

(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
27. August 2020 (27.08.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/169600 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

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

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/054232

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Februar 2020 (18.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
19157618.0 18. Februar 2019 (18.02.2019) EP

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

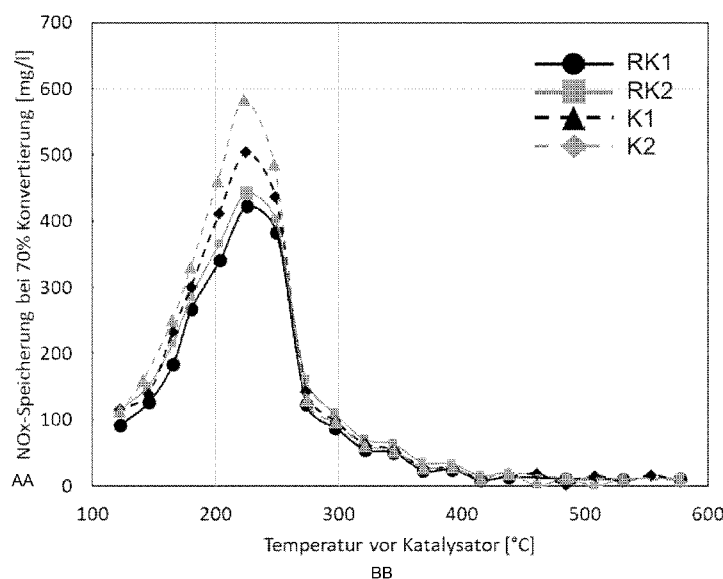
(72) Erfinder: **HOYER, Ruediger**; Ewaldsbakken 11a, 2900
Hellerup (DK). **MUELLER, Elena**; Tulpenweg 2A, 64319
Pfungstadt (DE).

(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, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

(54) Title: CATALYST FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR REDUKTION VON STICKOXIDEN



AA NOx storage at 70% conversion [mg/l]
BB Temperature upstream of catalyst [°C]

(57) Abstract: The present invention relates to a nitrogen oxide storage catalyst comprising a support body and washcoat layers A, B, C and D, wherein – washcoat layer A is disposed on the support body and contains cerium oxide, an alkaline earth metal compound and/or an alkali metal compound, and also platinum or platinum and palladium in a weight ratio of > 5:1; – washcoat layer B is disposed on washcoat layer A and contains cerium oxide, and also platinum or platinum and palladium in a weight ratio of > 5:1, and is free of alkali metal compounds and compounds of calcium, strontium and barium; – washcoat layer C is disposed on washcoat layer B and comprises cerium oxide-supported palladium or palladium and platinum in a weight ratio of > 2:1, and rhodium; – washcoat layer D is disposed on washcoat layer C and comprises platinum or platinum and palladium; and to a method of converting NOx in exhaust

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

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)

gases from motor vehicles that are operated with lean-burn engines.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und Washcoat-schichten A, B, C und D umfasst, wobei - Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält; - Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und Ceroxid, sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält und frei ist von Alkaliverbindungen und Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums; - Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und auf Ceroxid geträgertes Palladium oder Palladium und Platin im Gewichtsverhältnis $> 2 : 1$, sowie Rhodium umfasst; und - Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und Platin oder Platin und Palladium umfasst, sowie ein Verfahren zur Konvertierung von NO_x in Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren betrieben werden.

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-Speicher-
25 katalysatoren, für die auch der Begriff „Lean NO_x 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
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.

- 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-Speicher-katalysatoren 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-Speicher-katalysator regeneriert wird, freigesetztes NO₂ zu Stickstoff zu reduzieren.
- 15 Ein weiteres Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist die selektive katalytische Reduktion (SCR-Verfahren) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator. Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit
- 20 Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosierung einer Ammoniakvorläuferverbindung, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden.
- 25 Als SCR-Katalysatoren können beispielsweise bestimmte Metall-ausgetauschte Zeolithe verwendet werden, wobei je nach Anwendungsbereich insbesondere Eisen-ausgetauschten β -Zeolithe und Kupfer-ausgetauschte kleinporige Zeolithe, zum Beispiel Chabazite, im Einsatz sind. Als SCR-
- 30 Katalysatoren sind daneben sogenannte Mischoxid-Katalysatoren in Gebrauch. Dabei handelt es sich insbesondere um Vanadiumoxid, Wolframoxid und gegebenenfalls weitere Oxide enthaltende Verbindungen, die in der Regel als Trägeroxid Titandioxid enthalten.

