

(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
25. September 2008 (25.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/113445 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/44 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **B01J 35/00** (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(74) **Anwalt: WITTROCK, Meike**; Umicore AG & Co. KG,
Postfach 13 51, 63403 Hanau (DE).

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/001216

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Februar 2008 (16.02.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
ep07005547 19. März 2007 (19.03.2007) EP

(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **ROESCH, Martin** [DE/DE]; Olmuetzer Strasse 2A, 63110 Rodgau (DE). **LINDNER, Dieter** [DE/DE]; Anton-Storch-Strasse 14, 63457 Hanau (DE). **KLINGMANN, Raoul** [DE/US]; 4662 South 203rd East Avenue, Broken Arrow, OK 74014 (US). **DE COLA, Patrizia Laura** [IT/DE]; Neue Weingaerten 35, 71634 Ludwigsburg (DE). **RICHTER, Joerg-Michael** [DE/DE]; Gluckstrasse 9, 60318 Frankfurt a.M. (DE). **SCHMIDT, Marcus** [DE/DE]; Rheinstrasse 61, 65462 Ginsheim (DE).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)*
- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht*

(54) **Title:** TWO-LAYER THREE-WAY CATALYST

(54) **Bezeichnung:** DOPPELSCHICHTIGER DREIWEIG-KATALYSATOR

(57) **Abstract:** The invention relates to a two-layer, three-way catalyst composed of a catalytic coating applied directly to an inert woven body and a catalytically active coating lying thereon. Said catalyst is particularly suited for cleaning exhaust gases from vehicles which have gas-fueled internal combustion engines. Both layers of the catalyst contain an active aluminum oxide and a cerium/zirconium mixed oxide, both of which are catalytically activated by palladium. The second, gas-side layer, contains both palladium and rhodium which, in addition to the palladium, is applied to the active aluminum oxide and to the cerium/zirconium mixed oxide of the second layer. The cerium/zirconium mixed oxide of the second layer comprises a higher zirconium oxide content than the cerium/zirconium mixed oxide of the first layer. The catalyst is characterized by extraordinary activity along with excellent aging stability.

(57) **Zusammenfassung:** Es wird ein doppelschichtiger Dreiweg-Katalysator vorgestellt, der aus einer direkt auf einem inerten Wabenkörper aufgetragenen katalytischen Beschichtung und einer darüber liegenden katalytisch aktiven Beschichtung aufgebaut ist und sich insbesondere zur Reinigung von Abgasen von Fahrzeugen mit benzinbetriebenen Verbrennungsmotoren eignet. Der Katalysator enthält in beiden Schichten jeweils ein aktives Aluminiumoxid und ein Cer/Zirkon-Mischoxid, die beide durch Palladium katalytisch aktiviert sind. Die zweite, gasseitige Schicht enthält neben Palladium Rhodium, das zusätzlich zum Palladium auf dem aktiven Aluminiumoxid und dem Cer/Zirkon-Mischoxid der zweiten Schicht aufgebracht ist. Das Cer/Zirkon-Mischoxid der zweiten Schicht weist einen höheren Zirkonoxidgehalt auf als das Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht. Der Katalysator zeichnet sich durch außerordentliche Aktivität bei hervorragender Alterungsstabilität aus.

WO 2008/113445 A1

Doppelschichtiger Dreiweg-Katalysator

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Dreiweg-Katalysator, der aus zwei übereinander liegenden, katalytisch aktiven Schichten aufgebaut ist, sich für die Reinigung der Abgase von
5 Verbrennungsmotoren eignet und eine hervorragende katalytische Aktivität bei außerordentlicher thermischer Alterungsstabilität aufweist.

Dreiweg-Katalysatoren werden in großen Stückzahlen für die Reinigung der Abgase von im wesentlichen stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren eingesetzt. Sie sind in der Lage, die drei wesentlichen gasförmigen Schadstoffe des Motors, nämlich
10 Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide, gleichzeitig zu unschädlichen Komponenten umzusetzen. Häufig kommen dabei doppelschichtige Katalysatoren zum Einsatz, die eine Trennung verschiedener katalytischer Vorgänge und damit eine optimale Abstimmung der katalytischen Wirkungen in den beiden Schichten ermöglichen. Katalysatoren dieser Art werden zum Beispiel in EP 1 046 423, EP 0 885
15 650 oder WO 95/35152 beschrieben. Enthalten solche doppelschichtigen Katalysatoren Palladium als katalytisch aktives Edelmetall, so wird bei ihrer Herstellung in der Regel dafür Sorge getragen, daß Palladium räumlich getrennt vom ebenfalls als katalytisch aktive Komponente enthaltenen Rhodium vorliegt. So enthalten die in der EP 0 885 650
20 und WO 95/35152 beschriebenen Katalysatoren stets Rhodium (ggf. in Gegenwart von Platin) in der äußeren, zweiten Katalysatorschicht, während Palladium (ggf. ebenfalls in Gegenwart von Platin) stets in der inneren, ersten Schicht vorhanden ist. Der Grund für diese meist sehr sorgfältig ausgeführte räumliche Trennung der Edelmetalle Rhodium und Palladium liegt in der bislang als gültig betrachteten Annahme, daß diese beiden Edelmetalle, stehen sie in unmittelbarem Kontakt zueinander, bei den für
25 Dreiwegkatalysatoren typischen hohen Temperaturen durch die Bildung intermetallischer Phasen ihre katalytische Aktivität verlieren. Dies wäre gleichbedeutend mit der irreversiblen thermischen Deaktivierung des Katalysators.

Im Unterschied dazu beschreibt die EP 1 541 220 einen einschichtigen, Palladiumreichen Dreiwegkatalysator, in dem in der bevorzugten Ausführungsform wenigstens

70 Gew.-% des vorhandenen Palladiums und Rhodiums unter Legierungsbedingungen in nicht legiertem Zustand vorliegen. Als Trägermaterial sind bevorzugt Zirkon-reiche Cer/Zirkon-Sauerstoffspeichermaterialien und γ -Aluminiumoxid enthalten. Zur Herstellung des beschriebenen Katalysators werden alle verwendeten Komponenten in einer
5 Suspension vereinigt und auf einen Tragkörper beschichtet. Im resultierenden Katalysator liegen also alle katalytisch aktiven Materialien im räumlicher Nähe zueinander vor.

US 2003/0180197 A1 offenbart einen Katalysator enthaltend eine katalytische Metall-
verbindung und eine makroporöse Verbindung, wobei die makroporöse Verbindung ein
10 Sauerstoffspeichermaterial und ein Aluminiumoxid umfaßt. Der Katalysator ist dadurch charakterisiert, daß mindestens 40 % des Makroporenvolumens des Sauerstoffspeichermaterials und/oder des Aluminiumoxids mit Poren mit einem Porendurchmesser größer
120 Å in Verbindung gebracht werden. Die Schrift offenbart außer einer zweischichtigen Ausführungsform des Katalysators mit Palladium in der einen und Rhodium in der
15 anderen Schicht, auch einen Einschicht-Katalysator, der durch Beschichtung eines Substrats mit einem Palladium-haltigen Washcoats und anschließender Penetration der oberen
10 Mikrometer der Beschichtung mit einer Rhodiumverbindung hergestellt wird.

