

(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

22. Juni 2017 (22.06.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2017/102442 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C23C 18/12 (2006.01) B01J 20/16 (2006.01)

B01J 29/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/079905

(22) Internationales Anmeldedatum:

6. Dezember 2016 (06.12.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2015 122 301.5

18. Dezember 2015 (18.12.2015)

DE

(71) Anmelder: SORTECH AG [DE/DE]; Zscherbener  
Landstraße 17, 06126 Halle/Saale (DE).

(72) Erfinder: HERRMANN, Ralph; Kabelstraße 6c, 06118  
Halle/Saale (DE). SCHWIEGER, Wilhelm;  
Schwedenstraße 16, 91080 Spardorf (DE). CHANDRA,  
Rajesh, Kumar; Mostgasse 17, 90402 Nürnberg (DE).

(74) Anwalt: LETZELTER, Felix; Meissner Bolte  
Patentanwälte Rechtsanwälte Partnerschaft mbB, P.O.  
Box 860624, 81633 Munich (DE).

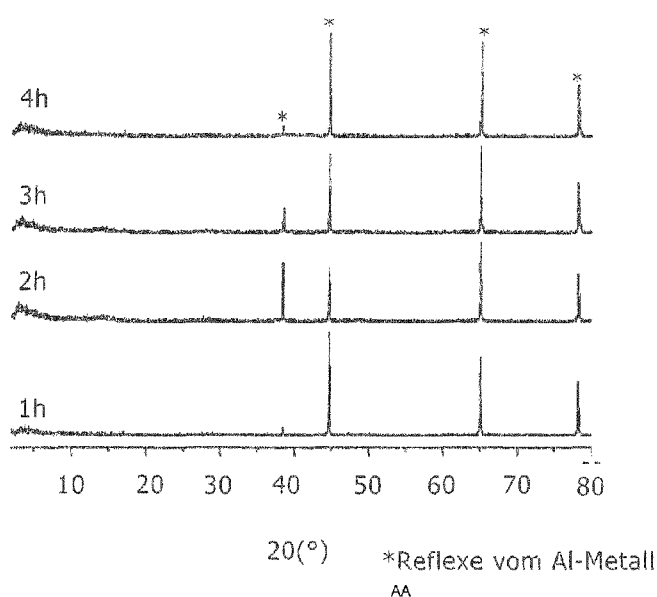
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,  
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK,  
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD OF FORMING AN ALUMINOSILICATE-ZEOLITE LAYER ON AN ALUMINIUM-CONTAINING  
METALLIC SUBSTRATE AND USE OF THE SUBSTRATE OBTAINED THEREBY

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AUSBILDUNG EINER ALUMOSILIKAT-ZEOLITH-SCHICHT AUF EINEM  
ALUMINIUMHALTIGEN METALLISCHEN SUBSTRAT SOWIE VERWENDUNG DES DANACH ERHALTENEN  
SUBSTRATS



Figur 2

AA Reflections from Al metal

(57) Abstract: The invention relates to a method of forming  
an aluminosilicate zeolite layer on an aluminium-containing  
metallic substrate composed of metallic aluminium or an  
aluminium alloy which is introduced into an alkalized  
aqueous reaction dispersion in which silicon and optionally  
aluminium are present as network-forming elements, where,  
irrespective of whether or not aluminium is present in the  
aqueous reaction dispersion, the molar ratio between the  
aluminium in the aqueous reaction dispersion and the sum  
total of the network-forming elements present in the aqueous  
reaction dispersion is below 0.5, where, when aluminium is  
not present in the aqueous reaction solution, the deficiency  
molar ratio is 0, and the alkalized aqueous reaction dispersion  
containing the aluminium-containing metallic substrate is  
heated and aluminium is removed from the aluminium-  
containing metallic substrate for the aluminosilicate zeolite  
formation process and the layer of an aluminosilicate zeolite  
is formed on the aluminium-containing metallic substrate by  
in situ crystallization application. In the course of this, an  
aluminium complexing agent with anchoring oxygen atoms is  
incorporated into the alkalized aqueous reaction dispersion.  
The invention further relates to the advantageous use of the  
method product in sorption-based fields of application.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2017/102442 A1



---

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat aus metallischem Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das in eine alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion eingebracht wird, in der als netzwerkbildende Elemente Silizium und gegebenenfalls Aluminium enthalten sind, wobei unabhängig davon, ob Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion vorliegt oder nicht, das Molverhältnis zwischen dem Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion zur Summe der in der wässrigen Reaktionsdispersion enthaltenen netzwerkbildenden Elemente unter 0,5 liegt, wobei dann, wenn Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion nicht vorliegt, das Unterschuss-Molverhältnis 0 beträgt, und die das aluminiumhaltige metallische Substrat enthaltende alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion erwärmt und dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat für den Alumosilikat-Zeolith-Bildungsprozess Aluminium entzogen und die Schicht eines Alumosilikat-Zeoliths auf dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat durch in-situ-Aufkristallisation gebildet wird. Hierbei wird der alkalisch eingestellten wässrigen Reaktionsdispersion ein Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen einverleibt. Ferner betrifft die Erfindung die vorteilhafte Verwendung des Verfahrenserzeugnisses in sorptionsbasierenden Anwendungsbereichen.

5

10

Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf  
einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat sowie Verwendung  
des danach erhaltenen Substrats

15

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat aus metallischem Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das in eine wässrige Reaktionsdispersion überführt wird, in der als netzwerkbildende Elemente Silizium und gegebenenfalls Aluminium enthalten sind, wobei das Molverhältnis zwischen Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion zur Summe der in der wässrigen Reaktionsdispersion enthaltenen netzwerkbildenden Elemente unter 0,5 liegt, die das aluminiumhaltige metallische Substrat enthaltende wässrige Reaktionsdispersion erwärmt, dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat für den Alumosilikat-Zeolith-Bildungsprozess Aluminium entzogen und die Schicht eines Alumosilikat-Zeoliths auf dem metallischen Substrat durch in-situ-Aufkristallisation ausgebildet wird. Ferner betrifft die Erfindung die Verwendung des auf diese Weise erhaltenen Substrats in sorptionsbasierenden Anwendungsbereichen.

Zeolithe sind im engeren mineralogischen Sinne Silikat-Mineralen und insbesondere Alumo-Silikate komplexer chemischer Struktur, die durch die Ausbildung poröser Tetraeder-Netzwerke (T-Netzwerke) charakterisiert sind. Nach der allgemeineren Definition der IZA (International Zeolithe Association) werden unter Zeolithen solche Materialien verstanden, die T-Netzwerke einer Netzwerkdichte von  $< 19$  T-Atome pro  $1000 \text{ \AA}^3$  aufweisen. Sie zeigen eine Struktur mit inneren Hohlräumen,

die molekulare Größen annehmen können. Hieraus ergibt sich die Eigenschaft von Zeolithen, Fremdatome bzw. Fremdmoleküle in ihre poröse Struktur aufnehmen zu können. Beispielsweise können Zeolithe große Mengen an Wasser speichern und bei Erhitzung wieder freigeben. Zeolithe sind in Kontakt mit einem Wärmetauscher besonders zur Wärmetransformation geeignet. Hierzu werden nach einem früheren Stand der Technik entweder Schüttungen geformter Zeolithe oder Zeolithe verwendet, die in offenporige Festkörper, die in thermischem Kontakt mit einem Wärmetauscher stehen, eingebracht sind. Ein derartiger Stand der Technik ergibt sich beispielsweise aus der DE 101 59 652 C2.

