

(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
2. September 2010 (02.09.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/097146 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/58 (2006.01) *B01J 35/04* (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) *F01N 3/10* (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/000453

(22) Internationales Anmeldedatum:
27. Januar 2010 (27.01.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 010 711.8
27. Februar 2009 (27.02.2009) DE

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HOYER, Ruediger [DE/DE]; Auf der Rauhbeine 1a, 63755 Alzenau-Hoerstein (DE). ECKHOFF, Stephan [DE/DE]; Siedlungsstrasse 14a, 63755 Alzenau (DE). PAULY, Thomas, R. [US/DE]; Mittelstedter Strasse 38, 61440 Oberursel (DE).

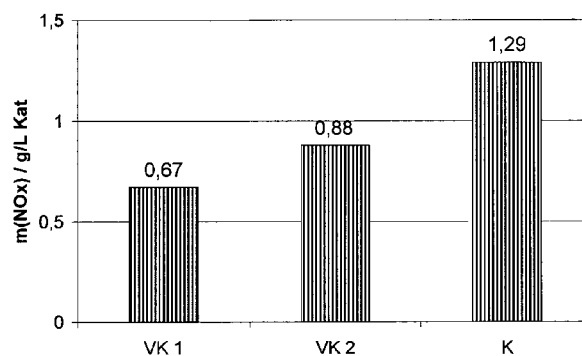
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: NITROGEN OXIDE STORAGE CATALYTIC CONVERTER FOR USE IN A MOTOR VEHICLE IN A POSITION NEAR THE ENGINE

(54) Bezeichnung : STICKOXID-SPEICHERKATALYSATOR ZUM EINSATZ IM KRAFTFAHRZEUG IN MOTORNAHER POSITION



Figur 1

(57) Abstract: The use of nitrogen oxide storage catalytic converters in a position near the engine for purifying the exhaust gases of gasoline engines using direct gasoline injection, which are operated primarily with lean air/fuel mixtures, presents particular challenges for the temperature resistance and fatigue resistance of the catalysts to be used. The invention relates to a nitrogen oxide storage catalytic converter suitable for said application and comprising two catalytically active coatings for a support body. The base coating, applied directly to the carrier body, has a nitrogen oxide storage function and comprises platinum as a catalytically active component applied to a homogenous magnesium-aluminum mixed oxide in combination with a nitrogen oxide storage material in which a nitrogen oxide storage component is also present and applied to a homogenous magnesium-aluminum mixed oxide. The magnesium-aluminum mixed oxides used have different compositions. The second coating applied thereto is characterized by three-way catalytic activity and comprises palladium applied to aluminum oxide and barium oxide or strontium oxide, but no platinum.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2010/097146 A1



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

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

Der Einsatz von Stickoxid-Speicherkatalysatoren in motornaher Position für die Reinigung der Abgase von Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, die mit überwiegend magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden, stellt besondere Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit und Alterungsbeständigkeit der einzusetzenden Katalysatoren. Es wird ein Stickoxid-Speicherkatalysator bereitgestellt, der sich für diesen Einsatz eignet und zwei katalytisch aktive Beschichtungen auf einem Tragkörper aufweist. Die untere, direkt auf dem Tragkörper aufgebrachte Beschichtung hat eine Stickoxid-Speicherfunktion und enthält Platin als katalytisch aktive Komponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid in Kombination mit einem Stickoxid-Speichermaterial, in dem eine Stickoxid-Speicherkomponente ebenfalls auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid aufgebracht vorliegt. Die verwendeten Magnesium-Aluminium-Mischoxide sind in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich. Die darauf aufgebrachte zweite Schicht zeichnet sich durch eine dreivegekatalytische Aktivität aus und enthält Platin aufgebracht auf Aluminiumoxid und Bariumoxid oder Strontiumoxid, jedoch kein Platin.

Stickoxid-Speicherkatalysator zum Einsatz im Kraftfahrzeug in motornaher Position

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Autoabgaskatalysator, speziell einen Stickoxid-Speicherkatalysator zum motornahen Einsatz für die Reinigung der Abgase von Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung, die überwiegend mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden.

Das Abgas von mit überwiegend magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Otto-Motoren weist, wenn sich der Motor in den zumeist gebräuchlichen Teillastbetriebspunkten befindet, einen Überschuß an oxidierenden Abgaskomponenten wie Sauerstoff (O₂) und Stickoxide (NO_x) auf. Typisch für solche Betriebspunkte sind Gehalte von 3 bis 15 Vol.-% Sauerstoff und bis zu 1 Vol.-% Stickoxide. Reduzierende Abgaskomponenten wie Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und gegebenenfalls Wasserstoff (H₂) sind in einem mageren Abgas in der Regel nicht in ausreichender Menge vorhanden, um insbesondere die Stickoxide beispielsweise bei Überleitung über einen konventionellen Dreiwegekatalysator hinreichend entfernen zu können. Eine Möglichkeit zur Reinigung dieser Abgase, insbesondere zur Entfernung der Stickoxide („Entstickung“), bietet der Einsatz von Stickoxid-Speicherkatalysatoren.

Stickoxid-Speicherkatalysatoren sind im Stand der Technik gut bekannt. Ihre Arbeitsweise wird beispielsweise in der SAE-Schrift SAE 950809 ausführlich beschrieben. Die Reinigungswirkung der Stickoxid-Speicherkatalysatoren beruht darauf, daß in einer mageren Betriebsphase des Motors die Stickoxide vom Speichermaterial des Speicherkatalysators vorwiegend in Form von Nitraten gespeichert werden, und in einer darauffolgenden fetten Betriebsphase des Motors die zuvor gebildeten Nitrate zersetzt und die wieder freiwerdenden Stickoxide mit den reduzierenden Abgasanteilen am Speicherkatalysator zu Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser umgesetzt werden.

Es sind unterschiedliche Kompositionen vorgeschlagen worden, die sich als Stickoxid-Speicher-katalysatoren oder für den Einsatz in Stickoxid-Speicher-katalysatoren eignen. Es wird zwischen einem Stickoxid-Speicher-material und den Stickoxid-Speicher-komponenten unterschieden. Stickoxid-Speicher-komponenten sind zum Beispiel die Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, der Alkalimetalle, der Seltenerdmetalle oder Mischungen davon, die auf Grund ihrer basischen Eigenschaften in der Lage sind, mit den sauren Stickoxiden des Abgases Nitrate zu bilden und sie auf diese Weise abzuspeichern. Ein Stickoxid-Speicher-material besteht aus den Speicher-komponenten, die zur Erzeugung einer großen Wechselwirkungsfläche mit dem Abgas in möglichst hoher Dispersion auf geeigneten Trägermaterialien abgeschieden sind. Desweiteren sind in Stickoxid-Speicher-katalysatoren in der Regel Edelmetalle wie Platin, Palladium und/oder Rhodium als katalytisch aktive Komponenten enthalten. Aufgabe dieser katalytisch aktiven Komponenten ist es einerseits, unter mageren Bedingungen Stickoxide zu NO_2 , sowie CO und HC zu CO_2 zu oxidieren; und andererseits während der fetten Betriebsphasen, in denen der Stickoxid-Speicher-katalysator „ausgeräumt“, d.h. regeneriert wird, freigesetztes NO_2 zu Stickstoff zu reduzieren.

