



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 348 213**

51 Int. Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05806569 .9**

96 Fecha de presentación : **29.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1761657**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.03.2007**

54 Título: **Procedimiento para fabricar un sustrato revestido con una capa de zeolita.**

30 Prioridad: **29.10.2004 DE 10 2004 052 976**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2010

73 Titular/es: **SorTech AG.**
Zscherbener Landstr. 17
06126 Halle-Saale, DE

72 Inventor/es: **Schmidt, Ferdinand;**
Henning, Hans-Martin;
Mittelbach, Walter;
Schwieger, Wilhelm;
Herrmann, Ralph;
Scheffler, Franziska;
Reddy, Marthala;
Thangaraj, Selvam y
Bauer, Jürgen

74 Agente: **Blanco Jiménez, Araceli**

ES 2 348 213 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 fabricar un sustrato revestido con una capa de zeolita.

5 Se describe un procedimiento para la preparación de una capa de zeolita en un sustrato que contiene metales, comprendiendo las siguientes etapas del procedimiento: Preparar una suspensión acuosa comprendiendo varios componentes, donde un componente comprende por lo menos un elemento que forma una red del tercer, cuarto o quinto grupo principal del sistema periódico y presentando el sustrato que contiene metales por lo menos uno de los elementos que forman una red; Introducir el sustrato que contiene metales en la suspensión acuosa, Calentar la suspensión
10 acuosa y el sustrato que contiene metales y que se encuentra en la misma para la cristalización *in situ* de una capa de zeolita en el sustrato que contiene metales. Además, la invención se refiere a un intercambiador térmico que se obtiene según dicho procedimiento.

15 En el sentido mineralógico más estricto, las zeolitas son minerales de silicato y en particular silicatos de aluminio con una estructura química compleja caracterizada por la formación de redes tetraédricas porosas (redes T). Según la definición general de la IZA (International Zeolithe Association), las zeolitas son aquellos materiales que presentan redes T con una densidad de red de < 19 átomos T por 1000 \AA^3 . Las zeolitas presentan una estructura con cavidades interiores, pudiendo estas cavidades adoptar dimensiones moleculares. La propiedad de las zeolitas de poder recibir átomos extraños o moléculas extrañas en su estructura porosa, hacen posible el hecho de que, por ejemplo,
20 las zeolitas puedan almacenar grandes cantidades de agua y liberarlas al calentarse. Por este motivo, los materiales de zeolita que están en contacto con un intercambiador térmico son particularmente útiles para la formación de un acumulador de calor latente. Según el estado de la técnica, para ello se utilizan o bien rellenos de materiales de zeolita moldeados o zeolitas que se pueden introducir en cuerpos sólidos con poros abiertos, como por ejemplo, las esponjas metálicas que están en contacto térmico con un intercambiador térmico. Para lo último se remite, por ejemplo, a la DE
25 101 59 652 C2.

Además, las zeolitas son utilizadas por la industria química para muchas otras aplicaciones. Éstas pueden ser, por ejemplo, los procesos de intercambio iónico, empleándose para ello por lo general las zeolitas preparadas de forma sintética en forma de polvo con un tamaño de cristal de pocos micrómetros. Adicionalmente, las zeolitas se utilizan
30 como tamiz molecular, también pudiéndose introducir en este caso el material de zeolita como relleno suelto con cristales o materiales moldeados en un sistema de filtración.

