

(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  
19. Mai 2011 (19.05.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2011/057649 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B01D 53/94* (2006.01)    *B01J 37/02* (2006.01)  
*B01J 23/44* (2006.01)    *F01N 3/10* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/008047

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. November 2009 (12.11.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(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): **SCHUETZE, Frank-Walter** [DE/DE]; Sponackerweg 2, 63808 Haibach (DE). **FRANTZ, Stéphanie** [FR/DE]; Hanauer Landstrasse 33 c, 63457 Hanau (DE). **JESKE, Gerald** [DE/DE]; Goethestrasse 41, 63543 Neuber (DE). **HENGST, Christoph** [DE/DE]; Alte Hauptstrasse 13, 35510 Butzbach (DE).

(74) Anwalt: **UMICORE AG & CO. KG**; Patente/Wk, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

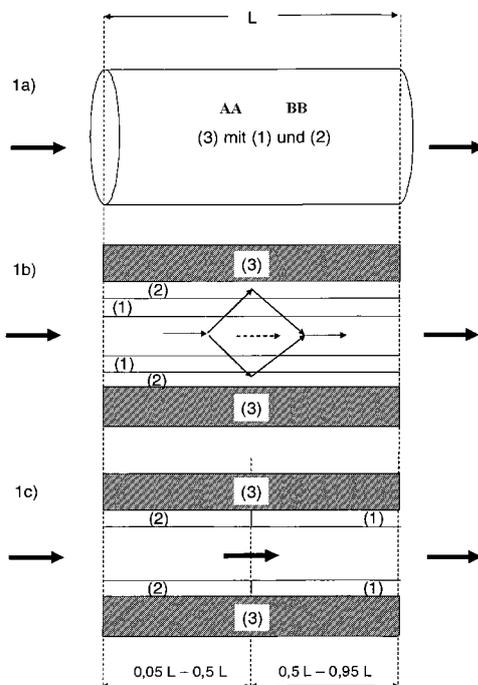
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: IMPROVED DIESEL OXIDATION CATALYTIC CONVERTER

(54) Bezeichnung : VERBESSERTER DIESELOXIDATIONSKATALYSATOR



Figur 1

AA with  
BB and

(57) Abstract: The invention relates to a catalytic converter for purifying the exhaust gases of diesel engines, in particular an oxidation catalytic converter, which is particularly effective for the purification of the exhaust gases of heavy goods vehicles if further exhaust-gas purification units such as for example a particle filter and/or a nitrogen oxide reduction catalytic converter are connected downstream thereof. The catalytic converter contains two catalytically active coatings which differ in terms of their composition and of which only one is in direct contact with the outflowing exhaust gas. The coating (1) which is in direct contact with the outflowing exhaust gas is platinum-rich and, overall, contains more high-grade metal (platinum and palladium) than the coating (2) which is not in direct contact with the outflowing exhaust gas. The platinum-rich coating (1) exhibits a markedly intense oxidation action in particular with regard to NO oxidation, while the coating (2) which is not in direct contact with the outflowing exhaust gas serves to ensure good heat-up performance of the catalytic converter.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, insbesondere einen Oxidationskatalysator, der sich besonders gut zur Reinigung der Abgase von Schwerlastfahrzeugen

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2011/057649 A1



SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)*

**Veröffentlicht:**

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

---

eignet, wenn ihm weitere Abgasreinigungsaggregate wie beispielsweise ein Partikelfilter und/oder ein Stickoxid-Reduktionskatalysator nachgeschaltet werden. Der Katalysator enthält zwei in ihrer Zusammensetzung unterschiedliche katalytisch aktive Beschichtungen, von denen nur eine mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht. Die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) ist Platin-reich und enthält insgesamt mehr Edelmetall (Platin und Palladium) als die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (2). Die Platin-reiche Beschichtung (1) zeigt eine ausgesprochen hohe Oxidationskraft insbesondere in der NO-Oxidation, während die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (2) für eine gute „heat-up-Performance“ des Katalysators sorgt.

## Verbesserter Dieseloxidationskatalysator

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, insbesondere einen Oxidationskatalysator, der sich unter  
5 anderem besonders gut zur Reinigung der Abgase von Schwerlastfahrzeugen eignet, wenn ihm weitere Abgasreinigungsaggregate wie beispielsweise ein Partikelfilter und/oder ein Stickoxid-Reduktionskatalysator nachgeschaltet werden.

Das Rohabgas von Dieselmotoren enthält neben Kohlenmonoxid CO,  
10 Kohlenwasserstoffen HC und Stickoxiden NO<sub>x</sub> einen relativ hohen Sauerstoffgehalt von bis zu 15 Vol.-%. Außerdem sind Partikelemissionen enthalten, die überwiegend aus Rußrückständen und gegebenenfalls organischen Agglomeraten bestehen und aus einer partiell unvollständigen Kraftstoffverbrennung im Zylinder herrühren. Die Schadgase Kohlenmonoxid und  
15 Kohlenwasserstoffe können durch Oxidation an einem geeigneten Oxidationskatalysator leicht unschädlich gemacht werden. Zur Entfernung der Partikelemissionen sind Dieselpartikelfilter mit und ohne katalytisch aktive Beschichtung geeignete Aggregate. Die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff („Entstickung“ des Abgases) ist wegen des hohen Sauerstoffgehaltes schwierig. Ein bekanntes Verfahren ist die selektive katalytische  
20 Reduktion (Selective Catalytic Reduction SCR) der Stickoxide an einem geeigneten Katalysator, kurz SCR-Katalysator. Dieses Verfahren gilt gegenwärtig für die Entstickung von Dieselmotorenabgasen als bevorzugt. Die Verminderung der im Abgas enthaltenen Stickoxide erfolgt im SCR-  
25 Verfahren unter Zuhilfenahme eines aus einer externen Quelle in den Abgasstrang eindosierten Reduktionsmittels. Als Reduktionsmittel wird bevorzugt Ammoniak oder eine Ammoniak freisetzende Verbindung wie beispielsweise Harnstoff oder Ammoniumcarbamat eingesetzt. Das gegebenenfalls aus der Vorläuferverbindung in situ erzeugte Ammoniak reagiert  
30 am SCR-Katalysator mit den Stickoxiden aus dem Abgas in einer Komproportionierungsreaktion zu Stickstoff und Wasser.

Die Einhaltung der künftig in Europa, Nordamerika und Japan geltenden gesetzlichen Abgasgrenzwerte für Dieselfahrzeuge erfordert grundsätzlich eine Kombination verschiedener Abgasreinigungsaggregate. Entsprechende Abgasreinigungssysteme sind bereits vorgeschlagen worden und befinden  
5 sich derzeit für eine Vielzahl von Fahrzeugtypen (Pkw und Lkw) in der Erprobung bzw. in der Serienvorbereitung.

So beschreibt die EP-B-1 054 722 ein System zur Behandlung von NO<sub>x</sub>- und Partikelhaltigen Dieselaabgasen, worin ein Oxidationskatalysator einem Partikelfilter vorgeschaltet ist. Abströmseitig zum Partikelfilter sind eine Reduktionsmittelquelle und eine Dosiereinrichtung für das Reduktionsmittel, sowie  
10 ein SCR-Katalysator angeordnet. US 6,928,806 beschreibt ebenfalls ein System zur Entfernung von Stickoxiden und Partikel aus dem Abgas von Dieselmotoren. Darin ist einem Oxidationskatalysator zunächst ein SCR-Katalysator mit vorgeschalteter Reduktionsmitteldosierung nachgeschaltet.  
15 Ein Dieselpartikelfilter befindet sich abströmseitig zum SCR-Katalysator.

In solchen Kombinationssystemen werden an den vorgeschalteten Oxidationskatalysator besondere Anforderungen gestellt. Durch die am Oxidationskatalysator erfolgenden Umsetzungen soll das Abgas so aufbereitet werden, daß auch an den nachgeschalteten Aggregaten ein möglichst opti-  
20 males Abgasreinigungsergebnis erzielt werden kann. Dabei ist beispielsweise zu berücksichtigen, daß der SCR-Katalysator die besten Stickoxid-Konvertierungsraten zeigt, wenn am SCR-Katalysatoreintritt ein optimales NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis anliegt. Dieses optimale NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis ist für alle derzeit bekannten SCR-Katalysatoren etwa 1. Besteht das im Abgas ent-  
25 haltene NO<sub>x</sub> nur aus NO und NO<sub>2</sub>, so liegt das optimale NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis zwischen 0,3 und 0,7, bevorzugt zwischen 0,4 und 0,6 und besonders bevorzugt bei 0,5. Ob dieses Verhältnis in einem System nach US 6,928,806 erreicht wird, hängt von der Abgastemperatur und somit vom Betriebszustand des Motors und von der Aktivität des Oxidationskatalysators ab. In einem System nach EP-B-1 054 722 kommt als weitere Ein-  
30 flußgröße die Ausgestaltung und Rußbelastung des dem Oxidationskatalysators

lysator nachgeschalteten Dieselpartikelfilters hinzu, da bei der Oxidation von Ruß mit  $\text{NO}_2$  neben  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  überwiegend  $\text{NO}$  entsteht.

