

(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
07. März 2019 (07.03.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/042884 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 29/74 (2006.01) B01J 35/04 (2006.01)
B01J 29/44 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
B01J 29/67 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)
B01J 29/068 (2006.01) B01J 29/83 (2006.01)
B01J 29/56 (2006.01) B01J 29/85 (2006.01)
B01J 29/76 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
B01J 29/54 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/072869

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. August 2018 (24.08.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17188771.4 31. August 2017 (31.08.2017) EP

(71) Anmelder: UMICORE AG & CO. KG [DE/DE]; Roden-
bacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder: HENGST, Christoph; Alte Hauptstrasse 13,
35510 Butzbach (DE). LENNARTZ, Michael; Am Non-

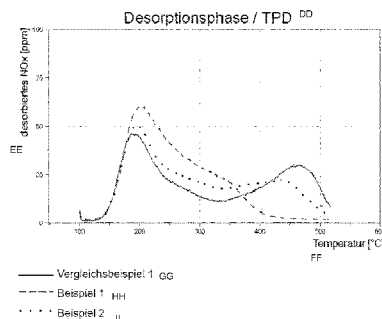
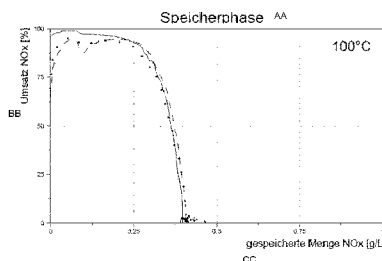
nenhof 70, 60435 Frankfurt (DE). SCHUETZE, Frank-
Walter; Roederweg 23, 63739 Aschaffenburg (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: USE OF A PALLADIUM/PLATINUM/ZEOLITE-BASED CATALYST AS PASSIVE NITROGEN OXIDE ADSORBER
FOR PURIFYING EXHAUST GAS

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG EINES PALLADIUM-PLATIN-ZEOLITH-BASIERTEN KATALYSATORS ALS PASSIVER
STICKOXID-ADSORBER ZUR ABGASREINIGUNG



Figur 1
AA storage phase
BB NOx conversion [%]
CC stored NOx amount [g/L]
DD desorption phase / TPD
EE desorbed NOx [ppm]
FF temperature [°C]
GG comparison example 1
HH example 1
II example 2

(57) Abstract: The invention relates to the use of a catalyst as a passive nitrogen oxide ad-
sorber, which has a carrier substrate, a zeolite, palladium, and platinum, wherein the palla-
dium is provided in a quantity of 0.01 to 10 wt.%, based on the sum of the weights of zeolite,
platinum, and palladium and calculated as a palladium metal, and platinum in a quantity of
0.1 to 10 wt.%, based on the weight of the palladium and calculated as a platinum metal.
The invention also relates to the use of said catalyst in connection with a SCR catalyst in
an exhaust gas system.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Kataly-
sators als Passiver Stickoxid-Adsorber, der ein Trägersubstrat, einen Zeolithen, Palladium
und Platin umfasst, wobei Palladium in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die
Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall,
und Platin in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und
berechnet als Platin-Metall, vorliegen, sowie die Verwendung dieses Katalysators in Ver-
bindung mit einem SCR- Katalysator in einem Abgassystem.

WO 2019/042884 A1

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

VERWENDUNG EINES PALLADIUM-PLATIN-ZEOLITH-BASIERTEN KATALYSATORS ALS PASSIVER STICKOXID-ADSORBER ZUR ABGASREINIGUNG

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines mit Palladium und Platin belegten Zeolithen als passiver Stickoxid-Adsorber zur passiven

5 Einlagerung von Stickoxiden aus dem Abgas eines Verbrennungsmotors.

Das Abgas von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren, beispielsweise mit Dieselmotoren, betrieben werden, enthält neben Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x) auch Bestandteile, die aus der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs im Brennraum des Zylinders herrühren. Dazu gehören neben Rest-Kohlenwasserstoffen (HC), die meist ebenfalls überwiegend gasförmig vorliegen, Partikelemissionen, die auch als „Dieselruß“ oder „Rußpartikel“ bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um komplexe Agglomerate aus überwiegend Kohlenstoffhaltigen Feststoff-Teilchen und einer anhaftenden Flüssigphase, die meist

10

15

mehrheitlich aus längerkettigen Kohlenwasserstoff-Kondensaten besteht. Die auf den festen Bestandteilen anhaftende Flüssigphase wird auch als „Soluble Organic Fraction SOF“ oder „Volatile Organic Fraction VOF“ bezeichnet.

20

Zur Reinigung dieser Abgase müssen die genannten Bestandteile möglichst vollständig in unschädliche Verbindungen umgewandelt werden, was nur unter Einsatz geeigneter Katalysatoren möglich ist.

25 Rußpartikel können sehr effektiv mit Hilfe von Partikelfiltern aus dem Abgas entfernt werden. Besonders bewährt haben sich Wandflussfilter aus keramischen Materialien. Diese sind aus einer Vielzahl von parallelen Kanälen aufgebaut, die durch poröse Wände gebildet werden. Die Kanäle sind wechselseitig an einem der beiden Enden des Filters verschlossen, so

30

dass erste Kanäle gebildet werden, die an der ersten Seite des Filters offen und auf der zweiten Seite des Filters verschlossen sind, sowie zweite Kanäle, die an der ersten Seite des Filters verschlossen und auf der zweiten Seite des Filters offen sind. Das beispielsweise in die ersten Kanäle

einströmende Abgas kann den Filter nur über die zweiten Kanäle wieder verlassen und muss zu diesem Zweck durch die porösen Wände zwischen den ersten und zweiten Kanälen durchfließen. Beim Durchtritt des Abgases durch die Wand werden die Partikel zurückgehalten.

- 5 Es ist bekannt, dass Partikelfilter mit katalytisch aktiven Beschichtungen versehen werden können. So beschreibt beispielsweise die EP1820561 A1 die Beschichtung eines Dieselpartikelfilters mit einer Katalysatorschicht, die das Abbrennen der gefilterten Rußpartikel erleichtert.
- 10 Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist die selektive katalytische Reduktion mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator (SCR-Verfahren). Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit Ammoniak als Reduktionsmittel zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.
- 15 Als SCR-Katalysatoren können beispielsweise Eisen- und insbesondere Kupfer-ausgetauschte Zeolithe verwendet werden, siehe zum Beispiel WO2008/106519 A1, WO2008/118434 A1 und WO2008/132452 A2. SCR-Katalysatoren für die Umsetzung von Stickoxiden mit Ammoniak enthalten keine Edelmetalle, insbesondere kein Platin und kein Palladium. In
- 20 Gegenwart dieser Metalle würde nämlich die Oxidation von Ammoniak mit Sauerstoff zu Stickoxiden bevorzugt ablaufen und die SCR-Reaktion (Umsetzung von Ammoniak mit Stickoxid) ins Hintertreffen geraten. Soweit in der Literatur bisweilen von Platin- bzw. Palladium-ausgetauschten Zeolithen als „SCR-Katalysatoren“ die Rede ist, so bezieht sich dies nicht
- 25 auf die NH_3 -SCR-Reaktion, sondern auf die Reduktion von Stickoxiden mittels Kohlenwasserstoffen. Allerdings ist letztgenannte Umsetzung nur wenig selektiv, so dass sie statt „SCR-Reaktion“ zutreffender „HC-DeNO_x-Reaktion“ genannt wird.
- Der als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosierung
- 30 einer Ammoniakvorläuferverbindung, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden.

SCR-Katalysatoren haben den Nachteil, dass sie erst ab einer Abgas-temperatur von ca. 180 bis 200°C arbeiten und somit Stickoxide, die in der Kaltstartphase des Motors gebildet werden, nicht umsetzen.

- 5 Zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas sind daneben sogenannte Stickoxid-Speicherkatalysatoren, für die auch der Begriff „Lean NOx Trap“ oder „LNT“ üblich ist, bekannt. Deren Reinigungswirkung beruht darauf, dass in einer mageren Betriebsphase des Motors die Stickoxide vom Speichermaterial des Speicherkatalysators vorwiegend in Form von Nitraten
10 gespeichert werden und diese in einer darauf folgenden fetten Betriebsphase des Motors wieder zersetzt und die so freiwerdenden Stickoxide mit den reduzierenden Abgasanteilen am Speicherkatalysator zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden. Diese Arbeitsweise ist beispielsweise in der SAE-Schrift SAE 950809 beschrieben.
- 15 Als Speichermaterialien kommen insbesondere Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, der Alkalimetalle, der Seltenerdmetalle oder Mischungen davon in Frage. Diese Verbindungen sind aufgrund ihrer basischen Eigenschaften in der Lage, mit den sauren Stickoxiden des Abgases Nitrate zu bilden und sie auf diese Weise zu
20 speichern. Sie sind zur Erzeugung einer großen Wechselwirkungsfläche mit dem Abgas in möglichst hoher Dispersion auf geeigneten Trägermaterialien abgeschieden. Stickoxid-Speicherkatalysatoren enthalten darüber hinaus in der Regel Edelmetalle wie Platin, Palladium und/oder Rhodium als katalytisch aktive Komponenten. Deren Aufgabe ist es einerseits, unter
25 mageren Bedingungen NO zu NO₂, sowie CO und HC zu CO₂ und H₂O zu oxidieren und andererseits während der fetten Betriebsphasen, in denen der Stickoxid-Speicherkatalysator regeneriert wird, freigesetztes NO₂ zu Stickstoff zu reduzieren.
- Moderne Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind beispielsweise in EP0885650
30 A2, US2009/320457, WO2012/029050 A1 und WO2016/020351 A1 beschrieben.

Es ist bereits bekannt, Rußpartikelfilter und Stickoxid-Speicher-katalysatoren zu kombinieren. So beschreiben beispielsweise die EP1420 149 A2 und die US2008/141661 Systeme aus einem Dieselpartikelfilter und einem abströmseitig angeordneten Stickoxid-Speicherkatalysator.

5

Darüber hinaus ist bereits in beispielsweise EP1393069 A2, EP1433519 A1, EP2505803 A2 und US2014/322112 vorgeschlagen worden, Partikelfilter mit Stickoxid-Speicherkatalysatoren zu beschichten.

Die US2014/322112 beschreibt eine Zonierung der Beschichtung des
10 Partikelfilters mit Stickoxid-Speicherkatalysator dergestalt, dass sich eine Zone ausgehend vom anströmseitigen Ende des Partikelfilters in den Eingangskanälen und eine andere Zone ausgehend vom abströmseitigen Ende des Partikelfilters in den Ausgangskanälen befindet.

Die in der SAE-Schrift SAE 950809 beschriebene Arbeitsweise, bei der
15 Stickoxide von einem Stickoxid-Speicherkatalysator in einer mageren Betriebsphase des Motors gespeichert und in einer darauf folgenden fetten Betriebsphase wieder freigesetzt werden, wird auch als aktive Stickoxid-Speicherung bezeichnet.

