(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. September 2017 (28.09.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/162575 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 29/40* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *C01B 39/04* (2006.01)
B01J 29/06 (2006.01) *B01J 29/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/056533

(22) Internationales Anmeldedatum:
20. März 2017 (20.03.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 003 731.8 24. März 2016 (24.03.2016) DE

(71) Anmelder: **FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG** [DE/DE]; Schlossplatz 4, 91054 Erlangen (DE).

(72) Erfinder: **SCHWIEGER, Wilhelm**; Schwedenstr. 16, 91080 Spardorf (DE). **HARTMANN, Martin**; Lenzenbergstr. 26, 91074 Herzogenaurach (DE). **KLUMPP, Michael**; Friedrichstr. 20, 91054 Erlangen (DE). **MACHOKE, Albert Gonche Fortunatus**; Sankt Johann 6, 91056 Erlangen (DE). **WEISSENBERGER, Tobias**; Wacholderweg 37, 91058 Erlangen (DE).

(74) Anwalt: **VOSSIUS & PARTNER**; Siebertstraße 3, 81675 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: PRODUCTION OF ZEOLITE-BASED COMPOSITE MATERIALS WITH HIERARCHICAL POROSITY

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON ZEOLITH-BASIERTEN KOMPOSITMATERIALIEN MIT HIERARCHISCHER POROSITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a composite material with a support structure and a coating on the surface of the support structure. The coating comprises crystals of a zeolite material or a material similar to zeolite as active components, and inter-crystalline meso- and/or macro-pores are formed in the coating. The invention is characterized in that the method has the following steps: a) providing a suspension which contains nano-scale starting crystals made of a zeolite material or a material similar to zeolite and precursor compounds of the zeolite material or the material similar to zeolite, b) applying the suspension provided in step a) onto the surface of the support structure, c) solidifying the suspension applied in step b) by at least partly removing the solvent which forms the liquid phase of the suspension in order to obtain a coating which contains the starting crystals and the precursor compounds, and d) keeping the coating obtained in step c) on the surface of the support structure in a steam-containing atmosphere at an increased temperature such that the obtained precursor compounds are converted into a zeolite material or a material similar to zeolite and together with the starting crystals forms the coating which comprises the crystals of a zeolite material or a material similar to zeolite.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bereit gestellt, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält, b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur, c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält, d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

WO 2017/162575 A1

HERSTELLUNG VON ZEOLITH-BASIERTEN KOMPOSITMATERIALIEN MIT HIERARCHISCHER POROSITÄT

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bereitstellen eines Kompositmaterials, bei dem eine Trägerstruktur mit einer Beschichtung versehen wird, welche eine zeolithische oder zeolithähnliche Komponente mit einer kontrollierten intra- und interkristallinen Porosität aufweist.

Das technisch weitverbreitetste Verfahren zur Herstellung eines Kompositmaterials, das mindestens eine aktive zeolitische oder zeolithähnliche Komponente sowie eine Trägerstruktur umfasst, ist das Beschichten der Trägerstruktur unter Zuhilfenahme eines geeigneten Bindermaterials. Konventionell werden solche aktiven (katalytisch oder sorptiv) Kompositmaterialien durch das Beschichten einer meist keramischen Trägerstruktur mit einer Suspension – dem sog. „Washcoat" – hergestellt, welches neben der Aktivkomponente (z.B. Zeolith) ein Bindermaterial enthält. Dem Beschichtungsschritt folgt eine geeignete Nachbehandlung (Temperaturbehandlung), durch welche dann das Bindematerial seine bindende Wirkung entfaltet (z.B. B. Mitra and D. Kunzru: *Washcoating of Different Zeolites on Cordierite Monoliths*. In: *Journal of the American Ceramic Society*, **2008** (91) 64-70). Als industriell relevantes Beispiel für die Verwendung eines solchen Kompositmaterials seien hier die mit Zeolith beschichteten keramischen Wabenkörpern genannt, wie sie u.a. bei der Entstickung von Abgasströmen zur Anwendung kommen. Neben der genannten Beschichtung von Trägerstrukturen lässt sich die Formgebung zur Herstellung von Granulien oder Extrudaten für beispielsweise katalytische oder sorptive Festbettanwendungen als einen Spezialfall der geträgerten Kompositmaterial verstehen, bei dem die tragende Wirkung durch das Zusammenspiel Binder-Aktivkomponente selbst ausgeübt wird („selbstragendes System").

Unabhängig davon, ob ein selbsttragendes oder ein geträgertes System betrachtet wird, ergibt sich für solche Materialien der Nachteil der Reduzierung der Aktivität des resultierenden Materials durch die Verdünnung der aktiven Komponente (Zeolith) mit dem Bindermaterial (Binder).

Ein Verfahren, welches diesen Nachteil zu umgehen versucht, aber noch keine großtechnische Anwendung besitzt, ist die Aufkristallisation bzw. reaktive Aufkristallisation der zeolithischen Aktivkomponente auf einer inerten bzw. reaktiven Trägerstruktur.

Intrinsisch ist dieses Verfahren jedoch auf Aktivmaterialien beschränkt, welche aus chemischer und struktureller Sicht die Möglichkeit einer Aufkristallisation bieten – typische Beispiele hierfür sind daher auch aluminium- und siliziumhaltige Trägermaterialien. Auch wenn sich so bindemittelfreie Kompositmaterialien herstellen lassen (z.B. J. Bauer, R. Herrmann, W. Mittelbach and W. Schwieger: *Zeolite/aluminum composite adsorbents for application in adsorption refrigeration*. In: *International Journal of Energy Research*, **2009** (33) 1233-1249; S. Ivanova, B. Louis, B. Madani, J. P. Tessonnier, M. J. Ledoux and C. Pham-Huu: *ZSM-5 coatings on β-SiC monoliths: Possible new structured catalyst for the methanol-to-olefins process.* In: *Journal of Physical Chemistry C*, **2007** (111) 4368-4374), so unterliegt dieses Verfahren doch starken Limitierungen bezüglich der Trägerauswahl sowie der Kombination Träger-Aktivkomponente. Zudem entsteht besonders im Fall der Aufkristallisation auf einem inerten Trägermaterial eine erhebliche Menge an Überschusspulver, welches nicht zur eigentlichen Herstellung des Kompositmaterials beiträgt (z.B. A. Zampieri, A. Dubbe, W. Schwieger, A. Avhale and R. Moos: *ZSM-5 zeolite films on Si substrates grown by in situ seeding and secondary crystal growth and application in an electrochemical hydrocarbon gas sensor*. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008** (111) 530-535).

Darüber hinaus sind konventionelle Verfahren insofern Beschränkungen unterworfen, als insbesondere die Synthese von nanoskaligen Zeolithen nur bis zu einem maximalen Umsatz von deutlich unter 100 % bezüglich der netzwerkbildenden Atome vollzogen werden kann. So werden in der Literatur für den Zeolithen ZSM-5 (Kristallgröße ca. 100 nm) Umsatzgrade bis maximal 65 % berichtet (C. S. Tsay and A. S. T. Chiang: *The synthesis of colloidal zeolite TPA–silicalite-1*. In: *Microporous and Mesoporous Materials*, **1998** (26) 89-99; A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte and J. E. Otterstedt: *The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1*. In: *Zeolites*, **1994** (14) 557-567), was Abtrennverfahren nach sich zieht. Eine Möglichkeit, diese Limitierung zu umgehen stellt der „top-down"-Ansatz dar, bei dem die Nanoskaligkeit durch Aufmahlung von großen Zeolithkristallen hergestellt wird. In diesem Fall jedoch sinkt dabei deutlich die Kristallinität der so erhaltenen Nanokristalle, was eine Nachkristallisation notwendig macht (T. Wakihara, A. Ihara, S. Inagaki, J. Tatami, K. Sato, K. Komeya, T. Meguro, Y. Kubota and A. Nakahira: *Top-Down Tuning of Nanosized ZSM-5 Zeolite Catalyst by Bead Milling and Recrystallization*. In: *Crystal Growth & Design*, **2011** (11) 5153-5158). Letztere ist jedoch aus ökonomischen und ökologischen Gründen nachteilig.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren bereit zu stellen, mit dessen Hilfe auf effiziente Weise Zeolithmaterialien oder zeolithähnliche Materialien ohne die

Notwendigkeit zum Einsatz eines zuzusetzenden Bindermaterials auf Trägerstrukturen aufgebracht werden können. Darüber hinaus sollte das Verfahren das Erzeugen gewünschter Porositätseigenschaften erlauben.

Als Lösung dieser Aufgabe stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bereit, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst, und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind. Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt dabei das Bereitstellen der Suspension in Schritt a), indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie vorzugsweise (iii) eine Templatspezies enthält. Die so bereitgestellte Suspension wird danach in Schritt b) mit den in der Suspension enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen. Entsprechend umfasst das Verfahren dieser bevorzugten Ausführungsform die folgenden Schritte:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält, indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein

Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie vorzugsweise (iii) eine Templatspezies enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

Mit Hilfe dieses Verfahrens lassen sich auf effiziente Weise Zeolithmaterialien oder zeolithähnliche Materialien auf Trägerstrukturen aufbringen, ohne dass es notwendig ist, ein zuzusetzendes Bindermaterial zu verwenden. Das erfindungsgemäße Verfahren eröffnet dabei die Möglichkeit, die Porositätseigenschaften und Aktivitätseigenschaften (z.B. katalytischer und/oder sorptiver Natur) des aufgebrachten Materials gezielt auf eine potentielle Anwendung hin optimiert einzustellen: So ist die Porosität, welche sich in dem Kompositmaterial einstellt zum einen gegeben durch eine die Porosität des Aktivmaterials selbst (beispielsweise mikroporöser Zeolith), zum anderen gegeben durch die Porosität der daraus aufgebauten Schicht, sowie durch eine potenziell vorhandene Porosität des Trägermaterials (beispielsweise dreidimensionale, offene zellulare Struktur), sodass letztendlich eine Hierarchie bezüglich der Porengröße durch Anpassung von Prozess- und Materialparametern eingestellt werden kann. Zudem eröffnet das erfindungsgemäße Verfahren die Möglichkeit, eine Multifunktionalität des aufgebrachten Materials durch Kombinationen aus verschiedenen Aktivkomponenten oder deren Vorläufer bereits in der Suspension herzustellen, was dadurch aufwändige und kostenintensive Verfahren wie beispielsweise den Ionenaustausch oder Imprägnierung ersetzt.

Darüber hinaus kann insbesondere mit Hilfe der vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsform, bei der eine Suspension von Nanokristallen und Vorläufermaterial erzeugt und anschließend ohne Isolieren der Nanokristalle als Beschichtung auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen wird, eine äußerst hohe Effizienz des Verfahrens bezüglich der stofflichen Nutzung der Ausgangsmaterialien der Synthese von nanoskaligen Zeolithmaterialien oder zeolithähnlichen Materialien verbunden. So sind

überraschenderweise Umsatzgrade von bis zu 100% bezüglich der netzwerkbildenden Atome erreichbar. Ein Vollumsatz bezüglich der netztwerkbildenden Komponenten eröffnet so die Möglichkeit auf Verfahren zur Abtrennung des nanoskaligen Produktes von den nicht umgesetzten Komponenten in der Produktsuspension zu verzichten, was drastische Einsparungen bezüglich der zeit- und kostenintensiver Abtrennverfahren als auch bezüglich des Stoffeinsatzes mit sich bringt.