Eine weitere wesentliche Anforderung an einen Oxidationskatalysator in einem Kombinationssystem ergibt sich aus dem Erfordernis, daß ein nachgeschaltetes Dieselpartikelfilter gelegentlich regeneriert werden muß. In den meisten Systemen lagern sich über die Betriebsdauer Partikel im Filter ab, die nicht in gleichem Maße durch Sauerstoff oder  $\text{NO}_2$  in situ, d.h. während des Betriebes, verbrannt werden können, wie sie in das Filter eingetragen werden. Dadurch steigt der Abgasgegendruck über dem Filter. Bei Erreichen eines vordefinierten Schwellwertes wird eine sogenannte aktive Partikelfilterregeneration ausgelöst, d.h. das Partikelfilter wird auf ein höheres Temperaturniveau aufgeheizt, um die gegebenenfalls katalytisch abgesenkte Rußzündtemperatur zu überschreiten und den im Filter abgeschiedenen Ruß mit Sauerstoff zu  $\text{CO}_2$  zu verbrennen. Dabei gibt es verschiedene Strategien, wie das Partikelfilter zu Beginn der Regenerationsphase aufgeheizt werden kann. Zu den etabliertesten Strategien gehört das Einspritzen von Kraftstoff in den Brennraum des Zylinders während des Auslaßkolbenhubes oder als Sekundäreinspritzung in die Abgasanlage. Der eingespritzte Kraftstoff wird über dem Oxidationskatalysator katalytisch verbrannt, die dabei freiwerdende Reaktionswärme ins Abgas abgegeben und zur Aufheizung des nachgeordneten Partikelfilters auf eine Temperatur oberhalb der Rußzündtemperatur genutzt.

In einem Kombinationssystem mit Partikelfilter und SCR-Katalysator werden an den vorgelagerten Oxidationskatalysator neben den üblichen Erfordernissen wie einer hohen thermischen Langzeitstabilität, einer guten Vergiftungsresistenz gegenüber Schwefel-haltigen Verbindungen (insbesondere  $\text{SO}_x$ ) und einer möglichst hohen  $\text{CO}$ - und  $\text{HC}$ -Konvertierung bei möglichst geringer Zündtemperatur (Light-Off-Temperatur) also zwei zusätzliche Anforderungen gestellt:

1. Die  $\text{NO}$ -Oxidationsrate muß auf den nachgeordneten SCR-Katalysator möglichst gut abgestimmt sein, d.h. das über dem Oxidationskatalysator

lysator erzeugte  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnis sollte möglichst um oder über 0,5 liegen.

2. Der Oxidationskatalysator muß als „Heizkatalysator“ für einen nachgeordneten Partikelfilter gut geeignet sein, d.h. er muß kurzzeitig sehr hohe Mengen unverbrannter Kohlenwasserstoffe oxidativ umsetzen können, ohne daß dabei die Oxidationsreaktion zum Erliegen kommt. Dabei muß der Umsatz der unverbrannten Kohlenwasserstoffe möglichst vollständig sein, da der Durchbruch unverbrannter Kohlenwasserstoffe durch den Oxidationskatalysator spätestens am SCR-Katalysator, der weiter abströmseitig angeordnet ist, zu Vergiftungen desselben führen kann. Ein Durchbruch unverbrannter Kohlenwasserstoffe am Ende der Abgasanlage kann darüber hinaus zur Nichteinhaltung der gesetzlichen Grenzwerte führen. Dabei muß die Kraftstoffverbrennung über dem Oxidationskatalysator schon bei möglichst niedrigen Abgastemperaturen (180 bis 250°C) „zünden“. In Summe soll der Oxidationskatalysator also sehr hohe HC-Umsatzraten schon bei möglichst geringen Abgastemperaturen zeigen, wobei der HC-Umsatz ab Erreichen der „Zündtemperatur“ (Light-Off-Temperatur) möglichst sprunghaft auf Maximalwerte ansteigen soll. Außerdem muß der Katalysator so alterungsstabil sein, daß er durch die während der exothermen Kohlenwasserstoffverbrennung freigesetzte Reaktionswärme in seiner Aktivität nicht zu stark beeinträchtigt wird. Diese Leistungsanforderungen werden im folgenden zusammenfassend als „heat-up- Performance“ bezeichnet.
- 25 Für den Einsatz des Katalysators in Kombinationssystemen zur Reinigung der Abgase von Dieselfahrzeugen ist fernerhin zu berücksichtigen, daß beispielsweise schwere Nutzfahrzeuge wie Stadtbusse, Abfallentsorgungsflotten, Bau- oder Landmaschinen oft in einem grundsätzlich anderen Fahrbetrieb genutzt werden als Diesel-Pkw. Daraus resultiert ein anderes Abgasprofil mit erheblich niedrigeren Abgastemperaturen und anderen Abgaszusammensetzungen. So ist im Vergleich zu Diesel-Pkw-Abgasen der Stickoxid-Gehalt im Rohabgas deutlich geringer, der Anteil an Partikelemissionen
- 30

aber unter Umständen merklich erhöht. Die Leistungsfähigkeit des vorgelagerten Oxidationskatalysators muß an ein solches Abgasprofil angepaßt sein.

5 Herkömmliche Oxidationskatalysatoren werden den beschriebenen Anforderungen insbesondere beim Einsatz in Kombinationssystemen zur Reinigung der Abgase von schweren Nutzfahrzeugen nicht gerecht.

So beschreibt beispielsweise EP-B-0 800 856 der Anmelderin einen Dieseloxidationskatalysator bestehend aus einem oder mehreren Zeolithen, die in der Na<sup>+</sup>- oder H<sup>+</sup>-Form vorliegen, sowie zusätzlich einem oder mehreren  
10 Metalloxiden ausgewählt aus Aluminiumsilikat (Gewichtsverhältnis Siliziumdioxid/Aluminiumoxid = 0,005 bis 1), Aluminiumoxid und Titanoxid und mindestens einem Platingruppenmetall. Der Katalysator, in dem die Platingruppenmetalle nur auf den zusätzlichen Metalloxiden abgeschieden sind, ist in der Lage, insbesondere die langkettigen, schwer oxidierbaren Paraffine  
15 im Abgas bei Temperaturen unterhalb von 200°C zu oxidieren. Die Reaktion ist bei tiefen Temperaturen jedoch zu langsam und nicht hinreichend vollständig, so daß es bei der Nutzung des Katalysators als Heizkatalysator zur Aktivregeneration eines nachgeschalteten Filters zu Durchbrüchen von unverbrannten Kohlenwasserstoffen kommt. Für den Einsatz in Kombina-  
20 tionssystemen mit einem SCR-Katalysator ist dieser Katalysator auch aufgrund seiner unzureichenden NO-Oxidationsaktivität nicht geeignet.

EP-B-1 370 357 der Anmelderin beschreibt einen Katalysator aus einer katalytisch aktiven Beschichtung auf einem inerten Wabenkörper aus Keramik oder Metall. Die Beschichtung umfaßt mindestens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium, Rhodium und Iridium auf einem feinteiligen oxidischen Trägermaterial geringer Porosität auf der Basis von Siliziumdioxid. Das Trägermaterial beinhaltet Aggregate von im wesentlichen kugelförmigen Primärteilchen mit einem mittleren Partikeldurchmesser zwischen 7 und 60 nm. Der Katalysator zeichnet sich durch eine verbesserte  
25 thermische Alterungsbeständigkeit und eine verminderte Neigung zur Vergiftung durch Schwefel-haltige Abgasbestandteile (insbesondere SO<sub>x</sub>) aus. Jedoch zeigt auch dieser Katalysator für den Einsatz in Kombinationssysteme-

men mit einem SCR-Katalysator weder hinreichende NO-Oxidationsaktivität noch ausreichende „heat-up-Performance“.

Wie die vorstehend beschriebenen enthalten die meisten Dieseloxydationskatalysatoren nur eine homogen zusammengesetzte Funktionsbeschichtung.

5 Katalysatoren mit zwei unterschiedlich zusammengesetzten Funktionsbeschichtungen, wie sie beispielsweise von Dreiwegekatalysatoren zur Reinigung der Abgase von Ottomotoren bekannt sind, sind bei Dieseloxydationskatalysatoren eher selten. US 2008/00450405 beschreibt einen solchen Dieseloxydationskatalysator. Darin wird auf einem Trägersubstrat eine

10 Unterschicht („bottom washcoat layer“) oder eine abströmseitige Zone („downstream washcoat layer“) aufgebracht, die ein hochoberflächiges, im wesentlichen Siliziumdioxid-freies Trägermaterial mit Platin und/oder Palladium enthält. Diese Unterschicht bzw. anströmseitige Zone enthält keine HC-Speicherkomponente (z.B. Zeolith). Auf die Unterschicht bzw. vor die

15 abströmseitige Zone wird eine Oberschicht („top washcoat layer“) bzw. eine anströmseitige Zone („upstream washcoat layer“) aufgebracht, die ebenfalls ein hochoberflächiges Trägermaterial und Platin und/oder Palladium und ergänzend dazu ein HC-Speichermaterial enthält. Kennzeichnend für den Katalysator ist, daß das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der Oberschicht (bzw.

20 in der anströmseitigen Zone) größer ist als das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis in der Unterschicht (bzw. in der abströmseitigen Zone). Die Oberschicht (anströmseitige Zone) des Katalysators ist hinsichtlich Schwefeltoleranz und Paraffinoxidation optimiert, die Unterschicht (abströmseitige Zone) hinsichtlich hydrothermalen Stabilität. Allerdings zeigt dieser Katalysator mit hinsichtlich Schwefeltoleranz optimierter und folglich acider Deckschicht keine

25 hinreichende NO-Oxidationsaktivität.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Oxidationskatalysator bereit zu stellen, der sich für den Einsatz in einem Kombinationssystem mit Partikelfilter und SCR-Katalysator mit Reduktionsmitteleinspritzung zur

30 Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, insbesondere zur Reinigung der Abgase schwerer Nutzfahrzeuge eignet und der dabei die vorstehend

beschriebenen Anforderungen besser erfüllt als die im Stand der Technik bekannten Oxidationskatalysatoren.