10

Ferner werden Zeolithe in der chemischen Industrie für eine Vielzahl weiterer Anwendungen herangezogen. Dies sind z.B. Ionenaustauschprozesse, wobei meist synthetisch hergestellte Zeolithe in Pulverform einer Kristallgröße von wenigen Mikrometern eingesetzt werden. Außerdem werden Zeolithe als Molekularsiebe verwendet, wobei die Zeolithe als lose Schüttung von Kristallen oder geformten Materialien in ein Filtersystem eingebracht werden kann.

15

Die US 2003/0091872 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen einer Zeolith-Schicht auf einem Metall, wie Aluminium, Nickel, Stahl oder Titan. Hierauf werden klassische Aluminiumsilikat-Schichten in einer wässrigen Reaktionsdispersion eines pH-Wertes von neutral bis 12 ausgebildet. Die Reaktionsdispersion enthält auch Aluminium. Durch ein direktes Aufwachsen der Zeolithe auf das Substrat (in-situ Kristallisation) wird die Haftung der Zeolith-Schicht auf dem Substrat verbessert. Die Si- und Al-Quellen in der Lösung liefern die Bauelemente für die auf dem Substrat auszubildenden Alumosilikat-Zeolithe. Im Falle eines aluminiumhaltigen metallischen Substrats können auch einige Aluminiumatome des Substrats in das Alumosilikat-Zeolith-Netzwerk eingebaut werden.

20

25

Ein sehr interessanter Vorschlag, auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat eine Schicht aus einem Alumosilikat-Zeolith auszubilden, ergibt sich aus der WO 2006/08421 A2. Dieser Stand der Technik geht über denjenigen hinaus, der vorstehend dargestellt ist; denn hier wird mit einem deutlichen Aluminium-

30

Unterschuss in der Reaktionsdispersion gearbeitet. Zudem verlangt dieser auch zwingend, dass bei der Ausbildung der Zeolith-Schicht auf dem aluminiumhaltigen Substrat als netzwerkbildendes Element Phosphor in der wässrigen Reaktionsdispersion, in die das aluminiumhaltige metallische Substrat eingebracht wird, enthalten ist. Hierdurch werden Aluminiumphosphat-Zeolithe ausgebildet, die vorteilhaften Anwendungen zugeführt werden können.

Der eingangs bezeichnete Stand der Technik, der auf die WO 2010/099919 zurückgeht, ist bereits zufriedenstellend. Das nach der bekannten Verfahrenstechnologie erhaltene Alumosilikat-Zeolith-beschichtete metallische Substrat ist vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten zugänglich, vorzugsweise in sorptionsbasierenden Anwendungsbereichen. Diese Technologie zeigt vielfältige Vorteile, die sich wie folgt darstellen lassen: 1. Es sind dünne, hydrophile Alumosilikat-Zeolith-Schichten auf aluminiumhaltigen metallischen Substraten, wobei insbesondere Alreiche Alumosilikate vorliegen, zugänglich. Diese tragen eine höhere Gitterladung und sind deshalb deutlich hydrophiler als Al-arme Zeolithe. 2. Es sind klassische Adsorptionsmittel, wie FAU, erstmals als kompakte Schichten mit fester, direkter Bindung auf metallischem Aluminium (sehr gute Wärmeleitung) herstellbar. 3. Es handelt sich bei dem bekannten Verfahren um eine Einschrittsynthese, wobei keine Fremdzeolithschicht als Bindungsmatrix nötig ist. 4. Viele der in Betracht zu ziehenden Alumosilikat-Zeolithe sind ohne Templat und deshalb ohne Kalzinierung zugänglich. 5. Es wird eine Schicht eines aluminiumreichen Alumosilikat-Zeoliths sehr fest auf einem metallischen Al-Träger ausgebildet.

Es hat sich gezeigt, dass hier in Einzelfällen Optimierungen angestrebt werden könnten. In diesen Einzelfällen haben sich folgende, keineswegs ausgeprägten, Nachteile dargestellt: geringe Schichtausbeute, unerwünschtes schwerlösliches Aluminiumoxidhydrat (z.B. Gibbsit) fällt gelegentlich als störender Niederschlag auf dem Träger-Al (negative Abschirmung der Oberfläche) an. Gelegentlich stellt sich eine unerwünschte lokale Auflösung des Al-Trägers ein und erfordert dadurch eine Einschränkung des Synthesefeldes (z.B. geringere Konzentrationen) zum Schutz des Al-Trägers.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, die bei dem vorstehend beschriebenen Stand der Technik auftretenden Nachteile zu vermeiden.

- 5 Die Lösung der oben dargestellten Aufgabe stellt sich durch folgenden Gegenstand der Erfindung dar: Dieser betrifft ein Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat aus metallischem Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das in eine alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion eingebracht wird, in der als netzwerk-
- 10 bildende Elemente Silizium und gegebenenfalls Aluminium enthalten sind, wobei unabhängig davon, ob Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion vorliegt oder nicht, das Molverhältnis zwischen dem Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion zur Summe der in der wässrigen Reaktionsdispersion enthaltenen netzwerkbildenden Elemente, das Unterschussverhältnis, unter 0,5, insbesondere
- 15 unter 0,4, liegt, wobei dann, wenn Aluminium in der wässrigen Reaktionslösung nicht vorliegt, das Unterschuss-Molverhältnis 0 beträgt, und die das aluminiumhaltige metallische Substrat enthaltende alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion erwärmt, dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat für den Alumosilikat-Zeolith-Bildungsprozess Aluminium entzogen und die Schicht eines
- 20 Alumosilikat-Zeoliths durch in-situ-Aufkristallisation gebildet wird, insbesondere indem in die alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion eine Si-Quelle in einer zur Ausbildung des Si/Al-Verhältnisses von 1 bis weniger als 10 ausreichenden Menge und bei einem Unterschuss-Molverhältnis von mehr als 0 eine zusätzliche Al-Quelle, die der Anforderung des molaren Unterschusses in der wässrigen
- 25 Reaktionsdispersion genügt, eingebracht werden. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der alkalisch eingestellten wässrigen Reaktionsdispersion ein Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen einverleibt wird.

- Von Vorteil ist es, wenn diese Aluminium-Komplexbildner keine strukturdirigierende
- 30 de Templatwirkung aufweisen, wie viele Amine und Ammoniumsalze. Dabei ist es zweckmäßig, die Reaktionsbedingungen so zu wählen, dass die Synthesefenster für die gewünschten Al-haltigen Zeolithe nicht verlassen werden. Speziell gilt dies

für den Gehalt an Alkaliionen- und den einzustellenden basischen pH-Wert. Angemerkt sei hier, dass durch die zusätzliche Einbringung von Zeolithkristallisationskeimen die gezielte Herstellung von Zeolithschichten auf einen aluminiumhaltigen metallischen Träger verbessert werden kann. Diese Keime werden dafür  
5 zweckmäßig als poröses Coating in Schichtform auf den zu beschichtenden aluminiumhaltigen metallischen Träger aufgebracht und erfüllen so auch die Funktion einer Art Schutzschicht.

