

(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
10. Oktober 2013 (10.10.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/149881 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/63 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 37/04 (2006.01) **B01D 53/96** (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01) **F02D 41/02** (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/056360

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. März 2013 (26.03.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

12163305.1 5. April 2012 (05.04.2012) EP
61/635,307 19. April 2012 (19.04.2012) US

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

(72) Erfinder: **HOYER, Ruediger**; Auf der Rauhbeine 1a,
63755 Alzenau-Hoerstein (DE). **SCHULER, Anke**;
Limesstrasse 16, 63939 Woerth (DE). **FRANOSCHEK,**
Stefan; Flothend 11, 41334 Nettetal (DE). **PAULY,**
Thomas R.; Hanauer Strasse 122A, 63755 Alzenau (DE).
JESKE, Gerald; Goethestrasse 41, 63543 Neuberg (DE).

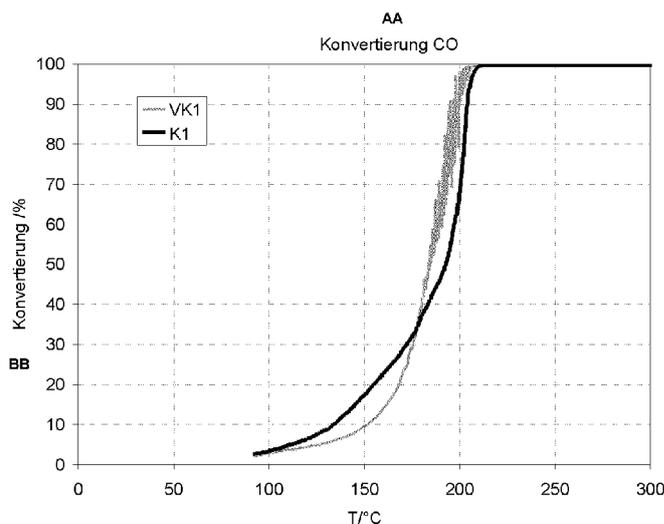
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE AND HYDROCARBONS FROM THE EXHAUST GAS OF LEAN-BURN INTERNAL COMBUSTION ENGINES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENMONOXID UND KOHLENWASSERSTOFF AUS DEM ABGAS MAGER BETRIEBENER VERBRENNUNGSMOTOREN



Figur 1

AA CO conversion
BB conversion %

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing carbon monoxide and hydrocarbons from the exhaust gas of lean-burn internal combustion engines, said exhaust gas being passed over a catalyst which contains platinum supported on one or more refractory supporting materials, pure cerium oxide, and optionally an additional noble metal selected from the group consisting of platinum, palladium, and rhodium, said pure cerium oxide being in close contact with the noble metal. The catalytic activity is regenerated using rich exhaust gas under lean conditions after a threshold temperature load is exceeded.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren, wobei das Abgas über einen Katalysator geleitet wird, der Platin geträgert auf einem oder mehreren feuerfesten Trägermaterialien, reines Ceroxid, sowie gegebenenfalls ein zusätzliches Edelmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium enthält, wobei das reine Ceroxid in engem Kontakt mit Edelmetall steht. Die katalytische Aktivität wird durch fettes Abgas nach Überschreiten einer Grenztemperaturbelastung unter mageren Bedingungen regeneriert.

WO 2013/149881 A1

Veröffentlicht:

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

VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON KOHLENMONOXID UND
KOHLENWASSERSTOFF AUS DEM ABGAS MAGER BETRIEBENER
VERBRENNUNGSMOTOREN

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren, also beispielsweise von Dieselmotoren, bei sehr niedrigen Temperaturen.
- 10 Oxidationskatalysatoren zur Entfernung der Schadgase Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoffe (HC) aus dem Abgas von Diesel- und anderen mager betriebenen Verbrennungsmotoren sind aus dem Stand der Technik gut bekannt und basieren überwiegend auf Platin und Aluminiumoxid. Beispiele für Diesel-Oxidations-Katalysatoren können in den Schriften
- 15 DE10308288 A1, DE19614540 A1, DE19753738 A1, DE3940758 A1, EP 0427970 A2 und DE4435073 A1 gefunden werden. Sie verwenden den im Dieselabgas in größerer Menge vorhandenen Sauerstoff, um die genannten Schadgase zu Kohlendioxid (CO₂) und Wasserdampf zu oxidieren.
- 20 Ein Problem des Dieselmotors ist, dass die Abgastemperaturen häufig zu niedrig sind, um die katalytische Aktivität des Katalysators zu gewährleisten. So liegen die Temperaturen im Teillastbetrieb des Dieselmotors nur zwischen 100°C und 250°C und erreichen erst im
- 25 Volllastbetrieb Temperaturen von 550°C bis 650°C. Durch die Effizienzsteigerung moderner Dieselmotoren werden die durchschnittlichen Abgastemperaturen in Zukunft eher sinken. Um eine ausreichende katalytische Aktivität zu erreichen, muss der Katalysator daher eine sehr niedrige Light-off-Temperatur aufweisen. Die Light-off-Temperatur ist
- 30 definiert als die Anspringtemperatur, d.h. die Temperatur bei der der Katalysator einen Umsatz von 50% von Kohlenmonoxid oder Kohlenwasserstoffen erreicht. Eine Erniedrigung der HC-Light-off-

Temperatur ist aber schwer zu erreichen, da insbesondere gesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe nur schwer zu oxidieren sind.

Gemäß Stand der Technik kann dieses Problem beispielsweise durch Zusatz HC-speichernder Zeolithe zum Katalysator gelöst werden. Diese Zeolithe
5 speichern Kohlenwasserstoffe im kalten Betriebszustand und geben sie erst bei höheren Temperaturen zur Umsetzung frei. Ein Beispiel eines Katalysator mit HC-Speicher ist in SAE Technical Paper Series „Advanced Studies an Diesel Aftertreatment Catalysis for Passenger Cars“, 1996, beschrieben. Einen Einfluss auf das HC-Light-off-Verhalten des Katalysators,
10 insbesondere hinsichtlich CO, hat dieses Verfahren aber nicht.

Unter mageren Abgasbedingungen kann das Edelmetall besonders durch Oxidation mit NO₂ in Oxidationsstufen > 0 vorliegen (siehe Appl. Catal. B: Environ. 93 (2009) 22-29), was zu einer Erhöhung der Light-off-Temperatur
15 für CO und HC führt. Dies ist besonders bei der Verwendung von Ceroxid als Trägermaterial für die Edelmetalle der Fall, was zu einer weiteren Erhöhung der Light-off-Temperatur führt (siehe SAE2005-01-0476). Allerdings ist auf Ceroxid die Sinterung der Edelmetalle, die zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators führt, deutlich geringer als auf Aluminium- oder Zirkonoxid
20 basierten Trägern. In WO2009/068289 A2 wird daher explizit ein Katalysator vorgeschlagen, der kein Ceroxid enthält.

