

(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
28. Juli 2016 (28.07.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/116356 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/63 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/050718

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Januar 2016 (15.01.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
15151583.0 19. Januar 2015 (19.01.2015) EP

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

(72) Erfinder: **DESPRES, Joel**; Suedring 64, 63517
Rodenbach (DE). **RICHTER, Joerg-Michael**; Dietrich-
Bonhoeffer-Weg 51, 60389 Frankfurt (DE). **ROESCH,**
Martin; Olmuetzer Strasse 2 A, 63110 Rodgau (DE).
SCHICHEL, Nicole; Buchenhain 3, 35510 Butzbach
Hoch-Weisel (DE). **SCHMIDT, Marcus**; Rheinstrasse 61,
65462 Ginsheim (DE). **SCHOENHABER, Jan**; Heinrich-
Fuhr-Stasse 19, 64287 Darmstadt (DE). **WOLF, Anke**;
Eichbergstrasse 19, 64285 Darmstadt (DE).

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

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

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

Veröffentlicht:

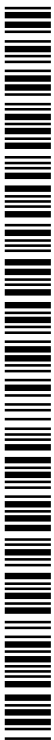
- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: DOUBLE-LAYER THREE-WAY CATALYST WITH IMPROVED AGEING STABILITY

(54) Bezeichnung : DOPPELSCHICHTIGER DREIWEK-KATALYSATOR MIT VERBESSERTER ALTERUNGSSTABILITAET

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst comprising two layers on an inert catalyst carrier, wherein a layer A lying directly on the catalyst carrier contains at least one platinum group metal and one cerium/zirconium/SE mixed oxide, and a layer B, applied on layer A and in direct contact with the flow of exhaust gas, contains at least one platinum group metal and a cerium/zirconium/SE mixed oxide, wherein SE stands for a rare earth metal apart from cerium, characterised in that the fraction of SE oxide in the cerium/zirconium/SE mixed oxide of layer A is less than the fraction of SE oxide in the cerium/zirconium/SE mixed oxide of layer B.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der zwei Schichten auf einem inerten Katalysatorträger umfasst, wobei eine direkt auf dem Katalysatorträger liegende Schicht A mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält und eine auf Schicht A aufgebrachte und mit dem Abgasstrom in direktem Kontakt stehende Schicht B mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält, wobei SE für ein Seltenerdmetall außer Cer steht, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht A kleiner ist als der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht B.



WO 2016/116356 A1

Doppelschichtiger Dreiweg-Katalysator mit verbesserter Alterungsstabilität

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Dreiweg-Katalysator, der aus zwei übereinander liegenden, katalytisch aktiven Schichten aufgebaut ist und der
5 sich für die Reinigung der Abgase von Verbrennungsmotoren eignet.

Dreiweg-Katalysatoren werden für die Reinigung der Abgase von im Wesentlichen stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren eingesetzt. Beim stöchiometrischen Betrieb entspricht die dem Motor
10 zugeführte Menge Luft genau der zur kompletten Verbrennung des Kraftstoffs benötigten Menge. In diesem Fall beträgt das Verbrennungsluftverhältnis λ , auch Luftzahl genannt, genau 1. Dreiweg-Katalysatoren sind in der Nähe von $\lambda = 1$ in der Lage, Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide gleichzeitig zu unschädlichen Komponenten
15 umzusetzen.

Als katalytisch aktive Materialien werden in der Regel Platingruppenmetalle, insbesondere Platin, Palladium und Rhodium eingesetzt, die beispielsweise auf γ -Aluminiumoxid als Trägermaterial vorliegen. Daneben enthalten
20 Dreiweg-Katalysatoren Sauerstoffspeichermaterialien, beispielsweise Cer/Zirkonium-Mischoxide. In letzteren stellt Ceroxid, ein Seltenerdmetalloxid, die für die Sauerstoffspeicherung grundlegende Komponente dar. Neben Zirkoniumoxid und Ceroxid können diese Materialien zusätzliche Bestandteile wie weitere Seltenerdmetalloxide oder Erdalkalimetalloxide enthalten. Sauerstoffspeichermaterialien werden durch
25 Aufbringen von katalytisch aktiven Materialien wie Platingruppenmetallen aktiviert und dienen somit auch als Trägermaterial für die Platingruppenmetalle.

Die Bestandteile eines Dreiweg-Katalysators können in einer einzigen
30 Beschichtungsschicht auf einem inerten Katalysatorträger vorliegen, siehe beispielsweise EP1541220A1.

Häufig kommen aber doppelschichtige Katalysatoren zum Einsatz, die eine Trennung verschiedener katalytischer Vorgänge und damit eine optimale

Abstimmung der katalytischen Wirkungen in den beiden Schichten ermöglichen. Katalysatoren der letztgenannten Art werden zum Beispiel in WO95/35152A1, WO2008/000449A2, EP0885650A2, EP1046423A2, EP1726359A1 und EP1974809A1 offenbart.