Daneben ist auch ein als passive Stickoxid-Speicherung bekanntes
20 Verfahren beschrieben worden. Dabei werden Stickoxide in einem ersten Temperaturbereich gespeichert und in einem zweiten Temperaturbereich wieder freigesetzt, wobei der zweite Temperaturbereich bei höheren Temperaturen liegt als der erste Temperaturbereich. Zur Durchführung dieses Verfahrens werden passive Stickoxid-Speicherkatalysatoren
25 verwendet, die auch als PNA (für „passive NOx-Adsorber“) bezeichnet werden.

Mittels passiver Stickoxid-Speicherkatalysatoren können Stickoxide insbesondere bei Temperaturen unter 200°C, bei denen ein SCR-Katalysator seine Betriebstemperatur noch nicht erreicht hat, gespeichert und wieder
30 freigesetzt werden, sobald der SCR-Katalysator betriebsbereit ist. Durch die Zwischenspeicherung der vom Motor emittierten Stickoxide unterhalb von 200°C und deren konzertierter Freisetzung oberhalb von 200°C kann also

eine gesteigerte Gesamt-Stickoxid-Umsetzung des Abgasnachbehandlungssystems realisiert werden.

Als passiver Stickoxid-Speicherkatalysator ist auf Ceroxid geträgertes

5 Palladium beschrieben worden, siehe zum Beispiel WO2008/047170 A1 und WO2014/184568 A1, das gemäß WO2012/071421 A2 und WO2012/156883 A1 auch auf einen Partikelfilter beschichtet werden kann.

Aus WO2012/166868 A1 ist bekannt, als passiven Stickoxid-Speicherkatalysator einen Zeolithen zu verwenden, der beispielsweise Palladium und
10 ein weiteres Metall, wie zum Beispiel Eisen, enthält.

Die WO2015/085303 A1 offenbart passive Stickoxid-Speicherkatalysatoren, die ein Edelmetall und ein kleinporiges Molekularsieb mit einer maximalen Ringgröße von acht tetraedrischen Atomen enthalten.

15 Moderne und zukünftige Dieselmotoren werden immer effizienter, wodurch auch die Abgastemperaturen sinken. Parallel dazu werden die Gesetzgebungen hinsichtlich des Umsatzes von Stickoxiden kontinuierlich strenger. Dies führt dazu, dass SCR-Katalysatoren alleine nicht mehr ausreichen, um die Stickoxid-Grenzwerte einzuhalten. Es besteht insbesondere weiter
20 Bedarf nach technischen Lösungen, die gewährleisten, dass in der Kaltstartphase des Motors gebildete Stickoxide nicht in die Umwelt entweichen. Des Weiteren müssen technische Lösungen gewährleisten, dass gespeicherte Stickoxide im Betriebsfenster eines abströmseitigen SCR-Katalysators möglichst vollständig wieder freigesetzt (desorbiert) werden.

25

Es wurde nun gefunden, dass mit Palladium und Platin belegte Zeolithe hervorragende passive Stickoxidadsorbereigenschaften aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach die Verwendung eines

30 Katalysators, der ein Trägersubstrat der Länge L und eine Beschichtung A umfassend einen Zeolithen, Palladium und Platin umfasst, wobei Palladium in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und

Platin in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall vorliegen, als passiver Stickoxid-Adsorber, der Stickoxide in einem ersten Temperaturbereich speichert und in einem zweiten Temperaturbereich wieder freisetzt, wobei der zweite

5 Temperaturbereich bei höheren Temperaturen liegt als der erste Temperaturbereich.

Zeolithe sind zwei- oder dreidimensionale Strukturen, als deren kleinste Strukturen SiO_4 - und AlO_4 -Tetraeder angesehen werden können. Diese

10 Tetraeder fügen sich zu größeren Strukturen zusammen, wobei jeweils zwei über ein gemeinsames Sauerstoffatom verbunden sind. Dabei können Ringe verschiedener Größe gebildet werden, beispielsweise Ringe aus vier, sechs oder auch neun tetraedrisch koordinierten Silizium- oder Aluminiumatomen. Die verschiedenen Zeolithtypen werden häufig über die größte Ringgröße

15 definiert, weil diese Größe bestimmt, welche Gastmoleküle in die Zeolithstruktur eindringen können und welche nicht. Es ist geläufig, großporige Zeolithe mit einer maximalen Ringgröße von 12, mittelporige Zeolithe mit einer maximalen Ringgröße von 10 und kleinporige Zeolithe mit einer maximalen Ringgröße von 8 zu unterscheiden.

20 Zeolithe werden des Weiteren von der Strukturkommission der International Zeolite Association in Strukturtypen unterteilt, die jeweils mit einem Code aus drei Buchstaben belegt sind, siehe zum Beispiel Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, 5. Auflage, 2001.

25 Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst einen Zeolithen, der großporig, mittelporig oder kleinporig sein kann.

In einer Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verwendung einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 6 tetraedrisch koordinierten Atomen

30 gebildet werden und der beispielsweise den Strukturtypen AFG, AST, DOH, FAR, FRA, GIU, LIO, LOS, MAR, MEP, MSO, MTN, NON, RUT, SGT, SOD, SVV, TOL oder UOZ angehört.

- Ein Zeolith vom Strukturtyp AFG ist Afghanit. Zeolithe vom Strukturtyp AST sind AIPO-16 und Octadecasil. Ein Zeolith vom Strukturtyp DOH ist Docecasil 1H. Ein Zeolith vom Strukturtyp FAR ist Farneseit. Ein Zeolith vom Strukturtyp FRA ist Franzinit. Ein Zeolith vom Strukturtyp GIU ist
- 5 Giuseppetit. Ein Zeolith vom Strukturtyp LIO ist Liottit. Zeolithe vom Strukturtyp LOS sind Losod und Bystrit. Ein Zeolith vom Strukturtyp MAR ist Marinellit. Ein Zeolith vom Strukturtyp MEP ist Melanophlogit. Zeolithe vom Strukturtyp MSO sind MCM-61 und Mu-13. Zeolithe vom Strukturtyp MTN sind ZSM-39, CF-4, Docecasil-3C und Holdstit. Zeolithe vom Strukturtyp
- 10 NON sind Nonasil, CF-3 und ZSM-51. Zeolithe vom Strukturtyp RUT sind RUB-10 und Nu-1. Ein Zeolith vom Strukturtyp SGT ist Sigma-2. Zeolithe vom Strukturtyp SOD sind Sodalith, AIPO-20, Bicchulit, Danalit, G, Genthelvit, Hauyn, Herlvin, Nosean, SIZ-9, TMA und Tugtupit. Ein Zeolith vom Strukturtyp UOZ ist IM-10.
- 15 Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst bevorzugt einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 6 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der dem Strukturtyp SOD angehört.
- Besonders geeignete Zeolithe, die dem Strukturtyp SOD angehören sind literaturbekannt. So ist zum Beispiel die Synthese von AIPO-20 in US
- 20 4,310,440 beschrieben.

- In einer anderen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verwendung einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 8 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der den Strukturtypen ABW,
- 25 ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFV, AFX, ANA, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BIK, BRE, CAS, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EEI, EPI, ERI, ESV, ETL, GIS, GOO, IFY, IHW, IRN, ITE, ITW, JBW, JNT, JOZ, JSN, JSW, KFI, LEV, -LIT, LTA, LTJ, LTN, MER, MON, MTF, MWF, NPT, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, RWR, SAS, SAT, SAV, SBN, SIV, THO, TSC, UEI, UFI,
- 30 VNI, YUG oder ZON angehört.
- Ein Zeolith vom Strukturtyp ABW ist Li-A. Ein Zeolith vom Strukturtyp ACO ist ACP-1. Zeolithe vom Strukturtyp AEI sind SAPO-18, SIZ-8 und SSZ-39. Zeolithe vom Strukturtyp AEN sind AIPO-53, IST-2, JDF-2, MCS-1, Mu-10

und UiO-12-500. Ein Zeolith vom Strukturtyp AFT ist AIPO-52. Zeolithe vom Strukturtyp AFX sind SAPO-56 und SSZ-16. Zeolithe vom Strukturtyp ANA sind Analcim, AIPO-24, Leucit, Na-B, Pollucit und Wairakit. Zeolithe vom Strukturtyp APC sind AIPO-C und AIPO-H3. Zeolithe vom Strukturtyp APD sind AIPO-D und APO-CJ3. Zeolithe vom Strukturtyp ATN sind MAPO-39 und SAPO-39. Zeolithe vom Strukturtyp ATT sind AIPO-33 und RMA-3. Ein Zeolith vom Strukturtyp ATV ist AIPO-25. Ein Zeolith vom Strukturtyp AWO ist AIPO-21. Ein Zeolith vom Strukturtyp AWW ist AIPO-22. Zeolithe vom Strukturtyp BCT sind Metavariscit und Svyatoslavit. Ein Zeolith vom Strukturtyp BIK ist Bikitait. Zeolithe vom Strukturtyp BRE sind Brewsterit und CIT-4. Ein Zeolith vom Strukturtyp CAS ist EU-20b. Zeolithe vom Strukturtyp CDO sind CDS-1, MCM-65 und UZM-25. Zeolithe vom Strukturtyp CHA sind AIPO-34, Chabazit, DAF-5, Linde-D, Linde-R, LZ-218, Phi, SAPO-34, SAPO-47, SSZ-13, UiO-21, Willherndersonit, ZK-14 und ZYT-6. Zeolithe vom Strukturtyp DDR sind Sigma-1 und ZSM-58. Zeolithe vom Strukturtyp DFT sind DAF-2 und ACP-3. Zeolithe vom Strukturtyp EAB sind TMA-E und Bellbergit. Zeolithe vom Strukturtyp EDI sind Edingtonit, K-F, Linde F und Zeolite N. Zeolithe vom Strukturtyp ERI sind Erionit, AIPO-17, Linde T, LZ-220, SAPO-17 und ZSM-34. Ein Zeolith vom Strukturtyp ESV ist ERS-7. Zeolithe vom Strukturtyp GIS sind Gismondin, Amicit, Garronit, Gobbinsit, MAPO-43, Na-P1, Na-P2 und SAPO-43. Ein Zeolith vom Strukturtyp IHW ist ITQ-3. Zeolithe vom Strukturtyp ITE sind ITQ-3, Mu-14 und SSZ-36. Ein Zeolith vom Strukturtyp ITW ist ITQ-12. Zeolithe vom Strukturtyp JBW sind Na-J und Nephelin. Zeolithe vom Strukturtyp KFI sind ZK-5, P und Q. Zeolithe vom Strukturtyp LEV sind Levyne, Levynit, AIP-35, LZ-132, NU-3, SAPO-35 und ZK-20. Ein Zeolith vom Strukturtyp -LIT ist Lithosit. Zeolithe vom Strukturtyp LTA sind Linde Typ A, Alpha, ITQ-29, LZ-215, N-A, UZM-9, SAPO-42, ZK-21, ZK-22 und ZK-4. Zeolithe vom Strukturtyp LTN sind Linde Typ N und NaZ-21. Zeolithe vom Strukturtyp MER sind Merlinoit, K-M, Linde W und Zeolite W. Zeolithe vom Strukturtyp MTF sind MCM-35 und UTM-1. Zeolithe vom Strukturtyp NSI sind Nu-6(2) und EU-20. Zeolithe vom Strukturtyp OWE sind UiO-28 und ACP-2. Zeolithe vom Strukturtyp PAU sind Paulingit und ECR-18. Zeolithe vom Strukturtyp

PHI sind Philippsit, DAF-8, Harmotom, Wellsit und ZK-19. Zeolithe vom Strukturtyp RHO sind Rho und LZ-214. Zeolithe vom Strukturtyp RTH sind RUB-13, SSZ-36 und SSZ-50. Ein Zeolith vom Strukturtyp RWR ist RUB-24. Zeolithe vom Strukturtyp SAS sind STA-6 und SSZ-73. Ein Zeolith vom Strukturtyp SAT ist STA-2. Zeolithe vom Strukturtyp SBN sind UCSB-89 und SU-46. Ein Zeolith vom Strukturtyp SIV ist SIZ-7. Ein Zeolith vom Strukturtyp THO ist Thomsonit. Ein Zeolith vom Strukturtyp UEI ist Mu-18. Ein Zeolith vom Strukturtyp UFI ist UZM-5. Ein Zeolith vom Strukturtyp VNI ist VPI-9. Zeolithe vom Strukturtyp YUG sind Yugawaralit und Sr-Q. Zeolithe vom Strukturtyp ZON sind ZAPO-M1 und UiO-7.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst bevorzugt einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 8 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der dem Strukturtyp ABW, AEI, AFX, CHA, ERI, ESV, KFI, LEV oder LTA angehört.

