

(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
31. August 2017 (31.08.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/144426 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)

B01J 23/656 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01) *B01D 53/94* (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/053825

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Februar 2017 (21.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 103 034.1
22. Februar 2016 (22.02.2016) DE

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

(72) Erfinder: UTSCHIG, Thomas; Mailaender Strasse 11,
60598 Frankfurt am Main (DE). HOYER, Ruediger; Auf
der Rauhbeine 1a, 63755 Alzenau-Hoerstein (DE). KATO,
Naohiro; G-205 Hamada Shataku, Aboshi-ku Hamada,
Himeji, Hyogo 671-1242 (JP).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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

(57) Abstract: The 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 compound, platinum and palladium, and an upper washcoat layer B located above washcoat layer A comprises cerium oxide, platinum and palladium, does not contain any alkali and alkaline-earth compounds, and has macropores. Also disclosed is a method for converting NO_x in exhaust gases from motor vehicles operated with lean-burn engines.

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



WO 2017/144426 A1

Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reduktion von Stickoxiden, das im Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren
5 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
10 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-
15 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.

20 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 NO_x Trap“ oder „LNT“ üblich
25 ist, bekannt. Deren Reinigungswirkung beruht darauf, dass in einer mageren Betriebsphase des Motors die Stickoxide vom Speicher material des Speicherkatalysators vorwiegend in Form von Nitraten gespeichert werden und diese in einer darauf folgenden fetten Betriebsphase des Motors wieder
30 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.

2

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

5 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

10 Rhodium als katalytisch aktive Komponenten. Deren Aufgabe ist es einerseits, unter mageren Bedingungen NO zu NO₂, sowie CO und HC zu CO₂ zu oxidieren und andererseits während der fetten Betriebsphasen, in denen der Stickoxid-Speicherkatalysator regeneriert wird, freigesetztes NO₂ zu Stickstoff zu reduzieren.

15

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-

20 Speicherkatalysatoren zeigen aber entweder eine ausgeprägte NO_x-Speicherung bei niedrigen oder bei hohen Temperaturen. Es besteht Bedarf nach Katalysatoren, die eine gute NO_x-Konvertierung über einen breiten Temperaturbereich von 200 bis 450°C bereitstellen.

25 Die EP 0 885 650 A2 beschreibt einen Abgasreinigungskatalysator für Verbrennungsmotoren mit zwei katalytisch aktiven Schichten auf einem Tragkörper. Die direkt auf dem Tragkörper befindliche Schicht umfasst ein oder mehrere hochdisperse Erdalkalioxide, mindestens ein

Platingruppenmetall, sowie wenigstens ein feinteiliges, Sauerstoff

30 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

3

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-Speicher-katalysator 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-Speicher-komponenten. 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/in³, berechnet als Alkalimetalloxid M₂O und Erdalkalimetalloxid MO.

Es sind bereits Katalysatorbeschichtungen bekannt, die aufgrund einer relativ großen Porosität eine verbesserte Durchflutung mit Abgas und damit einen verbesserten Kontakt der Abgasbestandteile mit den katalytisch aktiven Zentren aufweisen. Solche Katalysatorbeschichtungen können beispielsweise dadurch erhalten werden, dass ein inerter Trägerkörper mit einer wässrigen Beschichtungssuspension (Washcoat) beschichtet wird, die einen sogenannten Porenbildner enthält. Als Porenbildner werden Materialien verwendet, die beim sich an die Beschichtung anschließenden

Kalzinieren des Katalysators rückstandsfrei ausbrennen und somit Leerstellen in der Beschichtung zurücklassen.

So beschreiben die US 2015/273462 die Verwendung von Harzpartikeln und die EP 2 050 495 A1 synthetische Harze, wie Polyurethan-, Polystyrol,

5 Polyethylen-, Polyester- oder Acrylester-Harze als Porenbildner. Die EP 1 832 344 A1 nennt darüber hinaus Aktivkohle, Graphitpulver, Zellstoffpulver, organische Fasern und Kunststofffasern als für diesen Zweck geeignet.

