

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 284 402**

21 Número de solicitud: 200601174

51 Int. Cl.:

**B01D 71/02** (2006.01)

**B01D 53/22** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **27.04.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2007**

Fecha de la concesión: **28.08.2008**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2008**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**16.09.2008**

73 Titular/es: **Universidad de Zaragoza**  
**c/ Baltasar Gracián, 1 – Entlo.**  
**50005 Zaragoza, ES**  
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas**  
**(CSIC)**

72 Inventor/es: **Coronas Ceresuela, Joaquín Juan;**  
**Fuente Leis, Xermán de la;**  
**Lahoz Espinosa, Ruth;**  
**Mateo González, Ester;**  
**Paniagua Condado, Andrés y**  
**Santamaría Ramiro, Jesús Marcos**

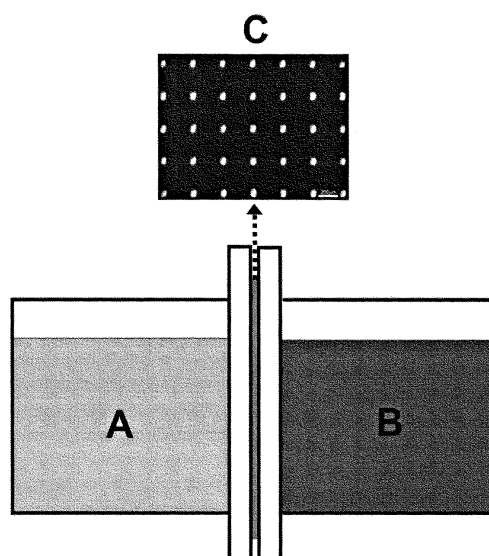
74 Agente: **No consta**

54 Título: **Membrana zeolítica, síntesis y usos.**

57 Resumen:

Membrana zeolítica, síntesis y usos.

La presente invención se refiere a una membrana zeolítica en un soporte microperforado sintetizada mediante un método de separación de reactantes. Además la presente invención se refiere a los posibles usos de dicha membrana.



ES 2 284 402 B1

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

## DESCRIPCIÓN

Membrana zeolítica, síntesis y usos.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se engloba dentro del sector químico / físico. Así, la presente invención se refiere a una membrana zeolítica en un soporte microperforado sintetizada mediante un método de separación de reactantes. Además la presente invención se refiere a los posibles usos de dicha membrana.

10 **Antecedentes de la invención**

En el estado de la técnica ya han sido definidas algunas estrategias de síntesis de membranas de zeolitas.

15 Uno de los métodos conocidos es la síntesis hidrotermal en fase líquida en la cual un soporte poroso, sembrado o no con la zeolita deseada, se pone en contacto con una disolución de composición conocida para llevar a cabo la nucleación y el crecimiento de la zeolita deseada. Esta disolución, en general, incluye fuentes de silicio y aluminio, o sólo de silicio (cuando la zeolita es un silicato), agua, hidróxido sódico y un compuesto orgánico que actúa de agente estructurante.

20 Otro de los métodos conocidos en el estado de la técnica es la cristalización de un gel seco. Mediante técnicas sol-gel se deposita sobre el soporte una capa que contiene los nutrientes necesarios para la formación de la zeolita. A continuación la exposición a la acción de vapores de agua o de agua y compuestos orgánicos produce la zeolitización de la capa depositada.

25 Los discos y tubos de alúmina y acero inoxidable de 1-1,5 mm de espesor son los soportes más utilizados para la preparación de membranas de zeolita.

30 Además, se ha descrito la preparación de una capa de SiO<sub>2</sub> en las paredes de un soporte tubular poroso. La síntesis se realizó por el flujo de un reactante (SiH<sub>4</sub>) dentro del soporte tubular y otro reactante (O<sub>2</sub>) fuera del soporte tubular. Estos reactantes difunden a través de los poros y reaccionan en ellos. Los soportes utilizados son tubos de vidrio con poros (patente US4902307-A).

35 Por otro lado existe documentación relacionada con la formación de una membrana por deposición de una capa de partículas inorgánicas sobre un soporte inorgánico poroso. Se pasó una solución sobresaturada con la misma composición de las partículas a través de la capa depositada y del soporte. Durante el paso de la solución sobresaturada se produjo crecimiento cristalino de las partículas causando la unión entre ellas, e incrementando así el espesor de la capa (patente US4880544-A).

40 Por otro lado, hay documentación referida a la formación de membranas de silicalita (patente AU2003253697) y de mordenita (patente EP1129767-A) orientadas en una determinada dirección cristalográfica, formación de membranas mixtas polímero-zeolita mezclando íntimamente en un disolvente orgánico hasta formar un material compuesto de zeolitas y determinados polímeros (patente JP2002058972-A), preparación de un supercristal uniformemente alineado formado por cristales de zeolitas (patente WO20005012177), formación de membranas de zeotipos microporosos, 45 formación de membranas zeolíticas sobre soportes tubulares porosos (de acero inoxidable o de alúmina) por síntesis hidrotermal y posteriores procesos para producir sustituciones isomórficas en la membrana zeolítica (patente US6767384B1), y síntesis de aluminosilicatos mesoporosos con estructura nanotubular (patente US5876690-A).

50 Estos documentos describen la preparación de membranas zeolíticas por métodos convencionales, y donde si aparece el concepto de separación, éste está relacionado con la aplicación de las membranas, no con el modo en que éstas se sintetizan como es el caso de la presente invención.

