriormente, no se usan aglutinantes. Esto es ventajoso. Sin embargo, no todas las zeolitas crecen sobre la superficie del sustrato que contiene aluminio de esta manera. En muchos casos, en particular en el caso de los aluminosilicatos que cristalizan en un medio fuertemente alcalino, puede producirse una reacción de disolución incontrolable, que conduce a una destrucción del sustrato que contiene metal. Otras zeolitas crecen solo con dificultad directamente sobre superficies metálicas o cerámicas, porque la composición, la estructura o el potencial de superficie de estas superficies tienen un efecto repulsivo sobre los elementos constructivos moleculares (building units) de las zeolitas. Para la adsorción de moléculas en catálisis, purificación y procesos de adsorción, así como para la separación de sustancias, el transporte de sustancias dentro de la capa de zeolita es con frecuencia el factor limitante de la velocidad. Es decir, si se necesitan capas más gruesas, entonces de un espesor de capa crítico siempre resulta una influencia negativa para el transporte de sustancias dentro y fuera de la capa de zeolita.

60

65

Un estado de la técnica en la presente área resulta del documento WO 96/01686. Este documento WO divulga en primer lugar un sistema con permeabilidad selectiva mejorada de moléculas. Se basa en un sustrato, una zeolita o una capa similar a zeolita, un revestimiento que mejora la selectividad, que está en contacto con la capa de zeolita o capa similar a zeolita, y opcionalmente una capa intermedia permeable en contacto con el sustrato. La capa de zeolita o capa de similar a zeolita está en contacto con el sustrato y/o la capa intermedia prevista opcionalmente. El revestimiento puede ser permeable o impermeable. Los materiales permeables pueden tener una estructura porosa, que transportan las moléculas, de modo que pueden pasar a través de la zeolita. También pueden ser un material

sencillo, que presenta un volumen libre, que es suficiente para dejar pasar las moléculas y entonces luego dejar atravesar las zeolitas. Un revestimiento preferido se compone de una poliimida. Los recubrimientos o películas de poliimida tienen, según la divulgación de este documento WO, una permeabilidad muy baja para las moléculas de hidrocarburos inferiores. No obstante, presentarán una permeabilidad suficiente y mejorarán la selectividad. No obstante, las poliimidias muestran la desventaja de que se quemarían si se considerara la calcinación. Otro ejemplo de un revestimiento de este tipo es dióxido de silicio. También este puede ser permeable o no permeable. La mejora de la selectividad por la capa aplicada sobre determinadas secciones de la capa de zeolita se basa en una oclusión puramente física de aberturas no deseadas en la capa de zeolita. Una funcionalidad intrínseca de carácter químico debido a las propiedades especiales de los materiales, que supera un bloqueo del transporte sencillo, localizado, no se consigue.

Evidentemente, no es importante para el material según este estado de la técnica, de qué tipo será el sustrato en cuestión. Puede ser poroso o no poroso. Preferentemente, se basa en óxidos inorgánicos o acero inoxidable. En este caso podrá tratarse también de materiales cerámicos, metales, carburos, polímeros y mezclas de los mismos. Además, se tendrán en cuenta óxidos refractivos, óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de silicio, carburo de silicio, carbono, grafito, nitruro de silicio o mezclas de los mismos. Sobre un sustrato de este tipo pueden formarse entonces en particular capas de cualquier zeolita. En concreto y preferentemente, se indica silicato de aluminio MFI, en particular en los ejemplares.

Con respecto al estado de la técnica se indican también las siguientes citas bibliográficas: del documento DE 10 2004 041836 así como del documento DE 103 04 322 A1, trata de, según la reivindicación 1, de formar una primera capa a través de dos etapas, cristalizándose en la primera etapa cristales de semillas de zeolita sobre el soporte y en una segunda etapa de cristalización se hace crecer adicionalmente una "capa cerrada". Si bien la reivindicación 7 expone que se forman capas de cristalización adicionales sobre la capa producida según la reivindicación 1 mediante etapas de cristalización adicionales, no se desprende de esto que el material de la capa primaria sea diferente del material de la capa microporosa o mesoporosa, tal como se describe en la siguiente reivindicación 1, que designa la presente invención, en particular con las características a) y b). No se dan indicaciones sobre las estructuras de poros.

Además, el documento WO 96/01686 A1 no revela hechos de particular relevancia: En la reivindicación 1 del documento WO se hace referencia a una estructura especial, en donde sobre un sustrato están formadas una capa de zeolita o una capa similar a zeolita, una capa que favorece la selectividad (sobre la capa de zeolita) y dado el caso una capa intermedia permeable (en contacto con el sustrato), encontrándose la capa de zeolita en contacto con el sustrato y estando prevista una capa intermedia opcional. En el caso de esta capa intermedia opcional puede tratarse, en particular, de una capa microporosa o mesoporosa, que favorece el crecimiento, que contiene zeolita. En el documento WO no se da ninguna indicación de que la capa microporosa sea una capa de zeolita de fosfato de aluminio (AL-PO). Además, en ninguna parte se tratan las condiciones particulares que tienen que observarse en la invención que se expone a continuación. También una disparidad de las dos capas en la naturaleza química y en la porosidad no desempeña ningún papel.

Por lo tanto, la invención se basaba en el objetivo de perfeccionar los sustratos que contienen aluminio descritos al principio con al menos una capa microporosa aplicada superficialmente de una zeolita de fosfato de aluminio (AL-PO) y otras capas aplicadas de modo que las desventajas mencionadas de la limitación del transporte de sustancias (pérdida de presión) se eliminen o al menos se reduzcan claramente. Además, será posible la formación de capas múltiples para favorecer efectos técnicos específicos. Igualmente se propondrá un procedimiento adecuado para la producción de un sustrato que contiene aluminio revestido de manera definida. También se revelarán posibilidades de uso ventajosas adicionales.

Como solución de este objetivo, la invención propone un sustrato que contiene aluminio con al menos una capa microporosa aplicada superficialmente de una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) y capas adicionales, que se caracteriza por que la capa microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) representa una capa primaria, sobre la que se encuentra un material secundario microporoso o mesoporoso diferente del material de la capa primaria, la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso o mesoporoso presentan una disparidad en la naturaleza química y en su sistema de poros, en el que 1.) la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso a1) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario microporoso presenta un diámetro de poro medio de 0,4 a 1,5 nm, y b1) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario microporoso en forma de silicatos zeolíticos o aluminosilicatos, o 2.) la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso a2) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario mesoporoso presenta un diámetro de poro medio de 2 a 5 nm, y b2) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario mesoporoso en forma de silicatos.