Gemäß WO 2014/137827 A1 wird die Porosität einer katalytisch aktiven Beschichtung mittels einer wässrigen Öl-in-Wasser Makroemulsion erhöht.

10

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

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung
- 15 und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält; und
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen,

dadurch gekennzeichnet, dass die obere Washcoatschicht B Makroporen mit

20 einer durchschnittlichen Porengröße von weniger als 15 µm aufweist, wobei die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 5 bis 25 Vol.-% bilden.

Das in den Washcoatschichten A und B eingesetzte Ceroxid kann

25 handelsüblicher Qualität sein, d.h. einen Ceroxid-Anteil von 90 bis 100 Gew.-% aufweisen.

In Ausführungsformen 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

30 von 22 bis 120 g/l, beispielsweise 40 bis 100 g/l oder 45 bis 65 g/l eingesetzt.

5

Als Erdalkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere Oxide, Carbonate und/oder Hydroxide von Magnesium, Strontium und/oder Barium in Frage, besonders Magnesiumoxid, Bariumoxid und/oder Strontiumoxid, ganz besonders Bariumoxid, Strontiumoxid oder Bariumoxid und Strontiumoxid.

Als Alkaliverbindung in der Washcoatschicht A kommen insbesondere Oxide, Carbonate und/oder Hydroxide von Lithium, Kalium und/oder Natrium in Frage.

10 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt die Erdalkali- bzw. Alkaliverbindung in Washcoatschicht A in Mengen von 10 bis 50 g/l, besonders 15 bis 20 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vor.

15 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann Washcoatschicht A Manganoxid enthalten. In Washcoatschicht A liegt dieses insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 7,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Washcoatschichten A und B, jeweils gerechnet als MnO, vor. In weiteren Ausführungsformen enthält auch die Washcoatschicht B

20 Manganoxid. In diesen Fällen beträgt die Menge an Manganoxid in Washcoatschicht B bei bis zu 2,5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Washcoatschichten A und B.

Manganoxid kann als Trägermaterial für die Edelmetalle Platin, Palladium und gegebenenfalls Rhodium dienen. In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dient Manganoxid aber nicht als Trägermaterial, weder für die Edelmetalle Platin, Palladium und gegebenenfalls Rhodium, noch für eine andere Komponente von Washcoatschicht A und gegebenenfalls Washcoatschicht B.

30

Der Begriff Manganoxid bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere MnO, MnO₂ oder Mn₂O₃ oder Kombinationen von MnO₂, MnO und/oder Mn₂O₃.

6

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung liegt Manganoxid nicht in Form von Mischoxiden mit anderen Oxiden von Washcoatschicht A und B vor. Insbesondere liegt Manganoxid nicht in Form eines Mischoxides mit Ceroxid vor, beispielsweise nicht in Form von $\text{MnO}_x\text{-CeO}_2$, MnO-ZrO_2 und
5 $\text{MnO}_x\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Das Verhältnis Platin zu Palladium in der Washcoatschicht A 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.

10 Das Verhältnis Platin zu Palladium in der Washcoatschicht B beträgt ebenfalls 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 ist aber vom Verhältnis in Washcoatschicht A unabhängig.

15 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält Washcoatschicht B als weiteres Edelmetall Rhodium. Rhodium liegt in diesem Fall insbesondere in Mengen von 0,003 bis 0,35 g/l (0,1 bis 10 g/ft³), insbesondere 0,18 bis 0,26 g/l (5 bis 7,5 g/ft³), jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vor.

