(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. Oktober 2023 (19.10.2023)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2023/198577 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 29/68* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 29/76* (2006.01)
B01J 23/42 (2006.01) *B01J 29/74* (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2023/059087

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. April 2023 (06.04.2023)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2022 108 768.9 11. April 2022 (11.04.2022) DE
10 2022 119 441.8 03. August 2022 (03.08.2022) DE
10 2022 119 442.6 03. August 2022 (03.08.2022) DE
10 2022 119 443.4 03. August 2022 (03.08.2022) DE
10 2023 101 763.2 25. Januar 2023 (25.01.2023) DE
10 2023 101 768.3 25. Januar 2023 (25.01.2023) DE
10 2023 101 772.1 25. Januar 2023 (25.01.2023) DE
10 2023 101 779.9 25. Januar 2023 (25.01.2023) DE

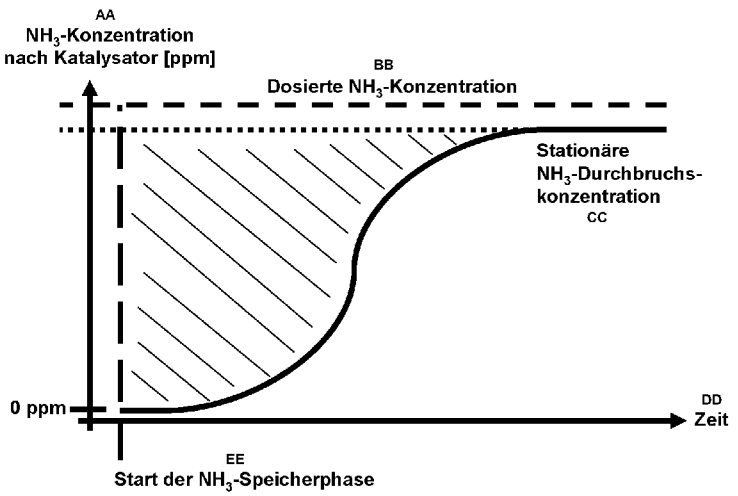
(71) Anmelder: **UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(72) Erfinder: **KOEGEL, Julius**; Limesstrasse 6, 63517 Rodenbach (DE). **COLOMBO, Massimo**; Hagenstrasse 10, 60314 Frankfurt am Main (DE). **ROESCH, Martin**; Olmuetzer Strasse 2 A, 63110 Rodgau (DE). **BUCHBERGER, Sonja**; Am Tiergarten 18, 60316 Frankfurt am Main

(54) **Title:** EXHAUST GAS SYSTEM FOR PREDOMINANTLY STOICHIOMETRICALLY OPERATED INTERNAL COMBUSTION ENGINES, COMPRISING A CATALYST FOR REDUCING AMMONIA EMISSIONS

(54) **Bezeichnung:** ABGASSYSTEM FÜR ÜBERWIEGEND STÖCHIOMETRISCH BETRIEBENE VERBRENNUNGSMOTOREN AUFWEISEND EINEN KATALYSATOR ZUR VERMINDERUNG DER AMMONIAKEMISSIONEN

Fig. 1:



AA Post-catalyst NH3 concentration [ppm]
BB Metered NH3 concentration
CC Stationary NH3 breakdown concentration
DD Time
EE Beginning of NH3 storage phase

(57) **Abstract:** The present invention is directed to an exhaust gas system for reducing exhaust gas emissions and in particular ammonia emissions in the exhaust gas train of a predominantly stoichiometrically operated spark ignition engine.

(57) **Zusammenfassung:** Vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Abgassystem zur Verminderung der Abgase und insbesondere der Ammoniakemissionen im Abgasstrang eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen Fremdzündungsmotors.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2023/198577 A1

(DE). **SCHMIDT, Marcus**; Rheinstrasse 61, 65462 Ginsheim (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, CV, CZ, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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)*

— *mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1*

— *in Schwarz-Weiss; die internationale Anmeldung enthielt in ihrer eingereichten Fassung Farbe oder Graustufen und kann von PATENTSCOPE heruntergeladen werden.*

Abgassystem für überwiegend stöchiometrisch betriebene Verbrennungsmotoren aufweisend einen Katalysator zur Verminderung der Ammoniakemissionen

Vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Abgassystem zur Verminderung der Abgase und insbesondere der Ammoniakemissionen im Abgasstrang eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen Fremdzündungsmotors.

Abgase von mit überwiegend (>50% der Betriebszeit) stöchiometrischem Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsmotoren, also z. B. mit Benzin oder Erdgas betriebene Fremdzündungsmotoren oder Ottomotoren, werden in herkömmlichen Verfahren mit Hilfe von Dreiwegekatalysatoren (three-way-catalyst; TWC) gereinigt. Diese sind in der Lage, die drei wesentlichen gasförmigen Schadstoffe des Motors, nämlich Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide, gleichzeitig zu unschädlichen Komponenten umzusetzen. Stöchiometrisch heißt, dass im Mittel genau so viel Luft zur Verbrennung des im Zylinder vorhandenen Kraftstoffs zur Verfügung steht, wie für eine vollständige Verbrennung benötigt wird. Das Verbrennungsluftverhältnis λ (A/F-Verhältnis; Luft/Kraftstoffverhältnis) setzt die tatsächlich für eine Verbrennung zur Verfügung stehende Luftmasse $m_{L,tats}$ ins Verhältnis zur stöchiometrischen Luftmasse $m_{L,st}$:

$$\lambda = \frac{m_{\mathrm{L,tats}}}{m_{\mathrm{L,st}}}$$

Ist λ < 1 (z. B. 0,9) bedeutet dies „Luftmangel“, man spricht von einem fetten Abgasgemisch, λ > 1 (z. B. 1,1) bedeutet „Luftüberschuss“ und das Abgasgemisch wird als mager bezeichnet. Die Aussage λ = 1,1 bedeutet, dass 10% mehr Luft vorhanden ist, als zur stöchiometrischen Reaktion notwendig wäre. Gleiches gilt für das Abgas von Verbrennungsmotoren.