Por lo tanto, la invención se desvía del estado de la técnica descrito anteriormente en particular porque no solo se forma una capa de zeolita sobre el sustrato que contiene aluminio, sino que a la capa primaria designada le sigue el material secundario microporoso o mesoporoso distintivo, cerrado o interrumpido. Con ello es posible cristalizar tipos de zeolita, que hasta el momento no podían crecer o solo muy difícilmente mediante procesos de cristalización directas

sobre una capa portadora, ahora claramente mejor e incluso sin separación de soporte como capas. La enseñanza de acuerdo con la invención en el carácter abstracto mostrado lleva a mejoras o ventajas claras con respecto al estado de la técnica expuesto. La capa microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio en forma de capa primaria muestra una unión firme especialmente ventajosa al material secundario microporoso o mesoporoso distintivo, ya sea cerrado o interrumpido. Esto lleva a una mejor accesibilidad en el caso de capas de zeolita más gruesas y ancladas de manera claramente más estable sobre el sustrato que contiene aluminio respectivo. Por último, la invención permite una selección de zeolita extendida en la producción de capas de zeolita sin aglutinante. Por lo tanto, se encuentran accesibles también como capa aquellos materiales que con la cristalización directa se separarían del material de soporte o tienen una muy baja tendencia a la cristalización sobre sus superficies. Se consigue asimismo una flexibilidad mejorada en el control de las propiedades de capas de materiales microporosos mediante la combinación, por un lado, de la capa microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio como capa primaria así como, por otro lado, del material secundario designado. La cristalización de muchos tipos de zeolita sobre el sustrato que contiene aluminio puede acelerarse mediante la formación de la capa primaria y llevarse a cabo en condiciones más suaves. En particular, mediante la combinación de zeolitas de diferentes tamaños de poro pueden producirse sistemas de poros construidos jerárquicamente, que permiten un transporte de sustancias especialmente favorecido (véase Martin Hartmann, Angew Chem Int. Ed Engl. 12 de noviembre de 2004; 43(44):5880-2), es decir, se trata en este caso de sistemas de poros jerárquicos con tamaño de poro escalonado.

Las descripciones anteriores muestran que tanto la capa primaria microporosa como el material secundario microporoso o mesoporoso, cerrado, así por ejemplo en forma de capa, o interrumpido, ya tiene en sí la función, en los casos de aplicación, en los que se exige una corriente de materia, en particular una corriente de gas, para permitiría. En las aplicaciones esenciales, la naturaleza del material secundario determina esencialmente la función deseada. Por lo tanto, podría en dicho caso podría hablarse de un "*material secundario poroso funcional*" o un "*material secundario microporoso o mesoporoso funcional*". Por lo tanto, a continuación se habla en el caso individual también de un "*material secundario funcional*", sin que sea en esto se considere una limitación en el sentido tecnológico.

Configuraciones especialmente ventajosas del sustrato que contiene aluminio de acuerdo con la invención se describen en detalle a continuación:

El sustrato que contiene aluminio de acuerdo con la invención presenta al menos una capa microporosa aplicada superficialmente de una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO). Estos materiales tienen la ventaja en el sentido de la invención de que en una cristalización in situ, su composición química no puede cambiarse por el aluminio del sustrato que contiene aluminio y, además, en el proceso de formación aguas abajo del material secundario microporoso o mesoporoso, no influyen en este de manera indeseada, ejemplo, por contracciones propios. El sustrato que contiene aluminio es preferentemente aluminio, una aleación que contiene aluminio, en particular un acero aleado con aluminio, o una cerámica que contiene aluminio, tal como en casos individuales de óxido de aluminio.

El material secundario funcional esencial para la invención es microporoso o mesoporoso. Preferentemente, el material secundario microporoso se encuentra como ALPO, en particular como SAPO, MeAPO o MeSAPO o en general en forma de aluminosilicatos o silicatos zeolíticos, en particular como FAU, MFI, LTA, BEA, CHA. Igualmente podrían aplicarse materiales secundarios no porosos, cerrados, con funcionalidad especial, pero entonces evitar el transporte de sustancias. Se cumple preferentemente que el material secundario mesoporoso se encuentre en forma de silicatos.

De acuerdo con la invención, la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1,0 nm, en particular de 0,3 a 0,7 nm. El diámetro de poro medio de la capa primaria microporosa es preferentemente menor que el del material secundario poroso. Sin embargo, en casos individuales, también puede ser conveniente cuando los poros más pequeños se encuentran en la capa secundaria y los poros más grandes en la capa primaria. Además, es ventajoso cuando el diámetro de poro medio del material secundario microporoso asciende a de 0,4 a 1,5 nm, en particular de 0,5 a 1,3 nm. El diámetro de poro medio del material secundario mesoporoso se encuentra entre 2 y 5 nm, en particular entre 2,5 y 4 nm. Para los resultados técnicos ventajosos buscados por la invención, el espesor de la capa primaria así como de la capa cerrada o interrumpida del material secundario microporoso o mesoporoso no está críticamente limitado. Ha resultado ser ventajoso cuando la capa primaria microporosa presenta un espesor de al menos aproximadamente 1 μm y/o el material secundario microporoso o mesoporoso presenta un espesor de al menos aproximadamente 1 μm , en particular al menos aproximadamente 5 μm . Los grosores de capa por debajo de aproximadamente 1 μm llevan generalmente a capas primarias interrumpidas. Por consiguiente, como se ha dicho, no es obligatorio que la superficie de la capa primaria esté completamente cubierta por el material secundario poroso. En casos individuales es totalmente suficiente cuando tuvo lugar una aplicación más o menos interrumpida. Por regla general, es suficiente cuando la cobertura de superficie en la formación interrumpida asciende a más de aproximadamente el 60 %, en particular más de aproximadamente el 90 %.

En la implementación práctica de la invención ha resultado ser ventajoso además cuando la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso o mesoporoso presentan una disparidad en la naturaleza química de las sustancias porosas así como su porosidad, tal como se describe anteriormente mediante la solución de acuerdo con la invención. Cuando se habla de una porosidad escalonada de manera gradual, entonces esto ha de entenderse en particular tal como sigue. Se trata de una porosidad "jerárquica", que favorecerá el transporte de sustancias. Además, la porosidad escalonada se caracteriza por que mediante una diferencia de tamaño de poro adaptada se produce un "efecto embudo", que promueve la transferencia de sustancias de uno a otro sistema de poros. Debido a la porosidad

escalonada, el transporte de sustancias puede tener lugar mejor que en capas igualmente gruesas de la capa microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio y del material secundario microporoso o mesoporoso, en particular en forma de una zeolita. Como ejemplos en la disparidad de la naturaleza química se indican la composición reticular, contraiones contenidos o inclusiones así como también hidrofilia y acidez del material. Con ello está relacionada también una propiedad funcional de naturaleza química o una propiedad que muestra la acción química y supera los bloqueos de transporte puramente físicos, localizados. La diferente porosidad puede ajustarse ventajosamente en el marco del marco de porosidad descrito anteriormente. Con respecto al tipo y la orientación del sistema de poros, se puede afirmar que la combinación de sistemas de canales de poros bidimensionales con redes de poros tridimensionales o un sistema de poros orientado preferentemente en perpendicular a la superficie del soporte en el material secundario en una capa primaria con sistemas de poros tridimensionales (3-D) permiten propiedades de difusión ventajosas.