EP 1 317 953 der Anmelderin offenbart einen Stickoxid-Speicher-katalysator, der eine katalytisch aktive Komponente, wie zum Beispiel Platin, auf einem Trägermaterial und Stickoxidspeicher-komponenten enthält. Als solche werden Oxide, Carbonate oder Hydroxide von Elementen aus der Gruppe bestehend aus Calcium, Strontium, Barium, den Alkalimetallen, den Seltenerdmetallen oder Mischungen davon eingesetzt. Als Trägermaterial für diese Stickoxid-Speicher-komponenten wird gemäß der EP 1 317 953 A1 ein Cer-Zirkon-Mischoxid eingesetzt. Die ausgezeichneten Eigenschaften des Stickoxid-Speicher-katalysators bezüglich der Breite des Temperaturfensters, des Speicherwirkungsgrades und der Alterungsstabilität beruhen wesentlich auf dem für das Platin verwendeten Trägermaterial aus einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid, wobei das Magnesiumoxid in einer Konzentration von 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mg-Al-Mischoxids, vorliegt. Eine weitere vorteilhafte Variante des Speicher-

katalysators erhält man gemäß der EP 1 317 953 A1, wenn das mit Platin katalysierte Mg-Al-Mischoxid durch Imprägnieren zusätzlich mit Ceroxid oder Praseodymoxid dotiert wird.

In der WO 2005/092481 der Anmelderin wird eine verbesserte Ausführungsform des in der EP 1 317 953 A1 beschriebenen Stickoxid-Speicherkatalysators offenbart. Dieser unterscheidet sich von dem Vorläuferkatalysator vor allem dadurch, daß auch als Trägermaterial für die Stickoxid-Speicherkomponente ein homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid, enthaltend 1 bis 30 Gew.-% Magnesiumoxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids, eingesetzt wird.

Sowohl in der EP 1 317 953 A1 als auch in der WO 2005/092481 wird die besondere Eignung von homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxiden mit unterstöchiometrischem Magnesiumoxid-Anteil betont: In beiden Fällen wird der Einsatz eines Magnesium-Aluminium-Mischoxids mit einem Magnesiumoxid-Gehalt von 5 bis 28 Gew.-% als bevorzugt angegeben. Ein solches Material enthält freies, d.h. nicht in die Mischoxidstruktur eingebundenes Aluminiumoxid, welches homogen in $MgAl_2O_4$ verteilt ist.

Weiterhin wird in beiden Offenbarungen betont, daß Sauerstoff speichernde Materialien wie zum Beispiel Materialien auf der Basis von Ceroxid weitere wichtige Komponenten für den Einsatz in diesen Katalysatoren sind. Ceroxid ist auf Grund eines Wechsels in der Oxidationsstufe von +3 nach +4 und umgekehrt in der Lage, im mageren Abgas (Sauerstoffüberschuß) Sauerstoff zu speichern und im fetten Abgas (Sauerstoffmangel) Sauerstoff wieder abzugeben.

Stickoxid-Speicherkatalysatoren, wie sie in EP 1 317 953 A1 und WO 2005/092481 beschrieben sind, haben den Nachteil, daß sie infolge von thermischen Alterungsprozessen, die sowohl die Oxidationskomponente als auch das Stickoxid-Speichermaterial in ihrer Leistungsfähigkeit stark beeinträchtigen, nicht ohne weiteres in motornaher Position zur Reinigung der Abgase von mit überwiegend mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Otto-Motoren mit Benzin-Direkteinspritzung eingesetzt werden

können. Ein Einsatz in dieser Position, in der die Katalysatoren relativ hohen Abgastemperaturen (bis 1000 °C) ausgesetzt sein können, ist nur möglich, wenn sehr große Mengen Platin als Oxidationskomponente eingesetzt werden. Typisch für Katalysatoren dieser Art in entsprechenden Anwendungen sind Platingehalte von 1,5 – 4 g/L Platin, bezogen auf das Volumen des
5 eingesetzten Katalysators, was einem derzeitigen Kostenaufwand von 36 – 100 € pro Liter Katalysatorvolumen entspricht. Zudem ist es bei solchen Systemen erforderlich, zusätzlich zum motornahen Katalysator großvolumige Stickoxid-Speicher-katalysatoren im Unterboden entsprechender
10 Kraftfahrzeuge bereit zu stellen, um auch dann noch ausreichende Entstickungswirkungen gewährleisten zu können, wenn infolge der thermischen Alterung des Stickoxid-Speichermaterials insbesondere im motornah angeordneten Katalysator Speicherkapazität irreversibel zerstört ist.

EP 0 945 165 gibt ein Speichermaterial für Schwefeloxide an, das sich für
15 den Einsatz in Kombination mit Stickoxid-Speicher-katalysatoren eignet, die Vergiftungsresistenz dieser Katalysatoren gegenüber Schwefeloxiden erhöht und in bevorzugten Ausführungsformen in den Stickoxid-Speicher-katalysator selbst eingearbeitet werden kann. Dabei handelt es sich um ein
20 MgO-Al₂O₃-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO : Al₂O₃ von mindestens 1,1 : 1, wobei das darin enthaltene überschüssige Magnesiumoxid homogen im überschüssig vorliegenden Mg/Al-Spinell MgAl₂O₄ verteilt ist. Bevorzugte Ausführungsformen dieses SO_x-Speichermaterials enthalten
1 bis 40 Gew.-% Erdalkalimetalloxid (CaO, SrO oder BaO) und gegebenenfalls Seltenerdoxid, bevorzugt Ceroxid und Lanthanoxid, in einer Menge
25 von 1 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Materials.

Es wurde nun völlig überraschend festgestellt, daß der Einsatz des in der EP
0 945 165 beschriebenen Speichermaterials für Schwefeloxide, genau dann
zu einer erheblichen Verbesserung der Alterungsstabilität des Stickoxid-
30 speicher-katalysators führt, wenn das homogene Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis MgO : Al₂O₃ von 1,1 : 1 als Trägermaterial für die Stickoxid-Speicherkomponente eingesetzt wird. Wird

die so entstehende Komposition als Beschichtung auf einem inerten Trägerkörper aufgebracht und darüber eine konventionelle Dreiwegekatalysatorbeschichtung angeordnet, so ist infolge eines bislang noch nicht vollständig verstandenen Zusammenwirkens der beiden Beschichtungen eine Reduzierung des Platingehaltes in der oxidationsaktiven Komponente des Stickoxid-Speicherkatalysators um 20 bis 80 % auf etwa 0,8 – 1,2 g/L Platin, bezogen auf das Volumen des eingesetzten Katalysators, möglich. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß die zum Einsatz kommende Dreiwegekatalysatorbeschichtung kein Platin enthält. Ein an dieser Stelle eingeführter zusätzlicher Platingehalt würde den erzielten Einsparungseffekt konterkarrieren. Vorzugsweise enthält die Dreiwegekatalysatorbeschichtung keine hohen Anteile an sauerstoffspeichenden Materialien, insbesondere kein zusätzliches Cer-Zirkon-Mischoxid. Zusätzliches Sauerstoffspeichermaterial in größeren Mengen würde sich nachteilig auf die Regenerationseigenschaften des Stickoxid-Speicherkatalysators auswirken.

Eine geeignete dreiwegekatalytische Beschichtung ist beispielsweise in EP-B-1 181 970 der Anmelderin beschrieben, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Aus den vorstehend beschriebenen Erkenntnissen und Beobachtungen resultiert ein erfindungsgemäßer Stickoxid-Speicherkatalysator mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Dieser Katalysator stellt eine erneute Weiterentwicklung des bereits in EP-A-1 317 953 und insbesondere in WO 2005/092481 beschriebenen Typus dar. Hinsichtlich bevorzugter Ausgestaltungen einzelner Komponenten, insbesondere der oxidations- und reduktionsaktiven Komponenten, sowie hinsichtlich der Herstellung der ersten Schicht des erfindungsgemäßen Katalysators wird hiermit auf diese beiden Schriften Bezug genommen.