Aufgabe vorliegender Erfindung ist es, einen Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas mager betriebener
25 Verbrennungsmotoren zur Verfügung zu stellen, bei dem die CO Light-off-Temperatur unterhalb von 130°C liegt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas mager betriebener
30 Verbrennungsmotoren, wobei das Abgas über einen Katalysator geleitet wird, der
(i) Platin, geträgert auf einem oder mehreren feuerfesten Trägermaterialien,

(ii) reines Ceroxid, sowie, wenn das Verhältnis von Platin zu Ceroxid ≤ 0.5 (berechnet als Pt in g/cft : Ceroxid in g/l) ist,

(iii) ein zusätzliches Edelmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium, Rhodium und Mischungen davon enthält, wobei

- 5 das reine Ceroxid (ii) in engem Kontakt mit Platin (i) und falls enthalten, zusätzlichem Edelmetall (iii) steht, enthält
dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Überschreiten einer Grenztemperaturbelastung unter mageren Abgasbedingungen kurzzeitig fettem Abgas zur Regeneration der katalytischen Aktivität ausgesetzt wird.

10

Üblicherweise beträgt die Menge an Platin, die auf dem feuerfesten Trägermaterial geträgert ist von 0,5 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Komponente (i).

- 15 Bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) bis (iii) beträgt die Menge des Platins (i) bevorzugt 0,4 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 1,6 Gew.-%.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die Komponente (i) auch Palladium, d.h. auf dem feuerfesten Trägermaterial ist neben Platin auch Palladium geträgert. Bevorzugt wird in diesem Fall die
20 Menge an Palladium so gewählt, dass, bezogen auf die Komponente (i), ein Gewichtsverhältnis Pt:Pd von 2:1 bis 10:1 resultiert.

- Als feuerfeste Trägermaterialien der Komponente (i), auf denen das Platin bzw. Platin und Palladium geträgert sind, kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck geläufigen Materialien in Betracht. Solche Materialien weisen
25 eine BET-Oberfläche von 50 bis 250 m²/g, bevorzugt von 100 bis 200 m²/g auf (bestimmt nach DIN 66132) und sind insbesondere Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Ceroxid, Zeolith, sowie Mischungen oder Mischoxide davon.

- 30 Bevorzugt sind Aluminiumoxid, Magnesium/Aluminium-Mischoxide und Aluminium/Silizium-Mischoxide. Sofern Aluminiumoxid verwendet wird, so ist es besonders bevorzugt stabilisiert, beispielsweise mit Lanthanoxid.

Die Belegung der feuerfesten Träger mit Platin bzw. Palladium erfolgt nach bekannten Verfahren, beispielsweise nach dem „incipient-wetness“-Verfahren unter Verwendung wasserlöslicher Platin- bzw. Palladiumverbindungen.

5

Der Begriff „reines Ceroxid“ bezeichnet im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Produkt, das 90 bis 100 Gew.-% Ceroxid bezogen auf das Gesamtgewicht des reinen Ceroxides enthält. Bevorzugt enthält das reine Ceroxid 95 bis 100 Gew.-% Ceroxid und besonders bevorzugt 98 bis 100 Gew.-% Ceroxid.

10

Erfindungsgemäß einzusetzende reine Ceroxide sind bekannt und im Handel erhältlich.

Sofern das Verhältnis von Platin zu Ceroxid ≤ 0.5 (in g/cft : g/l) ist, umfasst der erfindungsgemäß einzusetzende Katalysator ein zusätzliches Edelmetall (iii). Aber auch wenn das Verhältnis von Platin zu Ceroxid > 0.5 (in g/cft : g/l) ist, kann zusätzliches Edelmetall (iii) anwesend sein.

15

Das zusätzliche Edelmetall (iii) kann je nach Anforderung Platin, Palladium und/oder Rhodium sein. Es wird bevorzugt in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt von 0 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) bis (iii), eingesetzt. Sofern das zusätzliche Edelmetall (iii) vorhanden sein muss (weil Platin zu Ceroxid ≤ 0.5 (in g/cft : g/l) ist), beträgt die Menge bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) bis (iii).

20

25

Erfindungsgemäß steht das reine Ceroxid (ii) mit Platin und/oder Palladium gemäß (i), sowie falls enthalten mit einem zusätzlichen Edelmetall gemäß (iii) in engem Kontakt.

30

Der Begriff „in engem Kontakt“ bedeutet im Rahmen vorliegender Erfindung, dass das Edelmetall direkt mit der Oberfläche des Ceroxides (ii) in Verbindung steht. Dies bedeutet aber nicht, dass das Edelmetall auf die Oberfläche des Ceroxides abgeschieden sein muss bzw. auf diesem

geträgert ist, auch wenn dies eine mögliche Variante darstellt. Vielmehr kann das Edelmetall auch auf einem anderen Trägermaterial außer reinem Ceroxid geträgert sein und trotzdem in engem Kontakt mit reinem Ceroxid gemäß Komponente (ii) stehen.

- 5 Die Herstellung des „engen Kontaktes“ von Ceroxid (ii) mit dem auf einem oder mehreren feuerfesten Trägermaterialien geträgerten Platin bzw. Palladium kann zum Beispiel durch intensives Mischen der Komponenten, beispielsweise durch Mahlung von Ceroxid mit der Komponente (i) erfolgen. Ebenso kann die Herstellung des „engen Kontaktes“ von Ceroxid (ii) mit
- 10 dem zusätzlichen Edelmetall (iii) dadurch erfolgen, dass auf einem oder mehreren Trägern geträgertes zusätzliches Edelmetall (iii) mit reinem Ceroxid (ii) intensiv gemischt wird. Dies kann beispielsweise durch Mahlung der beiden Komponenten erfolgen.
- Die Herstellung des „engen Kontaktes“ von Ceroxid (ii) mit dem
- 15 zusätzlichen Edelmetall (iii) kann aber selbstverständlich auch durch das an sich bekannte „incipient-wetness“-Verfahren erfolgen.

- Sofern das zusätzliche Edelmetall (iii) auf einem von reinem Ceroxid gemäß (ii) verschiedenen Träger abgeschieden ist, so können alle dem Fachmann
- 20 für diesen Zweck geläufige Trägermaterialien verwendet werden. Geeignete Trägermaterialien sind etwa Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Ceroxid, Zeolith, sowie Mischungen oder Mischoxide davon. Bevorzugt sind Aluminiumoxid, Magnesium/Aluminium-Mischoxide und Aluminium/Silizium-Mischoxide. Sofern Aluminiumoxid verwendet wird, so
- 25 ist es besonders bevorzugt stabilisiert, beispielsweise mit Lanthanoxid.

