

(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
11. Mai 2006 (11.05.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/048211 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C23C 18/12 (2006.01)

Freiburg (DE). **BAUER, Jürgen** [DE/DE]; Thiersteiner-
strasse 2, 96215 Lichtenfels (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011610

(74) **Anwalt: WEITZEL & PARTNER**; Friedenstrasse 10,
89522 Heidenheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Oktober 2005 (29.10.2005)

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

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 052 976.0
29. Oktober 2004 (29.10.2004) DE

(71) **Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SORTECH AG** [DE/DE]; Weinbergweg 23, 06120
Halle (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (nur für US): **SCHWIEGER, Wil-
helm** [DE/DE]; Schwedenstrasse 16, 91080 Spardorf (DE).
HERRMANN, Ralph [DE/DE]; Schleifweg 68, 91058
Erlangen (DE). **THANGARAJ, Selvam** [DE/DE]; Er-
win-Rommel-Strasse 63, 91058 Erlangen (DE). **REDDY,
Marthala** [DE/DE]; Horst-Seidel-Haus, Relenbergstrasse
57, 70174 Stuttgart (DE). **SCHEFFLER, Franziska**
[DE/DE]; Frankenwaldallee 23, 91056 Erlangen (DE).
SCHMIDT, Ferdinand [DE/DE]; Flaunserstrasse 13,
79102 Freiburg (DE). **MITTELBACH, Walter** [DE/DE];
In den Aumatten 34, 79199 Kirchzarten (DE). **HENNING,
Hans-Martin** [DE/DE]; Marie-Curie-Strasse 28, 79100

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCTION OF A SUBSTRATE COATED WITH A ZEOLITE LAYER

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES MIT EINER ZEOLITH-SCHICHT BESCHICHTETEN SUB-
STRATS

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for production of a zeolite layer on a substrate containing metal, comprising the following method steps: production of an aqueous suspension, comprising several components, one component comprises at least one cross-linking element from the third, fourth or fifth main group of the periodic table, the substrate containing metal comprises at least one of the cross-linking elements, introduction of the substrate containing metal to the aqueous suspension, heating the aqueous suspension and the substrate containing the metal present therein for the in-situ crystallisation of a zeolite layer on the substrate containing metal, whereby the cross-linking elements in the substrate containing metal are extracted and included in the zeolite layer, a cross-linking element present in the suspension for formation of the zeolite layer is present at a concentration so low that a crystallisation in the suspension is largely or completely avoided and said element is principally provided by the substrate.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat, umfassend die folgenden Verfahrensschritte: - Herstellen einer wässrigen Suspension, umfassend mehrere Komponenten; - eine Komponente umfasst wenigstens ein netzwerkbildendes Element aus der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems; - das metallhaltige Substrat weist wenigstens eines der netzwerkbildenden Elemente auf; - Einbringen des metallhaltigen Substrats in die wässrige Suspension; - Erwärmen der wässrigen Suspension und des darin befindlichen metallhaltigen Substrats zur in-situ-Kristallisation einer Zeolith-Schicht auf dem metallhaltigen Substrat, wobei dem metallhaltigen Substrat netzwerkbildende Elemente entzogen und in die Zeolith-Schicht eingebaut werden; - ein in der Suspension vorliegendes netzwerkbildendes Element zur Ausbildung der Zeolith-Schicht liegt im Unterschuss vor, so dass eine Kristallisation in der Suspension weitgehend oder völlig vermieden, und dieses Element vorwiegend durch das Substrat gestellt wird.

WO 2006/048211 A2

Verfahren zur Herstellung eines mit einer Zeolith-Schicht beschichteten Substrats

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines mit einer Zeolith-Schicht beschichteten Substrats, insbesondere die Beschichtung eines metallhaltigen Substrats.