Zum Kern der Erfindung: Dieser besteht in der Verwendung von Aluminiumkomplexierenden Verbindungen (Chelatbildner). Besonders geeignet sind dabei  
10 organische Mehrfachsäuren und deren Salze und ähnliche Chelatbildner mit O als Ankeratom im Komplex. Verschiedene Chelatbildner mit Koordinationszahlen von 2 bis 8 (in Klammern) werden nachfolgend aufgeführt: Oxalat (2), Dimercaptobernsteinsäure (2), Acetylaceton (2), Tartrat (2) und Citrat (3).

15 Es wird erfindungsgemäß bevorzugt, dass der angesprochene Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen eine organische Mehrfachsäure oder ein Salz davon ist, insbesondere in Form eines Natrium- und/oder Kaliumsalzes.

20 Bevorzugte Liganden sind hierbei organische Di- und Tri-Säuren, insbesondere Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Glutaminsäure und/oder Citronensäure, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze. Beispielhaft kann hier auch noch Acetylaceton angegeben werden.

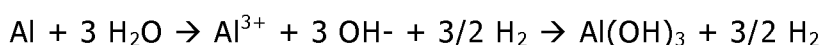
25 Die Konzentration des erfindungsgemäß eingesetzten Komplexbildners in der wässrigen Reaktionsdispersion ist vorzugsweise größer als 8,5. Es sollte insbesondere ein Überschuß an Alkalihydroxid, der nicht durch die organische Säure neutralisiert wird, vorhanden sein. Die Mindestmenge des Komplexbildnersalzes in  
30 Bezug auf  $\text{Na}_2\text{O}$  könnte mit 0,15 mol für das Dianion und 0,1 mol für das Trianion angegeben werden. Dies ist eine geeignete Richtlinie für den Fachmann bei der

Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Berücksichtigung der weiteren erfindungsrelevanten Parameter erfolgreich vorzugehen.

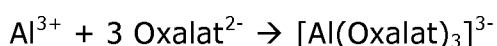
Mit dem Einsatz der Aluminium-Komplexbildner der oben bezeichneten Art sind  
5 vielfältige Vorteile verbunden. Diese ermöglichen eine höhere Variabilität des Verhältnisses von zu beschichtender Aluminiumoberfläche und dem Volumen der eingesetzten Lösung und ein breiteres Synthesefeld (z.B. höhere Eduktkonzentrationen). Sie verhindern bereits in geringen Dosierungen die Bildung von unerwünschten, schwerlöslichen Aluminiumoxidhydraten (z.B. Gibbsit), erlauben eine  
10 bessere Kontrolle der Auflösung des metallischen Aluminiums und damit eine verbesserte Stabilität des Trägers. Der steuerbare  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt in der Lösung erlaubt die gezielte Herstellung einer größeren Zahl von Zeolithen. Die organischen Komplexbildner sind durch Waschen vom Produkt zu entfernen oder bei geringeren Temperaturen als Amine zersetzbar, wobei dann keine Amine, Acrylverbindungen,  
15 (Iso)Cyanide oder (Iso)Cyanate und Stickoxide wie bei der Kalzinierung der Amine entstehen.

Die im Rahmen der Verwirklichung der vorliegenden Erfindung ablaufenden Reaktionen werden nachfolgend exemplarisch dargestellt. Die ohne Komplexierung im  
20 basischen stattfindende Bildung von ausfallenden Al-Oxid/Hydroxid-Spezies kann durch die Komplexierung verhindert werden, ohne dass eine spätere Zeolithentstehung gestört wird. Dadurch entsteht eine höhere  $\text{Al}^{3+}$ Konzentration in der Lösung, die über eine Gleichgewichtsverschiebung die Auflösung des metallischen Al-Trägers reduziert und geeignete Bedingungen für die Zeolithbildung  
25 ( $\text{Al}^{3+}$ Übersättigung) bewirkt. Nachfolgend ist ein beispielhafter Reaktionsverlauf mit und ohne Aluminium-Komplexbildner dargestellt:

Aluminium-Auflösung in wässriger Lösung ohne Komplexierung:

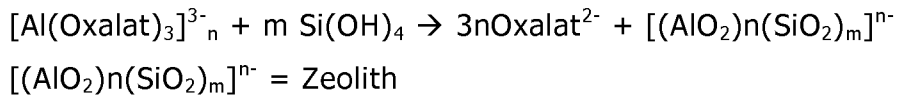


30 Verfahren mit Komplexierung:



Zeolithbildung in alkalischer wässriger Lösung:





Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung auf einem aluminiumhaltigen metal-

5 lischen Substrat eine Schicht aus einem aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolith ausgebildet wird, dann ist dies weitestgehend zu verstehen. Nur beispielhaft, wenn auch bevorzugt, sollen folgende aluminiumreiche Alumosilikat-Zeolithe herausgestellt werden: FAU (Zeolith X und Y), LTA, CHA, MOR und GIS. Diese bevorzugten aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolithe erfüllen die weitergehende bevor-

10 zugte Forderung gemäß der Erfindung, dass darin das Si/Al-Verhältnis 1 bis 10, insbesondere weniger als 6 beträgt. Bevorzugt ist es, dass dieses Verhältnis kleiner als 4, insbesondere kleiner als 3,5 ist. Das Si/Al-Verhältnis kann bis zu einem Wert von 1 führen, der prinzipiell nicht unterschritten werden kann. Diese Zeolithe zeichnen sich aus durch eine Wassersorptionskapazität bei 25°C von mindes-

15 tens 12 % oder mehr, bezogen auf die reine Masse des Zeolithen, und durch IUPAC Typ I Gleichgewichtsisothermen für Wasserdampf (vgl. Sing et al, Pure Appl. Chem. 57 (1985) S. 603) aus und sind nach Rodrizez-Reinoso et al. (vgl. Rodrizez-Reinoso et al. Studies in Surface Science and Catalysis 62 (1991) S. 685-692) den hydrophilen „Gruppe 1“ Adsorbentien zuzuordnen. Ein höherer Anteil an

20 Aluminium führt in der Regel zu einer festeren Anhaftung der ausgebildeten Zeolith-Schicht auf dem aluminiumhaltigen Substrat.

Ziel der Erfindung ist es auch, wie dargestellt, auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat eine Schicht aus einem aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolith

25 der bezeichneten Anforderungen auszubilden. Auch hier unterliegt diese keinen relevanten Einschränkungen. Grundsätzlich kann es sich um ein Substrat aus metallischem Aluminium handeln. Andere Elemente können zur Bildung einer Legierung einbezogen werden. Typische Aluminiumlegierungen sind beispielsweise AlFe 1,5 Mn 0,5 oder AlMg3. Grundsätzlich können spezielle Legierungsbestandteile im

30 Hinblick auf eine vorteilhafte Auswirkung für den jeweiligen Anwendungsfall einbezogen werden, wie beispielsweise Silizium.