- Die Begriffe „mageres Abgas“, „fettes Abgas“, „magere Abgasbedingungen“ und „fette Abgasbedingungen“ sind dem Fachmann in Ihrer Bedeutung
- 30 bekannt. Bei einem stöchiometrischen Luft/Kraftstoffgemisch, bei der genau die Luftmenge vorhanden ist, die theoretisch zur vollständigen Verbrennung des Kraftstoffes benötigt wird, spricht man von einem Lambda-Wert von 1 ($\lambda = 1$). Sofern Luft im Überschuss vorliegt spricht man von mageren Bedingungen, die Abgasbedingungen bzw. das entsprechende Abgas sind

„mager“ ($\lambda > 1$). Sofern im Gegensatz dazu Luft im Unterschuss vorliegt spricht man von fetten Bedingungen, die Abgasbedingungen bzw. das entsprechende Abgas sind „fett“.

- 5 Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator kann in einfacher Weise durch Mischen seiner Bestandteile in den gewünschten Mengenverhältnissen erhalten und in dieser Form verwendet werden.
- Üblicherweise liegt der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator aber in Form einer Beschichtung auf einem katalytisch inerten Tragkörper vor.
- 10 Als katalytisch inerte Tragkörper eignen sich grundsätzlich alle bekannten Tragkörper für Heterogenkatalysatoren. Bevorzugt sind monolithische und monolithähnliche Durchflusswabekörper aus Keramik und Metall, sowie Partikelfiltersubstrate, wie sie üblicherweise zur Reinigung von Dieselmotorenabgasen eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind
- 15 keramische Durchflusswabekörper und keramische Wandflussfilter-substrate aus Cordierit, Aluminiumtitanat oder Siliziumcarbid.

- Die Beschichtung des Tragkörpers mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysator erfolgt in bekannter Weise, insbesondere
- 20 dadurch, dass eine Beschichtungssuspension („Washcoat“), die die Bestandteile des erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysators oder Vorstufen davon enthält, auf den Tragkörper aufgebracht und anschließend getrocknet und kalziniert wird. Das Aufbringen kann nach bekannten Verfahren, wie Tauch-, Saug- und/oder Pumpverfahren erfolgen.
- 25 Ein Washcoat zur Beschichtung eines Tragkörpers mit dem erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysator ist bevorzugter Weise eine wässrige Suspension, die neben gegebenenfalls erforderlichen Hilfsmitteln mit Platin belegtes feuerfestes Trägermaterial (Komponente (i)), reines Ceroxid (Komponente (ii)) und eine lösliche Platin- oder Palladium-
- 30 Verbindung (als Vorstufe der Komponente (iii)) enthält.

Das erfindungsgemäße Verfahren schließt insbesondere ein, den Katalysator nach Überschreiten einer Grenztemperaturbelastung unter mageren

Abgasbedingungen kurzzeitig fettem, d.h. an Sauerstoff armem, Abgas zur Regeneration der katalytischen Aktivität auszusetzen.

Zur Vermeidung von Missverständnissen wird ausdrücklich darauf
5 hingewiesen, dass es sich bei dieser Regeneration nicht um die bekannte
Regeneration eines NO_x-Speicher-katalysators handelt, die dann erfolgt,
wenn seine Speicherkapazität erschöpft ist und NO_x durchbricht. Vielmehr
handelt es sich um die Regeneration eines Oxidationskatalysators, die dann
10 erfolgt, wenn er einer vorher definierten Grenztemperaturbelastung
ausgesetzt war.

„Kurzzeitig“ bedeutet in diesem Zusammenhang die Zeit, die benötigt wird,
damit der gesamte Katalysator mit fettem Abgas in Kontakt kommt. Diese
Zeit ist abhängig vom Zustand des Katalysators, dem Katalysatorvolumen
15 und dem Volumenstrom und beträgt in der Regel 1-10 Sekunden.

Die Grenztemperaturbelastung ist in einer Ausführungsform der
vorliegenden Erfindung als Grenztemperatur definiert, deren Überschreitung
die Regeneration auslöst. Die Grenztemperatur ist abhängig vom
20 gewünschten T₅₀-Wert für den CO-Light-off. Sie liegt bei einem T₅₀-Wert für
den CO-Light-off von 150°C insbesondere bei 400°C und bei einem T₅₀-Wert
für den CO-Light-off von 125°C insbesondere bei 350°C

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die
25 Grenztemperaturbelastung als Verweildauer des Katalysators in einer oder
mehreren vorher definierten Temperaturklassen definiert, deren
Überschreitung die Regeneration auslöst.

In diesem Fall wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt derart
30 durchgeführt, dass

a.) die Temperatur des Katalysators gemessen oder simuliert und die
Verweildauer in einer Temperaturklasse bestimmt oder die Verweildauer in
mehreren definierter Temperaturklassen bestimmt und aufsummiert wird,

- b.) beim Überschreiten einer Obergrenze für die Verweildauer die Notwendigkeit für eine Regeneration (=Fettphase) des Katalysators festgestellt wird,
- c.) bei oder nach dem Unterschreiten einer Regenerationstemperatur der Motor für eine kurze Dauer (1-10s) auf fettes Abgas umgestellt wird, und
- 5 d.) bei oder nach Beendigung der Regeneration des Katalysators mit fettem Abgas die Verweildauern aller Temperaturklassen auf Null zurückgesetzt werden.
- 10 Die Definition der Temperaturklassen erfolgt in der Regel repräsentativ für die Abgastemperaturen bestimmter Fahrzustände, wie Stadt-, Überland- oder Autobahnfahrten oder repräsentativ für bestimmte Betriebszustände, wie Partikelfilter-Regenerationen oder auch repräsentativ für Temperaturbereiche, in denen die Obergrenze der Verweildauer sich nicht stark ändert.
- 15 Die Obergrenze der Verweildauer jeder einzelnen Temperaturklasse wird in der Regel so festgelegt, dass nach dessen Überschreiten ein bestimmter Umsatz innerhalb eines gegebenen Testzyklus nicht mehr erreicht wird (z.B. 75% vom EURO5 Grenzwert für Kohlenmonoxid im NEFZ (New European Driving Cycle)).
- 20 Die Notwendigkeit für eine Regenerierung bzw. Aktivierung (=Fettphase) kann neben dem Überschreiten der Verweildauer in einer einzelnen Temperaturklasse insbesondere auch über die Summe der Verweildauern in mehreren Temperaturklassen festgestellt werden. Wird die Summe der Verweildauern verwendet, so ist es vorteilhaft die relativen Verweildauern
- 25 (= aktuelle Verweildauer geteilt durch die Obergrenze) der einzelnen Temperaturklassen zu addieren und beim Überschreiten eines bestimmten Summengrenzwertes (z.B. 100% oder 120%) die Notwendigkeit zur Regenerierung bzw. Aktivierung festzustellen.
- Befindet sich der Katalysator bei Feststellung der Notwendigkeit zur
- 30 Regenerierung bzw. Aktivierung in einer höheren Temperaturklasse (z.B. bei Autobahnfahrt oder Partikelfilter-Regeneration), in der die Verweildauer bis zur Regenerierung bzw. Aktivierung kurz ist, würde nach erfolgter Regenerierung kurzfristig eine erneute Regenerierung angefordert. Dies ist

aber nicht nötig, da verbleibende Aktivität in der Regel in diesen Temperaturklassen ausreichend ist. Daher sieht das erfindungsgemäße Verfahren vor, die Regenerierung bzw. Aktivierung (=Fettphase) erst dann freizugeben, wenn die Temperatur des Katalysators unterhalb einer bestimmten Temperatur, Regenerierungstemperatur genannt, liegt, bei der die Verweildauer in der betreffenden Temperaturklasse bis zur nächsten Anforderung einer Aktivierung bzw. Aktivierung ausreichend lang ist. Dies ist typischerweise bei Katalysator-Temperaturen unterhalb 350°C, bevorzugt unterhalb 250°C der Fall.

