

(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

9. Oktober 2014 (09.10.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2014/161860 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 29/76 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01) B01D 53/94 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/056537

(22) Internationales Anmeldedatum:

1. April 2014 (01.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102013005749.3 5. April 2013 (05.04.2013) DE

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

(72) Erfinder: SCHUETZE, Frank-Walter; Sponackerweg 2,  
63808 Haibach (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, DK, DM,

DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,  
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

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

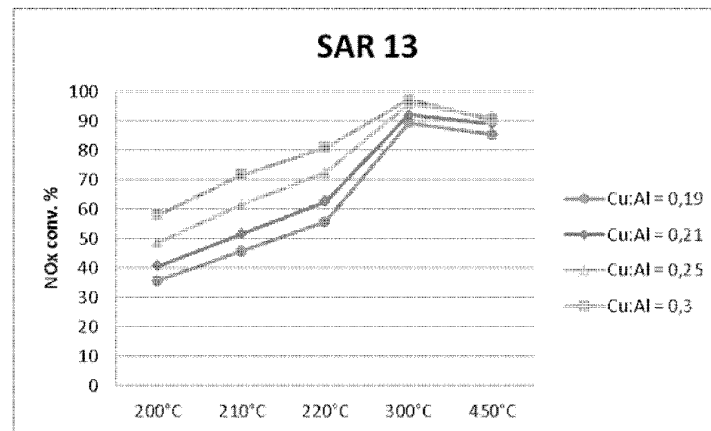
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) Title: CUCHA MATERIAL FOR SCR CATALYSIS

(54) Bezeichnung : CUCHA MATERIAL FÜR DIE SCR-KATALYSE

Fig. 1:



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst material which is capable, at high temperatures, of converting nitrogen oxides in exhaust gas, particularly from vehicles driven by lean-running internal combustion engines, in the presence of ammonia into harmless nitrogen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung ist auf ein Katalysatormaterial gerichtet, welches bei erhöhten Temperaturen im Stande ist, Stickoxide im Abgas von insbesondere Fahrzeugen, welche mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren angetrieben werden, in Gegenwart von Ammoniak in unschädlichen Stickstoff zu verwandeln.

WO 2014/161860 A1

## CuCHA Material für die SCR-Katalyse

### Beschreibung

Die vorliegende Erfindung ist auf ein Katalysatormaterial gerichtet, welches bei erhöhten Temperaturen im Stande ist, Stickoxide im Abgas von insbesondere Fahrzeugen, welche mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren angetrieben werden, in Gegenwart von Ammoniak in unschädlichen Stickstoff zu verwandeln.

Das Abgas von mager betriebenen Verbrennungsmotoren, z.B. Dieselmotoren, enthält neben den aus einer unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs resultierenden Schadgasen Kohlenmonoxid (CO) und Kohlenwasserstoff (HC) auch Rußpartikel (PM) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>). Außerdem enthält das Abgas von Dieselmotoren bis zu 15 Vol.-% Sauerstoff. Es ist bekannt, dass die oxidierbaren Schadgase CO und HC durch Überleiten über einen geeigneten Oxidationskatalysator in Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Wasser umgewandelt und Partikel durch Durchleiten des Abgases durch ein geeignetes Rußpartikelfilter entfernt werden können.

Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus sauerstoffhaltigen (mageren) Abgasen ist das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren; Selective Catalytic Reduction) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator, dem SCR-Katalysator. Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann als Sekundäremission in Sauerstoff- bzw. Oxidationsmittel-armen (fetten) Betriebsphasen in der Abgasanlage erzeugt werden oder es wird durch Eindosierung einer Vorläuferverbindung, aus der Ammoniak gebildet werden kann, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und gegebenenfalls anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht.