Die Synthese von Zeolithen des Strukturtyps AEI ist beispielsweise in US 2015/118150 beschrieben, die von SSZ-39 in der US 5,958,370. Zeolithe vom Strukturtyp AFX sind aus WO2016/077667 A1 bekannt. Zeolithe vom Strukturtyp CHA sind in der Literatur umfangreich beschrieben, siehe zum Beispiel US 4,544,538 für SSZ-13. ZK-5, das dem Strukturtyp KFI angehört ist zum Beispiel in EP288293 A2 beschrieben. Zeolithe vom Strukturtyp LEV sind zum Beispiel in EP40016 A1, EP255770A2 und EP3009400A1 beschrieben. Zeolithe, die dem Strukturtyp LTA angehören sind beispielsweise als SAPO-42, ZK-4, ZK-21 und ZK-22 literaturbekannt. So ist zum Beispiel die Synthese von ZK-4 beschrieben von Leiggener et al. in Material Syntheses, Springer Vienna, 2008 (Herausgeber, Schubert, Hüsing, Laine), Seiten 21-28). ZK-21 ist in US 3,355,246 und SAPO-42 in US2014/170062 beschrieben

In einer anderen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verwendung einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 9 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der beispielsweise den Strukturtypen -CHI, LOV, NAB, NAT, RSN, STT oder VSV angehört.

Ein Zeolith vom Strukturtyp –CHI ist Chiavennit. Ein Zeolith vom Strukturtyp LOV ist Lovdarit. Ein Zeolith vom Strukturtyp NAB ist Nabesit. Zeolithe vom Strukturtyp NAT sind Natrolit, Gonnardit, Mesolit, Metanatrolit, Paranatrolit, Tetranatrolite und Scolecit. Ein Zeolith vom Strukturtyp RSN ist
5 RUB-17. Ein Zeolith vom Strukturtyp STT ist SSZ-23. Zeolithe vom Strukturtyp VSV sind Gaultit, VPI-7 und VSV-7.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst bevorzugt einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 9 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der dem Strukturtyp STT angehört. Ein besonders geeigneter
10 Zeolith vom Strukturtyp STT ist SSZ-23. SSZ-23 ist in der US 4,859,442 beschrieben und kann nach den dort angegebenen Herstellungsverfahren erhalten werden.

In einer anderen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße
15 Verwendung einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 10 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der beispielsweise den Strukturtypen FER, MEL, MFI, MTT, MWW oder SZR angehört. Zeolithe, die dem Strukturtyp FER angehören sind literaturbekannt. So ist ZSM-35 in US 4,107,196, NU-23 in EP 103981 A1, FU-9 in EP 55529 A1,
20 ISI-6 in US 4,695,440 und Ferrierit zum Beispiel in US 3,933,974, US 4,000,248 und US 4,251,499 beschrieben. Zeolithe, die dem Strukturtyp MEL angehören sind literaturbekannt. So ist ZSM-11 in Nature 275, 119-120, 1978, SSZ-46 in US 5,968,474 und TS-2 in BE 1001038 beschrieben.
25 Zeolithe, die dem Strukturtyp MTT angehören sind literaturbekannt. So ist ZSM-23 in US 4,076,842, EU-13 in US 4,705,674 und ISI-4 in US 4,657,750 beschrieben. Daneben befasst sich die US 5,314,674 mit der Synthese von Zeolithen des Strukturtyps MTT. Zeolithe, die dem Strukturtyp MFI angehören sind zum Beispiel unter den
30 Namen ZSM-5, ZS-4, AZ-1, FZ-1, LZ-105, NU-4, NU-5, TS-1, TS, USC-4 und ZBH literaturbekannt. So ist ZSM-5 zum Beispiel in US 3,702,886 und US 4,139,600 beschrieben.

Zeolithe, die dem Strukturtyp MWW angehören sind literaturbekannt. So ist SSZ-25 in US 4,826,667, MCM-22 in Zeolites 15, Issue 1, 2-8,1995, ITQ-1 in US 6,077,498 und PSH-3 in US 4,439,409 beschrieben.

Zeolithe, die dem Strukturtyp SZR angehören sind literaturbekannt. So ist

- 5 SUZ-4 in J.Chem.Soc., Chem. Commun., 1993, 894-896 beschrieben.

Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst bevorzugt einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 10 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der dem Strukturtyp FER angehört.

- 10 In einer anderen Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Verwendung einen Zeolithen, dessen größte Kanäle von 12 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der beispielsweise den Strukturtypen AFI, AFR, AFS, AFY, ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, IWR, IWW,
- 15 IWW, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OSI, -RON, RWY, SAO, SBE, SBS, SBT, SFE, SFO, SOS, SSY, USI oder VET angehört.
- Zeolithe vom Strukturtyp AFI sind AIPO-5, SSZ-24 und SAPO-5. Zeolithe vom Strukturtyp AFR sind SAPO-40 und AIPO-40. Ein Zeolith vom Strukturtyp AFS ist MAPO-46. Ein Zeolith vom Strukturtyp ASV ist ASU-7.
- 20 Zeolithe vom Strukturtyp ATO sind SAPO-31 und AIPO-31. Zeolithe vom Strukturtyp ATS sind SSZ-55 und AIPO-36. Zeolithe vom Strukturtyp BEA sind Beta und CIT-6. Zeolithe vom Strukturtyp BPH sind Linde Q, STA-5 und UZM-4. Zeolithe vom Strukturtyp CAN sind ECR-5, Davyn, Microsommit, Tiptopit und Vishnevit. Zeolithe vom Strukturtyp CON sind CIT-1, SS-26
- 25 und SSZ-33. Ein Zeolithe vom Strukturtyp DFO ist DAF-1. Zeolithe vom Strukturtyp EMT sind EMC-2, CSZ-1, ECR-30, ZSM-20 und ZSM-3. Zeolithe vom Strukturtyp EON sind ECR-1 und TUN-7. Ein Zeolith vom Strukturtyp EZT ist EMM-3. Zeolithe vom Strukturtyp FAU sind Faujasit, LZ-210, SAPO-37, CSZ-1, ECR-30, ZSM-20 und ZSM-3. Ein Zeolith vom Strukturtyp GME
- 30 ist Gmelinit. Ein Zeolith vom Strukturtyp GON ist GUS-1. Zeolithe vom Strukturtyp IFR sind ITQ-4, MCM-58 und SSZ-42. Ein Zeolith vom Strukturtyp ISV ist ITQ-7. Ein Zeolith vom Strukturtyp IWR ist ITQ-24. Ein Zeolith vom Strukturtyp IWW ist ITQ-27. Ein Zeolith vom Strukturtyp IWW

- ist ITQ-22. Zeolithe vom Strukturtyp LTL sind Linde Typ L und LZ-212. Zeolithe vom Strukturtyp MAZ sind Mazzit, LZ-202, Omega und ZSM-4. Zeolithe vom Strukturtyp MEI sind ZSM-18 und ECR-40. Zeolithe vom Strukturtyp MOR sind Mordenit, LZ-211 und Na-D. Ein Zeolith vom
- 5 Strukturtyp MOZ ist ZSM-10. Ein Zeolith vom Strukturtyp MSE ist MCM-68. Zeolithe vom Strukturtyp MTW sind ZSM-12, CZH-5, NU-13, TPZ-12, Theta-3 und VS-12. Zeolithe vom Strukturtyp OFF sind Offretit, LZ-217, Linde T und TMA-O. Ein Zeolith vom Strukturtyp OSI ist UiO-6. Ein Zeolith vom Strukturtyp RWY ist UCR-20. Ein Zeolith vom Strukturtyp SAO ist STA-1. Ein
- 10 Zeolith vom Strukturtyp SFE ist SSZ-48. Ein Zeolith vom Strukturtyp SFO ist SSZ-51. Zeolithe vom Strukturtyp SOS sind SU-16 und FJ-17. Ein Zeolith vom Strukturtyp SSY ist SSZ-60. Ein Zeolith vom Strukturtyp USI ist IM-6. Ein Zeolith vom Strukturtyp VET ist VPI-8.
- Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst bevorzugt einen Zeolithen,
- 15 dessen größte Kanäle von 12 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der dem Strukturtyp BEA oder FAU angehört. Zeolithe der Strukturtypen BEA und FAU, sowie deren Herstellung sind in der Literatur ausführlich beschrieben.
- 20 Die erfindungsgemäße Verwendung umfasst ganz besonders bevorzugt einen Zeolithen der dem Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV, LTA, MFI, SOD oder STT angehört.
- Weiterhin umfasst die erfindungsgemäße Verwendung ganz besonders
- 25 bevorzugt einen Zeolithen der dem Strukturtyp MWW angehört.
- Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator umfasst Palladium und Platin. Beide liegen dabei bevorzugt als Kation in der Zeolithstruktur vor, das heißt in ionenausgetauschter Form. Sie können aber auch ganz oder teilweise als
- 30 Metall und/oder als Oxid in der Zeolith-Struktur und/oder auf der Oberfläche der Zeolithstruktur vorliegen.

Das Palladium liegt bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, vor.

- 5 Platin liegt bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,5 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, vor.

- Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator umfasst in einer
10 Ausführungsform außer Palladium und Platin kein weiteres Metall, insbesondere weder Kupfer, noch Eisen.

- In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst der erfindungsgemäß verwendete Katalysator einen mit 0,5 bis 3 Gew.-% Palladium, bezogen auf
15 die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und 0,5 bis 5 Gew.-% Platin, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, belegter, insbesondere ionenausgetauschter, Zeolithen vom Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV, LTA, MFI, SOD oder STT.