Diese Aufgabe wird gelöst durch einen Katalysator zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren bestehend aus einem Tragkörper und zwei in  
5 ihrer Zusammensetzung unterschiedlichen katalytisch aktiven Beschichtungen, von denen nur eine mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht. Beide Beschichtungen enthalten die Platingruppenmetalle Platin (Pt) und Palladium (Pd) als katalytisch aktive Komponenten, wobei die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Be-  
10 schichtung mehr Pt als Pd enthält. Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung insgesamt mehr Platingruppenmetall enthält als die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung.

15 Den im erfindungsgemäßen Katalysator vorliegenden Beschichtungen kommen unterschiedliche Funktionen zu. So zeichnet sich die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung durch eine exzellente Oxidationsaktivität gegenüber den Komponenten HC und CO und vor allem gegenüber NO aus. Durch die Kombination eines erhöhten  
20 Gesamtedelmetallgehalts der Schicht mit einem hohen Pt:Pd-Gewichtsverhältnis ist die Oxidationskraft der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung deutlich größer als die Oxidationskraft der insgesamt edelmetallärmeren, nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung. Dies be-  
25 wirkt, daß der erfindungsgemäße Katalysator während der von einer aktiven Regeneration eines nachgeschalteten Partikelfilters unabhängigen „Regelbetriebsphasen“ neben einer quasi vollständigen CO- und HC-Konvertierung exzellente NO<sub>2</sub>-Bildungsraten zeigt. Mit Blick auf die in einem Kombinations-  
system nachgeschalteten Abgasreinigungskomponenten Partikelfilter und  
30 SCR-Katalysator hat dies zwei Vorteile: Durch den erhöhten NO<sub>2</sub>-Anteil im Abgas erhöht sich der Anteil der auf dem Filter abgeschiedenen Partikel, die in situ, d.h. während des Regelbetriebes, ohne zusätzliche Heizmaßnahmen

oxidiert und somit abgebrannt werden können. Infolgedessen verlangsamt sich die Bildung eines „Filterkuchens“ aus Rußpartikeln im Filter und somit der Anstieg des Abgasgedruckes über dem Filter. Das Filter muß seltener regeneriert werden. Desweiteren wird durch die exzellenten NO<sub>2</sub>-Bildungsraten über dem erfindungsgemäßen Katalysator während des Regelbetriebes sichergestellt, daß das NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub>-Verhältnis am Eintritt des nachgeschalteten SCR-Katalysators im Bereich 0,3 bis 0,7 liegt. Dadurch sind hervorragende NO<sub>x</sub>-Konvertierungsraten auch bei tiefen Temperaturen (180 bis 250°C) über dem SCR-Katalysator möglich.

10 Bevorzugt enthält die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung 1,2 bis 2 mal soviel Platingruppenmetall wie die nicht mit dem abströmendem Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung. In den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators liegen 55 bis 80 Gew.-% des insgesamt im Katalysator  
15 enthaltenen Edelmetalls in der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbaren Kontakt stehenden Beschichtung vor, besonders bevorzugt 55 bis 70 Gew.-% und idealerweise 57 bis 60 Gew.-%. Darüber hinaus weist sie bevorzugt ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis auf, das größer oder gleich 6:1 ist. Besonders bevorzugt liegt das Pt:Pd-Gewichtsverhältnis zwischen 6 : 1 und  
20 20 : 1, ganz besonders bevorzugt zwischen 6 : 1 und 10 : 1 und idealerweise bei 7 : 1. Die Oxidationskraft der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung ist dann sehr gut auf die geforderten NO<sub>2</sub>-Bildungsraten abgestimmt, ohne dabei insgesamt zu hohe Mengen Edelmetall, insbesondere sehr hohe Mengen des teureren Edelmetalls Platin aufwenden zu müssen.  
25

Die zweite, nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung enthält insgesamt weniger Edelmetall und zeichnet sich durch ein deutlich geringeres Pt:Pd-Gewichtsverhältnis, d.h. durch einen im Verhältnis deutlich höheren Palladiumanteil, aus. Bevorzugt weist  
30 diese nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:4 bis 2:1, besonders bevorzugt von 1 : 2 bis 1 : 1 auf. Sie übernimmt die Funktion des

sogenannten „heat-ups“ während der Aktivregeneration eines nachgeschalteten Partikelfilters und zeichnet sich durch eine sehr gute „heat-up-Performance“ (wie vorstehend beschrieben) aus.

Zur Unterstützung der HC-Konvertierung im allgemeinen und der „heat-up-Performance“ im besonderen enthalten besonders bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung desweiteren eine oder mehrere Zeolithverbindungen, die ausgewählt sind aus der Gruppe der beta-Zeolithe, der X-Zeolithe, der Y-Zeolithe, der Mordenite und der ZSM-5-Zeolithe. Diese Zeolithe zeigen gegenüber den im Dieselabgas vorkommenden Kohlenwasserstoffen eine speichernde Wirkung. Die Beimischung des HC-speichernden Zeolithen in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung hat den Vorteil, daß Kohlenwasserstoffe, die beispielsweise während der Kaltstartphase oder aufgrund ihrer Menge während einer „heat-up“-Phase zur aktiven Filterregeneration in den Zeolithen eingelagert wurden und zu einem späteren Zeitpunkt unter geeigneten Betriebsbedingungen aus dem HC-Speicher wieder freigesetzt werden, per Zwangsströmung die edelmetallreiche Beschichtung, die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, passieren müssen. Dadurch wird gewährleistet, daß diese Kohlenwasserstoffe so vollständig wie möglich zu CO<sub>2</sub> und Wasser umgesetzt werden können, denn die mit dem abströmenden Abgas in Kontakt stehende Beschichtung ist, wie vorstehend erläutert, die Beschichtung mit der größeren Oxidationskraft. Dadurch werden an entsprechenden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators über den gesamten Fahrzyklus bessere HC-Konvertierungsleistungen erzielt als an Katalysatoren nach dem Stand der Technik, in denen keine HC-speichernde Zeolithverbindungen vorliegen oder in denen diese in einer mit dem abströmenden Abgas in Kontakt stehenden Beschichtung angeordnet sind.

Durch die Kombination der beiden Schichten gelingt es nach Erkenntnissen der Erfinder erstmals, einen Oxidationskatalysator bereit zu stellen, der alle in einem Kombinationssystem gestellten Anforderungen an den Oxidations-

katalysator bei wirtschaftlich vertretbarem Gesamtedelmetallgehalt erfüllen kann. Dabei können sich die beiden in unterschiedlichen Betriebszuständen des Katalysators zur Wirkung kommenden technische Effekte der NO-Oxidation einerseits und der „heat-up-Performance“ andererseits nach Erkenntnissen der Erfinder nur dann voll entfalten, wenn die räumliche Anordnung der Beschichtungen eingehalten wird, d.h. wenn es die über die höhere Oxidationskraft verfügende edelmetall- und platinreichere Beschichtung ist, die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht.

In den bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators sind Platin und/oder Palladium in beiden Schichten auf einem oder mehreren hochschmelzenden, hochoberflächigen Trägeroxiden aufgebracht, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der Aluminiumoxide, der Zirkonoxid- und/oder Titanoxid-dotierten Aluminiumoxide oder der Aluminium-Silizium-Mischoxide. Zur Herstellung einer geeigneten Beschichtungssuspension werden die ausgewählten Trägeroxide in Wasser suspendiert. Platin und Palladium werden unter Rühren in Form von geeigneten, wasserlöslichen Vorläuferverbindungen wie beispielsweise Palladiumnitrat oder Hexahydroxoplatinsäure zur Suspension hinzugegeben und gegebenenfalls durch Stellung des pH-Wertes und/oder durch Zugabe eines Hilfsreagens auf dem Trägermaterial fixiert. Entsprechende Vorläuferverbindungen und Hilfsreagentien sind dem Fachmann geläufig. Die so erhaltenen Suspensionen werden dann vermahlen und nach einem der herkömmlichen Beschichtungsverfahren auf einen inerten Tragkörper aufgebracht. Nach jedem Beschichtungsschritt erfolgt die Trocknung des beschichteten Teils im heißen Luftstrom und gegebenenfalls eine Kalzinierung. Als Tragkörper für die katalytisch aktiven Beschichtungen werden zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators bevorzugt keramische oder metallische Durchflusswabenkörper eingesetzt.

Dabei gibt es verschiedenen Möglichkeiten der Anordnung der Beschichtungen auf dem Tragkörper. Figur 1 zeigt die bevorzugten Ausführungsformen.

Bevorzugt wird, wie in Figur 1 b) dargestellt, die katalytisch aktive Beschichtung (2), die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, direkt auf den Durchflußwabenkörper aufgebracht, wobei sie sich über die gesamte Länge des Bauteils erstreckt und von der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung (1) über die gesamte Länge des Bauteils abgasseitig überdeckt wird. Dadurch entsteht ein sogenannter 2-Schicht-Katalysator oder „Layer-Katalysator“, worin die palladiumreichere und ggf. zeolithhaltige „heat-up“-Funktionsbeschichtung als untere Schicht vorliegt und von der platinreicheren Beschichtung mit der höheren Oxidationskraft als oberer Schicht vollständig überdeckt wird.