5

Die EP1974809A1 offenbart doppelschichtige Dreiweg-Katalysatoren, die in beiden Schichten Cer/Zirkonium-Mischoxide enthalten, wobei das Cer/Zirkonium-Mischoxid in der oberen Schicht jeweils einen höheren Anteil an Zirkonium aufweist als dasjenige in der unteren Schicht.

10

Die EP 1900416A2 beschreibt doppelschichtige Dreiweg-Katalysatoren, die in beiden Schichten Mischoxide aus Cer, Zirkonium und Niob und in der unteren Schicht zusätzlich CeZrYLa-Aluminiumoxid-Teilchen enthalten.

15 Die EP1726359A1 beschreibt doppelschichtige Dreiweg-Katalysatoren, die in beiden Schichten Cer/Zirkonium/Lanthan/Neodym-Mischoxide mit einem Zirkoniumgehalt von mehr als 80 Mol-% enthalten, wobei das Cer/Zirkonium/Lanthan/Neodym-Mischoxid in der oberen Schicht jeweils einen höheren Anteil an Zirkonium aufweisen kann als dasjenige in der
20 unteren Schicht.

Auch die WO2008/000449A2 offenbart doppelschichtige Katalysatoren, die in beiden Schichten Cer/Zirkonium-Mischoxide enthalten und wobei
25 wiederum das Mischoxid in der oberen Schicht einen höheren Anteil an Zirkonium aufweist. Zum Teil können die Cer/Zirkonium-Mischoxide auch durch Cer/Zirkonium/Lanthan/Neodym- bzw. Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxide ersetzt sein.

Die WO2009/012348A1 beschreibt sogar dreischichtige Katalysatoren,
30 wobei nur die mittlere und die obere Schicht Sauerstoffspeichermaterialien enthalten.

Die ständig steigenden Anforderungen an die Emissionsminderung von Verbrennungsmotoren machen eine stetige Weiterentwicklung der Katalysatoren notwendig. Die Dauerhaltbarkeitsanforderungen wurden in Europa mit der Gesetzgebungsstufe Euro 5 auf 160.000 km erhöht. In den
5 USA werden sogar bis zu 150.000 Meilen Dauerhaltbarkeit vorausgesetzt. Daher gewinnt die Alterungsstabilität der Katalysatoren noch mehr Bedeutung. Als wichtige Kriterien für die Aktivität nach Alterung dienen zum einen die Anspringtemperaturen des Katalysators für die Umsetzung der Schadstoffe und zum anderen sein dynamisches Umsatzvermögen. Die
10 Anspringtemperatur für einen Schadstoff gibt an, ab welcher Temperatur dieser Schadstoff zu mehr als zum Beispiel 50 % umgesetzt wird. Je niedriger diese Temperaturen sind, umso früher können die Schadstoffe nach einem Kaltstart umgesetzt werden. Bei Vollast können direkt am Motorausgang Abgastemperaturen von bis zu 1050 °C auftreten. Je besser
15 die Temperaturstabilität des Katalysators ist, umso näher kann er am Motor angeordnet werden. Dies verbessert ebenfalls die Abgasreinigung nach einem Kaltstart.

Die europäische Abgasgesetzgebung sieht mit Inkrafttreten der Stufe Euro 6c ab September 2017 Abgasmessungen unter realen Bedingungen auf der
20 Straße vor. Je nach Fahrbedingungen können dadurch deutlich anspruchsvollere Anforderungen an den Katalysator entstehen, insbesondere im Hinblick auf die dynamische Umsetzung von Kohlenmonoxid und Stickoxiden. Diese hohen Anforderungen müssen auch nach starker Alterung vom Katalysator bewältigt werden. Auch deshalb ist
25 eine weitere Erhöhung der Alterungsstabilität von Dreiweg-Katalysatoren erforderlich.

Die Katalysatoren nach dem oben zitierten Stand der Technik weisen schon sehr gute Eigenschaften bezüglich Anspringtemperaturen und dynamischem Umsatzvermögen nach Alterung auf. Die gesteigerten gesetzlichen
30 Vorgaben machen jedoch die Suche nach noch besseren Katalysatoren notwendig.

Es war daher die Aufgabe dieser Erfindung, einen Katalysator zur Verfügung zu stellen, der durch seine höhere Temperaturstabilität gegenüber den

Katalysatoren des Standes der Technik weiter verringerte Anspringtemperaturen und ein verbessertes dynamisches Umsatzvermögen nach Alterung aufweist.