- 20 Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator umfasst einen Tragkörper. Dieser kann ein Durchflusssubstrat oder ein Wandflussfilter sein. Ein Wandflussfilter ist ein Tragkörper, der Kanäle der Länge L umfasst, die sich parallel zwischen einem ersten und einem zweiten Ende des
25 Wandflussfilters erstrecken, die abwechselnd entweder am ersten oder am zweiten Ende verschlossen sind und die durch poröse Wände getrennt sind. Ein Durchflusssubstrat unterscheidet sich von einem Wandflussfilter insbesondere darin, dass die Kanäle der Länge L an ihren beiden Enden offen sind.
30 Wandflussfilter weisen in unbeschichtetem Zustand beispielsweise Porositäten von 30 bis 80, insbesondere 50 bis 75% auf. Ihre durchschnittliche Porengröße beträgt in unbeschichtetem Zustand beispielsweise 5 bis 30 Mikrometer.

In der Regel sind die Poren des Wandflussfilters sogenannte offene Poren, das heißt sie haben eine Verbindung zur den Kanälen. Des Weiteren sind die Poren in der Regel untereinander verbunden. Dies ermöglicht einerseits die leichte Beschichtung der inneren Porenoberflächen und andererseits eine
5 leichte Passage des Abgases durch die porösen Wände des Wandflussfilters.

Durchflusssubstrate sind dem Fachmann ebenso wie Wandflussfilter bekannt und sind am Markt erhältlich. Sie bestehen beispielsweise aus Silicium-Carbid, Aluminium-Titanat oder Cordierit.

10

Alternativ können auch Trägersubstrate verwendet werden, die aus gewellten Blättern aus inerten Materialien aufgebaut sind. Geeignete inerte Materialien sind zum Beispiel faserförmige Materialien mit einem durchschnittlichen Faserdurchmesser von 50 bis 250 µm und einer
15 durchschnittlichen Faserlänge von 2 bis 30 mm. Bevorzugt sind faserförmige Materialien hitzebeständig und bestehen aus Siliziumdioxid, insbesondere aus Glasfasern.

Zur Herstellung solcher Trägersubstrate werden zum Beispiel Blätter aus den genannten Fasermaterialien in bekannter Weise gewellt und die
20 einzelnen gewellten Blätter zu einem zylindrischen monolithisch strukturierten Körper mit den Körper durchziehenden Kanälen geformt. Vorzugsweise wird durch Aufschichten einer Anzahl der gewellten Blätter zu parallelen Schichten mit unterschiedlicher Orientierung der Wellung zwischen den Schichten ein monolithisch strukturierter Körper mit einer
25 kreuzweisen Wellungsstruktur geformt. In einer Ausführungsform können zwischen den gewellten Blättern ungewellte, d.h. flache Blätter angeordnet sein.

Trägersubstrate aus gewellten Blättern können direkt mit dem erfindungsgemäßen Katalysator beschichtet werden, vorzugsweise werden sie aber
30 zunächst mit einem inerten Material, zum Beispiel Titandioxid, und erst dann mit dem katalytischen Material beschichtet.

Zeolith und das Palladium und Platin liegen bei der erfindungsgemäßen Verwendung in Form der Beschichtung A auf dem Trägersubstrat vor. Dabei kann sich die Beschichtung über die gesamte Länge L des Trägersubstrates oder nur über einen Teil davon erstrecken.

5

Im Falle eines Wandflussfilters kann sich die Beschichtung A auf den Oberflächen der Eingangskanäle, auf den Oberflächen der Ausgangskanäle und/oder in der porösen Wand zwischen Ein- und Ausgangskanälen befinden.

10

Erfindungsgemäße verwendete Katalysatoren, bei denen der Zeolith und das Palladium und Platin in Form einer Beschichtung A auf dem Trägersubstrat vorliegen, können nach dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden, so etwa nach den üblichen Tauchbeschichtungsverfahren bzw. Pump- und Saug-Beschichtungsverfahren mit sich anschließender thermischer Nachbehandlung (Kalzination). Dem Fachmann ist bekannt, dass im Falle von Wandflussfiltern deren durchschnittliche Porengröße und die mittlere Teilchengröße der zu beschichtenden Materialien so aufeinander abgestimmt werden können, dass diese auf den porösen Wänden, die die Kanäle des Wandflussfilters bilden, liegen (auf-Wand-Beschichtung). Die mittlere Teilchengröße der zu beschichtenden Materialien kann aber auch so gewählt werden, dass sich diese in den porösen Wänden, die die Kanäle des Wandflussfilters bilden, befinden, dass also eine Beschichtung der inneren Porenoberflächen erfolgt (in-Wand-Beschichtung). In diesem Fall muss die mittlere Teilchengröße der zu beschichtenden Materialien klein genug sein, um in die Poren des Wandflussfilters einzudringen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen der Zeolith und das Palladium und Platin über die gesamte Länge L des Trägersubstrats beschichtet vor, wobei sich keine weitere katalytisch aktive Beschichtung auf dem Trägersubstrat befindet.

30

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das Trägersubstrat aber auch eine oder mehrere weitere katalytisch aktive Beschichtungen tragen.

- 5 Beispielsweise kann das Trägersubstrat neben einer Beschichtung, die den Zeolithen und das Palladium und Platin umfasst eine weitere Beschichtung B umfassen, die oxidationskatalytisch aktiv ist.

Die oxidationskatalytisch aktive Beschichtung B umfasst beispielsweise Platin, Palladium oder Platin und Palladium auf einem Trägermaterial. Im
10 letztgenannten Fall liegt das Masseverhältnis von Platin zu Palladium beispielsweise bei 2 : 1 bis 14 : 1.

Als Trägermaterial kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck geläufigen Materialien in Betracht. Sie weisen eine BET-Oberfläche von 30 bis 250 m²/g, bevorzugt von 100 bis 200 m²/g auf (bestimmt nach DIN 66132) und
15 sind insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, sowie Mischungen oder Mischoxide von mindestens zwei dieser Materialien.

Bevorzugt sind Aluminiumoxid, Magnesium/Aluminium-Mischoxide und Aluminium/Silizium-Mischoxide. Sofern Aluminiumoxid verwendet wird, so
20 ist es besonders bevorzugt stabilisiert, beispielsweise mit 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid.

Es ist bevorzugt, dass die Beschichtung A nur einen einzigen Zeolithen enthält. Des Weiteren ist es bevorzugt, dass die Beschichtung B frei von
25 Platin und/oder Palladium enthaltenden Zeolithen ist. Insbesondere enthält die Beschichtung A nur einen einzigen Zeolithen und die Beschichtung B ist frei von Platin und/oder Palladium enthaltenden Zeolithen.

Die den Zeolithen und das Palladium und Platin umfassende Beschichtung
30 (Beschichtung A) und die oxidationskatalytisch aktive Beschichtung (Beschichtung B) können auf dem Trägersubstrat in verschiedener Weise angeordnet sein.

Ist das Trägersubstrat ein Durchflusssubstrat so können beispielsweise beide Beschichtungen über die gesamte oder nur über einen Teil der Länge L des Trägersubstrats beschichtet vorliegen.

- 5 Beispielsweise kann sich Beschichtung A ausgehend von einem Ende des Tragkörpers auf 10 bis 80% seiner Länge L und Beschichtung B ausgehend vom anderen Ende des Tragkörpers 10 bis 80% seine Länge L_A erstrecken. Es kann in diesem Fall sein, dass $L = L_A + L_B$ gilt, wobei L_A die Länge der Beschichtung A und L_B die Länge der Beschichtung B ist. Es kann aber auch
- 10 $L < L_A + L_B$ gelten. In diesem Fall überlappen sich die Beschichtungen A und B. Schließlich kann auch $L > L_A + L_B$ gelten, wenn ein Teil des Tragkörpers frei von Beschichtungen bleibt. Im letztgenannten Fall bleibt zwischen den Beschichtungen A und B ein Spalt, der mindestens 0,5 cm lang ist, also beispielsweise 0,5 bis 1 cm.

15

- Die Beschichtungen A und B können aber auch beide über die gesamte Länge L beschichtet sein. In diesem Fall kann beispielsweise die Beschichtung B direkt auf dem Trägersubstrat und die Beschichtung A auf Beschichtung B vorliegen. Alternativ kann auch die Beschichtung A direkt
- 20 auf dem Trägersubstrat und die Beschichtung B auf Beschichtung A vorliegen.

- Es ist darüber hinaus möglich, dass sich eine Beschichtung über die gesamte Länge des Tragkörpers erstreckt und die andere nur über einen
- 25 Teil davon.

- In einer bevorzugten Ausführungsform liegt ein mit 0,5 bis 3 Gew.-% Palladium, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und 0,5 bis 5 Gew.-% Platin,
- 30 bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, belegter, insbesondere ionenausgetauschter, Zeolith vom Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV, LTA, MFI, SOD oder STT direkt auf dem Trägersubstrat über dessen gesamte Länge L und auf dieser

Beschichtung liegt eine Platin oder Platin und Palladium im Masseverhältnis von 2:1 bis 14:1 enthaltende Beschichtung ebenfalls über die gesamte Länge L.

Insbesondere liegt dabei die untere Schicht in einer Menge von 50 bis 250 g/l Trägersubstrat und die obere Schicht in einer Menge von 50 bis 100 g/l Trägersubstrat vor.

Ist das Trägersubstrat ein Wandflussfilter, so können sich die Beschichtungen A und B in analoger Weise wie oben für Durchflusssubstrate beschrieben über die gesamte Länge L des Wandflussfilters oder nur über einen Teil davon erstrecken. Daneben können sich die Beschichtungen auf den Wänden der Eingangskanäle, auf den Wänden der Ausgangskanäle oder in den Wänden zwischen Ein- und Ausgangskanälen liegen.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Trägersubstrat aus dem Zeolithen, Palladium und Platin, sowie einer Matrixkomponente gebildet.

Trägersubstrate, Durchflusssubstrate ebenso wie Wandflussfilter, die nicht nur aus inertem Material, wie beispielsweise Cordierit bestehen, sondern die daneben auch ein katalytisch aktives Material enthalten, sind dem Fachmann bekannt. Zu ihrer Herstellung wird eine Mischung aus beispielsweise 10 bis 95 Gew.-% inerter Matrixkomponente und 5 bis 90 Gew.-% katalytisch aktiven Materials nach an sich bekannten Verfahren extrudiert. Als Matrixkomponenten können dabei alle auch sonst zur Herstellung von Katalysatorsubstraten verwendeten inerten Materialien verwendet werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Silikate, Oxide, Nitride oder Carbide, wobei insbesondere Magnesium-Aluminium-Silikate bevorzugt sind.

Das extrudierte Trägersubstrat, das den Zeolithen, sowie Palladium und Platin umfasst, kann in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung mit einer oder mehreren katalytisch aktiven Beschichtungen beschichtet sein,

beispielsweise mit der oben beschriebenen oxidationskatalytisch aktiven Beschichtung.

Der Katalysator eignet sich in hervorragender Weise zur Verwendung als
5 passiver Stickoxidspeicherkatalysator, d.h. er vermag bei Temperaturen von unter 200°C Stickoxide einzuspeichern und diese bei Temperaturen von über 200°C wieder auszuspeichern. Somit ist es in Kombination mit einem abströmseitigen SCR-Katalysator möglich, Stickoxide über den gesamten Temperaturbereich des Abgases, einschließlich der Kaltstarttemperaturen,
10 wirkungsvoll umzusetzen.