Schließlich kann das Aufbringen einer Beschichtung in Schritt a) durch gängige Verfahren erfolgen, und ohne dass die aufgetragene Beschichtung im weiteren Verlauf des Verfahrens makroskopischen Änderungen unterläuft (beispielsweise örtliches Ausbreiten der Schicht durch „Verlaufen“ der Beschichtung o.ä.). So eröffnet sich die Möglichkeit, auf eine Trägerstruktur auch lokal begrenzt Material mit dem zuvor genannten Nutzen aufzubringen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind,

ist dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zum Einsatz mit einer Vielzahl von Trägerstrukturen in einer Vielzahl von Formen. Beispielsweise können als Trägerstruktur zweidimensional ausgedehnte Strukturen wie Platten, Bleche oder Folien zum Einsatz kommen. Diese können planar oder geformt sein. Weitere Beispiele für geeignete

geometrische Formen der Trägerstruktur sind Granulate, Röhren, Wabenkörper, oder offenzellige schaumartige Strukturen. Auch eine gewisse Rauhigkeit der Oberflächen ist von Vorteil, da sie beispielsweise die stabile Anbindung der Beschichtung im Kompositmaterial begünstigt. Bevorzugt handelt es sich bei der Trägerstruktur um eine poröse Struktur, beispielsweise eine Struktur aus einem Material, das Makroporen aufweist.

Beispiele für geeignete Materialien, die die Trägerstruktur bilden können oder in ihr enthalten sein können, sind bevorzugt silikatische Materialien, keramische Materialien, metallische Materialien, oder Kombinationen daraus.

Die Beschichtung im erfindungsgemäß gebildeten Kompositmaterial kann die Oberfläche der Trägerstruktur vollständig oder teilweise bedecken. Wie vorstehend erwähnt eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren unter anderem dazu, eine Beschichtung mit Kristallen aus einem Zeolithmaterial oder zeolithähnlichen Material lokal begrenzt auf Teile der Oberfläche eines Trägermaterials aufzubringen, beispielsweise um so gezielt Oberflächen zu strukturieren.

Die Beschichtung des erfindungsgemäß gebildeten Kompositmaterials weist als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials auf, vorzugsweise Kristalle eines Zeolithmaterials. Aktivitäten, die mit Hilfe einer solchen Aktivkomponente an der Oberfläche des Kompositmaterials bereit gestellt werden können sind dem Fachmann geläufig. Zeolithmaterialien bzw. zeolithähnliche Materialien zeichnen sich beispielsweise durch gewünschte Sorptionseigenschaften und/oder durch katalytische Eigenschaften aus. Katalytische Eigenschaften können dabei beispielsweise durch die Einlagerung geeigneter katalytisch aktiver Gastmoleküle in die zeolithische Gerüststruktur des Zeolithmaterials bzw. zeolithähnlichen Materialien erzielt oder verstärkt werden.

Neben den Kristallen eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials kann die Beschichtung des erfindungsgemäß gebildeten Kompositmaterials ein oder mehrere weitere Aktivkomponenten und/oder ein oder mehrere inerte Materialien umfassen. Die Beschichtung kann aber auch aus den Kristallen eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials, vorzugsweise den Kristallen eines Zeolithmaterials, bestehen. Wie sich aus den eingangs erläuterten Vorteilen der Erfindung ergibt, ist es insbesondere bevorzugt, dass die Beschichtung des erfindungsgemäß gebildeten Kompositmaterials, wie auch die zu ihrer Herstellung in Schritt a), b) und c) des erfindungsgemäßen Verfahrens gebildete Vor- oder Zwischenstufen, frei sind von Bindermaterial. Dabei sind natürlich das

Zeolithmaterial oder das zeolithische Material bzw. ihre Vorläuferverbindungen vom Begriff des Bindermaterials nicht umfasst.

Im Folgenden wird die Zusammensetzung eines Zeolithmaterials bzw. zeolithähnlichen Materials zur Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung erläutert. Soweit nicht anders angegeben, gelten diese Angaben sowohl für die Kristalle eines Zeolithmaterials bzw. zeolithähnlichen Materials in der Beschichtung des Kompositmaterials, das als Endprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellt wird, als auch für die Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, die in Schritt a) des Verfahrens eingesetzt werden.

Das Zeolithmaterial und das zeolithähnliche Material weisen eine zeolithische Gerüststruktur auf. Solche Gerüststrukturen sind dem Fachmann bekannt. Sie weisen Kanäle und/oder Käfige auf, die durch Öffnungen (Poren) verbunden sind und beispielsweise zur Einlagerung von Gastmolekülen geeignet sind.

Als Zeolithmaterial wird dabei typischerweise ein Material mit einer zeolithischen Gerüststruktur bezeichnet, die aus Si, O und ggf. Al gebildet wird. Siliciumatome (Si), Sauerstoffatome (O) und ggf. Aluminiumatome (Al) sind typischerweise die einzigen Elemente, aus denen die zeolithische Gerüststruktur im Zeolithmaterial aufgebaut ist. In der zeolithischen Gerüststruktur eines Zeolithmaterials sind Siliciumoxid-Tetraeder und ggf. Aluminiumoxid-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft. Während die Zusammensetzung der einzelnen Tetraeder mit SiO_4 bzw. AlO_4 dargestellt werden kann, wird die Stöchiometrie der Oxidkomponenten im Zeolithmaterial aufgrund der von mehreren Tetraedern geteilten Sauerstoffatome in der Regel mit der Formel SiO_2 oder $SiO_{4/2}$ bzw. AlO_2 oder $AlO_{4/2}$ angegeben.

Als zeolithähnliches Material wird ein Material bezeichnet, das ebenfalls eine zeolithische Gerüststruktur aufweist, die jedoch nicht nur aus Si, O und ggf. Al gebildet sein kann. Vielmehr können außer Si, O und ggf. Al andere Elemente am Aufbau der Gerüststruktur beteiligt sein oder diese bilden. Dabei handelt es sich typischerweise um Elemente, die in tetraedrischer Koordination vorliegen können und beispielsweise in der Lage sind, ein oxidisches Netzwerk zu bilden (hier auch als “netzwerkbildendes Element” bezeichnet). Typische netzwerkbildende Elemente, die neben Si und ggf. Al zur Bereitstellung eines zeolithischen Gerüstmaterials geeignet sind, sind andere Elemente der 3, 4 und 5 Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppen 13, 14 und 15 nach aktueller IUPAC Klassifikation). Beispiele sind eines oder mehrere Elemente, ausgewählt aus P, B, Ti und

Ga. Unter zeolithähnlich versteht der Fachmann auch Materialien, die im Extremfall auch kein Si enthalten können, dafür aber Tetraedernetzwerke z.B. aus Aluminium und Phospor bilden, wie die sogenannten Aluminiumphosphate (AlPO-n-Materialien), und identische oder ähnliche Strukturen ausbilden können, wir sie die klassischen Zeolithe besitzen. Vorzugsweise ist die zeolithische Gerüststruktur eines zeolithähnlichen Materials gebildet aus Si, O, ggf. Al, und einem oder mehreren Elementen, ausgewählt aus P, B, Ti und Ga.

Im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäß bereitgestellten Kompositmaterial und den erfindungsgemäß eingesetzten Ausgangskristallen werden Zeolithmaterialien und zeolithähnliche Materialien auch mit dem gemeinsamen Oberbegriff „zeolithische Materialien“ bezeichnet.

Wie dem Fachmann geläufig ist, wird die zeolithische Gerüststruktur von Zeolithmaterialien und zeolithähnlichen Materialien durch tetraedrische Grundeinheiten gebildet, die über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind. In diesen tetraedrischen Grundeinheiten ist ein Atom T von vier Sauerstoffatomen umgeben, die aber jeweils mit benachbarten Tetraedern geteilt werden so dass die Grundeinheiten auch mit der Formel TO_2, oder $TO_{4/2}$, beschrieben werden. Dabei bezeichnet T ein Element, das in der Lage ist, ein oxidisches Netzwerk zu bilden und in tetraedrischer Koordination vorliegen kann (hier auch als “netzwerkbildendes Element” bezeichnet). Typische netzwerkbildende Elemente, deren Oxide zur Bereitstellung von Zeolithmaterialien und zeolithähnlichen Materialien geeignet sind, sind Elemente der 3, 4 und 5 Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppen 13, 14 und 15 nach aktueller IUPAC Klassifikation). Beispiele sind eines oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Si, Al, P, B, Ti, oder Ga. Treten dreiwertige Atome T in der Gerüststruktur in Form von verknüpften Tetraedern TO_2 auf, wie z.B. Al, B oder Ti, so tragen sie eine negative Formalladung. Diese Ladung wird in der Regel durch die Gegenwart von Kationen ausgeglichen, wobei Kationen eines Typs, oder Kationen unterschiedlicher Typen zum Einsatz kommen können.

Bevorzugt ist die zeolithische Gerüststruktur in den Kristallen des Zeolithmaterials oder des zeolithähnlichen Materials in der Beschichtung des erfindungsgemäß bereitgestellten Kompositmaterials und in den Ausgangskristallen aus tetraedrischen SiO_2-Einheiten aufgebaut, wobei Siliciumatome in der Gerüststruktur durch eines oder mehrere andere netzwerkbildende Elemente ausgewählt aus Elementen der Hauptgruppen 3, 4 und 5 des Periodensystems ersetzt sein können (Gruppen 13, 14 und 15 nach aktueller IUPAC Klassifikation). Bevorzugt handelt es sich bei den anderen netzwerkbildenden Elementen um eines oder mehrere Elemente ausgewählt aus Bor, Aluminium, Phosphor und Titan. Stärker bevorzugt ist die zeolithische Gerüststruktur aus tetraedrischen SiO_2-Einheiten aufgebaut,

wobei Siliciumatome in der Gerüststruktur durch Aluminium ersetzt sein können, oder sie ist ausschließlich aus SiO_2-Einheiten aufgebaut. Typischerweise sind nicht mehr als 30%, bevorzugt nicht mehr als 20% und stärker bevorzugt nicht mehr als 10% aller Siliciumatome in der zeolithischen Gerüststruktur durch andere Elemente ersetzt. Dabei bezieht sich der Prozentsatz auf die Anzahl aller netzwerkbildenden Atome, und damit aller tetraedrisch koordinierten Positionen in der zeolithischen Gerüststruktur, als 100%.

Die Kationen zum Ladungsausgleich evtl. in der Gerüststruktur vorhandener Formalladungen sind bevorzugt ausgewählt aus Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumkationen. Ein charakteristisches Merkmal von Zeolithen oder einem zeolithischen Material ist die Mobilität bzw. die Austauschbarkeit der Kationen.