Una configuración técnica especialmente ventajosa de la invención resulta en el uso del sustrato que contiene aluminio según la reivindicación 10, en el que la capa primaria microporosa, el material secundario microporoso o mesoporoso y el material adicional, para favorecer el transporte de sustancia durante la aplicación, presentan una porosidad escalonada de manera gradual.

En casos individuales puede ser ventajoso cuando sobre el material secundario microporoso o mesoporoso está formado al menos un material adicional, al que puede atribuirse una funcionalidad, como se definió anteriormente. En particular, en este sentido puede tratarse de un material poroso funcional.

A este respecto se prefiere en gran parte cuando la capa primaria microporosa, el material secundario microporoso o mesoporoso y otros materiales porosos aplicados para favorecer el comportamiento de difusión en el caso de la aplicación presentan una porosidad escalonada de manera gradual. También hay casos de aplicación en los que es conveniente cuando el sustrato que contiene aluminio recubierto presenta una capa exterior, que cumple la función de una capa antiincrustante. La flexibilidad del sustrato que contiene aluminio de acuerdo con la invención se demuestra en que ventajosamente la capa primaria microporosa y/o el material secundario poroso pueden contener sustancias que actúan funcionalmente y/o iones metálicos, en particular iones metálicos de acción catalítica. En este sentido se prefieren en particular iones metálicos, tales como iones de platino paladio, rutenio, hierro, cobre, cobalto, zinc o níquel.

Como resultado, en consecuencia, distintos revestimientos funcionales pueden desarrollar diferentes aplicaciones de aplicación ventajosas, por ejemplo, para la protección contra incrustaciones, para una catálisis heterogénea, para una separación de sustancias, también junto con una catálisis, para la adsorción, así como purificación de sustancias y conversión de energía.

El sustrato de aluminio revestido de acuerdo con la invención, como se describe anteriormente, muestra usos especialmente ventajosos en el uso como intercambiador de calor, como reactor catalítico o como elemento constructivo en la técnica de transformación térmica o como elemento constructivo con efecto antiincrustante.

Las ventajas que muestra el sustrato que contiene aluminio de acuerdo con la invención, se consiguen en particular entonces cuando se recurre al procedimiento propuesto por la invención para su producción.

En este sentido se trata de un procedimiento para la producción de un sustrato que contiene aluminio del tipo descrito anteriormente, en el que 1. se trata de manera hidrotérmica un sustrato que contiene aluminio en una suspensión acuosa que contiene al menos fósforo como elemento formador de red y después, mediante una cristalización in situ, se forma una capa primaria microporosa de una zeolita de fosfato de aluminio, en el que la relación molar entre el aluminio formador de red presente en déficit en la suspensión acuosa con respecto a la suma de todos los elementos formadores de red presentes en la suspensión acuosa se encuentra por debajo de 0,5, de modo que el aluminio necesario para compensar el déficit se extrae del sustrato que contiene aluminio, y 2. sobre la capa primaria microporosa se forma un material secundario microporoso o mesoporoso, sometiéndose el sustrato que contiene aluminio que presenta la capa primaria microporosa a un tratamiento adicional en una suspensión acuosa, que contiene los elementos formadores de red necesarios para la formación del material secundario microporoso o mesoporoso, de manera tal que la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso o mesoporoso presentan una disparidad en la naturaleza química y en su sistema de poros, en el que 1.) la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso a1) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario microporoso presenta un diámetro de poro medio de 0,4 a 1,5 nm, y b1) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario microporoso en forma de silicatos zeolíticos o aluminosilicatos, o 2.) la capa primaria microporosa y el material secundario mesoporoso a2) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario mesoporoso presenta un diámetro de poro medio de 2 a 5 nm, y b2) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario mesoporoso en forma de silicatos.

El procedimiento descrito anteriormente en la medida 1. de la "tecnología de déficit" se desprende esencialmente del documento WO2006/048211 ya discutido al principio, en concreto, de la enseñanza del procedimiento a partir de la metodología que resulta preferente en el mismo. A este respecto puede verse que para la formación de la capa

5 microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) en la suspensión acuosa empleada, en la que el sustrato que contiene aluminio se dota de una capa primaria microporosa, como elemento formador de red está contenido fósforo. Allí, el fósforo puede estar contenido, por ejemplo, como ácido fosfórico o como fosfato, en particular en forma de fosfatos solubles en agua. Además, en particular como fosfatos solubles en agua, se tienen en cuenta fosfatos de amonio.

10 Para el caso de que la zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) sea una zeolita, que, como por ejemplo SAPO, contiene silicio, la suspensión acuosa contiene como elemento formador de red también silicio. En este caso, el silicio se suministra a la solución de reacción en forma de ácido silícico, sol de sílice, óxido de silicio altamente disperso, tal como, por ejemplo, Aerosil, o en forma de un éster de ácido silícico. Además, puede añadirse también un silicato soluble, tal como silicato de sodio.

15 En casos individuales puede ser ventajoso emplear adicionalmente use compuestos de plantilla. En este sentido se trata de agentes directores de estructura (SPA), tales como, por ejemplo, sales de alquil- o arilamonio, en este caso preferentemente fosfatos, o también sustancias tensioactivas.

20 Según la enseñanza dada de la medida 1), la persona experta es libre de configurarla de modo que el aluminio o bien sobresalga por completo del sustrato que contiene aluminio o también parcialmente de la suspensión como elemento formador de red. La característica "los elementos formadores de red necesarios" para la formación del material secundario poroso es, por lo tanto, información suficiente para el experto en la materia. Esto resulta también del contexto de la presente descripción de la invención, tal como en particular también por el siguiente ejemplo.