55 El documento cuyas características técnicas son más cercanas a la presente invención es la patente US6193784 "Method for production of zeolite membrane". La diferencia sustancial entre la patente previamente citada y la presente invención radica en que en la patente estadounidense el medio es un material poroso, que no perforado como en la presente invención. Aunque esta estructura puede ser de distinta naturaleza química (alúmina, sílice, óxido de circonio, óxido de titanio e incluso metales como el acero inoxidable y el Monel), tiene, según los autores de la patente, espesores en el rango entre 500 a 1000 micrómetros, considerablemente superiores a los utilizados en el presente invento.

60 Por otro lado, la patente estadounidense presenta en su descripción diámetros de poro de la estructura en el rango de entre 0,01 y 5 micrómetros, claramente inferiores a las microperforaciones realizadas en la presente invención.

65 Además, en tal patente los poros del soporte forman un sistema tridimensional de gran tortuosidad, algo que no sucede en la presente invención.

Tanto la geometría de las microperforaciones, como el tamaño y espesor del soporte logrados en la presente invención son críticos, como se describe a continuación.

## Descripción de la invención

### Breve descripción de la invención

5 La presente invención se engloba dentro del sector químico / físico. Así, la presente invención se refiere a una membrana zeolítica en un soporte microperforado sintetizada mediante un método de separación de reactantes. Además la presente invención se refiere a los posibles usos de dicha membrana.

### Descripción de las figuras

10 Figura 1. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la lámina de acero perforado utilizando, para la síntesis de la zeolita en el interior de las microperforaciones, las soluciones 3 y 4 (ver Tabla 1) a temperatura de 180°C durante 24 horas.

15 Figura 2. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la lámina de acero perforado utilizando, para la síntesis de la zeolita en el interior de las microperforaciones, las soluciones 1 y 2 (ver Tabla 1) a temperatura de 120°C durante 3 días.

20 Figura 3. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de la lámina de acero perforado utilizando para la síntesis de la zeolita en el interior de las microperforaciones las soluciones 1 y 2 (ver Tabla 1) a temperatura de 180°C durante 24 horas.

Figura 4. Láminas de acero inoxidable perforadas. Las microperforaciones producidas son, de izquierda a derecha y de arriba abajo: 1,8%; 3,8%; 6,6% y 7,7%.

25 Figura 5. Esquema del mecanismo de síntesis por separación de los reactivos precursores. La mezcla A puede ser las disoluciones 2 y 3 de la Tabla 1, mientras que la mezcla B las disoluciones 1 y 4 de la misma tabla. C se refiere al soporte microperforado.

30 Figura 6. Reactor metálico utilizado para la síntesis de membranas zeolíticas separando reactantes.

Figura 7. Esquema de la microperforación creada por el láser y de la zeolita sintetizada en su interior. Además se expone el espesor del soporte. Dicho soporte es de acero inoxidable.

35 Figura 8. Esquema de la distribución de las microperforaciones en el soporte.

Figuras 9, 10 y 11. Esquema de la formación de la zeolita en el interior de las microperforaciones originadas por el láser en el soporte, en las que A corresponde a la solución 2 y B corresponde a la solución 1.

40 Fig. 12. Separación de una mezcla 50/50 de nitrógeno(B)-propano(A) en función de la temperatura a través de una membrana de silicalita-1 preparada sobre una lámina de acero perforada por láser. La línea C representa el factor de separación (adimensional) propano/N<sub>2</sub>.

x es la temperatura (°C), y es la Permeación (mol/m<sup>2</sup>sPa) y z es la selectividad.

45

### Descripción detallada de la invención

50 En la presente invención se usaron, como soporte, láminas de acero de 50 y 75 micrómetros de espesor perforadas mediante la acción controlada de un láser de Nd:YAG de tecnología Q-Switch que opera a 1064 nm, en modo pulsante o conmutado, con una potencia de 65 W. El láser realizó un barrido de la superficie utilizando un sistema de espejos galvanométricos y una lente focal de campo plano. Ajustando la relación entre velocidad de barrido de haz y frecuencia de disparo, este láser produjo microperforaciones de aproximadamente 80 micrómetros de diámetro, como puede verse en la Figura 4.

55 Así, en la presente invención, se consiguió un soporte perforado con láser con un espesor entre 50 y 75 micrómetros y con un diámetro de poro de 80 micrómetros y una porosidad regularmente distribuida que permitió el contacto íntimo de los reactantes. Estas características de membrana conseguidas supusieron una serie de ventajas:

60 I. Se favorece el contacto íntimo entre las disoluciones separadas, para lo que se requieren espesores mínimos y microperforaciones de grandes dimensiones (pero que a la vez eviten la mezcla rápida de las disoluciones).

II. Se reduce o elimina la formación de material amorfo al final de la síntesis debido a la buena mezcla y alta reactividad conseguida entre reactantes en el interior de las microperforaciones del soporte.

65

III. Se consigue mayor capacidad de transporte, al trabajar con una membrana de menor espesor.

IV. Se consigue un frente de reacción paralelo al soporte con lo cual los reactantes que provienen de cada lado del soporte perforado se encuentran en el centro de la microperforación y se favorece el llenado de todos los agujeros del soporte.

V. Se obtiene un mayor intercrecimiento de los cristales en las microperforaciones del soporte debido a que, al haber más espacio que en el interior de los soportes convencionales, la síntesis de cristales dentro de las microperforaciones del soporte permite el crecimiento simultáneo en múltiples direcciones. Además el tamaño y el grado de intercrecimiento de los cristales de zeolita no se encuentra limitado por el tamaño y distribución de las microperforaciones del soporte [M.P. Bernal *et al.*; Microporous Mesoporous Materials 60 (2003) 99-110].

