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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Februar 2016 (11.02.2016)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/020351 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 37/03 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *F01N 3/08* (2006.01)
B01J 23/40 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/067883

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. August 2015 (04.08.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
14179780.3 5. August 2014 (05.08.2014) EP

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

(72) Erfinder: **UTSCHIG, Thomas**; Mailaender Strasse 3, 60598 Frankfurt am Main (DE). **HOYER, Ruediger**; Auf der Rauhbeine 1a, 63755 Alzenau-Hoerstein (DE). **MUELLER, Elena**; Tulpenweg 2A, 64319 Pfungstadt (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

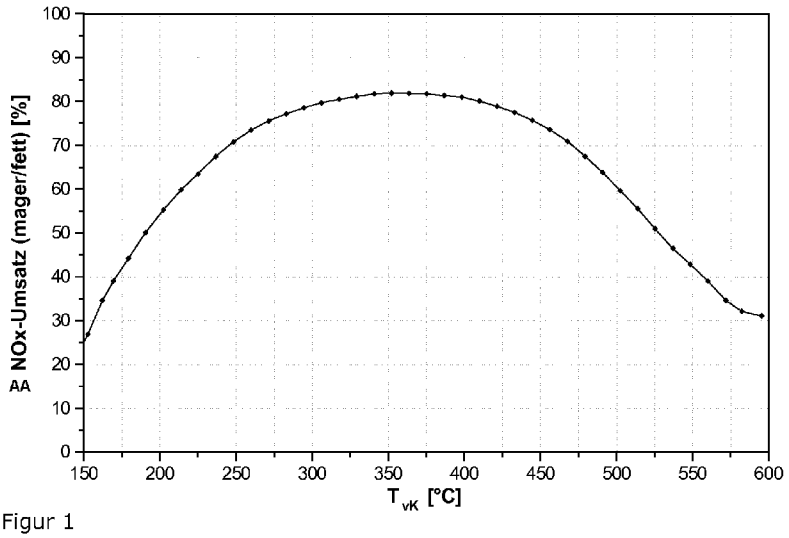
(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,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

Veröffentlicht:

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

(54) **Title**: CATALYST FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

(54) **Bezeichnung** : KATALYSATOR ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN



Figur 1

Fig. 1:
AA NOx conversion (rich/lean) [%]
TvK T upstream of catalyst

(57) **Abstract**: The present invention relates to a nitrogen oxide storage catalyst composed of at least two catalytically active washcoat layers on a support body, wherein a lower washcoat layer A comprises cerium oxide, an alkaline earth metal compound and/or an alkali metal compound, and platinum and palladium, and an upper washcoat layer B disposed atop the washcoat layer A comprises cerium oxide, platinum and palladium and no alkali metal or alkaline earth metal compound, and to a method of converting NO_x in exhaust gases from motor vehicles which are operated with lean-burn engines.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper, wobei eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält und eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, Platin und Palladium und keine Alkali- und Erdalkaliverbindung enthält, sowie ein Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, betrieben werden.

WO 2016/020351 A1

Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden, das im Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren enthalten ist.

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, auch als „Dieselruß" oder „Rußpartikel" bezeichnet. Dabei handelt es sich um komplexe Agglomerate aus überwiegend Kohlenstoff-haltigen Feststoff-Teilchen und einer anhaftenden Flüssigphase, die meist 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.

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

Zur Entfernung der Stickoxide sind 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 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.

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 abzuspeichern. 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 mageren Bedingungen NO zu NO_2, sowie CO und HC zu CO_2 zu oxidieren und andererseits während der fetten Betriebsphasen, in denen der Stickoxid-Speicherkatalysator regeneriert wird, freigesetztes NO_2 zu Stickstoff zu reduzieren.

Mit der Veränderung der Abgasgesetzgebung nach Euro 6 werden zukünftige Abgassysteme sowohl bei kalten Temperaturen im Stadtzyklus, als auch bei hohen Temperaturen, wie sie bei hohen Lasten auftreten, ausreichende NO_x-Konvertierung aufweisen müssen. Bekannte Stickoxid-Speicherkatalysatoren zeigen aber entweder eine ausgeprägte NO_x-Speicherung bei niedrigen oder bei hohen Temperaturen. Eine gute NO_x-Konvertierung über einen breiten Temperaturbereich von 200 bis 450°C, die zur Erfüllung künftiger Abgasgesetzgebung unerlässlich ist, kann bisher nicht erreicht werden.