20 Die Gesamtmenge an Edelmetall, d.h. von Platin, Palladium und gegebenenfalls Rhodium, im erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysator beträgt in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung 2,12 bis 7,1 g/l (60 bis 200 g/ft³), bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

25 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 insbesondere Oxide mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 250 m²/g, bevorzugt von 100 bis 200 m²/g auf (bestimmt nach DIN 66132)
30 verwendet, beispielsweise Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Titandioxid, aber auch Mischoxide wie beispielsweise Aluminium-Silizium-Mischoxide und Cer-Zirkon-Mischoxide.

7

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird als Trägermaterial für die Edelmetalle Platin und Palladium und gegebenenfalls Rhodium Aluminiumoxid verwendet, insbesondere solches, das durch 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid stabilisiert ist.

5

Es ist bevorzugt, wenn die Edelmetalle Platin, Palladium und gegebenenfalls 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. Insbesondere dient
10 Manganoxid bevorzugt nicht als Träger für Platin und Palladium und gegebenenfalls Rhodium.

Die Gesamt-Washcoatbeladung des Tragkörpers beträgt in Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung 300 bis 600 g/l, bezogen
15 auf das Volumen des Tragkörpers.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung weisen die Makroporen der oberen Washcoatschicht B eine durchschnittlichen Porengröße von 2 bis 12 μm , bevorzugt 4 bis 7 μm auf.

20 In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bilden die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 5 bis 20 Vol.-%, beispielsweise 5 bis 10 Vol.-% oder 10 bis 15 Vol.-%.

Die durchschnittliche Porengröße der Makroporen in Washcoatschicht B ist
25 in der Regel identisch mit der durchschnittlichen Teilchengröße des eingesetzten Porenbildners, weil jedem Teilchen des eingesetzten Porenbildners eine Makropore im kalzinierten Katalysator entspricht. Ebenso ergibt sich das Porenvolumen der Washcoatschicht A als die Summe der Volumen der Teilchen des eingesetzten Porenbildners. Durchschnittliche
30 Porengröße, sowie Porenvolumen ergeben sich somit aus Größe und Menge des verwendeten Porenbildners und können leicht bestimmt werden.

8

Alternativ können durchschnittliche Porengröße und Porenvolumen natürlich auch durch die üblichen und dem Fachmann bekannten Methoden, z.B. Quecksilberporosimetrie bestimmt werden.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper, wobei
- eine untere Washcoatschicht A
 - 10 ○ Ceroxid in einer Menge von 100 bis 160 g/l,
 - Platin und Palladium im Massenverhältnis 10:1, sowie
 - Magnesiumoxid und/oder Bariumoxid; und
 - eine obere Washcoatschicht B über der unteren Washcoatschicht A angeordnet ist und
 - 15 ○ 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 sich die Mengenangabe g/l jeweils auf das Volumen des Tragkörpers bezieht und wobei die obere Washcoatschicht B Makroporen
- 20 mit einer durchschnittlichen Porengröße von 2 bis 12 μm aufweist und wobei die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B ein Porenvolumen von 5 bis 20 Vol.-% bilden.

In einer besonderen Ausführungsform dieser Art enthält Washcoatschicht A

25 Manganoxid in einer Menge von 5 bis 15 g/l.

In einer weiteren besonderen Ausführungsform dieser Art liegt Washcoatschicht A in Mengen von 250 bis 350 g/l und Washcoatschicht B in Mengen von 80 bis 130 g/l vor.

30 Die Aufbringung der katalytisch aktiven Washcoatschichten A und B auf den Tragkörper erfolgt mittels einer Beschichtungssuspension 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.