Von besonderer Bedeutung ist es, dass das Aluminium entweder in der wässrigen Reaktionsdispersion nicht vorliegt, wobei das angesprochene Unterschuss-Molverhältnis dann bei 0 liegt, oder aber nur in solchen Mengen, dass der entsprechende Wert mindestens unter 0,5, insbesondere unter 0,4 liegt. Da sich der

5    Unterschuss auf das im hergestellten Zeolith vorliegende Si/Al-Verhältnis bezieht und dieses Verhältnis insbesondere für die aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolithe von 1 bis 10 variieren kann, ist auch eine abgestufte Angabe des Unterschussquotienten  $Al/(Al+Si)$  sinnvoll. Hierzu finden sich in der der Beschreibung folgenden

10    Tabelle 1 entsprechende Angaben, woraus sich ein Zusammenhang zwischen dem Aluminium-Unterschuss ( $Al/(Al+Si)$ ) in der Reaktionsdispersion und der Zeolith-Zusammensetzung (abgerundete Angaben) ergibt. Als besonders bevorzugt gilt das Si/Al-Verhältnis von kleiner als 6, insbesondere kleiner als 4.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das angesprochene Molverhältnis unter

15    0,05, insbesondere unter 0,02 liegt. Es kann besonders bevorzugt sein, wenn das Unterschuss-Molverhältnis 0 beträgt, wenn die wässrige Reaktionsdispersion keine Al-Quelle unmittelbar enthält. Diese Unterschuss-Anforderung ist technologisch wie folgt zu erklären. Hierdurch läuft eine in-situ-Aufkristallisation der besagten Schicht auf das aluminiumhaltige metallische Substrat ab. Diese Aufkristal-

20    lisation ist ein wesentlicher Grund dafür, dass das Verfahrenserzeugnis die wünschenswerten Eigenschaften zeigt, insbesondere eine gute Haftung der ausgebildeten Zeolith-Schicht auf der Oberfläche des aluminiumhaltigen metallischen Substrats. Beträgt dieser Unterschuss beispielsweise 0, dann bedeutet das, dass das netzwerkbildende Aluminium zur Ausbildung der aufkristallisierten Zeolith-Schicht

25    allein dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat entzogen wird. Dabei wird das elementare Aluminium zum  $Al^{3+}$  oxidiert und im wässrigen Reaktionsmedium dabei äquivalent Wasserstoff gebildet. Das  $Al^{3+}$  liegt dann primär mit  $(OH)^-$  oder erfindungsgemäß komplexiert als Gegenion im Bereich der Substratoberfläche vor und kann dort weiterreagieren. Dies führt zu der besonders guten Verankerung

30    zwischen Oberfläche des aluminiumhaltigen Substrats und dem ausgebildeten Alumosilikat-Zeolith. Sehr detailliert hat sich die WO 2006/084211 A mit dem angesprochenen Unterschuss-Molverhältnis befasst, die vorstehend bereits ange-

prochen wurde und auf die verwiesen sei. Diese Anforderungen werden in überraschend günstigem Ausmaße dadurch erfüllt, dass der erfindungsgemäße Kerngedanke verwirklicht wird, wonach der erläuterten alkalisch eingestellten wässrigen Reaktionsdispersion ein Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen ein-  
5 verleibt wird. Dies gilt auch für die nachfolgend angesprochenen Gesichtspunkte, die sich mit vorteilhaften Weiterbildungen der Erfindung befassen.

Von besonderer Bedeutung ist es bei der Verwirklichung der erfindungsgemäßen Verfahrenslehre, bei der Wahl der erforderlichen bzw. bevorzugten Bedingungen  
10 ein besonderes Augenmerk darauf zu richten, dass das aluminiumhaltige Substrat keiner zerstörenden Auflösung unterliegt, um den erfindungsgemäß angestrebten Erfolg zu erreichen. Insbesondere ist es dabei wichtig, dass das Substrat nach Abschluss des Verfahrens noch den Anforderungen genügt, die bei späteren Anwendungen gestellt sind. So sollte es weiterhin die erforderliche mechanische  
15 Stabilität bzw. die gewünschte Integrität in seiner Formgebung aufweisen.

Wie gezeigt, enthält die eingesetzte wässrige Reaktionsdispersion eine Si-Quelle. Hier sind keine relevanten Beschränkungen gegeben. Vorzugsweise handelt es sich um Kieselsäure, Silikate und/oder Kieselsäureester. Für den Fall, dass zur  
20 praktischen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in die wässrige Reaktionsdispersion unter Beachtung der angesprochenen Anforderungen eine Al-Quelle gegeben wird, ist es von Vorteil, wenn es sich dabei um ein Aluminiumoxidhydrat, insbesondere Pseudoböhmit, und/oder Aluminiumaluminat handelt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die bestehende wässrige Reaktionsdispersion alkalisch eingestellt, da andernfalls die Schicht eines aluminiumreichen metallischen Alumosilikat-Zeoliths nicht entsteht. Es ist dem Fachmann weitgehend freigestellt, wie er den pH-Wert der wässrigen Reaktionsdispersion alkalisch einstellt. Hierbei kann es sich insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Amine, basische Na-Salze und/oder um Natriumaluminat handeln. Es ist bevorzugt, dass der pH-Wert der wässrigen Reaktionsdispersi-  
30

on auf mehr als 9 und/oder weniger als 13,8 eingestellt wird, insbesondere bei Al-Legierungen mit einem Al-Gehalt von mehr als 90%.

Es ist im Einzelfall vorteilhaft, dass kolloidale Quellen des Siliziums und/oder des Aluminiums herangezogen werden. Hierbei kann es zweckmäßig sein, zu deren Mineralisation Fluoridsalze oder Fluorwasserstoffsäure hinzuzugeben, wobei beachtet werden muss, dass die wässrige Reaktionsdispersion einen pH-Wert von mehr als 7 aufweisen muss.

Darüber hinaus kann es vorteilhaft sein, wenn die wässrige Reaktionsdispersion ein organisches Templat bzw. ein organisches strukturdirigierendes Agens enthält, wobei es sich insbesondere um Amine bzw. Ammoniumsalze oder Kronenether handelt. Die Funktion derartiger Substanzen ist bekannt. Sie werden in der Literatur u.a. auch als "*Schablonenmolekül*" und "*Templatmolekül*" bezeichnet (vgl. Stephen G. Wilson, "*Templating in Molecular Sieve Synthesis*" (von Elsevier Science P.V.)).

In Einzelfällen kann es bevorzugt sein, die Kristallbildung bei der Ausbildung der Schicht des aluminiumreichen Alumosilikat-Zeoliths bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zu beschleunigen. Das ist besonders dann vorteilhaft, wenn die zum Einsatz kommende Reaktionsdispersion eine hohe Aggressivität gegenüber dem aluminiumhaltigen Substrat aufweist. In diesem Fall ist es zweckmäßig, um schneller eine geschlossene Zeolithschicht zu erhalten, Kristallisationskeime oder ein gealtertes Gel hinzuzugeben. Bei einem gealterten Gel handelt es sich um eine Reaktionsdispersion, die befähigt ist, den jeweiligen Zielzeolithen der Schicht in Pulverform zu bilden und die sich nach mehreren Stunden bei Raumtemperatur bereits in der Keimbildungsphase der Zeolithentwicklung befindet, ohne jedoch zur Zeolithwachstumsphase zu gelangen. Die hohe Viskosität des Gels erlaubt es zusätzlich, die Kristallisationskeime direkt auf das aluminiumhaltige metallische Substrat aufzubringen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt. Zweckmäßig ist es, dass die wässrige Reaktionsdispersion und das darin befindliche aluminiumhaltige metallische Substrat auf eine Temperatur von 50 bis 200°C, insbesondere von 70 bis 130°C, erwärmt werden. Für den Fall, dass die Temperatur von 100°C überschritten wird, kann es erforderlich sein, die Reaktion in einem geschlossenen System, demzufolge in einem Autoklaven, durchzuführen.