Wir glauben, daß die beobachtete erhebliche Verbesserung der thermischen Alterungsbeständigkeit des Stickoxid-Speichermaterials darauf beruht, daß in einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Magnesiumoxid-Gehalt, der größer 28 Gew.-% ist und 30,3 Gew.-% (- der obere Endpunkt des Bereichs entspricht einem molaren Verhältnis von $MgO : Al_2O_3$

von 1,1 : 1 -) nicht überschreitet, und insbesondere mit dem oberen Endpunkt dieses Bereiches, eine optimale Zusammensetzung gefunden ist, die bezüglich der maßgeblichen Alterungsprozesse im Stickoxid-Speichermaterial nahezu resistent ist.

- 5 So kann eine thermische Belastung des Stickoxid-Speichermaterials beispielsweise eine Reaktion zwischen der Stickoxid-Speicherkomponente und dem Trägermaterial hervorrufen, die je nach Reaktionsprodukt irreversibel sein kann. Infolgedessen entsteht in den Stickoxid-Speicherkatalysatoren, die in der EP-A-1 317 953 offenbart sind, Bariumcerat und Bariumzirkonat,
10 wenn eine Bariumverbindung (BaO , BaCO_3 oder Ba(OH)_2) als Stickoxid-Speicherkomponente auf einem Cer-Zirkon-Mischoxid vorliegt. In den Stickoxid-Speichermaterialien, die in der WO 2005/092481 als bevorzugt beschrieben werden, entsteht infolge der Reaktion der Bariumverbindung mit dem freiem Al_2O_3 , das im eingesetzten Magnesiumoxid-armen homogenen
15 Mg/Al-Mischoxid vorliegt, Bariumaluminat. Dadurch wird Barium für die Speicherung von Stickoxiden als Nitrat unzugänglich.

Weiterhin führt die Vergiftung durch Schwefeloxide, die, selbst wenn entschwefelter Kraftstoff zum Einsatz kommt, in Spuren im Abgas von mager betriebenen Otto-Motoren vorhanden sind, zur Bildung von Sulfaten mit der
20 Stickoxid-Speicherkomponente, die sich nur bei sehr hohen Temperaturen wieder zersetzen und entfernen lassen. Dieser Prozeß führt ebenfalls zur Verminderung der Stickoxid-Speicherkapazität. Aus eben diesem Grund wird in der EP 0 945 165 der Einsatz einer – gegebenenfalls auch in den Stickoxid-Speicherkatalysator integrierten – „Schwefelfalle“ vorgeschlagen,
25 die die Vergiftung des zusätzlich enthaltenen Stickoxid-Speichermaterials verhindern soll. Als Schwefelfalle eignet sich nach dieser Schrift MgO- Al_2O_3 -Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO : Al_2O_3 von mindestens 1,1 : 1, insbesondere mit MgO : Al_2O_3 > 2 : 1.

Wir glauben, daß durch den Einsatz eines homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Magnesiumoxid-Gehalt x mit 28 Gew.-% < x ≤
30 30,3 Gew.-% und insbesondere durch den Einsatz des Oxids mit einem molaren MgO : Al_2O_3 -Verhältnis von 1,1 : 1 als Trägermaterial für die

Stickoxid-Speicherkomponente mehrere Effekte erzielt werden: Zum einen enthält dieses Material kein freies Al_2O_3 , so daß eine thermisch induzierte Aluminatbildung mangels Edukt nicht erfolgen kann. Zum anderen werden gegebenenfalls im Abgas vorhandene Schwefeloxide in dem darin gegebenenfalls enthaltenen freien MgO gebunden. Zugleich erfolgt durch den hohen Gehalt an MgAl_2O_4 , das sich unter diesen Bedingungen chemisch inert verhalten sollte, eine exzellente Stabilisierung der aktiven Oberfläche des Stickoxid-Speichermaterials gegen thermisch induzierte Sinterprozesse. Und desweiteren ist der Einsatz einer weiteren basischen Komponente, die Stickoxide und/oder Schwefeloxide speichert, überflüssig. (Im Unterschied dazu werden in den in EP 0 945 165 offenbarten Ausführungsformen immer Kombinationen von Schwefelfalle und Stickoxid-Speichermaterial beschrieben.)

Erfindungsgemäß wird die so erhältliche, als Stickoxid-Speicherkatalysator aktive Komposition, die Platin als katalytisch aktive Komponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Magnesiumoxid-Gehalt zwischen 5 und weniger als 28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids, in Kombination mit einem Stickoxid-Speichermaterial enthält, welches eine Stickoxid-Speicherkomponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO zu Al_2O_3 von 1,1 : 1 enthält, in Form einer Beschichtung auf einen Trägerkörper aufgebracht.

Als Trägerkörper eignen sich insbesondere keramische und metallische Durchflußsubstrate, insbesondere Wabenkörper, wie sie für solche Anwendungen üblich und im Stand der Technik bekannt sind. Aber auch Wandflußfiltersubstrate aus Cordierit, Siliciumcarbid oder Aluminiumtitanat können verwendet werden, wenn zugleich die Aufgabe gelöst werden muß, Partikel aus dem zu reinigenden Abgas zu entfernen. In einem solchen Fall ist auf eine in Durchflußrichtung des Abgases sinnvolle Anordnung der Schichten zu achten. Wird die untere, die Stickoxid-Speicherfunktionalitäten enthaltende Beschichtung in die Wand des Filtersubstrates zwischen Einlaß- und Auslaß-

kanal eingebracht, so muß die dreiwegekatalytisch aktive, obere Beschichtung in den Einlaßkanälen auf die Wand appliziert werden. Wird hingegen die dreiwegekatalytisch aktive Beschichtung in die Wand zwischen Einlaß- und Auslaßkanal eingebracht, so muß die die Stickoxid-Speicherfunktio-
5 nalität enthaltende, untere Schicht in den Auslaßkanälen auf die Wand aufgebracht werden.

Je nach Zielanwendung kann die als Stickoxid-Speicherkatalysator aktive Komposition in der unteren, direkt auf den Tragkörper aufgetragenen Beschichtung in ihren bevorzugten Ausgestaltungen variieren.

10 So eignen sich als Stickoxid-Speicherkomponenten Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide, Carbonate oder Hydrogencarbonate der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle, des Lanthans und der Lanthanoide (Ce – Lu); bevorzugt sind entsprechende Verbindungen des Natriums, Kaliums, Strontiums, Bariums und Lanthans. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Oxiden, Hydroxiden,
15 Oxidhydroxiden und Carbonaten des Strontiums und des Bariums, sowie Mischungen davon.

Typischerweise werden 0,5 bis 20 Gew.-% der Stickoxid-Speicherkomponente, berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des resultierenden Stickoxid-Speichermaterials, auf das als Trägermaterial verwendete Magnesium-Aluminium-Mischoxid aufgebracht. Bevorzugt enthält
20 das Stickoxid-Speichermaterial 5 bis 18 Gew.-%, besonders bevorzugt 12 bis 17 Gew.-% der Stickoxid-Speicherkomponenten, berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht des Stickoxid-Speichermaterials.

Das als Trägermaterial für die Stickoxid-Speicherkomponente eingesetzte
25 Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO zu Al_2O_3 von 1,1 : 1 kann in bevorzugten Ausführungsformen vor Aufbringung der Stickoxid-Speicherkomponente mit Ceroxid oder Manganoxid belegt werden. Dazu können literaturbekannte Verfahren angewandt werden, beispielsweise die porenfüllende Imprägnierung des Mg/Al-Mischoxids mit
30 der wässrigen Lösung einer löslichen Vorstufe dieser Verbindungen wie zum Beispiel mit Cer(III)-nitratlösung oder Mangan(II)-nitratlösung, mit an-

schließender Kalzination. In bevorzugten Ausführungsformen enthält das Trägermaterial vor Aufbringen der Stickoxid-Speicherkomponente 0,5 bis 20 Gew.-% Ceroxid oder Manganoxid (MnO_2) oder Mischungen davon, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials, besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-%.