Als katalytisch aktive Materialien werden in den bekannten Dreiwegekatalysatoren in der Regel Platingruppenmetalle, insbesondere Platin, Palladium und Rhodium eingesetzt, die beispielsweise auf γ-Aluminiumoxid als Trägermaterial vorliegen. Daneben enthalten Dreiwegekatalysatoren Sauerstoffspeichermaterialien, beispielsweise Cer/Zirkonium-Mischoxide. In letzteren stellt Ceroxid, ein Seltenerdmetalloxid, die für die Sauerstoffspeicherung grundlegende Komponente dar. Neben Zirkoniumoxid und Ceroxid können diese Materialien zusätzliche Bestandteile wie weitere Seltenerdmetalloxide oder Erdalkalimetalloxide enthalten. Sauerstoffspeichermaterialien werden durch

Aufbringen von katalytisch aktiven Materialien wie Platingruppenmetallen aktiviert und dienen somit auch als Trägermaterial für die Platingruppenmetalle.

Im Rahmen der zur Mitte der 2020er Jahre in Kraft tretenden Euro 7-Gesetzgebung werden erstmals die Emissionen von Ammoniak (NH_3) und Lachgas (N_2O) für stöchiometrisch arbeitende Verbrennungsmotoren reguliert. Der giftige Ammoniak und das starke Treibhausgas N_2O werden als Sekundäremissionen bezeichnet und ihr Ausstoß kann durch aktuelle Abgasnachbehandlungssysteme nicht ausreichend reduziert werden. Die Einhaltung der strengen Grenzwerte für Sekundäremissionen über einen breiten Bereich von Fahrsituationen erfordert die Entwicklung einer robusten technischen Lösung in Form eines neuen Katalysators für den Benzinabgasstrang. Eine große Herausforderung stellen insbesondere die extrem dynamischen Umgebungsbedingungen gerade im Unterboden eines Benzin-PKWs dar.

Die Einhaltung der strengen Emissionswerte für Ammoniak erfordert insbesondere für niedrige und mittlere Temperaturbereiche die Verwendung eines Speichermaterials zur Einspeicherung von NH_3 während der fetten Betriebsbedingungen des Verbrennungsmotors, da der Ammoniak hauptsächlich unter diesen Abgasbedingungen gebildet wird. Die Umsetzung des gespeicherten Ammoniaks erfolgt dann während magerer Betriebspunkte durch Oxidation auf einer edelmetalthaltigen Schicht und/oder im Rahmen einer SCR-Reaktion. Hierbei wird eine möglichst geringe Selektivität zu N_2O angestrebt. Eine besondere Anforderung an den hier betrachteten Katalysatoren stellt die hohe Alterungsstabilität der verwendeten Materialien dar: Über die Stabilität gegenüber mageren Gasbedingungen hinaus erfordert ihre Anwendung im Abgasstrang von stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren, dass diese auch im Abgas mit fetter oder stöchiometrischer Zusammensetzung unter hydrothermalen Abgasbedingungen stabil sind.

Insbesondere im Dieselbereich oder für den Einsatz in mager verbrennenden DI Benzinmotoren wurde der Einsatz von Katalysatoren, welche bevorzugt Ammoniak zu Stickstoff umsetzen, schon diskutiert (US5120695; EP1892395A1; EP1882832A2; EP1876331A2; WO12135871A1; US2011271664AA; WO11110919A1, EP3915679A1). Auch im Bereich der CNG-Motoren (CNG = “Compressed Natural Gas“) wurde die Verwendung von Ammonia Slip Catalysts, kurz ASCs, bereits beschrieben (EP24258A1). Diese Katalysatoren bestehen häufig aus einer SCR-katalytisch aktiven und einer die Oxidation von Ammoniak katalysierenden Komponente. Sie befinden sich regelmäßig im Unterboden an letzter Stelle des Abgassystems. Sofern zur Oxidation des

eingespeicherten Ammoniaks nicht genügend Stickoxide im System vorhanden sein sollten, kann der Ammoniak über dem ASC auch mit vorhandenem Sauerstoff zu Stickstoff umgesetzt werden.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung neue Abgassysteme vorzustellen, welche den Betrieb eines Verbrennungsmotors, insbesondere eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen, fremdgezündeten Verbrennungsmotors, auch unter der neuen Euro 7-Gesetzgebung erlauben. Insbesondere sollten die entsprechenden Grenzwerte für NH_3 und N_2O neben den angestammten für CO, HC und NOx sicher einzuhalten sein. Darüber hinaus sollte das System aber auch entsprechend robust und agil sein, um den Arbeitsbedingungen im Abgasstrang eines entsprechenden Automobils für eine ausreichende Zeit standhalten zu können.

Diese und weitere, sich für den Fachmann aus dem Stand der Technik ergebenden Aufgaben werden durch ein Abgassystem und ein Verfahren zur Abgasreinigung gemäß den Ansprüchen 1 bzw. 12 gelöst. Die Ansprüche 2 – 11 beziehen sich auf bevorzugte Ausgestaltungen des Abgassystems und sind entsprechend auch auf das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar.