Zeolithe sind im engeren, mineralogischen Sinne Silikat-Mineralen und insbesondere Alumino-Silikate mit einer chemisch komplexen Struktur, welche durch die Ausbildung poröser Tetraeder-Netzwerke (T-Netzwerke) charakterisiert sind. Nach der allgemeineren Definition der IZA (International Zeolite Association) werden unter Zeolithen solche Materialien verstanden, welche T-Netzwerke mit einer Netzwerkdichte von < 19 T-Atome pro $1000 \text{ \AA}^3$ aufweisen. Zeolithe weisen eine Struktur mit inneren Hohlräumen auf, wobei diese Hohlräume molekulare Größendimensionen annehmen können. Hieraus begründet sich die Eigenschaft von Zeolithen, Fremdatome beziehungsweise Fremdmoleküle in ihre poröse Struktur aufnehmen zu können, beispielsweise können Zeolithe große Mengen von Wasser speichern und bei Erhitzung wieder freigeben. Zeolith-Materialien in Kontakt mit einem Wärmetauscher sind daher besonders geeignet zum Aufbau eines Latent-Wärmespeichers. Hierzu werden nach dem Stand der Technik entweder Schüttungen von geformten Zeolith-Materialien oder Zeolithe verwendet, welche in offenporige Festkörper, etwa Metallschwämme, die in thermischem Kontakt mit einem Wärmetauscher stehen, eingebracht sind. Für letzteres wird beispielsweise auf die DE 101 59 652 C2 verwiesen.

Ferner werden Zeolithe von der chemischen Industrie für eine Vielzahl weiterer Anwendungen verwendet. Dies sind zum Beispiel Ionenaustauschprozesse, wobei hierfür meist synthetisch hergestellte Zeolithe in Pulverform mit einer Kristallgröße von wenigen Mikrometern eingesetzt werden. Außerdem werden Zeolithe als Molekularsiebe verwendet, wobei auch hier das Zeolith-Material als lose Schüttung von Kristallen oder geformten Materialien in ein Filtersystem eingebracht werden kann.

Für Anwendungen, bei denen den Zeolithen Wärme zugeführt wird beziehungsweise bei denen vom Zeolith-Material Wärme abgezogen werden soll, sind lose Zeolith-Schüttungen deshalb ungeeignet, weil ein hinreichender thermischer Kontakt zu angrenzenden Wärmetauscherstrukturen nur unzureichend bewerkstelligt werden kann. Außerdem muss insbesondere für Latentwärmespeicher das üblicherweise als Sorptiv bezeichnete Arbeitsmedium dem Zeolith als Sorbens-Material in effektiver Art und Weise zugeführt werden. Dies setzt makroskopische Transportporen im Sorbens-Material voraus. Aus diesem Grund wird für solche Anwendungszwecke der als Pulver synthetisierte Zeolith zu größeren Einheiten in Form von Pellets mit Hilfe eines Binders verformt. Nachteilig ist jedoch, dass durch die meisten Bindemittel die anwendungsrelevanten Eigenschaften der Zeolithe beeinflusst und meist nachteilig verändert werden. Außerdem kann bei der Verwendung von Pellets noch kein hinreichender thermischer Kontakt zu angrenzenden Wärmetauschern sichergestellt werden. Aus diesem Grund werden Systeme aus Wärmetauschern vorgeschlagen, auf die eine Zeolith-Schicht aufgebracht wird. Typisch für die bekannten Beschichtungsverfahren von Substraten mit Zeolithen ist ein zweistufiges Vorgehen. Zunächst wird in einem vorangehender Syntheseschritt ein Zeolith-Pulver hergestellt. Dieses Zeolith-Pulver kann mechanisch nachbehandelt werden, etwa durch Zerkleinerungs- oder Mahlschritte, so dass ein pulverförmiges Zeolith mit einer eingestellten Teilchen (Kristall-Größe) entsteht. Nachfolgend wird das so synthetisierte oder vorsynthetisierte Zeolith-Material meist mit einem Binder vermischt und als sogenanntes coating auf das Trägersubstrat aufgebracht.

Nachteilig an einer solchen Vorgehensweise ist jedoch, dass insbesondere bei komplexen, dreidimensionalen Wärmetauscherstrukturen das Aufbringen von gleichmäßig dicken Zeolith-Schichten auf der gesamten Oberfläche des Wärmetauschers schwierig ist. Außerdem weist ein solches postsynthetisches Beschichtungsverfahren eine Vielzahl von Herstellungsschritten auf. Ferner verändern die meisten Binder die relevanten Eigenschaften der Zeolithe, da die

bindenden Moleküle und Partikel sich auf der Oberfläche der Zeolith-Kristalle anlagern.