Die untere Beschichtung enthält erfindungsgemäß Platin als katalytisch aktive Komponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Magnesiumoxid-Gehalt zwischen 5 und weniger als 28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids. Bevorzugt enthält dieses Magnesium-Aluminium-Mischoxid weiterhin 0,5 bis 20 Gew.-% Selten-Erd-Oxide, insbesondere Ceroxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials, besonders bevorzugt 8 bis 15 Gew.-%.

Auf diesem Mischoxid werden typischerweise 0,3 bis 10 Gew.-% Platin, bezogen auf das resultierende Gesamtgewicht von Platin und Trägermaterial geträgert. Zusätzlich zu Platin werden in bevorzugten Ausführungsformen 0,05 bis 10 Gew.-% eines weiteren Edelmetalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gold, Palladium und Rhodium aufgebracht, wiederum bezogen auf das resultierende Gesamtgewicht von Edelmetall und Trägermaterial. Besonders bevorzugt ist Palladium.

Zusätzlich zu Platin-haltiger Komponente und Stickoxid-Speichermaterial kann die untere, direkt auf den Tragkörper aufgebrachte Beschichtung Bestandteile enthalten, die die Reduktion der Stickoxide befördert. Als solche wird bevorzugt Rhodium aufgebracht auf einem hochoberflächigen Trägermaterial, insbesondere Aluminiumoxid, eingesetzt, doch sind auch andere gleichwirkende Edelmetall- und Nichtedelmetall-haltige Komponenten möglich.

Je nach Endanwendung des Katalysator kann es notwendig sein, bereits bei der Komposition des Katalysators Voraussetzungen für eine mögliche Überwachung seiner Funktionsweise während des Fahrbetriebes (sog. „On-Board-Diagnostic“ OBD) zu schaffen. Hierzu ist es erforderlich, daß der

Katalysator gewisse Mengen aktives Sauerstoffspeichermaterial enthält. Aus Gründen, die nachstehend noch erläutert werden, ist es nachteilig, dieses Sauerstoffspeichermaterial in der oberen Schicht anzuordnen. In bevorzugten Ausführungsformen, die zum Einsatz in Fahrzeugen mit OBD vorgesehen sind, wird daher der unteren Beschichtung desweiteren ein
5 Cer/Zirkon-Mischoxid zugesetzt, das weitere Selten-Erdmetalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium und Mischungen davon enthalten kann. Dieses Cer/Zirkon-Mischoxid ist zur Bereitstellung einer für diesen Zweck hinreichenden Sauerstoffspeicheraktivität bevorzugt mit 0,05 bis 5 Gew.-% Rhodium oder Platin,
10 bezogen auf das Gesamtgewicht aus Edelmetall und Mischoxid belegt.

Auf die erste, untere Beschichtung wird erfindungsgemäß eine weitere, dreiwegekatalytisch aktive Beschichtung über die gesamte Substratlänge aufgebracht. Diese enthält erfindungsgemäß Palladium aufgebracht auf
15 Aluminiumoxid und Bariumoxid oder Strontiumoxid, aber nicht Platin. Bevorzugte Ausgestaltungen solcher Beschichtungen und ihre Herstellung sind in der EP-B-1 181 970 offenbart, auf die hiermit Bezug genommen wird.

Für die Verwendung als motornaher Stickoxid-Speicherkatalysator ist es,
20 wie bereits erwähnt, desweiteren vorteilhaft, wenn die zweite Schicht keine sauerstoffspeichernden Materialien, insbesondere kein Cer-Zirkon-Mischoxid enthält. Ist in dieser zweiten, oberen Schicht zusätzliches Sauerstoffspeichermaterial in größeren Mengen vorhanden, so muß der darin während magerer Betriebsphasen gespeicherte Sauerstoff zu Beginn der Fettphasen,
25 während der eigentlich der darunter liegende Stickoxid-Speicher regeneriert werden soll, zunächst reduziert werden. Bevor ein in der oberen Schicht vorhandener Sauerstoffspeicher nicht „ausgeräumt“ und der Sauerstoff daraus vollständig reduziert ist, gelangen reduzierende Abgaskomponenten nicht in ausreichender Menge in die untere Schicht zum Stickoxid-Speicher,
30 so daß die daraus desorbierten Stickoxide zunächst nicht reduziert werden können. Diese Verzögerung bis zur eigentlichen Regeneration des Stickoxid-

Speichers bedingt eine Verlängerung der Fettphase und verursacht im Fahrzeug somit einen unerwünschten Mehrverbrauch an Kraftstoff.

Die obere, dreiwegekatalytische Beschichtung trägt dann besonders gut zur verbesserten Temperaturstabilität des Katalysators bei, wenn die Einbringung des Palladiums und dessen Fixierung auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid mit Bariumhydroxid oder Strontiumhydroxid als Fällungsmittel erfolgt. Ein bevorzugter Herstellungsweg für eine Beschichtungssuspension zur Aufbringung der zweiten Schicht im erfindungsgemäßen Katalysator ist in EP-B-1 181 970 beschrieben.

10 Demnach wird zur Herstellung der Beschichtungssuspension wie folgt vorgegangen: Aluminiumoxid und hydratisiertes Barium- oder Strontiumhydroxid werden in Wasser suspendiert, wobei sich Barium- oder Strontiumhydroxid löst und zur Verschiebung des pH-Wert der Suspension in den basischen Bereich führt. Danach wird eine wässrige Lösung einer sauren Vorstufe von
15 Palladium, bevorzugt Palladiumnitrat, der Suspension unter ständigem Rühren mittels Kapillarinjektion zugeführt, das heißt Palladiumnitrat wird mit Hilfe von Kapillaren, deren Öffnungen unter der Oberfläche der Suspension enden, injiziert. Gleichzeitig wird die Suspension intensiv gerührt, um eine möglichst schnelle und homogene Verteilung des Palladiumnitrats in der Suspension zu gewährleisten. Nach Beendigung der Zugabe
20 von Palladiumnitrat wird die Suspension noch eine Zeit lang gerührt, um die Fixierung von Palladium und Barium in innigem Kontakt zueinander auf der Oberfläche des Aluminiumoxids zu ermöglichen. Durch die Zugabe der sauren Palladiumnitrat-Lösung wird der pH-Wert der Suspension in den
25 neutralen Bereich verschoben. Die resultierende Suspension kann direkt zur Beschichtung des bereits mit der ersten, unteren Schicht belegten Trägers nach bekannten Verfahren eingesetzt werden.

Dieser Präparationsweg führt dazu, daß in den resultierenden besonders bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators in
30 der zweiten Schicht Bariumoxid oder Strontiumoxid und Palladium gemeinsam auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid abgeschieden sind. Zudem liegt

die mittlere Partikelgröße der Palladiumkristallite in der derart hergestellten Beschichtung zwischen 3 und 7 nm.

Um die Alterungsstabilität des Katalysators weiter zu erhöhen, können die als Trägermaterialien für Aktivkomponenten (Edelmetalle; Stickoxid-Speicherkomponente) vorgesehenen hochoberflächigen Oxide in hochtemperaturstabiler Form eingesetzt werden. Solche hochtemperaturstabilen Oxide unterscheiden sich von den hochoberflächigen Standardmaterialien meist dadurch, daß sie mit einem die Kristallstruktur stabilisierenden Dotiermaterial versehen sind. Beispielsweise wird die Temperaturstabilität von Aluminiumoxid durch Dotierung mit 1 bis 10 Gew.-% Selten-Erd-Sesquioxid (bevorzugt La_2O_3) signifikant erhöht. Entsprechende Materialien sind in der Literatur ausführlich beschrieben und dem Fachmann gut bekannt.