10

In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Motor abgestellt, wenn er fettem Abgas ausgesetzt ist. Dadurch erfolgt die Regeneration des Katalysators während des Abschaltens des Motors.

15

Der erfindungsgemäß einzusetzende Katalysator kann, insbesondere wenn er als Beschichtung auf einem inerten Trägerkörper vorliegt, in bekannter Weise allein oder als Bestandteil eines Katalysator-Systems zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden.

20

Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele und Figuren näher erläutert. Es zeigen:

Figur 1: CO-Konvertierung in Abhängigkeit der Temperatur (CO-Light-Off) der Vergleichskatalysatoren VK1 und des erfindungsgemäß zu

25 verwendenden Katalysators K1 unter typischen Diesel-Bedingungen nach einer Konditionierung unter mageren Bedingungen.

Figur 2: CO-Konvertierung in Abhängigkeit der Temperatur (CO-Light-Off) der Vergleichskatalysatoren VK1 und des erfindungsgemäß zu

30 fachen mager/fett-Prozedur).

Figur 3: CO-Konvertierung in Abhängigkeit der Temperatur (CO-Light-Off) des Vergleichskatalysators VK2 und der erfindungsgemäß zu verwendenden

Katalysatoren K1, K1.2 und K2 nach Regeneration (Applikation einer 3-fachen mager/fett-Prozedur).

Figur 4: CO-Konvertierung in Abhängigkeit der Temperatur (CO-Light-Off) des Vergleichskatalysators VK3 und des erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators K3 nach Regeneration (Konditionierung 1 und Konditionierung 2)

Figur 5: Einfluss der Temperaturhistorie des erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysators K1 auf die CO-Konvertierungskurven

- 10 Die in den folgenden Beispielen untersuchten Katalysatoren bestehen aus verschiedenen Komponenten. Diese Komponenten wurden jeweils zu einer wässrigen Beschichtungsdispersion verarbeitet, mit der Durchfluss-Wabenkörper aus Cordierit mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} (Anzahl der Strömungskanäle der Wabenkörper pro Querschnittsfläche) mit Hilfe eines Tauchverfahrens beschichtet wurden. Die beschichteten Wabenkörper wurden getrocknet und anschließend bei 500°C für eine Dauer von 2 Stunden an Luft kalziniert. Das CO-Light-off-Verhalten der derart erhaltenen fertigen Katalysatoren wurde nach synthetischer Alterung in einer Labormodellgasanlage untersucht. Zwecks Alterung wurden die
- 15 Katalysatoren bei einer Temperatur von 800°C für eine Dauer von 16 Stunden in einer hydrothermalen Atmosphäre, d.h. 10 vol% O_2 und 10 vol% H_2O in Stickstoff, gelagert.

Testbedingungen:

- 25 In einer Labor-Modellgasanlage wurde das CO-Light-Off-Verhalten der thermisch vorbehandelten („gealterten“) Katalysatoren aus den nachfolgenden Beispielen und Vergleichsbeispielen bestimmt. Dazu wurden die Prüflinge nacheinander in den Reaktor der Modellgasanlage eingebaut und der folgenden Testprozedur unterzogen:
- 30 1. Zur Darstellung typischer Diesel-Bedingungen, in denen der Katalysator nur mit magerem Abgas in Kontakt steht, wurden die Prüflinge in der Abgaszusammensetzung „Konditionierung 1“ mit einer Heizrate von $7,5^\circ\text{C}$ pro Minute auf 550°C aufgeheizt und dann wieder auf 80°C abgekühlt.

2. Danach wurden die Katalysatoren zur Bestimmung des CO-Light-Off-Verhaltens in der Abgaszusammensetzung für den Light-Off mit einer Heizrate von 7,5°C pro Minute auf 550°C aufgeheizt. Die CO-Konvertierung wurde dabei entsprechend der Formel

5
$$\text{CO-Konvertierung [\%]} = 100\% \times (c(\text{CO})_{\text{ein}} - c(\text{CO})_{\text{aus}}) / c(\text{CO})_{\text{ein}}$$
 berechnet. Hierin bezeichnen:

$c(\text{CO})_{\text{ein}}$ die Konzentration von CO am Katalysatoreingang

$c(\text{CO})_{\text{aus}}$ die Konzentration von CO am Katalysatorausgang

3. Zur Darstellung des CO-Light-Off-Verhaltens wurden die Prüflinge dreimal
10 in Folge der „Konditionierung 2“ unterzogen, die aus einer 200 Sekunden langen „mager“-Phase und einer anschließenden 5 Sekunden langen „fett“-Phase besteht.

4. Nach Abkühlen auf 80°C wurde wieder die CO-Konvertierung entsprechend der oben beschriebenen Light-Off-Prozedur bestimmt.

15

Komponente	Konditionierung 1	Konditionierung 2		Light-off
		mager-Phase	fett-Phase	
NO [ppm]	50	25	25	50
NO ₂ [ppm]	50	25	25	50
O ₂ [vol%]	5	7	2	5
CO [ppm]	1000	1000	4	1000
HC [ppm] (C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ = 1/1)	150	150	800	150
CO ₂ [vol%]	6	6	6	6
H ₂ O [vol%]	6,6	6,6	6,6	6,6
Balance N ₂	Rest	Rest	Rest	Rest
Raumgeschwindigkeit	50000	36000	48000	50000

[1/h]				
Dauer [sec]	300	200	5	

Vergleichsbeispiel 1 (Vergleichskatalysator VK1)

Zur Herstellung eines Pt-basierten Oxidationskatalysators wurde ein Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid mit 3 Gew.-% La_2O_3 bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxides im „incipient-wetness“-Verfahren mit Platin aus Platin-Tetraamin-Acetat belegt. Nach thermischer Fixierung des Platins wurde das Pulver in Wasser suspendiert und mit 100 g/l dieser Suspension ein Durchfluß-Wabenkörper aus Kordierit mit einer Zelldichte von 62 cm^{-3} mit Hilfe eines Tauchverfahrens beschichtet. Der Wabenkörper wurde anschließend getrocknet und bei 500°C für die Dauer von 2 Stunden an Luft kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK1 enthielt 3,53 g/l Platin.