Zur Erfüllung der Euro 6d und zukünftiger Abgasgesetzgebungen müssen Abgassysteme verwendet werden, die über einen großen Temperaturbereich hohe CO- und NO_x-Konvertierungsraten zeigen. Solche Systeme können eine Kombination aus Stickoxid-Speicherkatalysatoren und SCR-

5 Katalysatoren sein, wobei insbesondere der Stickoxid-Speicherkatalysator hohen Anforderungen genügen muss. So ist besonders bei Stadtfahrten, bei denen die Abgastemperaturen 200°C nicht übersteigen, eine effiziente NO_x-Speicherung und -Umsetzung eine große Herausforderung. Außerdem muss der Stickoxid-Speicherkatalysator für eine effektive NO_x-Konvertierung

10 durch den SCR-Katalysator genügend NO₂ zur Verfügung stellen.

Es hat sich bereits in der Vergangenheit gezeigt, dass zum Beispiel Stickoxid-Speicherkatalysatoren dann bestmögliche Aktivität zeigen, wenn die unterschiedlichen Komponenten bzw. Funktionen des Katalysators

15 räumlich getrennt sind und somit unerwünschte Wechselwirkungen vermieden werden.

So offenbart die WO2011/154913 einen Katalysator aus drei auf einem Katalysatorsubstrat übereinanderliegenden Schichten, wobei die unterste Schicht ein Stickoxidspeichermaterial, die mittlere Schicht ein Material zur

20 Umsetzung von Stickoxiden und die obere Schicht einen Kohlenwasserstoff-Speicher enthalten.

Die WO2017/191099 beschreibt einen Katalysator, bei dem auf einem Tragkörper drei Materialzonen in bestimmter Weise angeordnet sind. Weitere Stickoxidspeicher-Katalysatoren aus mindestens zwei Schichten

25 sind in EP0885650 A2, WO2009/158453A1, WO2012/029050 A1, WO2014/108362 A1, WO2017/134065 A1 und WO2017/144426 A1 offenbart.

Es sind aber künftig weiterentwickelte Stickoxidspeicher-Katalysatoren

30 nötig, bei denen besonders NO_x-Speicherung, NO₂-Bildung und Reduktionsvermögen weiter verbessert und aufeinander abgestimmt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und Washcoatschichten A, B, C und D umfasst, wobei

- Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder
5 Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält;
- Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und Ceroxid, sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält und frei ist von Alkaliverbindungen und Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums;
- 10 - Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und auf Ceroxid geträgertes Palladium oder Palladium und Platin im Gewichtsverhältnis $> 2 : 1$, sowie Rhodium umfasst; und
- Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und Platin oder Platin und Palladium umfasst.

15

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Washcoatschicht B frei von Alkali- und Erdalkaliverbindungen.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst
20 Washcoatschicht B Magnesiumoxid (MgO). In diesem Fall umfasst Washcoatschicht B Magnesiumoxid bevorzugt in Mengen von 3 bis 20 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysators sind die Washcoatschichten A und B zu einer einzigen
25 Schicht, die Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ umfasst, zusammengefasst. Diese Washcoatschicht wird nachstehend AB genannt.

30

Das in den Washcoatschichten A, B und C eingesetzte Ceroxid kann handelsüblicher Qualität sein, d.h. einen Ceroxid-Anteil von 90 bis 100 Gew.-% aufweisen. Bevorzugt ist Ceroxid, das auch nach einer Kalzinierung

von 6 Stunden bei 1150°C noch eine Oberfläche vom mindestens 10 m²/g aufweist. Ceroxid mit diesen Oberflächeneigenschaften ist bekannt und zum Beispiel in EP 1 527 018 B1 beschrieben.

- 5 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, bezogen auf das Volumen des Trägers, 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, bezogen auf das Volumen
10 des Trägers eingesetzt.