Der vorstehend mit seinen bevorzugten Ausführungsformen beschriebene erfindungsgemäße Katalysator eignet sich aufgrund seiner außerordentlich hohen Alterungsstabilität und der ihm innewohnenden kombinierten Funktionalität als Stickoxid-Speicherkatalysator und Dreiwegekatalysator insbesondere zum motornahen Einsatz für die Reinigung der Abgase von Ottomotoren mit Benzin-Direkteinspritzung, die überwiegend mit magerem Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben werden.

Da in motornaher Position nicht selten nur Bauraum für kleinere Katalysatoren zur Verfügung steht, deren Leistungsfähigkeit insbesondere bei großvolumigen Motoren unter Umständen nicht ausreichend ist, und zudem neben Kohlenmonoxid, Restkohlenwasserstoffen und Stickoxiden gegebenenfalls weitere Rohemissionsbestandteile wie beispielsweise Partikel entfernt werden müssen, kann die Kombination mit weiteren Abgasreinigungsaggregaten hilfreich und somit bevorzugt sein.

So führt beispielsweise die zusätzliche abströmseitige Anordnung eines Partikelfilters zu einer verbesserten Reinigungswirkung. Dabei kann das Partikelfilter unbeschichtet sein oder eine katalytisch aktive Beschichtung enthalten. Besonders bevorzugt sind Partikelfilter, die eine oxidationskata-

lytisch aktive Beschichtung, eine Beschichtung mit Stickoxid-Speicher-material oder eine SCR-katalytisch aktive Beschichtung enthalten.

Desweiteren kann die abströmseitige Anordnung eines weiteren Katalysators zur Entfernung von Stickoxiden vorteilhaft sein. Dabei kann es sich
5 um einem SCR-Katalysator oder um einen Stickoxid-Speicherkatalysator handeln. Bei Verwendung eines SCR-Katalysators kann das für die SCR-Reaktion benötigte Reduktionsmittel während längerer fester Betriebsphasen über dem motornahen erfindungsgemäßen Katalysator erzeugt werden. Gegebenenfalls kann aber auch die Anordnung einer Vorrichtung zur
10 Einbringung von Reduktionsmittel in den Abgasstrang vor Eintritt in den SCR-Katalysator und somit zwischen den erfindungsgemäßen motornahen und den SCR-Katalysator vorteilhaft sein.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert. Darin zeigt:

15 Figur 1: Vergleich der NO_x-Speicherkapazität eines erfindungsgemäßen Katalysators K und eines Katalysators nach dem Stand der Technik VK bei einer Abgastemperatur von 350°C, nach thermischer Alterung bei 950°C in Luft für die Dauer von 24 Stunden

20 **Vergleichsbeispiel 1:**

Es wurde ein Katalysator im Sinne der WO 2005/092481 angefertigt. Hierzu wurde zunächst ein homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Gewichtsverhältnis der oxidischen Komponenten Al₂O₃ : MgO = 80 : 20 durch Imprägnieren mit Cernitrat und anschließendes Kalzinieren mit
25 Ceroxid dotiert. Im dotierten Trägermaterial lagen die oxidischen Komponenten mit folgendem Gewichtsverhältnis zueinander vor:



150,4 g des fertigen Trägermaterials wurden mit einer wässrigen Lösung von in Ethanolamin gelöster Hexahydroxoplatinsäure (H₂Pt(OH)₆) imprägniert.

niert, getrocknet und bei 500°C an Luft kalziniert, so daß es 2,4 g Platin enthielt.

62,5 g desselben Trägermaterials wurden zur Anfertigung von NO_x-Speicher-
5 material mit Bariumacetat imprägniert und anschließend bei 500°C für
die Dauer von 2 Stunden kalziniert. Das fertige NO_x-Speicher-
material enthielt 12,5 g Barium, berechnet als Oxid.

Zur Anfertigung eines weiteren NO_x-Speicher-
materials gemäß der EP 1 317
953 wurden 65,3 g eines homogenen, mit Lanthan-sesquioxid dotierten
Cer/Zirkon-Mischoxids (CeO₂ : ZrO₂ : La₂O₃ = 86 : 10 : 4) mit Bariumacetat
10 imprägniert, getrocknet und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2
Stunden kalziniert. Das fertige NO_x-Speicher-
material enthielt 13,01 g
Barium, berechnet als Oxid.

Desweiteren wurde noch ein Rhodium-haltiges Pulver angefertigt durch
Imprägnierung von 7,7 g mit 4 Gew.-% La₂O₃ stabilisierten Aluminiumoxids
15 mit salpetersaurer Rhodiumnitratlösung, Trocknung und anschließende Kal-
zination bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden. Das fertige Pulver enthielt
0,29 g Rhodium.

Die fertigen Pulver wurden zusammen mit 5 g MgO als Magnesiumacetat-
lösung und 0,82 g Palladium als Palladiumnitratlösung in Wasser suspen-
20 diert. Die Suspension wurde auf eine Partikelgröße von 3 bis 5 µm (d₅₀)
gemahlen und mittels Tauchverfahren auf einen handelsüblichen Waben-
körper aus Cordierit mit 62 Zellen pro Quadratcentimeter aufgebracht. Der
derart beschichtete Wabenkörper wurde bei 120°C im Trockenschrank ge-
trocknet und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden kalziniert.

25 **Beispiel:**

Zur Anfertigung eines erfindungsgemäßen Katalysators wurde wiederum
zunächst ein homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Ge-
wichtsverhältnis der oxidischen Komponenten Al₂O₃ : MgO = 80 : 20 durch
Imprägnieren mit Cernitrat und anschließendes Kalzinieren mit Ceroxid

dotiert. Im dotierten Trägermaterial lagen die oxidischen Komponenten mit folgendem Gewichtsverhältnis zueinander vor:



65,15 g des fertigen Trägermaterials wurden mit einer wässrigen Lösung von in Ethanolamin gelöster Hexahydroxoplatinsäure ($\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$) imprägniert, getrocknet und bei 500°C an Luft kalziniert, so daß es 1,06 g Platin enthielt.

Zur Anfertigung eines NO_x -Speichermaterials wurde ein homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid enthaltend 30,3 Gew.-% MgO (entsprechend einem molaren Verhältnis von MgO : Al_2O_3 von 1,1 : 1) durch Imprägnieren mit Cernitrat und anschließendes Kalzinieren mit Ceroxid dotiert. Im resultierenden dotierten Trägermaterial lagen die oxidischen Komponenten mit folgendem Gewichtsverhältnis zueinander vor:



108,3 g des fertigen Trägermaterials wurden mit wässriger Bariumacetatlösung imprägniert und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden kalziniert. Das fertige NO_x -Speichermaterial enthielt 21,7 g Barium, berechnet als Oxid.

Weiterhin wurde noch ein Rhodium-haltiges Pulver angefertigt durch Imprägnierung von 3 g mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisierten Aluminiumoxids mit salpetersaurer Rhodiumnitratlösung, Trocknung und anschließende Kalzination bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden. Das fertige Pulver enthielt 0,12 g Rhodium.