Die Erfinder haben erkannt, dass es für eine vorteilhafte Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders zweckmäßig ist, dem Verhältnis der Oberfläche des aluminiumhaltigen Substrats zu dem Volumen der wässrigen Reaktionsdispersion (in  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) Aufmerksamkeit zuzuwenden. Es erweist sich als bevorzugt, wenn dieses Verhältnis auf 0,03 bis 20, insbesondere auf 0,1 bis 15 und ganz besonders bevorzugt auf 1 bis 8 eingestellt wird. Ist es kleiner als 0,1, insbesondere kleiner als 0,03, dann steht zu viel wässrige Reaktionsdispersion zur Verfügung, die sich auf das aluminiumhaltige metallische Substrat zerstörend auswirken kann. Zudem zeigte sich, dass ein über dem aluminiumhaltigen Substrat stehendes, zu großes Volumen das Schichtwachstum zugunsten des unerwünschten Kristallwachstums in der Reaktionsdispersion verringert. Wird der Wert von 15, insbesondere von 20 überschritten, dann stehen in der Reaktionslösung nicht genug Reaktionspartner für eine ausreichende Bedeckung des aluminiumhaltigen Substrats mit Alumosilikat-Zeolith-Kristallen zur Verfügung.

Es könnte sich die Frage stellen, wie stark die erfindungsgemäß auf dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat ausgebildete Zeolith-Schicht ist. Bestimmend ist hierfür die spätere Anwendung des erhaltenen Erzeugnisses. Hier zeigt die Erfindung eine große Flexibilität. Bei ihrer Ausführung kann die Schichtdicke wünschenswert eingestellt werden und vorzugsweise bei etwa 5  $\mu\text{m}$  bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$ , liegen. Zur Ausbildung besonders starker Beschichtungen ist es zweckmäßig, mit frischer wässriger Reaktionsdispersion das Schichtwachstum weiterzuführen.

Nach der Aufkristallisation des aluminiumreichen Alumosilikat-Zeoliths auf das aluminiumhaltige metallische Substrat ist es lediglich erforderlich, das beschichtete Substrat aus der verbliebenen Reaktionsdispersion zu entnehmen. Zweckmäßigerweise wird verbliebene Reaktionsdispersion von dem beschichteten Substrat durch Waschen entfernt. Für den Fall, dass das erfindungsgemäße Verfahren ein organisches strukturdirigierendes Agens bzw. ein organisches Templat heranzieht, besteht die Möglichkeit, dieses Agens bzw. Templat, gegebenenfalls nach Waschen, durch eine Kalzinierung weitergehend zu entfernen.

- Die erfindungsgemäß erhaltenen Alumosilikat-Zeolith-beschichteten aluminiumhaltigen metallischen Substrate sind vielfältigen Verwendungsmöglichkeiten zugänglich, vorzugsweise in sorptionsbasierenden Anwendungsbereichen, insbesondere zur heterogenen Katalyse, bei Separations- und Reinigungsprozessen, in Sorptionswärmepumpen, im Zusammenhang mit immobilisierten Katalysatoren sowie in der Mikroreaktionstechnik. Diese Aufzählung ist nicht beschränkend.

Die Erfindung lässt bei ihrer praktischen Verwirklichung vielfältige Vorteile in Erscheinung treten. Unerwünschte Fremdphasen entstehen nicht, die Teilreaktion der Aluminiumauflösung ist stark reduziert und gut kontrollierbar. Es wird ein vorteilhafter Zeolith als Schicht auf dem metallischen Träger ausgebildet. Ein besonderer Vorteil ist darin zu sehen, dass nahezu alle technisch relevanten Zeolithe zugänglich geworden sind. Die angesprochene Gibbsit-Bildung wird stark zurückgedrängt. Im Großen und Ganzen werden sämtliche Optimierungsziele erreicht, die vorstehend im Hinblick auf die Optimierung der Lehre der WO 2010/099919 A2 angesprochen sind.

Besonders vorteilhaft erweist sich die Erfindung, nach der spezieller Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen herangezogen werden, im Vergleich zu Komplexbildnern mit N-Ankeratomen wie folgt: Aluminiumionen bilden mit Liganden mit N als Ankeratom (Amine, Ammoniumsalze) zwar Komplexe, die jedoch in einer Folgereaktion zu einem reaktionsträgen Aluminiumoxidhydrat (Gibbsit) weiterreagieren. Dieses fällt sofort aus und steht somit für die gewünschte Zeolithbildung

- als Aluminiumquelle nicht zur Verfügung. Demgegenüber, was ein bedeutsamer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, bilden Komplexbildner mit O als Ankeratome (insbesondere organische Mehrfachsäuren und deren Salze) Komplexe, die anschließend zum reaktionsfreudigen Al-Oxidhydrat Pseudoböhmit (eine übliche
- 5 Aluminiumquelle in klassischen Zeolithsynthesen) weiterreagieren. Hier existieren über eine längere Zeitdauer für die Zeolithbildung geeignete Aluminium-Spezies. Die geeignete Aluminium-Komplexierung gemäß der Erfindung hat zudem einen für die Aufkristallisation auf aluminiumhaltigem metallischem Substrat positiven Effekt. So wird das reaktive Metall weniger stark aufgelöst, was sonst bei den
- 10 hohen notwendigen pH-Werten stets kritisch ist. Der Grund ist möglicherweise die erhöhte Präsenz der Aluminiumionen (als Komplex) in der Lösung, wodurch sich das Auflösungsgleichgewicht stärker auf die Seite des metallischen Aluminiums verschiebt.
- 15 Die Erfindung soll nachfolgend anhand von Beispielen noch näher erläutert werden.

Anhand der obigen Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens, insbesondere unter Berücksichtigung der konkretisierenden Ausführungen und der nachfolgenden

20 erläuternden Beispiele ist der Fachmann problemlos in der Lage, die Erfindung mit Erfolg auszuführen, wobei auch die nachfolgende Tabelle 1 bedeutsam sein kann.

Tabelle 1: Beispiele zur Abhängigkeit des Aluminium-Unterschusses  $Al/(Al+Si)$  in

25 der Reaktionsdispersion von der Zeolithzusammensetzung (Angaben abgerundet)

	Ohne Unterschuss	Unterschuss		
Verhältnis im Zeolith Si/Al	100 % vom theoret. Al-Anteil	80 % vom theoret. Al-Anteil	10 % vom theoret. Al-Anteil	0 % vom theoret. Al-Anteil
	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)	Al/(Al+Si)
1,00	0,50	0,40	0,05	0
2,00	0,33	0,27	0,03	0
3,00	0,25	0,20	0,03	0
4,00	0,20	0,16	0,02	0
5,00	0,17	0,13	0,02	0

### Beispiel 1

- 5 Eine Reaktionsmischung der Zusammensetzung 1,65 Na<sub>2</sub>O : 1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,5 Tri-Natriumcitronat : 140 H<sub>2</sub>O mit Natriummetasilikat als Siliziumquelle wird hergestellt. Dazu wird als Teillösung 1 eine 25%ige NaOH-Lösung mit der benötigten Citronensäure und der Hälfte des Wassers bei 600 U/min 1h gerührt. Als Teillösung 2 wird die Siliziumquelle (98%ig) mit dem Rest des Wassers ebenfalls bei
- 10 600 U/min für 1h gerührt. Dann wird Teillösung 2 zu Teillösung 1 gegeben und die Mischung für 2h mit 800 U/min gerührt.