Dadurch, dass man ein Abgassystem zur Verminderung von schädlichen Abgasbestandteile von Verbrennungsmotoren, insbesondere überwiegend stöchiometrisch betriebenen Benzinmotoren, aufweisend einen ersten Dreiwegekatalysator und abstromseitig hierzu einen Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen bereitstellt, welches folgende Bestandteile aufweist:

- eine erste Komponente mit einem übergangsmetallausgetauschten Zeolithen und/oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak in einer ersten Schicht;
- eine zweite Komponente mit einem OSC-freien Edelmetallkatalysator und/oder einem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator in einer zweiten Schicht, wobei

die erste Schicht und die zweite Schicht durch eine Inertschicht voneinander separiert sind, gelangt man relative einfach, dafür aber nicht minder überraschend zur Lösung der gestellten Aufgabe. Das erfindungsgemäße System zeichnet sich durch eine extrem gute Performance hinsichtlich der Verminderung der CO, HC und NOx-Emissionen wie auch der NH_3- und N_2O-Emissionen aus. Es reagiert gut unter den dynamischen Anforderungen im Abgasstrang eines Benzinmotors und es ist entsprechend robust, um auch eine ausreichende Dauer diesen Anforderungen gerecht zu werden.

Die Komponenten des Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen werden durch einen dem Fachmann geläufigen Beschichtungsschritt auf einen Träger, vorzugsweise auf ein Durchflusssubstrat aufgebracht (DE102019100099A1 sowie dort zitierte Literatur). Ein Filtersubstrat wie ein Wandflussfilter ist in diesem Zusammenhang auch möglich. Durchflusssubstrate sind im Stand der Technik übliche Katalysatorträger, die aus Metall z.B. WO17153239A1, WO16057285A1, WO15121910A1 und darin zitierte Literatur) oder keramischen Materialien bestehen können. „Corrugated substrates" können auch als Durchflusssubstrate angesehen werden. Diese sind dem Fachmann als Träger aus gewellten Blättern, welche aus inerten Materialien bestehen, bekannt. Geeignete inerte Materialien sind zum Beispiel faserförmige Materialien mit einem durchschnittlichen Faserdurchmesser von 50 bis 250 µm und einer durchschnittlichen Faserlänge von 2 bis 30 mm. Bevorzugt sind faserförmige hitzebeständige Materialien aus Siliziumdioxid, insbesondere aus Glasfasern. Bevorzugt werden jedoch feuerfeste Keramiken wie zum Beispiel Cordierit, Siliziumcarbit oder Aluminiumtitanat etc. als Honeycomb-Träger eingesetzt. Die Anzahl der Kanäle der Träger pro Fläche wird durch die Zelldichte charakterisiert, welche üblicher Weise zwischen 300 und 900 Zellen pro Quadrat inch (cells per square inch, cpsi) liegt. Die Wanddicke der Kanalwände beträgt bei Keramiken zwischen 0,5 – 0,05 mm.

Die Gesamtmenge der Beschichtung im Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen wird so ausgewählt, dass der erfindungsgemäße Katalysator insgesamt möglichst effizient genutzt wird. Im Falle eines oder mehrerer Durchflusssubstrat(e) kann beispielsweise die Gesamtmenge der Beschichtung (Feststoffanteil) pro Trägervolumen (Gesamtvolumen des Trägers) zwischen 105 und 600 g/L sein, insbesondere zwischen 150 und 400 g/L. Die erste Komponente wird bevorzugt in einer Menge von 50 bis 350 g/L, insbesondere zwischen 120 und 250 g/L, besonders bevorzugt von etwa 145 – 230 g/L Trägervolumen, eingesetzt. Die zweite Komponente wird vorzugsweise von 50 bis 350 g/L, insbesondere zwischen 120 und 250 g/L, besonders bevorzugt von etwa 145 – 230 g/L Trägervolumen, eingesetzt. Die Inertschicht weist vorzugsweise eine Beladung von 10 g/L - 120 g/L, mehr bevorzugt von 20 g/L – 75 g/L auf.

Erfindungsgemäß liegen die Komponenten als separate Beschichtungen übereinander liegend auf dem Substrat vor. Die erste Komponente befindet sich in der ersten Schicht, die zweite Komponente in der zweiten. Bevorzugt ist, wenn die zweite Schicht komplett über der ersten liegt und diese vollständig überdeckt. Die umgekehrte Anordnung ist ebenfalls möglich. Die erste Schicht ragt dabei an keinem Ende über die zweiten Schicht

hinaus. Besonders bevorzugt ist, wenn die beiden Beschichtungen mit den jeweiligen Komponenten gleich lang sind (Fig. 2). Die Länge der Schichten kann vom Fachmann gewählt werden. Sie befinden sich auf bevorzugt auf einem Durchflusssubstrat und nehmen hier eine Länge von mindestens 10% und maximal 100%, mehr bevorzugt 20% - 90% äußerst bevorzugt 30% - 80% der Substratlänge ein. Eine Beschichtung, die über einer anderen liegt, kommt vorliegend vor letzterer als erstes mit dem Abgas in Berührung.