25 Este procedimiento puede perfeccionarse de una manera especialmente ventajosa, encontrándose la relación molar del aluminio formador de red en déficit con respecto a la suma de todos los elementos formadores de red contenidos en la suspensión por debajo de 0,2, en particular por debajo de 0,1. Además, es ventajoso cuando la suspensión acuosa, a la que se recurre para la formación de las capas respectivas o del material que va a aplicarse, se ajusta a una temperatura de 50 a 250 °C, en particular a de 80 a 200 °C.

30 El procedimiento de acuerdo con la invención experimenta un perfeccionamiento especialmente ventajoso, aplicándose sobre el material secundario microporoso o mesoporoso o la capa del mismo un material poroso funcional adicional, que ya se ha comentado a modo de ejemplo anteriormente.

Con respecto a este material poroso funcional puede exponerse lo siguiente:

35 Continuará un escalonamiento presente del tamaño de poro, preferentemente puede cumplir una función protectora para el material secundario y evitar la incrustación y complementar de manera ventajosa las diferentes propiedades químicas de la capa primaria y el material secundario.

Con respecto a otras ventajas de la invención:

40 Las ventajas de la invención pueden apreciarse en particular en que la combinación de zeolitas en forma de capa mediante el procedimiento de acuerdo con la invención encontrado se consigue por primera vez en base a fosfatos de aluminio con su alto contenido de aluminio (zeolitas primarias de fosfato), que se adhieren muy bien al aluminio metálico o a otros soportes que contiene aluminio. La adherencia del material secundario (por ejemplo, la segunda capa de zeolita) sobre la capa primaria es muy fuerte debido a una gran microrrugosidad de la capa primaria y a la similitud química (grupos terminales OH, tetraedro de aluminio, posiblemente tetraedro de silicato). De acuerdo con la invención, pueden generarse ventajosamente capas dobles y múltiples de distintos tipos de zeolita (por ejemplo, zeolita de silicato de aluminio y de fosfato de aluminio) sobre una capa primaria de fosfato de aluminio.

50 El producto de acuerdo con la invención muestra múltiples posibilidades de uso, que se atribuyen en particular a las siguientes mejoras con respecto al estado de la técnica: diferentes estructuras de zeolita: fosfatos de aluminio y silicatos de aluminio sobre fosfatos de aluminio, inclusive sistemas derivados de los mismos con iones reticulados adicionales; diferentes radios de poros (apertura de poros grandes y pequeñas), diferentes volúmenes de poro, diferente orientación de los cristales o de los sistemas de poros, sistemas de poros lineales y sistemas de poros 3D; diferente hidrofilia, acidez, diferentes modificaciones postsintéticas, intercambio iónico de distintas cantidades y/o tipos de cationes (metales); morfología diferente (cristales grandes o pasos), capas cerradas de cristales individuales con macroestructura abierta o nanopartículas/cristalitos y capas de zeolita no realizables hasta el momento como capa secundaria.

60 Parece pertinente describir la invención también con referencia a las declaraciones anteriores, todavía tecnológicamente: en primer lugar puede representarse una capa primaria de ALPO, SAPO, MeAPO o MeSAPO (zeolita primaria de fosfato) sobre el sustrato que contiene aluminio. En este sentido, la invención usa preferentemente la cristalización de consumo. En este caso se trata de un método para la adhesión sólida sin aglutinante de zeolitas de fosfato sobre los sustratos designados que contienen aluminio. Esto se introduce entonces en otra solución de síntesis, que lleva a la cristalización del material secundario poroso funcional, entonces en la forma de una segunda zeolita (zeolita secundaria) sobre la superficie de la capa primaria de fosfato. Una suspensión ventajosa tiene una alta tendencia a la nucleación heterogénea, mediante lo cual tiene lugar el crecimiento del material secundario, en particular

de una zeolita secundaria, sobre la presente capa primaria actual con su gran superficie zeolítica. Se trata de una nucleación uniforme especialmente favorable. Es ventajoso ajustar los parámetros técnicos de reacción y de material de la segunda solución de síntesis de modo que no se produzca la disolución de la capa primaria, no se produzca la disolución del sustrato que contiene aluminio ni la formación de polvo de zeolita libre de la zeolita y la cristalización en la capa primaria. La cristalización de la zeolita secundaria se lleva a cabo, por ejemplo, mediante síntesis hidrotérmica a temperaturas de hasta 250 °C. Las condiciones concretas en la producción del sustrato que contiene aluminio de acuerdo con la invención varían en función de la pareja zeolita primaria de fosfato/zeolita secundaria y, en consecuencia, se adaptarán en cada caso, lo que puede efectuarse artesanalmente por el experto en la materia. Es conveniente en la zeolitas primarias y secundarias claramente diferentes también una deposición de gérmenes aguas arriba de la zeolita secundaria sobre la capa primaria.

La invención descrita en detalle anteriormente puede explicarse adicionalmente por medio de las Figuras 7 y 8 adjuntas: La figura 7 se refiere a una representación esquemática del material compuesto de sustrato que contiene aluminio, la capa primaria a base de ALPO y el material secundario. La figura 8 muestra una representación esquemática de materiales compuestos que pueden realizarse de acuerdo con la invención mediante la variación de las propiedades de la capa primaria y material secundario, remitiéndose a la figura 7 con respecto a las capas individuales o su significado. Mediante la aplicación de un segundo material secundario, las siguientes variaciones pueden ampliarse en consecuencia: capa primaria de ALPO microporosa con 1) ALPO y 2) silicato de aluminio porosos o material secundario de silicato; 3) capa primaria que se compone de cristales más pequeños y material secundario de cristales más grandes y a la inversa: 4). Los cristales individuales también pueden crecer juntos entre sí en cada caso. 5) y 6): orientación diferente de los cristales o los sistemas de poros (por ejemplo, sistemas de poros lineales y tridimensionales). Escalonamiento de diámetros de poro: en 7) diámetros de poro más pequeños en la capa primaria y más grandes en el material secundario. En 8), la capa primaria tiene los diámetros de poro más grandes. 9) y 10) simbolizan diferentes propiedades químicas (por ejemplo, hidrofilia, acidez, contraiones: tipo y cantidad) en capa primaria y material secundario.

La invención se explicará con más detalle a continuación por medio de distintos ejemplos de producción. En ellos designan las abreviaturas MFI (ZSM-5), AFI (ALPO-5), AEI (SAPO-18), y CHA (SAPO-34) compuestos zeolíticos según la nomenclatura de la International Zeolite Association IZA ("Atlas of Zeolite Frameworks", Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, Elsevier, 2007).