Wie vorstehend erwähnt, wird die zeolithische Gerüststruktur der Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithischen Materials in der Beschichtung und den Ausgangskristallen bevorzugt durch verknüpfte SiO_2 Tetraeder (auch bezeichnet als $SiO_{4/2}$) oder durch verknüpfte SiO_2 und AlO_2 (auch bezeichnet als $SiO_{4/2}$ und $AlO_{4/2}$) Tetraeder gebildet. Obwohl eine gewisse Menge der Si-Atome durch andere tetravalente Atome ersetzt sein kann, und/oder eine gewisse Menge der Al-Atome durch andere trivalente Atome ersetzt sein kann, ist es stärker bevorzugt dass die Gerüststruktur aus den SiO_2 und AlO_2-Tetraedern, oder nur aus SiO_2-Tetraedern besteht, so dass es sich um Kristalle eines Zeolithmaterials handelt. Die Struktur eines Zeolithmaterials mit einem solchen Zeolithgerüst kann mit der Formel $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$ oder $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot z\ H_2O$ wiedergegeben werden. Darin steht M für einen oder mehrere Typen von Kationen mit der Valenz oder der Ladung n (z.B. Alkali- und/oder Erdalkalikationen, so dass n typischerweise 1 oder 2 ist, und bei Vorliegen von Alkali- und Erdalkalikationen auch Werte zwischen 1 und 2 annehmen kann), und z H_2O steht für Wassermoleküle, die in den Poren des Zeolithgerüsts adsorbiert sein können. Die Variablen x und y stehen für den Anteil der neutralen SiO_2-Tetraeder, und der negativ geladenen AlO_2-Tetraeder.

Erfindungsgemäß geeignete Zeolithmaterialien umfassen reine Silikatvarianten, die kein Al enthalten bzw. bei denen x in der vorstehend genannten Formel gleich 0 ist. Geeignete Zeolithmaterialien, die Si und Al enthalten, weisen typischerweise ein Molverhältnis Si/Al (und insbesondere das Verhältnis y/x in der vorstehenden Formel) von mindestens 1 auf, z.B. beträgt das Molverhältnis bei einem hochsilikatischen Zeolithmaterial bevorzugt mindestens 3,5, stärker bevorzugt mindestens 10, und insbesondere mindestens 15.

Auch als zeolithähnliche Materialien werden bevorzugt Materialien eingesetzt, bei denen das molare Verhältnis der tetraedrisch koordinierten Si-Atome zur Summe der anderen ggf. vorhandenen tetraedrisch koordinierten netzwerkbildenden Atome, wie Bor, Aluminium, Phosphor oder Titan, in der zeolithischen Gerüststruktur mindestens 1 beträgt. Beispielhaft können auch hier hochsilikatische Materialien genannt werden. Generell sind die hochsilikatischen Zeolithmaterialien oder zeolithischen Materialien dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis der tetraedrisch koordinierten Si-Atome zur Summe der anderen ggf. vorhandenen tetraedrisch koordinierten netzwerkbildenden Atome, wie Bor, Aluminium, Phosphor oder Titan in der zeolithischen Gerüststruktur bevorzugt mindestens 3,5, stärker bevorzugt mindestens 10, und insbesondere mindestens 15 beträgt.

Wie dem Fachmann geläufig ist, bilden Zeolithmaterialien je nach Wahl der Gerüstbestandteile und der Synthesebedingungen charakteristische Gerüststrukturen, für die bestimmte Typenbezeichnungen etabliert sind. Beispiele von hochsilikatischen Zeolithmaterialien, die in der Beschichtung enthalten sein können, sind die vom MFI-, BEA-, MOR-, FER-, MWW-, MTW-, DDR-, CHA-, AEI- oder MEL- Struktur-Typ. Besonders bevorzugt als hochsilikatische Zeolithmaterialien sind Zeolithmaterialien vom Typ MFI und BEA. Beispiele von aluminiumreichen Zeolithmaterialien, die in der Beschichtung enthalten sein können, sind Zeolith A, X oder Y, die auch als LTA bzw. FAU abgekürzt werden.

Die Beschichtung im erfindungsgemäß hergestellten Kompositmaterial kann mehr als ein Zeolithmaterial oder zeolithähnliches Material enthalten, z.B. können zwei unterschiedliche Zeolithmaterialien, zwei unterschiedliche zeolithähnliche Materialien, oder ein Zeolithmaterial und ein zeolithähnliches Material kombiniert sein. Bevorzugt ist ein genau ein Zeolithmaterial oder genau ein zeolithähnliches Material, insbesondere bevorzugt genau ein Zeolithmaterial, enthalten.

Wie vorstehend erwähnt, kann die Beschichtung im erfindungsgemäß hergestellten Kompositmaterial neben den Kristallen eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials noch eine oder mehrere weitere Aktivkomponenten umfassen. Als Beispiele für weitere Aktivkomponenten können z.B. Metalle, insbesondere Metalle bzw. Übergangsmetalle wie Fe, Co, Ni, Mo, Zn, Ti, Cu, Ru, Rh, Pd oder Pt, genannt werden. Sie können z.B. in Form Metallpartikeln vorliegen. Solche Partikel, falls vorhanden, sind bevorzugt Nanopartikel mit einer Größe, z.B. mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen bestimmt, von weniger als 1 µm, besonders bevorzugt 200 nm oder kleiner, und insbesondere bevorzugt 100 nm oder kleiner. Typischerweise ist die Größe 20 nm oder größer, bevorzugt 30 nm oder größer. Andere Beispiele für weitere Aktivkomponenten sind Metallverbindungen, z.B. Verbindungen der vorstehend beispielhaft genannten Metalle bzw.

Übergangsmetalle, wie beispielsweise Oxide oder Sulfide. Auch Metall- bzw. Übergangsmetallverbindungen können beispielsweise in Form von Metallpartikeln, wie den vorstehend genannten Nanopartikeln, in die Beschichtung aufgenommen werden.

Wie vorstehend erwähnt, kann die Beschichtung im erfindungsgemäß hergestellten Kompositmaterial neben den Kristallen eines Zeolithmaterials noch eine oder mehrere inerte Materialien umfassen. Solche Materialien können vom Fachmann je nach der geplanten Anwendung des Kompositmaterials geeignet gewählt werden. Wie für den Fachmann geläufig, bezeichnet der Begriff „inert“ hier Materialien, die sich bei dieser Anwendung inert verhalten. Bevorzugt ist die bereit gestellte Beschichtung jedoch frei von solchen inerten Materialien. Eine derartiges Einbringen von inerten Materialien kann beispielsweise dann sinnvoll sein, wenn die Aktivität der aktiven Spezies hoch ist und eine lokale Verdünnung zur Steuerung z.B. der Wärmezu- oder -abfuhr erforderlich ist. Dennoch kann bei Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens die lokale intensive Vermischung und räumliche Nähe der aktiven Spezies einer bi- oder multifunktionalen Kombination der aktiven Bestandteile aufrecht erhalten werden.

Die Kristalle des Zeolithmaterials oder des zeolithähnlichen Materials bilden bevorzugt die Hauptkomponente der Beschichtung im erfindungsgemäß hergestellten Kompositmaterial, d.h. sie liegen in einem Anteil von 50 Gew.% oder mehr, stärker bevorzugt 80 Gew.% oder mehr, insbesondere bevorzugt 90 Gew.% oder mehr, und ganz besonders bevorzugt 100 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung, vor. Dabei beinhaltet der Gewichtsanteil des Zeolithmaterials oder des zeolithähnlichen Materials auch evtl. darin enthaltene Gastmoleküle und/oder im Hinblick auf die Ladungsneutralität notwendige Kationen.

Bei den Kristallen des Zeolithmaterials oder des zeolithähnlichen Materials der Beschichtung im erfindungsgemäß hergestellten Kompositmaterial handelt es sich typischerweise, wie bei den Ausgangskristallen, um nanoskalige Kristalle. Die Kristallgröße, z.B. bestimmt mit Hilfe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen, ist nicht ausschließend aber doch bevorzugt kleiner als 1 µm, besonders bevorzugt 200 nm oder kleiner, und insbesondere bevorzugt 100 nm oder kleiner. Typischerweise ist die Größe 20 nm oder größer, bevorzugt 30 nm oder größer.

Die Kristallgrößenbestimmung kann beispielsweise mittels Bildanalyse rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen erfolgen. Hierfür kann das Konzept des äquivalenten Durchmessers einer projektionsflächengleichen Kugel angewendet werden.

Dafür werden die Projektionsflächen A_{proj} von N Kristallen auf den REM-Aufnahmen mittels einer geeigneten Bildanalysesoftware (beispielsweise „ImageJ“; vgl. Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, http://imagej.nih.gov/ij/, 1997-2015) ermittelt (hier: Kristallprojektionen angenähert als Elipsen) und gemäß folgender Gleichung der äquivalente Kugeldurchmesser berechnet:

$$d_{eq} = \sqrt{\frac{A_{proj}}{\pi}}$$

Aus den so erhaltenen N Äquivalentdurchmessern lässt sich auch die Größensummenverteilung Q bzw. Größendichteverteilung q bestimmen, und der entsprechende Durchschnittsdurchmesser $d_{eq,mean}$ berechnen und angeben. Soweit nicht anders angegeben, ist als Kristallgröße der mittlere Äquivalentdurchmesser der Kristalle angegeben. Bevorzugt liegt der Äquivalentdurchmesser aller Kristalle innerhalb der vorstehend angegebenen Größenbereiche bzw. bevorzugten Größenbereiche.

Zu bemerken ist hierbei, dass die auf den REM-Aufnahmen als einzelne Kristalle erkennbaren Partikel kristallographisch gesehen aus mehreren Kristalliten bestehen (können). Die Größe dieser identisch aufgebauten, kohärenten Kristallbereich - Kristallite lässt sich z.B. auf Basis des Röntgendiffraktogramms aus den Halbwertsbreiten der Röntgenreflexe abschätzen.

Die Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der Beschichtung des erfindungsgemäß bereit gestellten Kompositmaterials weisen typischerweise eine mikroporöse Gerüststruktur auf. Wie für zeolithische Strukturen charakteristisch, bilden die Mikroporen der Gerüststruktur ein Porensystem miteinander verbundener Mikroporen. Soweit nicht im Einzelfall anders erläutert, erfolgt die Bezugnahme auf Mikroporen auf Grundlage der IUPAC-Konvention, wobei als Mikroporen Poren mit einem Porendurchmesser d_P bis < 2 nm bezeichnet werden, als Mesoporen Poren mit einem Durchmesser d_P von 2 bis 50 nm und als Makroporen Poren mit einem Durchmesser von über 50 nm) [Haber et al. IUPAC, Pure and Appl. Chem., 63 (1991) 1227]. Die Porendurchmesser können beispielsweise mit Hilfe Sorptionsverfahren mittels Gasen bestimmt werden.

Als Ergebnis des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens sind die Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der Beschichtung des bereit gestellten Kompositmaterials so angeordnet, dass die Zwischenräume zwischen den Kristallen die interkristallinen Meso- und/oder Makroporen der Beschichtung bilden. Wie vorstehend

erläutert, richtet sich die Bezeichnung nach der IUPAC-Konvention, d.h. als Mesoporen werden Poren mit einem Porendurchmesser d_P von 2 bis 50 nm und als Makroporen Poren mit einem Durchmesser von über 50 nm bezeichnet. Typischerweise liegen die Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der Beschichtung des bereit gestellten Kompositmaterials so vor, dass sie z.B. in elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Beschichtung noch als einzelne Kristalle erkennbar sind, die sich jedoch vorzugsweise berühren oder besonders bevorzugt miteinander verwachsen sind.

Damit gelingt es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren, ein Kompositmaterial mit kontrolliert hierarchischer Porosität bereit zu stellen. Vorhandene Mikroporen werden durch den Typ des eingesetzten Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials definiert, Meso- und/oder Makroporen z.B. durch die Menge und Größe der Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials und deren resultierende Anordnung beim Beschichten.