Die fertigen Pulver wurden zusammen mit 3 g MgO als Magnesiumacetatlösung und 0,106 g Palladium als Palladiumnitratlösung in Wasser suspendiert. Die Suspension wurde auf eine Partikelgröße von 3 bis 5 μm (d_{50}) gemahlen und mittels Tauchverfahren auf einen handelsüblichen Wabekörper aus Cordierit mit 62 Zellen pro Quadratzentimeter aufgebracht. Der

beschichtete Wabenkörper wurde bei 120°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden kalziniert.

Auf den derart hergestellten beschichteten Wabenkörper wurde noch eine zweite Beschichtung appliziert. Hierzu wurde zunächst eine wässrige Beschichtungssuspension angefertigt, die 85,18 g eines mit 3 Gew.-% La₂O₃ stabilisierten Aluminiumoxids, 8 g Barium, berechnet als Oxid, in Form von Bariumhydroxid-octahydrat und 2,83 g Palladium in Form von Palladiumnitrat enthielt. Diese Beschichtungssuspension wurde ebenfalls auf eine Partikelgröße von 3 bis 5 µm (d₅₀) vermahlen und mittels herkömmlichem Tauchverfahren auf den bereits einfach beschichteten Wabenkörper aufgebracht. Es erfolgte eine erneute Trocknung bei 120°C im Trockenschrank gefolgt von einer Kalzination an Luft bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden.

Der im Beispiel hergestellte erfindungsgemäße Katalysator wies gegenüber dem Katalysator nach dem Stand der Technik aus Vergleichsbeispiel 1 verminderte Edelmetallkosten auf. Die Kostenersparnis lag – nach aktuell gültigen Edelmetallpreisen – bei rund 30,-- € pro Liter Katalysatorvolumen.

Vergleichsbeispiel 2:

Es wurde ein weiterer Vergleichskatalysator hergestellt, der sich von dem im Beispiel beschriebenen erfindungsgemäßen Katalysator nur dadurch unterschied, daß zur Anfertigung des NO_x-Speichermaterials ein homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Gewichtsverhältnis der oxidischen Komponenten Al₂O₃ : MgO = 80 : 20 eingesetzt wurde, das durch Imprägnierung mit Cernitrat und anschließendes Kalzinieren mit Ceroxid dotiert wurde. Zur Herstellung des NO_x-Speichermaterials wurde also wiederum ein Trägermaterial eingesetzt, in dem die oxidischen Komponenten mit folgendem Gewichtsverhältnis zueinander vorlagen:



Ansonsten erfolgte die Herstellung des Vergleichskatalysators in völliger Übereinstimmung mit dem im Beispiel geschilderten Vorgehen.

Den im Beispiel und in den Vergleichsbeispielen hergestellten beschichteten Wabenkörpern wurden Prüflinge in Form von Bohrkernen mit einem Durchmesser von 25,4 mm und einer Länge von 76,2 mm entnommen.

Diese Bohrkern (VK1 = Bohrkern aus dem in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Katalysator nach dem Stand der Technik; VK2 = Bohrkern aus dem in Vergleichsbeispiel 2 hergestellten Vergleichskatalysator; K = Bohrkern aus dem im Beispiel hergestellten erfindungsgemäßen Katalysator) wurden in einem Ofen an Luft bei 950°C für die Dauer von 24 Stunden thermisch behandelt und somit einer synthetischen thermischen Alterung ausgesetzt. Anschließend wurden die Prüflinge in einer Labor-Modellgasanlage untersucht.

Testbedingungen:

In einer Labor-Modellgasanlage wurde die Stickoxid-Speicherkapazität der thermisch vorgehandelten („gealterten“) Prüflinge VK 1 (Katalysator nach Stand der Technik aus Vergleichsbeispiel 1), VK 2 (Vergleichskatalysator aus Vergleichsbeispiel 2) und K (erfindungsgemäßer Katalysator aus Beispiel) bestimmt. Dazu wurden die Prüflinge nacheinander in den Reaktor der Modellgasanlage eingebaut und der folgenden vierstufigen Testprozedur unterzogen:

1. Aufheizen auf 550°C mit einer Heizrate von 60° pro Minute unter periodisch wechselnden fetten und mageren Abgaszusammensetzungen (Fett/Mager-Zyklen) *ohne* NO_x bei einer Katalysatorbelastung GHSV von 30.000 h⁻¹;

2. Ausheizen des Katalysators bei 550°C unter periodisch wechselnden fetten und mageren Abgaszusammensetzungen (Fett/Mager-Zyklen) *ohne* NO_x bei einer Katalysatorbelastung GHSV von 30.000 h⁻¹;

in den Schritten 1.) und 2.) wurden folgende Abgaszusammensetzungen eingestellt:

| Komponente im: | Magerbetrieb | Fettbetrieb |
|---------------------------|--------------|-------------|
| CO [Vol.-%] | 0 | 4 |
| H ₂ [Vol.-%] | 0 | 1,3 |
| O ₂ [Vol.-%] | 8 | 0 |
| NO [Vppm] | 0 | 0 |
| CO ₂ [Vppm] | 10 | 10 |
| H ₂ O [Vol.-%] | 10 | 10 |
| Dauer [sec] | 80 | 10 |

3. Abkühlen des Katalysators unter Stickstoff auf eine Temperatur von 350°C mit einer Temperaturrampe von 40° pro Minute bei einer Katalysatorbelastung von 30.000 h⁻¹;

- 5 4. Beladen des Katalysators mit Stickoxiden bis zur vollständigen Sättigung in magerem Abgas bei einer Katalysatorbelastung GHSV von 30.000 h⁻¹ über einen Zeitraum von 40 Minuten; dabei wurde die folgenden Abgaszusammensetzung eingestellt:

| Komponente im: | Magerbetrieb |
|---------------------------|--------------|
| CO [Vol.-%] | 0 |
| H ₂ [Vol.-%] | 0 |
| O ₂ [Vol.-%] | 8 |
| NO [Vppm] | 500 |
| CO ₂ [Vppm] | 10 |
| H ₂ O [Vol.-%] | 10 |

- 10 Nach Durchlaufen der vierten Stufe der Testprozedur wurde die Stickoxid-Speicherkapazität der Prüflinge aus den während der vierten Stufe vor Katalysator eingestellten und nach Katalysator gemessenen Stickoxid-Konzentrationen im Abgas wie folgt berechnet:

$$m(NO_x) = \int_{t=0 \text{ min}}^{t=40 \text{ min}} \frac{(c^{EIN}(NO_x) - c^{AUS}(NO_x)) \cdot \dot{V} \cdot M_{NO_2}}{V_m \cdot V_{Kat}}$$

- 15 Hierin bezeichnet:

$m(NO_x)$ die im Katalysator eingespeicherte Menge NO_x
in Gramm pro Liter Katalysatorvolumen [g/L]
 $c^{EIN}(NO_x)$ die Konzentration NO_x im Abgas vor Katalysatoreintritt

| | | |
|---|-------------------------------|---|
| | $c^{\text{AUS}}(\text{NO}_x)$ | die Konzentration NO_x im Abgas nach Katalysatoraustritt |
| | \dot{V} | der eingestellte Abgasvolumenstrom |
| | M_{NO_2} | die Molmasse von NO_2 |
| | V_m | das molare Volumen |
| 5 | V_{Kat} | das Volumen des Katalysatorprüflings. |

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Figur 1 dargestellt.