Ejemplo 1 (IMF sobre SAPO-34)

Síntesis de la capa primaria: La producción de la capa primaria de SAPO-34 (CHA) tuvo lugar a través de una transformación parcial de un soporte de Al mediante un tratamiento hidrotérmico. Como soporte de Al se usó una lámina de Al (espesor 160 µm, dimensiones 6 x 8 cm, ~9 % de Al). Esto se añadió, junto con una solución de síntesis acuosa, que contenía los formadores de red restantes (fósforo y silicio) y un molde de dirección de estructura (morfolina), en un autoclave (40 ml). La composición de la solución de síntesis en relaciones de óxido fue 1,0 P₂O₅: 0,4 SiO₂: 3,0 morfolina: 70 H₂O. Como fuente de fósforo se usó H₃PO₄ (85 %), como fuente de Si se usó sol de sílice (35 %). La cristalización hidrotérmica tuvo lugar a 200 °C durante 48 h. Después de 48 h de tiempo de cristalización, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se retiró el soporte recubierto, se lavó con agua desionizada y se secó durante 12 h a TA.

Síntesis de la capa secundaria: La cristalización de la capa secundaria de MFI tuvo lugar en dos etapas. En primer lugar, el soporte recubierto se frotó sobre cristales de silicalita-1. Con ello se ocupó la superficie de la capa primaria SAPO-34 con cristales de MFI, que pueden funcionar como gérmenes de cristalización para la formación de la capa secundaria. La producción de los gérmenes de silicalita-1 tuvo lugar a 160 °C y 48 h de tiempo de cristalización partiendo de una mezcla de reacción con la siguiente composición: 1,0 SiO₂ : 0,16 TPA₂O : 29 H₂O. Como fuente de silicio se usó tetraetilortosilicato y como molde se usó hidróxido de tetrapropilamonio.

El soporte pretratado se colocó a continuación junto con una mezcla de reacción para la cristalización de ZSM-5 (MFI) en un autoclave (40 ml). La composición molar de la mezcla de reacción fue 1,0 SiO₂, 0,0088 Al₂O₃ : 0,036 K₂O : 0,056 TPA₂OH : 111 H₂O. Como fuente de silicio se usó ortosilicato de tetraetilo, como fuente de Al se usó nitrato de aluminio y como molde bromuro de tetrapropilamonio. La cristalización hidrotérmica se llevó a cabo durante 24 h y 175 °C. Después de un tiempo de cristalización de 24 horas, el autoclave se enfría a temperatura ambiente, se retira el soporte recubierto, se lava con agua desionizada y se seca durante 12 h a TA.

La figura 1 muestra los difractogramas de rayos X del soporte de Al antes y después de las etapas de recubrimiento. Adicionalmente, está representado el difractograma de los cristales de germen de ZSM-5. La figura 2 muestra una imagen de microscopio electrónico del soporte después de la formación de la capa primaria y la capa secundaria. En la figura 3 puede verse entonces una imagen después de la formación de la capa secundaria. Por medio de los difractogramas y las imágenes de microscopio electrónico, puede detectarse claramente la formación de la capa primaria de SAPO-34 y de la capa secundaria de ZSM-5.

Ejemplo 2 (ALPO-5 (AFI) sobre SAPO-34 (CHA))

Síntesis de la capa primaria: La producción de la capa primaria de SAPO-34 tuvo lugar a través de una transformación parcial de un soporte de Al mediante un tratamiento hidrotérmico. Como soporte de Al se usó una lámina de Al (espesor 160 μm , dimensiones 6 x 8 cm, ~99 % de Al). Esto se añadió, junto con una solución de síntesis acuosa, que contenía los formadores de red restantes (fósforo y silicio) y un molde de dirección de estructura (morfolina), en un autoclave (40 ml). La composición de la solución de síntesis correspondió a 1,0 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 3,0 morfolina: 70 H_2O . Como fuente de fósforo se usó H_3PO_4 (85 %), como fuente de Si se usó sol de sílice (35 %). La cristalización hidrotérmica tuvo lugar a 200 °C durante 48 h. Después de 48 h de tiempo de cristalización, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se retiró el soporte recubierto, se lavó con agua desionizada y se secó durante 12 h a TA.

Síntesis de la capa secundaria: La cristalización de la capa secundaria de ALPO-5 tuvo lugar mediante un segundo tratamiento hidrotérmico del soporte de Al recubierto. Para ello se preparó una preparación de reacción con la siguiente composición molar: 0,9 Al_2O_3 : 1,0 P_2O_5 : 1,0 TEA : 50 H_2O . Como fuente de Al se usó pseudoboehmita, como fuente de fósforo se usó H_3PO_4 y como molde trietilamina. La cristalización de la capa secundaria tuvo lugar a 175 °C durante 24 h en un autoclave de 40 ml. La cristalización se detuvo mediante enfriamiento del autoclave a temperatura ambiente. El soporte recubierto se retiró a continuación del autoclave, se lavó con agua desionizada y se secó durante 12 h a TA.

La figura 4 muestra los difractogramas de rayos X del material compuesto después de la formación de la capa primaria y secundaria, y la figura 5 muestra una imagen de microscopio electrónico de la capa secundaria de ALPO-5. Por medio de los difractogramas y las imágenes de microscopio electrónico, puede detectarse claramente la formación de la capa primaria de SAPO-34 y de la capa secundaria de AIPO-5.

Ejemplo 3 (AFI sobre SAPO-18 (AEI))

Síntesis de la capa primaria: La producción de la capa primaria de SAPO-18 tuvo lugar a través de una transformación parcial de un soporte de Al mediante un tratamiento hidrotérmico. Como soporte de Al se usó una lámina de Al (espesor 160 μm , dimensiones 6 x 8 cm, ~99 % de Al). Esto se añadió, junto con una solución de síntesis acuosa, que contenía los formadores de red restantes (fósforo y silicio) y un molde de dirección de estructura (diisopropiletilamina), en un autoclave (40 ml). La composición de la solución de síntesis correspondió a 1,0 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 3,0 diisopropiletilamina : 70 H_2O . Como fuente de fósforo se usó H_3PO_4 (85 %), como fuente de Si se usó sol de sílice (35 %). La cristalización hidrotérmica tuvo lugar a 175 °C durante 48 h. Después de 48 h de tiempo de cristalización, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente. A continuación se retiró el soporte recubierto, se lavó con agua desionizada y se secó durante 12 h a TA.

Síntesis de la capa secundaria: La cristalización de la capa secundaria de SAPO-34 tuvo lugar mediante un segundo tratamiento hidrotérmico de los soportes de Al recubiertos. Para ello se preparó una preparación de reacción con la siguiente composición molar: 0,8 Al_2O_3 : 1,0 P_2O_5 : 0,4 SiO_2 : 3,0 morfolina: 70 H_2O . Como fuente de Al se usó pseudoboehmita, como fuente de fósforo H_3PO_4 , como fuente de silicio sol de sílice y como molde morfolina. La cristalización de la capa secundaria tuvo lugar a 200 °C durante 48 h en un autoclave de 40 ml. Después de enfriar el autoclave a temperatura ambiente, se retiró el soporte recubierto del autoclave, se lavó con agua desionizada y se secó durante 12 h a TA.