Die Dicke der Beschichtung kann über weite Bereiche nach Bedarf eingestellt werden, ggf. auch durch mehrfaches Beschichten. Typischerweise liegt die Dicke der Beschichtung in einem Bereich von 20 nm bis bis 200 µm. Die Dicke kann z.B. mittels Querschnitts-Bildanalyse, typischerweise mit Hilfe einer REM-Aufnahme bestimmt werden.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung des Kompositmaterials wird zunächst in Schritt a) eine Suspension bereit gestellt, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält. Bevorzugt sind nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials enthalten. Wie für den Fachmann verständlich, sind die Vorläuferverbindungen in der Suspension typischerweise so gewählt, dass mit ihrer Hilfe ein Zeolithmaterial oder zeolithähnliches Material gebildet werden kann, dessen Zusammensetzung dem in der Suspension enthaltenen Material entspricht.

Die Kristallgröße der nanoskaligen Ausgangskristalle, z.B. bestimmt anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen wie vorstehend für die Kristalle der Beschichtung erläutert, ist bevorzugt kleiner als 1 µm, besonders bevorzugt 200 nm oder kleiner, und insbesondere bevorzugt 100 nm oder kleiner. Typischerweise ist die Größe 20 nm oder größer, bevorzugt 30 nm oder größer. Die Werte sind vorzugsweise jeweils als mittlerer Äquivalentdurchmesser angeben. Stärker bevorzugt liegt der Äquivalentdurchmesser aller Kristalle innerhalb der vorstehend angegebenen Größenbereiche bzw. bevorzugten Größenbereiche.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, bevorzugt aus einem Zeolithmaterial, gelten die Erläuterungen, die vorstehend in Bezug auf die Zusammensetzung sowohl der Ausgangskristalle als auch der Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der bereitgestellten Beschichtung gemacht wurden. Typischerweise entspricht die Zusammensetzung der Ausgangskristalle derjenigen der Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der bereitgestellten Beschichtung.

Vorläuferverbindungen von Zeolithmaterialien oder zeolithähnlichen Materialien, wie sie in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension enthalten sind, sind dem Fachmann ebenfalls geläufig. Es handelt sich dabei typischerweise um Verbindungen von netzwerkbildenden Elementen, die im Lösungsmittel, das die flüssige Phase der Suspension bildet, gelöst oder in kolloidaler Form oder als amorpher Feststoff suspendiert sind. Typische netzwerkbildende Elemente, deren Oxide zur Bereitstellung von Zeolithmaterialien und zeolithähnlichen Materialien geeignet sind, sind Elemente der 3, 4 und 5 Hauptgruppe des Periodensystems (Gruppen 13, 14 und 15 nach aktueller IUPAC Klassifikation). Bevorzugte Beispiele sind eines oder mehrere Elemente, ausgewählt aus Si, Al, P, B, Ti, oder Ga, stärker bevorzugte Beispiele sind Si und Al.

Beispiele von geeigneten Verbindungen dieser netzwerkbildenden Elemente sind Salze, einschließlich Metallate, Hydroxide oder Alkoxide. Spezifische beispielhafte Siliciumverbindungen, die als Vorläuferverbindungen geeignet sind, sind Kieselsäuren, Salze der Kieselsäure oder Kieselsäureester (wie z.B. Tetraethylorthosilikat). Der Begriff der Kieselsäure umfasst dabei sowohl die Orthokieselsäure als auch oligomere und/oder feste Polykondensationsprodukte davon, wie Kieselgele, Fällungskieselsäuren oder Aerosil. Beispielhafte Aluminiumverbindungen, die als Vorläuferverbindungen geeignet sind, sind Aluminiumsalze wie Aluminiumnitrat, Aluminate wie z.B. Alkalialuminate, Aluminiumalkoholate wie z.B. Aluminiumtriisopropylat, oder Aluminiumhydrate, wie z.B. Aluminiumtrihydrat. Beispielhafte Titanverbindungen sind Titansalze, Titanate, Titantetraethanolat, Titanalkoxyverbindungen, wie Titanisopropoxid. Beispielhafte Phosphorverbindungen sind Phosphate und Phosphorsäureester. Beispielhafte Borverbindungen sind Borsäure, Borate oder Borsäureester, wie z.B. Triethylborat oder Trimethylborat.

Neben den Ausgangskristallen und den Vorläuferverbindungen enthält die in Schritt a) bereit gestellte Suspension bevorzugt eine Templatspezies, d.h. eine Substanz, die als Templat für

die Synthese einer zeolithischen Gerüststruktur wirken kann. Bevorzugt handelt es sich dabei um eine organische Verbindung.

Geeignete organische Verbindungen, auch als organische Template oder als strukturdirigierende Substanzen bezeichnet, sind dem Fachmann bekannt. Es handelt sich dabei in der Regel um Alkohole, Phosphorverbindungen, Amine oder. Ammoniumverbindungen, bevorzugt um Tetraorganoammonium-Kationen oder Tetraoorganophosphonium-Kationen, die typischerweise in Form ihrer Salze eingesetzt werden, wie z.B. als Halogenide oder Hydroxide.

Stärker bevorzugt handelt es sich um Tetraorganoammonium-Kationen oder Tetraoorganophosphonium-Kationen, die vier Kohlenwasserstoffreste tragen, insbesondere Kohlenwasserstoffreste die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Alkylresten, Arylresten und Alkarylresten. Bevorzugt handelt es sich bei den Alkylresten um C1-C4 Alkylreste. Als Arylrest ist der Phenylrest bevorzugt, und als Alkarylrest der Benzylrest. Besonders bevorzugt kommen als Tetraorganoammonium-Kationen Tetraalkylammonium-Kationen zum Einsatz, wie das Tetramethylammonium-Kation, z.B. in Form von Tetramethylammoniumhydroxid, das Tetraethylammonium-Kation, z.B. in Form von Tetraethylammoniumhydroxid, das Tetrapropylammonium-Kation, z.B. in Form von Tetrapropylammoniumhydroxid, das Tetrabutylammoniumkation, oder das Triethylmethylammoniumkation. Weitere bevorzugte Beispiele für sind das Tetrabutylphosphium-Kation, das Triphenylbenzylphosphoniumkation oder das Trimethylbenzylammoniumkation. Daneben sind z.B. auch primäre, sekundäre oder cyclische Amine (wie Piperidin), Imine (wie Hexamethylenimin) oder Alkohole als organische Templatspeizes einsetzbar.

Die folgende Tabelle gibt eine nicht einschränkende Übersicht über gängige organische Verbindungen als Templatespezies und die unter ihrer Verwendung erhältlichen zeolithischen Gerüststrukturen:

Organische Moleküle	***Zeolithe (Netzwerktyp)***
TMA - (Tetramethylammonium)$^+$	X (FAU), Sodalith (SOD), ZSM-10 (MOZ), ZSM-3 (EMT-FAU), ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL), ZSM-39 (MTN)
TEA - (Tetraethylammonium)$^+$	ZSM-5 (MFI), ZSM-11(MEL), SAPO-34 (CHA), UZM-5 (UFI), ZSM-20 (EMT-FAU), ZSM-12 (MTW), Beta (BEA)
TBP - (Tetrabutylphosphonium)$^+$	ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL)
TPA – (Tetrapropylammonium)$^+$	ZSM-5 (MFI), $AlPO_4$-5 (AFI), ZETA-1, ZETA-3
TPBP –	ZSM-11 (MEL)

(Triphenylbenzylphosphonium)$^+$	
TMBA – (Trimethylbenzylammonium)$^+$	ZSM-11 (MEL)
TBA – (Tetrabutylammonium)$^+$	ZSM-5 (MFI), ZSM-11 (MEL)
TEMA – (Triethylmethylammonium)$^+$	ZSM-12 (MTW)
Primär-und Sekundäramine	ZSM-5 (MFI), ZSM-22 (TON), ZSM-35 (FER)
Piperidin	Ferrierite (FER)
HMI – (Hexamethylenimin)	PSH-3 (MWW), ZSM-5 (MFI), SAPO-35 (LEV)
Alkohole	ZSM-5 (MFI)

Falls die Anwesenheit einer weiteren Aktivkomponente in der Beschichtung des Kompositmaterials gewünscht ist, kann diese ebenfalls unmittelbar oder in Form einer Vorläuferverbindung in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension enthalten sein. Wie vorstehend erwähnt sind Beispiele geeigneter weiterer Aktivkomponenten Metalle, insbesondere Metalle oder Übergangsmetalle wie Fe, Co, Ni, Mo, Ti, Zn, Cu, Ru, Rh, Pd oder Pt. Sie können in der Suspension beispielsweise in Form von metallischen Nanopartikeln oder in Form einer Metallverbindungen enthalten sein. Metallverbindungen können z.B. in Form eines Oxids oder Sulfids, in Form eines Salzes eines entsprechenden Metallkations oder in Form einer Komplexverbindung eines entsprechenden Metalls eingebracht werden.

Falls gewünscht, kann die Suspension darüber hinaus auch andere, z.B. inerte Materialien enthalten, die in der Beschichtung des erfindungsgemäß bereit gestellten Kompositmaterials enthalten sein sollen. Bevorzugt ist die Suspension, und auch die bereit gestellte Beschichtung, jedoch frei von solchen inerten Materialien.

Auch Additive, die die Verarbeitung der Suspension erleichtern, können zum Einsatz kommen, wie z.B. ein Dispergiermittel. Wie vorstehend erwähnt ist die Suspension jedoch typischerweise frei von einem Bindermaterial oder Bindemittel.

Das Lösungsmittel, das die flüssige Phase der Suspension bildet, kann ein einzelnes Lösungsmittel oder eine Mischung von zwei oder mehr Lösungsmitteln sein. Aus Gründen der Kosteneffizienz und der Umweltverträglichkeit eignet sich besonders Wasser als Lösungsmittel.

Um die Suspension in Schritt a) bereit zu stellen, können die nanoskaligen Ausgangskristalle, die Vorläuferverbindung, bevorzugt zusätzlich die Templatspezies, und weitere optionale Bestandteile in beliebiger Reihenfolge dem Lösungsmittel zugegeben werden. Gemäß der vorstehend diskutierten bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens ist es jedoch besonders vorteilhaft, die Suspension bereit zu stellen, indem in Schritt a) die

Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein Lösungsmittel, und (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt weiter (iii) eine Templatspezies enthält. Als Ergebnis erhält man die Suspension, die die nanoskaligen Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt weiter eine Templatspezies enthält. Die so bereitgestellte Suspension wird in Schritt b) mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen.

Üblicherweise ist die Feststoffkonzentration in typischen Suspensionen bevorzugt nicht größer als 30 % (Gew./Gew.), stärker bevorzugt nicht größer als 20 %. Beispielsweise kann die Feststoffkonzentration im Bereich von 10 bis 30 % (Gew./Gew.) liegen. Dabei bezeichnet der Begriff der Feststoffkonzentration die Gesamtkonzentration aller Materialien (insbesondere die nanoskaligen Ausgangskristalle und Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, aber auch weitere optionale Aktivkomponenten, die später als Feststoff in der Beschichtung des Kompositmaterials vorliegen. Die Konzentrationen weiterer Bestandteile (z.B. Hilfsbestandteile wie Templatspezies) können entsprechend der gewünschten Struktur in der Beschichtung angepasst werden).