- 5 Es wurde nun überraschend gefunden, dass diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man die als Bestandteile der Sauerstoffspeichermaterialien vorliegenden Seltenerdelemente, sowie gegebenenfalls die Platingruppenmetalle, in bestimmter Weise auf die beiden Schichten eines doppelschichtigen Dreiweg-Katalysators verteilt.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Katalysator, der zwei Schichten auf einem inerten Katalysatorträger umfasst, wobei

- eine Schicht A mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält und
- 15 • eine auf Schicht A aufgebrachte Schicht B mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält, wobei SE für ein Seltenerdmetall außer Cer steht, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht A kleiner ist als der Anteil des SE-Oxids im
- 20 Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht B, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid.

Schicht A und Schicht B enthalten als Platingruppenmetall unabhängig voneinander insbesondere Platin, Palladium, Rhodium oder Mischungen

25 aus mindestens zwei dieser Platingruppenmetalle.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthält Schicht A Platin, Palladium oder Platin und Palladium und Schicht B Palladium, Rhodium oder Palladium und Rhodium.

In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der

30 erfindungsgemäße Katalysator frei von Platin.

Insbesondere enthält Schicht A Palladium und Schicht B Rhodium oder Palladium und Rhodium.

Als Trägermaterialien für die Platingruppenmetalle können in Schicht A und/oder in Schicht B die Cer/Zirkonium/SE-Mischoxide dienen. Darüber hinaus können sie in Schicht A und/oder in Schicht B aber auch vollständig oder zum Teil auf aktivem Aluminiumoxid geträgert sein.

- 5 In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten deshalb Schicht A und Schicht B aktives Aluminiumoxid. Besonders bevorzugt ist es, wenn das aktive Aluminiumoxid durch eine Dotierung, insbesondere mit Lanthanoxid, stabilisiert ist. Bevorzugte aktive Aluminiumoxide enthalten 1 bis 6 Gew.-%, insbesondere 3 bis 4 Gew.-%, Lanthanoxid (La_2O_3).

10

Der Begriff „aktives Aluminiumoxid“ ist dem Fachmann bekannt. Er bezeichnet insbesondere γ -Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 100 bis 200 m^2/g . Aktives Aluminiumoxid ist in der Literatur vielfach beschrieben und am Markt erhältlich.

15

Der Begriff „Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid“ im Sinne vorliegender Erfindung schließt physikalische Mischungen aus Ceroxid, Zirkoniumoxid und SE-Oxid aus. Vielmehr sind „Cer/Zirkonium/SE-Mischoxide“ durch eine weitgehend homogene, dreidimensionale Kristallstruktur gekennzeichnet, die

20

idealerweise frei ist von Phasen aus reinem Ceroxid, Zirkoniumoxid bzw. SE-Oxid. Je nach Herstellungsverfahren können aber auch nicht vollständig homogene Produkte entstehen, die in der Regel ohne Nachteil verwendet werden können.

25

Als Seltenerdmetalloxide in den Cer/Zirkonium/SE-Mischoxiden kommen beispielsweise Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid, Samariumoxid und Mischungen aus einem oder mehreren dieser Metalloxide in Betracht.

30

Bevorzugt sind Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid und Mischungen aus einem oder mehreren dieser Metalloxide. Besonders bevorzugt sind Lanthanoxid, Yttriumoxid und ganz besonders bevorzugt ist eine Mischung aus Lanthanoxid und Yttriumoxid.

Erfindungsgemäß ist der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht A kleiner als der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht B, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid.

- 5 Der Anteil des SE-Oxids in Schicht A beträgt insbesondere 1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid.
- Der Anteil des SE-Oxids in Schicht B beträgt insbesondere 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 14 bis 18 Gew.-%,
- 10 jeweils bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid.

- Erfindungsgemäß kann das Verhältnis von Ceroxid zu Zirkoniumoxid in den Cer/Zirkonium/SE-Mischoxiden in weiten Grenzen variieren. In Schicht A beträgt es beispielsweise 0,1 bis 1,0, bevorzugt von 0,2 bis 0,7, besonders
- 15 bevorzugt von 0,3 bis 0,5.
- In Schicht B beträgt es beispielsweise 0,1 bis 1,0, bevorzugt von 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,5.

- Die Cer/Zirkonium/SE-Mischoxide der vorliegenden Erfindung enthalten
- 20 insbesondere kein Aluminiumoxid.

- In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten eine Schicht oder beide Schichten Erdalkaliverbindungen wie z.B. Bariumoxid oder Bariumsulfat. Bevorzugte Ausführungsformen enthalten Bariumsulfat in
- 25 Schicht A. Die Menge an Bariumsulfat beträgt insbesondere 5 bis 20 g/l Volumen des inerten Katalysatorträgers.