Die ständig steigenden Anforderungen an die Emissionsminderung von Verbrennungsmotoren machen eine stetige Weiterentwicklung der Katalysatoren notwendig. Besondere
20 Bedeutung haben dabei die Anspringtemperaturen des Katalysators für die Umsetzung der Schadstoffe und seine Temperaturstabilität. Die Anspringtemperatur für einen Schadstoff gibt an, ab welcher Temperatur dieser Schadstoff zu mehr als zum Beispiel
50 % umgesetzt wird. Je niedriger diese Temperaturen sind, um so früher können die Schadstoffe nach einem Kaltstart umgesetzt werden. Bei Vollast können direkt am
25 Motorausgang Abgastemperaturen von bis zu 1150 °C auftreten. Je besser die Temperaturstabilität des Katalysators ist, um so näher kann er am Motor angeordnet werden. Dies verbessert ebenfalls die Abgasreinigung nach einem Kaltstart.

Die Katalysatoren nach dem genannten Stand der Technik weisen schon sehr gute Eigenschaften bezüglich Anspringtemperaturen und Temperaturstabilität auf. Die

gesteigerten gesetzlichen Vorgaben machen jedoch die Suche nach noch besseren Katalysatoren notwendig.

Es war daher die Aufgabe dieser Erfindung, einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der gegenüber den Katalysatoren aus dem Stand der Technik weiter verringerte
5 Anspringtemperaturen und eine verbesserte Temperaturstabilität aufweist.

Diese Aufgabe wird durch einen Katalysator gelöst, der zwei übereinander liegende katalytisch aktive Beschichtungen auf einem inerten Katalysatorträger aus Keramik oder Metall aufweist. Beide katalytisch aktive Schichten enthalten jeweils ein aktives Aluminiumoxid und ein Cer/Zirkon-Mischoxid, die mit Palladium katalytisch aktiviert
10 sind. Die beiden Oxidmaterialien in der zweiten Schicht sind zusätzlich mit Rhodium katalytisch aktiviert. Weiterhin ist für es für den erfindungsgemäßen Katalysator wesentlich, dass das Cer/Zirkon-Mischoxid in der zweiten Schicht einen höheren Zirkonoxidgehalt aufweist als das Cer/Zirkon-Mischoxid in der ersten Schicht.

Dabei ist mit dem Begriff „erste Schicht“ im Rahmen dieser Schrift immer diejenige
15 Beschichtung gemeint, die zuerst auf den inerten Katalysatorträger aufgebracht wird, also die trägerseitige Schicht. Auf diese trägerseitige Schicht wird dann die so bezeichnete „zweite Schicht“ aufgebracht, die im fertigen Katalysator mit dem zu reinigenden Abgas in direktem Kontakt steht.

Durch die im Hauptanspruch beschriebene, gewählte Zusammensetzung der Schichten
20 wird überraschenderweise eine deutliche Verbesserung des Anspringverhaltens und der Temperaturstabilität des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber Katalysatoren nach dem Stand der Technik erreicht. Eine mögliche Ursache für diese Verbesserung insbesondere im Hinblick auf den in der EP 1 541 220 beschriebenen Katalysator liegt vermutlich darin, daß die räumliche Trennung der oxidischen Trägermaterialien beibe-
25 halten wird. Untersuchungen der Erfinder haben gezeigt, daß die Trägerung von Rhodium auf einem Zirkon-reichen Cer/Zirkonoxid im allgemeinen zu alterungsstabileren Katalysatoren führt als die Trägerung von Rhodium auf Zirkon-armem Cer/Zirkonoxid. Durch die strenge Einhaltung dieser räumlichen Trennung der oxidischen Trägermaterialien ist es mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren insbesondere
30 möglich, bei geeigneter Wahl der Edelmetallkonzentrationen die sehr strengen

Abgasnormen für SULEV- und PZEV-Fahrzeuge (SULEV = Super Ultra-low Emission Vehicle; PLEV = Partial Zero Emission Vehicle) zu erfüllen. Mit Katalysatoren nach dem Stand der Technik ist dies nicht ohne weiteres möglich.

- Als katalytisch inerte Katalysatorträger eignen sich Wabenkörper aus Keramik oder Metall mit einem Volumen V , die parallele Strömungskanäle für die Abgase des Verbrennungsmotors aufweisen. Die Wandflächen der Strömungskanäle werden mit den beiden erfindungsgemäßen Katalysatorschichten beschichtet. Zur Beschichtung des Katalysatorträgers werden die für die jeweilige Schicht vorgesehenen Feststoffe in Wasser suspendiert. Im Falle der ersten Schicht handelt es sich um aktives Aluminiumoxid und ein erstes Cer/Zirkon-Mischoxid. Auf diesen Materialien wird Palladium ausgehend von bevorzugt Palladiumnitrat nach dem in der US 6,103,660 beschriebenen Verfahren unter Verwendung von Bariumhydroxid oder Strontiumhydroxid als Base abgeschieden. Mit der so erhaltenen Suspension kann sofort der Katalysatorträger beschichtet werden. Die aufgebrauchte Schicht wird anschließend getrocknet und gegebenenfalls kalziniert. Danach wird die zweite Beschichtung aufgebracht. Hierzu werden wieder aktives Aluminiumoxid und ein zweites Cer/Zirkon-Mischoxid in Wasser suspendiert und darauf Palladium und Rhodium durch Zuführen von Palladiumnitrat und Rhodiumnitrat abgeschieden, wobei die Abscheidung der Edelmetalle gleichzeitig in einem Arbeitsgang oder nacheinander in verschiedenen Arbeitsgängen erfolgen kann.
- Insgesamt werden in den erfindungsgemäßen Katalysator 0,1 bis 10 g/L Palladium bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers eingebracht. Dabei werden die Mengen des Palladiumnitrats in den Beschichtungsschritten so gewählt, dass die Konzentration des Palladiums in der zweiten Schicht kleiner ist als die Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht. Bevorzugt liegt das Verhältnis der Konzentration des Palladiums in der zweiten Schicht zur Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht, jeweils bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers, zwischen 0,001 und 0,9, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,7. Besonders vorteilhafte Ausführungsformen werden erhalten, wenn das beschriebene Verhältnis der Palladiumkonzentrationen zwischen 0,1 und 0,5 liegt.
- Die Verwendung von Bariumhydroxid oder Strontiumhydroxid als Base für die Fällung von Palladiumnitrat in der ersten Schicht führt nach abschließender Kalzinierung zum

Verbleib von Bariumoxid oder Strontiumoxid, welches auf der Oberfläche des aktiven Aluminiumoxid und des Cer/Zirkon-Mischoxids abgeschieden ist.

Die Rhodiumkonzentration in der zweiten Schicht des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt zwischen 0,01 und 1 g/L Rhodium, bezogen auf das Volumen des
5 Wabenkörpers.

Alternativ zur beschriebenen Vorgehensweise können die Edelmetalle auch auf jeder Feststoff-Komponente des Katalysators separat abgeschieden werden. Erst danach werden dann zum Beispiel mit Palladium aktiviertes Aluminiumoxid und mit Palladium aktiviertes Cer/Zirkon-Mischoxid gemeinsam in Wasser suspendiert und auf den
10 Katalysatorträger aufgebracht. Eine solche Vorgehensweise ermöglicht es, die Konzentration der katalytisch aktiven Edelmetalle auf Aluminiumoxid einerseits und Cer/Zirkon-Mischoxid andererseits gezielt einzustellen. Bevorzugt wird für die separate Abscheidung der Edelmetalle auf Aluminiumoxid und Cer/Zirkon-Mischoxid das in der EP 957 064 beschriebene Verfahren eingesetzt.