La figura 6 muestra los difractogramas de rayos X del soporte de Al después de la formación de la capa primaria y secundaria. Por medio de los difractogramas puede observarse la formación de la capa primaria de SA-PO-18 y de la capa secundaria de SAPO-34.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Sustrato que contiene aluminio con al menos una capa microporosa aplicada superficialmente de una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) y capas adicionales, caracterizado por que la capa microporosa de la zeolita de fosfato de aluminio (ALPO) representa una capa primaria, sobre la que se encuentra un material secundario microporoso o mesoporoso diferente del material de la capa primaria, la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso o mesoporoso presentan una disparidad en la naturaleza química y en su sistema de poros, en el que
- 10 1.) la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso
- a1) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario microporoso presenta un diámetro de poro medio de 0,4 a 1,5 nm, y
- 15 b1) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario microporoso en forma de silicatos zeolíticos o aluminosilicatos, o
- 20 2.) la capa primaria microporosa y el material secundario mesoporoso
- a2) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario mesoporoso presenta un diámetro de poro medio de 2 a 5 nm, y
- b2) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario mesoporoso en forma de silicatos.
- 25 2. Sustrato que contiene aluminio según la reivindicación 1, caracterizado por que el sustrato que contiene aluminio es a base de aluminio, una aleación que contiene aluminio, en particular un acero aleado con aluminio, o una cerámica que contiene aluminio.
- 30 3. Sustrato que contiene aluminio según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que la zeolita fosfato de aluminio (ALPO) se encuentra como SAPO, MeALPO o MeSAPO.
- 35 4. Sustrato que contiene aluminio según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la capa primaria microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,3 a 0,7 nm.
- 40 5. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el diámetro de poro medio de la capa primaria microporosa es menor que el del material secundario microporoso.
6. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el diámetro de poro medio del material secundario microporoso asciende a de 0,5 a 1,3 nm.
- 45 7. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el diámetro de poro medio del material secundario mesoporoso asciende a de 2,5 a 4 nm.
8. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la capa primaria microporosa presenta un grosor de al menos 1 μm y/o el material secundario microporoso o mesoporoso presenta un grosor de al menos 1 μm , en particular al menos 5 μm .
- 50 9. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el material secundario microporoso en forma de silicatos zeolíticos se encuentra como FAU, MFI, LTA, BEA, CHA.
10. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que en el material secundario microporoso o mesoporoso está formado al menos un material adicional, cerrado o interrumpido, que se basa en particular en un material poroso.
- 55 11. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que presenta una capa exterior que cumple la función de una capa antiincrustante.
- 60 12. Sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que la capa primaria microporosa y/o el material secundario microporoso o mesoporoso contienen sustancias que actúan funcionalmente y/o iones metálicos, en particular iones metálicos de acción catalítica y protones.
13. Sustrato que contiene aluminio según la reivindicación 12, caracterizado por que los iones metálicos representan iones de platino, paladio, rutenio, hierro, cobre, cobalto, zinc o níquel.
- 65 14. Procedimiento para producir un sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que 1. se trata de manera hidrotérmica un sustrato que contiene aluminio en una

5 suspensión acuosa que contiene al menos fósforo como elemento formador de red y después, mediante una
 cristalización in situ, se forma una capa primaria microporosa de una zeolita de fosfato de aluminio (ALPO), en el que
 la relación molar entre el aluminio formador de red presente en déficit en la suspensión acuosa con respecto a la suma
 de todos los elementos formadores de red presentes en la suspensión acuosa se encuentra por debajo de 0,5, de
 modo que el aluminio necesario para compensar el déficit se extrae del sustrato que contiene aluminio, por que 2.
 10 sobre la capa primaria microporosa se forma un material secundario microporoso o mesoporoso, sometiéndose el
 sustrato que contiene aluminio que presenta la capa primaria microporosa a un tratamiento adicional en una
 suspensión acuosa, que contiene los elementos formadores de red necesarios para la formación del material
 secundario microporoso o mesoporoso, de manera tal que la capa primaria microporosa y el material secundario
 microporoso o mesoporoso presentan una disparidad en la naturaleza química y en su sistema de poros, en el que

1.) la capa primaria microporosa y el material secundario microporoso

15 a1) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria
 microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario microporoso presenta
 un diámetro de poro medio de 0,4 a 1,5 nm, y

b1) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario microporoso en
 forma de silicatos zeolíticos o aluminosilicatos, o

20 2.) la capa primaria microporosa y el material secundario mesoporoso

a2) presentan una disparidad en una porosidad escalonada de manera gradual, en el que la capa primaria
 microporosa presenta un diámetro de poro medio de 0,2 a 1 nm y el material secundario mesoporoso presenta
 un diámetro de poro medio de 2 a 5 nm, y

25 b2) muestran una disparidad en la naturaleza química, encontrándose el material secundario mesoporoso en
 forma de silicatos.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la relación molar del aluminio formador de red en
 déficit con respecto a la suma de todos los elementos formadores de red contenidos en la suspensión se encuentra
 30 por debajo de 0,2, en particular por debajo de 0,1.

16. Procedimiento según la reivindicación 14 o 15, caracterizado por que la suspensión acuosa a la que se recurre
 para la formación de las capas respectivas o del material que va a aplicarse, se ajusta a una temperatura de 50 a 250
 °C, en particular a de 80 a 200 °C.

17. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado por que sobre el material
 secundario microporoso o mesoporoso se aplica un material poroso adicional.

18. Uso del sustrato que contiene aluminio según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14 como intercambiador
 de calor, como reactor catalítico o como elemento constructivo en la técnica de transformación térmica con efecto
 40 antiincrustante.

19. Uso del sustrato que contiene aluminio según la reivindicación 10, en el que la capa primaria microporosa, el
 material secundario microporoso o mesoporoso y el material adicional, para favorecer el transporte de sustancia
 45 durante la aplicación, presentan una porosidad escalonada de manera gradual.