Es sich überraschend als vorteilhaft erwiesen, wenn zwischen den beiden eben genannten Schichten eine dünne weitere, separate Schicht vorhanden ist. Der Fachmann orientiert sich an den weiter vorne erwähnten Beschichtungsmethoden für deren Herstellung. Diese dünne zwischen 5 µm und 200 µm, bevorzugt zwischen 10 µm und 150 µm dicke Schicht hilft, die Alterungsstabilität des Katalysators zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen weiter zu steigern. Wie sich herausgestellt hat, kann ein Nachteil der bekannten Systeme zur Minderung der Ammoniakemissionen der sein, dass die in der ersten Komponente befindlichen Übergangsmetalle wie z.B. Eisen und/oder Kupfer nach längerer Dauer des Gebrauchs im Abgasstrang eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotors dazu neigen, in die Komponente zur Oxidation von Ammoniak zu diffundieren und diese zu vergiften. Eine geringere Aktivität der Ammoniak speichernden als auch der oxidativen Komponente ist die Folge. Als Materialien dieser Schicht kommen insbesondere solche ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Zeolithe oder Mischungen aus einem oder mehreren davon in Frage. Besonders bevorzugt ist in diesem Zusammenhang eine Schicht aus Aluminiumoxid. Bevorzugt enthält die Inertschicht kein SiO_2 oder Zeolithe. Die Inertschicht befindet sich vorzugsweise in gleicher Länge zwischen der ersten Schicht und der zweiten Schicht auf dem Substrat.

Wie oben schon angedeutet besteht eine erste Komponente des Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen aus Zeolithen und/oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak. Prinzipiell sind dem Fachmann die hierfür zur Verfügung stehenden Zeolithe und Zeotype aus dem Dieselsektor bekannt. Die Arbeitsweise der Zeolithe bzw. Zeotype beruht dabei darauf, dass sie Ammoniak in Betriebszuständen des Abgasreinigungssystems zwischenspeichern können, in denen Ammoniak z.B. durch Überreduktion von Stickoxiden über einem anstromseitig verbauten Dreiwegekatalysator entsteht, dieses aber nicht von weiteren herkömmlichen Dreiwegekatalysatoren umgesetzt werden kann, beispielsweise wegen des Mangels an Sauerstoff oder ungenügenden

Betriebstemperaturen. Der so gespeicherte Ammoniak kann dann bei verändertem Betriebszustand des Abgasreinigungssystems ausgespeichert und anschließend oder direkt umgesetzt werden, beispielsweise dann, wenn genügend Sauerstoff oder Stickoxide vorhanden sind.

Zeolithe und Zeotype sind erfindungsgemäß in der ersten Komponente des Katalysators zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen zugegen. Gemäß der Klassifizierung der IZA (https://europe.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_table.php), der internationalen Zeolithvereinigung, können Zeolithe bzw. Zeotype in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Danach werden Zeolithe z.B. gemäß ihres Kanalsystems und ihrer Gerüststruktur unterteilt. Beispielsweise werden Laumontit und Mordenit den Zeolithen zugeordnet, die über ein eindimensionales System von Kanälen verfügen. Ihre Kanäle haben keine Verbindung untereinander. Zeolithe mit zweidimensionalem Kanalsystem zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Kanäle untereinander in einer Art schichtförmigem System verbunden sind. Eine dritte Gruppe weist eine dreidimensionale Gerüststruktur auf mit schichtübergreifenden Verbindungen der Kanäle untereinander. In der vorliegenden Erfindung kommen vorzugsweise zwei- und/oder dreidimensionale Zeolithe bzw. Zeotype zum Einsatz [Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, 2001].

Unter dem Begriff „Zeolith" versteht man erfindungsgemäß poröse Materialien mit einer Gitterstruktur aus eckenverknüpften AlO_4- und SiO_4-Tetraedern gemäß der allgemeinen Formel (W.M. Meier, Pure & Appl. Chem., Vol. 58, No. 10, pp. 1323-1328, 1986):

$$M_{m/z}\,[m\ AlO_2 * n\ SiO_2] * q\ H_2O$$

Die Struktur eines Zeolithen umfasst somit ein aus Tetraedern aufgebautes Netzwerk, das Kanäle und Hohlräume umschließt. Man unterscheidet natürlich vorkommende und synthetisch hergestellte Zeolithe. Unter dem Begriff „Zeotyp" wird eine zeolithähnliche Verbindung verstanden, die denselben Strukturtyp aufweist, wie eine natürlich vorkommende oder eine synthetisch hergestellte Zeolithverbindung, die sich von solchen jedoch dadurch unterscheidet, dass die entsprechende Käfigstruktur nicht ausschließlich aus Aluminium- und Siliziumgerüstatomen aufgebaut ist. In solchen Verbindungen werden die Aluminium- und/oder Siliziumgerüstatome anteilig durch andere drei-, vier- oder fünfwertige Gerüstatome wie beispielsweise B(III), Ga(III), Ge(IV), Ti(IV) oder P(V) ersetzt. In der Praxis am häufigsten zur Anwendung kommt der Ersatz von Aluminium- und/oder

Siliziumgerüstatomen durch Phosphoratome, beispielsweise in den Siliziumaluminiumphosphaten oder in den Aluminiumphosphaten, die in Zeolithstrukturtypen kristallisieren.

Beispiele geeigneter Zeolithe kommen aus der Gruppe der zweidimensionalen oder dreidimensionalen Zeolithe/Zeotype. Bevorzugt gehören sie den Strukturtypen ACO, AEI, AEN, AFN, AFT, AFX, ANA, APC, APD, ATT, BEA, BIK, CDO, CHA, DDR, DFT, EAB, EDI, EPI, ERI, ESV, ETL, DER, GIS, GOO, IHW, ITE, ITW, LEV, KFI, MER, MON, NSI, OWE, PAU, PHI, RHO, RTH, SAT, SAV, SIV, THO, TSC, UEI, UFI, VNI, YUG, ZON an. Besonders bevorzugt ist, wenn die Zeolithe bzw. Zeotype in dem erfindungsgemäßen Autoabgaskatalysator ausgewählt sind aus der Gruppe AEI, AFT, AFX, CHA, DDR, ERI, ESV, ETL, FER, KFI, LEV, UFI und den entsprechenden Zeotypen dieser Strukturtypen, wie z.B: SAPO. Es können auch Mischungen derselben vorliegen.