Para las aplicaciones en las que se conduzca calor a las zeolitas o en las que se quiera sustraer calor al material zeolítico, los rellenos de zeolita sueltos no son adecuados porque no se puede conseguir el contacto térmico suficiente con las estructuras adyacentes del intercambiador térmico. Además, hay que añadirle a la zeolita como material sorbente, en particular para el acumulador de calor latente, el medio de trabajo habitualmente denominado como adsorbato. Esto requiere poros de transporte macroscópicos en el material sorbente. Por este motivo, para este tipo de aplicaciones, la zeolita sintetizada como polvo se deforma con la ayuda de un aglomerante para obtener unidades más grandes en forma de gránulos. Sin embargo, la desventaja es que la mayoría de los aglomerantes afectan las propiedades relevantes para cada aplicación de las zeolitas y modifican las mismas de manera desventajosa. Adicionalmente, con el uso de gránulos tampoco se puede asegurar un contacto térmico suficiente con los intercambiadores térmicos adyacentes. Por este motivo, se proponen sistemas de intercambiadores térmicos en los que se deposita una capa de zeolita. Para los procedimientos de revestimiento conocidos de sustratos con zeolitas es típico un procedimiento en dos etapas. Primero se prepara, en una etapa precedente de síntesis, un polvo de zeolita. Este polvo de zeolita puede ser tratado posteriormente de forma mecánica, por ejemplo, mediante unas etapas de triturado o de molido, de modo que se forme una zeolita en forma de polvo con un tamaño de partículas (cristales) ajustado. A continuación, el material zeolítico sintetizado o sintetizado previamente de esta forma se mezcla por lo general con un aglomerante y se deposita como el llamado revestimiento en el sustrato portador.
45

50 Sin embargo, este procedimiento tiene la desventaja de que, especialmente en las estructuras complejas, tridimensionales de los intercambiadores térmicos, es difícil depositar capas de zeolita con un grosor uniforme a toda la superficie del intercambiador térmico. Además, este tipo de procedimiento de revestimiento de síntesis posterior presenta numerosas etapas de preparación. Además, la mayoría de los aglomerantes modifica las propiedades relevantes de las zeolitas, ya que las moléculas y partículas aglomerantes se depositan en la superficie de los cristales de zeolita.
55

La US 2003/0091872 A1 describe un procedimiento para la preparación de una capa de zeolita en un metal como aluminio o níquel o acero o titanio. En la misma se forman zeolitas de silicato de aluminio clásicas, lo cual se efectúa mediante el uso de suspensiones de síntesis para zeolitas de silicato de aluminio clásicas en el margen habitual de pH desde neutro hasta un pH de 12. La suspensión también contiene aluminio. Después de la introducción del sustrato que contiene aluminio en la suspensión que contiene aluminio, los átomos de aluminio del sustrato se incorporan a la red de zeolita, con lo cual se mejora la adhesión de la capa de zeolita en el sustrato. Este procedimiento conocido no presenta una serie de características relevantes de la presente invención. Así, en cuanto al proceso de formación de la zeolita y la estructura final de la zeolita preparada, por lo menos uno de los elementos que forman una red presentes en la suspensión acuosa no está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica. Por este motivo, la US 2003/0091872 A1 indica "*the silicon and aluminum sources provide the building materials for the zeolithe to be formed*". Según esta referencia, las fuentes de Si y Al (en la solución) suministran el material de construcción para las zeolitas que se van a formar.
60
65

ES 2 348 213 T3

La DE 103 09 009 A1 describe un procedimiento en el que se emplean materiales portadores cerámicos. En dicho procedimiento, el portador es al mismo tiempo el donante para el silicio que forma la red para preparar las zeolitas de silicato de aluminio clásicas. Por consiguiente, este procedimiento conocido se refiere a la preparación de una capa de zeolita en un material portador cerámico, estando éste introducido en una suspensión acuosa que contiene por lo menos un elemento que forma una red o un formador de redes. Por último, la suspensión se calienta. No se revela el fósforo, presente en la suspensión acuosa, como elemento que forma una red.

También se han conocido otras publicaciones que describen la preparación de una suspensión con elementos que pueden formar una zeolita y la introducción de un sustrato en la suspensión así como el calentamiento para la cristalización *in situ* de una capa altamente viscosa de zeolitas de silicato de aluminio clásicas en un sustrato (véase la EP 0 649 387 B2, EP 1 222 961 A2 y JP 08119624 A).