Demnach ist in einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung der Katalysator Bestandteil eines Abgassystems, das einen SCR-Katalysator umfasst.

15 Der SCR-Katalysator kann prinzipiell ausgewählt sein aus allen in der SCR-Reaktion von Stickoxiden mit Ammoniak aktiven Katalysatoren, insbesondere aus solchen, die dem Fachmann auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse als gebräuchlich bekannt sind. Dies schließt
20 Katalysatoren vom Mischoxid-Typ ebenso ein, wie Katalysatoren auf Basis von Zeolithen, insbesondere von Übergangsmetall-ausgetauschten Zeolithen, beispielsweise mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauschten Zeolithen.

25 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden SCR-Katalysatoren, die einen kleinporigen Zeolithen mit einer maximalen Ringgröße von acht tetraedrischen Atomen und ein Übergangsmetall, beispielsweise Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen, verwendet. Solche SCR-Katalysatoren sind beispielsweise in WO2008/106519 A1, WO2008/118434
30 A1 und WO2008/132452 A2 beschrieben.

Daneben können aber auch groß- und mittelporige Zeolithe verwendet werden, wobei insbesondere solche vom Strukturtyp BEA in Frage kommen. So sind Eisen-BEA und Kupfer-BEA von Interesse.

Besonders bevorzugte Zeolithe gehören den Gerüsttypen BEA, AEI, CHA, KFI, ERI, LEV, MER oder DDR an und sind besonders bevorzugt mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauscht.

5

Unter den Begriff Zeolithe fallen im Rahmen vorliegender Erfindung auch Molsiebe, die bisweilen auch als „zeolithähnliche“ Verbindungen bezeichnet werden. Molsiebe sind bevorzugt, wenn sie einem der oben genannten Gerüsttypen angehören. Beispiele sind Silicaaluminiumphosphat-Zeolithe, die unter dem Begriff SAPO bekannt sind und Aluminiumphosphat-Zeolithe, die unter dem Begriff AIPO bekannt sind.

10

Auch diese sind insbesondere dann bevorzugt, wenn sie mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauscht sind.

15

Bevorzugte Zeolithe sind weiterhin solche, die einen SAR (silica-to-alumina ratio)-Wert von 2 bis 100, insbesondere von 5 bis 50, aufweisen.

Die Zeolithe bzw. Molsiebe enthalten Übergangsmetall insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, berechnet als Metalloxid, also beispielsweise als Fe_2O_3 oder CuO .

20

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten als SCR-Katalysatoren mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauschte Zeolithe oder Molsiebe vom Beta-Typ (BEA), Chabazit-Typ (CHA) oder vom Levyne-Typ (LEV). Entsprechende Zeolithe oder Molsiebe sind beispielsweise unter den Bezeichnungen ZSM-5, Beta, SSZ-13, SSZ-62, Nu-3, ZK-20, LZ-132, SAPO-34, SAPO-35, AIPO-34 und AIPO-35 bekannt, siehe etwa US 6,709,644 und US 8,617,474.

25

30

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung, die einen SCR-Katalysator einschließt, befindet sich zwischen dem Katalysator, der ein Trägersubstrat der Länge L, einen Zeolithen, Palladium und Platin

umfasst und dem SCR-Katalysator eine Einspritzeinrichtung für Reduktionsmittel.

Die Einspritzvorrichtung kann vom Fachmann beliebig gewählt werden, wobei geeignete Vorrichtungen der Literatur entnommen werden können

- 5 (siehe etwa T. Mayer, Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat, Dissertation, TU Kaiserslautern, 2005). Der Ammoniak kann über die Einspritzvorrichtung als solches oder in Form einer Verbindung in den Abgasstrom eingebracht werden, aus der bei den Umgebungsbedingungen Ammoniak gebildet wird. Als solche kommen beispielsweise wässrige
- 10 Lösungen von Harnstoff oder Ammoniumformiat in Frage, ebenso wie festes Ammoniumcarbamat. In der Regel wird das Reduktionsmittel bzw. ein Vorläufer davon in einem mitgeführten Behälter, der mit der Einspritzvorrichtung verbunden ist, vorrätig gehalten.

- 15 Der SCR-Katalysator liegt bevorzugt in Form einer Beschichtung auf einem Tragkörper vor, der ein Durchflusssubstrat oder ein Wandflussfilter sein und beispielsweise aus Silicium-Carbid, Aluminium-Titanat oder Cordierit bestehen kann.

- Alternativ kann aber auch der Tragkörper selbst aus dem SCR-Katalysator
- 20 und einer Matrixkomponente wie oben beschrieben bestehen, also in extrudierter Form vorliegen.

Beispiel 1

- a) Ein Zeolith vom Typ SSZ-13 (Strukturtyp CHA, SAR = 14) wird mit 2
- 25 Gew.-% Palladium (aus kommerziell erhältlichem Palladium-Nitrat) imprägniert ("incipient wetness"). Das so erhaltene Pulver wird anschließend Stufenweise bei 120 und 350°C getrocknet und bei 500 °C kalziniert.

- 30 b) Das erhaltene Pd-haltige, kalzinierte Pulver wird in VE-Wasser suspendiert, mit 8% eines kommerziell erhältlichen Binders auf Böhmit-Basis versetzt und mittels einer Kugelmühle gemahlen. Anschließend wird mit dem so erhaltenen Washcoat ein handelsübliches wabenförmiges

Keramiksubstrat (Durchflusssubstrat) über dessen ganze Länge nach einem üblichen Verfahren beschichtet. Die Washcoat-Beladung beträgt 150 g/L, bezogen auf den Pd-haltigen Zeolithen (entspricht 162 g/L inkl. Binder), was einer Palladium-Beladung von 85 g/ft³ Pd entspricht.

5

c) Der gemäß Schritt b) erhaltene Katalysator wird mit einer Pt-Nitrat-Lösung so imprägniert, dass die aufgebrachte Menge an Platin 1 Gew.-% der in Schritt b) aufgetragenen Menge am Palladium entspricht. Die Platin-Beladung beträgt somit 0,85 g/ft³ Pt. Schließlich wird bei 550 °C kalziniert.

10 Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass in Schritt c) die aufgebrachte Menge an Platin 0,1 Gew.-% der in Schritt b) aufgetragenen Menge am Palladium entspricht. Die Platin-Beladung beträgt somit 0,085 g/ft³.

15

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass auf Schritt c) verzichtet wurde.

20 Beispiel 3

Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass ein Zeolith des Strukturtyps BEA (SAR = 10) verwendet wird.

Vergleichsbeispiel 2

25 Beispiel 3 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass auf Schritt c) verzichtet wurde.

Beispiel 4

30 Beispiel 1 wird wiederholt mit dem Unterschied, dass ein Zeolith des Strukturtyps AEI verwendet wird.

Beispiel 5

Der gemäß Beispiel 1 erhaltene Katalysator wird in einem weiteren Schritt nach einem üblichen Verfahren ebenfalls über seine ganze Länge mit einem Washcoat beschichtet, der Platin geträgert auf Aluminiumoxid enthält. Die Washcoatbeladung der zweiten Schicht beträgt 75 g/L, die Platinbeladung

5 beträgt 20 g/ft³.

Beispiel 6

Der Katalysator gemäß Beispiel 5 wird mit einem zweiten beschichteten Durchflusssubstrat zu einem Abgassystem kombiniert. Dabei ist das zweite

10 Durchflusssubstrat mit einem mit 3 Gew.-% Kupfer (berechnet als CuO) ausgetauschten Zeolithen vom Strukturtyp Chabazit ausgetauscht. Die Washcoatbeladung des zweiten Durchflusssubstrates beträgt 150 g/L.

Vergleichsversuche

15 Die Katalysatoren gemäß Beispielen 1, 2 und Vergleichsbeispiel 1, sowie Beispiel 3 und Vergleichsbeispiel 2 werden einem NO_x-Speichertest mit anschließender Temperatur-programmierter Desorption (TPD) unterzogen. Dies geschieht in einem geeigneten Modellgasreaktor mittels eines sogenannten Bohrkerns mit den Abmessungen 1" x 3" (Durchmesser x

20 Länge) und einer Zelligkeit von 400 cpsi sowie einer Wandstärke von 4,3 mil.

Im Verlauf des Tests werden zwei verschiedene Gaszusammensetzungen angewendet:

- a) Magerphase ohne NO und
- 25 b) Speicherphase mit NO.

Magerphase a) ist dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Raumgeschwindigkeit von 50.000 1/h die Gase Sauerstoff in 8 Vol.-%, Kohlendioxid in 10 Vol.-% und Wasser in 10 Vol.-% zugegen sind.

Speicherphase b) unterscheidet sich von Magerphase a) dadurch, dass bei

30 einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 1/h neben den drei erstgenannten Gasen zusätzlich 500 ppm Stickstoffoxid anwesend ist. Zu Beginn der Messung wird der Bohrkern für eine Dauer von 15 Minuten bei einer Temperatur von 550 °C unter Gasbedingung a) ausgeheizt, um mit einem

leeren Füllstand des Katalysators zu beginnen, anschließend auf eine Temperatur von 100 °C gekühlt. Nun wird für eine Dauer von 40 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C auf Gasbedingung b) geschaltet. Nach Ablauf dieser 40 min wird wieder auf Gasbedingung a) eingestellt, simultan
5 wird die Temperatur mit einer Rate von 60 K/min gesteigert (Temperaturprogrammierte Desorption), bis eine Endtemperatur von 550 °C erreicht worden ist. Diese Endtemperatur wird für weitere 15 Minuten gehalten.

Die Ergebnisse sind in den Figuren 1 und 2 dargestellt.

10 Gemäß Figur 1 speichern die Katalysatoren der Beispiele 1, 2 und Vergleichsbeispiel 1 bei 100°C (Speicherphase) Stickoxid nahezu identisch ein. In der Desorptionsphase zeigt sich, dass der Katalysator des Vergleichsbeispiels 1 einen Teil des Stickoxids bei etwa 200°C und einen weiteren erheblichen Teil erst zwischen 400 und 500°C desorbiert. Da
15 dieser Temperaturbereich in modernen Abgassystemen kaum mehr erreicht wird, bedeutet dies, dass der Katalysator gemäß Vergleichsbeispiel 1 das eingespeicherte Stickoxid nicht mehr vollständig desorbiert und somit in einem neuen Zyklus weniger Speicherkapazität zur Verfügung steht. Demgegenüber desorbieren die Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 das
20 eingespeicherte Stickoxid schon bei niedrigeren Temperaturen. Damit steht in einem folgenden Zyklus mehr Speicherkapazität zur Verfügung.

Ein analoges Bild zeigt Figur 2. Die Katalysatoren des Beispiels 3 und des Vergleichsbeispiels 2 speichern bei 100°C (Speicherphase) Stickoxid nahezu
25 identisch ein. Dagegen desorbiert in der Desorptionsphase der Katalysator des Beispiels 3 bei einer Temperatur von etwa 150°C bereits den größten Teil des Stickoxids, während der Katalysator des Vergleichsbeispiels 2 einen erheblichen Anteil des gespeicherten Stickoxids erst bei etwa 400°C desorbiert. In einem folgenden Zyklus steht somit im Falle des Katalysators
30 des Vergleichsbeispiels 2 weniger Speicherkapazität zur Verfügung.