Figur 1 zeigt die NO_x -Speicherkapazität des erfindungsgemäßen Katalysators K im Vergleich zu VK1, dem Katalysator nach dem Stand der Technik aus dem Vergleichsbeispiel 1 und im Vergleich zu einem Vergleichskatalysator VK 2, der sich vom erfindungsgemäßen Katalysator nur dadurch unterscheidet, daß die Speicherkomponente aufgebracht ist auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO zu Al_2O_3 , welches kleiner ist als 1,1 : 1. Die gezeigten NO_x -Speicherkapazitäten wurden beobachtet bei einer Abgastemperatur von 350°C, nachdem die Katalysatoren bei 950°C in Luft für die Dauer von 24 Stunden thermisch vorbehandelt („gealtert“) wurden. Der erfindungsgemäße Katalysator zeigt nach Alterung eine fast doppelt so hohe Stickoxid-Speicherkapazität wie der Katalysator nach dem Stand der Technik VK 1 und somit eine deutlich geringere thermische Schädigung. Dabei weist der erfindungsgemäße Katalysator erheblich geringere Edelmetallkosten pro Liter Katalysatorvolumen auf.

Der erfindungsgemäße Katalysator K zeigt auch eine erheblich bessere NO_x -Speicherkapazität als der Vergleichskatalysator VK 2, in dem lediglich ein anderes homogenes Magnesium-Aluminium-Mischoxid als Träger für die Stickoxid-Speicherkomponente eingesetzt wurde. Dieses Ergebnis belegt, daß die am erfindungsgemäßen Katalysator beobachtete Verbesserung der Alterungsstabilität maßgeblich durch die Wahl des homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxids, welches als Trägermaterial für die NO_x -Speicherkomponente eingesetzt wird, bestimmt wird. Es belegt weiterhin, daß die

beobachtete Verbesserung der Alterungsstabilität, die die beschriebenen Edelmetalleinsparungen ermöglicht, nicht erhältlich ist durch einfache Kombination einer Stickoxid-Speicherbeschichtung gemäß EP 1 317 953 oder gemäß WO 2005/092481 mit einer herkömmlichen dreiwegekatalytisch
5 aktiven Beschichtung gemäß EP EP 1 181 970

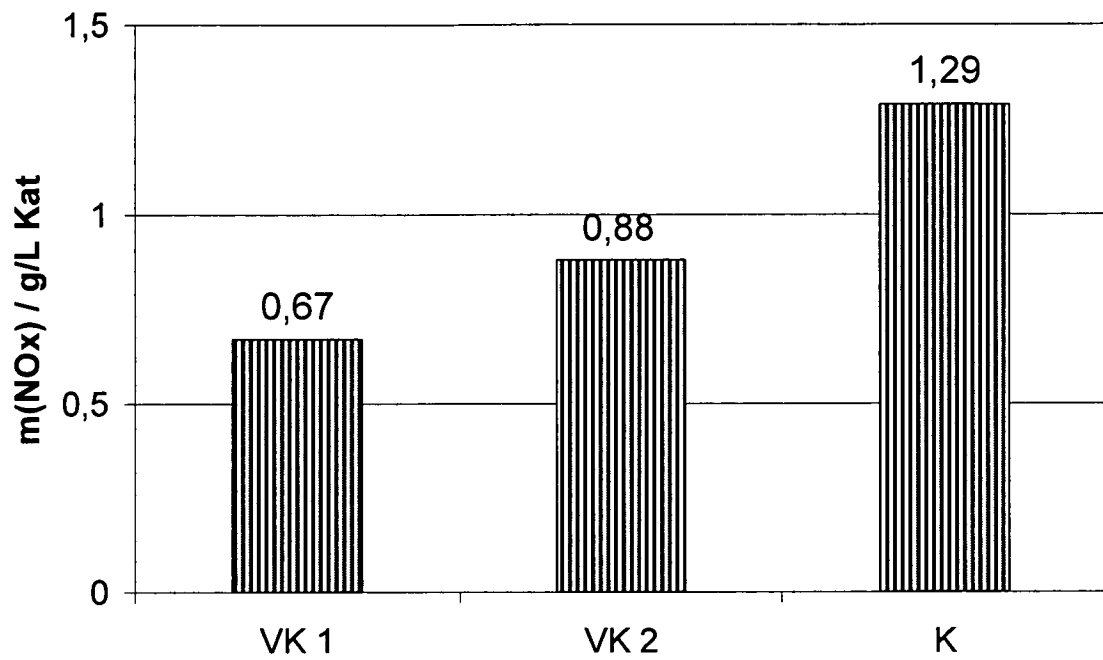
Patentansprüche

1. Stickoxid-Speicher-katalysator aus mindestens zwei katalytisch aktiven Beschichtungen auf einem Tragkörper,
wobei die untere, direkt auf dem Tragkörper aufgebraachte
5 Beschichtung Platin als katalytisch aktive Komponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem Magnesiumoxid-Gehalt zwischen 5 und weniger als 28 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Magnesium-Aluminium-Mischoxids, in Kombination mit einem Stickoxid-Speicher-material
10 enthält,
welches eine Stickoxid-Speicherkomponente aufgebracht auf einem homogenen Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren Verhältnis von MgO zu Al₂O₃ von 1,1 : 1 enthält,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß die darauf aufgebraachte zweite Schicht Palladium aufgebracht auf Aluminiumoxid und Bariumoxid oder Strontiumoxid, aber nicht Platin enthält.
2. Stickoxid-Speicher-katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
20 daß die zweite Schicht keine sauerstoffspeichernden Materialien, insbesondere kein Cer-Zirkon-Mischoxid enthält.
3. Stickoxid-Speicher-katalysator nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
25 daß in der zweiten Schicht Bariumoxid oder Strontiumoxid und Palladium gemeinsam auf dem Trägermaterial Aluminiumoxid abgeschieden sind.
4. Stickoxid-Speicher-katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
30 daß als Stickoxid-Speicherkomponente Oxide, Hydroxide, Oxidhydroxide oder Carbonate des Strontiums oder Bariums, oder Mischungen davon enthalten sind.

5. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das als Trägermaterial für die Stickoxid-Speicherkomponente
eingesetzte Magnesium-Aluminium-Mischoxid mit einem molaren
5 Verhältnis von MgO zu Al₂O₃ von 1,1 : 1 weiterhin 0,5 bis 20 Gew.-%
Ceroxid oder Manganoxid (MnO₂) oder Mischungen davon enthält,
bezogen auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials.
6. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 4 oder 5,
dadurch gekennzeichnet,
10 daß das als Trägermaterial für Platin eingesetzte Magnesium-
Aluminium-Mischoxid weiterhin 0,5 bis 20 Gew.-% Ceroxid, bezogen
auf das Gesamtgewicht des Trägermaterials enthält.
7. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
15 daß auf dem als Trägermaterial für Platin eingesetzten Magnesium-
Aluminium-Mischoxid zusätzlich 0,05 bis 10 Gew.-% eines weiteren
Edelmetalls ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gold,
Palladium und Rhodium aufgebracht ist, bezogen auf das
resultierende Gesamtgewicht von Edelmetall und Trägermaterial.
- 20 8. Stickoxid-Speicherkatalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die untere, direkt auf den Tragkörper aufgebrachte Beschichtung
zusätzlich ein mit 0,05 bis 5 Gew.-% Rhodium oder Platin belegtes
Cer/Zirkon-Mischoxid enthält, welches weitere Selten-Erdmetalle
25 ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Yttrium, Lanthan,
Praseodym, Neodym, Samarium und Mischungen davon enthalten
kann, wobei die Gehaltsangabe bezogen ist auf das Gesamtgewicht
aus Edelmetall und Mischoxid.
9. Verfahren zur Reinigung der Abgase von Otto-Motoren mit Benzin-
30 Direkteinspritzung, die überwiegend mit magerem Luft/Kraftstoff-
Gemisch betrieben werden, durch Kontaktierung der Abgase mit

einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8, der in motornaher Position angeordnet ist.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei abströmseitig zu einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ein unbeschichtetes oder ein eine katalytisch aktive Beschichtung enthaltendes Partikelfilter angeordnet ist.
- 5
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei abströmseitig zu einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ein SCR-Katalysator, sowie vor Eintritt in den SCR-Katalysator gegebenenfalls eine Vorrichtung zur Einbringung eines Reduktionsmittels in den Abgasstrang angeordnet ist.
- 10
12. Verfahren nach Anspruch 9, wobei abströmseitig zu einem Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8 ein Stickoxid-Speicherkatalysator angeordnet ist.