Zeolithe bzw. Zeotype können auch hinsichtlich ihrer Porenstruktur klassifiziert werden. Es wird unterschieden hinsichtlich kleinporiger, mittelporiger und großporiger Zeolithe. Von akademischen Interesse sind die extra-großporigen Zeolithe. Kleinporige Zeolithe sind solche mit einer größten Ringgröße von 8 Tetraeder-Einheiten. Großporige Zeolithe besitzen eine oberste Ringgröße von 12 Tetraeder-Einheiten (https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Zeolite&oldid=1103217432 sowie dort zitierter Literatur). Als kleinporige Zeolithe oder Zeotype zum Speichern von Ammoniak kommen ganz besonders bevorzugt CHA, AEI, AFX, BIK, DDR, ERI, LEV oder LTA zum Einsatz. Äußerst bevorzugt ist CHA in diesem Zusammenhang. Großporige Zeolithe oder Zeotype zum Speichern von Ammoniak sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus BEA, FAU oder MOR. Ganz besonders bevorzugt ist BEA in diesem Zusammenhang. Eine bekannte Eigenschaft der ionenausgetauschten großporigen Zeolithe ist ihre Fähigkeit, Kohlenwasserstoffe einzuspeichern, was dem formulierten Ammoniakspeicher die Eigenschaften einer sogenannten Kohlenwasserstofffalle verleiht. Während des Kaltstarts können so ankommende Kohlenwasserstoffe eingefangen werden, welche bei höherer Temperatur dann desorbieren und über den vorhandenen dann aktiven Dreiwegkatalysatoren oder Oxidationskatalysatoren umgesetzt werden können.

Die Alterungsstabilität der verwendeten Zeolithe bzw. Zeotype im Abgasstrang von überwiegend stöchiometrisch verbrennenden Motoren ist vorliegend besonders im Fokus, da hier gemeinhin höhere Temperaturen als in einem mager verbrennenden Motor vorherrschen. Insofern sind solche Materialien gewünscht, welche den teils sehr hohen und stark wechselnden hydrothermalen Bedingungen möglichst lange standhalten können.

Auf der anderen Seite ist aber auch die Abgaszusammensetzung eine andere verglichen mit Magermotorenabgas. Die Konzentration insbesondere von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid, welche am erfindungsgemäßen Katalysator ankommen, sind zum einen höher als bei Magermotoren und die Zusammensetzung wechselt auch je nach Fahrweise um den stöchiometrischen Bereich herum (fett/mager-Wechsel). Die hydrothermale Temperaturstabilität von Zeolithen und Zeotypen ist demnach besonders gefragt. Bevorzugt besitzen die verwendeten kleinporigen Zeolithe einen SAR-Wert (silica-to-alumina-ratio) bzw. die Zeotype einen diesem Wert entsprechendes Verhältnis von > 15 bis < 45, ganz bevorzugt von > 20 bis < 35. Äußerst bevorzugt ist ein Bereich von 20 – 30 in diesem Zusammenhang. Bevorzugt besitzen die verwendeten großporigen Zeolithe einen SAR-Wert (silica-to-alumina-ratio) bzw. die Zeotype einen diesem Wert entsprechendes Verhältnis von > 10 bis < 50, ganz bevorzugt von > 10 bis < 40. Äußerst bevorzugt ist ein Bereich von 10 – 30 in diesem Zusammenhang. Zur Berechnung des SAR-Wertes wird bei Zeolithen die Menge an im Gerüst verbleibenden Siliziumatomen zu den Substitutionsatomen (Al-Ionen) ins Verhältnis gesetzt. Es ergibt sich hieraus die Anzahl der negativen Ladungen im Grundkörper und damit ein Maß für die aufzunehmende Anzahl an Gegenionen, bis Elektroneutralität hergestellt ist. Für Zeotype ist ein entsprechendes Verhältnis bestimmbar.

Erfindungsgemäß ist der eingesetzte Zeolith oder Zeotyp mit Übergangsmetallionen ionenausgetauscht. Letztere sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen und/oder Kupfer. Eisen ist besonders bevorzugt, da er im Vergleich zu Kupfer weniger oxidierend auf Ammoniak wirkt. Diese Verbindungen besitzen die Möglichkeit, im Abgas vorhandene Stickoxide und den eingespeicherten Ammoniak im Mageren zu Stickstoff zu komproportionieren. In diesem Fall wirkt der beschriebene Zeolith bzw. Zeotyp wie ein Katalysator zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) (siehe WO2008106518A2, WO2017187344A1, US2015290632AA, US2015231617AA, WO2014062949A1, US2015231617AA). Unter SCR-Fähigkeit wird vorliegend die Fähigkeit verstanden, selektiv NO_x und NH_3 im mageren Abgas in Stickstoff umzuwandeln.