Für die Synthese wurden 120 ml PTFE-Behälter genutzt. Aluminiumproben (mit oder ohne Keimkristalle) werden in den Behältern platziert und mit der Reaktions-

15 lösung bedeckt. Die Behälter werden dann geschlossen und für 36 h bei 95°C in einen vorgeheizten Ofen gestellt.

Nach der Synthese werden die Behälter mit Wasser gekühlt (5-10 min). Die beschichteten Aluminiumproben werden entnommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Proben werden dann bei 75°C getrocknet.

20

Analyse: Zeolith X in der gebildeten Schicht auf den Aluminiumproben



Beispiel 2

Eine Reaktionsmischung der Zusammensetzung 0,9 Na<sub>2</sub>O : 1,0 SiO<sub>2</sub> : 0,5 Di-Natriumtartrate: 140 H<sub>2</sub>O mit Natriummetasilikat als Siliziumquelle wird entsprechend Beispiel 1 hergestellt.

Für die Synthese wurden 120 ml PTFE-Behälter genutzt. Aluminiumproben (mit oder ohne Keimkristalle) werden in den Behältern platziert und mit der Reaktionslösung bedeckt. Die Behälter werden dann geschlossen und für 70 h bei 70°C in einen vorgeheizten Ofen gestellt.

Nach der Synthese werden die Behälter mit Wasser gekühlt (5-10 min). Die beschichteten Aluminiumproben werden entnommen und gründlich mit Wasser gewaschen. Die Proben werden dann bei 75°C getrocknet.

Analyse: Zeolith Y in der gebildeten Schicht auf den Aluminiumproben

Die nachfolgenden Figuren sollen einen Beitrag zum weitergehenden Verständnis der vorliegenden Erfindung leisten.

Darin bedeuten:

Fig. 1: Auflösung von Aluminium in der NaOH-Lösung ohne Zuschläge bei pH 12,5 unter Bildung von nachteiligem Gibbsit

Fig. 2: Aluminium-Auflösung in der NaOH-Lösung mit Na-Tartrat (Komplexbildner gemäß der Erfindung) bei pH 12,5. Es zeigt sich keine Bildung von Gibbsit

Fig. 3: XRD-Messung (Röntgenpulverdiffraktometrie) an Sediment aus der Reaktion von metallischem Aluminium in 0,9 Na<sub>2</sub>O : 140 H<sub>2</sub>O : x Komplexbildner (TEothA = Triethanolamin, Bis-tris = Bis-(2-hydroxy-ethyl)-amino-tris(hydroxymethyl)-methan. Aus der Figur 3 wird deutlich sichtbar, dass ohne Komplexbildner oder mit geringen Konzentrationen an Amin-Komplexbildnern unerwünschtes Gibbsit

entsteht. Mit Mehrfachsäure-Komplexen oder einem deutlichen Überschuss an Triethanolamin entsteht Pseudoböhmit, was eine übliche Al-Quelle in der Zeolithsynthese ist.

- 5 Fig. 4: Diese betrifft XRD-Messungen an den Produkten der Auflösung von metallischem Aluminium in alkalischer Lösung bei geringer Tartrat-Konzentration. Es wird nur Pseudoböhmit gebildet. Die Lösung entspricht einer erfindungsgemäßen Zeolithsyntheselösung, jedoch ohne die benötigte Si-Quelle (0,9 Na<sub>2</sub>O : 0,5 Di-Natriumtartrat : 140 H<sub>2</sub>O)

10

Fig. 5: Diese zeigt Al-NMR-Spektren der Al-Komplexe von Mehrfachsäuren a) Maleinsäure, b) Äpfelsäure und c) Citronensäure)

15

\* \* \*

### Patentansprüche

**1.** Verfahren zur Ausbildung einer Alumosilikat-Zeolith-Schicht auf einem aluminiumhaltigen metallischen Substrat aus metallischem Aluminium oder einer Aluminiumlegierung, das in eine alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion eingebracht wird, in der als netzwerkbildende Elemente Silizium und gegebenenfalls Aluminium enthalten sind, wobei unabhängig davon, ob Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion vorliegt oder nicht, das Molverhältnis zwischen dem Aluminium in der wässrigen Reaktionsdispersion zur Summe der in der wässrigen Reaktionsdispersion enthaltenen netzwerkbildenden Elemente unter 0,5 liegt, wobei dann, wenn Aluminium in der wässrigen Reaktionslösung nicht vorliegt, das Unterschuss-Molverhältnis 0 beträgt, und die das aluminiumhaltige metallische Substrat enthaltende alkalisch eingestellte wässrige Reaktionsdispersion erwärmt und dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat für den Alumosilikat-Zeolith-Bildungsprozess Aluminium entzogen und die Schicht eines Alumosilikat-Zeoliths auf dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat durch in-situ-Aufkristallisation gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, dass der alkalisch eingestellten wässrigen Reaktionsdispersion ein Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen einverleibt wird.

**2.** Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Aluminium-Komplexbildner mit O-Ankeratomen eine organische Mehrfachsäure oder deren Salz darstellt, insbesondere in Form eines Natrium- und/oder Kaliumsalzes.

**3.** Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als organische Mehrfachsäure Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Äpfelsäure und/oder Maleinsäure bzw. ein Salz hiervon eingesetzt wird .

**4.** Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass auf einem Bauteil eine Alumosilikat-Zeolith-Schicht ausgebildet wird, das eine aluminiumhaltige metallische Schicht aus Aluminium oder einer Aluminiumlegie-

nung aufweist, die eine Stärke von mehr als 0,05 mm, insbesondere von mehr als 0,2 mm aufweist.

- 5.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als zusätzliche Al-Quelle neben dem aluminiumhaltigen metallischen Substrat als Al-Quelle Aluminiumoxidhydrate, insbesondere Pseudoböhmit, und/oder Natriumaluminat neben dem im Substrat enthaltenen Aluminium eingesetzt werden.
- 6.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Si-Quelle Kieselsäure, Silikate und/oder Kieselsäureester eingesetzt werden.
- 7.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Einstellung alkalischer Bedingungen in der wässrigen Reaktionsdispersion Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, basische Na- oder K-Salze und/oder Aluminate herangezogen werden.
- 8.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der wässrigen Reaktionsdispersion auf mehr als 9 und/oder weniger als 13,8, insbesondere bei Al-Legierungen mit einem Al-Gehalt von mehr als 90% eingestellt wird.
- 9.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Oberfläche des aluminiumhaltigen Substrats zu dem Volumen der wässrigen Reaktionsdispersion (in  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$ ) zwischen 1 und 8 eingestellt wird.
- 10.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass solche aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolithe ausgebildet werden, bei denen das Si/Al-Verhältnis kleiner als 10, insbesondere kleiner als 6 ist.