Desweiteren kann im erfindungsgemäßen Katalysator die katalytisch aktive Beschichtung (2), die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, so auf den Durchflußwabenkörper aufgebracht sein, daß sie sich anströmseitig nur über 5 bis 50 % der Länge des Bauteils erstreckt und somit eine anströmseitige Zone ausbildet. Die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) erstreckt sich dann über die verbleibende Länge des Bauteils und bildet somit eine sich daran anschließende abströmseitige Zone aus. Figur 1 c) zeigt eine solche Ausführung als „Zonenkatalysator“. Vorteil eines Zonenkatalysators ist es, daß die Zonenlängen leicht auf das durch das Kombinationssystem, in dem der Katalysator zum Einsatz kommen soll, geforderte Leistungsprofil abgestimmt werden können. Ist dem erfindungsgemäßen Katalysator zunächst ein Partikelfilter, dann ein SCR-Katalysator nachgeschaltet, so daß infolge des während des Regelbetriebes erfolgenden Rußabbrandes mit  $\text{NO}_2$  eher größere  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$ -Verhältnisse (0,6 bis 0,9) bereitgestellt werden müssen, so kann die abströmseitige Zone 70 bis 95 % der Länge L des Durchflußwabenkörpers überdecken. Sind – beispielsweise aufgrund eines besonderen Fahrprofils eines Nutzfahrzeuges, in dem sehr hohe Partikelmengen bei eher kalten Abgastemperaturen erzeugt werden – häufig aktive Regenerationen eines nachgeschalteten Partikelfilters nötig, so kann die Länge der anströmseitigen „heat-up“-Beschichtungszone ohne weiteres 40 bis 50 % der Länge des Durchflußwabenkörpers betragen.

Ungeachtet der Frage, ob der erfindungsgemäße Katalysator als „Layer-Katalysator“ oder als „Zonenkatalysator“ ausgeführt wird, ist es besonders vorteilhaft, wenn die direkt auf dem Durchflußwabenkörper aufgebrachte (untere) Schicht bzw. die anströmseitige Zone desweiteren eine oder  
5 mehrere Zeolithverbindungen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe der beta-Zeolithe, der X-Zeolithe, der Y-Zeolithe, der Mordenite und ZSM-5-Zeolithe und die gegenüber den im Dieselabgas vorkommenden Kohlenwasserstoffen eine speichernde Wirkung zeigen. Es wurde bereits vorstehend erläutert, daß diese Zeolith-Beimischung eine Verbesserung der HC-  
10 Konvertierung im allgemeinen und der „heat-up-Performance“ im besonderen bewirkt.

Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich für den Einsatz in Vorrichtungen zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren. Besonders bevorzugt enthält eine solche Vorrichtung desweiteren einen Dieselpartikelfilter  
15 und/oder einen Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden, wobei der erfindungsgemäße Katalysator selbst dem Dieselpartikelfilter und/oder dem Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden vorgeschaltet ist.

Die Erfindung wird nachstehend anhand einiger Figuren und Beispiele  
20 weitergehend erläutert. Es zeigen:

**Figur 1:** verschiedene Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators; die Pfeile zeigen die Strömungsrichtung des zu reinigenden Abgases an.

25 1a) Übersichtzeichnung: Durchflußwabenkörper (3) der Länge L enthaltend katalytisch aktive Beschichtungen (1) und (2);

30 1b) Ausführung als „Layer-Katalysator“, dargestellt als Ausschnitt aus dem Durchflußwabenkörper (3), der genau einen Strömungskanal zeigt; die mit dem abströmenden Abgas nicht in unmittelbarem Kontakt stehende kata-

lytisch aktive Beschichtung (2) ist direkt auf den Durchflußwabenkörper (3) aufgebracht und wird von der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbaren Kontakt stehenden Beschichtung (1) über die gesamte Länge des Durchflußwabenkörpers (3) überdeckt;

5

1c) Ausführung als „Zonenkatalysator“, dargestellt als Ausschnitt aus dem Durchflußwabenkörper (3), der genau einen Strömungskanal zeigt; die mit dem abströmenden Abgas nicht in unmittelbarem Kontakt stehende katalytisch aktive Beschichtung (2) ist als anströmseitige Zone ausgeführt und bedeckt 5 bis 50 % der Länge des Durchflußwabenkörpers; die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbaren Kontakt stehenden Beschichtung (1) bildet eine abströmseitige Zone und bedeckt die restliche Länge des Wabenkörpers.

10

15

**Figur 2:** NO<sub>2</sub>-Ausbeute des erfindungsgemäßen Katalysators K1 als Funktion der Temperatur vor Katalysator im Vergleich zum einschichtigen Katalysator nach dem Stand der Technik VK1.

**Figur 3:** HC-Durchbrüche („HC-Schlupf“) durch einen erfindungsgemäßen Katalysator K1 im Vergleich zu einem Katalysator nach dem Stand der Technik VK1 in Betriebspunkten mit deutlich erhöhter HC-Belastung des Katalysators.

20

**Figur 4:** NO<sub>2</sub>-Ausbeute über der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung VK3 im Vergleich zur NO<sub>2</sub>-Ausbeute über der nicht mit dem abströmenden Abgas in direktem Kontakt stehenden Beschichtung VK2 des erfindungsgemäßen Katalysators K1 als Funktion der Temperatur vor Katalysator.

25

**Figur 5:** HC-Durchbrüche („HC-Schlupf“) durch die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschich-

30

tung VK3 im Vergleich zu HC-Durchbrüchen durch die nicht mit dem abströmenden Abgas in direktem Kontakt stehenden Beschichtung VK2 des erfindungsgemäßen Katalysators K1 in Betriebspunkten mit deutlich erhöhter HC-Belastung des Katalysators.

5

**Figur 6** NO<sub>2</sub>-Ausbeute des erfindungsgemäßen Katalysators K2, der keine Zeolithverbindung in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung enthält, im Vergleich zur NO<sub>2</sub>-Ausbeute des erfindungsgemäßen Katalysator K3 mit Zeolith-Zusatz in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung, als Funktion der Temperatur vor Katalysator.

10

**Figur 7** HC-Durchbrüche („HC-Schlupf“) durch den erfindungsgemäßen Katalysators K2, der keine Zeolithverbindung in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung enthält, im Vergleich zum HC-Schlupf durch den erfindungsgemäßen Katalysator K3 mit Zeolith-Zusatz in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung.

15

**Figur 8:** NO<sub>2</sub>-Ausbeute eines Vergleichskatalysators VK5 mit erfindungsgemäßer räumlicher Anordnung der Funktionsschichten und Zeolithverbindung in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung im Vergleich zur NO<sub>2</sub>-Ausbeute des zusammensetzungsgleichen Vergleichskatalysators VK4 mit umgekehrter räumlicher Anordnung der Schichten, als Funktion der Temperatur vor Katalysator.

20  
25

Es wurden erfindungsgemäße Katalysatoren und einige Vergleichskatalysatoren hergestellt. Hierzu wurden keramische Wabenkörper mit einem Durchmesser von 266,7 mm und einer Länge von 152,4 mm, die 62 Zellen pro cm<sup>2</sup> mit einer Zellwandstärke von 0,1651 mm aufwiesen, mit Beschichtungssuspensionen der nachstehend genannten Zusammensetzung nach

30

einem herkömmlichen Tauchverfahren beschichtet. Nach Aufbringen der Beschichtungssuspension wurden die Wabenkörper im Heizgebläse getrocknet und bei 500°C thermisch behandelt.

Die katalytische Aktivität der fertigen Katalysatoren wurde an einem Motorprüfstand, der mit einem MAN D2066 Common-Rail-Dieselmotor mit einem Hubraum von 10,5 L (Euro-IV) ausgestattet war, untersucht. Der Prüfstand verfügte neben Temperaturmeßstellen vor Katalysator über Möglichkeiten zur detaillierten Abgasanalyse vor und nach Katalysator.

Vor der Testung wurden die Katalysatoren zunächst einer künstlichen Alterung unterzogen. Hierzu wurden sie über 16 Stunden bei einer Temperatur von 750°C in einem Ofen in hydrothermalen Atmosphäre (10 Vol.-% H<sub>2</sub>O und 10 Vol.-% O<sub>2</sub> in Luft) gelagert.

Zur Untersuchung der NO-Oxidationsleistung der Katalysatoren wurde ein sogenannter „Light-Off-Test“ gefahren. Hierbei wird der Katalysator im zu reinigenden Abgas unter definierten Bedingungen aufgeheizt:

Drehzahl:	1100 min <sup>-1</sup>
Drehmoment-Profil:	0 → 2130 Nm in t = 1800 s 2130 Nm für t = 30 s 2130 → 0 Nm in t = 1800 s
→ Temperatur vor Katalysator:	115 – 455 °C

Während dessen wurden die NO- und NO<sub>2</sub>-Konzentrationen im Abgas vor und nach Katalysator mit Hilfe von Chemolumineszenzdetektoren (CLD; AVL) mit einer Frequenz von 1 Hz erfasst. Aus diesen Daten konnte dann die NO<sub>2</sub>-Ausbeute mit

$$Y_{NO_2} = \frac{c^{nach\ Kat}(NO_2) - c^{vor\ Kat}(NO_2)}{c^{vor\ Kat}(NO_x)}$$

als Funktion der Temperatur ermittelt werden, wobei

$$c^{vor\ Kat}(NO_x) = c^{vor\ Kat}(NO) + c^{vor\ Kat}(NO_2)$$

ist.

Zur Untersuchung der „heat-up-Performance“ wurden nacheinander die folgenden Betriebspunkte eingestellt:

Betriebspunkt	Drehzahl [min <sup>-1</sup> ]	Drehmoment [Nm]	Raumgeschwindigkeit [h <sup>-1</sup> ]	HC-Menge dosiert <sup>*)</sup> [g/min]	T vor Kat [°C]
1	2050	730	115.000	195	340
2	1600	700	70.000	110	340
3	1250	500	40.000	70	295
4	1835	435	70.000	120	300
5	1900	400	70.000	125	290
6	1950	310	70.000	135	270
7	1980	255	70.000	140	255
8	1360	360	40.000	80	250

\*) HC-Dosierung mittels prebluftgesteuertem Ventil und Massendurchflußmesser zur Ermittlung der Dosiermenge; Dosierdauer: 6 min

5

Mit Hilfe von Flammenionisationsdetektoren (FID, AVL) wurde der Anteil der durch den Oxidationskatalysator durchbrechenden Restkohlenwasserstoffe in Vppm mit einer Meßfrequenz von 1 Hz erfasst.