- In weiteren Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung enthalten eine oder beide Schichten zusätzlich Additive wie Seltenerdverbindungen wie z.B.
- 30 Lanthanoxid und/oder Binder, wie z.B. Aluminiumverbindungen. Diese Additive werden in Mengen verwendet, die in weiten Grenzen variieren können und die der Fachmann im konkreten Fall mit einfachen Mitteln bestimmen kann.

Eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft einen Katalysator, der zwei Schichten auf einem inerten Katalysatorträger umfasst, wobei

- eine Schicht A Palladium, aktives Aluminiumoxid, sowie ein
5 Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid enthält und
- eine auf Schicht A aufgebrachte Schicht B Rhodium oder Palladium und Rhodium, aktives Aluminiumoxid, sowie ein Cer/Zirkonium/Lanthan/
Yttrium-Mischoxid enthält,

dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Summe an Lanthanoxid und
10 Yttriumoxid im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid von Schicht A kleiner ist als der Anteil der Summe an Lanthanoxid und Yttriumoxid im Cer/Zirkonium/ Lanthan/Yttrium-Mischoxid von Schicht B, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid.

15 In diesem Fall ist es bevorzugt, wenn der Anteil der Summe aus Lanthanoxid und Yttriumoxid im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid der Schicht A 6 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/
Yttrium-Mischoxid der Schicht A und im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-
20 Mischoxid der Schicht B 14 bis 18 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/
Lanthan/Yttrium-Mischoxid der Schicht B beträgt, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt Schicht A direkt auf dem inerten Katalysatorträger, d.h. zwischen dem inerten
25 Katalysatorträger und Schicht A befindet sich keine weitere Schicht bzw. kein „undercoat“.

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung steht Schicht B mit dem Abgasstrom in direktem Kontakt, d.h. auf Schicht B befindet sich keine weitere Schicht bzw. kein „overcoat“.

30

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht der erfindungsgemäße Katalysator aus den Schichten A und B auf einem inerten Katalysatorträger. Das bedeutet, dass Schicht A direkt auf dem inerten

Katalysatorträger liegt, Schicht B mit dem Abgasstrom in direktem Kontakt steht und dass weitere Schichten nicht vorhanden sind.

Als katalytisch inerte Katalysatorträger eignen sich Wabenkörper aus
5 Keramik oder Metall mit einem Volumen V , die parallele Strömungskanäle für die Abgase des Verbrennungsmotors aufweisen. Es kann sich sowohl um sogenannte Durchflusswabenkörper, als auch um Wandflussfilter handeln.

Die Wandflächen der Strömungskanäle werden erfindungsgemäß mit den
10 beiden Katalysatorschichten A und B beschichtet. Zur Beschichtung des Katalysatorträgers mit Schicht A werden die für diese Schicht vorgesehenen Feststoffe in Wasser suspendiert und mit der so erhaltenen Beschichtungssuspension der Katalysatorträger beschichtet. Der Vorgang wird mit einer Beschichtungssuspension wiederholt, die die für Schicht B
15 vorgesehenen Feststoffe in Wasser suspendiert enthält.

Bevorzugt werden sowohl Schicht A, als auch Schicht B über die gesamte Länge des inerten Katalysatorträgers beschichtet. Dies bedeutet, dass Schicht B Schicht A vollständig überdeckt und folglich nur Schicht B mit dem Abgasstrom in direkten Kontakt kommt.

20 Bei den folgenden Beispielen 1 bis 3, sowie Vergleichsbeispiel 1 wurden Zweischichtkatalysatoren durch zweimalige Beschichtung von Durchflusswabenträgern aus Keramik mit 93 Zellen pro cm^2 und der Wandstärke 0,09 mm, sowie der Abmessungen 11,8 cm Durchmesser und 10,5 cm Länge hergestellt. Dazu wurden jeweils zwei verschiedene
25 Suspensionen für Schicht A und B hergestellt. Dann wurde der Träger zunächst mit der Suspension für Schicht A beschichtet und anschließend 4 Stunden bei 500°C in Luft kalziniert. Danach wurde der mit Schicht A beschichtete Träger mit der Suspension für Schicht B beschichtet und anschließend unter den gleichen Bedingungen wie bei Schicht A kalziniert.