Die EP 0 885 650 A2 beschreibt einen Abgasreinigungskatalysator für Verbrennungsmotoren mit zwei katalytisch aktiven Schichten auf einem Tragkörper. Die auf dem Tragkörper befindliche Schicht umfasst ein oder mehrere hochdisperse Erdalkalioxide, mindestens ein Platingruppenmetall, sowie wenigstens ein feinteiliges, Sauerstoff speicherndes Material. Dabei stehen die Platingruppenmetalle mit allen Bestandteilen der ersten Schicht in enger Berührung. Die zweite Schicht steht mit dem Abgas in direktem Kontakt und enthält mindestens ein Platingruppenmetall, sowie wenigstens

ein feinteiliges, Sauerstoff speicherndes Material. Nur ein Teil der feinteiligen Feststoffe der zweiten Schicht dient als Träger für die Platingruppenmetalle. Der Katalysator ist ein Dreiwegekatalysator, der die schädlichen Abgaskomponenten im Wesentlichen bei stöchiometrischen Bedingungen, d.h. bei der Luftzahl λ von 1 umsetzt.

Aus der US2009/320457 ist ein Stickoxid-Speicherkatalysator bekannt, der zwei übereinander liegende Katalysatorschichten auf einem Trägersubstrat umfasst. Die untere, direkt auf dem Trägersubstrat liegende Schicht umfasst ein oder mehrere Edelmetalle, sowie ein oder mehrere Stickoxid-Speicherkomponenten. Die obere Schicht umfasst ein oder mehrere Edelmetalle, sowie Ceroxid und ist frei von Alkali- oder Erdalkali-komponenten.

Katalysatorsubstrate, die Stickoxid-Speichermaterialien enthalten und zwei oder mehr Schichten aufweisen, sind auch in der WO 2012/029050 beschrieben. Die erste Schicht befindet sich direkt auf dem Trägersubstrat und umfasst Platin und/oder Palladium, während sich die zweite Schicht auf der ersten befindet und Platin umfasst. Beide Schichten enthalten außerdem ein oder mehrere Sauerstoffspeichermaterialien und ein oder mehrere Stickoxid-Speichermaterialien, die ein oder mehrere Alkali- und/oder Erdalkalimetalle umfassen. Die Gesamtmenge an Alkali- und Erdalkalimetall in den Stickoxid-Speichermaterialien beträgt 0,18 bis 2,5 g/in^3, berechnet als Alkalimetalloxid M_2O und Erdalkalimetalloxid MO.

Auch die WO2014/108362 offenbart einen zweischichtigen Stickoxid-Speicherkatalysator, wobei die untere Schicht keine Erdalkaliverbindung und die obere Schicht basisches Magnesium-Aluminium-Mischoxid enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper, wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 110 bis 180 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält;
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen;
- das Verhältnis von Ceroxid in Washcoatschicht A zu Ceroxid in Washcoatschicht B, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 5:1 beträgt, wobei die Summe von Ceroxid in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B, gerechnet in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 132 bis 240 g/l beträgt;
- das Verhältnis Pt:Pd gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich ist und 2:1 bis 20:1 beträgt;
- die Summe von Platin und Palladium, gerechnet jeweils in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich sind; und
- das Verhältnis der Konzentrationen von Platin und Palladium in Washcoatschicht A zu Platin und Palladium in Washcoatschicht B, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Washcoatschicht, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 1:5 beträgt.

Das in den Washcoatschichten A und B eingesetzte Ceroxid kann handelsüblicher Qualität sein, d.h. einen Ceroxid-Anteil von 90 bis 100 Gew.-% aufweisen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Ceroxid in der Washcoatschicht A in einer Menge von 110 bis 160 g/l, beispielsweise 125 bis 145 g/l, eingesetzt. In der Washcoatschicht B wird Ceroxid in Mengen von 22 bis 120 g/l, beispielsweise 40 bis 100 g/l oder 45 bis 65 g/l eingesetzt.

Die Gesamt-Washcoatbeladung des Tragkörpers beträgt in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung 300 bis 600 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers. Daraus ergibt sich dass die Beladung mit Washcoatschicht A 150 bis 500 g/l und die Beladung mit Washcoatschicht B 50 bis 300 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, beträgt. In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beträgt die Beladung mit Washcoatschicht A 250 bis 300g/l, und mit Washcoatschicht B 50 bis 150 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

Das Verhältnis Platin zu Palladium ist in den Washcoatschichten A und B gleich und beträgt in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beispielsweise 4:1 bis 18:1 oder 6:1 bis 16:1, beispielsweise 8:1, 10:1, 12:1 oder 14:1.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten Washcoatschicht A und/oder Washcoatschicht B als weiteres Edelmetall Rhodium. Rhodium liegt in diesem Fall insbesondere in Mengen von 0,1 bis 10 g/ft^3 (entspricht 0,003 bis 0,35 g/l), bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vor.