#### 10 **Vergleichsbeispiel 1:**

Es wurde ein herkömmlicher Dieseloxydationskatalysator mit nur einer aktiven Schicht hergestellt. Zur Herstellung einer geeigneten Beschichtungssuspension wurde ein bis zu 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub> enthaltendes Silizium-Aluminium-Mischoxid porenfüllend mit Platinnitratlösung und Palladiumnitrat-

lösung imprägniert und getrocknet. Nach thermischer Fixierung des Edelmetalls wurde das so erhaltene Pulver in Wasser suspendiert und wie vorstehend beschrieben nach Vermahlen auf einen keramischen Wabenkörper aufgebracht. Der fertige Katalysator VK1 enthielt nach Trocknung und Kalzination, bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers:

100 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,681 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,272 g/L	Palladium ex Nitratlösung

**Beispiel 1:**

10 Es wurde ein erfindungsgemäßer Katalysator hergestellt, dessen Gesamt-Edelmetallgehalt und Platin-Palladium-Verhältnis dem des herkömmlichen Dieseloxydationskatalysators aus Vergleichsbeispiel 1 entsprachen.

Hierzu wurde der keramische Wabenkörper zunächst mit einer ersten Beschichtung versehen, die, bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators, die folgende Zusammensetzung aufwies:

40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,204 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,204 g/L	Palladium ex Nitratlösung
15 g/L	kommerziell erhältlicher beta-Zeolith

20 Diese Beschichtung stellte nach Fertigstellung des Katalysators die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung dar.

Nach Trocknung und Kalzination der ersten Schicht wurde darauf eine zweite Schicht aufgebracht, die, bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators, die folgende Zusammensetzung aufwies:

40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,477 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,068 g/L	Palladium ex Nitratlösung

Diese Beschichtung stellte nach Fertigstellung des Katalysators die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung dar.

Die Zusammensetzungen ergeben sich für den fertigen Katalysator K1 nach Trocknung und Kalzination.

- 5 Figur 2 zeigt die NO<sub>2</sub>-Ausbeute des erfindungsgemäßen Katalysators K1 als Funktion der Temperatur vor Katalysator im Vergleich zum einschichtigen Katalysator nach dem Stand der Technik VK1. Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator erzielte NO<sub>2</sub>-Ausbeute ist in einem vergleichbaren Temperaturbereich um bis zu 20 % höher.
- 10 Figur 3 zeigt den nach Katalysator zu beobachtenden HC-Schlupf in den o.g. Betriebspunkten des „heat-up-Tests“ für den erfindungsgemäßen Katalysator K1 und den Katalysator nach dem Stand der Technik VK1. Der erfindungsgemäße Katalysator zeigt in sechs von acht getesteten Betriebspunkten deutlich geringere HC-Durchbrüche als der Katalysator nach dem Stand
- 15 der Technik VK1.

Anhand der beiden Vergleichskatalysatoren VK2 und VK3 wurden die Funktionalitäten der beiden im erfindungsgemäßen Katalysator enthaltenen Beschichtungen unabhängig voneinander untersucht.

20 **Vergleichskatalysator 2:**

Es wurde ein keramischer Wabenkörper mit einer Beschichtung versehen, die, bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators VK2, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
25	0,204 g/L	Platin ex Nitratlösung
	0,204 g/L	Palladium ex Nitratlösung
	15 g/L	kommerziell erhältlicher beta-Zeolith

Diese Beschichtung entsprach der unteren Beschichtung des Katalysators K1 aus Beispiels 1, welche nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht.

### **Vergleichskatalysator 3:**

- 5 Ein keramischer Wabenkörper wurde mit einer Beschichtung versehen, die bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators VK3, die folgende Zusammensetzung aufwies:

	40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
	0,477 g/L	Platin ex Nitratlösung
10	0,068 g/L	Palladium ex Nitratlösung

Diese Beschichtung entsprach der oberen Beschichtung des Katalysators K1 aus Beispiels 1, welche mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht.

- 15 Figur 4 zeigt die NO<sub>2</sub>-Ausbeute über den Katalysatoren VK2 und VK3. Es ist offensichtlich, daß VK3, welcher der mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung im erfindungsgemäßen Katalysator K1 entspricht, eine signifikant höhere NO<sub>2</sub>-Ausbeute liefert als VK2, welcher der mit dem abströmenden Abgas nicht in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung entspricht.

- 20 Figur 5 zeigt den HC-Schlupf durch VK2 und VK3, der für beide Schichten vergleichbar ist. Interessanter ist der Vergleich mit dem HC-Schlupf des erfindungsgemäßen Katalysators K1 in Figur 2: Kombiniert man die beiden Beschichtungen, die, wie Figur 3 zeigt, jede für sich gesehen keine besonders gute „heat-up-Performance“ zeigen, zum erfindungsgemäßen Katalysator, so vermindert sich bei erfindungsgemäßer räumlicher Anordnung  
25 der beiden Schichten der HC-Schlupf über dem entstehenden Katalysator dramatisch. In den Betriebspunkten 6, 7 und 8, in denen sehr hohe HC-Belastungen anliegen, reduziert sich der HC-Schlupf von 3000 – 3500 Vppm, der für die Einzelschichten charakteristisch ist, auf weniger als 1000  
30 Vppm in den Betriebspunkten 6 und 8 und auf weniger als 1500 Vppm in

Betriebspunkt 7. Dieser Effekt ist aufgrund der Einzelleistung der jeweiligen Funktionsbeschichtungen als solcher nicht zu erwarten. Ursache hierfür ist ein synergistisches Zusammenwirken zwischen der Palladium-reichen, nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung und der zweiten, mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung. Per Zwangströmung wird das abströmende Abgas durch die Beschichtung mit der höheren Oxidationskraft geleitet. Dadurch werden Restkohlenwasserstoffe, die von der „heat-Up-Beschichtung“ allein nicht umgesetzt werden konnten oder vorzeitig desorbiert wurden, oxidativ umgesetzt. Dies führt zu einer sehr deutlichen Verringerung des HC-Schlupfes durch den erfindungsgemäßen Katalysator und somit zu einer hervorragenden „heat-up-Performance“.

Anhand der beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren K2 und K3 wird der Einfluß der Zeolith-Zugabe in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung verdeutlicht.

### **Beispiel 2:**

Entsprechend dem unter Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein erfindungsgemäßer Katalysator K2 mit zwei übereinander liegenden Schichten der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1. Schicht = untere Schicht = nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

92 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,302 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,302 g/L	Palladium ex Nitratlösung

2. Schicht = obere Schicht = mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

45 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,706 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,101 g/L	Palladium ex Nitratlösung

**Beispiel 3:**

5 Entsprechend dem unter Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein erfindungsgemäßer Katalysator K2 mit zwei übereinander liegenden Schichten der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

1. Schicht = untere Schicht = nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

10	40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
	0,303 g/L	Platin ex Nitratlösung
	0,303 g/L	Palladium ex Nitratlösung
	15 g/L	kommerziell erhältlicher beta-Zeolith

15 2. Schicht = obere Schicht = mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

	45 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
	0,706 g/L	Platin ex Nitratlösung
	0,101 g/L	Palladium ex Nitratlösung

20 Figur 6 zeigt, daß der Zeolith-Zusatz in der nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden Beschichtung keinen signifikanten Einfluß auf die NO<sub>2</sub>-Ausbeute des Katalysators hat.

Figur 7 zeigt, daß sich ein solcher Zeolith-Zusatz jedoch deutlich vermindern auf den HC-Schlupf durch den Katalysator und somit sehr positiv auf die „heat-up-Performance“ des Katalysators auswirkt.

25 Desweiteren wurde untersucht, welchen grundsätzlichen Einfluß die räumliche Anordnung der Funktionsschichten auf die Leistung des Katalysators hat. Hierzu wurden zwei weitere Vergleichskatalysatoren hergestellt:

**Vergleichsbeispiel 4:**

Entsprechend dem unter Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein doppelschichtiger Vergleichskatalysator VK4 der folgenden Zusammensetzung, bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators, hergestellt:

- 5 1. Schicht = untere Schicht = nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

40 g/L Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub>  
0,681 g/L Platin ex Nitratlösung  
0,068 g/L Palladium ex Nitratlösung

- 10 2. Schicht = obere Schicht = mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

40 g/L Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub>  
0,204 g/L Palladium ex Nitratlösung  
15 g/L kommerziell erhältlicher beta-Zeolith

15 **Vergleichsbeispiel 5:**

Entsprechend dem unter Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde ein doppelschichtiger Vergleichskatalysator VK5 der folgenden Zusammensetzung, bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators, hergestellt:

- 20 1. Schicht = untere Schicht = nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

40 g/L Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO<sub>2</sub>  
0,204 g/L Palladium ex Nitratlösung  
15 g/L kommerziell erhältlicher beta-Zeolith

- 25 2. Schicht = obere Schicht = mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung:

40 g/L	Silizium-Aluminium-Mischoxid mit bis zu 20 Gew.-% SiO <sub>2</sub>
0,681 g/L	Platin ex Nitratlösung
0,068 g/L	Palladium ex Nitratlösung