30

Beispiel 1

Ein Zweischicht-Katalysator wurde hergestellt, indem zunächst zwei Suspensionen hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der ersten

Suspension für Schicht A betrug (bezogen auf das Volumen des Katalysatorträgers)

40 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
40 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 25 Gew.-% CeO_2 ,
5 67,5 Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 4 Gew.-% Y_2O_3
5 g/L BaSO_4
3,178 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug (bezogen auf das Volumen des Katalysatorträgers)

10 60 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
47 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 24 Gew.-% CeO_2 , 60
Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 12,5 Gew.-% Y_2O_3
0,177 g/L Pd
0,177 g/L Rh

15

Beispiel 2

Ein Zweischicht-Katalysator wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug

40 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
20 40 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 20,5 Gew.-% CeO_2 ,
67,5 Gew.-% ZrO_2 , 4,5 Gew.-% La_2O_3 und 7,5 Gew.-% Y_2O_3
5 g/L BaSO_4
3,178 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug

25 60 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
47 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 20 Gew.-% CeO_2 , 60
Gew.-% ZrO_2 , 5 Gew.-% La_2O_3 und 15 Gew.-% Y_2O_3
0,177 g/L Pd
0,177 g/L Rh

30

Beispiel 3

Ein Zweischicht-Katalysator wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt. Die Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug

40 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
40 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 20,5 Gew.-% CeO_2 ,
67,5 Gew.-% ZrO_2 , 4,5 Gew.-% La_2O_3 und 7,5 Gew.-% Y_2O_3
5 g/L BaSO_4

5 3,178 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug

60 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
47 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 15 Gew.-% CeO_2 , 60
Gew.-% ZrO_2 , 7 Gew.-% La_2O_3 und 18 Gew.-% Y_2O_3

10 0,177 g/L Pd

0,177 g/L Rh

Vergleichsbeispiel 1

Ein Zweischicht-Katalysator wurde analog zu Beispiel 1 hergestellt. Die

15 Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug

40 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
40 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 25 Gew.-% CeO_2 ,
67,5 Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 4 Gew.-% Y_2O_3
5 g/L BaSO_4

20 3,178 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug

60 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
47 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 25 Gew.-% CeO_2 ,
67,5 Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 4 Gew.-% Y_2O_3

25 0,177 g/L Pd

0,177 g/L Rh

Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1 wurden in einer Motorprüfstandsalterung
gealtert. Die Alterung besteht aus einer Schubabschaltungsalterung mit

30 950°C Abgastemperatur vor Katalysatoreingang (Maximale Betttemperatur
1030°C). Die Alterungszeit betrug 76 Stunden.

Anschließend wurden an einem Motorprüfstand das Ansprungsverhalten bei konstanter mittlerer Luftzahl λ und die dynamische Umsetzung bei Änderung von λ geprüft.

5 Tabelle 1 enthält die Temperaturen T_{50} , bei denen jeweils 50% der betrachteten Komponente umgesetzt werden. Dabei wurde das Ansprungsverhalten bei stöchiometrischer Abgaszusammensetzung ($\lambda = 0,999$ mit $\pm 3,4\%$ Amplitude) bestimmt.

	T_{50} HC stöch	T_{50} CO stöch	T_{50} NOx stöch
Vergleichsbeispiel 1	391	402	398
Beispiel 1	381	391	388

10 Tabelle 1: Ergebnisse des Ansprungsverhaltens nach Alterung für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

Das dynamische Umsatzverhalten wurde in einem Bereich für λ von 0,99 bis 1,01 bei einer konstanten Temperatur von 510°C bestimmt. Die Amplitude von λ betrug dabei $\pm 3,4\%$. Tabelle 2 enthält den Umsatz am Schnittpunkt der CO- und der NOx-Umsatzkurven, sowie den zugehörigen HC-Umsatz.

	CO/NOx Umsatz am Kreuzungspunkt	HC Umsatz am λ des CO/NOx- Kreuzungspunkts
Vergleichsbeispiel 1	73,5%	92
Beispiel 1	79%	93

Tabelle 2: Ergebnisse des dynamischen Umsatzverhaltens nach Alterung für Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel 1

20 Das erfindungsgemäße Beispiel 1 zeigt eine deutliche Verbesserung beim Ansprungsverhalten und beim dynamischen CO/NOx-Umsatz nach Alterung.

Bei den folgenden Beispielen 4 und 5 sowie Vergleichsbeispiel 2 wurden Zweischichtkatalysatoren durch zweimalige Beschichtung von

Durchflusswabenträgern aus Keramik mit 93 Zellen pro cm^2 und der Wandstärke 0,1 mm, sowie der Abmessungen 10,2 cm Durchmesser und 15,2 cm Länge hergestellt. Dazu wurden jeweils zwei verschiedene Suspensionen für Schicht A und B hergestellt. Dann wurde der Träger
5 zunächst mit der Suspension für Schicht A beschichtet und anschließend 4 Stunden bei 500°C in Luft kalziniert. Danach wurde der mit Schicht A beschichtete Träger mit der Suspension für Schicht B beschichtet und anschließend unter den gleichen Bedingungen wie bei Schicht A kalziniert.