La US 2002/110699 A1 tampoco sugiere nada esencial en lo que se refiere a la invención que se detalla a continuación, en particular en cuanto a la característica relevante, según la cual con respecto al proceso de formación de la zeolita y la estructura final de la zeolita, por lo menos uno de los elementos que forman una red presentes en la suspensión acuosa debe estar presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica. Se hace referencia al hecho de que el fósforo es un elemento conocido de las zeolitas ALPO o SAPO.

Los procedimientos conocidos descritos arriba no han sido del todo satisfactorios. Es cierto que en los mismos se forman capas de zeolitas de silicato de aluminio clásicas, pero su anclaje en el sustrato no es tan perfecto como debería ser.

El objeto de la invención es desarrollar el procedimiento descrito al comienzo de tal forma que las propiedades de las zeolitas no sean afectadas de forma negativa y que asegure que se garantice un acceso libre a la estructura microporosa de la capa de zeolita. Sobre todo, la capa de zeolita debería anclarse de forma fiable en el sustrato. Por consiguiente, la capa de zeolita depositada en el sustrato que contiene metales debería estar caracterizada por una buena adhesión en el sustrato que contiene metales. Además, el procedimiento debería ser realizable con un número reducido de etapas del procedimiento frente al estado de la técnica y además ser adecuado para proveer los sustratos que contienen metales con una estructura compleja tridimensional, en particular un intercambiador térmico, con un revestimiento de zeolita con un grosor uniforme.

Este objeto se soluciona mediante un procedimiento del tipo descrito al comienzo de tal forma que, en lo que se refiere al proceso de formación de la zeolita y la estructura final de la zeolita, por lo menos uno de los elementos que forman una red presentes en la suspensión acuosa esté presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, siendo la relación molar entre el (los) elemento(s) que forma(n) una red y que está(n) presente(s) en una cantidad menor a la proporción estequiométrica en la suspensión acuosa y la suma de todos los elementos que forman una red presentes en la suspensión acuosa de menos de 0,5, y que al sustrato que contiene metales se le extraiga(n) el (los) elemento(s) que forma(n) una red y está(n) presente(s) en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, y que se incorpore/n en la capa de zeolita y que un elemento que forma una red sea fósforo presente en la suspensión acuosa.

Otro objeto de la invención es un intercambiador térmico ventajoso con un material de sustrato que contiene metales y que se reviste, según el procedimiento de acuerdo con la invención, con un revestimiento de zeolita que representa un material SAPO microporoso, un material ALPO microporoso o un material MeALPO microporoso, estando los cristales de la capa de zeolita en su dirección principal y de crecimiento más o menos perpendicular a la superficie del sustrato.

Para solucionar el objeto, los inventores primero han considerado que hay que preparar una capa de zeolita en el sustrato que contiene metales mediante una síntesis *in situ* para evitar el uso de aglomerante para la solidificación de las zeolitas preparadas con una síntesis posterior en el sustrato. En una etapa posterior, los inventores han comprendido que tal cristalización *in situ* de capas de zeolita en sustratos que contienen metales conduce a un contacto particularmente estrecho entre la capa de zeolita y el sustrato que contiene metales, si al sustrato que contiene metales se le extraen de forma dirigida durante la cristalización *in situ* unos átomos que se incorporan en la red que se está creando de la zeolita. En la presente aplicación, esta condición se denomina "síntesis directa" dirigida.

Para la realización de la síntesis directa durante la cristalización *in situ* de las capas de zeolita en el sustrato que contiene metales, se parte de un sustrato que contiene metales y que comprende una parte suficiente de elementos que forman una red del tercer, cuarto o quinto grupo principal del sistema periódico. A este respecto, se prefiere particularmente un sustrato que contenga metales y que contenga aluminio y/o silicio. En el caso más simple, se trata de un sustrato de aluminio o de un sustrato con un revestimiento de aluminio. Además, se pueden tener en cuenta las aleaciones que contengan aluminio o silicio, por ejemplo, un acero aleado que presente según la ISO 4948 un contenido en masa de por lo menos 0,1% en peso de aluminio y/o por lo menos 0,5% en peso de silicio.