**11.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf dem aluminiumhaltigen Substrat eine Schicht aus einem aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolith in Form von LTA, FAU, CHA, MOR oder GIS ausgebildet wird.

**12.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Unterschuss-Molverhältnis unter 0,05, insbesondere unter 0,02 liegt.

**13.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reaktionsdispersion ein organisches Templat bzw. organisches strukturdirigierendes Agens enthält , insbesondere in Form von Aminen bzw. Ammoniumsalzen oder Kronenethern, vorliegt.

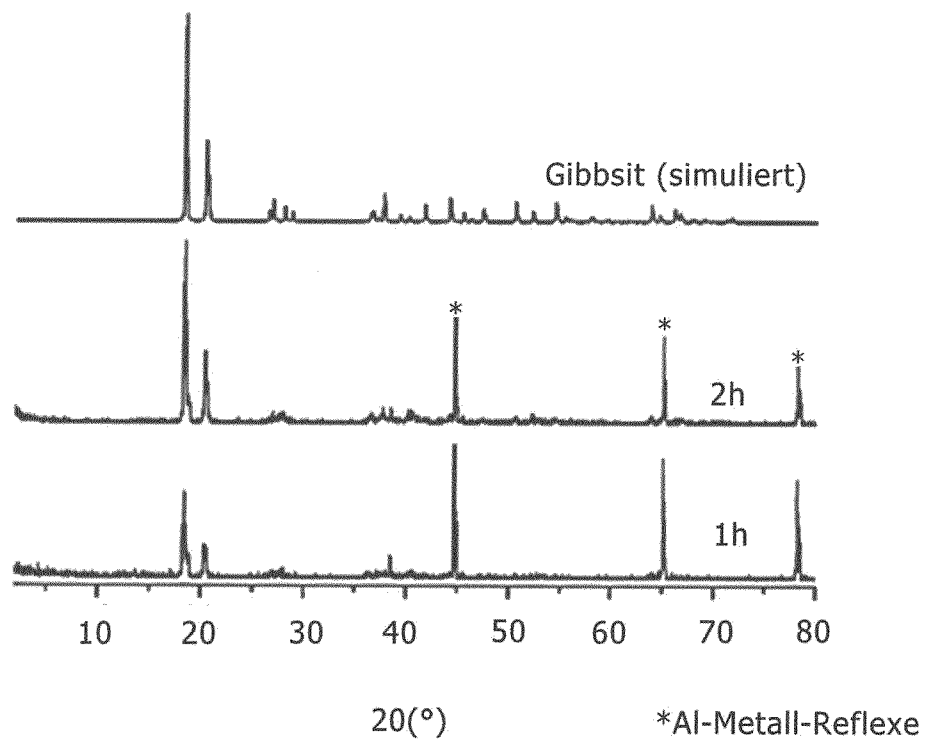
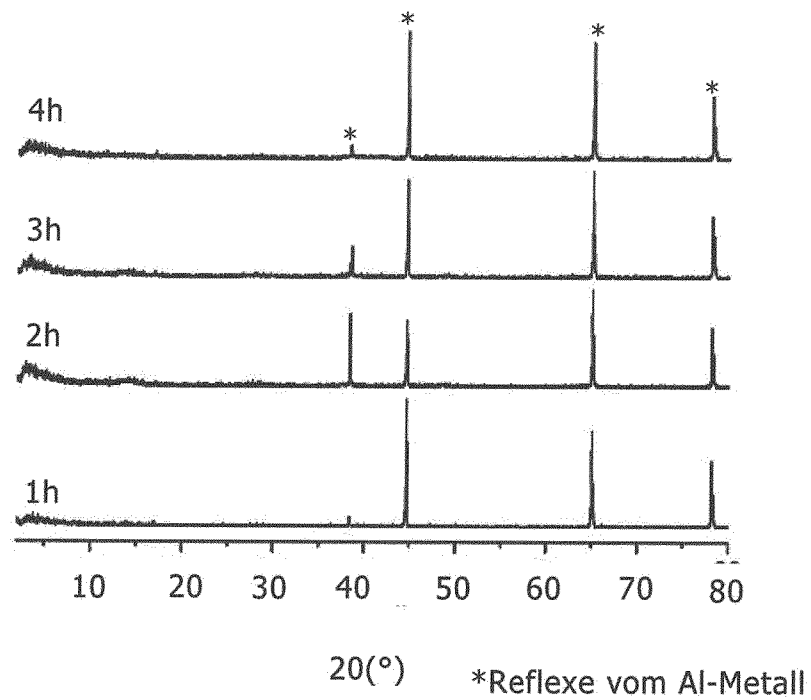
**14.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle kolloidaler Si- und/oder Al-Quellen zu deren Mineralisation Fluoridsalze oder Fluorwasserstoffsäure zugegeben werden.

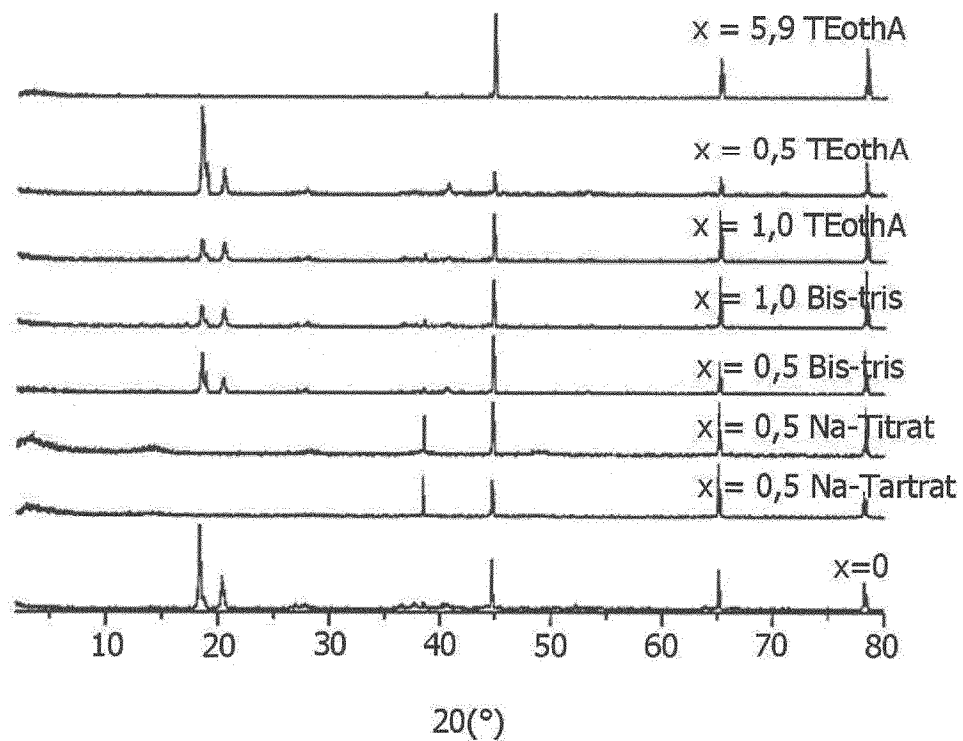
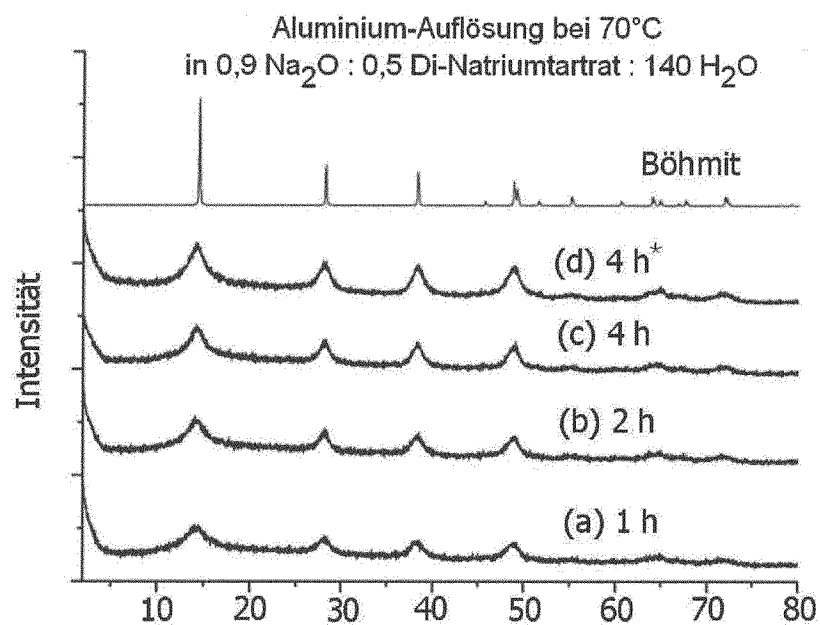
**15.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Reaktionsdispersion auf eine Temperatur von 50 bis 200°C, insbesondere von 70 bis 130°C, erwärmt wird.