VI. Se puede controlar la orientación cristalográfica de los cristales crecidos en o sobre la superficie de las microperforaciones.

VII. Se puede controlar la geometría de la membrana, abriendo así el paso a nuevos diseños de aplicaciones en los que la forma, tamaño y distribución de la zona activa de la membrana pueda ser un factor crítico. Esto es una clara ventaja con respecto a lo descrito en el estado de la técnica.

La lámina de acero perforada se fijó en un reactor metálico, Figura 6, diseñado *ad hoc* por los autores, revestido en su interior de Teflón. Esta lámina perforada separa dos disoluciones (A y B), ver Figura 5, de concentración diferente y es en el interior de las perforaciones donde, mediante un proceso denominado separación de reactantes, las citadas disoluciones entran en contacto y producen cristales de materiales porosos nanoestructurados.

Este hecho posibilita, a diferencia del procedimiento convencional, que la síntesis de los cristales nanoestructurados se produzca sólo en el interior de las perforaciones de la lámina soporte, allí donde las disoluciones A y B entran en contacto, evitándose la síntesis de cristales en los senos de las disoluciones A y B, lo que da lugar a una membrana de mayor calidad. Cada una de las microperforaciones de la lámina perforada se llenará de cristales intercrecidos, lo que dará lugar a una membrana autosoportada, en el sentido que ambos lados de la lámina se comunican gracias a los cristales crecidos sin interrupción.

Dependiendo de la composición de las disoluciones A y B, se formarán materiales porosos nanoestructurados de distinta naturaleza, tales como zeolitas o materiales afines a éstas, tales como los titanosilicatos y materiales relacionados, los aluminofosfatos, los silicoaluminofosfatos y los silicatos y aluminosilicatos mesoporosos (tales como MCM-41, MCM-48, SBA-15 y SBA-16, etc.).

El término zeolita, tal y como se utiliza en la presente invención, se refiere a aluminosilicatos microporosos e hidratados basados en una red cristalina formada por la combinación tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (donde T es, en general, Si o Al) unidos por sus vértices formando puentes de oxígeno no lineales. La estructura presenta canales y cavidades de dimensiones moleculares en los cuales se encuentran los denominados cationes de compensación, moléculas de agua u otros adsorbatos y sales. Tal y como se presenta en el párrafo anterior el término zeolita es abandonado de la denominada familia de los materiales porosos nanoestructurados o también materiales porosos ordenados [M.E. Davis; Nature 417 (2002) 813-821]. Esta familia incluye a las zeolitas propiamente dichas, pero también a los titanosilicatos y materiales relacionados, los aluminofosfatos, los silicoaluminofosfatos y los materiales mesoporosos ordenados.

Como resultado de la presente invención se obtuvieron membranas autosoportadas, en el sentido que entre un lado y otro de la lámina la comunicación se establece a través de cristales de zeolita, y no de un compuesto zeolita-soporte, por lo que la membrana conseguida es de mayor calidad que las preparadas por el método convencional de síntesis hidrotermal. Esta mayor calidad es inherente al método utilizado en la presente invención que posibilita la reacción de síntesis sólo en el interior de las perforaciones del soporte, donde los reactantes se encuentran, pero no, o en mucha menor medida, en las caras del soporte que están expuestas a cada una de las disoluciones separadas. El método posibilita, además, mediante la modificación superficial del soporte, alterando tanto sus características químico-físicas, como su rugosidad superficial, la disminución de las interacciones entre la zeolita y el soporte, excepto en las zonas perforadas.

La membrana de zeolita se puede aplicar en las separaciones de mezclas de compuestos de diferentes polaridades y tamaños. También se puede utilizar en sensores (de tipo semiconductor o másicos) y en aparatos optoelectrónicos, así como en la parte catalítica de reactores de membrana para una gran variedad de reacciones, muchas de ellas altamente específicas.

Se han logrado importantes progresos en la reproducibilidad de la síntesis de las membranas zeolíticas, esto unido a la selectividad de las zeolitas para interactuar con moléculas que se adsorban selectivamente dependiendo de su forma, tamaño y características químicas, posibilita la eficaz separación de mezclas representativas, tales como las de alcoholes/agua y las de diversos gases que incluyen, pero no se limitan a éstas, mezclas de isómeros del butano, del hexano o del xileno, propano/ $N_2$ ,  $CO_2/N_2$ , y otros gases.

Así, en un primer aspecto, la presente invención comprende una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado.

## ES 2 284 402 B1

En una realización preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita.

5 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita y donde el soporte microperforado es de acero.

10 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero y donde el soporte es microperforado por láser.

15 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde el soporte es microperforado por láser y tiene un espesor menor de 500 micrómetros.

20 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde el soporte es microperforado por láser y tiene un espesor entre 25 y 100 micrómetros.

25 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde el soporte es microperforado por láser y tiene un espesor entre 50 y 75 micrómetros.

30 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde las microperforaciones tienen un diámetro mayor de 5 micrómetros.

35 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde las microperforaciones tienen un diámetro mayor de 50 micrómetros.

40 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a una membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado mediante un método de separación de reactantes en un soporte microperforado donde el material nanoestructurado es zeolita, donde el soporte microperforado es de acero, donde la superficie se ha modificado con un barrido por láser realizado en condiciones de descontaminación.

45 En un segundo aspecto la presente invención se refiere a un método para la fabricación de una membrana, anteriormente descrita, utilizando la técnica de separación de reactantes.