Beispiel 1 (Erfindungsgemäß zu verwendender Katalysator K1)

In Analogie zu Vergleichsbeispiel VK1 wurde ein Katalysator hergestellt, der zusätzlich 150 g/l eines hochoberflächigen Ceroxids mit einem Ceroxid-Gehalt von 100 Gew.-% enthält. Auf das Ceroxid wurden 0,106 g/l Palladium durch Einrühren von Palladiumnitrats in die Beschichtungssuspension aufgebracht.

20

In den Figuren 1 und 2 ist die CO-Konvertierung des Vergleichskatalysators VK1 und des Katalysators K1 in Abhängigkeit von der Temperatur nach Konditionierung 1 bzw. Konditionierung 2 gezeigt. Während unter typischen Diesel-Bedingungen (Figur 1) der Vergleichskatalysator VK1 mit 195°C die niedrigste CO-Light-Off-Temperatur (Temperatur bei 80% CO-Konvertierung) zeigt, wird durch die Konditionierung 2 die Light-Off-Temperatur des Katalysators K1 auf $T_{80} < 100^\circ\text{C}$ geschoben (Figur 2). Dagegen zeigt der Vergleichskatalysator VK1 auch nach der Konditionierung 2 keine Veränderung in der Light-Off-Temperatur.

30

Beispiel 1.2 (erfindungsgemäß zu verwendender Katalysator K1.2)

Katalysator K1.2 unterscheidet sich von Katalysator K1 dadurch, dass er kein Palladium enthält.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß zu verwendender Katalysator K2)

- 5 Katalysator K2 ist entsprechend Katalysator K1 hergestellt. Im Unterschied zu diesem enthält der er aber nur 1,77 g/l Pt und nur 100 g/l des hochoberflächigen Ceroxides, auf das 0,106 g/l Palladium aufgebracht sind. Das Verhältnis von Platin zu Ceroxid berechnet als Pt in g/cft : Ceroxid in g/l beträgt 0,5.

10

Vergleichsbeispiel 2 (Vergleichskatalysator VK2)

Der Vergleichskatalysator VK2 wurde entsprechend Katalysator K2 hergestellt mit dem Unterschied, dass der Katalysator VK2 kein Palladium enthält.

15

In Figur 3 ist die CO-Konvertierung der Katalysatoren K1, K1.2, K2 und VK2 nach mager/fett-Prozedur gemäß Konditionierung 2 gezeigt. Dabei zeigen die Katalysatoren K1, K1.2, K2 eine Light-off-Temperatur T_{80} von unter 100°C, während die Light-off-Temperatur T_{80} des Vergleichskatalysator VK2 bei ca. 180°C liegt.

20

Während die Katalysatoren K1 und K1.2, die ein Pt: CeO₂ Verhältnis von 0,67 aufweisen, mit und ohne zusätzliches Palladium einen niedrigen CO-Light-off zeigen, zeigen die Katalysatoren K2 und VK2 mit niedriger Platin-Beladung (Pt:CeO₂ ist in beiden Fällen 0,5) einen niedrigen CO-Light-off nur in der Gegenwart von Palladium.

25

Bei erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren muss das Ceroxid in engem Kontakt mit einer ausreichenden Menge Platin und/oder Palladium stehen. Dies geschieht im Katalysator K1.2 durch Mischen der Pt/Alumina-Komponente mit dem Ceroxid in einer Washcoat-Suspension. Ist das Pt:

30

Ceroxid-Verhältnis (in g/cft : g/l) $\leq 0,5$, so ist der enge Kontakt zwischen Platin und Ceroxid nicht mehr ausreichend und das Ceroxid muss in engen Kontakt mit zusätzlichem Edelmetall, bevorzugt Palladium, gebracht werden.

Vergleichsbeispiel 3: (Vergleichskatalysator VK3)

Zur Herstellung des Vergleichskatalysators VK3 wurde ein Mg/Al-Mischoxid enthaltend 18 Gew.-% MgO und 10 Gew.-% CeO₂ bezogen auf des Gesamtgewicht des Mischoxides und ein mit 3 Gew.-% Lanthanoxid
5 stabilisiertes Aluminiumoxid, das zusätzlich mit 17 Gew.-% CeO₂ belegt wurde, im „incipient-wetness“-Verfahren mit Platin belegt und nach thermischer Fixierung des Platins in Wasser suspendiert. Zu dieser Beschichtungsdispersion wurden folgende weitere Komponenten hinzugefügt

- 10 • Palladium in Form von Palladiumnitrat;
- Ein Cer-Mischoxid enthaltend 85 Gew.-% CeO₂, 5 Gew.-% La₂O₃, 5 Gew.-%, Al₂O₃ und 5 Gew.-% Pr₆O₁₁ bezogen auf das Mischoxid, das mit einer Bariumverbindung (9 Gew.-% Barium berechnet als Oxid und bezogen auf das Gesamtgewicht der Ba/Cer-Mischoxid-Verbindung)
15 belegt wurde; sowie
- Ein mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid, das nach der „incipient-wetness“-Methode und anschließender thermischer Fixierung mit Rhodium aus Rhodiumnitrat-Lösung belegt wurde.

Mit der so hergestellten Beschichtungsdispersion wurde entsprechend dem
20 für Vergleichskatalysator VK1 beschriebenen Verfahren Vergleichskatalysator VK3 hergestellt, der 4,4 g/l Edelmetall bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysators mit einem Verhältnis von Pt:Pd:Rh von 20:4:1 enthielt.

25 Beispiel 3: (erfindungsgemäß zu verwendender Katalysator K3)

In vollständiger Analogie zu Vergleichsbeispiel 3 wurde Katalysator K3 hergestellt, wobei das Cer-Mischoxid durch ein Ceroxid mit 100 Gew.-% CeO₂ ersetzt wurde. Der so erhaltene Katalysator enthielt ebenfalls 4,4 g/l Edelmetall bezogen auf das Volumen des fertigen Katalysator mit einem
30 Verhältnis von Pt:Pd:Rh von 20:4:1.

In Figur 4 ist die CO-Konvertierung von Vergleichskatalysator VK3 und Katalysator K3 unter typischen Diesel-Bedingungen (Konditionierung 1) und

nach Anwendung einer mager/fett-Prozedur (Konditionierung 2) gezeigt. Beide Katalysatoren zeigen nach Konditionierung 2 eine deutliche Verringerung der CO-Light-Off-Temperatur, aber nur Katalysator K3 zeigt mit einer $T_{80} = 125^{\circ}\text{C}$ eine Light-Off-Temperatur unterhalb 130°C .