10 Beispiel 4

Ein Zweischicht-Katalysator wurde hergestellt, indem zunächst zwei Suspensionen hergestellt wurden. Die Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug (bezogen auf das Volumen des Katalysatorträgers)

15 70 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
50 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 39 Gew.-% CeO_2 , 51 Gew.-% ZrO_2 , 3 Gew.-% La_2O_3 und 7 Gew.-% Y_2O_3
5 g/L BaSO_4
1,483 g/L Pd

20 Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug (bezogen auf das Volumen des Katalysatorträgers)

70 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
65 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 24 Gew.-% CeO_2 , 60 Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 12,5 Gew.-% Y_2O_3
25 0,177 g/L Pd
0,177 g/L Rh

Beispiel 5

Ein Zweischicht-Katalysator wurde analog zu Beispiel 4 hergestellt. Die

30 Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug

70 g/L mit 4 Gew.-% La_2O_3 stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid
50 g/ Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 25 Gew.-% CeO_2 , 67,5 Gew.-% ZrO_2 , 3,5 Gew.-% La_2O_3 und 4 Gew.-% Y_2O_3

5 g/L BaSO₄

1,483 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug

70 g/L mit 4 Gew.-% La₂O₃ stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid

- 5 65 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 24 Gew.-% CeO₂, 60 Gew.-% ZrO₂, 3,5 Gew.-% La₂O₃ und 12,5 Gew.-% Y₂O₃

0,177 g/L Pd

0,177 g/L Rh

- 10 Vergleichsbeispiel 2

Ein Zweischicht-Katalysator wurde analog zu Beispiel 4 hergestellt. Die

Zusammensetzung der ersten Suspension für Schicht A betrug

70 g/L mit 4 Gew.-% La₂O₃ stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid

50 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 39 Gew.-% CeO₂, 51

- 15 Gew.-% ZrO₂, 3 Gew.-% La₂O₃ und 7 Gew.-% Y₂O₃

5 g/L BaSO₄

1,483 g/L Pd

Die Zusammensetzung der zweiten Suspension für Schicht B betrug

70 g/L mit 4 Gew.-% La₂O₃ stabilisiertes aktiviertes Aluminiumoxid

- 20 65 g/L Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid mit 22 Gew.-% CeO₂, 68 Gew.-% ZrO₂, 2 Gew.-% La₂O₃, 5 Gew.-% Nd₂O₃ und 3 Gew.-% Y₂O₃

0,177 g/L Pd

0,177 g/L Rh

- 25 Beispiele 4 und 5, sowie Vergleichsbeispiel 2 wurden in einer Motorprüfstandsalterung gealtert. Die Alterung besteht aus einer Schubabschaltungsalterung mit 950°C Abgastemperatur vor Katalysatoreingang (Maximale Betttemperatur 1030°C). Die Alterungszeit betrug 76 Stunden.

- 30 Anschließend wurden an einem Motorprüfstand das Ansprungsverhalten bei konstanter mittlerer Luftzahl λ und die dynamische Umsetzung bei Änderung von λ geprüft.

Tabelle 3 enthält die Temperaturen T_{50} , bei denen jeweils 50% der betrachteten Komponente umgesetzt werden. Dabei wurde das Anspringverhalten bei stöchiometrischer Abgaszusammensetzung ($\lambda = 0,999$ mit $\pm 3,4\%$ Amplitude) und bei leicht magerer

- 5 Abgaszusammensetzung ($\lambda = 1,05$ ohne Amplitude) bestimmt.

	T_{50} HC stöch	T_{50} CO stöch	T_{50} NOx stöch	T_{50} HC mager	T_{50} CO mager
Vergleichsbeispiel 2	403	420	416	383	382
Beispiel 4	391	411	401	371	369
Beispiel 5	384	397	392	370	369

Tabelle 3: Ergebnisse des Anspringverhaltens nach Alterung für Beispiel 4 und 5 und Vergleichsbeispiel 2

- 10 Das dynamische Umsatzverhalten wurde in einem Bereich für λ von 0,99 bis 1,01 bei einer konstanten Temperatur von 510°C bestimmt. Die Amplitude von λ betrug dabei $\pm 3,4\%$. Tabelle 4 enthält den Umsatz am Schnittpunkt der CO- und der NOx-Umsatzkurven, sowie den zugehörigen HC-Umsatz.

	CO/NOx Kreuzungs-punkt	HC Umsatz am Lambda des CO/NOx-Kreuzungs- punkts
Vergleichsbeispiel 2	81,5%	95%
Beispiel 4	86,5%	95,5%
Beispiel 5	95%	96,5%

- 15 Tabelle 4: Ergebnisse des dynamischen Umsatzverhaltens nach Alterung für Beispiel 4 und 5 und Vergleichsbeispiel 2

Die erfindungsgemäßen Beispiele 4 und 5 zeigen eine deutliche Verbesserung beim Anspringverhalten und beim dynamischen CO/NOx-

- 20 Umsatz nach Alterung, wobei Beispiel 5 die größte Aktivität aufweist.