Según el procedimiento clásico de síntesis de zeolitas, las materias primas necesarias para la formación de la estructura de zeolita se introducen en una suspensión acuosa. Tal suspensión acuosa comprende por lo menos un elemento que forma una red del tercer, cuarto o quinto grupo principal del sistema periódico.

ES 2 348 213 T3

A diferencia de la síntesis clásica de zeolitas, para el procedimiento según la invención se ajusta una concentración para por lo menos uno de los elementos que forman una red para la capa de zeolita en la suspensión acuosa, la cual no cubre de forma óptima las necesidades para este elemento de formación de red. A continuación, para ello se utilizará el término “cantidad menor a la proporción estequiométrica”, es decir, en la mezcla de reacción en forma de una suspensión acuosa, y con respecto al proceso de formación de zeolita y la estructura final de la zeolita, por lo menos uno de los elementos que forman una red está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica.

Los inventores han descubierto lo siguiente:

Si la suspensión comprende cantidades más grandes del elemento que forma una red para la capa de zeolita que la cantidad menor a la proporción estequiométrica, se producirá una cristalización indeseada en todo el volumen substancial en la suspensión, a no ser que las condiciones de temperatura locales lo impidan. Es cierto que los cristales que se forman durante este proceso están presentes, pero no están anclados o no están anclados en la medida deseada al sustrato que contiene metales, ya que los elementos que forman una red están presentes de forma óptima en toda la suspensión. Si, por el contrario, un elemento que forma una red solamente está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, el mismo se puede, en caso de conducir la reacción de forma adecuada, facilitar en la medida necesaria mediante el sustrato que contiene metales. Por consiguiente, también podría decirse que la suspensión está empobrecida respecto a uno de los elementos que forman una red. Si, por el contrario, el elemento que forma una red solamente está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, la zeolita que se está formando iniciará una reacción química insaciable con el elemento correspondiente que forma una red del sustrato.

Es posible que la capa que se está formando y anclando en el sustrato sea relativamente fina. Si esto fuera desventajoso en el presente caso, el proceso se puede repetir fácilmente, efectuando en otra etapa del procedimiento una nueva cristalización *in situ* con las concentraciones adaptadas de forma correspondiente de los elementos que forman una red en la suspensión en la primera capa de zeolita anclada en el sustrato. Con todo ello, la primera capa de zeolita anclada en el sustrato representa el depósito para los elementos que forman una red de los núcleos de cristalización para la cristalización repetida y, por lo tanto, también es el punto de partida para otros procesos de cristalización.

La relación molar entre los formadores de red presentes en una cantidad menor a la proporción estequiométrica en la suspensión y la suma de todos los elementos que forman una red en la suspensión es menor a 0,5, en particular menor a 0,4 o menor a 0,3 o menor a 0,2 o menor a 0,1.

La idea principal de la invención se puede resumir de la siguiente forma: Debido al porcentaje bajo de un elemento que forma una red en la suspensión, al principio se evita una cristalización en la suspensión. Por el contrario, sobre todo en la interfaz con el sustrato que contiene metales, se crea una situación que conduce a un compuesto químico entre los dos elementos que forman una red, procediendo uno de ellos del sustrato y el otro de la suspensión. El elemento que forma una red del sustrato puede ser aluminio y el elemento que forma una red de la suspensión puede ser fósforo. Por consiguiente, en la suspensión restante falta completamente o en gran parte un elemento, de modo que la cristalización no pueda tener lugar en la suspensión al principio.

El sistema según la invención comprende, por lo tanto, un sustrato y una suspensión. El sustrato no solo es un portador, sino que al mismo tiempo es el donante de un elemento que forma una red. La suspensión contiene por lo menos agua e iones de fosfato y además posiblemente unos compuestos plantilla, siendo éstos agentes que dirigen la estructura (SDA), como por ejemplo, sales de tetraalquilamonio o agentes de superficie, los llamados agentes tensioactivos.