5

In Figur 5 ist gezeigt, wie sich das CO-Light-Off-Verhalten des Katalysators K1 durch den Einfluss der Temperatur des Katalysators unter mageren Bedingungen ändert. Dazu wurde der erste Light-Off-Test bei 350°C gestoppt, abgekühlt und der nächste Light-Off-Test gestartet. Damit hat der Katalystor K1 vor dem Light-off-Test bezeichnet mit K1 - 350°C diese Temperatur erfahren. Dies wurde mit den Temperaturen 400°C und 500°C wiederholt. Es zeigt sich, dass mit zunehmender Temperatur, die der Katalysator K1 unter mageren Abgasbedingungen erfährt, die Light-Off-Temperatur ansteigt. Soll die CO-Light-Off-Temperatur des Katalysators K1 unterhalb 150°C gehalten werden, so muss nach einer Temperaturexkursion nach 400°C die Aktivität durch Anwendung eines Pulses mit fettem Abgas wieder hergestellt werden.

10
15

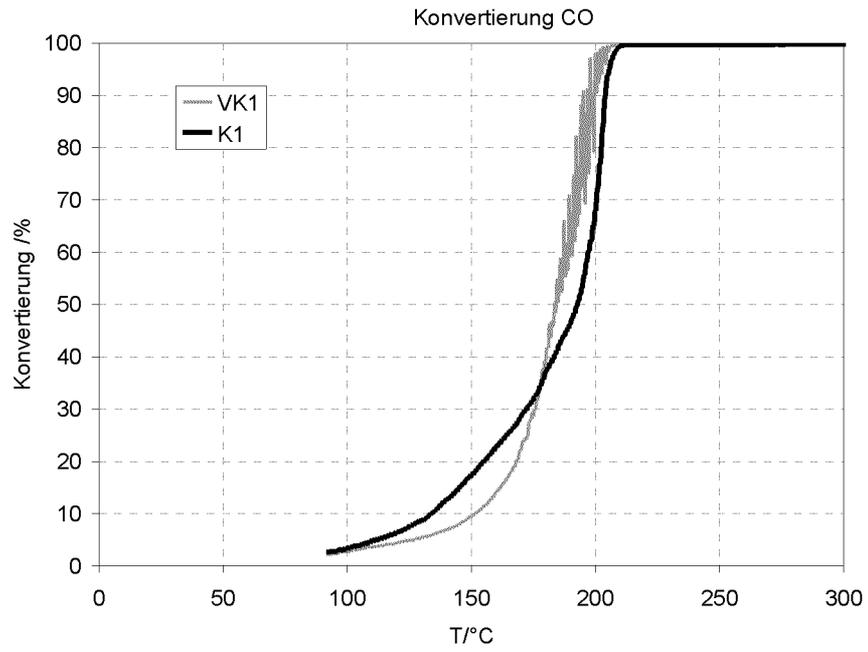
Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen aus dem Abgas mager betriebener Verbrennungsmotoren, wobei das Abgas
5 über einen Katalysator geleitet wird, der
(i) Platin geträgert auf einem oder mehreren feuerfesten Trägermaterialien,
(ii) reines Ceroxid, sowie, wenn das Verhältnis von Platin zu Ceroxid ≤ 0.5
(berechnet als Pt in g/cft : Ceroxid in g/l) ist,
(iii) ein zusätzliches Edelmetall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus
10 Platin, Palladium, Rhodium und Mischungen davon enthält, wobei
das reine Ceroxid (ii) in engem Kontakt mit Platin (i) und falls enthalten,
zusätzlichem Edelmetall (iii) steht, enthält
dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator nach Überschreiten einer
Grenztemperaturbelastung unter mageren Abgasbedingungen kurzzeitig
15 fettem Abgas zur Regeneration der katalytischen Aktivität ausgesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des
Platins (i) 0,4 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der
Komponenten (i) bis (iii), beträgt.
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
auf dem feuerfesten Trägermaterial neben Platin Palladium geträgert ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an
25 Palladium so gewählt ist, dass, bezogen auf die Komponente (i), ein
Gewichtsverhältnis Pt:Pd von 2:1 bis 10:1 resultiert.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch
gekennzeichnet, dass als feuerfeste Trägermaterialien der Komponente (i)
30 Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Magnesiumoxid, Titanoxid, Ceroxid, Zeolith
oder Mischungen oder Mischoxide davon eingesetzt werden.

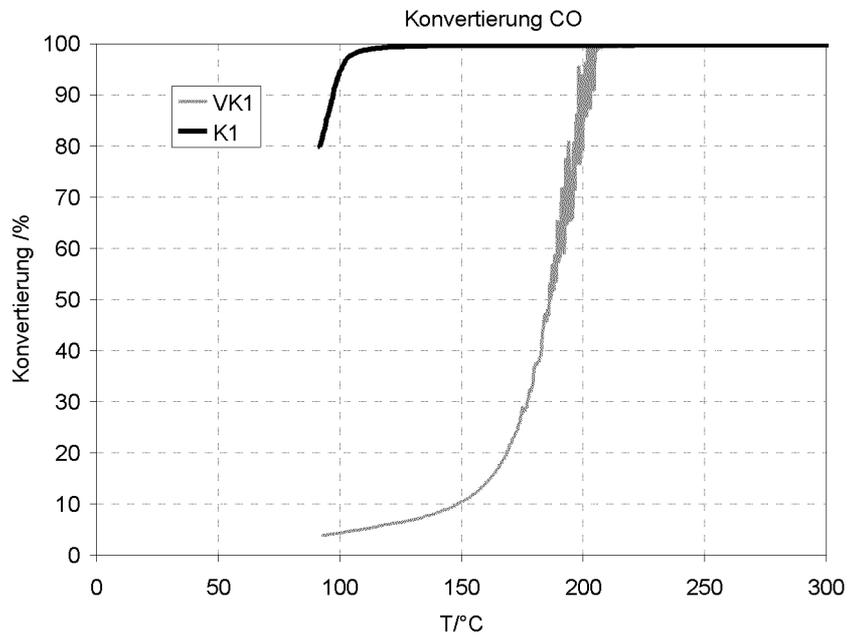
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass reines Ceroxid 90 bis 100 Gew.-% Ceroxid bezogen auf das Gesamtgewicht des reinen Ceroxides enthält.
- 5 7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Edelmetall (iii) in Mengen von 0 bis 0,5 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten (i) bis (iii), eingesetzt wird.
- 10 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator für 1 bis 10 Sekunden fettem Abgas ausgesetzt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
15 gekennzeichnet, dass die Grenztemperaturbelastung als Grenztemperatur definiert ist, deren Überschreitung die Regeneration auslöst.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
20 Grenztemperatur 400°C beträgt, wenn der T₅₀-Wert für den CO-Light-off bei 150°C liegen soll.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die
Grenztemperatur 350°C beträgt, wenn der T₅₀-Wert für den CO-Light-off bei
25 125°C liegen soll.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, dass die Grenztemperaturbelastung als Verweildauer des
Katalysators in vorher definierten Temperaturklassen definiert ist, deren
Überschreitung die Regeneration auslöst.
30
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass

- a.) die Temperatur des Katalysators gemessen oder simuliert und die Verweildauer in einer Temperaturklasse bestimmt oder die Verweildauer in mehreren definierter Temperaturklassen bestimmt und aufsummiert wird,
- b.) beim Überschreiten einer gegebenen Obergrenze für die Verweildauer die Notwendigkeit für eine Regeneration des Katalysators festgestellt wird,
- 5 c.) beim oder nach dem Unterschreiten einer weiteren Grenztemperatur der Motor für eine kurze Dauer (1-10s) auf fettes Abgas umgestellt wird, und
- d.) bei oder nach Beendigung der Regeneration des Katalysators mit fettem Abgas die Verweildauern aller Temperaturklassen auf Null zurückgesetzt
- 10 werden.

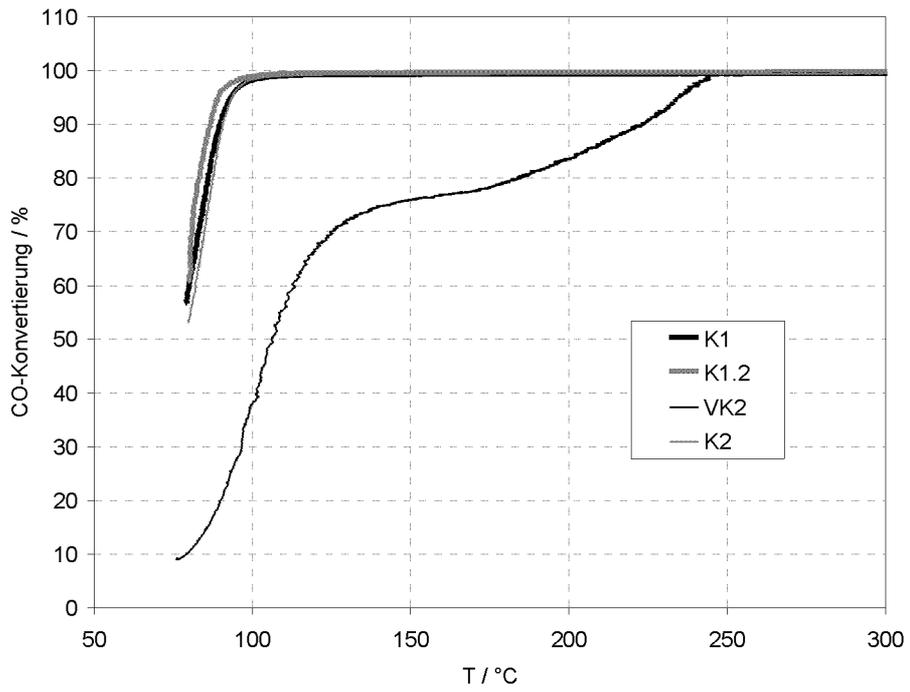
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Motor abgestellt wird, wenn er fettem Abgas ausgesetzt ist.