Die Verwendung Zeolith-basierter SCR-Katalysatoren ist aus zahlreichen Publikationen bekannt. Beispielsweise beschreibt die US 4,961,917 eine Methode zur Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak unter Verwendung eines Katalysators, der neben einem Zeolithen mit definierten Eigenschaften Eisen und/oder Kupfer als Promotor enthält. Weitere SCR-Katalysatoren auf der Basis Übergangsmetal-ausgetauschter Zeolithe und Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion unter Verwendung solcher SCR-

Katalysatoren sind beispielsweise in EP 1 495 804 A1, US 6,914,026 B2 und EP 1 147 801 B1 beschrieben.

Schon in der WO 9427709 wurden Katalysatoren auf Basis von Zeolithen mit der Chabazitstruktur (CHA) für die Lachgaszerlegung vorgeschlagen. Gleichfalls wurde  
5 erwähnt, dass diese mit Kupfer ausgetauscht werden können. Die Austauschrate wird vorzugsweise mit 2-5 Gew.-% des Metalls basierend auf dem gesamten Gewicht des Katalysators angegeben. Als Verhältnis von Siliziumdioxid zu Aluminiumoxid wird gefordert, dass dieses mindestens einen Wert von 55 annehmen soll.

In der US 6,709,644 B2 wird die Herstellung von Zeolithen des Chabazittyps bespro-  
10 chen. Es wird angegeben, dass diese Zeolithe insbesondere für die Reduktion von Stickoxiden eingesetzt werden können und Siliziumdioxid zu Aluminiumoxidverhältnis- se aufweisen können, die oberhalb von 10 liegen. Es wird weiterhin erwähnt, dass der Zeolith ein Metallion enthalten kann, welches dazu befähigt, die Reduktion von Stick-  
15 oxiden auch in der Gegenwart von einem Überschuss an Sauerstoff durchführen zu können. Als typische Techniken, mit denen der Ionenaustausch im Zeolith vollzogen werden kann, werden nasstechnische Verfahren genannt, bei denen auch Acetate der entsprechenden Metallionen eingesetzt werden können.

Zur Herstellung Kupfer-ausgetauschter Zeolithe sind weiterhin verschiedene Verfahren in der Literatur beschrieben. Dazu gehören beispielsweise Ionenaustauschverfahren in  
20 wässriger Lösung (US 5,171,553, DE 10 2010 007 626 A1), sowie Festkörperionen- austausch-Verfahren (DE 10 2006 033 451 A1, DE 10 2006 033 452 A1 und dort zitierte Literatur).

Weiterhin berichtet die WO 2008132452 A2 über den Einsatz von Kupfer ausgetauschten Zeolithen des Chabazittyps in der Reduktion von Stickoxiden. Die hier angegebene  
25 Siliziumdioxid zu Aluminiumoxidverhältnisse der eingesetzten Zeolithe bewegen sich im Bereich von 2-300 oder bevorzugt 8-150. Es wird ein Kupfer ausgetauschter Zeolith des Chabazittyps vorgestellt, der 3 Gew.-% Kupfer enthält.

Die WO 2008106519 A1 beschreibt ebenfalls Kupfer ausgetauschte Zeolithe für den Einsatz in der Reduktion von Stickoxiden. Vorliegend werden Materialien propagiert,  
30 die ein SAR von größer 15 und ein Kupfer zu Aluminium-Verhältnis von größer 0,25 aufweisen sollen. Die anvisierten Zeolithe werden vorzugsweise durch den Ionenaustausch mit kupferacetathaltigen Lösungen präpariert.

Die Autoren der WO 2008118434 A1 beschreiben in dieser Schrift Kupfer-  
ausgetauschte Chabazittypen, welche zum einen rel. hohe Siliziumdioxidgehalte (SAR  
> 15) aufweisen und zum anderen wenigstens ein Gewichtsprozent Kupferoxid bezo-  
gen auf die Gesamtmasse des katalytisch aktiven Materials aufweisen. Es wird be-  
5 beschrieben, dass die derart erhältlichen Materialien eine sehr gute Stabilität gegenüber  
hydrothermalen Alterung aufweisen.