Daraus ergibt sich als besonders bevorzugte Variante der Erfindung ein Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält, indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt (iii) eine Templatspezies enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

Bei der Synthese der nanoskaligen Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs, das (i) ein Lösungsmittel, und (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt weiter (iii) eine Templatspezies enthält, handelt es sich typischerweise um eine Synthese die unter Hydrothermalbedingungen durchgeführt wird, beispielsweise durch Kristallisation der Ausgangskristalle bei einer Temperatur, die in der Regel bei minimal 70 bis maximal 220°C liegt, über einige Stunden bis 5 Tage. Wichtig ist, dass die Vorläuferverbindungen nicht vollständig umgesetzt werden, so dass die gebildete Suspension neben den Ausgangskristallen noch nicht umgesetzte Vorläuferverbindungen enthält. Bevorzugt sollte ein Umsatzgrad von 60 – 80 mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der netzwerkbildenden Elemente im ursprünglichen Reaktionsgemisch als 100 mol%, erreicht werden, d.h. es wird bevorzugt eine Suspension bereitgestellt, in der 60 – 80 mol% der netzwerkbildenden Elemente in den Vorläuferverbindungen des ursprünglichen Reaktionsgemischs zu nanoskaligen Ausgangskristallen umgesetzt wurden.

In Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt a) bereit gestellte Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen. Als Verfahren zum Auftragen sind eine Reihe konventioneller Verfahren verfügbar, wie z.B. Rotationsbeschichten („Spin-Coating“), Tauchbeschichten („Dip-Coating“), Aufrakeln oder Aufsprühen. Wie vorstehend erläutert, kann die Suspension so aufgebracht werden, dass die gesamte Oberfläche der Trägerstruktur mit der Suspension bedeckt ist, oder dass die Oberfläche nur teilweise bedeckt ist. Ein lokales Auftragen ist ebenfalls mit Hilfe der vorstehend beispielhaft genannten Verfahren möglich, ggf. unterstützt durch Maskieren von Teilen der Oberfläche, auf die kein Auftrag erfolgen soll.

In Schritt c) erfolgt ein Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die

Vorläuferverbindungen enthält. Darüber hinaus enthält die Beschichtung weitere optionale Bestandteile, die vorstehend als optionale Bestandteile der Suspension genannt wurden, insbesondere als bevorzugten weiteren Bestandteil die Templatspezies, die die Steuerung der Strukturbildung für verschiedene Zeolithtypen bzw. zeolithische Gerüststrukturen erlauben.

Das zumindest teilweise Entfernen des Lösungsmittels kann mit bekannten Verfahren erfolgen, z.B. mit Hilfe einer Erhöhung der Temperatur, einer Verringerung des Partialdruckes des Lösungsmittels in der Umgebung der aufgebrachten Suspension, oder Kombinationen daraus. Neben Wärme und/oder Druckreduzierung bzw. Vakuum können auch Verfahren wie Gefriertrocknen zum Einsatz kommen.

Typischerweise werden zum Verdichten der Suspension in Schritt c) mindestens 40 Gew.% des Lösungsmittels, bevorzugt mindestens 50 Gew.% des Lösungsmittels, stärker bevorzugt mindestens 75 Gew.% des Lösungsmittels, und besonders bevorzugt mindestens 85 Gew.% des Lösungsmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels in der aufzutragenden Suspension, entfernt. Der Anteil des entfernten Lösungsmittels ist typischerweise jedoch kleiner als 100 Gew.%, so dass eine Restbeladung mit Lösungsmittel in der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung erhalten bleibt.

Bei Bedarf, z.B. um die Dicke der Beschichtung anzupassen, können die Schritte b) und c), ggf. auch die Schritte a), b) und c), des erfindungsgemäßen Verfahrens mehrfach, z.B. zweimal oder dreimal, durchlaufen werden, bevor Schritt d) durchgeführt wird.

In Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die in Schritt c) erhaltene Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur gehalten, um so die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, die sich in der Beschichtung befinden, in ein entsprechendes Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umzuwandeln. So bilden die umgewandelten Vorläuferverbindungen zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

Typischerweise wächst das bei der Umwandlung in Schritt d) aus den Vorläuferverbindungen gebildete Zeolithmaterial oder zeolithähnliche Material an Ausgangskristalle in der Beschichtung an. Vorzugsweise erfolgt dieses Anwachsen so, dass das zusätzlich aus den Vorläuferverbindungen gebildete Zeolithmaterial oder zeolithähnliche Material die

Ausgangskristalle in der Beschichtung verbindet und sich als Ergebnis die Kristalle des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der erfindungsgemäßen Beschichtung berühren und besonders bevorzugt miteinander verwachsen sind.

Bei der in Schritt d) eingesetzten dampfhaltigen Atmosphäre handelt es sich typischerweise um eine wasserdampfhaltige Atmosphäre. Allerdings sollte in Schritt d) ein Kontakt der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung mit einem flüssigen Lösungsmittel, z.B. flüssigem Wasser, vermieden werden. Der Wasserdampfgehalt der Atmosphäre liegt bevorzugt bei einer relativen Feuchtigkeit von 60 bis 100%, stärker bevorzugt 80 bis 95%.

Die erhöhte Temperatur in Schritt d) liegt bevorzugt im Bereich von 70 bis 200 °C, stärker bevorzugt 100 bis 170°C, und insbesondere bevorzugt 100 bis 160°C.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird daher in Schritt d) die in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei einer Temperatur von 100 bis 170 °C gehalten, wobei die relative Feuchtigkeit der Atmosphäre jeweils von 60 bis 100 % beträgt.

Die Dauer des Haltens der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung in der dampfhaltigen Atmosphäre bei erhöhter Temperatur in Schritt d) kann vom Fachmann in Abhängigkeit vom Typ des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials und von der Temperatur geeignet gewählt werden. Sie liegt in der Regel bei 0,5 bis 192 Stunden, bevorzugt, z.B. für ein Zeolithmaterial vom Typ ZSM-5 (MFI-Typ), typischerweise bei 2 bis 96 h, stärker bevorzugt 10 bis 72 h.

Das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung in der dampfhaltigen Atmosphäre bei erhöhter Temperatur in Schritt d) kann in einem offenen System unter atmosphärischem Druck stattfinden, so dass die Partialdrücke der dampfförmigen Substanzen durch ihren Gehalt in der Umgebungsluft bestimmt werden.

Bevorzugt findet das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung in der dampfhaltigen Atmosphäre bei erhöhter Temperatur in Schritt d) in einem geschlossenen System, z.B. in einem Autoklaven, statt, um so die Zusammensetzung der dampfhaltigen Atmosphäre gut kontrollieren zu können. Der Druck im geschlossenen System kann dabei prinzipiell unterhalb von, oberhalb von oder bei Atmosphärendruck liegen. Bei durchführen des Schritts d) in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei Temperaturen bei oder über 100 °C liegt der Druck typischerweise oberhalb des Atmosphärendrucks.

Der Druck und dadurch auch die Partialdrücke der dampfförmigen Komponenten in der Atmosphäre beim Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bei einer erhöhten Temperatur kann beispielsweise autogen über das Phasengleichgewicht oder die Phasengleichgewichte der vorhandenen Spezies bei der gewählten Temperatur, oder durch eine oder mehrere interne oder externe Regeleinrichtungen oder Regelvorkehrungen gezielt eingestellt werden. Beispielsweise kann eine Regeleinrichtung oder Regelvorkehrung eingesetzt werden, die apparativer, physikalischer oder chemischer Natur ist, oder eine Kombination aus diesen. Kommt in Schritt d) eine wasserdampfhaltige Atmosphäre zum Einsatz, so kann beispielsweise das beschichtete Trägermaterial in einem geschlossenen System bei einer erhöhten Temperatur gehalten werden, dem flüssiges Wasser zugegeben wurde. Als Möglichkeiten zum gezielten Einstellen der Wasserdampfpartialdrucks können z.B. Substanzen genannt werden, die in der Lage sind, Wasser reversibel zu binden, wie z.B. Salze beziehungsweise deren Hydrate, oder Kieselgel.

Im Anschluss an Schritt d) können bei Bedarf noch zusätzliche Nachbehandlungsschritte durchgeführt werden.

Insbesondere bei Einsatz einer organischen Verbindung als Templatspezies in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension kann es z.B. wünschenswert sein, im Anschluss an Schritt d) noch vorhandene Templatspezies durch eine Nachbehandlung, vorzugsweise eine thermische Nachbehandlung, aus dem erhaltenen Kompositmaterial zu entfernen.

Andere dem Fachmann geläufige Nachbehandlungsschritte für ein Kompositmaterial, das als Aktivkomponente ein Zeolithmaterial order zeolithähnliches Material enthält, sind beispielsweise einer oder mehrere Schritte, ausgewählt aus Kalzination, Extraktion, thermische Behandlung, Laugung, Dampfbehandlung, Säurebehandlung, Ionenaustausch und mechanische Formgebung.

In den folgenden Punkten sind wichtige allgemeine (Punkt 1) und bevorzugte (Punkte 2 bis 33) Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung noch einmal zusammengefasst:

1. Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials

umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

2. Verfahren nach Punkt 1,

wobei das Bereitstellen der Suspension in Schritt a) erfolgt, indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt (iii) eine Templatspezies enthält,

und wobei die so bereitgestellte Suspension in Schritt b) mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen wird.

3. Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält, indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein

Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt (iii) eine Templatspezies enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

4. Verfahren nach Punkt 2 oder 3, wobei es sich bei der Synthese der Ausgangskristalle um eine Hydrothermalsynthese handelt.

5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, wobei die nanoskaligen Ausgangskristalle eine Größe von 20 bis 200 nm, vorzugsweise 30 bis 100 nm aufweisen

6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, wobei es sich bei der in Schritt d) gebildeten Beschichtung um eine Beschichtung handelt, die frei ist von Bindematerial.

7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, wobei das bei der Umwandlung in Schritt d) gebildete Zeolithmaterial oder zeolithähnliche Material an Ausgangskristalle in der Beschichtung anwächst.

8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, wobei das bei der Umwandlung in Schritt d) gebildete Zeolithmaterial oder zeolithähnliche Material Ausgangskristalle in der Beschichtung verbindet.

9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, wobei die Beschichtung mindestens eine zusätzliche Aktivkomponente umfasst, die ausgewählt ist aus einem Übergangsmetall oder einer Übergangsmetallverbindung.

10. Verfahren nach Punkt 9, wobei die zusätzliche Aktivkomponente in die Beschichtung eingebracht wird, indem der in Schritt a) bereit gestellten Suspension ein Übergangsmetall oder eine Übergangsmetallverbindung zugegeben wird.

11. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 10, wobei die Trägerstruktur aus einem silikatischen, metallischen oder keramischen Material gebildet ist.

12. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 11, wobei die Trägerstruktur in Form einer planaren oder geformten Platte, einer Röhre, offenzelligen, schaumartigen Struktur oder eines Wabenkörpers vorliegt.

13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 12, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente ein Zeolithmaterial umfasst, und wobei die in Schritt a) bereitgestellte Suspension nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials enthält.

14. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 13, wobei die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension mindestens einen Typ einer Siliciumverbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Kieselsäure, Salzen der Kieselsäure und Kieselsäureestern.