US 2003/0091872 A1 beschreibt ein Verfahren zum Herstellen einer Zeolith-

Schicht auf einem Metall wie Aluminium oder Nickel oder Stahl oder Titan. Auf

5 dieser werden klassische Alumosilikat-Zeolithe aufgebaut, was durch Verwendung von Synthese-Suspensionen für klassische Alumosilikat-Zeolithe im üblichen pH-Bereich von neutral bis pH 12 gelingt. Auch die Suspension enthält Aluminium.

Nach dem Einbringen des aluminiumhaltigen Substrats in die aluminiumhaltige Suspension werden Aluminiumatome des Substrats in das Zeolith-Netzwerk

10 eingebaut, wodurch die Haftung der Zeolith-Schicht auf dem Substrat verbessert wird.

DE 103 09 009 A1 beschreibt ein Verfahren, bei welchem keramische

Trägermaterialien eingesetzt werden. Dabei ist der Träger gleichzeitig Spender für

15 den Netzbildner Silizium zur Herstellung klassischer Alumosilikat-Zeolithe.

Auch sind weitere Druckschriften bekannt geworden, die das Herstellen einer

Suspension mit Elementen beschreiben, die einen Zeolithen bilden können, ferner

das Einbringen eines Substrats in die Suspension sowie das Erwärmen zur in-situ-

20 Kristallisation einer hochviskosen Schicht klassischer Alumosilikat-Zeolithe auf dem Substrat. Siehe EP 0 649 387 B2, EP 1 222 961 A2 und JP 08119624 A.

Die bekannten Verfahren haben nicht voll befriedigt. Es bilden sich hierbei zwar

Schichten aus klassischen Alumosilikat-Zeolithen, jedoch ist deren Verankerung

25 am Substrat nicht so perfekt, wie sie sein sollte.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Herstellungsverfahren für Zeolith-

Schichten auf metallhaltigen Substraten anzugeben, durch welches die

Eigenschaften der Zeolithe nicht nachteilig beeinflusst werden und welches

30 sicherstellt, dass ein ungehinderter Zugang zur mikroporösen Struktur der Zeolith-Schicht gewährleistet ist. Vor allem sollte die Zeolith-Schicht am Substrat

zuverlässig verankert werden. Die auf das metallhaltige Substrat aufgebrachte

Zeolith-Schicht sollte sich somit durch eine gute Anhaftung auf dem metallhaltigen Substrat auszeichnen. Ferner sollte das Verfahren mit einer gegenüber dem Stand der Technik verringerten Anzahl von Verfahrensschritten durchführbar sein und ferner dazu geeignet sein, Substrate mit komplexer dreidimensionaler Struktur, insbesondere Wärmetauscher, mit einer Zeolith-Beschichtung gleichmäßiger Stärke zu belegen.

Zur Lösung der Aufgabe haben die Erfinder zunächst erkannt, dass eine Zeolith-Schicht auf dem metallhaltigen Substrat mittels einer in-situ-Synthese hergestellt werden muss, um die Verwendung von Bindern zur Verfestigung von postsynthetisch hergestellten Zeolithen auf dem Substrat zu vermeiden. In einem weiteren Schritt haben die Erfinder erkannt, dass eine solche in-situ-Kristallisation von Zeolith-Schichten auf metallhaltigen Substraten dann zu einem besonders innigen Kontakt zwischen der Zeolith-Schicht und dem Substrat führt, wenn bei der in-situ-Kristallisation dem Substrat gezielt Atome entnommen werden und in das entstehende Netzwerk des Zeolithen eingebaut werden. In der vorliegenden Anwendung wird diese Bedingung als gerichtete „Direkt-Synthese“ bezeichnet.

Zur Realisierung der Direkt-Synthese bei der in-situ-Kristallisation der Zeolith-Schichten auf dem metallhaltigen Substrat wird von einem solchen metallhaltigen Substrat ausgegangen, welches einen hinreichenden Anteil an netzwerkbildenden Elementen der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems umfasst. Besonders bevorzugt wird hierbei ein metallhaltiges Substrat verwendet, welches Aluminium und/oder Silizium enthält. Im einfachsten Fall ist dies ein Substrat aus Aluminium oder ein Substrat mit einer Aluminium-Beschichtung. Außerdem kommen Aluminium- oder Silizium-haltige Legierungen in Frage, dies kann beispielsweise ein legierter Stahl sein, welcher nach ISO 4948 einen Massengehalt von wenigstens 0,1 Gew.-% Aluminium und/oder wenigstens 0,5 Gew.-% Silizium aufweist.