Sowohl in der Washcoatschicht A, als auch in der Washcoatschicht B liegen die Edelmetalle Platin und Palladium und gegebenenfalls Rhodium üblicherweise auf geeigneten Trägermaterialien vor. Als solche werden hochoberflächige, hochschmelzende Oxide verwendet, beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, aber auch Mischoxide wie beispielsweise Aluminium-Silizium-Mischoxide und Cer-Zirkon-Mischoxide. In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird als Trägermaterial für die Edelmetalle Aluminiumoxid verwendet, insbesondere solches, das durch 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid stabilisiert ist.

Es ist bevorzugt, wenn die Edelmetalle Platin, Palladium bzw. Rhodium lediglich auf einem oder mehreren der oben genannten Trägermaterialien

geträgert sind und somit nicht mit allen Bestandteilen der jeweiligen Washcoatschicht in enger Berührung stehen.
Als Erdalkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Magnesium, Strontium und Barium in Frage, besonders Magnesiumoxid, Bariumoxid und Strontiumoxid.
Als Alkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Lithium, Kalium und Natrium in Frage.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt die Erdalkali- bzw. Alkaliverbindung in Mengen von 10 bis 50 g/l, besonders 15 bis 20 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid, vor.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält der Stickoxid-Speicherkatalysator kein basisches Magnesium-Aluminium-Mischoxid.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper,
wobei

- eine untere Washcoatschicht A
  - Ceroxid in einer Menge von 100 bis 160 g/l,
  - Platin und Palladium im Massenverhältnis 10:1, sowie
  - Magnesiumoxid und/oder Bariumoxid; enthält und
- eine obere Washcoatschicht B über der unteren Washcoatschicht A angeordnet ist und
  - keine Erdalkaliverbindung und keine Alkaliverbindung,
  - Platin und Palladium im Massenverhältnis 10:1, sowie
  - Ceroxid in einer Menge von 45 bis 65 g/l

enthält, wobei die Washcoatschicht A in Mengen von 250 bis 350 g/l und die Washcoatschicht B in Mengen von 80 bis 130 g/l vorliegt und wobei sich die Mengenangabe g/l jeweils auf das Volumen des Tragkörpers bezieht.

Die Aufbringung der katalytisch aktiven Waschcoatschichten A und B auf den Tragkörper erfolgt nach den üblichen Tauchbeschichtungsverfahren bzw. Pump- und Saug-Beschichtungsverfahren mit sich anschließender thermischer Nachbehandlung (Kalzination und gegebenenfalls Reduktion mit Formiergas oder Wasserstoff). Diese Verfahren sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Die erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysatoren eignen sich in hervorragender Weise zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, etwa Dieselmotoren, betrieben werden. Sie erreichen eine gute NOx-Konvertierung bei Temperaturen von circa 200 bis 450°C, ohne dass NOx-Konvertierung bei hohen Temperaturen negativ beeinflusst wird. Überraschenderweise sind sie bei Temperaturen von T<300°C den aus der WO 2014/108362 bekannten Katalysatoren überlegen. So ergibt sich aus Figur 2a) der WO2014/108362 eine NOx-Konvertierung des Katalysators K1 bei 250°C von 50%, während der erfindungsgemäße Katalysator K1 gemäß unten stehendem Beispiel 1 diesen Umsatz schon deutlich unter200°C erreicht, siehe Figur 1. Die erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind somit für Euro 6 Anwendungen geeignet.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, etwa Dieselmotoren, betrieben werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das Abgas über einen Stickoxid-Speicher-katalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper geleitet wird, wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 110 bis 180 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält;
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen;
- das Verhältnis von Ceroxid in Washcoatschicht A zu Ceroxid in Washcoatschicht B, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen

des Tragkörpers, 1:1 bis 5:1 beträgt, wobei die Summe von Ceroxid in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B, gerechnet in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 132 bis 240 g/l beträgt;

- das Verhältnis Pt:Pd gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich ist und 2:1 bis 20:1 beträgt;
- die Summe von Platin und Palladium, gerechnet jeweils in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich sind; und
- das Verhältnis der Konzentrationen von Platin und Palladium in Washcoatschicht A zu Platin und Palladium in Washcoatschicht B, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Washcoatschicht, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 1:5 beträgt.

Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich des Stickoxid-Speicherkatalysators entsprechen den oben stehenden Beschreibungen.

Die Erfindung wird in den nachstehenden Beispielen und Figuren näher erläutert.

Figur 1: NOx-Konvertierung des Katalysators K1 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Beispiel 1

Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators wird ein wabenförmiger Keramikträger mit einer ersten Washcoatschicht A beschichtet, die Pt, Pd und Rh geträgert auf einem Lanthan-stabilisiertem Alumina, Ceroxid in einer Menge 125 g/l, sowie 20 g/l Bariumoxid und 15 g/l Magnesiumoxid enthält. Die Beladung von Pt und Pd beträgt dabei 50 g/cft (1,766 g/l) und 5 g/cft (0,177 g/l) und die Gesamtbeladung der Washcoatschicht 300 g/l bezogen auf das Volumen des Keramik-Trägers. Auf die erste Washcoatschicht wird eine weitere Washcoatschicht B

aufgebracht, die ebenfalls Pt und Pd sowie Rh geträgert auf einem Lanthan-stabilisiertem Alumina enthält. Die Beladung von Pt, Pd und Rh in dieser Washcoatschicht beträgt 50 g/cft (1,766 g/l), 5 g/cft (0,177 g/l) und 5 g/cft (0,177 g/l). Die Washcoatschicht B enthält außerdem 55 g/l Ceroxid bei einer Washcoatbeladung der Schicht B von 101 g/l.
Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K1 genannt.

Beispiele 2 bis 6
Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die in nachstehender Tabelle 1 angegebenen Ceroxid- bzw Edelmetallmengen eingesetzt wurden.
Die so erhaltenen Katalysatoren werden K2 bis K6 genannt.

Tabelle 1

Katalysator	Ceroxid Washcoat A [g/l]	Ceroxid Washcoat B [g/l]	Ceroxid-Verhältnis / B / A	(Pt+Pd)-Konzentr. B / A
K1	125	55	1 / 2,27	2,98 / 1
K2	150	30	1 / 5,00	4,30 / 1
K3	110	110	1 / 1,00	1,83 / 1
K4	152,8	67,2	1 / 2,27	2,91 / 1
K5	110	22	1 / 5,00	4,22 / 1
K6	180	60	1 / 3,00	3,36 / 1

Bestimmung der NOx-Konvertierung von K1
a) Zunächst wurde K1 16h bei 800°C in hydrothermaler Atmosphäre gealtert.
b) Die NOx-Konvertierung des erfindungsgemäßen Katalysators K1 in Abhängigkeit von der Temperatur vor dem Katalysator wurde in einem Modellgasreaktor im sog. NOx-Umsatztest bestimmt.
In diesem wird synthetisches Abgas mit einer Stickstoffmonoxid-konzentration von 500ppm, jeweils 10 Vol.-% Kohlenstoffdioxid und Wasser, einer Konzentration von 50ppm eines kurzkettigen

Kohlenwasserstoffgemisches (bestehend aus 33 ppm Propen und 17 ppm Propan) sowie einem Restsauerstoffgehalt von 7 Vol.-% bei einer Raumgeschwindigkeit von 50k/h in einem Modellgasreaktor über die jeweilige Katalysatorprobe geleitet, wobei die Gasmischung abwechselnd 80s lang einen Sauerstoffüberschuss enthält („mageres" Gasgemisch mit Luftzahl λ von 1,47) währenddessen Stickoxide eingespeichert werden, und zur Regeneration der Katalysatorprobe 10s lang ein Sauerstoffdefizit aufweist („fettes" Gasgemisch mit Luftzahl λ von 0,92; durch Zumischen von 5,5 Vol.-% Kohlenstoffmonoxid bei gleichzeitiger Absenkung des Restsauerstoffgehalts auf 1 Vol.-%).

Dabei wird die Temperatur mit 7,5 °C/min von 600°C auf 150°C abgesenkt und der Umsatz über jeden 90s dauernden Mager- Fett-Zyklus ermittelt. Die NOx Regenerationsfähigkeit bei 200°C ist wichtig, um Fahrverhalten im städtischen Bereich abzubilden, bei 450°C für Autobahnfahrten. Um die Euro 6 Abgasnorm zu erfüllen, ist es dabei besonders wichtig über diesen gesamten Temperaturbereich eine hohe NOx-Regenerationsfähigkeit zu zeigen.