15. Verfahren nach nach einem der Punkte 1 bis 14, wobei die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension mindestens einen Typ einer Aluminiumverbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Aluminaten, Aluminiumsalzen, hydratisiertem Aluminium und Aluminiumalkoholaten.

16. Verfahren nach einem der Punkte 2 bis 15, wobei es sich bei der Templatspezies um ein Tetraorganoammonium-Kation oder eine Tetraorganophosphonium-Kation handelt.

17. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 16, wobei die in Schritt a) bereit gestellte Suspension zusätzlich ein Dispergiermittel enthält.

18. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 17, wobei das Auftragen der Suspension in Schritt b) durch ein Verfahren, ausgewählt aus Rotationsbeschichtung („Spin-Coating“), Tauchbeschichtung („Dip-Coating“), Aufrakeln und Aufsprühen erfolgt.

19. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 18, wobei das Verdichten der Suspension in Schritt c) erzielt wird mit Hilfe einer Erhöhung der Temperatur, einer Verringerung des Partialdruckes der Lösungsmittels oder Kombinationen daraus.

20. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 19, wobei beim Schritt des Verdichtens der Suspension in Schritt c) mindestens 40 Gew.% des Lösungsmittels, bevorzugt mindestens 50 Gew.% des Lösungsmittels, stärker bevorzugt mindestens 75 Gew.% des Lösungsmittels, und besonders bevorzugt mindestens 85 Gew.% des Lösungsmittels, bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels in der aufzutragenden Suspension, entfernt werden.

21. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 20, wobei die Schritte a), b) und c) mehrfach, vorzugsweise zweimal oder dreimal, durchlaufen werden.

22. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 20, wobei die Schritte b) und c) mehrfach, vorzugsweise zweimal oder dreimal, durchlaufen werden.

23. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 22, wobei in Schritt d) das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre stattfindet.

24. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 23, wobei in Schritt d) das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 100 bis 170 °C, bevorzugt 100 bis 150°C, stärker bevorzugt 100 bis 121°C stattfindet.

25. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 24, wobei in Schritt d) die in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur über 0,5 bis 192 Stunden, vorzugsweise 2 bis 96 Stunden in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur gehalten wird.

26. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 25, wobei in Schritt d) das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bei einer erhöhten Temperatur in einem offenen System stattfindet.

27. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 25, wobei in Schritt d) das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bei einer erhöhten

Temperatur in einem geschlossenen System bei einem Druck stattfindet, der oberhalb oder unterhalb des Atmosphärendrucks liegt.

28. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 27, wobei in Schritt d) der Partialdruck der dampfförmigen Komponente in der Atmosphäre beim Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur bei einer erhöhten Temperatur autogen über das Phasengleichgewicht oder die Phasengleichgewichte der vorhandenen Spezies bei der gewählten Temperatur, oder durch eine oder mehrere interne oder externe Regeleinrichtungen oder Regelvorkehrungen gezielt eingestellt wird.

29. Verfahren nach Punkt 28, wobei eine Regeleinrichtung oder Regelvorkehrung eingesetzt wird, die apparativer, physikalischer oder chemischer Natur ist, oder eine Kombination aus diesen.

30. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 29, wobei die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials in der in Schritt d) gebildeten Beschichtung eine Größe von 20 bis 200 nm, vorzugsweise 30 bis 100 nm aufweisen.

31. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 30, wobei im Anschluss an Schritt d) noch vorhandene Templatspezies durch eine Nachbehandlung, vorzugsweise eine thermische Nachbehandlung aus dem erhaltenen Kompositmaterial entfernt wird.

32. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 31, wobei im Anschluss an Schritt d) noch einer oder mehrere der folgenden Schritte zur Nachbehandlung der gebildeten Beschichtung durchgeführt werden: Kalzination, Extraktion, thermische Behandlung, Laugung, Dampfbehandlung, Säurebehandlung, Ionenaustausch und mechanische Formgebung.

Beispiel

Abbildung 1 bis Abbildung 3 zeigen Ausführungsbeispiele des erfindungsgemäßen Verfahrens am Beispiel von planaren Trägersystemen. Dafür wurde ausgegangen von planaren Metallplättchen (12 x 12 mm) als Modellsubstrat für die geträgerte Verdichtung und Umwandlung einer wässrigen Suspension bestehend aus (i) nanoskaligem Zeolith Silikalith-1 (rein SiO_2-basierter Zeolith der MFI-Topologie) und (ii) nicht kristallisierte Netzwerkbildner (amorphe SiO_2-Spezies und/oder gelöste SiO_2-Spezies) sowie (iii) nicht umgesetzte Templatmoleküle.

Gemäß Schritt a) wurde eine Supension, die das nanoskalige Zeolithmaterial, die Vorläuferverbindung des Zeolithmaterials, sowie eine Templatspezies enthält wie folgt hergestellt:

Zunächst wurde das Templat (Tetrapropylammonium Hydroxid, „TPAOH“, 40wt.% in Wasser) und deionisiertes Wasser in einem 500 mL Erlenmayerkolben gemischt, wobei die Mengen gemäß eines molaren Verhältnisses von TPAOH : H_2O = 1 : 53,33 eingestellt wurden. Diese Lösung wurde bei 400 rpm mittels eines Rührfisches für wenige Minuten (≤ 10 Minuten) gerührt. Zu dieser Lösung wurde unter weiterem rühren Tetraethylorthosilikat („TEOS“, Alfa Aesar, 98%) mit circa 1 Tropfen je Sekunde zugetropft. Die Menge an TEOS wurde dabei so eingestellt, dass die letztendliche Lösung die folgende molare Zusammensetzung an Netzwerkbildner (Silizium via TEOS), Templat und Wasser aufwies: Si : TPAOH : H_2O = 1: 0,36 : 19,2. Diese Lösung wurde für weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur unter unveränderter Rührgeschwindigkeit im nun verschlossenen Erlenmayerkolben gerührt. Unter Berücksichtigung der Hydrolyse von TEOS lag demnach in der üblichen Oxidschreibweise nach o.g. Zeit eine sog. Synthesemischung mit folgenden molaren Verhältnissen vor: 1 SiO_2 : 0,18 TPA_2O : 19,2 H_2O : 4 Ethanol, die einen pH-Wert von 12,6 aufwies. Diese Synthesemischung wurde in einen Edelstahl-Autoklaven mit PTFE-Einsatz (45 mL, Parr Instrument) überführt. In einem Ofen (90 °C) mit Umluftfunktion erfolgte für 49 Stunden so bei 90 °C die hydrothermale Kristallisation des kristallinen Zeolithen. Nach den Synthesezeit von 49 Stunden wurden die Autoklaven aus dem Ofen entnommen und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die milchige Suspension bestehend aus den zeolithischen Nanokristallen, den nicht umgesetzten Silikaspezies und den Resten an Templat wurde direkt für eine Sprühbeschichtung (Schritt b) genutzt.

Die Sprühbeschichtung erfolgte mittels einer handelsüblichen Sprühpistole. Als Modellsubstrate dienten zwei Edelstahlplättchen (12 x 12 mm) und bei identischen Umgebungsbedingungen (Raumtemperatur, atmosphärischer Druck) eingetrocknet (Schritt c): „Verdichtung“) wodurch jeweils eine makroskopisch trockene Schicht entstand (vgl. Abbildung 1).

Anschließend erfolgte die Umwandlung der in der verdichteten Schicht enthaltenen Vorläuferverbindungen (Schritt d)) in jeweils einem gesonderten geschlossenen System. Dafür wurden die beschichteten Modellsubstrate nach oben beschriebenem Verdichtungsschritt in einer Wasserdampfatmosphäre in einem geschlossenen System (ebenfalls 45 ml-Autoklaven mit PFTFE-Einsatz der Firma Parr bei 155° C für 66 Stunden

gehalten. Praktisch wurde das Halten realisiert durch einen PTFE-Abstandshalter mit PTFE-Trägerplatte, worauf das jeweilige beschichtete Modellsubstrat mit der Beschichtung nach oben zeigend platziert wurde.

Das Wasser für die Einstellung einer Dampfatmosphäre für die Umwandlung wurde über die Zugabe von reinem Wasser (Versuch V1) sowie durch die Zugabe von Kieselgel (Versuch V2, Mischung aus 50 Gew.-% beladenem und 50 Gew.-% aktiviertem Kieselgel bezogen auf die Masse im wasserfreien Zustand) am Boden des PTFE-Einsatzes bereitgestellt, so dass der PTFE-Abstandshalter das Modellsubstrat und das Wasser (V1) bzw. das Modellsubstrat und die Kieselgelmischung (V2) räumlich voneinander trennte und kein direkter Kontakt möglich war.

In beiden Fällen V1 und V2 befand sich eine ausreichende Menge an H_2O um bei 155°C im geschlossenen System eine relative Feuchte von 100 % einzustellen, jedoch ist in Versuch V2 durch die Wassersorptions-Charakteristika des Kieselgels ein niedrigeres Niveau des Wasserdampfpartialdruckes im geschlossenen System zu erwarten, besonders während der Aufheiz- und Abkühlphase, aber auch während der isothermen Phase bei 155 °C, die Kieselgelmischung dient hier zur Kontrolle des Wasserdampfpartialdrucks.

Nach den genannten 66 Stunden des Haltens in einer Dampfatmosphäre wurden die Autoklaven auf Raumtemperatur abgekühlt, die Kompositmaterialien entnommen, mit deionisiertem Wasser überspült und bei 75 °C über Nacht getrocknet.

Der Vergleich der beiden so erhaltenen Kompositmaterialien zeigt deutlich, dass in beiden Versuchen ausreichend Wasser zur Verfügung stand um eine vollständige Umsetzung der anfänglich amorphen Netzwerkbildner (Vorläuferverbindung des Zeolithmaterials) zu ermöglichen (siehe Röntgendiffraktogramme in Abbildung 2: Der Erfolg der Umwandlung zeigt sich für beide Proben (V1 und V2) durch eine deutliche Abnahme der amorphen Phase im Vergleich zur verdichteten Suspension während die Intensität der charakteristischen MFI Reflexe deutlich steigt).

Wie in Abbildung 3 deutlich zu erkennen, zeigen diese Versuche auch, dass es bei hohem Wasserdampfpartialdruck (V1) während der Umwandlung offensichtlich zur Kondensation von Wasser auf dem beschichteten Modellsubstrat kommt, was zum „zerlaufen“ der ursprünglich lokal klar definierten Schicht führt. Dieser Effekt ist bei Verwendung des Kieselgels (V2) nicht zu beobachten.

Abbildung 1: Fotografien des planaren Modellsubstrates in unbeschichtetem Zustand durch Klebestreifen am Versuchsstand fixiert (oben, links), unmittelbar nach Beschichtung mittels Aufsprühen der Suspension (oben, mitte) und nach Verdichten der Suspension (rechts, Eintrocknen bei atmosphärischen Bedingungen, Klebestreifen hier bereits entfernt). Unten: Raster-elektronenmikroskopische Aufnahmen der verdichteten Suspension auf dem Modellsubstrat (unten links: linke Bildhälfte zeigt deutlich den unbeschichteten Bereich (dort Klebestreifen während der Sprühbeschichtung)). Buchstaben zeigen jeweils den Bereich der Vergrößerung an.

Abbildung 2: Röntgendiffraktogramme der verdichteten Suspension auf dem Modellsubstrat („verdichtet“) sowie der, mittels Dampf behandelten verdichteten Suspension gemäß Versuch 1 („V1“) und Versuch 2 („V2“) Schicht auf den Metallplättchen.