In der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysators, in der die Washcoatschichten A und B zu einer einzigen Washcoatschicht AB zusammengefasst sind, wird Ceroxid in Washcoat-
15 schicht AB in einer Menge von 132 bis 280 g/l, beispielsweise 165 bis 210 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, eingesetzt.

In Washcoatschicht C beträgt die Menge an Ceroxid insbesondere 20 bis 120 g/l, bevorzugt 40 bis 70g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers.
20

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

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
30 bezogen auf das Volumen des Trägers, vor.

In der Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicher-
katalysators, in der die Washcoatschichten A und B zu einer einzigen
Washcoatschicht AB zusammengefasst sind, enthält diese die Erdalkali-
bzw. Alkaliverbindung bevorzugt in Mengen von 10 bis 50 g/l, besonders 15
5 bis 20 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid und bezogen auf das
Volumen des Tragkörpers.

Washcoatschicht C umfasst in einer Ausführungsform der vorliegenden
Erfindung eine Eisenverbindung. Die Eisenverbindung ist bevorzugt ein
10 Eisenoxid, insbesondere Fe_2O_3 . Eisen liegt in Washcoatschicht C
insbesondere in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-%,
bezogen auf das Gewicht von Washcoatschicht C und gerechnet als Fe_2O_3 ,
vor.

15 Die Eisenverbindung, sei sie Eisenoxid oder eine andere Eisenverbindung,
dient bevorzugt nicht als Trägermaterial, weder für die Edelmetalle Platin,
Palladium und Rhodium, noch für eine andere Komponente von
Washcoatschicht C.

20 Washcoatschicht A umfasst Platin oder Platin und Palladium und ist
bevorzugt frei von Rhodium. Sofern sie Platin und Palladium enthält ist das
Gewichtsverhältnis Pt:Pd $> 5:1$ bevorzugt $\geq 8:1$, beispielsweise 8:1 bis
20:1, beispielsweise 8:1, 10:1, 12:1, 14:1, 16:1, 18:1 oder 20:1.

25 Auch Washcoatschicht B umfasst Platin oder Platin und Palladium und ist
bevorzugt frei von Rhodium. Sofern sie Platin und Palladium enthält ist das
Gewichtsverhältnis Pt:Pd $> 5:1$ bevorzugt $\geq 8:1$, beispielsweise 8:1 bis
20:1, beispielsweise 8:1, 10:1, 12:1, 14:1, 16:1, 18:1 oder 20:1.

30 Die Gehalte an Platin oder Platin und Palladium, sowie deren Gewichts-
verhältnisse in Washcoatschicht A und Washcoatschicht B sind unabhängig
voneinander

Übliche Platin-Beladungen für die Washcoatschichten A und B liegen im Bereich von 0,7 bis 1,5 g/l, die Palladium-Beladungen im Bereich von 0,035 bis 0,3 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

- 5 Washcoatschicht C umfasst bevorzugt Palladium oder Palladium und Platin bevorzugt im Gewichts-verhältnis von 2:1 bis 8:1, bevorzugt 4:1 bis 6:1. Die Palladium- oder die Palladium- und Platin-Massenkonzentration bezogen auf die Menge an Ceroxid in der Washcoatschicht C beträgt üblicherweise 0,2 bis 1 %, bevorzugt 0,4 bis 0,6 %.
- 10 Daneben umfasst Washcoatschicht C auch Rhodium, bevorzugt in einer Menge von 0,003 bis 0,35 g/l, insbesondere 0,18 bis 0,26 g/l, jeweils bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.
- Washcoatschicht D umfasst Platin oder Platin und Palladium und ist bevorzugt frei von Rhodium. Sofern sie Platin und Palladium enthält ist das
- 15 Gewichtsverhältnis Pt:Pd > 5:1 bevorzugt $\geq$ 8:1, beispielsweise 8:1 bis 18:1, beispielsweise 8:1, 10:1, 12:1 oder 14:1.

- Das Verhältnis der Menge an Platin und Palladium in der Washcoatschicht D zu der Summe der Menge an Platin und Palladium in den Washcoatschichten
- 20 A und B beträgt üblicherweise 0,3 – 1,2, bevorzugt 0,35 – 0,5.