50 En una realización preferida la presente invención se refiere a un método para la fabricación de una membrana, anteriormente descrita, utilizando la técnica de separación de reactantes donde la técnica de separación de reactantes comprende dos grupos de reactantes (mezcla A y mezcla B), situado cada uno a un lado del soporte, que reaccionan en el interior de cada microperforación para sintetizar el material nanoestructurado.

55 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a un método para la fabricación de una membrana, anteriormente descrita, utilizando la técnica de separación de reactantes donde la técnica de separación de reactantes comprende dos grupos de reactantes (mezcla A y mezcla B), situado cada uno a un lado del soporte, que reaccionan en el interior de cada microperforación para sintetizar el material nanoestructurado donde la mezcla A comprende fuente de Si y agua y la mezcla B comprende bases inorgánicas, agente estructurante y agua.

60 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere a un método para la fabricación de una membrana, anteriormente descrita, utilizando la técnica de separación de reactantes donde la técnica de separación de reactantes comprende dos grupos de reactantes (mezcla A y mezcla B), situado cada uno a un lado del soporte, que reaccionan en el interior de cada microperforación para sintetizar el material nanoestructurado donde la mezcla A comprende fuente de Si y agua y la mezcla B comprende bases inorgánicas, agente estructurante y agua y donde las mezclas A y B comprenden además una fuente de Al para sintetizar una membrana zeolítica.

65 Las fuentes de silicio y aluminio, sin excluir a otras sustancias, son compuestos tales como silicato sódico, humo de sílice y cuarzo, y aluminio, alúmina y sulfato de aluminio, respectivamente. El término bases inorgánicas tal y como se utiliza en la presente invención comprende sustancias tales como NaOH, y KOH. Mientas que el término agente estructurante hace referencia comúnmente a un catión orgánico de gran tamaño, tal como un tetra alquil amonio, que

controla las etapas de nucleación y crecimiento de la zeolita y que contribuye de forma específica a la formación de la estructura zeolítica deseada durante el proceso de zeolitización. Puesto que existe un gran número de zeolitas y de materiales afines hay también una gran variedad de agentes estructurantes que utilizar. Incluso la síntesis de algunas zeolitas no requiere de la presencia de estos compuestos orgánicos.

5 En un tercer aspecto la presente invención se refiere al uso de la membrana, anteriormente descrita, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas.

10 En una realización preferida la presente invención se refiere al uso de la membrana, anteriormente descrita, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas donde los compuestos son moléculas en estado gaseoso o líquido.

15 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere al uso de la membrana, anteriormente descrita, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas donde los compuestos son moléculas en estado gaseoso o líquido donde las mezclas de gases comprenden isómeros del butano, isómeros del hexano, isómeros del xileno,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  o propano/  $\text{N}_2$  o mezclas líquidas de compuestos orgánicos y agua.

20 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere al uso de la membrana, anteriormente descrita, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas donde los compuestos son moléculas en estado gaseoso o líquido donde las mezclas de gases comprenden isómeros del butano, isómeros del hexano, isómeros del xileno,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  o propano/  $\text{N}_2$  o mezclas líquidas de compuestos orgánicos y agua donde la separación de moléculas está basada en diferencias de adsorción y/o de difusión.

25 En una realización aún más preferida la presente invención se refiere al uso de la membrana, anteriormente descrita, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas donde los compuestos son moléculas en estado gaseoso o líquido donde las mezclas de gases comprenden isómeros del butano, isómeros del hexano, isómeros del xileno,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  o propano/  $\text{N}_2$  o mezclas líquidas de compuestos orgánicos y agua donde la separación de moléculas está basada en diferencias de adsorción y/o de difusión donde la separación se realiza en módulos de membrana.

30 Se entiende por módulo de membrana un elemento fabricado de metal que permite alojar la membrana de tal modo que, mediante juntas adecuadas, se crean dos cámaras estancas, una a cada lado de la membrana. En un lado se alimenta a una presión dada, normalmente por encima de la atmosférica, la mezcla a separar y en el otro se opera de tal modo que, mediante un gas de barrido, vacío o simplemente trabajando a menos presión que en el lado de la alimentación, se crea la necesaria fuerza impulsora para el transporte selectivo a través de la membrana.

35 Salvo que se defina de otra manera, todos los términos técnicos y científicos tienen el mismo significado que el comúnmente entendido por un experto en la materia a la que la invención pertenece. A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### Ejemplos de la invención

#### 45 Ejemplo 1

Se usaron láminas de acero de 75 micrómetros con perforaciones de aproximadamente 80 micrómetros de diámetro que atraviesan todo el grosor del soporte. Se utilizaron cuatro tipos de soluciones para el crecimiento de los cristales de silicalita-1. En la Tabla 1 se especifica la composición molar de las soluciones y los reactivos utilizados.

50 El soporte se utilizó como barrera para separar una primera mezcla compuesta por la fuente de Si (TEOS) y agua (solución 3, Tabla 1) de una segunda mezcla constituida por el agente estructurante (TPAOH) y agua (solución 4, Tabla 1). La temperatura de síntesis es de 180°C y el tiempo de síntesis de 24 horas. Como resultado se obtuvo crecimiento cristalino únicamente en el interior de las perforaciones, es decir, allí donde se mezclaron adecuadamente los reactantes necesarios para la formación de silicalita-1, mientras que sobre las caras externas del soporte no se observó síntesis de cristales (Figura 1, regiones en blanco).