Abbildung 3: Fotographische Aufnahmen (oben) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (unten) der Metallplättchen mit der umgewandelten verdichteten Suspension nach Versuch 1 (links) und nach Versuch 1 (rechts). Buchstaben zeigen jeweils den Bereich der Vergrößerung an.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen eines Kompositmaterials mit einer Trägerstruktur und einer Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur, wobei die Beschichtung als Aktivkomponente Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst und wobei in der Beschichtung interkristalline Meso- und/oder Makroporen ausgebildet sind,

dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bereitstellen einer Suspension, die nanoskalige Ausgangskristalle aus einem Zeolithmaterial oder einem zeolithähnlichen Material, sowie Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials enthält,

b) Auftragen der in Schritt a) bereitgestellten Suspension auf die Oberfläche der Trägerstruktur,

c) Verdichten der in Schritt b) aufgetragenen Suspension durch zumindest teilweises Entfernen des Lösungsmittels, das die flüssige Phase der Suspension bildet, um eine Beschichtung zu erhalten, die die Ausgangskristalle und die Vorläuferverbindungen enthält,

d) Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer dampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur, so dass die enthaltenen Vorläuferverbindungen in ein Zeolithmaterial oder ein zeolithähnliches Material umgewandelt werden und zusammen mit den Ausgangskristallen die Beschichtung bilden, die Kristalle eines Zeolithmaterials oder eines zeolithähnlichen Materials umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

wobei das Bereitstellen der Suspension in Schritt a) erfolgt, indem die Ausgangskristalle durch teilweises Umsetzen eines Reaktionsgemischs synthetisiert werden, das (i) ein Lösungsmittel, (ii) die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials, sowie bevorzugt (iii) eine Templatspezies enthält,

und wobei die so bereitgestellte Suspension in Schritt b) mit den darin enthaltenen Ausgangskristallen und nicht umgesetzten Vorläuferverbindungen ohne vorheriges Isolieren der synthetisierten Ausgangskristalle auf die Oberfläche der Trägerstruktur aufgetragen wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei die nanoskaligen Ausgangskristalle eine Größe von 20 bis 200 nm aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei es sich bei der in Schritt d) gebildeten Beschichtung um eine Beschichtung handelt, die frei ist von Bindematerial.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das bei der Umwandlung in Schritt d) gebildete Zeolithmaterial oder zeolithähnliche Material Ausgangskristalle in der Beschichtung verbindet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Trägerstruktur aus einem metallischen oder keramischen Material gebildet ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension mindestens einen Typ einer Siliciumverbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Kieselsäure, Salzen der Kieselsäure und Kieselsäureestern.

8. Verfahren nach nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Vorläuferverbindungen des Zeolithmaterials oder zeolithähnlichen Materials in der in Schritt a) bereit gestellten Suspension mindestens einen Typ einer Aluminiumverbindung umfassen, die ausgewählt ist aus Aluminaten, Aluminiumsalzen, hydratisiertem Aluminium und Aluminiumalkoholaten.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, wobei es sich bei der Templatspezies um ein Tetraorganoammonium-Kation oder eine Tetraorganophosphonium-Kation handelt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei beim Schritt des Verdichtens der Suspension in Schritt c) mindestens 40 Gew.% des Lösungsmittels bezogen auf das Gesamtgewicht des Lösungsmittels in der aufzutragenden Suspension, entfernt werden.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei in Schritt d) das Halten der in Schritt c) erhaltenen Beschichtung auf der Oberfläche der Trägerstruktur in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre bei einer erhöhten Temperatur im Bereich von 100 bis 170 °C stattfindet.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Schritte b) und c) mehrfach, durchlaufen werden.

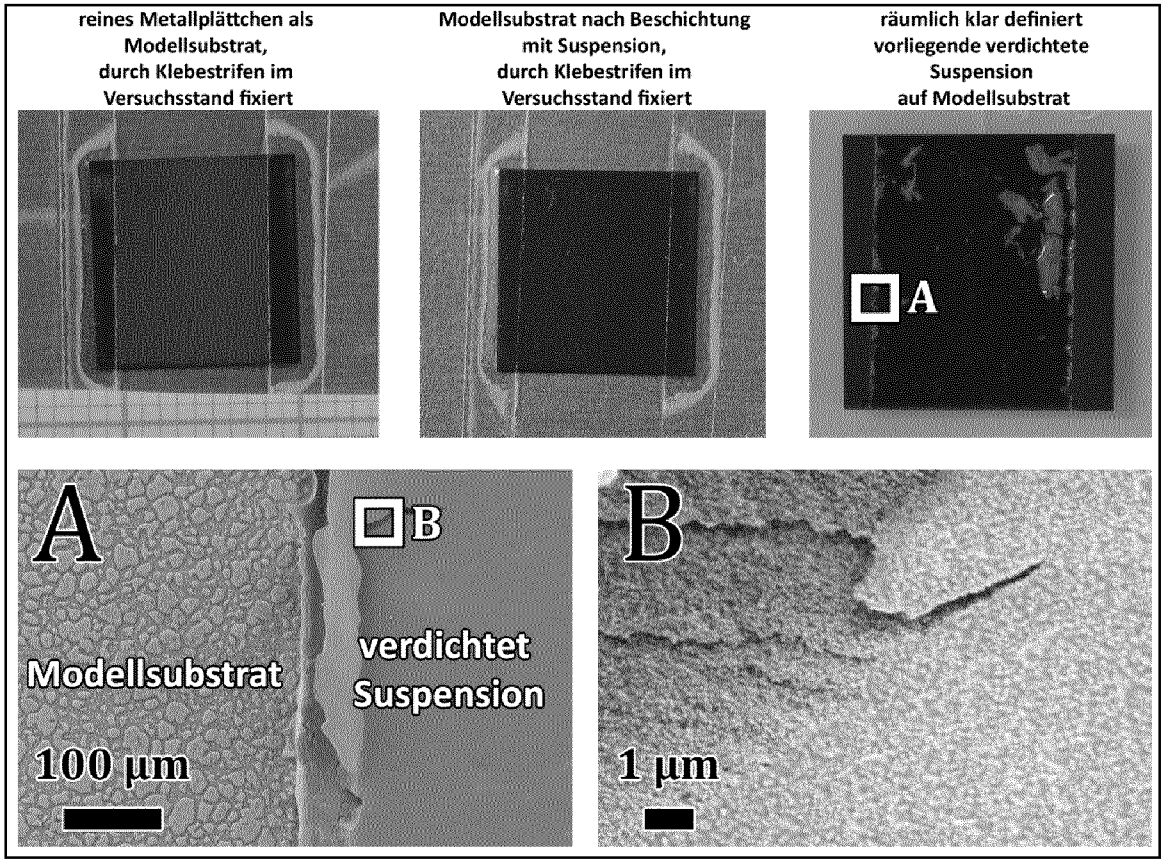
reines Metallplättchen als Modellsubstrat, durch Klebestrifen im Versuchsstand fixiert
Modellsubstrat nach Beschichtung mit Suspension, durch Klebestrifen im Versuchsstand fixiert
räumlich klar definiert vorliegende verdichtete Suspension auf Modellsubstrat
A
B
Modellsubstrat
verdichtet Suspension
100 µm
1 µm