Weitere Beispiele wurden analog Beispiel 5 angefertigt, mit dem Unterschied, dass in den Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxiden Seltenerdmetalloxide (SE_xO_y) wie in Tabelle 5 angegeben verwendet wurden.

5

Bei- spiel	Schicht	Gew. -% CeO ₂	Gew.- % ZrO ₂	SE _x O _y 1		SE _x O _y 2	
					Gew.- %		Gew.- %
6	A	40	50	La ₂ O ₃	5	-	-
	B	30	55	La ₂ O ₃	12	-	-
7	A	40	50	Y ₂ O ₃	7,5	-	-
	B	30	55	Y ₂ O ₃	15	-	-
8	A	40	50	La ₂ O ₃	5	Pr ₆ O ₁₁	5
	B	30	55	La ₂ O ₃	5	Pr ₆ O ₁₁	10
9	A	30	63	La ₂ O ₃	2	Nd ₂ O ₃	5
	B	25	60	La ₂ O ₃	5	Nd ₂ O ₃	10
10	A	30	62	Nd ₂ O ₃	3	Pr ₆ O ₁₁	5
	B	30	57	Nd ₂ O ₃	5	Pr ₆ O ₁₁	8
11	A	40	54	La ₂ O ₃	3	Sm ₂ O ₃	3
	B	30	55	La ₂ O ₃	5	Sm ₂ O ₃	10
12	A	40	51,5	Nd ₂ O ₃	3,5	Y ₂ O ₃	5
	B	30	55	Nd ₂ O ₃	5	Y ₂ O ₃	10

Tabelle 5

Patentansprüche

1. Katalysator, der zwei Schichten auf einem inerten Katalysatorträger umfasst, wobei
 - 5 • eine Schicht A mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält und
 - eine auf Schicht A aufgebrauchte Schicht B mindestens ein Platingruppenmetall, sowie ein Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid enthält, wobei SE für ein Seltenerdmetall außer Cer steht,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht A kleiner ist als der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid von Schicht B, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid.
- 15 2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht A und Schicht B als Platingruppenmetall unabhängig voneinander Platin, Palladium, Rhodium oder Mischungen aus mindestens zwei dieser Platingruppenmetalle enthalten.
- 20 3. Katalysator gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Platingruppenmetall Schicht A Platin, Palladium oder Platin und Palladium und Schicht B Palladium, Rhodium oder Palladium und Rhodium enthält.
- 25 4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Platingruppenmetall Schicht A Palladium und Schicht B Rhodium oder Palladium und Rhodium enthält.
- 30 5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schicht A und Schicht B aktives Aluminiumoxid enthalten.

6. Katalysator gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Platingruppenmetall in Schicht A und/oder in Schicht B vollständig oder zum Teil auf aktivem Aluminiumoxid geträgert ist.
- 5 7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das SE-Oxid in den Cer/Zirkonium/SE-Mischoxiden Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid, Samariumoxid oder Mischungen von einem oder mehreren dieser Metalloxide ist.
- 10 8. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das SE-Oxid in den Cer/Zirkonium/SE-Mischoxiden eine Mischung aus Lanthanoxid und Yttriumoxid ist.
- 15 9. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid in Schicht A 1 bis 12 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 10 Gew.-% und besonders bevorzugt 6 bis 9 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid, beträgt.
- 20 10. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des SE-Oxids im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid in Schicht B 2 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt 14 bis 18 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid, beträgt.
- 25 11. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirkoniumoxid im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid in Schicht A 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 beträgt.
- 30 12. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu

Zirkoniumoxid im Cer/Zirkonium/SE-Mischoxid in Schicht B 0,1 bis 1,0, bevorzugt 0,2 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,3 bis 0,5 beträgt.

13. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12,
5 dadurch gekennzeichnet, dass er zwei Schichten auf einem inerten Katalysatorträger umfasst, wobei
- eine Schicht A Palladium, aktives Aluminiumoxid, sowie ein Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid enthält und
 - eine auf Schicht A aufgebrachte Schicht B Rhodium oder Palladium
10 und Rhodium, aktives Aluminiumoxid, sowie ein Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid enthält,
- dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Summe an Lanthanoxid und Yttriumoxid im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid von Schicht A kleiner ist als der Anteil der Summe an Lanthanoxid und Yttriumoxid im
15 Cer/Zirkonium/ Lanthan/Yttrium-Mischoxid von Schicht B, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid.
14. Katalysator gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der
20 Anteil der Summe aus Lanthanoxid und Yttriumoxid im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid der Schicht A 6 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid der Schicht A und im Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid der Schicht B 14 bis 18 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid der
25 Schicht B beträgt, jeweils gerechnet in Gew.-% und bezogen auf das Cer/Zirkonium/Lanthan/Yttrium-Mischoxid.
15. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14,
dadurch gekennzeichnet, dass Schicht A direkt auf dem inerten
30 Katalysatorträger liegt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/050718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01J23/63 B01J35/00 B01J37/02
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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2009/012348 A1 (BASF CATALYSTS LLC [US]; CHEN SHAU-LIN FRANKLIN [US]; SAKAKIBARA JIN []) 22 January 2009 (2009-01-22) abstract example 1	1-14
X	WO 2011/056768 A2 (BASF CORP [US]; TRAN PASCALINE H [US]; GALLIGAN MICHAEL P [US]; ALIVE) 12 May 2011 (2011-05-12) abstract paragraph [0018] example 1	1-14
X	EP 1 900 416 A2 (MAZDA MOTOR [JP]) 19 March 2008 (2008-03-19) abstract table 1	1-14
	----- -/--	