Die vorteilhafter Weise im Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen vorkommenden Metalle, wie Eisen und/oder Kupfer sind in der ersten Komponente in einem bestimmten Anteil vorhanden. Dieser liegt bei 0,4 – 10, mehr bevorzugt 0,8 – 7 und ganz bevorzugt 1,5 – 5,0 Gew.-% an der ersten Komponente. Das Eisen- und/oder Kupfer-zu-Aluminiumverhältnis liegt zwischen 0,05 – 0,8, vorzugsweise zwischen 0,2 – 0,5 und ganz bevorzugt zwischen 0,3 – 0,5 für Zeolithe. Für den Zeotypen gilt ein

entsprechendes Verhältnis für die dort zur Verfügung stehenden Austauschplätze. Die Metalle liegen dabei zumindest teilweise in ionenausgetauschter Form in den Zeolithen bzw. Zeotypen vor. Vorzugsweise werden bereits ionenausgetauschte Zeolithe bzw. Zeotype in die erste Komponente eingebracht. Es kann jedoch auch sein, dass die Zeolithe bzw. Zeotype mit z.B. einem Bindemittel und einer Lösung der Metallionen in einer Flüssigkeit, bevorzugt Wasser, zusammengebracht werden und dann (vorzugsweise sprüh-) getrocknet werden. Hier finden sich dann gewisse Anteile der Metalle in Form der Oxide auch auf dem Bindemittel wieder. Beide Vorgehensweisen sind möglich. Es ist weiterhin möglich, dass die erste Komponente Edelmetall, insbesondere Palladium aufweist. Dieses kann in einer Beladung von 0,177 g/L bis 1,766 g/L (5 bis 50 g/ft^3), mehr bevorzugt in einer Beladung von 0,353 g/L bis 1,059 g/L (10 bis 30 g/ft^3) in dieser Komponente vorhanden sein.

Die erste Komponente kann bevorzugt neben den Zeolithen bzw. Zeotypen weitere nicht katalytisch aktive Komponenten aufweisen, wie z.B. Bindemittel. Als Bindemittel sind beispielsweise nicht oder nur wenig katalytisch aktive temperaturstabile Metalloxide, wie SiO_2, Al_2O_3 und ZrO_2, geeignet. Der Fachmann weiß, welche Materialien hier in Frage kommen. Der Anteil solcher Binder in der ersten Beschichtung kann beispielsweise bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% an der Beschichtung ausmachen. Auch das Bindemittel kann die oben angegebenen Übergangsmetalle, insbesondere Eisen und/oder Kupfer, aufweisen. Bindemittel sind dazu geeignet, ein stärkeres Anhaften der Beschichtung auf einem Träger oder einer weiteren Beschichtung zu gewährleisten. Hierzu ist eine bestimmte Partikelgröße der Metalloxide im Bindemittel vorteilhaft. Diese kann vom Fachmann entsprechend eingestellt werden.

Die im Rahmen dieser Erfindung angesprochene Ammoniakspeicherfähigkeit bzw. -kapazität wird als Quotient aus gespeicherter Masse Ammoniak pro Liter Katalysatorträgervolumen angegeben. Durch die erste Komponente sollte die Ammoniakspeicherfähigkeit des Abgasreinigungssystems auf mindestens 0,25 g Ammoniak pro L Trägervolumen erhöht werden (gemessen im Frischzustand). Insgesamt sollte die Speicherkapazität der eingesetzten Ammoniakspeicherkomponenten in Form der Zeolithe oder Zeotype ausreichen, damit im System zwischen 0,25 und 10,0 g NH_3 pro Liter Trägervolumen, bevorzugt zwischen 0,5 und 8,0 g NH_3 pro Liter Trägervolumen und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 5,0 g NH_3/Liter Trägervolumen Ammoniak gespeichert

werden kann (immer bezogen auf den Frischzustand). Die Zeolithe bzw. Zeotype sind in einer ausreichenden Menge im Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen vorhanden. Die Bestimmung der Ammoniakspeicherfähigkeit ist weiter hinten dargestellt.

Die zweite Komponente besteht aus einem OSC-freien Edelmetallkatalysator und/oder einem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator. Die zweite Komponente kann ggf. auch die oben für die erste Komponente dargestellten Bindemittel aufweisen. Unter Edelmetall werden insbesondere die Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium verstanden. Demgemäß sind die Edelmetalle im OSC-freien bzw. OSC-haltigen Edelmetallkatalysator bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium. OSC bedeutet Oxygen Storage Component - Sauerstoffspeicherkomponente. Ein OSC-haltiger Edelmetallkatalysator weist demnach Sauerstoffspeichermaterialien auf.

Der OSC-freie Edelmetallkatalysator weist hingegen im Wesentlichen keine den Sauerstoff im Abgas des Verbrennungsmotors speichernde Funktion auf. Insbesondere weist diese Komponente Sauerstoffspeichermaterialien, insbesondere Cer-Zirkonium-Mischoxide, von weniger als 10 g/L, bevorzugt weniger als 5 g /L und ganz bevorzugt weniger als 2 g/L Trägervolumen. Als Speichermaterial wird die gesamte Menge an z.B. Cer- oder Cer-Zirkonium-Mischoxiden angesehen, samt der vorhandenen Dotierungselemente.

Entsprechende OSC-freie Edelmetallkatalysatoren haben die Befähigung im schon leicht mageren Abgas eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotors oxidativ auf die vorhandenen Stoffe (NH_3, HC, CO) zu wirken. Diese Komponente ist dabei bevorzugt so ausgelegt, dass sie bei entsprechend niedrigen Temperaturen schon aktiv wird. Der im Zeolith bzw. Zeotyp eingespeicherte Ammoniak wird hier über diese Komponente bevorzugt in nichtschädlichen Stickstoff umgewandelt. Die Oxidationswirkung sollte nicht zu groß sein, da ansonsten aus der Ammoniakoxidation ein gewisser Anteil an dem starken Treibhausgas N_2O gebildet wird.