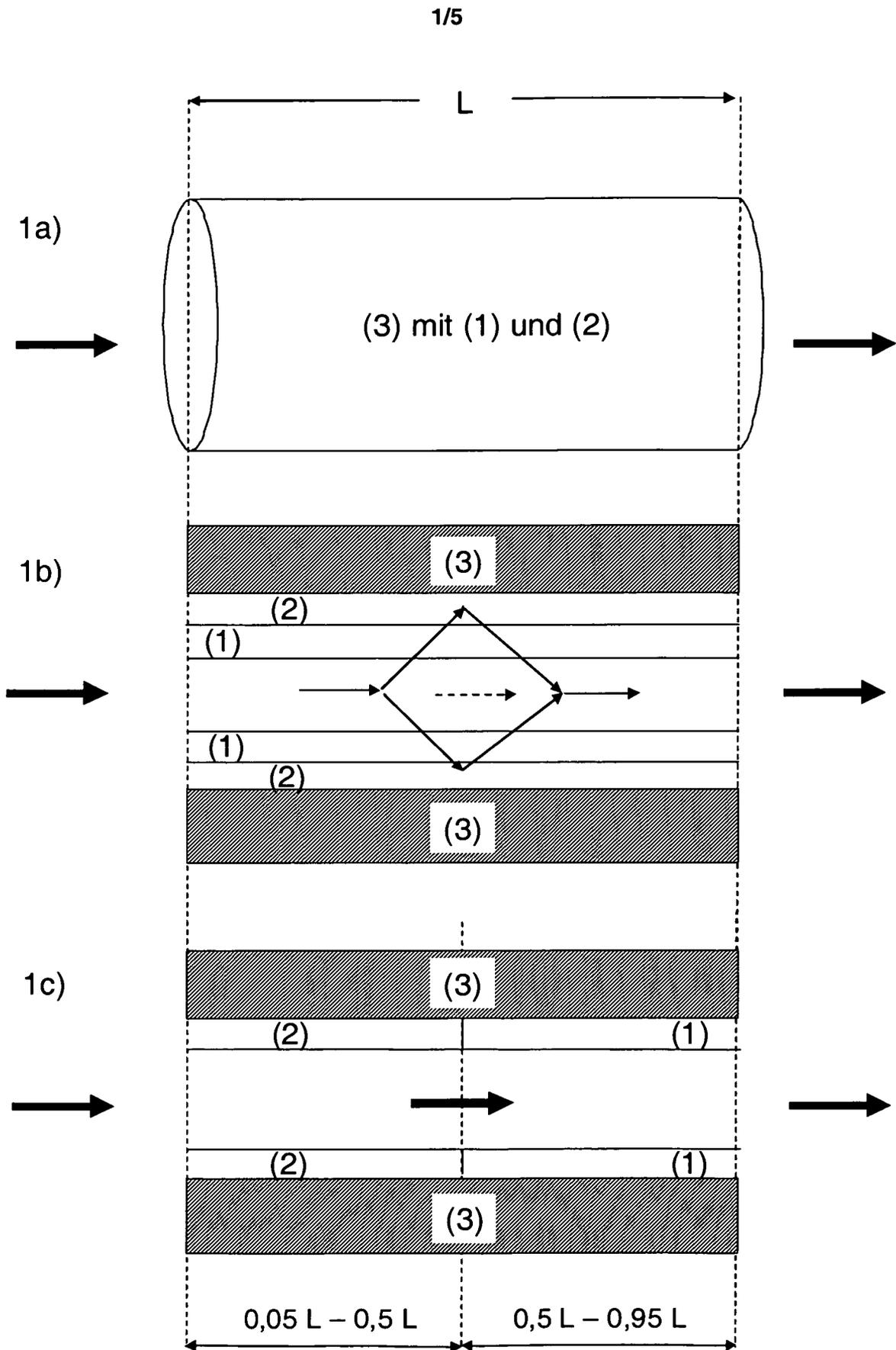
Figur 8 zeigt die NO<sub>2</sub>-Ausbeute über den Katalysatoren VK4 und VK5. Es ist  
5 deutlich zu sehen, daß sich die Anordnung der Zeolith-freien und über eine  
höhere Oxidationskraft verfügenden Beschichtung als nicht mit dem abström-  
menden Abgas in Kontakt stehende Beschichtung deutlich nachteilig auf die  
NO-Oxidationsleistung des Katalysators auswirkt.

### Patentansprüche

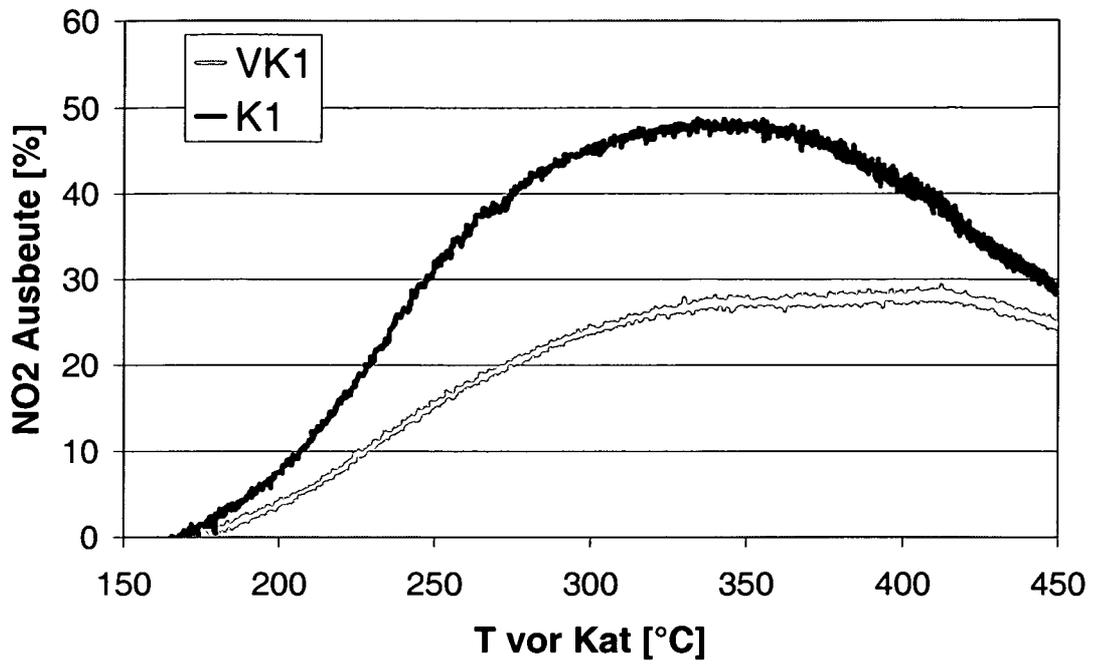
1. Katalysator zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren bestehend aus einem Tragkörper (3) und zwei in ihrer Zusammensetzung unterschiedlichen katalytisch aktiven Beschichtungen, von denen nur eine  
5 (1) mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, wobei beide Beschichtungen die Platingruppenmetalle Platin (Pt) und Palladium (Pd) als katalytisch aktive Komponenten enthalten und wobei die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) mehr Pt als Pd enthält,  
10 dadurch gekennzeichnet,  
daß die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) insgesamt mehr Platingruppenmetall enthält als die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (2).
- 15 2. Katalysator nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) 1,2 bis 2 mal soviel Platingruppenmetall enthält wie die nicht mit dem abströmendem Abgas in unmittelbarem  
20 Kontakt stehende Beschichtung (2).
3. Katalysator nach Anspruch 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis aufweist, das  
25 größer oder gleich 6:1 ist.
4. Katalysator nach Anspruch 2 oder 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die nicht mit dem abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (2) ein Pt:Pd-Gewichtsverhältnis von 1:4 bis  
30 2:1 aufweist.

5. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß Platin und/oder Palladium in beiden Schichten auf einem oder  
mehreren hochschmelzenden, hochoberflächigen Trägeroxiden  
5 aufgebracht sind, welche ausgewählt sind aus der Gruppe der  
Aluminiumoxide, der Zirkonoxid- und /oder Titanoxid-dotierten  
Aluminiumoxide oder der Aluminium-Silizium-Mischoxide.
6. Katalysator nach einem der vorstehenden Ansprüche,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 daß beide katalytisch aktive Beschichtungen auf einem keramischen  
oder metallische Durchflußwabenkörper als Tragkörper (3) aufgebracht  
sind.
7. Katalysator nach Anspruch 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
15 daß die katalytisch aktive Beschichtung (2), die nicht mit dem abströ-  
menden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, direkt auf den  
Durchflußwabenkörper (3) aufgebracht ist, wobei sie sich über die  
gesamte Länge des Bauteils erstreckt und von der mit dem  
abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt stehenden  
20 Beschichtung (1) über die gesamte Länge des Bauteils abgasseitig  
überdeckt wird.
8. Katalysator nach Anspruch 6  
dadurch gekennzeichnet,  
25 daß die katalytisch aktive Beschichtung (2), die nicht mit dem  
abströmenden Abgas in unmittelbarem Kontakt steht, auf den  
Durchflußwabenkörper (3) aufgebracht ist, wobei sie sich anströmseitig  
nur über 5 bis 50 % der Länge des Bauteils erstreckt und somit eine  
anströmseitige Zone ausbildet, während die mit dem abströmenden  
Abgas in unmittelbarem Kontakt stehende Beschichtung (1) sich über  
30 die verbleibende Länge des Bauteils erstreckt und somit eine sich  
daran anschließende abströmseitige Zone ausbildet.