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 13 May 2016	Date of mailing of the international search report 23/05/2016
--	--

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 de Cauwer, Robby
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/050718

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2010/263357 A1 (LINDNER DIETER [DE] ET AL) 21 October 2010 (2010-10-21) example 2 -----	1-7, 9-12,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/050718

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2009012348	A1	22-01-2009	AR 067866 A1	28-10-2009
			EP 2180948 A1	05-05-2010
			KR 20100057812 A	01-06-2010
			US 2009022641 A1	22-01-2009
			WO 2009012348 A1	22-01-2009

WO 2011056768	A2	12-05-2011	CN 102711987 A	03-10-2012
			EP 2496345 A2	12-09-2012
			KR 20120104223 A	20-09-2012
			US 2011107752 A1	12-05-2011
			WO 2011056768 A2	12-05-2011

EP 1900416	A2	19-03-2008	CN 101138701 A	12-03-2008
			EP 1900416 A2	19-03-2008
			JP 4760625 B2	31-08-2011
			JP 2008062156 A	21-03-2008
			US 2008056965 A1	06-03-2008

US 2010263357	A1	21-10-2010	BR PI0713882 A2	06-11-2012
			CN 101479023 A	08-07-2009
			DE 202007019615 U1	20-05-2014
			EP 2038046 A2	25-03-2009
			JP 5210306 B2	12-06-2013
			JP 2009541041 A	26-11-2009
			KR 20090045214 A	07-05-2009
			RU 2009102771 A	10-08-2010
			US 2010263357 A1	21-10-2010
			WO 2008000449 A2	03-01-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. B01J23/63 B01J35/00 B01J37/02 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.
X	WO 2009/012348 A1 (BASF CATALYSTS LLC [US]; CHEN SHAU-LIN FRANKLIN [US]; SAKAKIBARA JIN []) 22. Januar 2009 (2009-01-22) Zusammenfassung Beispiel 1	1-14
X	WO 2011/056768 A2 (BASF CORP [US]; TRAN PASCALINE H [US]; GALLIGAN MICHAEL P [US]; ALIVE) 12. Mai 2011 (2011-05-12) Zusammenfassung Absatz [0018] Beispiel 1	1-14
X	EP 1 900 416 A2 (MAZDA MOTOR [JP]) 19. März 2008 (2008-03-19) Zusammenfassung Tabelle 1	1-14
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 13. Mai 2016		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 23/05/2016
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 de Cauwer, Robby

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2010/263357 A1 (LINDNER DIETER [DE] ET AL) 21. Oktober 2010 (2010-10-21) Beispiel 2 -----	1-7, 9-12,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/050718

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009012348 A1	22-01-2009	AR 067866 A1	28-10-2009
		EP 2180948 A1	05-05-2010
		KR 20100057812 A	01-06-2010
		US 2009022641 A1	22-01-2009
		WO 2009012348 A1	22-01-2009

WO 2011056768 A2	12-05-2011	CN 102711987 A	03-10-2012
		EP 2496345 A2	12-09-2012
		KR 20120104223 A	20-09-2012
		US 2011107752 A1	12-05-2011
		WO 2011056768 A2	12-05-2011

EP 1900416 A2	19-03-2008	CN 101138701 A	12-03-2008
		EP 1900416 A2	19-03-2008
		JP 4760625 B2	31-08-2011
		JP 2008062156 A	21-03-2008
		US 2008056965 A1	06-03-2008

US 2010263357 A1	21-10-2010	BR PI0713882 A2	06-11-2012
		CN 101479023 A	08-07-2009
		DE 202007019615 U1	20-05-2014
		EP 2038046 A2	25-03-2009
		JP 5210306 B2	12-06-2013
		JP 2009541041 A	26-11-2009
		KR 20090045214 A	07-05-2009
		RU 2009102771 A	10-08-2010
		US 2010263357 A1	21-10-2010
		WO 2008000449 A2	03-01-2008