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

- Sowohl in der Washcoatschicht A, als auch in der Washcoatschicht B, als auch in Washcoatschicht D liegen die Edelmetalle Platin bzw. Platin und Palladium üblicherweise auf geeigneten Trägermaterialien vor. Als solche
- 30 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) 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 Platin bzw. Platin und Palladium Aluminiumoxid

5 verwendet, insbesondere solches, das durch 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 4 Gew.-%, Lanthanoxid stabilisiert ist.

In Washcoatschicht C liegen die Edelmetalle Palladium und Platin auf

10 Ceroxid geträgert vor, während Rhodium bevorzugt auf einem der oben genannten üblichen Trägermaterialien, also insbesondere Aluminiumoxid oder mit Lanthanoxid stabilisiertem Aluminiumoxid, vorliegt.

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

15 Trägermaterialien geträgert sind und somit nicht mit allen Bestandteilen der jeweiligen Washcoatschicht in enger Berührung stehen. Insbesondere dient Eisen bevorzugt nicht als Träger für Palladium, Platin und Rhodium.

Die Gesamt-Washcoatbeladung des Tragkörpers beträgt in Ausführungs-

20 formen der vorliegenden Erfindung 300 bis 600 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und

25 Washcoatschichten A, B, C und D umfasst, wobei

- Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und
 - o Ceroxid in einer Menge von 100 bis 160 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers,
 - o Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis 10:1, und
 - 30 o Magnesiumoxid und/oder Bariumoxid enthält;
- Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und
 - o keine Alkaliverbindungen und keine Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums,

- Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis 10:1, und
 - Ceroxid in einer Menge von 45 bis 65 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, enthält;
 - Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und
 - 5 ○ 40 bis 70 g/l Ceroxid, auf das
 - Palladium und Platin in einer Menge von 0,16 bis 0,72 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, geträgert sind,
 - Rhodium in einer Menge von 0,18 bis 0,26 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, und
 - 10 ○ Fe_2O_3 in einer Menge von 2 bis 7 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers, enthält; und
 - Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und
 - Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis 10:1 enthält.
- 15 Die Aufbringung der katalytisch aktiven Washcoatschichten A, B, C und D auf den Träger 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
- 20 Technik hinreichend bekannt.
- Die dafür notwendigen Beschichtungssuspensionen können nach dem Fachmann bekannten Verfahren erhalten werden. So werden die Bestandteile der einzelnen Washcoatschichten, wie Ceroxid, Erdalkali- und/oder Alkaliverbindung, auf geeigneten Trägermaterialien geträgerte
- 25 Edelmetalle, sowie Eisenverbindung in den entsprechenden Mengen in Wasser aufgeschlämmt und in einer geeigneten Mühle, insbesondere einer Kugelmühle, auf eine Teilchengröße von $d_{50} = 3$ bis $5 \mu\text{m}$ gemahlen.
- Die erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysatoren eignen sich in
- 30 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

- 5 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 den erfindungsgemäßen Stickoxid-Speicherkatalysator geleitet wird
- 10 Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich des Stickoxid-Speicherkatalysators entsprechen den obenstehenden Beschreibungen.

Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Abgassystem, das

- 15 a) einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und Washcoat-schichten A, B, C und D umfasst, wobei
- Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis > 5 :1 enthält;
 - 20 - Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und Ceroxid, sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis > 5 :1 enthält und frei ist von Alkaliverbindungen und Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums;
 - Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und auf
 - 25 Ceroxid geträgertes Palladium oder Palladium und Platin im Gewichtsverhältnis > 2:1, sowie Rhodium umfasst; und
 - Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und Platin oder Platin und Palladium umfasst.
- und
- 30 b) einen SCR-Katalysator umfasst.

- Der SCR-Katalysator im erfindungsgemäßen Abgassystem 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
- 5 sind. Dies schließt 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.
- 10 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
- 15 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.
- 20 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.
- Unter den Begriff Zeolithe fallen im Rahmen vorliegender Erfindung auch
- 25 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.
- 30 Auch diese sind insbesondere dann bevorzugt, wenn sie mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauscht sind.

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
5 Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 5 Gew.-%, berechnet als Metalloxid, also beispielsweise als Fe_2O_3 oder CuO .

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten als
SCR-Katalysatoren mit Kupfer, Eisen oder Kupfer und Eisen ausgetauschte
10 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.