15 Die tatsächlich anzuwendenden Edelmetallkonzentrationen hängen von den gewünschten Schadstoffumsätzen ab. Die höchsten hier angegebenen Konzentrationswerte sind für die Einhaltung der strengen Abgasnormen für SULEV- und PZEV-Fahrzeuge erforderlich. Bei besonderen Anforderungen an die Aktivität kann der Katalysator in einer speziellen Ausführungsform neben Palladium und Rhodium auch Platin enthalten.
20 Bevorzugt werden dann aktives Aluminiumoxid und/oder Cer/Zirkon-Mischoxid in der zweiten Schicht zusätzlich mit Platin katalytisch aktiviert, so dass die zweite Schicht dann Palladium, Rhodium und Platin enthält. Die Konzentration des Platins, bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers, liegt dann bevorzugt zwischen 0,01 und 1 g/L.

Das aktive Aluminiumoxid der ersten und zweiten Schicht ist bevorzugt durch Dotieren
25 mit 1 bis 10 Gew.-% Lanthanoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aluminiumoxids, stabilisiert. Diese Dotierung bewirkt eine Verbesserung der Temperaturstabilität des Katalysators.

Um einen weiteren verbessernden Effekt hinsichtlich der Temperaturstabilität zu erzielen, können die Cer/Zirkon-Mischoxide in beiden Schichten mit wenigstens einem

Oxid der Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Mangan, Titan, Silizium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium und Mischungen davon stabilisiert sein. Die Menge der zur Dotierung verwendeten Übergangsmetalloxide liegt bevorzugt zwischen 1 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 5 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des stabilisierten Mischoxids.

Dabei weist erfindungsgemäß das Cer/Zirkon-Mischoxid der zweiten Schicht einen höheren Zirkonoxid-Gehalt auf als das Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht. Bevorzugt liegt im Cer/Zirkon-Mischoxid in der ersten Schicht ein Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,8 bis 1,2 vor. Das Cer/Zirkon-Mischoxid in der zweiten Schicht weist bevorzugt ein Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,5 bis 0,1 auf. Die spezifische Oberfläche dieser Materialien liegt vorteilhafterweise in einem Bereich zwischen 50 und 100 m²/g. Bei besonderen Anforderungen an das Anspringverhalten des Katalysators kann darüber hinaus auch ein zusätzliches Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,5 bis 0,1 in der ersten Schicht vorliegen.

Um besonderen Anforderungen an die Lebensdauer des Katalysators unter hohen Temperaturbelastungen gerecht zu werden, kann der zweiten Schicht des erfindungsgemäßen Katalysators zusätzlich Zirkonoxid zugesetzt werden. Bevorzugt ist dieses Zirkonoxid mit 1 bis 30 Gew.-% Seltenerdoxid, bezogen auf sein Gesamtgewicht, stabilisiert, wobei in der besonders geeigneten Ausführungsform nicht mehr als 10 Gew.-% Ceroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des stabilisierten Zirkonoxids, im Material enthalten sind.

Ferner kann der Zusatz von Lanthanoxid oder Neodymoxid zur ersten Schicht des erfindungsgemäßen Katalysators vorteilhaft sein.

Katalysatoren, die gemäß der hier gezeigten technischen Lehre hergestellt werden, eignen sich insbesondere als Dreiweg-Katalysatoren zur Reinigung von Abgasen eines mit einem Benzinmotor ausgerüsteten Kraftfahrzeugs. Sie können gleichermaßen als motornaher Startkatalysator oder als Hauptkatalysator im Unterbodenbereich des Fahrzeugs verwendet werden. Dabei ist sowohl die Kombination eines entsprechenden motornahen Startkatalysators mit anderen Katalysatortypen wie beispielsweise Stickoxid-Speicher-

katalysatoren, als auch eine Kombination von erfindungsgemäßen Startkatalysatoren und erfindungsgemäßen Hauptkatalysatoren geeignet, je nach Fahrzeugapplikation.

Im folgenden wird die Erfindung an Hand einiger Beispiele und Figuren näher erläutert. Es zeigen:

- 5 **Figur 1:** Vergleich der Anspringtemperaturen eines erfindungsgemäßen Katalysators (#1) und eines doppelschichtigen Katalysators nach dem Stand der Technik (VK1), wobei die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 50 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{50});
- 10 **Figur 2:** Vergleich der Anspringtemperaturen eines erfindungsgemäßen Katalysators (#1) und eines doppelschichtigen Katalysators nach dem Stand der Technik (VK1), wobei die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 90 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{90});
- 15 **Figur 3:** Lambdaschnitt / CO/NO_x-Kreuzungspunkte des erfindungsgemäßen Katalysators #1 im Vergleich zu einem doppelschichtigen Katalysator nach dem Stand der Technik (VK1) bei einer Abgastemperatur von 400°C und einem λ -Wechsel mit einer Frequenz von 1 Hz mit einer Amplitude von $\pm \frac{1}{2}$ A/F. Aufgetragen sind die Umsatzwerte für CO und NO_x am Kreuzungspunkt der Umsatzkurven (CO/NO_x) und, als THC3 bezeichnet, die gemessenen Kohlenwasserstoffumsätze, berechnet als Propan, an den CO/NO_x-Kreuzungspunkten.
- 20 **Figur 4:** Relative Emissionen des erfindungsgemäßen Katalysators #1 im NEDC-Fahrzeugtest mit den Emissionswerten des doppelschichtigen Katalysators nach dem Stand der Technik VK1 als Bezugsgröße.
- 25 **Figur 5:** Vergleich der Anspringtemperaturen eines erfindungsgemäßen Katalysators (#2) und eines Katalysators gemäß der EP 1 541 220 (VK2), wobei die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 50 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{50});

- Figur 6:** Vergleich der Anspringtemperaturen eines erfindungsgemäßen Katalysators (#2) und eines Katalysators gemäß der EP 1 541 220 (VK2), wobei die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 90 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{90});
- 5 **Figur 7:** Lambdaschnitt / CO/NO_x-Kreuzungspunkte des erfindungsgemäßen Katalysators #2 im Vergleich zu einem Katalysator gemäß der EP 1 541 220 (VK2) bei einer Abgastemperatur von 400°C und einem λ -Wechsel mit einer Frequenz von 1 Hz mit einer Amplitude von $\pm \frac{1}{2}$ A/F. Aufgetragen sind die Umsatzwerte für CO und NO_x am Kreuzungspunkt der Umsatzkurven (CO/NO_x) und, als THC3 bezeichnet, die gemessenen Kohlenwasserstoffumsätze, berechnet als Propan, an den CO/NO_x-Kreuzungspunkten.
- 10

Herstellung und Prüfung der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Katalysatoren:

- 15 Zur Herstellung der in Beispielen und Vergleichsbeispielen beschriebenen Katalysatoren wurden Cordierit-Wabekörper mit einem Durchmesser von 10,16 cm und einer Länge von 10,16 cm beschichtet. Die Wabekörper hatten eine Zelldichte von 93 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Zellwandstärke von 0,11 mm.
- Auf diese Wabekörper wurden nacheinander zwei verschiedene Beschichtungssuspensionen aufgebracht. Nach dem Aufbringen der ersten Beschichtungssuspension wurden die Teile getrocknet und kalziniert. Dann erfolgte die Beschichtung mit der
- 20 zweiten Beschichtungssuspension und ebenfalls eine Trocknung und Kalzination.
- Alle so erhaltenen Katalysatoren wurden vor der Prüfung einer Alterung über die Dauer von 19 Stunden an einem Motorprüfstand mit herkömmlichem Benzinmotor mit
- 25 Schubabschaltung ausgesetzt. Die Abgastemperatur vor Katalysatoreintritt während der Alterung betrug 950°C.