Abbildung 1

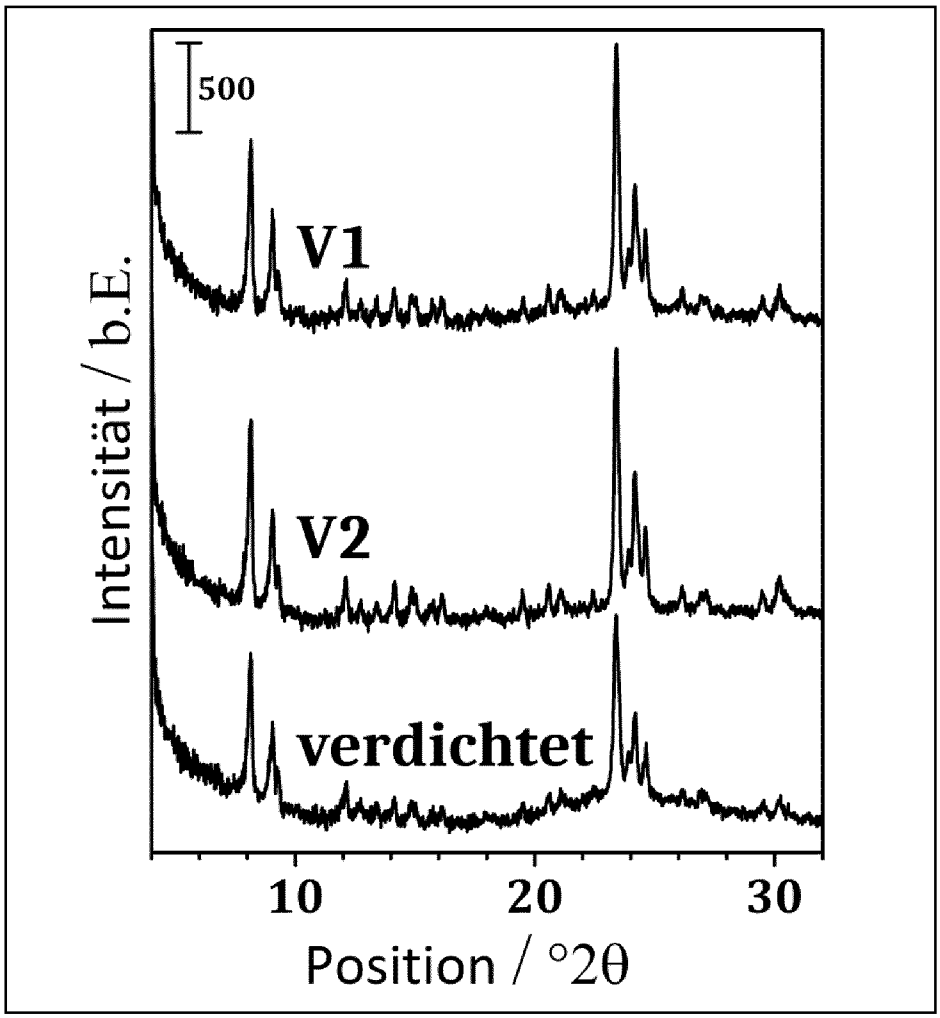

Abbildung 2

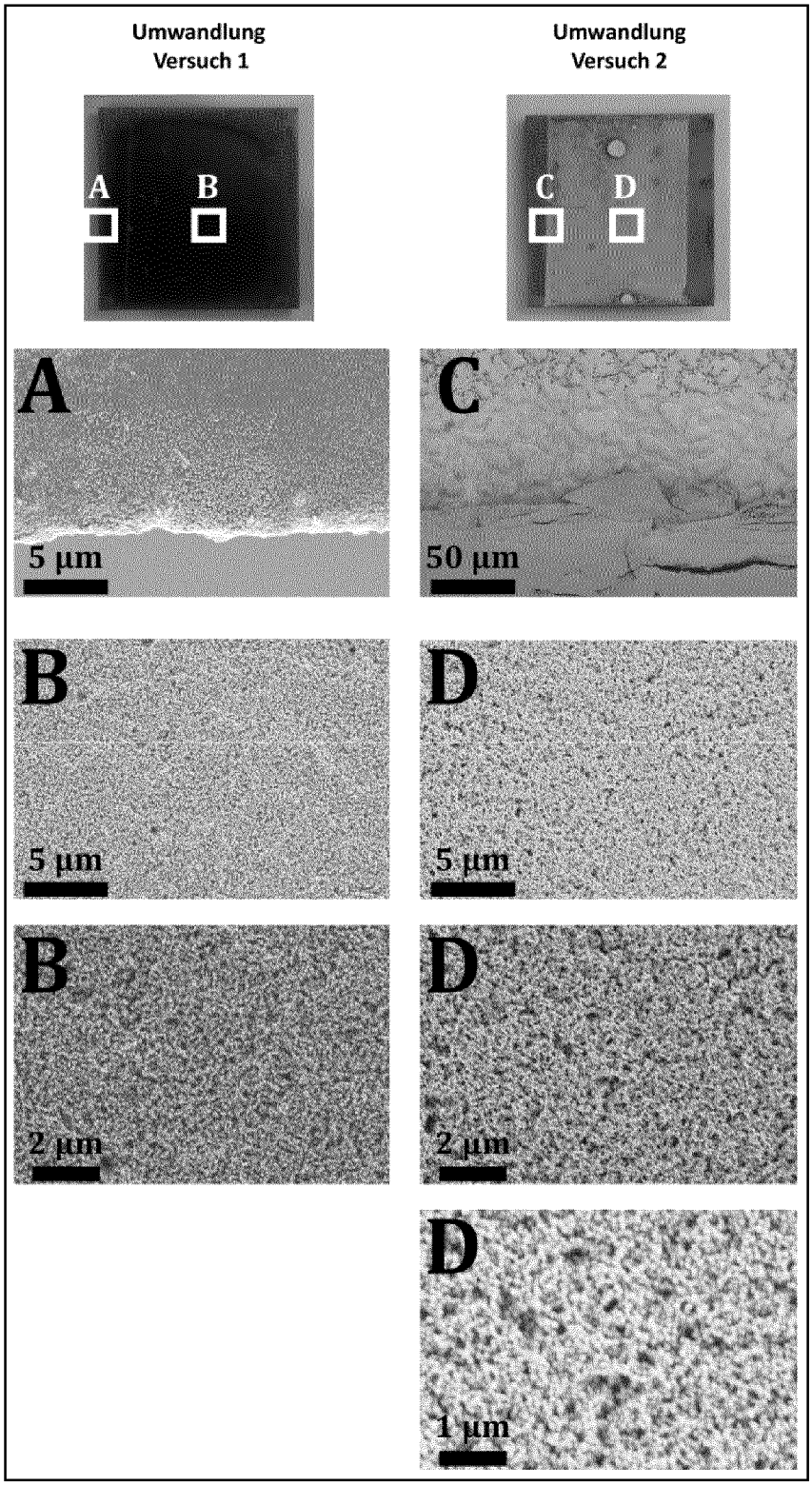
Umwandlung
Versuch 1
Umwandlung
Versuch 2
A
B
C
D
A
5 µm
C
50 µm
B
5 µm
D
5 µm
B
2 µm
D
2 µm
D
1 µm

Abbildung 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/056533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J37/02 B01J35/10 B01J29/06 B01J29/40 C01B39/04
B01J29/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 693 04 018 T2 (CORNING INC [US]) 27 February 1997 (1997-02-27)	1,4-8, 10-12
Y	page 1, paragraph 1 page 3, paragraph 5 - page 4, paragraph 1 page 5, paragraph 3 - page 7, paragraph 3 page 8, paragraph 2 page 9, paragraph 6 - page 11, paragraph 2 figures; example 1 claims 1, 6, 7, 11	2,3,9

X	WO 92/19574 A1 (CATALYTICA INC [US]) 12 November 1992 (1992-11-12)	1-12
Y	abstract page 17, line 10 - line 29 page 16, line 16 - line 21	2,3,9

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 May 2017	16/06/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schön, Anke

2

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 694 11 905 T2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 25 March 1999 (1999-03-25) page 1, paragraph 1 page 7, paragraph 3 - page 8, paragraph 2 page 9, paragraph 2 page 4, paragraph 3 - page 15, paragraph 1 page 15, paragraph 7 page 17, paragraph 1 examples 1, 27 -----	1-12
A	DE 38 53 402 T2 (CORNING GLASS WORKS [US]) 19 October 1995 (1995-10-19) page 1, paragraph 1 page 4, paragraph 3 - page 5, paragraph 1 page 6, paragraph 2 page 7, paragraph 2 page 10, paragraph 2 - page 11, paragraph 1 page 11, paragraph 3 page 13, paragraph 2 example 1 -----	1-12

2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2017/056533

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 69304018 T2	27-02-1997	AT 141186 T	15-08-1996
		AU 5066893 A	02-06-1994
		BR 9304785 A	31-05-1994
		CA 2108719 A1	24-05-1994
		DE 69304018 D1	19-09-1996
		DE 69304018 T2	27-02-1997
		EP 0599117 A1	01-06-1994
		JP H06316410 A	15-11-1994
		US 5248643 A	28-09-1993
WO 9219574 A1	12-11-1992	AU 1892092 A	21-12-1992
		WO 9219574 A1	12-11-1992
DE 69411905 T2	25-03-1999	AT 168585 T	15-08-1998
		AT 339249 T	15-10-2006
		AU 698909 B2	12-11-1998
		AU 6543694 A	21-11-1994
		BR 9406483 A	09-01-1996
		CA 2161231 A1	10-11-1994
		CN 1124466 A	12-06-1996
		CN 1191771 A	02-09-1998
		DE 69406282 D1	20-11-1997
		DE 69406282 T2	28-05-1998
		DE 69411905 D1	27-08-1998
		DE 69411905 T2	25-03-1999
		DE 69434846 T2	15-03-2007
		EP 0695215 A1	07-02-1996
		EP 0695216 A1	07-02-1996
		EP 0808655 A1	26-11-1997
		JP 3688706 B2	31-08-2005
		JP H08509453 A	08-10-1996
		JP H09500081 A	07-01-1997
		JP 2001354410 A	25-12-2001
		KR 100351491 B1	05-09-2002
		RU 2153924 C2	10-08-2000
		SG 47944 A1	17-04-1998
		SG 48109 A1	17-04-1998
		SG 85673 A1	15-01-2002
		US 5723397 A	03-03-1998
		US 7049259 B1	23-05-2006
		US 2006189476 A1	24-08-2006
		US 2006252631 A1	09-11-2006
		WO 9425151 A1	10-11-1994
		WO 9425152 A1	10-11-1994
DE 3853402 T2	19-10-1995	AT 120103 T	15-04-1995
		AU 2399388 A	04-05-1989
		BR 8805548 A	11-07-1989
		CA 1316522 C	20-04-1993
		DE 3853402 D1	27-04-1995
		DE 3853402 T2	19-10-1995
		EP 0314336 A2	03-05-1989
		JP 2654470 B2	17-09-1997
		JP H01148771 A	12-06-1989
		MX 166815 B	08-02-1993
		US 4800187 A	24-01-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/056533

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J37/02 B01J35/10 B01J29/06 B01J29/40 C01B39/04
B01J29/00
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 693 04 018 T2 (CORNING INC [US]) 27. Februar 1997 (1997-02-27)	1,4-8, 10-12
Y	Seite 1, Absatz 1 Seite 3, Absatz 5 - Seite 4, Absatz 1 Seite 5, Absatz 3 - Seite 7, Absatz 3 Seite 8, Absatz 2 Seite 9, Absatz 6 - Seite 11, Absatz 2 Abbildungen; Beispiel 1 Ansprüche 1, 6, 7, 11	2,3,9

X	WO 92/19574 A1 (CATALYTICA INC [US]) 12. November 1992 (1992-11-12)	1-12
Y	Zusammenfassung Seite 17, Zeile 10 - Zeile 29 Seite 16, Zeile 16 - Zeile 21	2,3,9

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
29. Mai 2017	16/06/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Schön, Anke

2

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 694 11 905 T2 (EXXON CHEMICAL PATENTS INC [US]) 25. März 1999 (1999-03-25) Seite 1, Absatz 1 Seite 7, Absatz 3 - Seite 8, Absatz 2 Seite 9, Absatz 2 Seite 4, Absatz 3 - Seite 15, Absatz 1 Seite 15, Absatz 7 Seite 17, Absatz 1 Beispiele 1, 27 -----	1-12
A	DE 38 53 402 T2 (CORNING GLASS WORKS [US]) 19. Oktober 1995 (1995-10-19) Seite 1, Absatz 1 Seite 4, Absatz 3 - Seite 5, Absatz 1 Seite 6, Absatz 2 Seite 7, Absatz 2 Seite 10, Absatz 2 - Seite 11, Absatz 1 Seite 11, Absatz 3 Seite 13, Absatz 2 Beispiel 1 -----	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2017/056533

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 69304018 T2	27-02-1997	AT 141186 T	15-08-1996
		AU 5066893 A	02-06-1994
		BR 9304785 A	31-05-1994
		CA 2108719 A1	24-05-1994
		DE 69304018 D1	19-09-1996
		DE 69304018 T2	27-02-1997
		EP 0599117 A1	01-06-1994
		JP H06316410 A	15-11-1994
		US 5248643 A	28-09-1993
WO 9219574 A1	12-11-1992	AU 1892092 A	21-12-1992
		WO 9219574 A1	12-11-1992
DE 69411905 T2	25-03-1999	AT 168585 T	15-08-1998
		AT 339249 T	15-10-2006
		AU 698909 B2	12-11-1998
		AU 6543694 A	21-11-1994
		BR 9406483 A	09-01-1996
		CA 2161231 A1	10-11-1994
		CN 1124466 A	12-06-1996
		CN 1191771 A	02-09-1998
		DE 69406282 D1	20-11-1997
		DE 69406282 T2	28-05-1998
		DE 69411905 D1	27-08-1998
		DE 69411905 T2	25-03-1999
		DE 69434846 T2	15-03-2007
		EP 0695215 A1	07-02-1996
		EP 0695216 A1	07-02-1996
		EP 0808655 A1	26-11-1997
		JP 3688706 B2	31-08-2005
		JP H08509453 A	08-10-1996
		JP H09500081 A	07-01-1997
		JP 2001354410 A	25-12-2001
		KR 100351491 B1	05-09-2002
		RU 2153924 C2	10-08-2000
		SG 47944 A1	17-04-1998
		SG 48109 A1	17-04-1998
		SG 85673 A1	15-01-2002
		US 5723397 A	03-03-1998
		US 7049259 B1	23-05-2006
		US 2006189476 A1	24-08-2006
		US 2006252631 A1	09-11-2006
		WO 9425151 A1	10-11-1994
		WO 9425152 A1	10-11-1994
DE 3853402 T2	19-10-1995	AT 120103 T	15-04-1995
		AU 2399388 A	04-05-1989
		BR 8805548 A	11-07-1989
		CA 1316522 C	20-04-1993
		DE 3853402 D1	27-04-1995
		DE 3853402 T2	19-10-1995
		EP 0314336 A2	03-05-1989
		JP 2654470 B2	17-09-1997
		JP H01148771 A	12-06-1989
		MX 166815 B	08-02-1993
		US 4800187 A	24-01-1989