15

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Abgassystems befindet sich zwischen dem erfindungsgemäßen Katalysator und dem SCR-Katalysator eine Einspritzeinrichtung für Reduktionsmittel.

Die Einspritzvorrichtung kann vom Fachmann beliebig gewählt werden,
20 wobei geeignete Vorrichtungen der Literatur entnommen werden können (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
25 Ammoniak gebildet wird. Als solche kommen beispielsweise wässrige 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.

30

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 und einer Matrixkomponente wie oben beschrieben bestehen, also in

5 extrudierter Form vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Reinigung von Abgasen von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Motoren, etwa Dieselmotoren, betrieben werden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das

10 Abgas über ein erfindungsgemäßes Abgassystem geleitet wird.

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

15 Figur 1 zeigt die NO_x-Speicherkapazität bei 70% NO_x-Konvertierung als Funktion der Temperatur vor Katalysator der Katalysatoren RK1, RK2, K1 und K2

Vergleichsbeispiel 1

20 a) Für die Washcoatschicht A wurde eine wässrige Suspension hergestellt. Dabei wurden 0,7 g/l Platin bezogen auf das Volumen des Trägers und 0,07 g/l Palladium als Tetraethylammoniumhydroxid bzw. Nitrat-Salz zu einer wässrigen Suspension von 34 g/l Aluminiumoxid gegeben. Anschließend wurden 19,5 g/l Ceroxid belegt mit 17% BaO bezogen auf die Ceroxid-

25 Menge und 45,5 g/l Ceroxid zur Suspension gegeben. 3 g/l Aluminiumoxid wurden als Alumina-Sol zugefügt. Anschließend wurde durch Tauchen eines Durchflussmonoliths 102,5 g/l Feststoff aufgebracht, getrocknet und 2h bei 550°C kalziniert.

b) Zur Herstellung der Beschichtungssuspension B wurden 0,7 g/l Platin als

30 Tetraethylammoniumhydroxid und bezogen auf die Menge der Feststoffe der Suspension und 40 g/l Aluminiumoxid gemischt. Anschließend wurden 148 g/l Ceroxid, 0,07 g/l Palladium als Pd-Nitrat und 10 g/l Magnesiumoxid als Mg-Acetat dazugegeben. Eine Eisenoxid-Komponente wurde als vorfixiertes

Pulver eingesetzt. Dazu wurde ein Aluminiumoxid mit 25 Gewichtsprozent Eisenoxid durch Imprägnieren von Aluminiumoxid mit Eisen-Nitrat-Lösung und anschließender Kalzinierung bei 550°C hergestellt. 20 g/l dieses

5 Materialien wurde in der Beschichtungssuspension verwendet. Zusätzlich wurden 8 g/l Aluminiumoxid und 0,18 g/l Rhodium als Rh-Nitrat zur Suspension gegeben. 227 g/l wurden als Washcoatschicht B auf die Washcoatschicht A aufgebracht. Anschließend wurde die Schicht getrocknet und 2h bei 550°C kalziniert.

c) Die Washcoatschicht C wurde hergestellt durch Mischen von 1,8 g/l Platin
10 bezogen auf das Gewicht der Feststoffe in der Washcoat-Suspension C als Pt-Nitrat mit 0,18 g/l Palladium als Pd-Nitrat mit 70 g/l Aluminiumoxid. 72 g/l dieser Suspension wurden auf die Washcoatschicht B aufgebracht, getrocknet und anschließend 2h bei 550°C kalziniert.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend RK1 genannt.

15

Vergleichsbeispiel 2

Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass in der Washcoatschicht B 50 g/l Ceroxid vor der Zugabe zur Washcoatdispersion B mit 0,5 Gewichtsprozent Palladium bezogen auf das Ceroxid belegt wurden,
20 so dass die Schicht B 98 g/l Ceroxid und 50 g/l Pd belegtes Ceroxid enthielt. Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend RK2 genannt.