Als alternatives Substratmaterial können keramische Materialien verwendet werden, welche einen entsprechenden Anteil einer Komponente aufweisen, die

bei der direkten Kristallisation der Zeolith-Schichten als Quelle für netzwerkbildende Elemente dient. Hierbei sind wiederum insbesondere Keramiken mit einem Aluminium-Anteil vorteilhaft.

5 Entsprechend den klassischen Synthese-Verfahren von Zeolithen werden die zur Ausbildung der Zeolith-Struktur notwendigen Ausgangsstoffe in eine wässrige Suspension gebracht. Eine solche wässrige Suspension umfasst wenigstens ein netzwerkbildendes Element aus der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe des Periodensystems.

10

Im Unterschied zur klassischen Zeolith-Synthese wird für das erfindungsgemäße Verfahren eine Konzentration für wenigstens eines der netzwerkbildenden Elemente für die Zeolith-Schicht in der wässrigen Suspension eingestellt, welche den Bedarf für diesen Netzworbbildner nicht in optimaler Weise deckt. Im

15

folgenden wird hierfür der Ausdruck „Unterschuss“ verwendet, das heißt in der Reaktionsmischung in Form einer wässrigen Suspension liegt wenigstens eine der netzwerkbildenden Komponenten im Unterschuss im Hinblick auf den Zeolithbildungsprozess und die Endstruktur des Zeolithen vor.

20

Die Erfinder haben nämlich folgendes erkannt:

25

Enthält die Suspension eine größere Menge des netzwerkbildenden Elementes für die Zeolithschicht, als den genannten Unterschuss, so kommt es zu einer unerwünschten Kristallisation überall im Bulkvolumen in der Suspension, sofern nicht lokale Temperaturverhältnisse dies verhindern. Die dabei gebildeten Kristalle sind somit zwar vorhanden, jedoch sind sie nicht oder nicht im gewünschten Maße mit dem Substrat verankert da die netzwerkbildenden Elemente überall in der Suspension in optimaler Weise vorhanden sind. Ist hingegen ein

30

netzwerkbildendes Element nur im Unterschuss vorhanden, so kann dieses bei geeigneter Reaktionsführung durch das Substrat im notwendigen Maße zur Verfügung gestellt werden. Man könnte somit auch sagen, dass die Suspension bezüglich eines der netzwerkbildenden Elemente verarmt ist. Ist hingegen das

netzwerkbildende Element nur im Unterschuss vorhanden, so geht der sich bildenden Zeolith begierig eine chemische Reaktion mit dem entsprechenden netzwerkbildenden Element des Substrates ein.

5 Es mag zwar sein, dass die sich bildende und am Substrat verankerte Schicht relativ dünn ist. Sollte dies im konkreten Falle nachteilig sein, so lässt sich der Vorgang ohne weiteres wiederholen, in dem in einem weiteren Verfahrensschritt abermals eine in-situ-Kristallisation mit entsprechend angepassten Konzentrationen der netzwerkbildenden Elemente in der Suspension auf der mit
10 dem Substrat verankerten, ersten Zeolithschicht durchgeführt wird. Dabei stellt die auf dem Substrat verankerte, erste Zeolithschicht das Reservoir für die netzwerkbildenden Elemente der Kristallisationskeime für die wiederholte Kristallisation dar und ist somit auch der Startpunkt des weiteren Kristallisationsprozesses.

15 Das Molverhältnis des in Unterschuss vorliegenden Netzworkbildners in der Suspension zur Summe aller netzwerkbildenden Elemente in der Suspension sollte sich im Bereich der folgenden Werte bewegen: kleiner als 0,5 oder als 0,4 oder als 0,3 oder als 0,2 oder als 0,1.

20 Der Kerngedanke der Erfindung lässt sich wie folgt zusammenfassen: Aufgrund des geringen Anteiles eines Netzworkbildners in der Suspension wird eine Kristallisation in der Suspension zunächst vermieden. Vielmehr wird vorrangig an der Grenzfläche zum Substrat eine Situation erzeugt, die zu einer chemischen
25 Verbindung zwischen den beiden Netzworkbildnern, dem einen aus dem Substrat und dem anderen aus der Suspension, führt. Dabei kann es sich bei dem Netzworkbildner aus dem Substrat um Aluminium handeln, und bei dem Netzworkbildner aus der Suspension um Phosphor. In der umgebenden Suspension fehlt somit völlig oder weitgehend eine Komponente, so dass die
30 Kristallisation in der Suspension zunächst nicht stattfindet.