#### Ejemplo 2

60 Se usó una lámina de acero igual a la del Ejemplo 1.

65 En este caso se utilizó una primera mezcla donde se unen todos los reactantes necesarios para la formación de silicalita-1 (solución 1, Tabla 1) mientras que la segunda mezcla está únicamente compuesta por agua destilada (solución 2, Tabla 1). Las condiciones de síntesis en este caso fueron una temperatura de 120°C durante 3 días. Como se observa en la Figura 2, el interior de las perforaciones está completamente relleno de cristales de silicalita-1 de menor tamaño que en el caso anterior. El hecho de que haya agua destilada en uno de los lados del soporte perforado crea un gradiente de concentración de reactantes a través de las perforaciones que favorece el crecimiento ordenado en su interior.

## ES 2 284 402 B1

### Ejemplo 3

Se usó una lámina de acero igual a la del Ejemplo 1.

5 En este caso se utilizó una primera mezcla donde se unen todos los reactantes necesarios para la formación de silicalita-1 (solución 1, Tabla 1) mientras que la segunda mezcla está únicamente compuesta por agua destilada (solución 2, Tabla 1). Las condiciones de síntesis en este caso fueron una temperatura de síntesis hasta 180°C mientras el tiempo de síntesis se disminuyó a 24 horas. Como resultado se obtienen en la superficie de los poros llenos capas de cristales de silicalita-1 intercrecidos con una orientación cristalográfica preferencial, como se aprecia en la Figura 3.

10

### Ejemplo 4

Con una membrana de silicalita-1 preparada en unas condiciones similares a los ejemplos descritos anteriormente se han realizado pruebas de separación de mezclas propano/N<sub>2</sub> a distintas temperaturas.

15

Todos los experimentos de separación se realizaron en un módulo para membranas planas utilizando un flujo de alimentación equimolar de propano y nitrógeno de 50 cm<sup>3</sup>(STP)/min (retenido) y un flujo de barrido de He en el lado del permeado de 25 cm<sup>3</sup>(STP)/min. Las separaciones se realizaron a presión atmosférica, con una diferencia de presión nula entre permeado y retenido y a temperatura variable entre 25 y 120°C.

20

Como puede observarse en la Figura 12, con la micromembrana de silicalita-1 descrita se alcanzó un factor de separación (adimensional) propano/N<sub>2</sub> de hasta 35 a temperatura ambiente debido a la adsorción preferencial del propano en los poros de la zeolita, que obstaculiza el transporte de nitrógeno. En la Figura 12 se observa que al aumentar la temperatura la permeación de propano se mantiene aproximadamente constante mientras que la permeación de nitrógeno aumenta a 120°C, disminuyendo el factor de separación. Esto es debido a que con la temperatura disminuye la adsorción de propano en los poros de la zeolita. Esta conducta ya ha sido observada por otros autores que han trabajado con membranas de silicalita-1 [J. Dong *et al.*, *AIChE J.* 46 (2000) 1957-1966].

25

TABLA 1

30

*Relaciones molares de las distintas soluciones utilizadas (TEOS: tetraetilortosilicato;  
TPAOH: hidróxido de tetrapropilamonio)*

35

Solución 1	H <sub>2</sub> O
Solución 2	TEOS/TPAOH/H <sub>2</sub> O = 1/0,32/165
Solución 3	TEOS/H <sub>2</sub> O = 1/50
Solución 4	TPAOH/H <sub>2</sub> O = 1/50

40

45

50

55

60

65

# ES 2 284 402 B1

## REIVINDICACIONES

1. Membrana de un material poroso nanoestructurado sintetizado en un soporte microperforado mediante un método de separación de reactantes.
- 5 2. Membrana, según la reivindicación 1, donde el material poroso nanoestructurado es zeolita.
3. Membrana, según la reivindicaciones 1 y 2, donde el soporte microperforado es de acero.
- 10 4. Membrana, según la reivindicaciones 1-3, donde el soporte es microperforado por láser.
5. Membrana, según la reivindicaciones 1-4, donde el soporte microperforado tiene un espesor menor de 500 micrómetros.
- 15 6. Membrana, según la reivindicación 5, donde el soporte microperforado tiene un espesor entre 25 y 100 micrómetros.
7. Membrana, según la reivindicación 6, donde el soporte microperforado tiene un espesor entre 50 y 75 micrómetros.
- 20 8. Membrana, según la reivindicaciones 1-7, donde las microperforaciones tienen un diámetro mayor de 5 micrómetros.
9. Membrana, según la reivindicación 8, donde las microperforaciones tienen un diámetro mayor de 50 micrómetros.
- 25 10. Membrana, según las reivindicaciones 1-9, donde la superficie se ha modificado con un barrido láser realizado en condiciones de descontaminación.
- 30 11. Método para la fabricación de una membrana, según las reivindicaciones 1-10, utilizando la técnica de separación de reactantes.
12. Método, según la reivindicación 11, donde la técnica de separación de reactantes comprende dos grupos de reactantes (mezcla A y mezcla B), cada uno a un lado del soporte, que reaccionan en el interior de cada microperforación para sintetizar el material poroso nanoestructurado.
- 35 13. Método, según la reivindicación 12, donde la mezcla A comprende fuente de Si y agua y la mezcla B comprende bases inorgánicas, agente estructurante y agua.
- 40 14. Método, según la reivindicación 13, donde las mezclas A y B comprenden además una fuente de Al.
15. Uso de la membrana, según la reivindicación 1-10, en la separación de mezclas de compuestos de diferentes características físico/químicas.
- 45 16. Uso de la membrana, según la reivindicación 15, donde los compuestos son moléculas en estado gaseoso o líquido.
17. Uso de la membrana, según la reivindicación 16, donde las mezclas de gases comprenden isómeros del butano, isómeros del hexano, isómeros del xileno, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> o propano/ N<sub>2</sub> o mezclas líquidas de compuestos orgánicos y agua.
- 50 18. Uso de la membrana, según las reivindicaciones 15-17, donde la separación de moléculas está basada en diferencias de adsorción y/o de difusión.
- 55 19. Uso de la membrana, según las reivindicaciones 15-18, donde la separación se realiza en módulos de membrana.