Beispiel 1

a) Zur Präparation eines erfindungsgemäßen Katalysators wurde die
25 Washcoatschicht A wie in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 beschichtet.

b) Zur Herstellung der Beschichtungssuspension B wurden 0,7 g/l Platin als Tetraethylammoniumhydroxid und bezogen auf die Menge der Feststoffe der Suspension und 40 g/l Aluminiumoxid gemischt. Anschließend wurden 100 g/l Ceroxid, 0,07 g/l Palladium als Pd-Nitrat und 10 g/l Magnesiumoxid als
30 Mg-Acetat zugegeben. 3 g/l Aluminiumoxid wurden als Alumina-Sol zugefügt. 154 g/l wurden als Washcoatschicht B auf die Washcoatschicht A aufgebracht. Anschließend wurde die Schicht getrocknet und 2h bei 550°C kalziniert.

c) Zur Herstellung der Washcoatschicht C wurden 0,25 g/l Palladium als Pd-Nitrat in wässriger Suspension auf 50 g/l Ceroxid adsorbiert. Zu dieser Suspension wurde eine Eisenoxid-Komponente als vorfixiertes Pulver hinzugefügt. Dazu wurde ein Aluminiumoxid mit 25 Gewichtsprozent
5 Eisenoxid durch Imprägnieren von Aluminiumoxid mit Eisen-Nitrat-Lösung und anschließender Kalzinierung bei 550°C hergestellt. 20 g/l dieses Materials wurde in der Beschichtungssuspension verwendet. Zusätzlich wurden 5 g/l Aluminiumoxid und 0,18 g/l Rhodium als Rh-Nitrat zur Suspension gegeben. 75 g/l wurden als Washcoatschicht C auf die
10 Washcoatschicht B aufgebracht. Anschließend wurde die Schicht getrocknet und 2h bei 550°C kalzinieren.

d) Washcoatschicht D entsprach der Washcoatschicht C in den Vergleichsbeispielen 1 und 2.

Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K1 genannt.

15

Beispiel 2

Beispiel 2 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass die Washcoatschicht B 0,65 g/l Platin und die Washcoatschicht C zusätzlich 0,05 g/l Platin enthielt.

20 Der so erhaltene Katalysator wird nachstehend K2 genannt.

Testung:

Zur Testung der Katalysatoraktivität der Katalysatoren RK1, RK2, K1 und K2 wurden die Proben zunächst einer thermischen Vorbehandlung für 16h bei
25 800°C in einer Atmosphäre aus 10% Sauerstoff, 10% Wasser und Rest Stickstoff ausgesetzt.

Anschließend wurden sie auf 650°C aufgeheizt und bei mit 7,5 pro Minute fallender Temperatur der Gaszusammensetzung gemäß Tab. 1 ausgesetzt, wobei 150 Sekunden die magere (oxidierende) und 30 Sekunden die fette
30 (reduzierende) Gasatmosphäre über die Katalysatorprobe geleitet wurde. Mittels FTIR wurde die NOx-Konzentration im Gasstrom hinter dem Katalysator gemessen.

	mager	fett
GHSV [1/h]	50000	50000
NO [ppm]	500	500
NO ₂ [ppm]	0	0
O ₂ [vol%]	8	0,7
CO [vol%]	0	2,23
H ₂ [vol%]	0	0,67
HC [ppm C ₃] (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈)	746 (373/373)	746 (373/373)
CO ₂ [vol%]	13,3	13,3
HO [vol%]	10	10

Tab. 1: Gaszusammensetzung des Katalysatoraktivitätstests

Zur Bestimmung der NO_x-Konvertierungsaktivität wurde für jede

- 5 Magerphase die gespeicherte NO_x-Masse in mg pro Katalysatorvolumen bestimmt, wenn die NO_x-Konvertierung einen Wert von 70% erreicht hatte. Die NO_x-Konvertierung errechnet sich mit folgender Formel:

$$\text{NO}_x\text{-Konvertierung [\%]} = 100 \times (c(\text{NO}_{x\text{in}}) - c(\text{NO}_{x\text{out}})) / c(\text{NO}_{x\text{out}})$$

Die eingespeicherte NO_x-Masse berechnet sich aus der Differenz der NO_x-

- 10 Masse im Gas vor Katalysator und der NO_x-Masse im Gas nach Katalysator vom Start der Magerphase bis zu dem Zeitpunkt bei dem 70% NO_x-Konvertierung erreicht sind.