- So wird in einem ersten Schritt die Beschichtungssuspension für Washcoat-
schicht A in der entsprechenden Menge auf den Tragkörper aufgebracht und
5 getrocknet. In einem zweiten Schritt wird die Beschichtungssuspension für
Washcoatschicht B in der entsprechenden Menge auf den bereits mit
Washcoatschicht A beschichteten Tragkörper aufgebracht und ebenfalls
getrocknet. Anschließend wird der fertig beschichtete Tragkörper kalziniert.
- 10 Die notwendigen Beschichtungssuspensionen können nach dem Fachmann
bekannten Verfahren erhalten werden. So werden die Bestandteile, wie
Ceroxid, Erdalkali- und/oder Alkaliverbindung, auf geeigneten
Trägermaterialien geträgerte Edelmetalle, sowie gegebenenfalls Manganoxid
bzw. eine andere Manganverbindung in den entsprechenden Mengen in
15 Wasser aufgeschlämmt und in einer geeigneten Mühle, insbesondere einer
Kugelmühle, auf eine Teilchengröße von $d_{50} = 3$ bis $5 \mu\text{m}$ gemahlen. Es ist
bevorzugt, Mangan in Form von Mangancarbonat der Beschichtungs-
suspension im letzten Schritt, d.h. unmittelbar vor dem Mahlen, zuzugeben.
- 20 Zur Herstellung der Makroporen werden der Beschichtungssuspension für
Washcoatschicht B Porenbildner zugegeben. Bevorzugt erfolgt diese Zugabe
nach der Mahlung der Beschichtungssuspension auf eine Teilchengröße von
 $d_{50} = 3$ bis $5 \mu\text{m}$.
- Die Porenbildner bestehen aus Materialien, die bei der Kalzinierung des
25 fertig beschichteten Tragkörpers ab ca. 350°C vollständig und
rückstandsfrei ausbrennen und somit die Makroporen zurücklassen.
Geeignete Porenbildner bestehen insbesondere aus synthetischen Harzen,
wie Polyurethan-, Polystyrol, Polyethylen-, Polyester-, Polyacrylnitril- oder
Polyacrylester-Harze. Besonders bevorzugt sind Porenbildner aus
30 Polymethylmethacrylat oder aus Polyacrylnitril.

10

Zur Erzielung von Makroporen mit der anspruchsgemäßen Porengröße müssen die Porenbildner eine mittlere Teilchengröße von weniger als 15 µm, beispielsweise 2 bis 12 µm, bevorzugt 4 bis 7 µm aufweisen.

Zur Erzielung des anspruchsgemäßen von den Makroporen gebildeten Porenvolumens muss der Beschichtungssuspension zur Herstellung der Washcoatschicht B Porenbildner in entsprechender Menge zugegeben werden. Diese lässt sich aus der mittleren Teilchengröße der Porenbildner in einfacher Weise bestimmen.

10 Geeignete Porenbildner sind bekannt und können am Markt erworben werden.

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 NO_x-Konvertierung bei Temperaturen von circa 200 bis 450°C, ohne dass die NO_x-Konvertierung bei hohen Temperaturen negativ beeinflusst wird. 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-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper geleitet wird, wobei

- eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält; und
- eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen,

dadurch gekennzeichnet, dass die obere Washcoatschicht B Makroporen mit einer durchschnittlichen Porengröße von weniger als 15 µm aufweist, wobei

11

die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 5 bis 25 Vol.-% bilden.

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

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

10

Figur 1: NO_x-Speichermenge in g/l bei 50% und bei 75% der Katalysatoren K1, K2 und VK1

Beispiel 1

15 a) Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators wird ein handelsüblicher wabenförmiger Keramikträger mit einer ersten Beschichtungssuspension beschichtet, die Pt und Pd geträgert auf Aluminiumoxid, Ceroxid in einer Menge 125 g/l, 21 g/l Bariumoxid, 15 g/l Magnesiumoxid und 7,5 g/l MnO in Form von Mangancarbonat enthält. Die Beladung von Pt und Pd
20 beträgt dabei 35 g/ft³ (1,236 g/l) und 3,5 g/ft³ (0,124 g/l) und die Gesamtbeladung der Washcoatschicht ca. 293 g/l bezogen auf das Volumen des Keramik-Trägers. Nach dem Beschichten wurde die erhaltene Washcoatschicht A getrocknet.