Das erfindungsgemäße System umfasst somit ein Substrat und eine Suspension. Das Substrat ist nicht nur Träger, sondern zugleich Spender eines netzwerkbildenden Elementes. Die Suspension enthält mindestens Wasser und Phosphationen und zusätzlich möglicherweise Templatverbindungen, dies sind
5 strukturdirektierende Agenzien (SDA) wie zum Beispiel Tetraalkylammoniumsalze oder oberflächenaktive Stoffe, sogenannte Tenside.

Die Suspension kann auch Si enthalten, aber auch Übergangsmetallionen.

10 Es versteht sich, dass zum Durchführen des Verfahrens weitere Maßnahmen oder Schritte notwendig sein können. Hierzu gehört das Erwärmen der wässrigen Suspension. Die zum Aufbau der Zeolith-Schicht notwendigen Anteile für die im Unterschuss in der wässrigen Suspension vorliegenden Netzworkebildner werden dann entsprechend des erfindungsgemäßen Verfahrens dem Substrat bei der in-
15 situ-Synthese direkt entnommen. Dies führt wiederum dazu, dass diese netzwerkbildenden Atome vom Substrat in die wachsende Zeolith-Schicht überwechseln und somit ein Ineinanderwachsen von Zeolith-Schicht und Substrat bewerkstelligt wird. Durch diese Maßnahme kann ein besonders inniger Kontakt und eine mechanisch stabile Zeolith-Beschichtung der mittels in-situ-Kristallisation
20 hergestellten Zeolithe auf dem metallhaltigen Substrat bewirkt werden.

Je nach Wahl des metallhaltigen Substrats und dessen Fähigkeit zur Freisetzung von netzwerkbildenden Atomen bei der in-situ Kristallisation kann die Konzentration beziehungsweise die fehlende Quantität an netzwerkbildenden
25 Elementen in der wässrigen Suspension eingestellt werden. Im Extremfall kann auf wenigstens einen der Netzworkebildner im Substrat im Wesentlichen verzichtet werden.

Die weiteren Synthesebedingungen für die in-situ-Kristallisation in Verbindung mit
30 einer Direkt-Synthese zur Herstellung von dauerhaften Zeolith-Schichten auf metallhaltigen Substraten können im Rahmen des fachmännischen Ermessens entsprechend zur klassischen Zeolith-Synthese gewählt werden.

Zur Durchführung der Synthese wird das zu beschichtende Substrat in die wässrige Suspension der Ausgangsstoffe eingebracht. Die wässrige Suspension und das darin befindliche Substrat werden dann einer hydrothermalen Behandlung unterzogen. Bevorzugt werden hierbei Temperaturen zwischen 50 und 250 °C und insbesondere bevorzugt zwischen 100 °C und 200 °C während der in-situ Kristallisation eingestellt. Außerdem wird bevorzugt mit einem autogenen Druck gearbeitet, also einem solchen, der sich in Abhängigkeit der Prozesstemperatur und der sich einstellenden Dampfdrücke in der Reaktionsmischung im abgeschlossenen Reaktionsgefäß aufbaut. Ferner wird nach Abschluss der in-situ Kristallisation eine möglichst rasche Abkühlung des beschichteten Substrats zum Stoppen der Reaktion bevorzugt. Dies kann beispielsweise durch eine Luftumströmung des Reaktionsaggregats oder andere geeignete verfahrenstechnische Maßnahmen bewirkt werden.

Als besonders bevorzugte Zeolith-Beschichtung haben sich mittels in-situ und direkter Kristallisation hergestellte SAPO- und ALPO- und MeALPO-Schichten herausgestellt. Mikroporöse SAPO-Schichten enthalten neben Silizium und Aluminium als Netzbildnern Phosphor. Entsprechend enthalten MeALPO-Materialien auch verschiedene Übergangsmetallionen als Netzbildner. Mikroporöse ALPO-Beschichtungen bestehen aus Aluminium und Phosphor, aus welchen die Tetraeder als Baueinheiten für das Netzwerkgerüst ausgebildet werden, die wiederum zu ringförmigen sekundären Baueinheiten (zum Beispiel 4- und 6-Ringen) zusammengesetzt werden, die sich dann zu tertiären Baueinheiten wiederum zur endgültigen Zeolith-Struktur und weiter zusammenlagern.

Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines Ausführungsbeispiels dargestellt, bei dem ein SAPO 34 auf einem Aluminium-Substrat hergestellt wird.

Zunächst wird eine wässrige Suspension aus 23,6 g Wasser und 2,38 g 85 %iger Phosphorsäure, welche als Phosphorquelle dient, 2,0 g Kieselsol (30,4 % SiO₂ in

Wasser) als Siliziumquelle und 5,4 g Morpholin als Templatmolekül hergestellt. Die genannten Gewichtsangaben sind hierbei gerundet. Im Einzelnen wird hierzu eine erste Teilmischung hergestellt, bei der die Phosphorsäure mit 9,4 g Wasser in einem Mischgefäß vorgelegt wird. Ferner wird eine zweite Teilmischung
5 hergestellt, welche aus 2,0 g Kieselöl und 5,4 g Morpholin und 9,4 g Wasser besteht und welche zur ersten Teilmischung unter ständigem Rühren zugetropft wird. Die fertiggestellte erste Teilmischung besteht aus 6 g Wasser, 6 g 85 %iger Phosphorsäure und 3,6 g Pseudoböhmit. Ferner wird eine zweite Teilmischung hergestellt, welche aus 1,6 g Aerosil und 4,5 g Morpholin und 6 g Wasser besteht
10 und welche zur ersten Teilmischung unter ständigem Rühren zugetropft wird. Dieser so entstandenen Mischung aus der ersten und der zweiten Teilmischung wird sodann 4,8 g Wasser zugegeben und das Rühren für weitere zwei Stunden fortgesetzt, so dass eine gebrauchsfertige wässrige Suspension entsteht. In der wässrigen Suspension liegt im konkreten Beispiel kein Aluminium vor (extremer
15 Unterschuss), wobei das optimale Aluminium-Phosphor-Verhältnis im Wesentlichen 1:1 wäre. Bei der Herstellung der Zeolithschicht wird demnach Aluminium aus dem Substrat zum Ausgleich dieses Unterschusses im Sinne einer direkten Synthese herausgezogen und in die aufwachsende SAPO-Schicht eingebaut.

20 Zur in-situ Kristallisation wird die wässrige Suspension zusammen mit dem zu beschichteten Aluminium-Substrat, dies kann beispielsweise ein Wärmetauscher aus Aluminium oder ein solcher mit einer Aluminiumbeschichtung sein, in einen Reaktor gegeben und für eine Zeitdauer von beispielsweise 24 Stunden auf 200
25 °C gehalten wird. Während dieses Zeitraums entsteht mittels in-situ-Kristallisation und unter direkter Verwendung von Aluminiumatomen aus dem Aluminium-Substrat eine mikroporöse SAPO-34-Schicht auf dem Aluminium. Der so beschichtete Aluminiumträger wird dem Reaktor entnommen, wobei vorteilhafterweise ein nachfolgender Waschschrift vorgenommen wird.

30 Aus Figur 1 ist das Röntgendiffraktogramm einer solchermaßen hergestellten Zeolith-Schicht auf einem Al-Substrat dargestellt, wobei die Abszisse die

Winkelangaben angibt und die Ordinaten diesen entsprechende relative Intensitäten zuordnet. Zur Aufnahme wurde eine Kupfer-K-alpha-Linie verwendet. Aus einem Vergleich mit Literaturwerten kann durch das in Fig. 1 gezeigte Röntgendiffraktogramm ein Strukturnachweis für SAPO-34 erbracht werden. Die

5 Erfinder haben folgendes erkannt: Bei Anwendung der erfindungsgemäßen starken Verdünnung der Suspension, bei welcher ein netzwerkbildendes Element zur Ausbildung der Zeolith-Schicht im Unterschuss vorliegt und der Wasseranteil gegenüber dem Stand der Technik deutlich erhöht wurde, ergibt sich eine bevorzugte Orientierung der Kristalle auf den Substrat. Diese Orientierung drückt

10 sich darin aus, dass die Haupt- und Wachstumsrichtung der Kristalle mehr oder minder senkrecht zur Substratfläche verläuft und die Kristalle vorwiegend senkrecht hierauf stehen. Die bevorzugte Orientierung stellt eine weitgehend gleichmäßige Ausrichtung der Kristalle dar und gewährleistet eine gleichmäßige Zugänglichkeit von Reaktanten oder Sorbentien in das Mikroporensystem der

15 hergestellten Kristalle. Dies ist ein weiterer vorteilhafter Effekt, der sich aus der Erfindung ergibt.