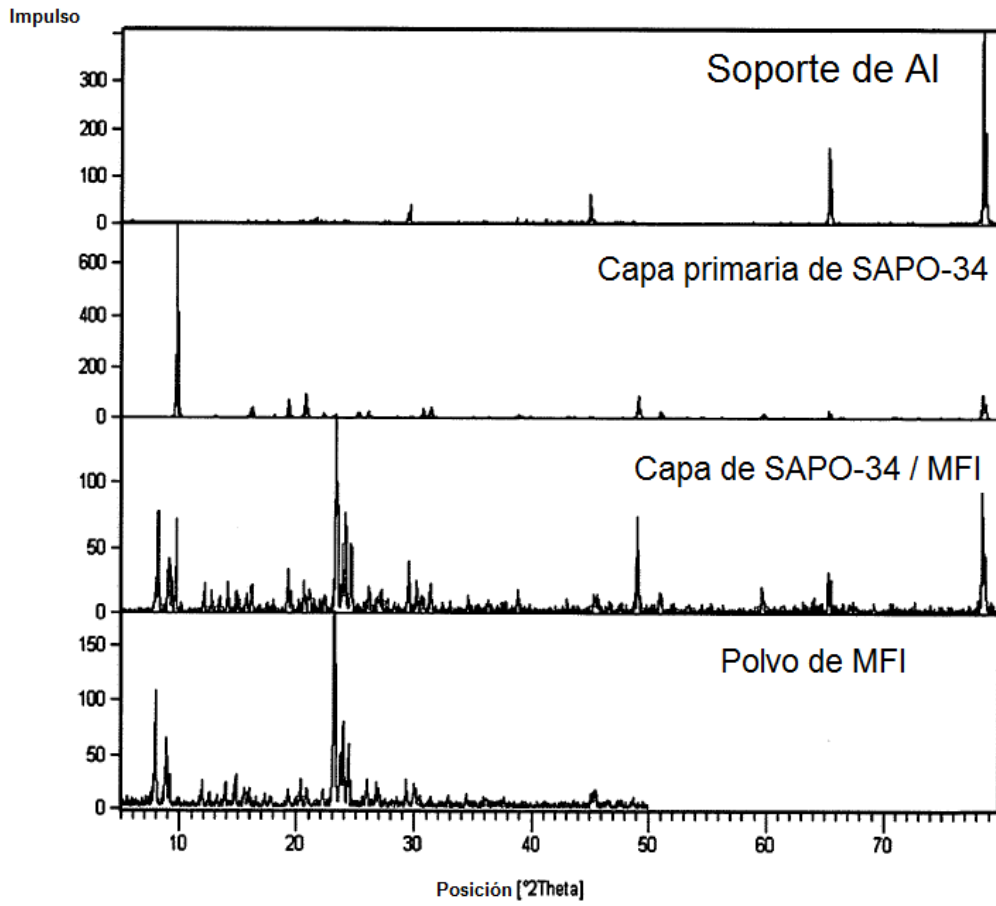


Fig. 1 (XRD)

(Confrontación de los difractogramas de rayos X del soporte de Al no tratado (arriba), del soporte de Al con capa primaria de SAPO-34, del soporte de Al con capa primaria de SAPO-34 y material secundario de MFI y para la comparación valores de un material de MFI en forma de polvo)



Fig. 2

(Imagen de microscopio electrónico de la capa primaria de SAPO-34)



Fig. 3

(Imagen de microscopio electrónico del material secundario MFI sobre la capa primaria de SAPO-34)

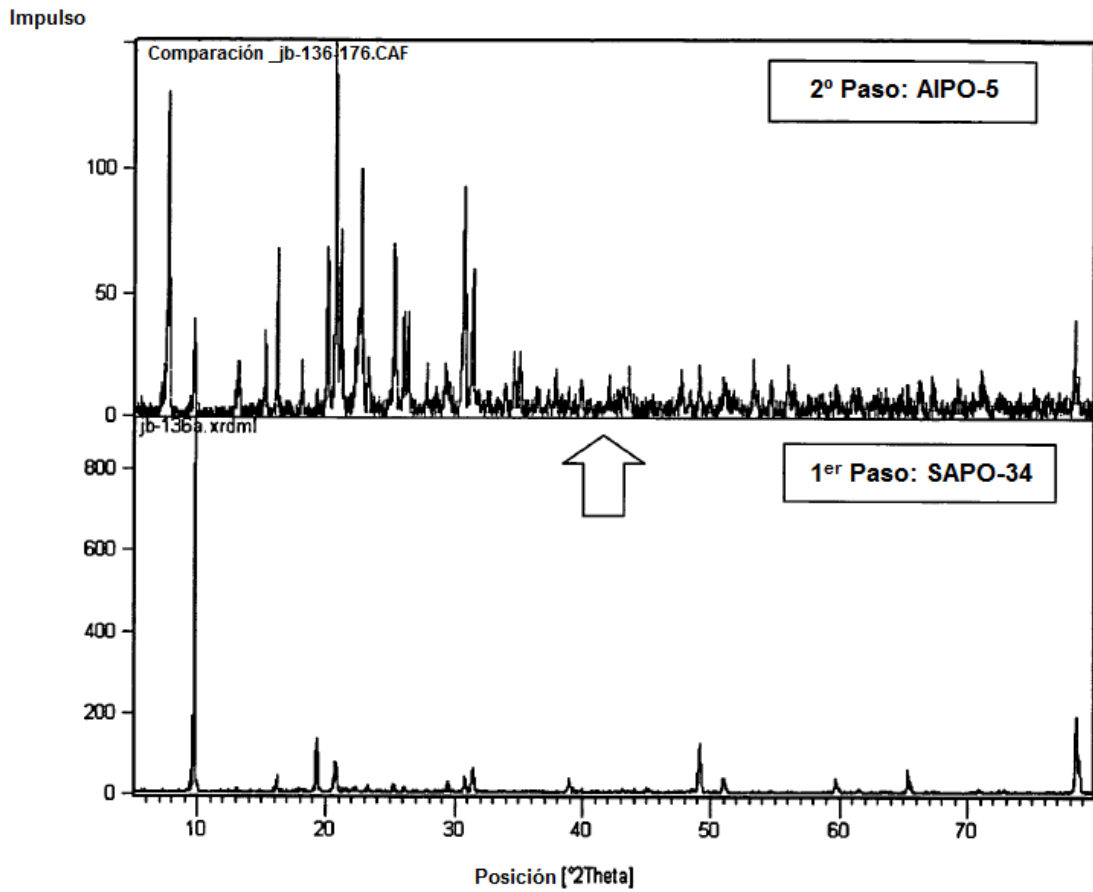
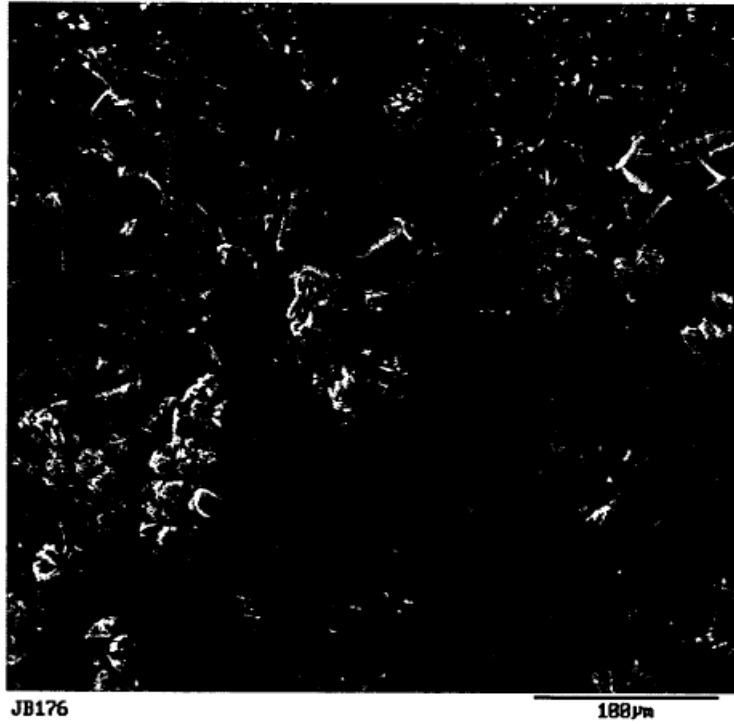