La suspensión también puede contener Si, pero también iones de metal de transición.

Se entiende que para la realización del procedimiento pueden ser necesarias otras medidas u otras etapas. Éstas pueden incluir el calentamiento de la suspensión acuosa. Después, las fracciones necesarias para la formación de la capa de zeolita para los elementos que forman una red presentes en una cantidad menor a la proporción estequiométrica en la suspensión acuosa se extraen según el procedimiento de la invención del sustrato durante la síntesis *en situ* directa. Esto, a su vez, conduce al hecho de que estos átomos que forman una red se pasen del sustrato a la capa de zeolita que está creciendo y que así se efectúe un crecimiento de la capa de zeolita y del sustrato una dentro del otro. Mediante esta medida, se puede efectuar un contacto particularmente estrecho y un revestimiento de zeolita mecánicamente estable de las zeolitas preparadas mediante la cristalización *in situ* en el sustrato que contiene metales.

Según la elección del sustrato que contiene metales y su capacidad para la liberación de átomos que forman una red durante la cristalización *in situ*, se puede ajustar la concentración o la cantidad que falta de elementos que forman una red en la suspensión acuosa. En un caso extremo, se puede prescindir sustancialmente de por lo menos uno de los elementos que forman una red en el sustrato que contiene metales.

Otras condiciones de síntesis para la cristalización *in situ* en compuestos con una síntesis directa para la preparación de capas de zeolita duraderas en sustratos que contienen metales pueden ser elegidas dentro del margen de juicio del experto de forma correspondiente frente a la síntesis de zeolita clásica.

ES 2 348 213 T3

Para la realización de la síntesis, el sustrato que se quiere revestir se introduce en la suspensión acuosa de materias primas. Luego, la suspensión acuosa y el sustrato que contiene metales presente en ella se someten a un tratamiento hidrotermal. Para este tratamiento, durante la cristalización *in situ* se ajustan temperaturas entre 50 y 250°C y particularmente preferiblemente entre 100°C y 200°C. Además, preferiblemente se trabaja con una presión autógena, es decir, una presión que se forma según la temperatura del proceso y las presiones del vapor que se crean en la mezcla de reacción dentro de un recipiente de reacción cerrado. Además, después de finalizar la cristalización *in situ*, se prefiere un enfriamiento lo más rápido posible del sustrato que contiene metales revestido para parar la reacción. Este enfriamiento se puede provocar, por ejemplo, mediante un cambio en el flujo de aire del agregado de reacción u otras medidas adecuadas de la técnica de los procesos.

Como revestimiento de zeolita particularmente preferido destacan las capas SAPO y ALPO y MeALPO preparadas mediante la cristalización *in situ* y directa. Además de silicio y aluminio, las capas SAPO microporosas contienen fósforo como formador de red. De forma correspondiente, los materiales MeALPO contienen como formador de red también iones de metal de transición. Los revestimientos ALPO microporosos consisten en aluminio y fósforo, del cual se forman los tetraedros como unidades de construcción para la estructura de red que se componen, a su vez, para formar unidades de construcción secundarias en forma de anillo (por ejemplo, anillos de 4 y de 6) que luego se siguen juntando para formar unidades de construcción terciarias para la estructura zeolítica definitiva.

A continuación, se describirá el procedimiento según la invención mediante un ejemplo de realización en el que se fabrica una capa SAPO 34 en un sustrato de aluminio.