Figur 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/000453

| | | | | |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | |
| INV. | B01J23/58 | B01J37/00 | B01D53/94 | B01J21/10 |
| | F01N3/10 | B01J23/63 | B01J37/02 | B01J35/04 |
| 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 practical, search terms used) EPO-Internal |

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | WO 2005/092481 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; THEIS JULIANE [DE]; GOEBEL ULRICH [DE]; WITTR) 6 October 2005 (2005-10-06) cited in the application * abstract page 3, line 3 - page 4, line 2 page 5, lines 17-22,31-32 page 5, line 31 - page 6, line 4 page 6, lines 5-7 example C3 <div style="text-align: center; margin-top: 20px;">----- -/--</div> | 1-12 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| <p>* Special categories of cited documents :</p> <table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="width: 50%;"> "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 </td> </tr> </table> | | "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">26 July 2010</p> | Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">09/08/2010</p> | | |
| 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 <p style="text-align: center;">Fischbach, Malaika</p> | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/000453

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | EP 1 316 354 A1 (OMG AG & CO KG [DE]) 4 June 2003 (2003-06-04) * abstract paragraphs [0010], [0016], [0021] - [0023], [0028], [0032], [0036], [0047] - [0049] table 2 example 1 ----- | 1-12 |
| A | EP 0 945 165 A2 (DEGUSSA [DE] OMG AG & CO KG [DE]) 29 September 1999 (1999-09-29) cited in the application * abstract paragraphs [0016], [0028] - [0032] example 1 ----- | 1-12 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/000453

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | | | |
|--|------------------|-------------------------|-----------------------------|----|------------|-------------------------|
| WO 2005092481 | A1 | 06-10-2005 | EP 1729872 A1 13-12-2006 | | | |
| | | | JP 2007530271 T 01-11-2007 | | | |
| | | | US 2009062117 A1 05-03-2009 | | | |
| EP 1316354 | A1 | 04-06-2003 | AT 457816 T 15-03-2010 | | | |
| | | | BR 0207597 A 02-12-2003 | | | |
| | | | CA 2413171 A1 30-05-2003 | | | |
| | | | CN 1457921 A 26-11-2003 | | | |
| | | | CN 1806912 A 26-07-2006 | | | |
| | | | EP 1317953 A1 11-06-2003 | | | |
| | | | EP 1666127 A1 07-06-2006 | | | |
| | | | JP 2003210988 A 29-07-2003 | | | |
| | | | JP 2008100230 A 01-05-2008 | | | |
| | | | JP 2008132491 A 12-06-2008 | | | |
| | | | KR 20030044878 A 09-06-2003 | | | |
| | | | RU 2292236 C2 27-01-2007 | | | |
| | | | US 2003125202 A1 03-07-2003 | | | |
| | | | ZA 200209686 A 09-07-2003 | | | |
| | | | EP 0945165 | A2 | 29-09-1999 | AT 251939 T 15-11-2003 |
| | | | | | | AU 747495 B2 16-05-2002 |
| AU 2244099 A 07-10-1999 | | | | | | |
| BR 9901205 A 18-01-2000 | | | | | | |
| CA 2267054 A1 27-09-1999 | | | | | | |
| CN 1234289 A 10-11-1999 | | | | | | |
| CZ 9901051 A3 17-11-1999 | | | | | | |
| DE 19813655 A1 25-11-1999 | | | | | | |
| JP 4447687 B2 07-04-2010 | | | | | | |
| JP 11319481 A 24-11-1999 | | | | | | |
| MX PA99002913 A 08-03-2002 | | | | | | |
| PL 332228 A1 11-10-1999 | | | | | | |
| RU 2217222 C2 27-11-2003 | | | | | | |
| TR 9900708 A2 21-10-1999 | | | | | | |
| US 6338831 B1 15-01-2002 | | | | | | |
| ZA 9902323 A 30-09-1999 | | | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000453

| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES | | |
|--|---|--|
| INV. | B01J23/58 F01N3/10 | B01J37/00 B01J23/63 |
| | B01D53/94 B01J37/02 | B01J21/10 B01J35/04 |
| 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 | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2005/092481 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; THEIS JULIANE [DE]; GOEBEL ULRICH [DE]; WITTR) 6. Oktober 2005 (2005-10-06) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung Seite 3, Zeile 3 - Seite 4, Zeile 2 Seite 5, Zeilen 17-22,31-32 Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 4 Seite 6, Zeilen 5-7 Beispiel C3 | 1-12 |
| A | EP 1 316 354 A1 (OMG AG & CO KG [DE]) 4. Juni 2003 (2003-06-04) * Zusammenfassung Absätze [0010], [0016], [0021] - [0023], [0028], [0032], [0036], [0047] - [0049] Tabelle 2 Beispiel 1 | 1-12 |
| ----- -/-- ----- | | |
| <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" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 26. Juli 2010 | | 09/08/2010 |
| 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 Fischbach, Malaika |

1

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | EP 0 945 165 A2 (DEGUSSA [DE] OMG AG & CO KG [DE]) 29. September 1999 (1999-09-29) in der Anmeldung erwähnt * Zusammenfassung Absätze [0016], [0028] - [0032] Beispiel 1 ----- | 1-12 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/000453

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2005092481 A1 | 06-10-2005 | EP 1729872 A1 | 13-12-2006 |
| | | JP 2007530271 T | 01-11-2007 |
| | | US 2009062117 A1 | 05-03-2009 |
| EP 1316354 A1 | 04-06-2003 | AT 457816 T | 15-03-2010 |
| | | BR 0207597 A | 02-12-2003 |
| | | CA 2413171 A1 | 30-05-2003 |
| | | CN 1457921 A | 26-11-2003 |
| | | CN 1806912 A | 26-07-2006 |
| | | EP 1317953 A1 | 11-06-2003 |
| | | EP 1666127 A1 | 07-06-2006 |
| | | JP 2003210988 A | 29-07-2003 |
| | | JP 2008100230 A | 01-05-2008 |
| | | JP 2008132491 A | 12-06-2008 |
| | | KR 20030044878 A | 09-06-2003 |
| | | RU 2292236 C2 | 27-01-2007 |
| | | US 2003125202 A1 | 03-07-2003 |
| | | ZA 200209686 A | 09-07-2003 |
| | | EP 0945165 A2 | 29-09-1999 |
| AU 747495 B2 | 16-05-2002 | | |
| AU 2244099 A | 07-10-1999 | | |
| BR 9901205 A | 18-01-2000 | | |
| CA 2267054 A1 | 27-09-1999 | | |
| CN 1234289 A | 10-11-1999 | | |
| CZ 9901051 A3 | 17-11-1999 | | |
| DE 19813655 A1 | 25-11-1999 | | |
| JP 4447687 B2 | 07-04-2010 | | |
| JP 11319481 A | 24-11-1999 | | |
| MX PA99002913 A | 08-03-2002 | | |
| PL 332228 A1 | 11-10-1999 | | |
| RU 2217222 C2 | 27-11-2003 | | |
| TR 9900708 A2 | 21-10-1999 | | |
| US 6338831 B1 | 15-01-2002 | | |
| ZA 9902323 A | 30-09-1999 | | |