60

65

**FIGURAS**

Fig. 1

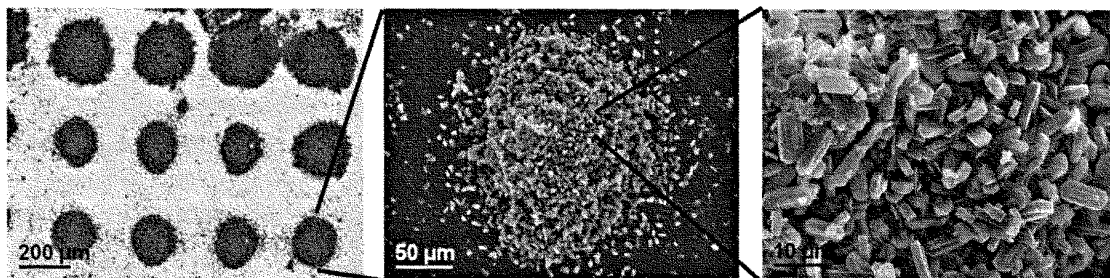


Fig. 2

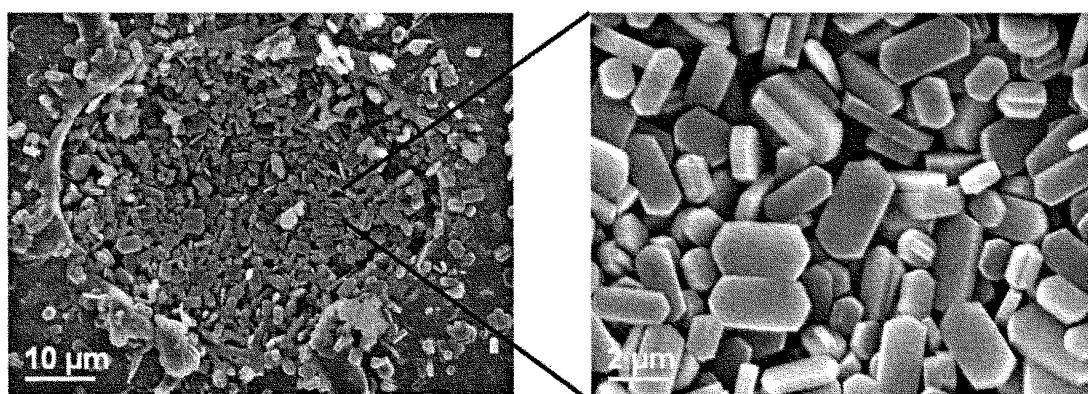


Fig. 3

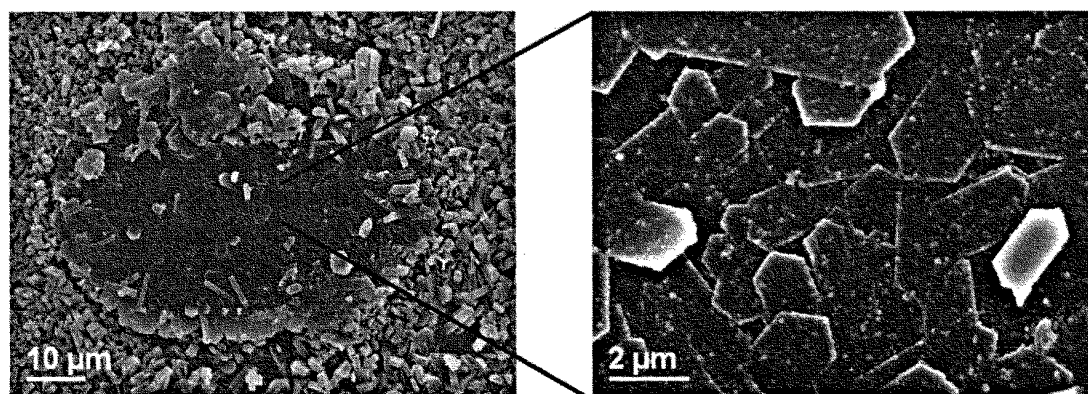


Fig. 4

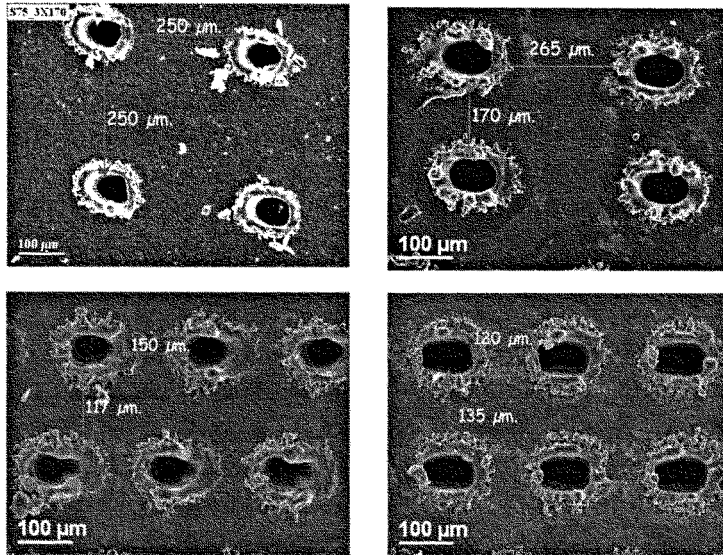


Fig. 5

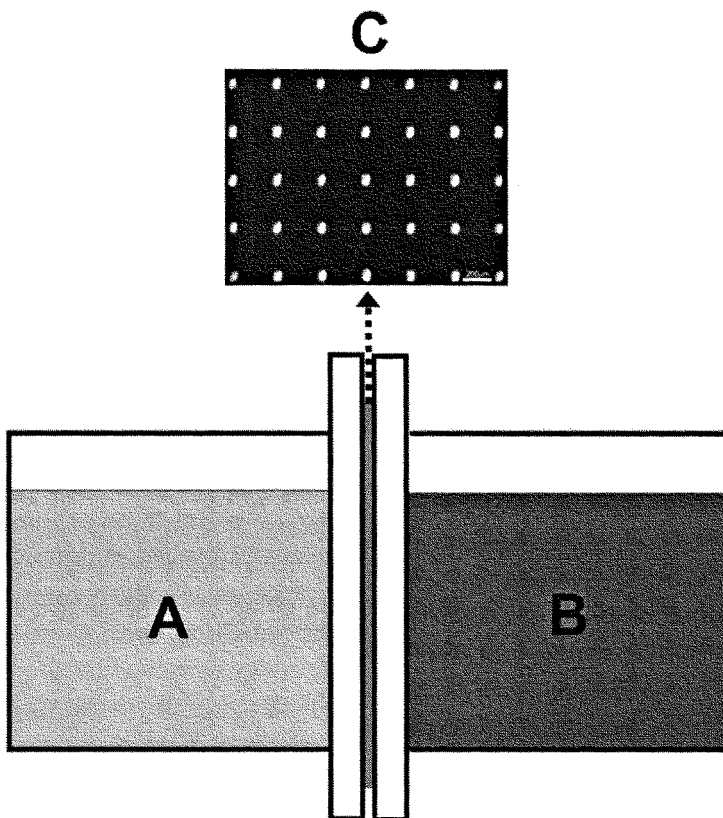


Fig. 6

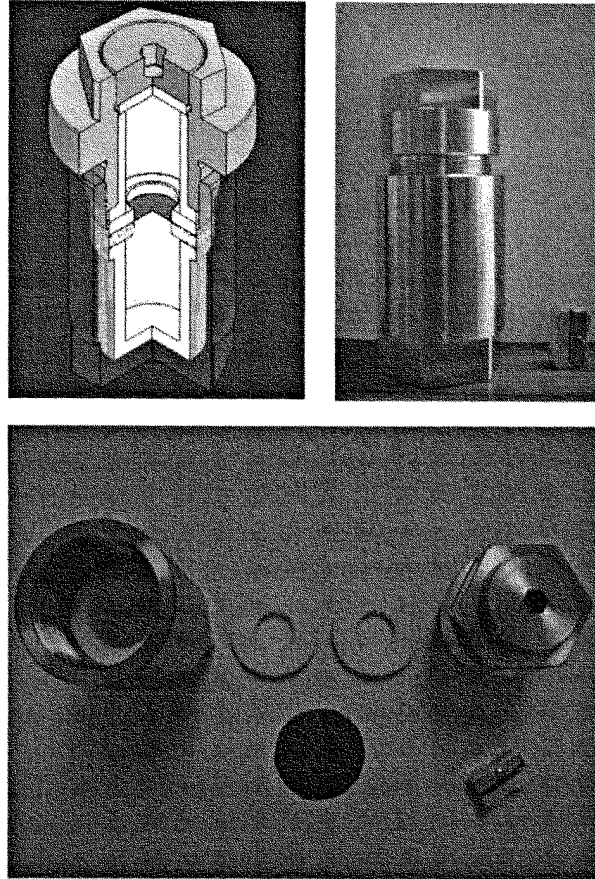


Fig. 7

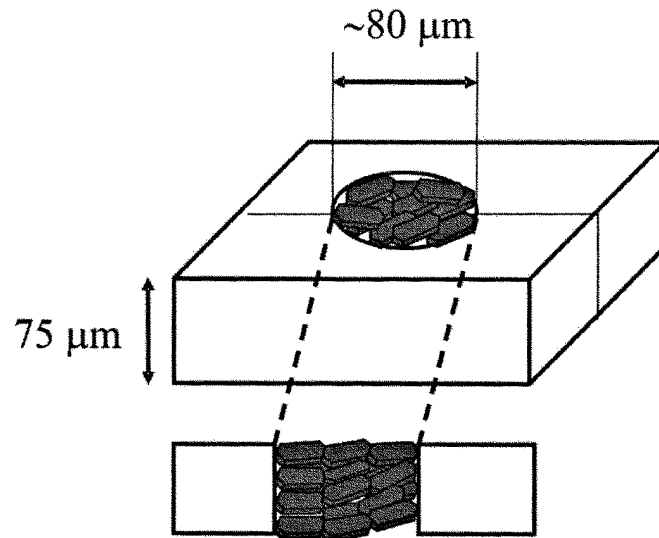


Fig. 8

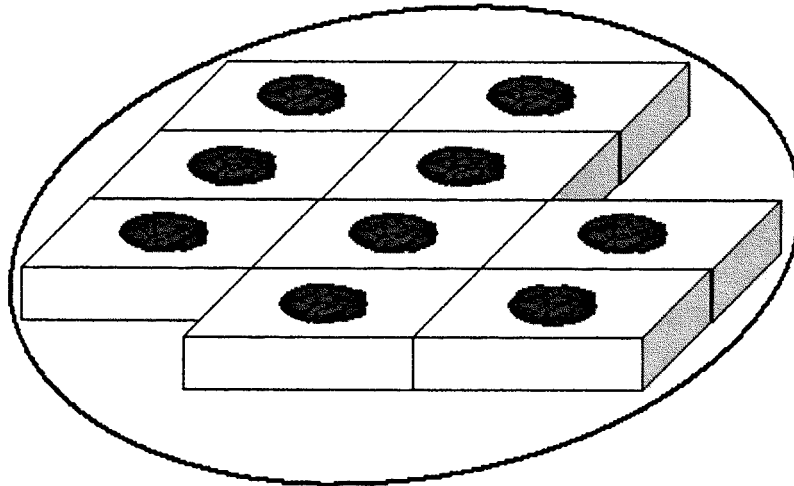


Fig. 9

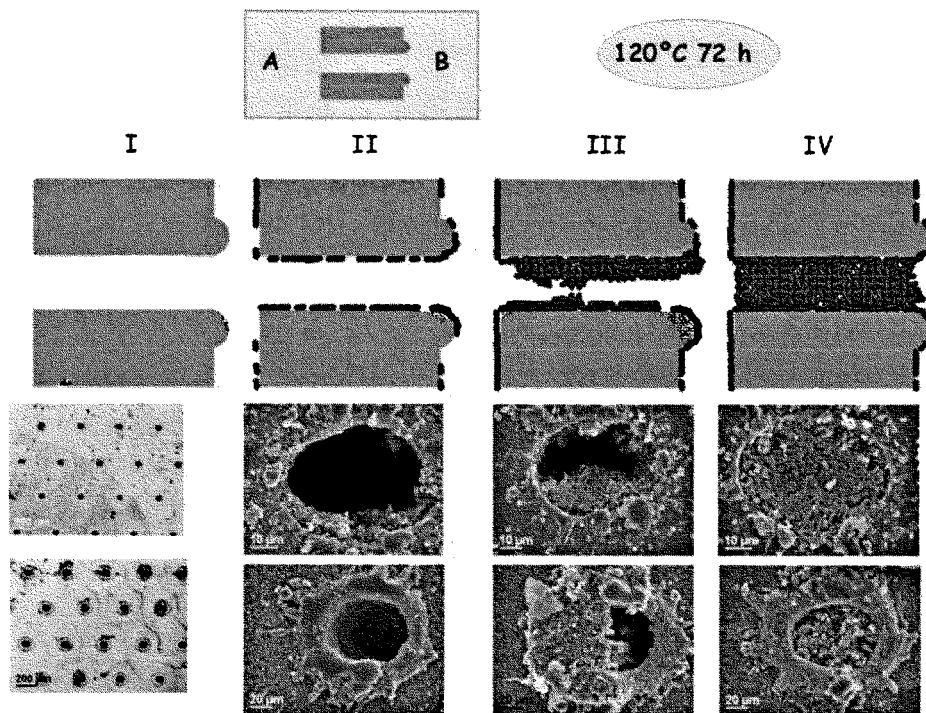
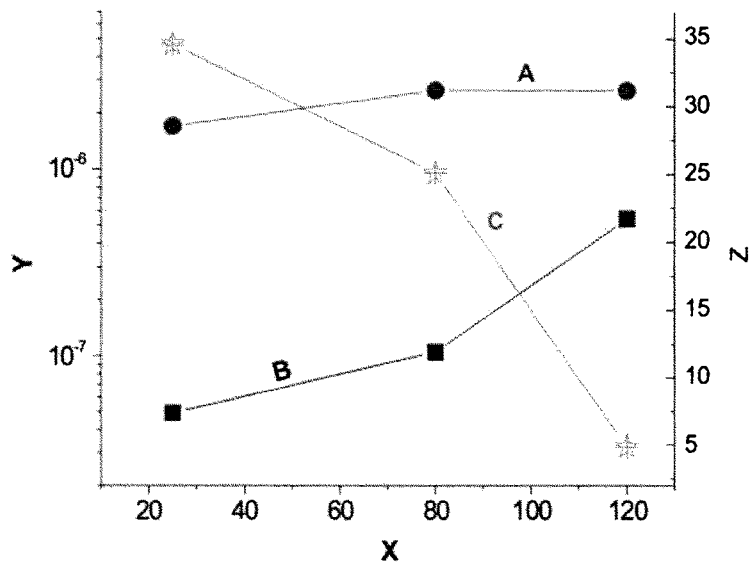




Fig. 12





OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 284 402

② Nº de solicitud: 200601174

③ Fecha de presentación de la solicitud: **27.04.2006**

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D 71/02** (2006.01)  
**B01D 53/22** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	MATEO et al. "Preparation of Silicalite-1 Micromembranes on Laser-Perforated Stainless Steel Sheets"CHEMISTRY OF MATERIALS 30.11.2004 Vol. 16, Nº. 24, páginas 4847-4850; todo el documento.	1-10,15-19
X	CORONAS, J. et al. "The use of zeolite films in small-scale and micro-scale applications"CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE Noviembre 2004 Vol. 59, páginas 4879-4885; todo el documento.	1-4,8-10
A	MC LEARY, E.E. et al. "Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects"MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS 20.03.2006 Vol. 90, páginas 198-220; apartado 3.1.	1-19

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

21.09.2007

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/1