Figur 1 zeigt die NO_x-Speicherwerte bei 70%-NO_x-Konvertierung als Funktion der Temperatur für die Referenzkatalysatoren RK1 und RK2 sowie
 15 der erfindungsgemäßen Katalysatoren K1 und K2. Im Bereich von 175 bis 250°C wird mit dem 4-Schicht-Design der erfindungsgemäßen Katalysatoren eine höhere NO_x-Speichermenge erreicht. Die Verwendung von Palladium und Platin in Katalysator K2 führt zu einer zusätzlichen Erhöhung der NO_x-Speichermenge. Patentansprüche

Patentansprüche

1. Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und Washcoat-schichten A, B, C und D umfasst, wobei
- 5 - Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält;
- Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und Ceroxid, sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$
- 10 enthält und frei ist von Alkaliverbindungen und Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums;
- Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und auf Ceroxid geträgertes Palladium oder Palladium und Platin im Gewichtsverhältnis $> 2 : 1$, sowie Rhodium umfasst; und
- 15 - Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und Platin oder Platin und Palladium umfasst.
2. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht B frei von Alkali- und Erdalkaliverbindungen ist.
- 20 3. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht B Magnesiumoxid (MgO) umfasst.
4. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht B Magnesiumoxid in Mengen von 3 bis 20 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, umfasst.
- 25 5. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht A Ceroxid in einer
- 30 Menge von 110 bis 160 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, umfasst.

6. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht B Ceroxid in einer Menge von 22 bis 120 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, umfasst.

5

7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Washcoatschichten A und B zu einer einzigen Washcoatschicht AB, die Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ umfasst, zusammengefasst sind.

10

8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht AB Ceroxid in einer Menge von 132 bis 280 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, umfasst.

15

9. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht C Ceroxid in einer Menge von 20 bis 120 g/l, bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, umfasst.

20

10. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in Washcoatschicht A die Erdalkaliverbindung ein Oxid, Carbonat und/oder Hydroxid von Magnesium, Strontium und/oder Barium ist.

25

11. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Erdalkali- bzw. Alkaliverbindung in Washcoatschicht A in Mengen von 10 bis 50 g/l, berechnet als Erdalkali- bzw. Alkalioxid und bezogen auf das Volumen des Tragkörpers, vorliegt.