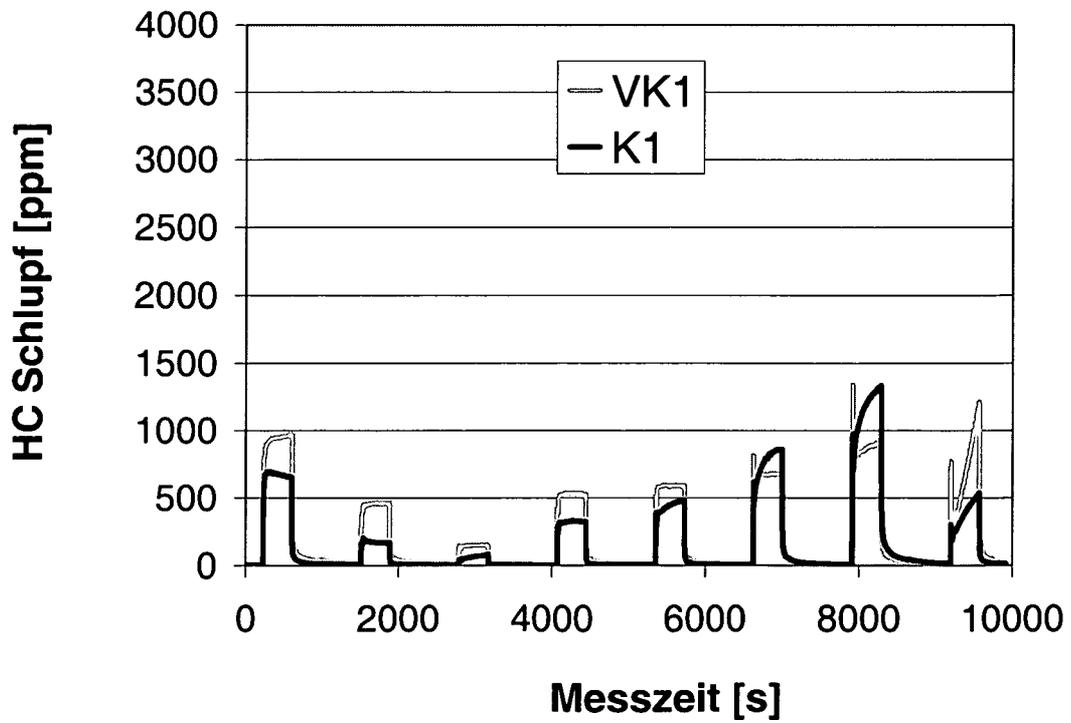
9. Katalysator nach Anspruch 7 oder 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die direkt auf dem Durchflußwabenkörper aufgebrachte Schicht (2)  
bzw. die anströmseitige Zone (2) desweiteren eine oder mehrere  
5 Zeolithverbindungen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe der  
beta-Zeolithe, der X-Zeolithe, der Y-Zeolithe, der Mordenite und ZSM-  
5-Zeolithe und die gegenüber den im Dieselaabgas vorkommenden  
Kohlenwasserstoffen eine speichernde Wirkung zeigen.
10. Vorrichtung zur Reinigung der Abgase von Dieselmotoren, die einen  
10 Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufweist.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß der Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9 einem  
Dieselpartikelfilter und/oder einem Katalysator zur selektiven  
15 katalytischen Reduktion von Stickoxiden vorgeschaltet ist.