Figur 1 zeigt die so bestimmte NOx-Konvertierung des erfindungsgemäßen Katalysators 1. Demnach beträgt der Umsatz bei 200°C 54% und bei 450°C 74%.

Patentansprüche

1. Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper,
wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 110 bis 180 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält;
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen;
- das Verhältnis von Ceroxid in Washcoatschicht A zu Ceroxid in Washcoatschicht B, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 5:1 beträgt, wobei die Summe von Ceroxid in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B, gerechnet in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 132 bis 240 g/l beträgt;
- das Verhältnis Pt:Pd gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich ist und 2:1 bis 20:1 beträgt;
- die Summe von Platin und Palladium, gerechnet jeweils in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich sind; und
- das Verhältnis der Konzentrationen von Platin und Palladium in Washcoatschicht A zu Platin und Palladium in Washcoatschicht B, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Washcoatschicht, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 1:5 beträgt.

2. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht B Ceroxid in einer Menge von 22 bis 120 g/l enthält.

3. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 110 bis 160 g/l enthält.

4. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamt-Washcoatbeladung des Tragkörpers 300 bis 600g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, beträgt.

5. Stickoxid-Speicherkatalysator Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beladung mit Washcoatschicht A 150 bis 500 g/l und die Beladung mit Washcoatschicht B 50 bis 300 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, beträgt.

6. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beladung mit Washcoatschicht A 250 bis 300g/l und mit Washcoatschicht B 50 bis 150 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, beträgt.

7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Platin zu Palladium 4:1 bis 18:1 beträgt.

8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Platin zu Palladium 6:1 bis 16:1 beträgt.

9. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht A und/oder Washcoatschicht B Rhodium enthalten.

10. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Rhodium in Mengen von 0,003 bis 0,35 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt.

11. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkaliverbindung in Washcoatschicht A Magnesiumoxid, Bariumoxid und/oder Strontiumoxid ist.

12. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er

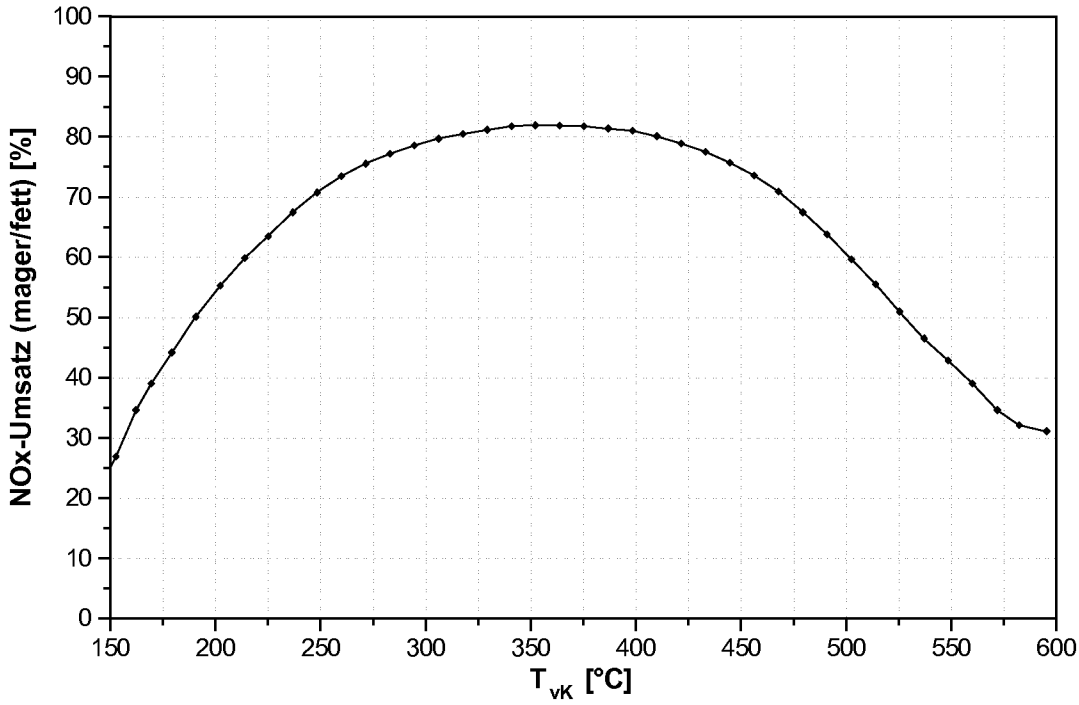
- eine untere Washcoatschicht A, die
  - Ceroxid in einer Menge von 100 bis 160 g/l,
  - Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
  - Magnesiumoxid und/oder Bariumoxid; enthält und
- eine obere Washcoatschicht B über der unteren Washcoatschicht A angeordnet ist, die
  - keine Erdalkaliverbindung und keine Alkaliverbindung,
  - Platin und Palladium im Verhältnis 10:1, sowie
  - Ceroxid in einer Menge von 45 bis 65 g/l