Nach Alterung erfolgte am Motorprüfstand die Untersuchung der Anspringtemperaturen und der CO/NO_x-Kreuzungspunkte nach den üblichen, dem Fachmann bekannten Prüfverfahren. Die Untersuchung des Anspringverhaltens wurde in leicht fettem Abgas,

d.h. bei einer Luftzahl λ des Abgases von 0,999 bis zu einer Abgastemperatur vor dem Katalysatoreintritt von 450°C durchgeführt. Die Bestimmung der CO/NO_x-Kreuzungspunkte erfolgte bei einer Abgastemperatur von 400°C bei einem λ -Wechsel mit einer Frequenz von 1 Hz und einer Amplitude von $\pm \frac{1}{2}$ A/F. Die Raumgeschwindigkeit betrug in beiden Fällen ca. 100.000 h⁻¹.

Vergleichsbeispiel 1

Anfertigen der ersten Schicht:

Ein mit 3 Gew.-% Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid (spezifische Oberfläche 140 m²/g) und ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 50 Gew.-% wurden gemäß US 6,103,660 unter Verwendung von Strontiumhydroxid als Base gemeinsam mit Palladium ausgehend von Palladiumnitrat aktiviert. Die resultierende Suspension wurde direkt zur Beschichtung der Wabenkörper eingesetzt. Nach der Beschichtung wurden die Wabenkörper getrocknet und kalziniert. Die fertige erste Schicht enthielt die folgenden Beschichtungsmengen:

15	80 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid
	55 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 50 Gew.-% ZrO ₂
	10 g/l	Strontiumoxid (auf allen Komponenten)
	3,32 g/l	Palladium (auf allen Komponenten)

Anfertigen der zweiten Schicht:

Das mit Lanthanoxid stabilisierte Aluminiumoxid und ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 70 Gew.-% wurden in Wasser suspendiert. Danach wurde der Suspension eine wäßrige Lösung von Rhodiumnitrat unter ständigem Rühren zugeführt und die schon mit der ersten Schicht versehenen Wabenkörper mit der zweiten Beschichtungssuspension beschichtet, getrocknet und kalziniert. Die fertige zweite Schicht enthielt die folgenden Beschichtungsmengen:

	70 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid
	65 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 70 Gew.-% ZrO ₂
	0,21 g/l	Rhodium (auf allen Komponenten)

Die gesamte Edelmetallbeladung des erhaltenen Katalysators VK1 betrug 3,53 g/l bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers.

Beispiel 1

Anfertigen der ersten Schicht:

- 5 Ein mit 3 Gew.-% Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid (spezifische Oberfläche 140 m²/g) und ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 50 Gew.-% wurden gemäß US 6,103,660 unter Verwendung von Strontiumhydroxid als Base gemeinsam mit Palladium ausgehend von Palladiumnitrat aktiviert. Die resultierende Suspension wurde direkt zur Beschichtung der Wabenkörper eingesetzt. Nach der
- 10 Beschichtung wurden die Wabenkörper getrocknet und kalziniert. Die fertige erste Schicht enthielt die folgenden Beschichtungsmengen:

	76 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid	
	50 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 50 Gew.-% ZrO ₂	
	2 g/l	Strontiumoxid	(auf allen Komponenten)
15	2,83 g/l	Palladium	(auf allen Komponenten)

Anfertigen der zweiten Schicht:

- Das mit Lanthanoxid stabilisierte Aluminiumoxid und ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 70 Gew.-% wurden in Wasser suspendiert. Danach wurde der Suspension eine wäßrige Lösung von Rhodiumnitrat und Palladiumnitrat unter
- 20 ständigem Rühren zugeführt und die schon mit der ersten Schicht versehenen Wabenkörper mit der zweiten Beschichtungssuspension beschichtet, getrocknet und kalziniert. Die fertige zweite Schicht enthielt die folgenden Beschichtungsmengen:

	65 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid	
	65 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 70 Gew.-% ZrO ₂	
25	0,49 g/l	Palladium	(auf allen Komponenten)
	0,21 g/l	Rhodium	(auf allen Komponenten)

Die gesamte Edelmetallbeladung des so hergestellten Katalysators #1 betrug 3,53 g/l bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers. Das Verhältnis der Konzentration des

Palladiums in der zweiten Schicht zur Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht, jeweils bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers, betrug 0,173.

Ergebnisse der Katalysatorprüfung:

Der erfindungsgemäße Katalysator #1 wurde im Vergleich zum ebenfalls doppel-
5 schichtigen Katalysator nach dem Stand der Technik aus Vergleichsbeispiel 1 (VK1) untersucht. Beide Katalysatoren wurden zunächst der bereits beschriebenen Alterung unterzogen und anschließend an einem Motorprüfstand und in einem Fahrzeug auf dem Rollenprüfstand geprüft.

Die Figuren 1 und 2 zeigen einen Vergleich der Anspringtemperaturen, wobei in Figur
10 1 die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 50 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{50}), während Figur 2 die Temperaturen zeigt, bei denen 90 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T_{90}). Der erfindungsgemäße Katalysator #1 weist signifikant niedrigere Anspringtemperaturen auf. Insbesondere die T_{90} -Werte für #1 liegen um 20° bis 30° unter denen des Vergleichskatalysators nach dem Stand der Technik, VK1.

15 Deutlicher ausgeprägt sind die Leistungsvorteile des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber dem Vergleichsbeispiel im Lambdaschnitt (Figur 3). In Figur 3 sind die Umsatzwerte für CO und NO_x am Kreuzungspunkt der Umsatzkurven (CO/NO_x) und, als THC3 bezeichnet, die gemessenen Kohlenwasserstoffumsätze, berechnet als Propan, an den CO/NO_x-Kreuzungspunkten gezeigt. Angegeben sind jeweils die aus
20 Fett/Mager- und Mager/Fett-Übergängen gemittelten Werte. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Katalysators können auf die Aktivierung des aktiven Aluminiumoxids und Zirkon-reichen Cer/Zirkon-Mischoxid in der zweiten Schicht durch Palladium zurückgeführt werden.

Die am Motorprüfstand beobachteten Vorteile des erfindungsgemäße Katalysator #1
25 gegenüber dem doppelschichtigen Vergleichskatalysator VK1 nach dem Stand der Technik konnten in einem NEDC-Fahrzeugtest bestätigt werden. In Figur 4 sind die gemessenen Emissionswerte relativ zueinander dargestellt. Die Gesamtemissionen des Vergleichskatalysators VK1 wurden mit 100 gleichgesetzt und stellen den Bezugspunkt dar. Die erhaltenen Beutelergebnisse belegen einen erheblichen Vorteil des erfindungs-

gemäßen Katalysators #1 insbesondere in der Kaltstartphase (Beutel 1). Aber auch in den anderen Phasen des Testzyklus (Beutel 2 und 3) werden für #1 geringere Emissionen beobachtet als für VK1.