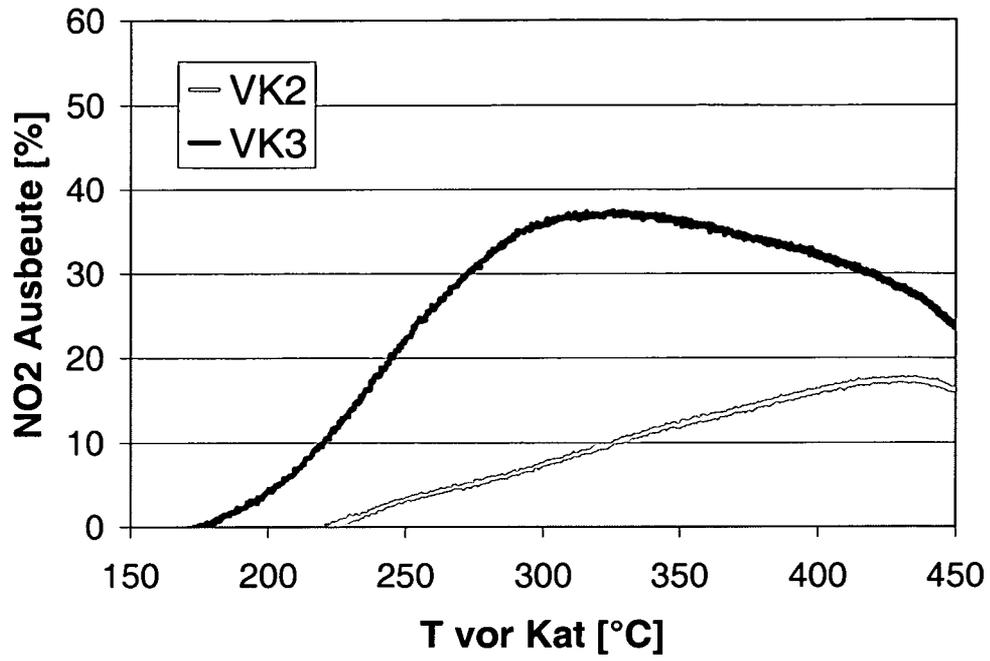
Figur 1



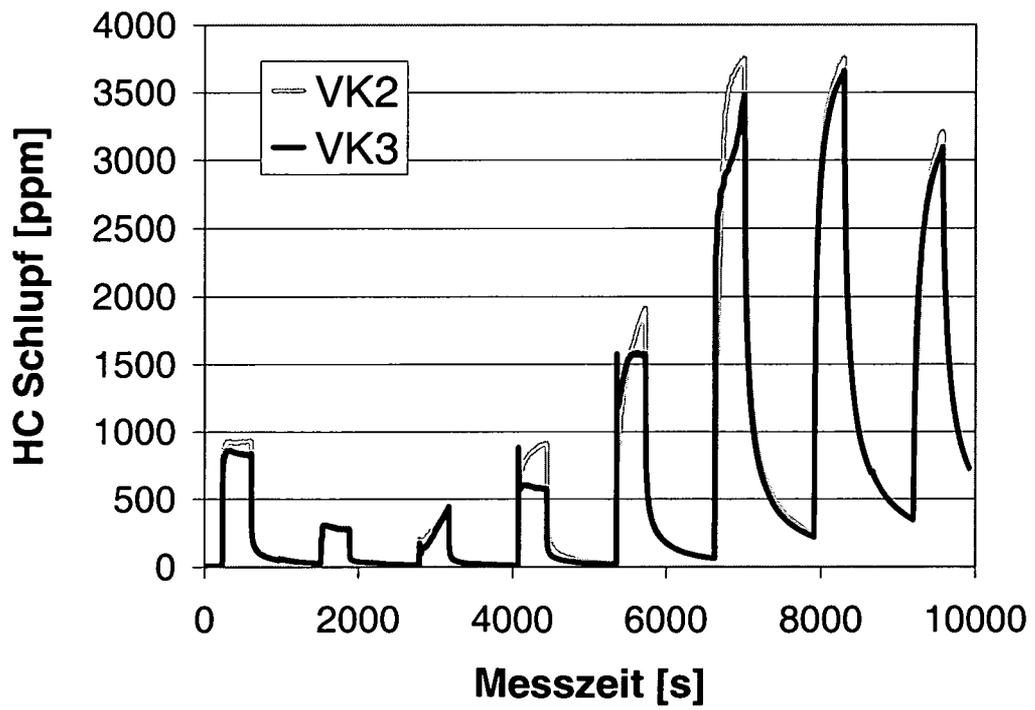
Figur 2



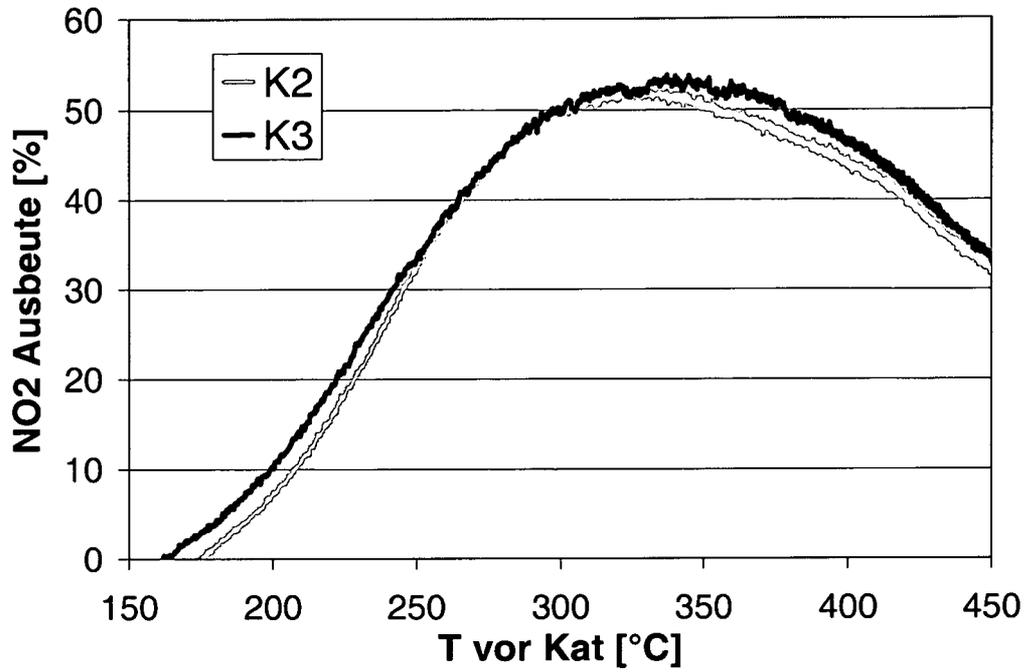
Figur 3



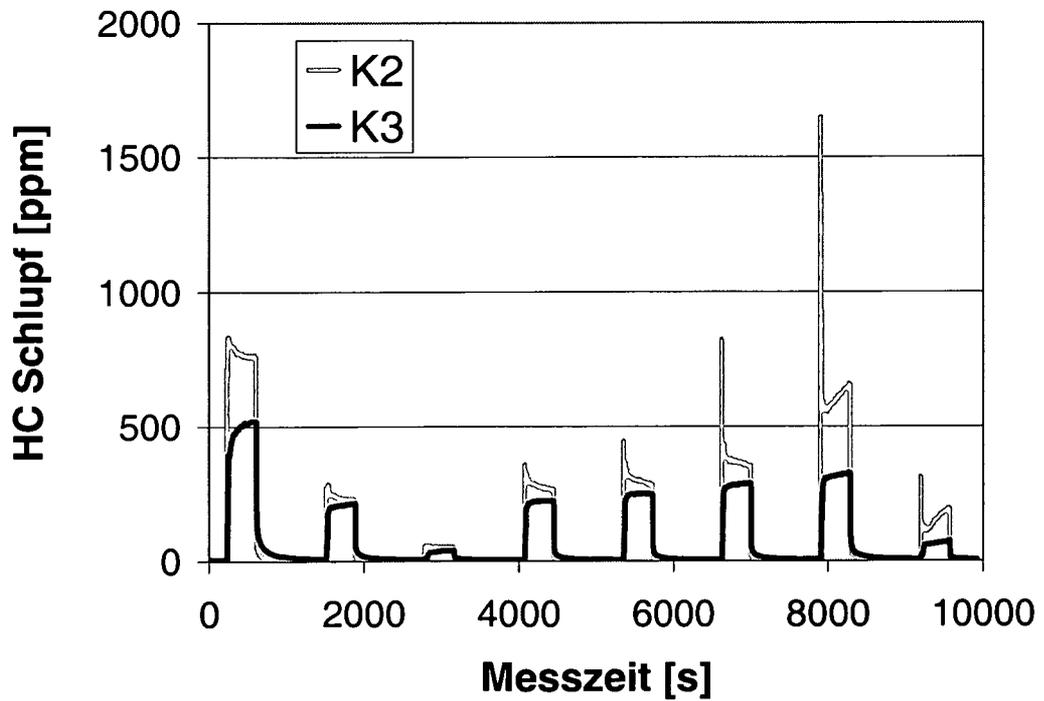
Figur 4



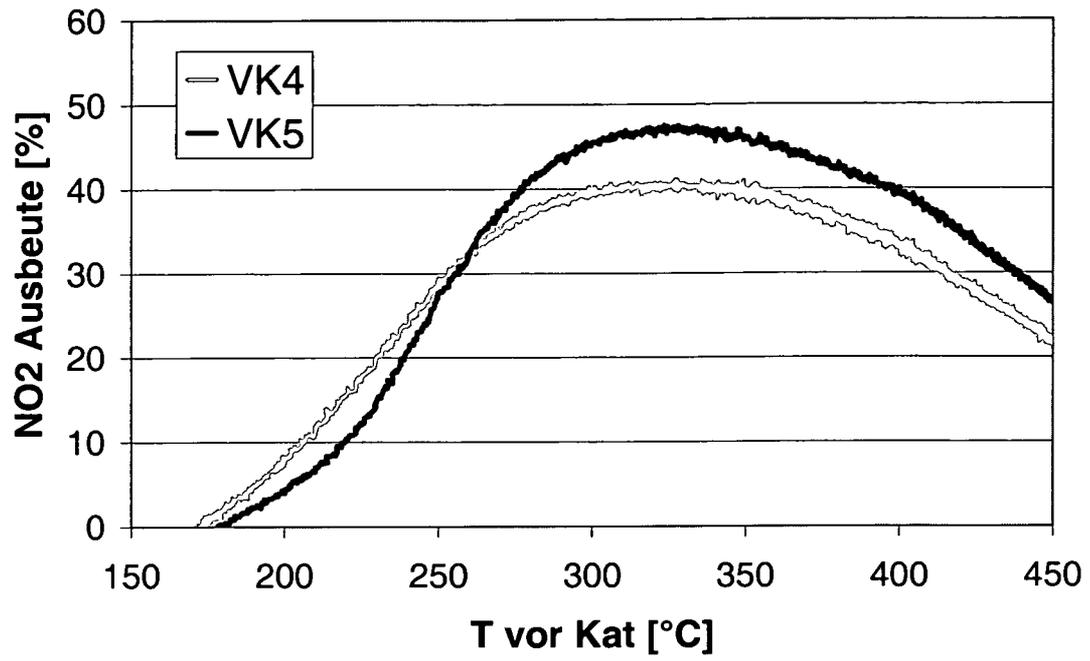
Figur 5



Figur 6



Figur 7



Figur 8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2009/008047

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. B01D53/94 B01J23/44 B01J35/00 B01J37/02 F01N3/10  
 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)  
 B01D B01J 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, 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	US 2008/045405 A1 (BEUTEL TILMAN WOLFRAM [US] ET AL) 21 February 2008 (2008-02-21) paragraphs [0001], [0015], [0027] - [0051] example 7 figures 1,3 claims 1-10,17-20	1,3-6, 8-11
X	US 2004/087439 A1 (HWANG H SHINN [US] ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) examples 1,2 figure 1	1,2,7,10
A	WO 2006/021337 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; PFEIFER MARCUS [DE]; KOEGEL MARKUS [DE]; STAA) 2 March 2006 (2006-03-02) page 2, line 32 - page 5, line 10 claims 1-3	1-11
	----- -/--	

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	*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
*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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
*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)	*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.
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	*Z* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  21 July 2010	Date of mailing of the international search report  29/07/2010
---	--

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  Hackenberg, Stefan
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2009/008047

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/101675 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; SPURK PAUL [DE]; FRANTZ STEPHANIE [DE]; LE TA) 28 August 2008 (2008-08-28) page 1, line 3 - line 10 page 3, line 20 - line 26 page 4, line 29 - page 5, line 17 claims 1-9	1-11
A	JP 59 052530 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27 March 1984 (1984-03-27) * abstract	1-11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/EP2009/008047

Patent document cited in search report	A1	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008045405	A1	21-02-2008	US 2009320449 A1	31-12-2009
US 2004087439	A1	06-05-2004	NONE	
WO 2006021337	A1	02-03-2006	BR PI0514502 A	17-06-2008
			CA 2577621 A1	02-03-2006
			CN 101043930 A	26-09-2007
			DE 102004040549 A1	23-02-2006
			EP 1789161 A1	30-05-2007
			JP 2008510605 T	10-04-2008
			KR 20070068348 A	29-06-2007
			US 2009137386 A1	28-05-2009
WO 2008101675	A1	28-08-2008	CN 101631935 A	20-01-2010
			DE 102007008954 A1	04-09-2008
			EP 2129883 A1	09-12-2009
			JP 2010519449 T	03-06-2010
			US 2010095658 A1	22-04-2010
JP 59052530	A	27-03-1984	JP 1637378 C	31-01-1992
			JP 3005851 B	28-01-1991

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2009/008047

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/94 B01J23/44 B01J35/00 B01J37/02 F01N3/10  
ADD.

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

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B01D B01J F01N

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2008/045405 A1 (BEUTEL TILMAN WOLFRAM [US] ET AL) 21. Februar 2008 (2008-02-21) Absätze [0001], [0015], [0027] - [0051] Beispiel 7 Abbildungen 1,3 Ansprüche 1-10,17-20	1,3-6, 8-11
X	US 2004/087439 A1 (HWANG H SHINN [US] ET AL) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Beispiele 1,2 Abbildung 1	1,2,7,10
A	WO 2006/021337 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; PFEIFER MARCUS [DE]; KOEGEL MARKUS [DE]; STAA) 2. März 2006 (2006-03-02) Seite 2, Zeile 32 - Seite 5, Zeile 10 Ansprüche 1-3	1-11
	----- -/-- -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</li> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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 naheliegend ist</li> <li>*G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juli 2010	29/07/2010
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  Hackenberg, Stefan

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2008/101675 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]; SPURK PAUL [DE]; FRANTZ STEPHANIE [DE]; LE TA) 28. August 2008 (2008-08-28) Seite 1, Zeile 3 - Zeile 10 Seite 3, Zeile 20 - Zeile 26 Seite 4, Zeile 29 - Seite 5, Zeile 17 Ansprüche 1-9	1-11
A	JP 59 052530 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 27. März 1984 (1984-03-27) * Zusammenfassung	1-11

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

**PCT/EP2009/008047**

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2008045405 A1	21-02-2008	US 2009320449 A1	31-12-2009
US 2004087439 A1	06-05-2004	KEINE	
WO 2006021337 A1	02-03-2006	BR PI0514502 A	17-06-2008
		CA 2577621 A1	02-03-2006
		CN 101043930 A	26-09-2007
		DE 102004040549 A1	23-02-2006
		EP 1789161 A1	30-05-2007
		JP 2008510605 T	10-04-2008
		KR 20070068348 A	29-06-2007
		US 2009137386 A1	28-05-2009
WO 2008101675 A1	28-08-2008	CN 101631935 A	20-01-2010
		DE 102007008954 A1	04-09-2008
		EP 2129883 A1	09-12-2009
		JP 2010519449 T	03-06-2010
		US 2010095658 A1	22-04-2010
JP 59052530 A	27-03-1984	JP 1637378 C	31-01-1992
		JP 3005851 B	28-01-1991