**16.** Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Beschleunigung der Kristallbildung bei der Ausbildung der aluminiumreichen Alumosilikat-Zeolithschicht Kristallisationskeime oder ein gealtertes Gel hinzugegeben werden.

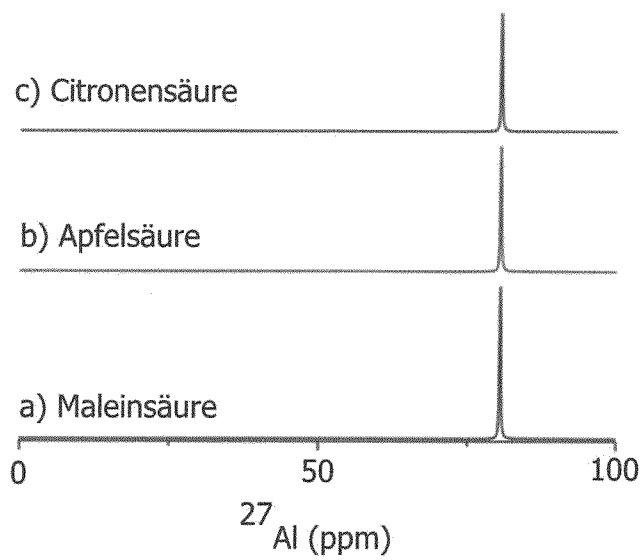
**17.** Verwendung des aluminiumreichen Alumosilikat-Zeoliths, erhalten nach einem Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, in sorptions-basierenden Anwendungsbereichen.

**18.** Verwendung nach Anspruch 17 zur heterogenen Katalyse, bei Separations- und Reinigungsprozessen, in Sorptionswärmepumpen, im Zusammenhang mit immobilisierten Katalysatoren sowie in der Mikroreaktionstechnik.

**Figur 1****Figur 2**

**Figur 3****Figur 4**



**Figur 5**

\* \* \*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2016/079905

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C18/12 B01J29/00 B01J20/16  
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)

C23C B01J

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	WO 2010/099919 A2 (SORTECH AG [DE]; HERRMANN RALPH [DE]; SCHWIEGER WILHELM [DE]; BAUER JU) 10 September 2010 (2010-09-10) cited in the application	1,4-18
A	claims 1-19 the whole document	2,3
A	----- DE 10 2008 023634 A1 (SORTECH AG [DE]) 19 November 2009 (2009-11-19) the whole document	1-18
A	----- US 2006/093806 A1 (YAN YUSHAN [US] ET AL) 4 May 2006 (2006-05-04) the whole document -----	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

2 March 2017

Date of mailing of the international search report

10/03/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Suárez Ramón, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/079905

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2010099919 A2	10-09-2010	CN 102365390 A DE 102009011530 A1 EP 2403977 A2 ES 2601929 T3 JP 5767977 B2 JP 2012519148 A KR 20110124341 A US 2012108415 A1 WO 2010099919 A2	29-02-2012 09-09-2010 11-01-2012 16-02-2017 26-08-2015 23-08-2012 16-11-2011 03-05-2012 10-09-2010
DE 102008023634 A1	19-11-2009	BR PI0912669 A2 CN 102066609 A DE 102008023634 A1 EP 2279286 A2 JP 6040273 B2 JP 2011523678 A JP 2015163739 A KR 20110018360 A US 2011183836 A1 WO 2009138223 A2	26-01-2016 18-05-2011 19-11-2009 02-02-2011 07-12-2016 18-08-2011 10-09-2015 23-02-2011 28-07-2011 19-11-2009
US 2006093806 A1	04-05-2006	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. C23C18/12 B01J29/00 B01J20/16  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

#### B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 C23C B01J

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	WO 2010/099919 A2 (SORTECH AG [DE]; HERRMANN RALPH [DE]; SCHWIEGER WILHELM [DE]; BAUER JU) 10. September 2010 (2010-09-10) in der Anmeldung erwähnt	1,4-18
A	Ansprüche 1-19 das ganze Dokument	2,3
A	DE 10 2008 023634 A1 (SORTECH AG [DE]) 19. November 2009 (2009-11-19) das ganze Dokument	1-18
A	US 2006/093806 A1 (YAN YUSHAN [US] ET AL) 4. Mai 2006 (2006-05-04) das ganze Dokument	1-18



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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 er-  
scheinen 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

2. März 2017

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2017

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Suárez Ramón, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/079905

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2010099919 A2	10-09-2010	CN 102365390 A	29-02-2012
		DE 102009011530 A1	09-09-2010
		EP 2403977 A2	11-01-2012
		ES 2601929 T3	16-02-2017
		JP 5767977 B2	26-08-2015
		JP 2012519148 A	23-08-2012
		KR 20110124341 A	16-11-2011
		US 2012108415 A1	03-05-2012
		WO 2010099919 A2	10-09-2010
-----			
DE 102008023634 A1	19-11-2009	BR PI0912669 A2	26-01-2016
		CN 102066609 A	18-05-2011
		DE 102008023634 A1	19-11-2009
		EP 2279286 A2	02-02-2011
		JP 6040273 B2	07-12-2016
		JP 2011523678 A	18-08-2011
		JP 2015163739 A	10-09-2015
		KR 20110018360 A	23-02-2011
		US 2011183836 A1	28-07-2011
		WO 2009138223 A2	19-11-2009
-----			
US 2006093806 A1	04-05-2006	KEINE	
-----			