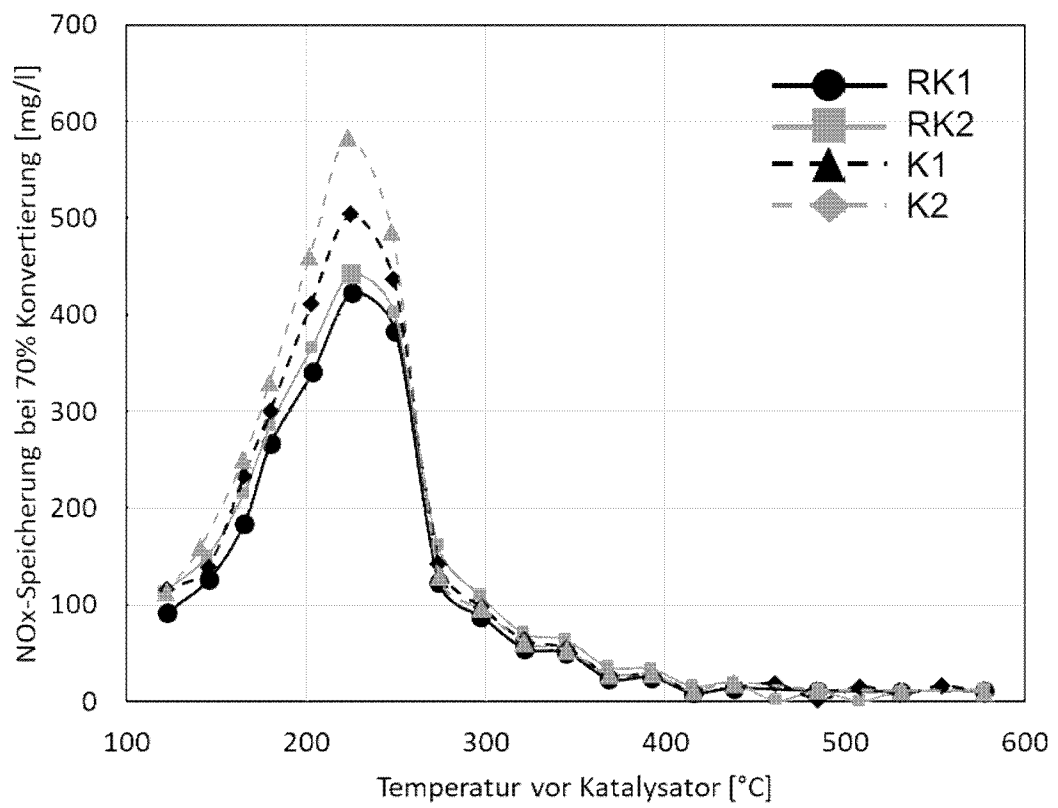
30

12. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht C eine Eisenverbindung umfasst.

13. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Eisenverbindung Eisenoxid ist.
- 5 14. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 12 und/oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Washcoatschicht C Eisenoxid in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Washcoatschicht C und gerechnet als Fe_2O_3 , vorliegt.
- 10 15. Stickoxid-Speicherkatalysator nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Washcoatschicht A frei von Rhodium ist.
16. 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 16 geleitet wird.
17. Abgassystem, das
- 20 a) einen Stickoxid-Speicherkatalysator, der einen Tragkörper und Washcoatschichten A, B, C und D umfasst, wobei
- Washcoatschicht A auf dem Tragkörper angeordnet ist und Ceroxid, eine Erdalkaliverbindung und/oder eine Alkaliverbindung sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält;
 - 25 - Washcoatschicht B auf Washcoatschicht A angeordnet ist und Ceroxid, sowie Platin oder Platin und Palladium im Gewichtsverhältnis $> 5 : 1$ enthält und frei ist von Alkaliverbindungen und Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums;
 - Washcoatschicht C auf Washcoatschicht B angeordnet ist und auf
 - 30 Ceroxid geträgertes Palladium oder Palladium und Platin im Gewichtsverhältnis $> 2 : 1$, sowie Rhodium umfasst; und
 - Washcoatschicht D auf Washcoatschicht C angeordnet ist und Platin oder Platin und Palladium umfasst.

und

b) einen SCR-Katalysator
umfasst.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2020/054232**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****B01J 37/02**(2006.01)i; **B01J 35/00**(2006.01)i; **B01D 53/94**(2006.01)i

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.
A	WO 2017134065 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 10 August 2017 (2017-08-10) cited in the application claims; examples	1-17
A	WO 2018020049 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 01 February 2018 (2018-02-01) claims; examples	1-17

☐ 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

02 March 2020

Date of mailing of the international search report

10 March 2020

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

Schoofs, Bart

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2020/054232

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2017134065	A1	10 August 2017	CN	108602051	A	28 September 2018
				DE	102016101761	A1	03 August 2017
				EP	3411143	A1	12 December 2018
				KR	20180111903	A	11 October 2018
				US	2020032687	A1	30 January 2020
				WO	2017134065	A1	10 August 2017
WO	2018020049	A1	01 February 2018	EP	3490693	A1	05 June 2019
				US	2019224649	A1	25 July 2019
				WO	2018020049	A1	01 February 2018

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01J37/02 B01J35/00 B01D53/94
ADD.

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.
A	WO 2017/134065 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 10. August 2017 (2017-08-10) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele -----	1-17
A	WO 2018/020049 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 1. Februar 2018 (2018-02-01) Ansprüche; Beispiele -----	1-17



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

2. März 2020

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/03/2020

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

Schoofs, Bart

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2020/054232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2017134065 A1	10-08-2017	CN 108602051 A	28-09-2018
		DE 102016101761 A1	03-08-2017
		EP 3411143 A1	12-12-2018
		KR 20180111903 A	11-10-2018
		US 2020032687 A1	30-01-2020
		WO 2017134065 A1	10-08-2017

WO 2018020049 A1	01-02-2018	EP 3490693 A1	05-06-2019
		US 2019224649 A1	25-07-2019
		WO 2018020049 A1	01-02-2018