In der WO 2012075400 A1 werden zeolithische Alumosilikate hervorgehoben, die vom  
Chabazittyp abgeleitet sind. Die Anmelder dieser Erfindung propagieren entsprechen-  
de Zeolithe für die Reduktion von Stickoxiden, wobei die Materialien einen relativ ge-  
10 ringen Gehalt an Promotoren, wie zum Beispiel Kupfer, enthalten sollen. Gleichfalls  
zeigen die Autoren, dass insbesondere solche Zeolithe mit einer großen durchschnittli-  
chen Kristallgröße und einem relativ geringen Siliziumdioxid zu Aluminiumoxidverhält-  
nis (SAR) zu bevorzugen sind. Die angegebenen Gehalte an Kupfer liegen unterhalb  
von 0,24 (Cu:Al-Gehalt) und das SAR beträgt zwischen 10 und 25. Die durchschnittli-  
15 che Kristallgröße ist mit größer 0,5 µm angegeben.

In der Doktorarbeit von Dustin W. Fickel, erstellt im Jahre 2010 an der Universität von  
Delaware/USA, werden verschiedenen Kupfer-ausgetauschte Zeolithe im Hinblick auf die  
Güte bei der Reduktion von Stickoxiden beschrieben. Es werden hoch ausgetauschten  
CuCHA-Zeolithe (SAR=12; Cu:Al=0,35) mit solchen mit weniger Cu-Gehalt (SAR=12;  
20 Cu:Al=0,29) verglichen (Fig. 5.5).

Die CA2822788 AA beschreibt CuCHA-Zeolithe als Katalysatoren für die Stickoxidre-  
duktion. Es werden hier SAR-Werte von 11 – 14,8 als besonders bevorzugt vorge-  
schlagen. Die Kristallgrößen des Katalysatormaterials werden mit 1 – 8 µm angege-  
ben. Das Cu:Al-Verhältnis beträgt bevorzugt 0,2 – 0,4. Die hier beschriebenen Zeolithe  
25 werden alle mit Hilfe von Zusätzen von Alkalimetallionen kristallisiert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es dennoch, ein ionenausgetauschtes Zeolith-  
Material auf Basis der Chabazitstruktur anzugeben, welches im Stande ist, in vorteil-  
hafterer Weise Stickoxide in Gegenwart von Ammoniak in unschädlichen Stickstoff zu  
verwandeln. Diese und weitere Aufgaben, die sich dem Fachmann in naheliegender  
30 Weise aus dem Stand der Technik erschließen, werden durch den Einsatz eines Mate-  
rials gelöst, welches die kennzeichnenden Merkmale des vorliegenden Anspruch 1  
besitzt. Von Anspruch 1 abhängige Unteransprüche beziehen sich auf bevorzugte  
Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung. Weiterhin richtet sich die vorliegende

Erfindung auf einen Katalysator, ein entsprechendes Katalysatorsystem und eine bevorzugte Verwendung des erfindungsgemäßen Zeolithmaterials.

Dadurch, dass man ein CuCHA-Zeolithmaterial aufweisend:

- 5 i) ein molares  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (SAR) von  $>10$  bis  $<15$ ;
- ii) Cu:Al-Verhältnisse von  $>0,25$  bis  $<0,35$ , und
- iii) eine durchschnittliche Kristallgröße zwischen  $0,75$  und  $2 \mu\text{m}$ .

angibt, gelangt man äußerst vorteilhaft dafür aber nicht weniger überraschend zur Lösung der oben gestellten Aufgabe. Das vorliegende Material zeigt in dieser Merkmalskombination selbst nach einer hydrothermale Alterung bei  $850^\circ\text{C}$  für 6 Stunden in Gegenwart von 10% Wasser hervorragende Stabilitäten und Aktivitäten (Fig. 1). Insbesondere ist überraschend, dass die Aktivität im Tieftemperaturbereich von  $200^\circ\text{C}$  mit knapp 60 % vergleichsweise hoch liegt. Dies war so aus dem zur Verfügung stehenden Stand der Technik nicht ohne weiteres herleitbar.