Die angewendete wässrige Synthese-Suspension kann in ihren Eigenschaften in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung von einer klaren Lösung in der alle

20 enthaltenen Bestandteile gelöst vorliegen bis zu einem hochviskosen Gel variieren. In einer Weitergestaltung der Erfindung wird die wässrige Suspension bevor ein zu beschichtendes Substrat kontaktiert wird zu einem Gel verarbeitet und die Reaktionsmischung in Form eines Gels, beispielsweise mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, auf das zu beschichtende Substrat aufgebracht. Demnach wird in

25 der vorliegenden Anmeldung unter der voranstehend beschriebenen wässrigen Suspension auch eine solche verstanden, die hochviskos ist. Demnach wird unter einer wässrigen Suspension im weitesten Sinne eine Reaktionsmischung verstanden, die Wasser enthält, deren Konsistenz jedoch nicht nur auf eine wässrige beschränkt sein soll.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat, umfassend die folgenden Verfahrensschritte:
 - 5 1.1 Herstellen einer wässrigen Suspension, umfassend mehrere Komponenten;
 - 1.2 eine Komponente umfasst wenigstens ein netzwerkbildendes Element aus der dritten, vierten oder fünften Hauptgruppe oder aus der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems;
 - 1.3 das metallhaltige Substrat weist wenigstens eines der netzwerkbildenden
10 Elemente auf;
 - 1.4 Einbringen des metallhaltigen Substrats in die wässrige Suspension;
 - 1.5 Erwärmen der wässrigen Suspension und des darin befindlichen metallhaltigen Substrats zur in-situ-Kristallisation einer Zeolith-Schicht auf dem metallhaltigen Substrat, wobei dem metallhaltigen Substrat
15 netzwerkbildende Elemente entzogen und in die Zeolith-Schicht eingebaut werden;
 - 1.6 ein in der Suspension vorliegendes netzwerkbildendes Element zur Ausbildung der Zeolith-Schicht liegt im Unterschuss vor, so dass eine Kristallisation in der Suspension weitgehend oder völlig vermieden, und
20 dieses Element vorwiegend oder völlig durch das Substrat gestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis zwischen den Netzwerkbildnern in der Suspension zur
25 Summe aller Netzwerkbildner in der Suspension unter 0,5 oder unter 0,4 oder unter 0,3 oder unter 0,2 oder unter 0,1 liegt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein netzwerkbildendes Element Phosphor ist.
30
4. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch

gekennzeichnet, dass das metallhaltige Substrat ein Aluminium-Substrat ist.

5. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das metallhaltige Substrat Aluminium oder Silizium oder Phosphor oder ein Element aus der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems enthält oder mit einer Aluminium oder Silizium oder Phosphor oder ein Element aus der 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems enthaltenden Legierung oder Verbindung beschichtet ist.
6. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das metallhaltige Substrat ein mit Aluminium und/oder Silizium legierter Stahl ist.
7. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein keramisches Substrat ist, welches Aluminium und/oder Silizium enthält.
8. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension ferner mindestens ein organisches Schablonenmolekül oder ein organisches Templatmolekül umfasst.
9. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension und das darin befindliche metallhaltige Substrat auf eine Temperatur zwischen 50 °C und 250 °C und

besonders bevorzugt zwischen 100 °C und 200 °C, zum Beispiel in einem geschlossenen Gefäß, erwärmt wird.

- 5 10. Verfahren zur Herstellung einer Zeolith-Schicht auf einem metallhaltigen Substrat nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Suspension in ein Gel umgewandelt wird und das Gel auf das Substrat aufgebracht wird.
- 10 11. Wärmetauscher aus einem metallhaltigen Substratmaterial, der mit einem Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10 mit einer Zeolith-Schicht beschichtet ist.
- 15 12. Wärmetauscher nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Zeolith-Schicht SAPO-Material oder ein mikroporöses ALPO-Material oder ein mikroporöses MeALPO-Material ist.