Primero, se prepara una suspensión acuosa de 23,6 g de agua y 2,38 g de ácido fosfórico al 85% que sirve como fuente de fósforo, 2,0 g de gel de sílice (SiO₂ al 30,4% en agua) como fuente de silicio y 5,4 g de morfolina como molécula plantilla. Las indicaciones de peso son redondeadas. En particular, para ello se prepara una primera mezcla parcial en la que el ácido fosfórico se pone de antemano con 9,4 g de agua en un recipiente para la mezcla. Además, se prepara una segunda mezcla parcial que consiste en 2,0 g de gel de sílice y 5,4 g de morfolina y 9,4 g de agua y que se añade en gotas a la primera mezcla parcial, removiéndola constantemente. La primera mezcla parcial terminada consiste en 6 g de agua, 6 g de ácido fosfórico al 85% y de 3,6 g de pseudo-boemita. Además, se prepara una segunda mezcla parcial que consiste en 1,6 g de Aerosil y 4,5 g de morfolina y 6 g de agua y que se añade en gotas a la primera mezcla parcial, removiéndola constantemente. A continuación, a esta mezcla creada de la primera y la segunda mezcla parcial se le añaden 4,8 g de agua y se sigue removiendo durante otras dos horas, de modo que se forme una suspensión acuosa lista para ser utilizada. En el ejemplo concreto la suspensión acuosa no presenta aluminio (cantidad muy por debajo de la proporción estequiométrica), siendo la relación entre aluminio y fósforo esencialmente de 1:1. Por lo tanto, en la preparación de la capa de zeolita se le extrae aluminio al sustrato para compensar esta cantidad menor a la proporción estequiométrica en el sentido de una síntesis directa y se incorpora en la capa SAPO creciente.

Para la cristalización *in situ*, la suspensión acuosa se introduce, junto al sustrato de aluminio que se quiere revestir, éste puede ser, por ejemplo, un intercambiador térmico de aluminio o uno con un revestimiento de aluminio, en un reactor y se mantiene allí durante, por ejemplo, 24 horas a 200°C. Durante este tiempo, mediante la cristalización *in situ* y utilizando directamente unos átomos de aluminio del sustrato de aluminio, se crea una capa SAPO-34 microporosa en el aluminio. El portador de aluminio revestido de esta forma se extrae del reactor, efectuándose preferiblemente una etapa posterior de lavado.

La figura 1 muestra el difractograma de rayos x de una capa de zeolita preparada de esta forma en un sustrato de Al, indicando la abscisa los datos de los ángulos y la ordenada asignando las intensidades relativas correspondientes a los mismos. Para la toma se utilizó una línea K alfa de cobre. Mediante la comparación de valores de referencia en la literatura, se puede comprobar la estructura para SAPO-34 a través del difractograma de rayos x mostrado en la figura 1. Los inventores han descubierto lo siguiente: Con la aplicación de la dilución fuerte elegida según la invención de la suspensión, en la que un elemento que forma una red para la formación de una capa de zeolita está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica y el porcentaje de agua se incrementó de forma significativa frente al estado de la técnica, resulta una orientación preferida de los cristales en el sustrato. Esta orientación se manifiesta en el hecho de que la dirección principal y de crecimiento de los cristales se extiende más o menos de forma perpendicular a la superficie del sustrato y que los cristales, en su mayor parte, se encuentran en ella de forma perpendicular. La orientación preferida representa una alineación esencialmente uniforme de los cristales y garantiza una accesibilidad uniforme de los reactivos o sorbentes al sistema de microporos de los cristales preparados. Éste es otro efecto ventajoso que resulta de la invención.

La suspensión acuosa aplicada de la síntesis puede variar sus propiedades según su composición, desde una solución clara en la que todos los componentes contenidos están presentes en forma soluble, hasta un gel altamente viscoso. En un perfeccionamiento de la invención, antes de establecer el contacto con un sustrato que se quiere revestir, la suspensión acuosa se procesa para formar un gel y la mezcla de reacción en forma de un gel se deposita en el sustrato que se quiere revestir que contiene metales, por ejemplo, mediante un procedimiento sol-gel. Por consiguiente, en el presente texto, se entiende que la suspensión acuosa descrita anteriormente es altamente viscosa. Por lo tanto, se entiende por suspensión acuosa, en el sentido más amplio, una mezcla de reacción que contiene agua, pero cuya consistencia no está limitada solamente a una consistencia acuosa.