Fig. 4

(Confrontación de los difractogramas de rayos X de una capa primaria de SAPO-34 sobre un soporte de Al (abajo) y del material secundario de ALPO-5 sobre esta capa primaria)



JB176

100µm

Fig. 5

(Imagen de microscopio electrónico del material secundario ALPO-5 sobre una capa primaria de SAPO-34)

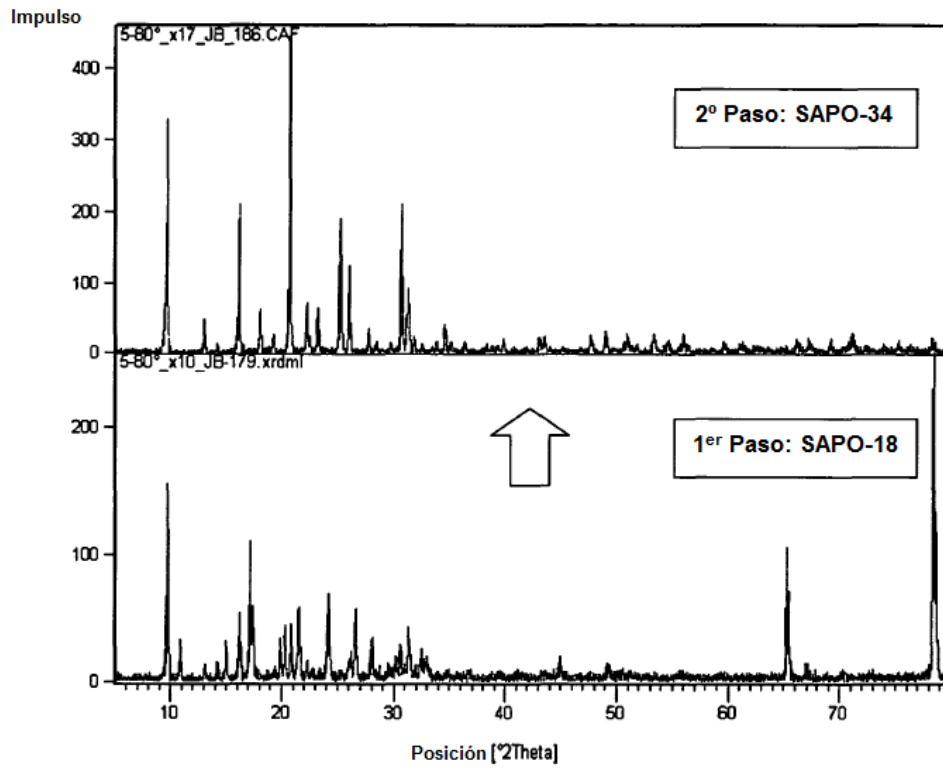


Fig. 6

(Confrontación de los difractogramas de rayos X de una capa primaria de SAPO-18 sobre un soporte de Al (abajo) y del material secundario de SAPO-34 sobre esta capa primaria)

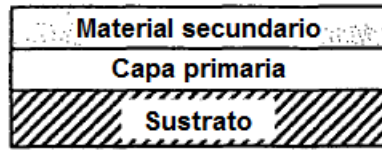
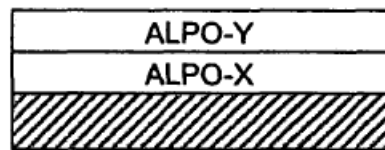
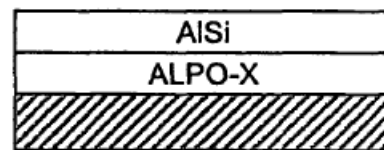


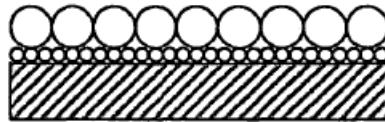
Fig. 7



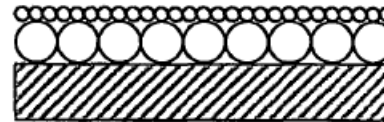
Variante 1



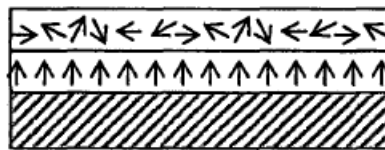
Variante 2



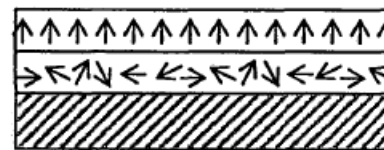
Variante 3



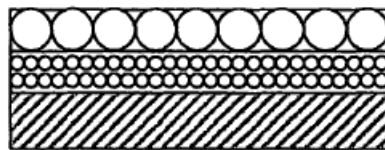
Variante 4



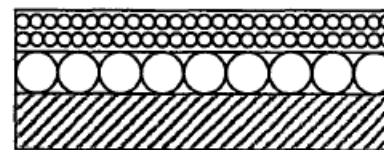
Variante 5



Variante 6



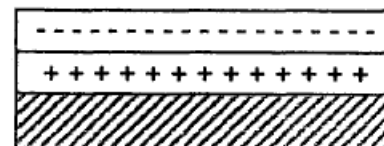
Variante 7



Variante 8



Variante 9



Variante 10

Fig. 8