enhältt, wobei die Washcoatschicht A in Mengen von 250 bis 350 g/l und die Washcoatschicht B in Mengen von 80 bis 130 g/l vorliegt und wobei sich die Mengenangabe g/l jeweils auf das Volumen des Tragkörpers bezieht.

13. Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren betrieben werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas über einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragköper geleitet wird,
wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid in einer Menge von 110 bis 180 g/l bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält;

- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen;
- das Verhältnis von Ceroxid in Washcoatschicht A zu Ceroxid in Washcoatschicht B, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 5:1 beträgt, wobei die Summe von Ceroxid in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B, gerechnet in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 132 bis 240 g/l beträgt;
- das Verhältnis Pt:Pd gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich ist und 2:1 bis 20:1 beträgt;
- die Summe von Platin und Palladium, gerechnet jeweils in g/l und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B gleich sind; und
- das Verhältnis der Konzentrationen von Platin und Palladium in Washcoatschicht A zu Platin und Palladium in Washcoatschicht B, jeweils bezogen auf die Gesamtmasse der jeweiligen Washcoatschicht, gerechnet jeweils in g/l , bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, 1:1 bis 1:5 beträgt.


NOx-Umsatz (mager/fett) [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
200
250
300
350
400
450
500
550
600
T vK [°C]

Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/067883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J37/02 B01J37/03 B01J23/10 B01J23/40 B01J23/46
B01D53/94 F01N3/08
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B01J B01D F01N

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/108362 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 17 July 2014 (2014-07-17) page 4, line 9 - line 10 page 4, line 12 - line 15 page 4, line 20 - line 26 page 5, line 20 - line 22 page 6, line 9 - line 25 -----	1-13
X	WO 2012/029050 A1 (BASF SE [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]; HILGENDORFF MARCUS [DE]) 8 March 2012 (2012-03-08) cited in the application page 5, line 29 - page 7, line 6 page 7, line 7 - line 29 page 9, line 5 - line 16 page 12, line 1 - page 13, line 28 -----	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 August 2015	31/08/2015

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

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/067883

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014108362 A1	17-07-2014	NONE	
WO 2012029050 A1	08-03-2012	CN 103189138 A	03-07-2013
		EP 2611535 A1	10-07-2013
		JP 2013536756 A	26-09-2013
		KR 20130105644 A	25-09-2013
		WO 2012029050 A1	08-03-2012

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/067883

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J37/02 B01J37/03 B01J23/10 B01J23/40 B01J23/46
B01D53/94 F01N3/08
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J B01D F01N

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2014/108362 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 17. Juli 2014 (2014-07-17) Seite 4, Zeile 9 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 12 - Zeile 15 Seite 4, Zeile 20 - Zeile 26 Seite 5, Zeile 20 - Zeile 22 Seite 6, Zeile 9 - Zeile 25 -----	1-13
X	WO 2012/029050 A1 (BASF SE [DE]; BASF CHINA CO LTD [CN]; HILGENDORFF MARCUS [DE]) 8. März 2012 (2012-03-08) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Zeile 29 - Seite 7, Zeile 6 Seite 7, Zeile 7 - Zeile 29 Seite 9, Zeile 5 - Zeile 16 Seite 12, Zeile 1 - Seite 13, Zeile 28 -----	1-12

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. August 2015	31/08/2015

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

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2015/067883

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2014108362 A1	17-07-2014	KEINE	
WO 2012029050 A1	08-03-2012	CN 103189138 A	03-07-2013
		EP 2611535 A1	10-07-2013
		JP 2013536756 A	26-09-2013
		KR 20130105644 A	25-09-2013
		WO 2012029050 A1	08-03-2012