25 b) Auf die erste Washcoatschicht A wurde eine weitere Washcoatschicht B aufgebracht. Zu diesem Zweck wurde mit einer Beschichtungssuspension beschichtet, die ebenfalls Pt und Pd geträgert auf Aluminiumoxid, sowie Rh geträgert auf einem Lanthan-stabilisierten Aluminiumoxid enthielt. Die Beladung von Pt, Pd und Rh in Washcoatschicht B betrug folglich 35 g/ft³
30 (1,236 g/l), 3,5 g/ft³ (0,124 g/l) und 5 g/ft³ (0,177 g/l). Die Beschichtungssuspension enthielt außerdem 55 g/l Ceroxid bei einer Washcoatbeladung der Schicht B von ca. 81 g/l im kalzinierten Katalysator.

12

Die Beschichtungssuspension enthielt neben den oben genannten Komponenten auch 5 g/l eines Porenbildners aus einem vernetzten Polymethylmethacrylat-Harz mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 7 µm. Die Beschichtung wurde getrocknet und anschließend wurde

5 kalziniert. Nach Kalzinierung betrug das Porenvolumen in Washcoatschicht B 6,5 Vol.-%.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K1 genannt.

Beispiel 2

10 Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Beschichtungssuspension für Washcoatschicht B den Porenbildner in einer Menge von 7,5 g/l Porenbildner enthielt. Nach Kalzinierung betrug das Porenvolumen in Washcoatschicht B 9,7 Vol.-%.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K2 genannt.

15

Vergleichsbeispiel 1

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Beschichtungssuspension für Washcoatschicht B keinen Porenbildner enthielt. Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend VK1 genannt.

20

Vergleichstests

a) Die Katalysatoren K1, K2 und VK1 wurden 16 Stunden bei 800°C hydrothermal gealtert.

b) Anschließend wurde ihre Stickoxidspeicherkapazität jeweils wie folgt

25 bestimmt:

Zunächst wurde die Probe bei 450°C konditioniert. Dazu wurde für die Dauer von 15min abwechselnd 80s eine magere Gaszusammensetzung entsprechend Tabelle 1 und 10s eine fette Gaszusammensetzung über den Katalysator geleitet.

30

13

	mager	fett	Adsorption
GHSV [1/h]	50000	50000	50000
NO [ppm]	0	0	500
O ₂ [vol%]	8	0	8
CO [ppm]	0	40000	0
CO ₂ [vol%]	10	10	10
H ₂ O [vol%]	10	10	10

Tabelle 1

Anschließend wurde die Probe unter Stickstoffatmosphäre auf Mess-
 5 temperatur (175°C bzw. 300°C) abgekühlt, bzw. bei 450°C gehalten. Bei
 konstanter Messtemperatur wird dann die NO_x-Adsorption in der
 Gaszusammensetzung „Adsorption“ entsprechend der Tabelle 1 gemessen.
 Die NO_x-Speicherkapazität berechnet sich aus der Differenz der dosierten
 NO_x-Menge bezogen auf das Katalysatorvolumen und der hinter der
 10 Katalysatorprobe gemessenen Menge an NO_x-Schlupf bezogen auf das
 Katalysatorvolumen zu dem Zeitpunkt, wenn der NO_x-Umsatz über die
 Probe 75%, bzw. nur noch 50% beträgt und ist in Figur 1 als NO_x
 Speichermenge dargestellt.

15 Als Ergebnis wurde die NO_x-Speichermenge in g/l bei 50% und bei 75%
 Umsatz angegeben, wobei die Speichermengen von VK1 jeweils auf 100%
 gesetzt und die Speichermengen von K1 und K2 darauf bezogen wurden.
 Die Ergebnisse sind Figur 1 zu entnehmen.