Vergleichsbeispiel 2

- 5 Zur Herstellung eines Katalysators mit einem Aufbau gemäß EP 1 541 220 wurden zwei Schichten aus identischer Beschichtungssuspension aufgebracht. Zur Herstellung der Beschichtungssuspension wurden das mit Lanthanoxid stabilisierte Aluminiumoxid, ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 50 Gew.-% und ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Zirkonoxidgehalt von 70 Gew.-% in Wasser suspendiert. Danach
- 10 wurde der Suspension eine wäßrige Lösung von Rhodiumnitrat und Palladiumnitrat unter ständigem Rühren zugeführt und der Wabenkörper zweifach beschichtet, getrocknet und kalziniert. Jede fertige Schicht hatte folgende Zusammensetzung:

	70 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid	
	25 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 50 Gew.-% ZrO ₂	
15	32,5 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 70 Gew.-% ZrO ₂	
	1 g/l	Strontiumoxid	(auf allen Komponenten)
	0,07 g/l	Rhodium	(auf allen Komponenten)
	0,37 g/l	Palladium	(auf allen Komponenten)

- Die gesamte Edelmetallbeladung des erhaltenen Katalysators VK2 betrug 0,88 g/l
- 20 bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers.

Beispiel 2

Anfertigen der ersten Schicht:

Die erste Schicht wurde wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt. Sie enthielt nach Fertigstellung die folgenden Beschichtungsmengen:

25	76 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid	
	50 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 50 Gew.-% ZrO ₂	
	2 g/l	Strontiumoxid	(auf allen Komponenten)
	0,56 g/l	Palladium	(auf allen Komponenten)

Anfertigen der zweiten Schicht:

Auch die Herstellung der zweiten Schicht erfolgte in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise. Die fertige zweite Schicht enthielt die folgenden Beschichtungsmengen:

	65 g/l	mit Lanthan stabilisiertes Aluminiumoxid	
5	65 g/l	Cer/Zirkon-Mischoxid mit 70 Gew.-% ZrO ₂	
	0,18 g/l	Palladium	(auf allen Komponenten)
	0,14 g/l	Rhodium	(auf allen Komponenten)

Die gesamte Edelmetallbeladung des so erhaltenen Katalysators #2 betrug 0,88 g/l bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers. Das Verhältnis der Konzentration des Palladiums in der zweiten Schicht zur Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht, jeweils bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers, betrug 0,316.

Ergebnisse der Katalysatorprüfung:

Der erfindungsgemäße Katalysator #2 aus Beispiel 2 wurde im Vergleich zu dem gemäß EP 1 541 220 hergestellten VK2 aus Vergleichsbeispiel 2 untersucht. Um eine besseren Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden dieselben Materialien verwendet und beide Katalysatoren als Doppelschichtkatalysatoren ausgeführt, wobei VK2 nach Fertigstellung zwei identische Schichten enthielt. Die Katalysatoren wurden nach einer wie beschrieben durchgeführten Alterung am Motorprüfstand getestet.

Die Figuren 5 und 6 zeigen einen Vergleich der Anspringtemperaturen, wobei in Figur 5 die Temperaturen aufgetragen sind, bei denen 50 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T₅₀), während Figur 6 die Temperaturen zeigt, bei denen 90 % des Zielumsatzes erreicht wurden (T₉₀). Die Anspringtemperaturen T₅₀ des erfindungsgemäßen Katalysators #2 liegen je nach betrachtetem Schadgas um 25° bis 30° unter denen des Vergleichskatalysators VK2. Im Falle der T₉₀-Werte wurden für den erfindungsgemäßen Katalysator #2 Werte im Bereich 430 – 450°C je nach Schadgas ermittelt. Für den Vergleichskatalysator wurden für NO_x und HC T₉₀-Werte von 450°C (Meßbereichsendtemperatur) ermittelt. Der T₉₀-Wert für CO war nicht ermittelbar: Ein Zielumsatz von 90 % CO konnte im untersuchten Temperaturbereich nicht erreicht werden.

Auch im Lambdaschnitt (Figur 7) sind die Leistungsvorteile des erfindungsgemäßen Katalysators #2 gegenüber dem Katalysator gemäß EP 1 541 220 (VK2) deutlich zu erkennen.

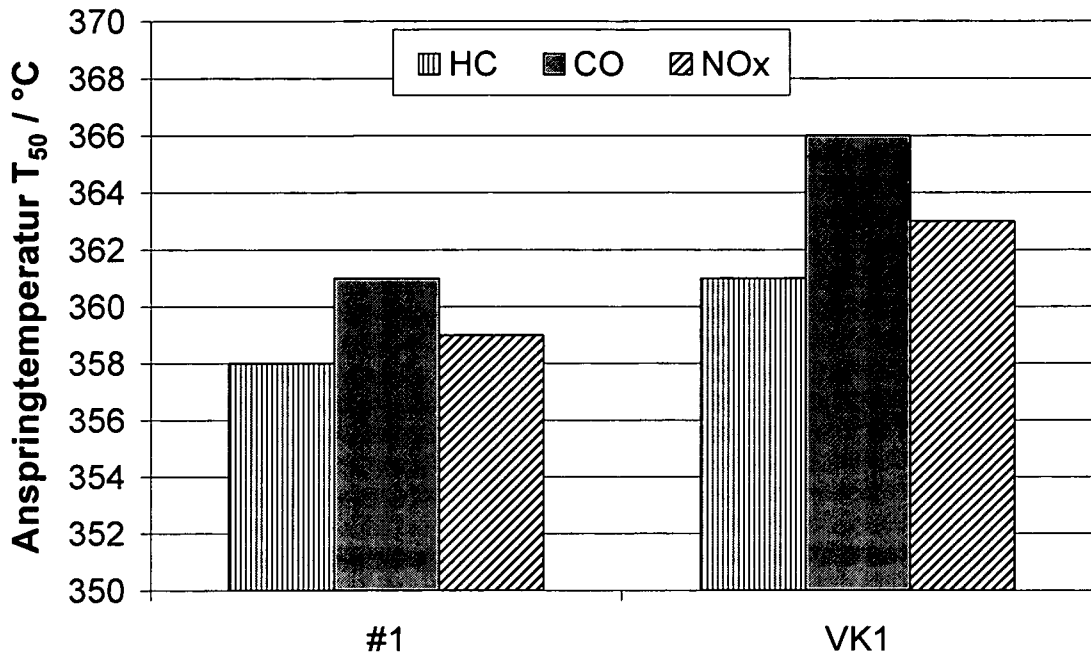
Die gemessenen Daten belegen, daß durch die konsequente räumliche Trennung
5 bestimmter oxidischer Trägermaterialien und die Vermeidung des Kontaktes von Rhodium mit dem Zirkon-ärmeren Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht zu Aktivitätsvorteilen der resultierenden Katalysatoren insbesondere nach Alterung führt.