Die zweite Komponente in Form eines OSC-freien Edelmetallkatalysators weist demnach Materialien auf, die oxidativ auf u.a. Ammoniak wirken. Normalerweise enthält diese Komponente ein temperaturstabiles, hochoberflächiges Metalloxid und mindestens ein Edelmetall ausgewählt aus der Gruppe Rhodium, Platin und Palladium. Der Gesamtedelmetallgehalt dieser Komponente beträgt vorzugsweise von 0,015 – 5 g/L, mehr bevorzugt von 0,035 – 1,8 g/L und besonders bevorzugt von 0,07 – 1,2 g/L

Trägervolumen. Für den Einsatz in dieser oxidativ auf Ammoniak wirkenden Komponente bieten sich insbesondere die Edelmetalle Platin oder Palladium, oder Platin und Palladium zusammen an. Dabei kann der Fachmann vorzugsweise wählen, ob er das stark oxidativ wirkende Platin alleine oder ggf. in Verbindung mit Palladium in der zweiten Beschichtungsschicht einsetzt. Kommt Platin und/oder Palladium zum Einsatz, so sollte sich ersteres im Bereich von 0,015 – 1,42 g/L, mehr bevorzugt 0,035 – 0,35 g/L Trägervolumen in der Beschichtung befinden. Palladium kann bei Vorhandensein in der Beschichtung zwischen 0,015 – 1,42 g/L, bevorzugt 0,035 – 0,35 g/L Trägervolumen zugegen sein. Das Gewichtsverhältnis von Platin zu Palladium sollte zwischen 1:0 und 1:5, mehr bevorzugt 1:0 und 1:4 und ganz bevorzugt 1:0 und 1:2 betragen.

Die Edelmetalle in der OSC-freien zweiten Komponente sind wie gesagt auf einem oder mehreren temperaturstabilen, hochoberflächigen Metalloxiden als Trägermaterialien fixiert. Als Trägermaterialien kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck geläufigen Materialien in Betracht. Solche Materialien sind insbesondere Metalloxide mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 250 m^2/g, bevorzugt von 100 bis 200 m^2/g (bestimmt nach DIN 66132 – neueste Fassung am Anmeldetag). Besonders geeignete Trägermaterialien für die Edelmetalle sind ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Aluminiumoxid, dotiertes Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titandioxid und Mischoxiden aus einem oder mehreren davon. Dotierte Aluminiumoxide sind beispielsweise Lanthanoxid-, Zirkoniumoxid-, Bariumoxid- und/oder Titanoxid-dotierte Aluminiumoxide. Mit Vorteil wird Aluminiumoxid oder Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid eingesetzt, wobei im letztgenannten Fall Lanthan in Mengen von insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils berechnet als La_2O_3 und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides, verwendet wird. Auch im Fall von mit Bariumoxid dotiertem Aluminiumoxid ist der Anteil an Bariumoxid insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils berechnet als BaO und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides. Ein weiteres geeignetes Trägermaterial ist Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, dessen Oberfläche mit Lanthanoxid, mit Bariumoxid und/oder mit Strontiumoxid beschichtet ist. Diese Komponente umfasst bevorzugt mindestens ein Aluminiumoxid oder dotiertes Aluminiumoxid. Vorteilhaft ist in diesem Zusammenhang insbesondere La-stabilisiertes γ-Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 100 bis 200 m^2/g. Solches aktives Aluminiumoxid ist in der Literatur vielfach beschrieben und am Markt erhältlich.

Der Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen weist alternativ oder kumulativ zum OSC-freien Edelmetallkatalysator einen OSC-haltigen

Edelmetallkatalysator auf. Hier sind neben den Edelmetallen und den eben genannten temperaturstabilen, hochoberflächigen Metalloxiden auch Sauerstoffspeichermaterialien im Edelmetallkatalysator vorhanden (OSC-haltig). Als Sauerstoffspeichermaterialien werden durchweg Cer- oder Cer-Zirkonium-Mischoxide (siehe weiter unten) verwendet. Demzufolge zeichnet sich ein OSC-haltiger Edelmetallkatalysator durch das Vorhandensein einer bestimmten Menge an diesen Sauerstoffspeichermaterialien aus. Insbesondere weist diese Komponente Sauerstoffspeichermaterialien in einer Menge von mehr als 10 g/L bevorzugt mehr als 15 g /L und ganz bevorzugt mehr als 20 g/L Trägervolumen. Hierbei wird das gesamte Cer-Zirkonium-Mischoxid mit all seinen Bestandteilen eingerechnet.

Entsprechende OSC-haltige Edelmetallkatalysatoren haben die Befähigung im schon leicht fetten Abgas eines überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotors oxidativ auf die vorhandenen Stoffe (NH_3, HC, CO) zu wirken. Diese Komponente ist dabei bevorzugt so ausgelegt, dass sie bei entsprechend niedrigen Temperaturen schon aktiv wird. Der im Zeolith bzw. Zeotyp eingespeicherte Ammoniak wird hier über diese Komponente bevorzugt in nichtschädlichen Stickstoff umgewandelt. Die Oxidationswirkung sollte nicht zu groß sein, da ansonsten aus der Ammoniakoxidation ein gewisser Anteil an dem starken Treibhausgas N_2O gebildet wird.