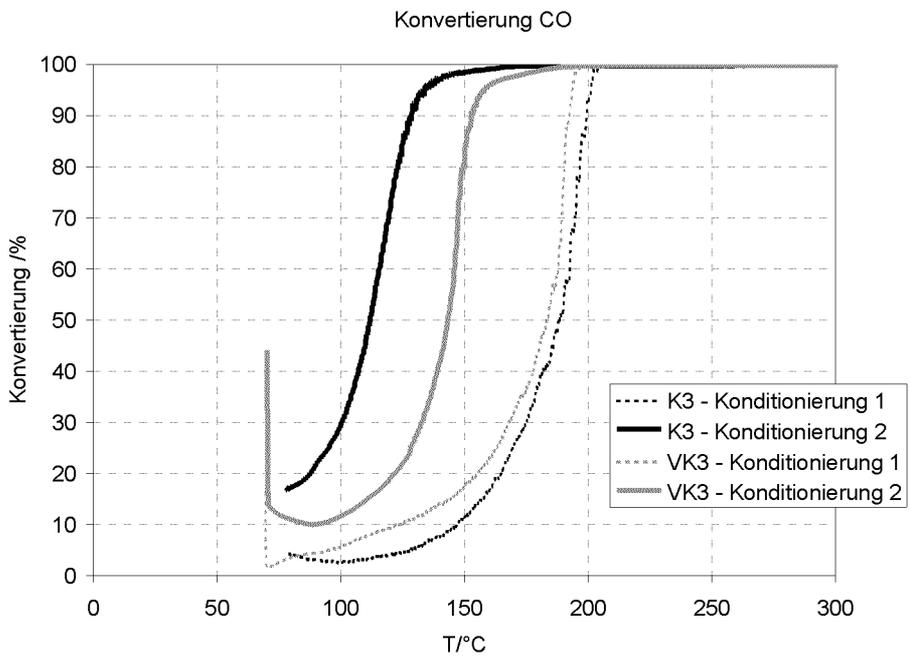
Figur 1



Figur 2

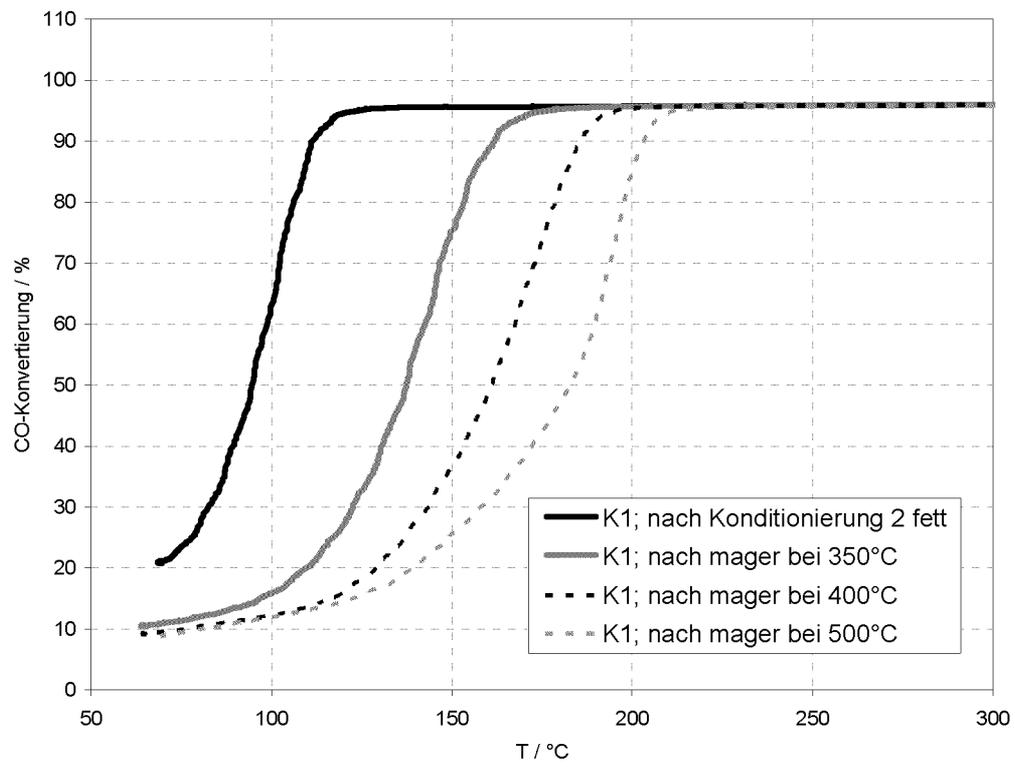


Figur 3



Figur 4

3/3



Figur 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056360

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. B01J23/63 B01J37/04 B01J35/04 B01D53/94 B01J37/02
 B01D53/96 F02D41/02
 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 F02D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 2010/183490 A1 (HOKE JEFFREY B [US] ET AL) 22 July 2010 (2010-07-22) abstract examples 1,11 paragraphs [0013], [0054] -----	1-9,12 10,11, 13,14
Y A	WO 93/10885 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 10 June 1993 (1993-06-10) abstract page 10, line 32 - page 11, line 7 page 13, line 27 - page 14, line 7 example 1 page 3, line 5 - page 5, line 3 -----	1-9,12 10,11, 13,14
Y A	WO 97/00119 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 3 January 1997 (1997-01-03) abstract claim 1; examples 1,4 -----	1-9,12 10,11, 13,14
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 9 July 2013	Date of mailing of the international search report 18/07/2013
---	---

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 Burkhardt, Thorsten
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/056360

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	DE 100 17 203 A1 (AUDI NSU AUTO UNION AG [DE]) 11 October 2001 (2001-10-11) abstract paragraphs [0001], [0006], [0013], [0018]; claim 1 -----	1-9,12 10,11, 13,14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/056360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2010183490	A1	22-07-2010	EP 2387462 A2	23-11-2011
			KR 20110107372 A	30-09-2011
			US 2010183490 A1	22-07-2010
			WO 2010083355 A2	22-07-2010

WO 9310885	A1	10-06-1993	AT 190240 T	15-03-2000
			CA 2124439 A1	10-06-1993
			DE 69230758 D1	13-04-2000
			DE 69230758 T2	13-07-2000
			EP 0614398 A1	14-09-1994
			JP 4087897 B2	21-05-2008
			JP H07501484 A	16-02-1995
			US 5491120 A	13-02-1996
			US 6153160 A	28-11-2000
			US 6255249 B1	03-07-2001
			WO 9310885 A1	10-06-1993

WO 9700119	A1	03-01-1997	AT 236704 T	15-04-2003
			AU 5879796 A	15-01-1997
			BR 9608913 A	02-03-1999
			CA 2224250 A1	03-01-1997
			CN 1187780 A	15-07-1998
			DE 69627343 D1	15-05-2003
			DE 69627343 T2	05-02-2004
			EP 0841981 A1	20-05-1998
			JP 2001517138 A	02-10-2001
			KR 19990022915 A	25-03-1999
			MX 217825 B	28-11-2003
			WO 9700119 A1	03-01-1997
			ZA 9603235 A	25-10-1996

DE 10017203	A1	11-10-2001	CN 1418287 A	14-05-2003
			DE 10017203 A1	11-10-2001
			EP 1268998 A1	02-01-2003
			JP 2003531991 A	28-10-2003
			US 2003051469 A1	20-03-2003
			WO 0177507 A1	18-10-2001

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01J23/63 B01D53/96	B01J37/04 F02D41/02
	B01J35/04	B01D53/94
		B01J37/02
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTER GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01J B01D F02D		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2010/183490 A1 (HOKE JEFFREY B [US] ET AL) 22. Juli 2010 (2010-07-22)	1-9,12
A	Zusammenfassung Beispiele 1,11 Absätze [0013], [0054]	10,11, 13,14
Y	WO 93/10885 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 10. Juni 1993 (1993-06-10)	1-9,12
A	Zusammenfassung Seite 10, Zeile 32 - Seite 11, Zeile 7 Seite 13, Zeile 27 - Seite 14, Zeile 7 Beispiel 1 Seite 3, Zeile 5 - Seite 5, Zeile 3	10,11, 13,14
Y	WO 97/00119 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 3. Januar 1997 (1997-01-03)	1-9,12
A	Zusammenfassung Anspruch 1; Beispiele 1,4	10,11, 13,14
	----- -/--	
<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		"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
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"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)		"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
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht		"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
9. Juli 2013	18/07/2013	
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 Burkhardt, Thorsten	

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 100 17 203 A1 (AUDI NSU AUTO UNION AG [DE]) 11. Oktober 2001 (2001-10-11)	1-9,12
A	Zusammenfassung Absätze [0001], [0006], [0013], [0018]; Anspruch 1 -----	10,11, 13,14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/056360

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2010183490 A1	22-07-2010	EP 2387462 A2	23-11-2011
		KR 20110107372 A	30-09-2011
		US 2010183490 A1	22-07-2010
		WO 2010083355 A2	22-07-2010

WO 9310885 A1	10-06-1993	AT 190240 T	15-03-2000
		CA 2124439 A1	10-06-1993
		DE 69230758 D1	13-04-2000
		DE 69230758 T2	13-07-2000
		EP 0614398 A1	14-09-1994
		JP 4087897 B2	21-05-2008
		JP H07501484 A	16-02-1995
		US 5491120 A	13-02-1996
		US 6153160 A	28-11-2000
		US 6255249 B1	03-07-2001
		WO 9310885 A1	10-06-1993

WO 9700119 A1	03-01-1997	AT 236704 T	15-04-2003
		AU 5879796 A	15-01-1997
		BR 9608913 A	02-03-1999
		CA 2224250 A1	03-01-1997
		CN 1187780 A	15-07-1998
		DE 69627343 D1	15-05-2003
		DE 69627343 T2	05-02-2004
		EP 0841981 A1	20-05-1998
		JP 2001517138 A	02-10-2001
		KR 19990022915 A	25-03-1999
		MX 217825 B	28-11-2003
		WO 9700119 A1	03-01-1997
		ZA 9603235 A	25-10-1996

DE 10017203 A1	11-10-2001	CN 1418287 A	14-05-2003
		DE 10017203 A1	11-10-2001
		EP 1268998 A1	02-01-2003
		JP 2003531991 A	28-10-2003
		US 2003051469 A1	20-03-2003
		WO 0177507 A1	18-10-2001