Patentansprüche

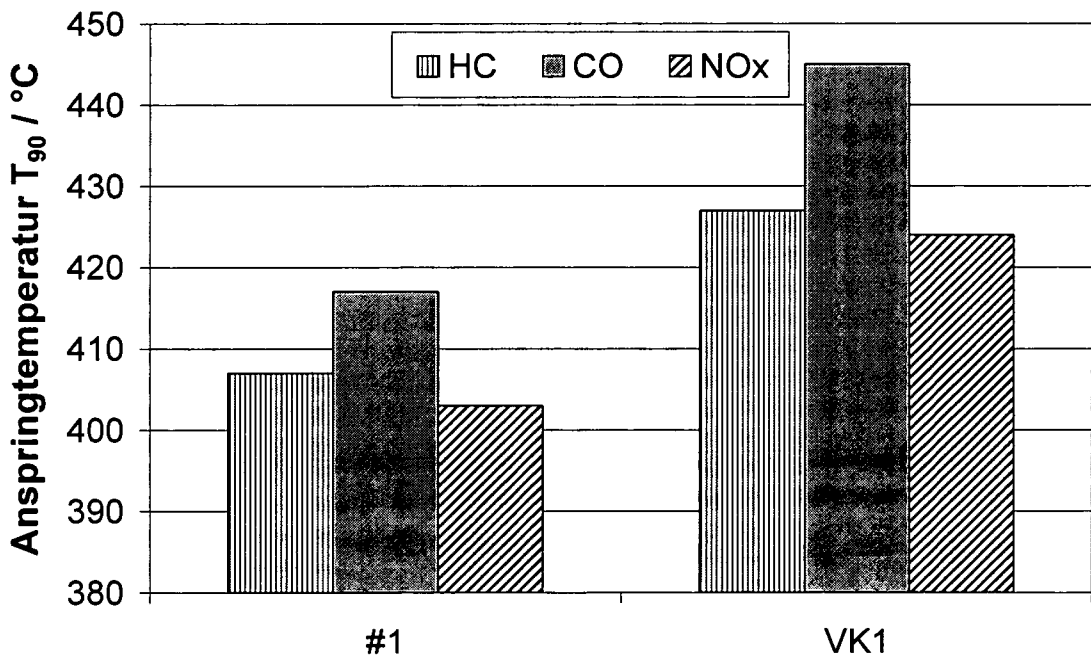
1. Doppelschichtiger Dreiweg-Katalysator auf einem inerten Katalysatorträger aus Keramik oder Metall für die Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren, dadurch gekennzeichnet,
5 daß beide Schichten jeweils ein aktives Aluminiumoxid und ein Cer/Zirkon-Mischoxid enthalten, die mit Palladium katalytisch aktiviert sind, wobei beide Oxidmaterialien der zweiten Schicht zusätzlich mit Rhodium katalytisch aktiviert sind, und das Cer/Zirkon-Mischoxid der zweiten Schicht einen höheren Zirkonoxidgehalt aufweist als das Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht.
- 10 2. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Katalysatorträger um einen Wabenkörper aus Keramik oder Metall mit einem Volumen V handelt, der parallele Strömungskanäle für die Abgase des Verbrennungsmotors aufweist, wobei die Wandflächen der
15 Strömungskanäle mit den beiden Katalysatorschichten beschichtet sind und die Konzentration des Palladiums bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers zwischen 0,1 und 10 g/L liegt.
3. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
20 daß die Konzentration des Palladiums in der zweiten Schicht kleiner ist als die Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht, jeweils bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers.
4. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Verhältnis der Konzentration des Palladiums in der zweiten Schicht bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers zur Konzentration des Palladiums in der ersten Schicht bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers zwischen 0,001 und 0,9 liegt.
5. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 4,
30 dadurch gekennzeichnet, daß aktives Aluminiumoxid und Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht zusätzlich mit Strontiumoxid oder Bariumoxid auf ihrer Oberfläche beschichtet sind.

6. Dreiweg-Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Rhodiums in der zweiten Schicht bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers zwischen 0,01 und 1 g/L beträgt.
- 5 7. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß in der zweiten Schicht das aktive Aluminiumoxid und/oder das Cer/Zirkon-Mischoxid zusätzlich mit Platin katalytisch aktiviert ist und die Konzentration des Platins bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers zwischen 0,01 und 1 g/L
10 liegt.
8. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das aktive Aluminiumoxid der ersten und zweiten Schicht jeweils mit 1 bis 10 Gew.-% Lanthanoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aluminiumoxids,
15 stabilisiert ist.
9. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cer/Zirkon-Mischoxide der beiden Schichten jeweils mit 1 bis 15 Gew.-% Metalloxiden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischoxide, stabilisiert sind,
20 wobei es sich um Oxide der Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Mangan, Titan, Silizium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium und Mischungen handelt.
10. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
25 daß das Cer/Zirkon-Mischoxid der ersten Schicht ein Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,8 bis 1,2, und das Cer/Zirkon-Mischoxid der zweiten Schicht ein Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,5 bis 0,1 aufweist.
11. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 10,
30 dadurch gekennzeichnet, daß die erste Schicht zusätzlich ein Cer/Zirkon-Mischoxid mit einem Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkonoxid von 0,5 bis 0,1 aufweist.

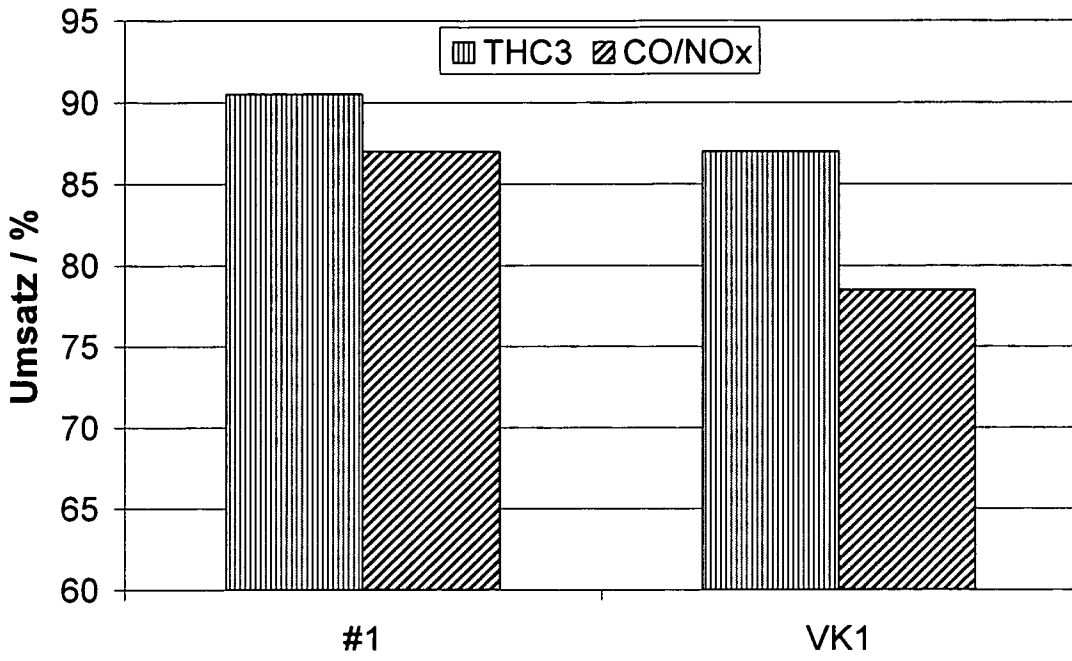
12. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die zweite Schicht zusätzlich Zirkonoxid enthält.
- 5 13. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Zirkonoxid mit 1 bis 30 Gew.-% Seltenerdoxid, bezogen auf das
Gesamtgewicht des Zirkonoxids, stabilisiert ist.
- 10 14. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Zirkonoxid nicht mehr als 10 Gew.-% Ceroxid, bezogen auf das
Gesamtgewicht des stabilisierten Zirkonoxids enthält.
- 15 15. Dreiweg-Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die erste Schicht zusätzlich Lanthanoxid oder Neodymoxid enthält.
- 15 16. Verwendung des Dreiweg-Katalysators nach einem der vorstehenden Ansprüche
als motornaher Startkatalysator oder als Hauptkatalysator im Unterbodenbereich
eines mit einem Benzinmotor ausgerüsteten Kraftfahrzeugs zur Reinigung der
Abgase des Motors.