Ein Parameter, der die Stabilität des erfindungsgemäßen Materials weiter beeinflusst, ist die so genannte Kristallgröße. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die durchschnittliche Kristallgröße oberhalb von  $0,75 \mu\text{m}$  liegt. Dies sollte vorteilhafter Weise auch dann der Fall sein, wenn das Material bei oben genannten Bedingungen hydrothermal gealtert worden ist. Erfindungsgemäß besitzen die Kristalle eine durchschnittliche Größe zwischen  $0,75$  und  $2 \mu\text{m}$ . Mehr bevorzugt ist eine durchschnittliche Größe der Kristalle von  $0,8$  bis  $1,5 \mu\text{m}$ . Ganz besonders bevorzugt beträgt die durchschnittliche Größe der erhaltenen Kristalle einen Wert von  $0,8 - 1,2 \mu\text{m}$ . Sollte die erhaltene Kristallmodifikation dergestalt sein, dass sich unterschiedlich lange Achsen bei den Kristallen ausbilden, so sind die oben genannten Werte auf die jeweils kürzeste der Achsen der gebildeten Kristalle zu sehen. Die Bestimmung der Kristallgröße erfolgt mittels SEM (WO2009141324; [http://www.iza-online.org/synthesis/VS\\_2ndEd/SEM.htm](http://www.iza-online.org/synthesis/VS_2ndEd/SEM.htm); <http://portal.tugraz.at/portal/page/portal/felmi/research/Scanning%20Electron%20Microscopy/Principles%20of%20SEM>). Als Durchschnittswert ist die Summe der gemessenen Kristallgrößen bezogen auf die Anzahl der Kristalle zu sehen.

Die vorliegende Erfindung zeigt, dass es für die Bildung von entsprechend vorteilhaftem CuCHA-Zeolithmaterial entscheidend darauf ankommt, dass das Verhältnis von Siliziumdioxid zu Aluminiumoxid auf der einen Seite und dessen Verhältnis zu im und/oder auf dem Zeolithen vorhandenen Kupfer von entscheidender Bedeutung für die Aktivität und hydrothermale Stabilität sowie die gute Tieftemperaturaktivität des

# Explore Litigation Insights

Docket Alarm provides insights to develop a more informed litigation strategy and the peace of mind of knowing you're on top of things.

## Real-Time Litigation Alerts



Keep your litigation team up-to-date with **real-time alerts** and advanced team management tools built for the enterprise, all while greatly reducing PACER spend.

Our comprehensive service means we can handle Federal, State, and Administrative courts across the country.

## Advanced Docket Research



With over 230 million records, Docket Alarm's cloud-native docket research platform finds what other services can't. Coverage includes Federal, State, plus PTAB, TTAB, ITC and NLRB decisions, all in one place.

Identify arguments that have been successful in the past with full text, pinpoint searching. Link to case law cited within any court document via Fastcase.

## Analytics At Your Fingertips



Learn what happened the last time a particular judge, opposing counsel or company faced cases similar to yours.

Advanced out-of-the-box PTAB and TTAB analytics are always at your fingertips.

## API

Docket Alarm offers a powerful API (application programming interface) to developers that want to integrate case filings into their apps.

## LAW FIRMS

Build custom dashboards for your attorneys and clients with live data direct from the court.

Automate many repetitive legal tasks like conflict checks, document management, and marketing.

## FINANCIAL INSTITUTIONS

Litigation and bankruptcy checks for companies and debtors.

## E-DISCOVERY AND LEGAL VENDORS

Sync your system to PACER to automate legal marketing.