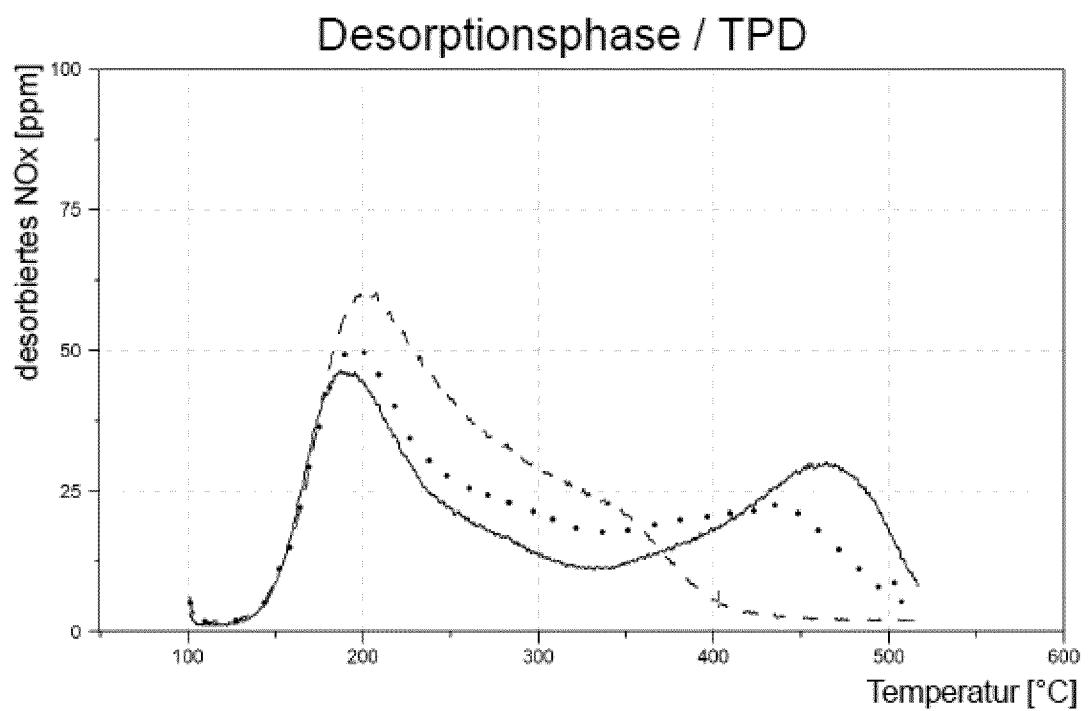
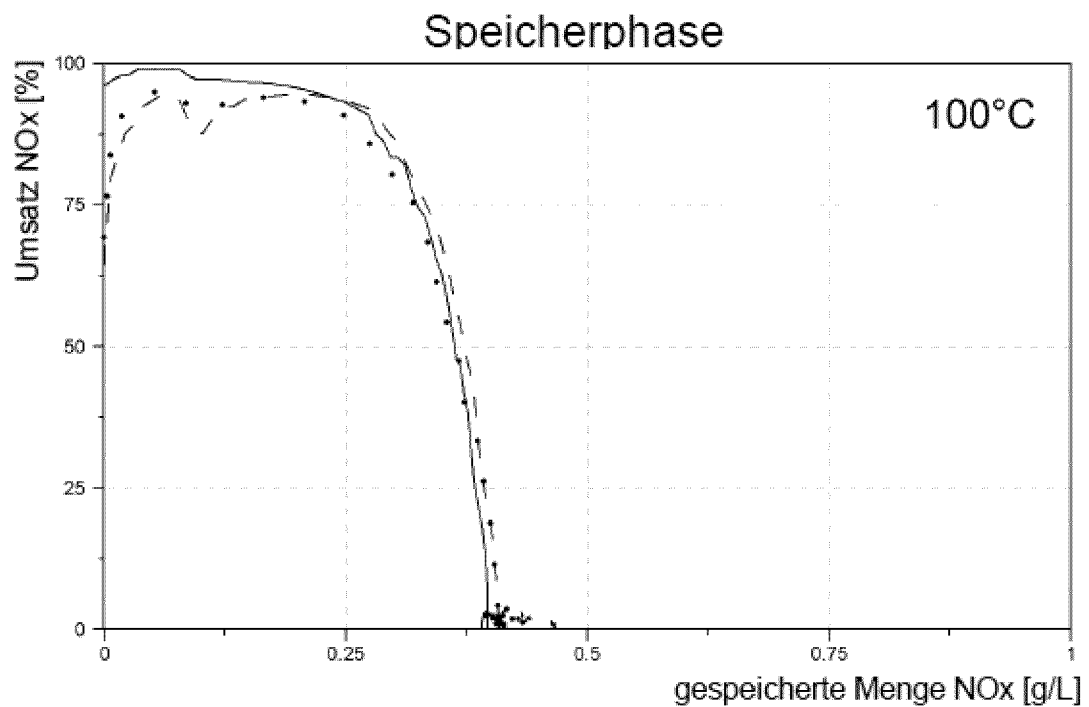
Patentansprüche

1. Verwendung eines Katalysators, der ein Trägersubstrat der Länge L und eine Beschichtung A umfassend einen Zeolithen, Palladium und Platin
5 umfasst, wobei Palladium in Mengen von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und Platin in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, vorliegen als passiver Stickoxid-Adsorber, der Stickoxide in einem ersten
10 Temperaturbereich speichert und in einem zweiten Temperaturbereich wieder freisetzt, wobei der zweite Temperaturbereich bei höheren Temperaturen liegt als der erste Temperaturbereich.
2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
15 größten Kanäle des Zeolithen von 6 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der Zeolith den Strukturtypen AFG, AST, DOH, FAR, FRA, GIU, LIO, LOS, MAR, MEP, MSO, MTN, NON, RUT, SGT, SOD, SVV, TOL oder UOZ angehört.
- 20 3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die größten Kanäle des Zeolithen von 8 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der Zeolith den Strukturtypen ABW, ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFV, AFX, ANA, APC, APD, ATN, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BIK, BRE, CAS, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EEI, EPI, ERI, ESV, ETL,
25 GIS, GOO, IFY, IHW, IRN, ITE, ITW, JBW, JNT, JOZ, JSN, JSW, KFI, LEV, - LIT, LTA, LTJ, LTN, MER, MON, MTF, MWF, NPT, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, RWR, SAS, SAT, SAV, SBN, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG oder ZON angehört.
- 30 4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die größten Kanäle des Zeolithen von 9 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der Zeolith den Strukturtypen -CHI, LOV, NAB, NAT, RSN, STT oder VSV angehört.

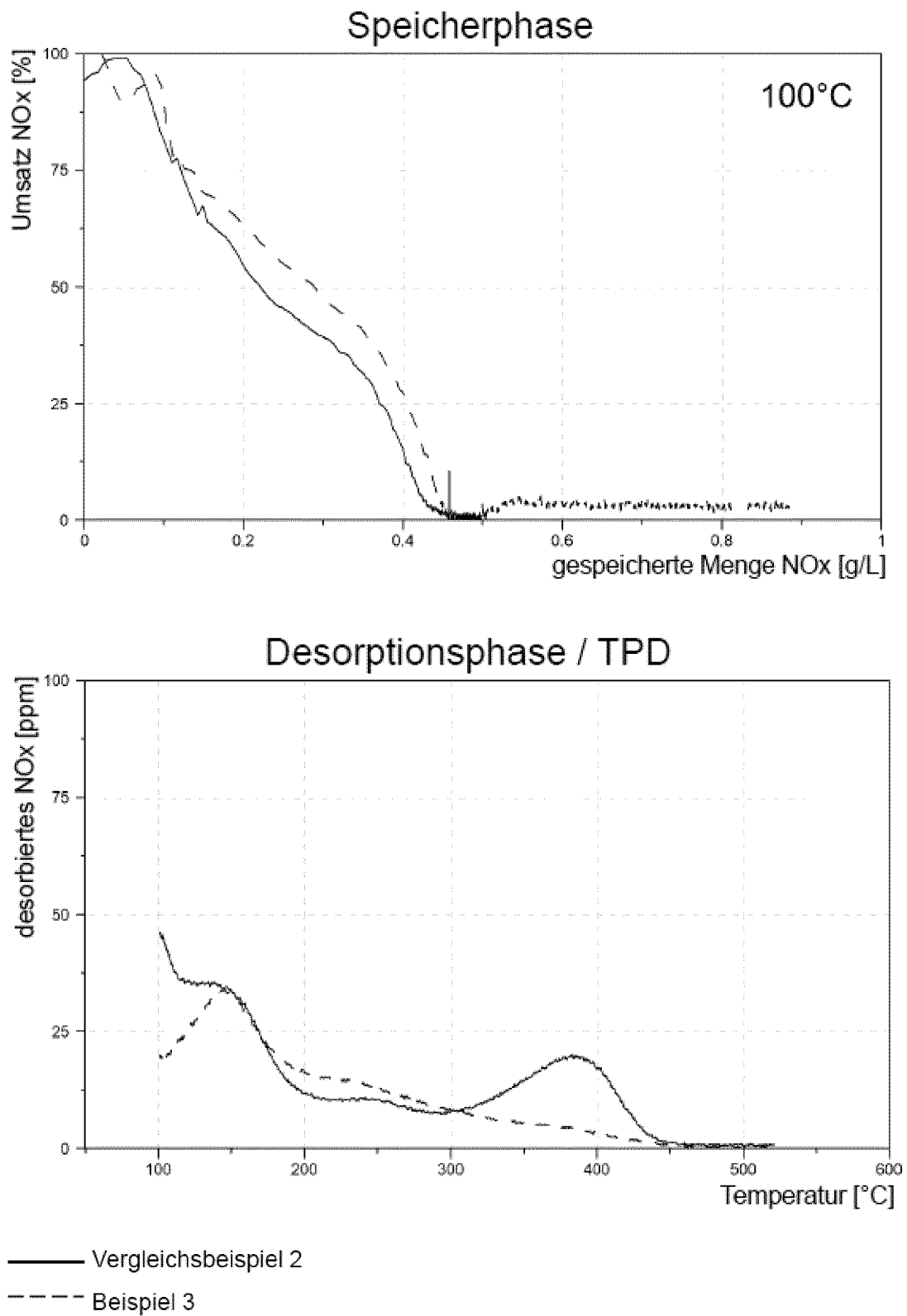
5. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die größten Kanäle des Zeolithen von 10 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der Zeolith den Strukturtypen FER, MEL, MFI, MTT, 5 MWW oder SZR angehört.
6. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die größten Kanäle des Zeolithen von 12 tetraedrisch koordinierten Atomen gebildet werden und der Zeolith den Strukturtypen AFI, AFR, AFS, AFY, 10 ASV, ATO, ATS, BEA, BEC, BOG, BPH, CAN, CON, CZP, DFO, EMT, EON, EZT, FAU, GME, GON, IFR, ISV, IWR, IWW, IWW, LTL, MAZ, MEI, MOR, MOZ, MSE, MTW, NPO, OFF, OSI, -RON, RWY, SAO, SBE, SBS, SBT, SFE, SFO, SOS, SSY, USI oder VET angehört.
- 15 7. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith dem Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV, LTA, MFI, SOD oder STT angehört.
- 20 8. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Palladium und das Platin als Kation in der Zeolith-Struktur vorliegen.
- 25 9. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass er einen mit 0,5 bis 3 Gew.-% Palladium, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und 0,5 bis 5 Gew.-% Platin, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, belegten Zeolithen vom Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV, LTA, MFI, SOD oder STT umfasst.
- 30 10. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägersubstrat eine weitere katalytisch aktive Beschichtung B trägt, die eine oxidationskatalytisch aktive

Beschichtung ist und Platin, Palladium oder Platin und Palladium auf einem Trägermaterial umfasst.

11. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10,
5 dadurch gekennzeichnet, dass sich ein mit 0,5 bis 3 Gew.-% Palladium, bezogen auf die Summe der Gewichte von Zeolith, Platin und Palladium und berechnet als Palladium-Metall, und 0,5 bis 5 Gew.-% Platin, bezogen auf das Gewicht des Palladiums und berechnet als Platin-Metall, belegter Zeolith vom Strukturtyp ABW, AEI, AFX, BEA, CHA, ERI, ESV, FAU, FER, KFI, LEV,
10 LTA, MFI, SOD oder STT direkt auf dem Trägersubstrat über dessen gesamte Länge L erstreckt und sich auf dieser Beschichtung eine Platin oder Platin und Palladium im Masseverhältnis von 2:1 bis 14:1 enthaltende Beschichtung über die gesamte Länge L befindet.
- 15 12. Verwendung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Bestandteil eines Abgassystems ist, das einen SCR-Katalysator umfasst.
- 20 13. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der SCR-Katalysator ein Zeolith ist, der dem Gerüsttyp BEA, AEI, CHA, KFI, ERI, LEV, MER oder DDR angehört und der mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauscht ist.



- Vergleichsbeispiel 1
- - - Beispiel 1
· · · · Beispiel 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/072869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B01J 29/74</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/44</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/67</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/068</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/56</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/76</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/54</i> (2006.01)i; <i>B01J 35/04</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/02</i> (2006.01)i; <i>B01D 53/94</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/83</i> (2006.01)i; <i>B01J 29/85</i> (2006.01)i; <i>B01J 37/08</i> (2006.01)n; <i>B01J 37/00</i> (2006.01)n 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data								
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td> DE 102016112065 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 05 January 2017 (2017-01-05) abstract paragraph [0001] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0015] - paragraph [0016] paragraph [0018] - paragraph [0020] paragraph [0025] paragraph [0029] - paragraph [0033] paragraph [0035] - paragraph [0039] paragraph [0042] - paragraph [0045] paragraph [0047] - paragraph [0048] examples </td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	DE 102016112065 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 05 January 2017 (2017-01-05) abstract paragraph [0001] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0015] - paragraph [0016] paragraph [0018] - paragraph [0020] paragraph [0025] paragraph [0029] - paragraph [0033] paragraph [0035] - paragraph [0039] paragraph [0042] - paragraph [0045] paragraph [0047] - paragraph [0048] examples	1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
X	DE 102016112065 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 05 January 2017 (2017-01-05) abstract paragraph [0001] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0015] - paragraph [0016] paragraph [0018] - paragraph [0020] paragraph [0025] paragraph [0029] - paragraph [0033] paragraph [0035] - paragraph [0039] paragraph [0042] - paragraph [0045] paragraph [0047] - paragraph [0048] examples	1-13						
☒ 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 27 November 2018		Date of mailing of the international search report 06 December 2018						
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Schön, Anke Telephone No.						

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/072869

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102015113415 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 18 February 2016 (2016-02-18) abstract paragraph [0001] - paragraph [0003] paragraph [0032] paragraph [0052] - paragraph [0053] paragraph [0091] - paragraph [0093] paragraph [0095] - paragraph [0096] paragraph [0098] claims	1-13
X	DE 112016000032 T5 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 02 March 2017 (2017-03-02) abstract paragraph [0001] paragraph [0030] - paragraph [0031] paragraph [0043] - paragraph [0044] page 7 paragraph [0048] paragraph [0050] paragraph [0052] - paragraph [0054] paragraph [0065] - paragraph [0073] paragraph [0079] - paragraph [0094] paragraph [0099] - paragraph [0104] paragraph [0111] - paragraph [0116] paragraph [0125] - paragraph [0126] paragraph [0130] - paragraph [0134] paragraph [0136] - paragraph [0138] paragraph [0182] - paragraph [0183] paragraph [0190] - paragraph [0195] examples 1-11, 14-20; tables 2-4, 6 claims 1, 7, 11-14, 16, 17, 19, 21-24, 29, 30, 32, 33	1-13
X A	DE 102008010388 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 24 September 2009 (2009-09-24) abstract paragraph [0001] paragraph [0009] paragraph [0018] paragraph [0020] paragraph [0022] - paragraph [0023]; claims 1-4, 6	1,5-10,12,13 2-4,11
X A	DE 102014118096 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 11 June 2015 (2015-06-11) abstract paragraph [0001] paragraph [0010] paragraph [0013] paragraph [0015] paragraph [0018] - paragraph [0022] paragraph [0025] - paragraph [0028] paragraph [0030] paragraph [0034] - paragraph [0039] paragraph [0044] paragraph [0047] - paragraph [0050] paragraph [0053] paragraph [0055] - paragraph [0058] paragraph [0079] examples 1, 5, 8-13; tables 1, 3-5	1-8,10,12,13 9,11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/072869

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102015119913 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 19 May 2016 (2016-05-19) abstract paragraph [0001] paragraph [0003] paragraph [0006] - paragraph [0009] paragraph [0011] paragraph [0014] paragraph [0020] paragraph [0028] paragraph [0051] - paragraph [0052] paragraph [0055] - paragraph [0061] paragraph [0064] - paragraph [0067] paragraph [0071] - paragraph [0073] paragraph [0076] - paragraph [0077] paragraph [0082] paragraph [0084] paragraph [0088] - paragraph [0090] paragraph [0094] paragraph [0101] paragraph [0103] examples	1-13
A	DE 102014118092 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 11 June 2015 (2015-06-11) cited in the application abstract paragraph [0001] paragraph [0009] - paragraph [0013] paragraph [0015] paragraph [0018] - paragraph [0021] paragraph [0023] - paragraph [0024] paragraph [0027] - paragraph [0028] paragraph [0031] paragraph [0033] examples 1, 4, 5; table 3 claims	1-13
A	EP 0427970 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; CATALER IND CO [JP]; TOSOH CORP [JP]) 22 May 1991 (1991-05-22) abstract page 2, line 6 - line 7 page 2, line 50 - page 3, line 1 page 3, line 7 - line 11 page 3, line 24 - line 43 page 4, line 25 - line 52; tables 2, 5 page 10, line 40 - line 42 claims 7, 10-12, 19	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/072869

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015217282 A1 (FEDEYKO JOSEPH MICHAEL [US] ET AL) 06 August 2015 (2015-08-06) abstract paragraph [0002] paragraph [0012] - paragraph [0013] paragraph [0022] - paragraph [0024] paragraph [0027] - paragraph [0030]; tables 1, 2 paragraph [0037] - paragraph [0039] paragraph [0042] paragraph [0045] - paragraph [0046] paragraph [0055] paragraph [0060] paragraph [0062] - paragraph [0064] paragraph [0066] - paragraph [0067] paragraph [0069] paragraph [0071]; examples 1, 2	1-13
A	US 2008159936 A1 (ZONES STACEY I [US] ET AL) 03 July 2008 (2008-07-03) abstract paragraph [0001] paragraph [0014] - paragraph [0016] paragraph [0023] paragraph [0027] paragraph [0048] paragraph [0051] paragraph [0053] - paragraph [0055] paragraph [0057] - paragraph [0059] claims 1, 4, 8-14; examples	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/072869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
DE	102016112065	A1	05 January 2017	BR	112017028256	A2 04 September 2018
				CN	107847865	A 27 March 2018
				DE	102016112065	A1 05 January 2017
				EP	3337596	A1 27 June 2018
				GB	2544839	A 31 May 2017
				GB	2551936	A 03 January 2018
				JP	2018528846	A 04 October 2018
				KR	20180026484	A 12 March 2018
				US	2017001169	A1 05 January 2017
				WO	2017001828	A1 05 January 2017
DE	102015113415	A1	18 February 2016	BR	112017002843	A2 30 January 2018
				CN	106714939	A 24 May 2017
				DE	102015113415	A1 18 February 2016
				EP	3180106	A1 21 June 2017
				GB	2533452	A 22 June 2016
				JP	2017525554	A 07 September 2017
				KR	20170041900	A 17 April 2017
				RU	2017108240	A 17 September 2018
				US	2016045868	A1 18 February 2016
				WO	2016024126	A1 18 February 2016
DE	112016000032	T5	02 March 2017	BR	112017017095	A2 10 April 2018
				CN	107208511	A 26 September 2017
				DE	112016000032	T5 02 March 2017
				EP	3256246	A1 20 December 2017
				GB	2543401	A 19 April 2017
				JP	2018507104	A 15 March 2018
				KR	20170116033	A 18 October 2017
				US	2016236147	A1 18 August 2016
				WO	2016130272	A1 18 August 2016
DE	102008010388	A1	24 September 2009	DE	102008010388	A1 24 September 2009
				EP	2247385	A1 10 November 2010
				US	2010319332	A1 23 December 2010
				WO	2009103699	A1 27 August 2009
DE	102014118096	A1	11 June 2015	CN	105813745	A 27 July 2016
				DE	102014118096	A1 11 June 2015
				EP	3077112	A1 12 October 2016
				GB	2522976	A 12 August 2015
				JP	2017505220	A 16 February 2017
				KR	20160094997	A 10 August 2016
				US	2015157982	A1 11 June 2015
				WO	2015085305	A1 11 June 2015
DE	102015119913	A1	19 May 2016	BR	112017010317	A2 02 January 2018
				CN	107106982	A 29 August 2017
				DE	102015119913	A1 19 May 2016
				EP	3221032	A1 27 September 2017
				GB	2535274	A 17 August 2016
				JP	2018501949	A 25 January 2018
				KR	20170083631	A 18 July 2017
				US	2016136626	A1 19 May 2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/072869