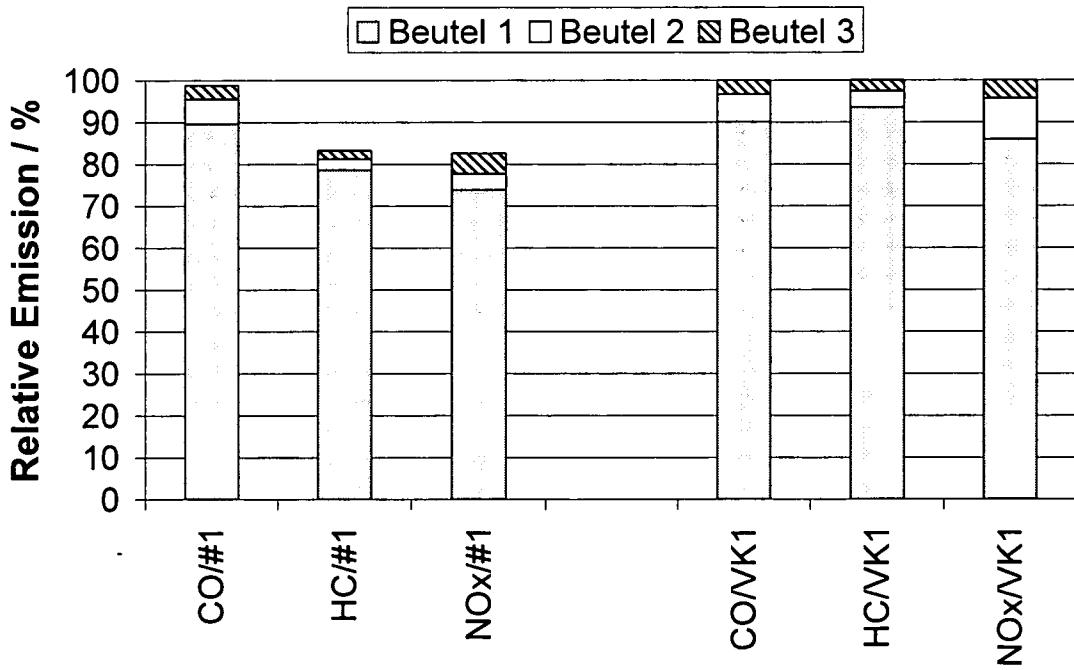
Figur 1



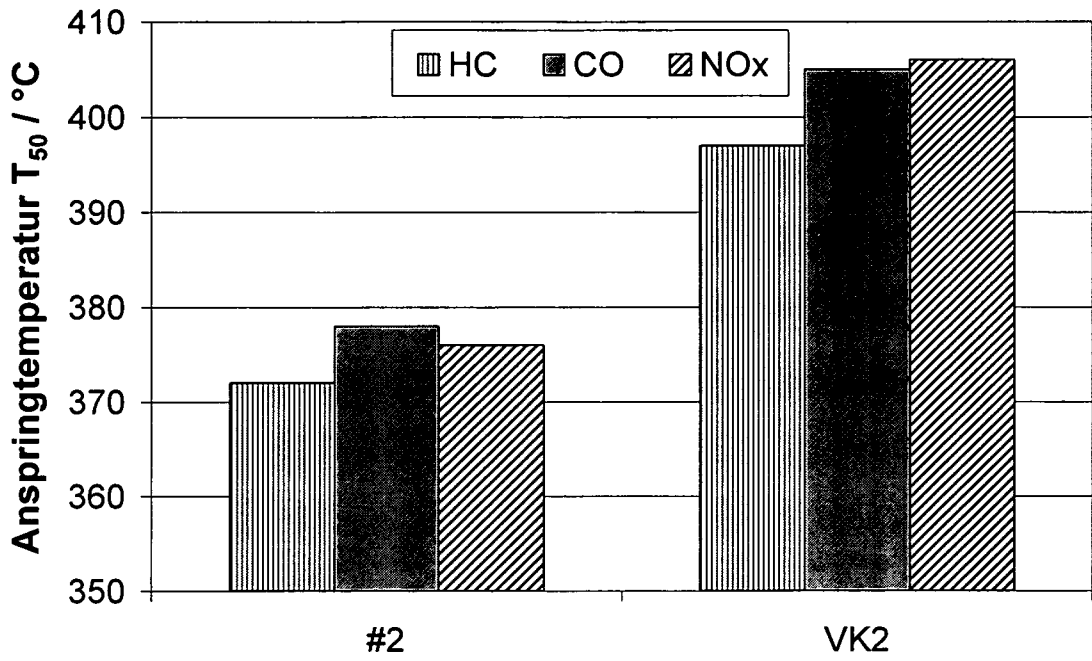
Figur 2



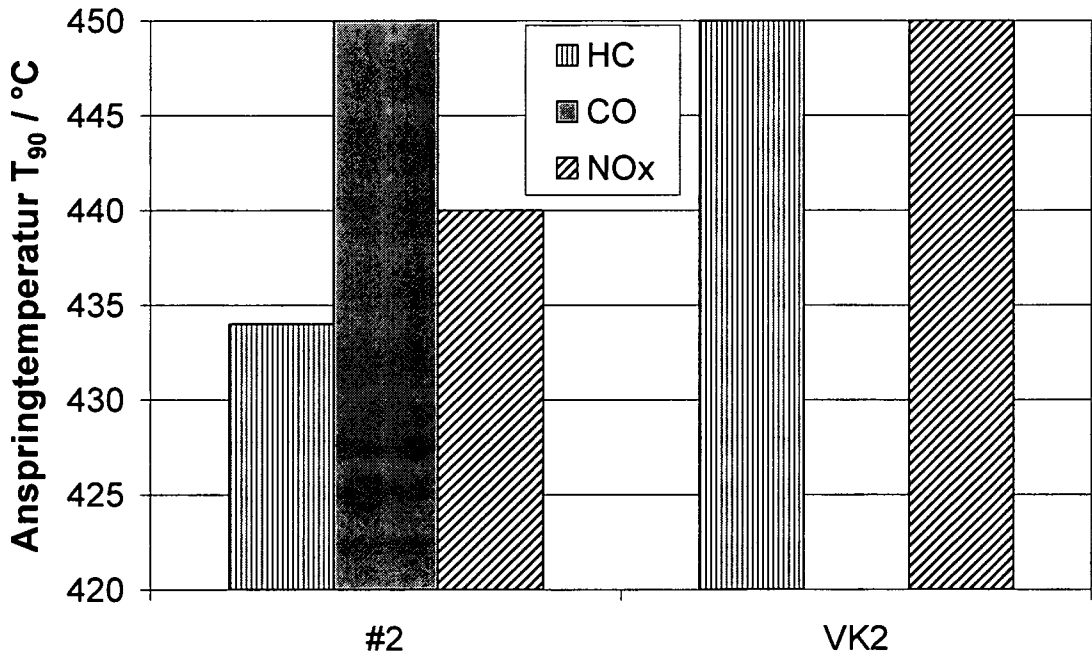
Figur 3



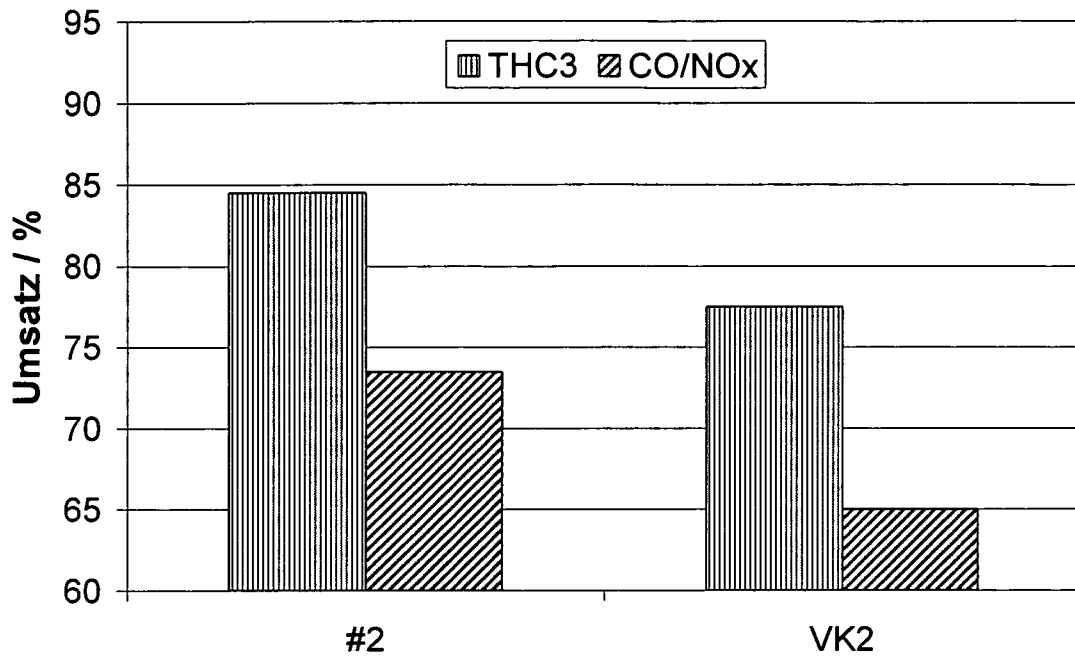
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/001216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/44 B01J23/46 B01D53/94 B01J37/02 B01J35/00

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 B01D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/180197 A1 (NUNAN JOHN G [US]) 25 September 2003 (2003-09-25) paragraphs [0028], [0048] examples C5,6,C7,8,C9,14-16 tables 1,2A,2B	1-16
A	----- US 5 212 142 A (DETLING JOSEPH C [US]) 18 May 1993 (1993-05-18)	
A	----- US 5 597 771 A (HU ZHICHENG [US] ET AL) 28 January 1997 (1997-01-28)	
A	----- US 6 080 375 A (MUSSMANN LOTHAR [DE] ET AL) 27 June 2000 (2000-06-27)	
	----- -/--	

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 document 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.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 Mai 2008

Date of mailing of the international search report

05/06/2008

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, Arnold

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/001216

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 875 290 A (DEGUSSA [DE]) 4 November 1998 (1998-11-04) cited in the application relevant für Vergleichsbespiel 1 -----	
A	EP 1 541 220 A (DELPHI TECH INC [US]) 15 June 2005 (2005-06-15) cited in the application relevant für Vergleichsbeispiel 2 -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/001216

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
us 2003180197 A1	25-09-2003	US 2005037921 A1	17-02-2005
US 5212142 A	18-05-1993	MX 9206318 A1 WO 9309146 A2 ZA 9208480 A	01-08-1993 13-05-1993 28-06-1993
US 5597771 A	28-01-1997	AT 178809 T CA 2165054 A1 DE 69417889 D1 DE 69417889 T2 EP 0705134 A1 JP 9500570 T JP 3786954 B2 JP 2005161311 A WO 9500235 A1	15-04-1999 05-01-1995 20-05-1999 07-10-1999 10-04-1996 21-01-1997 21-06-2006 23-06-2005 05-01-1995
US 6080375 A	27-06-2000	BR 9705455 A CA 2220652 A1 CN 1197686 A EP 0842700 A1 ES 2131980 T3 JP 10174846 A	28-09-1999 11-05-1998 04-11-1998 20-05-1998 01-08-1999 30-06-1998
EP 0875290 A	04-11-1998	DE 19714732 A1 JP 10296092 A US 6103660 A	15-10-1998 10-11-1998 15-08-2000