Referencias citadas en la descripción

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante se ha elaborado únicamente como ayuda para el lector. No forma parte del documento de Patente Europea. Aunque se ha puesto mucha atención en la compilación de las referencias, no se pueden evitar errores u omisiones, por lo que la OEP declina toda responsabilidad a este respecto.*

Documentos de patente citados en la descripción

- 10 • DE 10159652 C2 [0002]
- US 20030091872 A1 [0006]
- DE 10309009 A1 [0007]
- 15 • EP 0649387 B2 [0008]
- EP 1222961 A2 [0008]
- 20 • JP 08119624 A [0008]
- US 2002110699 A1 [0009]

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de una capa de zeolita en un sustrato que contiene metales, comprendiendo las siguientes etapas del procedimiento:

1.1 Preparar una suspensión acuosa que comprende varios componentes,

10 1.2 un componente comprendiendo por lo menos un elemento que forma una red del tercer, cuarto o quinto grupo principal del sistema periódico y

1.3 el sustrato que contiene metales presentando por lo menos uno de los elementos que forman una red;

1.4 introducir el sustrato que contiene metales en la suspensión acuosa,

15 1.5 calentar la suspensión acuosa y el sustrato que contiene metales y se encuentra en la misma para la cristalización *in situ* de una capa de zeolita en el sustrato que contiene metales, **caracterizado** por el hecho de que

20 1.6 con respecto al proceso de formación de la zeolita y la estructura final de la zeolita, por lo menos uno de los elementos que forman una red presente en la suspensión acuosa está presente en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, siendo la relación molar entre (el) los elemento(s) que forma(n) una red y está(n) presente(s) en una cantidad menor a la proporción estequiométrica en la suspensión acuosa y la suma de todos los elementos que forman una red presentes en la suspensión acuosa inferior a 0,5,

25 1.7 y que al sustrato que contiene metales se le extrae(n) el/los elemento(s) que forma(n) una red y está(n) presente(s) en una cantidad menor a la proporción estequiométrica, y que se incorpora(n) en la capa de zeolita y

30 1.8 un elemento que forma una red es fósforo presente en la suspensión acuosa.

35 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la relación molar de por lo menos un elemento que forma una red y está presente en la suspensión acuosa en una cantidad menor a la proporción estequiométrica y la suma de todos los elementos que forman una red en la suspensión acuosa es inferior a 0,4.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por el hecho de que el sustrato que contiene metales es un sustrato de aluminio.

40 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por el hecho de que el sustrato que contiene metales contiene aluminio, silicio o fósforo o está recubierto con una aleación o un compuesto que contiene aluminio, silicio o fósforo.

45 5. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** por el hecho de que el sustrato que contiene metales es un acero aleado con aluminio y/o silicio.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** por el hecho de que la solución acuosa comprende al menos una molécula orgánica modelo o una molécula orgánica plantilla.

50 7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** por el hecho de que la solución acuosa y el sustrato que contiene metal que se encuentra en ella se calientan a una temperatura entre 50°C y 250°C, particularmente entre 100°C y 200°C.

55 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** por el hecho de que la solución acuosa y el sustrato que contiene metal que se encuentra en ella se calientan en un recipiente cerrado.

9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** por el hecho de que la solución acuosa se convierte en un gel y éste se aplica sobre el sustrato.

60 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado** por el hecho de que se cristaliza otra capa de zeolita sobre la primera capa de zeolita realizada sobre el sustrato.

65 11. Intercambiador térmico comprendiendo un material de sustrato conteniendo metal, que está revestido según un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10 con un revestimiento de zeolita que constituye un material SAPO microporoso, un material ALPO microporoso o un material MeALPO microporoso y en el que los cristales de la capa de zeolita se orientan más o menos perpendiculares a la superficie del sustrato en su dirección principal y su dirección de crecimiento.