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
DE	102014118092	A1	11 June 2015	WO	2016079507 A1	26 May 2016
				CN	105813717 A	27 July 2016
				DE	102014118092 A1	11 June 2015
				EP	3077085 A1	12 October 2016
				GB	2522977 A	12 August 2015
				JP	2017501329 A	12 January 2017
				KR	20160094996 A	10 August 2016
				US	2015158019 A1	11 June 2015
				WO	2015085303 A1	11 June 2015
EP	0427970	A2	22 May 1991	AU	642170 B2	14 October 1993
				CA	2027638 A1	19 April 1991
				DE	69021014 D1	24 August 1995
				DE	69021014 T2	23 November 1995
				EP	0427970 A2	22 May 1991
				JP	2909553 B2	23 June 1999
				JP	H03232533 A	16 October 1991
				US	5330732 A	19 July 1994
US	2015217282	A1	06 August 2015	BR	112013031349 A2	29 November 2016
				CN	103648643 A	19 March 2014
				CN	106423258 A	22 February 2017
				EP	2718010 A1	16 April 2014
				JP	6073298 B2	01 February 2017
				JP	2014522308 A	04 September 2014
				KR	20140049992 A	28 April 2014
				RU	2013158339 A	20 July 2015
				US	2014170045 A1	19 June 2014
				US	2015217282 A1	06 August 2015
				WO	2012170421 A1	13 December 2012
US	2008159936	A1	03 July 2008	AU	2007339937 A1	10 July 2008
				BR	PI0720557 A2	14 January 2014
				CA	2670390 A1	10 July 2008
				CA	2870402 A1	10 July 2008
				CN	101568368 A	28 October 2009
				EP	2099549 A2	16 September 2009
				ES	2421204 T3	29 August 2013
				JP	5558105 B2	23 July 2014
				JP	2010514561 A	06 May 2010
				US	2008159936 A1	03 July 2008
				US	2014072494 A1	13 March 2014
				WO	2008083126 A2	10 July 2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/072869

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J29/74 B01J29/44 B01J29/67 B01J29/068 B01J29/56
B01J29/76 B01J29/54 B01J35/04 B01J37/02 B01D53/94
B01J29/83 B01J29/85

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01J B01D

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EP0-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2016 112065 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 5. Januar 2017 (2017-01-05) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0012] - Absatz [0013] Absatz [0015] - Absatz [0016] Absatz [0018] - Absatz [0020] Absatz [0025] Absatz [0029] - Absatz [0033] Absatz [0035] - Absatz [0039] Absatz [0042] - Absatz [0045] Absatz [0047] - Absatz [0048] Beispiele ----- -/--	1-13



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 erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2018

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/12/2018

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

Schön, Anke

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2015 113415 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 18. Februar 2016 (2016-02-18) Zusammenfassung Absatz [0001] - Absatz [0003] Absatz [0032] Absatz [0052] - Absatz [0053] Absatz [0091] - Absatz [0093] Absatz [0095] - Absatz [0096] Absatz [0098] Ansprüche	1-13
X	DE 11 2016 000032 T5 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 2. März 2017 (2017-03-02) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0030] - Absatz [0031] Absatz [0043] - Absatz [0044] Seite 7 Absatz [0048] Absatz [0050] Absatz [0052] - Absatz [0054] Absatz [0065] - Absatz [0073] Absatz [0079] - Absatz [0094] Absatz [0099] - Absatz [0104] Absatz [0111] - Absatz [0116] Absatz [0125] - Absatz [0126] Absatz [0130] - Absatz [0134] Absatz [0136] - Absatz [0138] Absatz [0182] - Absatz [0183] Absatz [0190] - Absatz [0195] Beispiele 1-11, 14-20; Tabellen 2-4, 6 Ansprüche 1, 7, 11-14, 16, 17, 19, 21-24, 29, 30, 32, 33	1-13
X A	DE 10 2008 010388 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 24. September 2009 (2009-09-24) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0009] Absatz [0018] Absatz [0020] Absatz [0022] - Absatz [0023]; Ansprüche 1-4, 6	1,5-10, 12,13 2-4,11

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	DE 10 2014 118096 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 11. Juni 2015 (2015-06-11) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0010] Absatz [0013] Absatz [0015] Absatz [0018] - Absatz [0022] Absatz [0025] - Absatz [0028] Absatz [0030] Absatz [0034] - Absatz [0039] Absatz [0044] Absatz [0047] - Absatz [0050] Absatz [0053] Absatz [0055] - Absatz [0058] Absatz [0079] Beispiele 1, 5, 8-13; Tabellen 1, 3-5 -----	1-8,10, 12,13 9,11
X	DE 10 2015 119913 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 19. Mai 2016 (2016-05-19) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0003] Absatz [0006] - Absatz [0009] Absatz [0011] Absatz [0014] Absatz [0020] Absatz [0028] Absatz [0051] - Absatz [0052] Absatz [0055] - Absatz [0061] Absatz [0064] - Absatz [0067] Absatz [0071] - Absatz [0073] Absatz [0076] - Absatz [0077] Absatz [0082] Absatz [0084] Absatz [0088] - Absatz [0090] Absatz [0094] Absatz [0101] Absatz [0103] Beispiele -----	1-13
A	DE 10 2014 118092 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC [GB]) 11. Juni 2015 (2015-06-11) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0009] - Absatz [0013] Absatz [0015] Absatz [0018] - Absatz [0021] Absatz [0023] - Absatz [0024] Absatz [0027] - Absatz [0028] Absatz [0031] Absatz [0033] Beispiele 1, 4, 5; Tabelle 3 Ansprüche -----	1-13
1	----- -/--	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 427 970 A2 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]; CATALER IND CO [JP]; TOSOH CORP [JP]) 22. Mai 1991 (1991-05-22) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 6 - Zeile 7 Seite 2, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 1 Seite 3, Zeile 7 - Zeile 11 Seite 3, Zeile 24 - Zeile 43 Seite 4, Zeile 25 - Zeile 52; Tabellen 2, 5 Seite 10, Zeile 40 - Zeile 42 Ansprüche 7, 10-12, 19 -----	1-13
A	US 2015/217282 A1 (FEDEYKO JOSEPH MICHAEL [US] ET AL) 6. August 2015 (2015-08-06) Zusammenfassung Absatz [0002] Absatz [0012] - Absatz [0013] Absatz [0022] - Absatz [0024] Absatz [0027] - Absatz [0030]; Tabellen 1, 2 Absatz [0037] - Absatz [0039] Absatz [0042] Absatz [0045] - Absatz [0046] Absatz [0055] Absatz [0060] Absatz [0062] - Absatz [0064] Absatz [0066] - Absatz [0067] Absatz [0069] Absatz [0071]; Beispiele 1, 2 -----	1-13
A	US 2008/159936 A1 (ZONES STACEY I [US] ET AL) 3. Juli 2008 (2008-07-03) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0014] - Absatz [0016] Absatz [0023] Absatz [0027] Absatz [0048] Absatz [0051] Absatz [0053] - Absatz [0055] Absatz [0057] - Absatz [0059] Ansprüche 1, 4, 8-14; Beispiele -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/072869

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102016112065 A1	05-01-2017	BR 112017028256 A2	04-09-2018
		CN 107847865 A	27-03-2018
		DE 102016112065 A1	05-01-2017
		EP 3337596 A1	27-06-2018
		GB 2544839 A	31-05-2017
		GB 2551936 A	03-01-2018
		JP 2018528846 A	04-10-2018
		KR 20180026484 A	12-03-2018
		US 2017001169 A1	05-01-2017
		WO 2017001828 A1	05-01-2017
-----	-----	-----	-----
DE 102015113415 A1	18-02-2016	BR 112017002843 A2	30-01-2018
		CN 106714939 A	24-05-2017
		DE 102015113415 A1	18-02-2016
		EP 3180106 A1	21-06-2017
		GB 2533452 A	22-06-2016
		JP 2017525554 A	07-09-2017
		KR 20170041900 A	17-04-2017
		RU 2017108240 A	17-09-2018
		US 2016045868 A1	18-02-2016
		WO 2016024126 A1	18-02-2016
-----	-----	-----	-----
DE 112016000032 T5	02-03-2017	BR 112017017095 A2	10-04-2018
		CN 107208511 A	26-09-2017
		DE 112016000032 T5	02-03-2017
		EP 3256246 A1	20-12-2017
		GB 2543401 A	19-04-2017
		JP 2018507104 A	15-03-2018
		KR 20170116033 A	18-10-2017
		US 2016236147 A1	18-08-2016
		WO 2016130272 A1	18-08-2016
-----	-----	-----	-----
DE 102008010388 A1	24-09-2009	DE 102008010388 A1	24-09-2009
		EP 2247385 A1	10-11-2010
		US 2010319332 A1	23-12-2010
		WO 2009103699 A1	27-08-2009
-----	-----	-----	-----
DE 102014118096 A1	11-06-2015	CN 105813745 A	27-07-2016
		DE 102014118096 A1	11-06-2015
		EP 3077112 A1	12-10-2016
		GB 2522976 A	12-08-2015
		JP 2017505220 A	16-02-2017
		KR 20160094997 A	10-08-2016
		US 2015157982 A1	11-06-2015
		WO 2015085305 A1	11-06-2015
-----	-----	-----	-----
DE 102015119913 A1	19-05-2016	BR 112017010317 A2	02-01-2018
		CN 107106982 A	29-08-2017
		DE 102015119913 A1	19-05-2016
		EP 3221032 A1	27-09-2017
		GB 2535274 A	17-08-2016
		JP 2018501949 A	25-01-2018
		KR 20170083631 A	18-07-2017
		US 2016136626 A1	19-05-2016
		WO 2016079507 A1	26-05-2016
-----	-----	-----	-----
DE 102014118092 A1	11-06-2015	CN 105813717 A	27-07-2016
		DE 102014118092 A1	11-06-2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/072869

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		EP 3077085 A1	12-10-2016
		GB 2522977 A	12-08-2015
		JP 2017501329 A	12-01-2017
		KR 20160094996 A	10-08-2016
		US 2015158019 A1	11-06-2015
		WO 2015085303 A1	11-06-2015
EP 0427970	A2	22-05-1991	
		AU 642170 B2	14-10-1993
		CA 2027638 A1	19-04-1991
		DE 69021014 D1	24-08-1995
		DE 69021014 T2	23-11-1995
		EP 0427970 A2	22-05-1991
		JP 2909553 B2	23-06-1999
		JP H03232533 A	16-10-1991
		US 5330732 A	19-07-1994
US 2015217282	A1	06-08-2015	
		BR 112013031349 A2	29-11-2016
		CN 103648643 A	19-03-2014
		CN 106423258 A	22-02-2017
		EP 2718010 A1	16-04-2014
		JP 6073298 B2	01-02-2017
		JP 2014522308 A	04-09-2014
		KR 20140049992 A	28-04-2014
		RU 2013158339 A	20-07-2015
		US 2014170045 A1	19-06-2014
		US 2015217282 A1	06-08-2015
		WO 2012170421 A1	13-12-2012
US 2008159936	A1	03-07-2008	
		AU 2007339937 A1	10-07-2008
		BR PI0720557 A2	14-01-2014
		CA 2670390 A1	10-07-2008
		CA 2870402 A1	10-07-2008
		CN 101568368 A	28-10-2009
		EP 2099549 A2	16-09-2009
		ES 2421204 T3	29-08-2013
		JP 5558105 B2	23-07-2014
		JP 2010514561 A	06-05-2010
		US 2008159936 A1	03-07-2008
		US 2014072494 A1	13-03-2014
		WO 2008083126 A2	10-07-2008