EP 1541220 A	15-06-2005	US 2005129588 A1	16-06-2005

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/001216

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/44 B01J23/46 B01D53/94 B01J37/02 B01J35/00		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole) B01J B01D		
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		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/180197 A1 (NUNAN JOHN G [US]) 25. September 2003 (2003-09-25) Absätze [0028], [0048] Beispiele C5,6,C7,8,C9,14-16 Tabellen 1,2A,2B	1-16
A	US 5 212 142 A (DETLING JOSEPH C [US]) 18. Mai 1993 (1993-05-18)	
A	US 5 597 771 A (HU ZHICHENG [US] ET AL) 28. Januar 1997 (1997-01-28)	
A	US 6 080 375 A (MUSSMANN LOTHAR [DE] ET AL) 27. Juni 2000 (2000-06-27)	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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* älteres Dokument, 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 anderen 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 30. Mai 2008		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 05/06/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Holzwarth, Arnold

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 875 290 A (DEGUSSA, [DE]) 4. November 1998 (1998-11-04) in der Anmeldung erwähnt relevant für Vergleichsbeispiel 1 -----	
A	EP 1 541 220 A (DELPHI TECH INC [US]) 15. Juni 2005 (2005-06-15) in der Anmeldung erwähnt relevant für Vergleichsbeispiel 2 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/001216

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
us 2003180197 A1	25-09-2003	US 2005037921 A1	17-02-2005
US 5212142 A	18-05-1993	MX 9206318 A1	01-08-1993
		WO 9309146 A2	13-05-1993
		ZA 9208480 A	28-06-1993
US 5597771 A	28-01-1997	AT 178809 T	15-04-1999
		CA 2165054 A1	05-01-1995
		DE 69417889 D1	20-05-1999
		DE 69417889 T2	07-10-1999
		EP 0705134 A1	10-04-1996
		JP 9500570 T	21-01-1997
		JP 3786954 B2	21-06-2006
		JP 2005161311 A	23-06-2005
		WO 9500235 A1	05-01-1995
US 6080375 A	27-06-2000	BR 9705455 A	28-09-1999
		CA 2220652 A1	11-05-1998
		CN 1197686 A	04-11-1998
		EP 0842700 A1	20-05-1998
		ES 2131980 T3	01-08-1999
		JP 10174846 A	30-06-1998
EP 0875290 A	04-11-1998	DE 19714732 A1	15-10-1998
		JP 10296092 A	10-11-1998
		US 6103660 A	15-08-2000
EP 1541220 A	15-06-2005	US 2005129588 A1	16-06-2005