20 Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Beschichtungs-
 suspension für Washcoatschicht B 5 g/l eines Porenbildners aus einem
 vernetzten Polymethylmethacrylat-Harz mit einer durchschnittlichen
 Teilchengröße von 8 bis 12 µm enthielt.

14

Beispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Beschichtungssuspension für Washcoatschicht B 7,5 g/l eines Porenbildners aus einem vernetzten Polymethylmethacrylat-Harz mit einer durchschnittlichen

- 5 Teilchengröße von 4 bis 5 μm enthielt.

Weitere Beispiele listet Tabelle 2

Beispiel	CeO ₂ Washcoat A [g/l]	CeO ₂ Washcoat B [g/l]	MnO Washcoat A [g/l]	MnO Washcoat B [g/l]	Porenbildner / Menge in (g/l)
5	110	25	5	1	a / 7,5
6	125	40	-	-	c / 5
7	140	60	2,5	-	b / 5
8	155	100	2,5	2,5	c / 5
9	155	22	7,5	0,5	b / 7,5
10	110	129	-	-	a / 5

In Tabelle 2 bedeuten:

- 10 a: Porenbildner aus einem vernetzten Polymethylmethacrylat-Harz mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 8 bis 12 μm .
- b: Porenbildner aus einem vernetzten Polymethylmethacrylat-Harz mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 bis 7 μm enthielt.
- c: Porenbildner aus einem Polyacrylnitril-Harz mit einer durchschnittlichen
- 15 Teilchengröße von 8 μm .

15

Patentansprüche

1. Stickoxid-Speicherkatalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Washcoatschichten auf einem Tragkörper, wobei
 - eine untere Washcoatschicht A Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung
 - 5 und/oder eine Alkaliverbindung, sowie Platin und Palladium enthält; und
 - eine obere Washcoatschicht B, die über der Washcoatschicht A angeordnet ist, Ceroxid, sowie Platin und Palladium enthält und frei ist von Alkali- und Erdalkaliverbindungen,dadurch gekennzeichnet, dass die obere Washcoatschicht B Makroporen mit
10 einer durchschnittlichen Porengröße von weniger als 15 µm aufweist, wobei die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 5 bis 25 Vol.-% bilden.

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

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

4. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Washcoatschicht A die Erdalkaliverbindung ein Oxid, Carbonat und/oder Hydroxid von Magnesium,
25 Strontium und/oder Barium ist.

5. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkaliverbindung in Washcoatschicht A Magnesiumoxid, Bariumoxid und/oder Strontiumoxid ist.
30

6. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkali- bzw. Alkaliverbindung

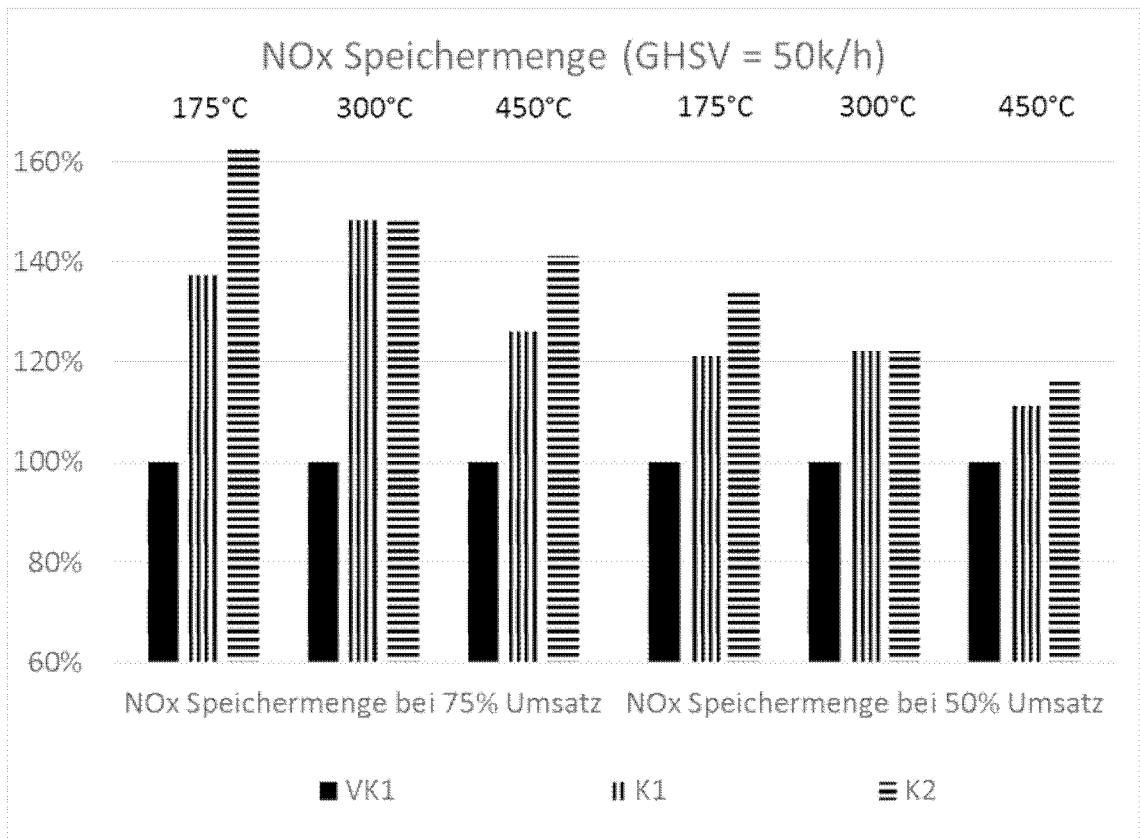
16

in Washcoatschicht A in Mengen von 10 bis 50 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid und bezogen auf das Volumen des Trägers, vorliegt.

7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht A Manganoxid enthält.
8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Manganoxid in Washcoatschicht A in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Washcoat-schichten A und B und gerechnet als MnO, vorliegt.
9. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis Platin zu Palladium in Washcoatschicht A und in Washcoatschicht B unabhängig voneinander jeweils 4:1 bis 18:1 beträgt.
10. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht B Rhodium enthält.
11. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass Rhodium in Mengen von 0,003 bis 0,35 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, vorliegt.
12. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Makroporen der oberen Washcoatschicht B eine durchschnittlichen Porengröße von 2 bis 12 μm aufweisen.
13. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 5 bis 10 Vol.-% bilden.

17

14. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Makroporen ein Porenvolumen in der oberen Washcoatschicht B von 10 bis 15 Vol.-% bilden.
- 5 15. 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 gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 geleitet wird.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053825

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J23/63 B01J23/656 B01J35/00 B01J35/10 B01J37/00
 B01J37/02 B01D53/94
 ADD. B01J37/08
 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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2013 207709 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 30 October 2014 (2014-10-30) abstract paragraph [0001] - paragraph [0003] paragraph [0011] ----- -/--	1-15

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 7 April 2017	Date of mailing of the international search report 09/05/2017
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/053825

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2007 016123 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 18 October 2007 (2007-10-18) abstract paragraph [0001] paragraph [0004] paragraph [0033] - paragraph [0036] paragraph [0038] paragraph [0040] paragraph [0041] paragraph [0043] paragraph [0045] paragraph [0054] - paragraph [0055] paragraph [0065] paragraph [0067] figure 2 examples A, C claims	1-15
A	----- US 2006/032214 A1 (LI JOHN [US] ET AL) 16 February 2006 (2006-02-16) abstract paragraph [0002] paragraph [0009]	1-15
A	----- DE 699 19 917 T2 (MAZDA MOTOR [JP]) 2 March 2006 (2006-03-02) paragraph [0001] paragraph [0013] - paragraph [0014] paragraph [0019] paragraph [0028] paragraph [0043]; examples EX-I paragraph [0094] tables 1, III, IV, VI	1-15
A	----- ANDREAS STEIN ED - O'CONNOR ANDREA J ET AL: "Sphere templating methods for periodic porous solids", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 44, 14 March 2000 (2000-03-14), pages 227-239, XP028185229, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00189-5 [retrieved on 2011-03-02] the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/053825

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102013207709 A1	30-10-2014	CN 105142759 A	09-12-2015
		DE 102013207709 A1	30-10-2014
		EP 2988852 A1	02-03-2016
		JP 2016522739 A	04-08-2016
		KR 20160003125 A	08-01-2016
		US 2016082427 A1	24-03-2016
		WO 2014173794 A1	30-10-2014
DE 102007016123 A1	18-10-2007	DE 102007016123 A1	18-10-2007
		JP 2007278101 A	25-10-2007
		US 2007227130 A1	04-10-2007
US 2006032214 A1	16-02-2006	NONE	
DE 69919917 T2	02-03-2006	DE 69919917 D1	14-10-2004
		DE 69919917 T2	02-03-2006
		EP 0931590 A1	28-07-1999
		US 6221804 B1	24-04-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2017/053825

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	B01J23/63	B01J23/656	B01J35/00	B01J35/10
	B01J37/02	B01D53/94		B01J37/00
ADD.	B01J37/08			

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B01J B01D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2013 207709 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 30. Oktober 2014 (2014-10-30) Zusammenfassung Absatz [0001] - Absatz [0003] Absatz [0011] <div style="text-align: center;">----- -/--</div>	1-15

<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen	<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
---	--

- | | |
|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | <p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"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</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. April 2017	09/05/2017

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>DE 10 2007 016123 A1 (HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 18. Oktober 2007 (2007-10-18) Zusammenfassung Absatz [0001] Absatz [0004] Absatz [0033] - Absatz [0036] Absatz [0038] Absatz [0040] Absatz [0041] Absatz [0043] Absatz [0045] Absatz [0054] - Absatz [0055] Absatz [0065] Absatz [0067] Abbildung 2 Beispiele A, C Ansprüche</p>	1-15
A	<p>----- US 2006/032214 A1 (LI JOHN [US] ET AL) 16. Februar 2006 (2006-02-16) Zusammenfassung Absatz [0002] Absatz [0009]</p>	1-15
A	<p>----- DE 699 19 917 T2 (MAZDA MOTOR [JP]) 2. März 2006 (2006-03-02) Absatz [0001] Absatz [0013] - Absatz [0014] Absatz [0019] Absatz [0028] Absatz [0043]; Beispiele EX-I Absatz [0094] Tabellen 1, III, IV, VI</p>	1-15
A	<p>----- ANDREAS STEIN ED - O'CONNOR ANDREA J ET AL: "Sphere templating methods for periodic porous solids", MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 44, 14. März 2000 (2000-03-14), Seiten 227-239, XP028185229, ISSN: 1387-1811, DOI: 10.1016/S1387-1811(01)00189-5 [gefunden am 2011-03-02] das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/053825

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102013207709 A1	30-10-2014	CN 105142759 A	09-12-2015
		DE 102013207709 A1	30-10-2014
		EP 2988852 A1	02-03-2016
		JP 2016522739 A	04-08-2016
		KR 20160003125 A	08-01-2016
		US 2016082427 A1	24-03-2016
		WO 2014173794 A1	30-10-2014

DE 102007016123 A1	18-10-2007	DE 102007016123 A1	18-10-2007
		JP 2007278101 A	25-10-2007
		US 2007227130 A1	04-10-2007

US 2006032214 A1	16-02-2006	KEINE	

DE 69919917 T2	02-03-2006	DE 69919917 D1	14-10-2004
		DE 69919917 T2	02-03-2006
		EP 0931590 A1	28-07-1999
		US 6221804 B1	24-04-2001