Die Edelmetalle im OSC-haltigen Edelmetallkatalysator sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladium oder Rhodium oder Platin, Platin und Rhodium, Palladium und Rhodium bzw. Palladium und Rhodium und Platin zusammen. Bevorzugt handelt es sich bei diesem Katalysator um eine mit dreiwegekatalytischer Fähigkeit ausgestattete Beschichtung. Diese weist besonders bevorzugt Edelmetalle ausgewählt aus der Gruppe Platin und Rhodium, Palladium und Rhodium, vorzugsweise Rhodium alleine auf. In dem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator können die Edelmetalle nur auf den temperaturstabilen, hochoberflächigen Trägermaterialien abgeschieden vorliegen. Bevorzugt ist jedoch, wenn die Edelmetalle sowohl auf den genannten Trägermaterialien als auch auf den Sauerstoffspeichermaterialien abgeschieden vorliegen.

Sofern Rhodium in dieser Komponente vorhanden ist (ob alleine oder in Kombination mit den anderen vorher genannten Edelmetallen), sollte sich dieses vorzugsweise im Bereich von 0,035 – 1,0 g/L, mehr bevorzugt 0,1 – 0,35 g/L Trägervolumen in der jeweiligen Komponente befinden. Sofern Palladium und/oder Platin ebenfalls in dieser Komponente vorhanden sind, gelten die oben für die OSC-freien Edelmetallkatalysatoren genannten

Bereiche für diese Metalle. Geeignete dreiwegekatalytisch aktive Beschichtungen sind beispielsweise in DE102013210270A1, DE102020101876A1, EP3247493A1, EP3727655A1 beschrieben.

Moderne Ottomotoren werden unter Bedingungen mit einem diskontinuierlichen Verlauf der Luftzahl λ betrieben. Sie unterliegen in definierter Weise einem periodischen Wechsel der Luftzahl λ und somit einem periodischen Wechsel von oxidierenden und reduzierenden Abgasbedingungen. Dieser Wechsel der Luftzahl λ ist in beiden Fällen wesentlich für das Abgasreinigungsergebnis. Hierzu wird der Lambdawert des Abgases mit sehr kurzer Zyklenzeit (ca. 0,5 bis 5 Hertz) und einer Amplitude $\Delta\lambda$ von $0{,}005 \leq \Delta\lambda \leq 0{,}05$ um den Wert $\lambda = 1$ (reduzierende und oxidierende Abgasbestandteile liegen in stöchiometrischem Verhältnis zueinander vor) geregelt. Aufgrund der dynamischen Betriebsweise des Motors im Fahrzeug treten zudem Abweichungen von diesem Zustand auf. Damit sich die genannten Abweichungen vom stöchiometrischen Punkt nicht nachteilig auf das Abgasreinigungsergebnis bei Überleiten des Abgases über den Dreiwegkatalysator auswirken, gleichen im Katalysator enthaltene Sauerstoffspeichermaterialien diese Abweichungen bis zu einem gewissen Grad aus, indem sie Sauerstoff nach Bedarf aus dem Abgas aufnehmen oder ins Abgas abgeben (Catalytic Air Pollution Control, Commercial Technology, R. Heck et al., 1995, S. 90).

In den OSC-haltigen Edelmetallkatalysatoren (wie in moderne Dreiwegkatalysatoren) befinden sich daher Sauerstoffspeichermaterialien, insbesondere Cer oder Ce/Zr-Mischoxide. Das Masseverhältnis von Ceroxid zu Zirkoniumoxid kann in diesen Mischoxiden in weiten Grenzen variieren. Es beträgt beispielsweise 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,15 bis 1 oder 0,2 bis 0,9. Bevorzugte Cer/Zirkonium-Mischoxide umfassen ein oder mehrerer Seltenerdmetalloxide und können somit als Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide bezeichnet werden. Der Begriff „Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid“ im Sinne der vorliegender Erfindung schließt physikalische Mischungen aus Ceroxid, Zirkoniumoxid und Seltenerdoxid aus. Vielmehr sind „Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide“ durch eine weitgehend homogene, dreidimensionale Kristallstruktur gekennzeichnet, die idealerweise frei ist von Phasen aus reinem Ceroxid, Zirkoniumoxid bzw. Seltenerdoxid (sogenannte feste Lösung). Je nach Herstellungsverfahren können aber auch nicht vollständig homogene Produkte entstehen, die in der Regel ohne Nachteil verwendet werden können. Analoges gilt für Cer/Zirkonium-Mischoxide, die kein Seltenerdmetalloxid enthalten. Im Übrigen umfasst der Begriff Seltenerdmetall bzw. Seltenerdmetalloxid im Sinne vorliegender Erfindung kein Cer bzw. kein Ceroxid. Als

Seltenerdmetalloxide in den Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxiden kommen beispielsweise Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid und/oder Samariumoxid in Betracht. Bevorzugt sind Lanthanoxid, Yttriumoxid und/oder Praseodymoxid. Besonders bevorzugt als Seltenerdmetalloxide sind Lanthanoxid und/oder Yttriumoxid und ganz besonders bevorzugt ist das gemeinsame Vorliegen von Lanthanoxid und Yttriumoxid, Yttriumoxid und Praseodymoxid, sowie Lanthanoxid und Praseodymoxid im Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. In einer bevorzugten Ausführungsform weist dieser Edelmetallkatalysator zwei unterschiedliche Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide, vorzugsweise eines mit La und Y dotiertes und eines mit La und Pr dotiertes auf. In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Sauerstoffspeicherkomponenten vorzugsweise frei von Neodymoxid.

Der Anteil an Seltenerdmetalloxid(en) in den Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxiden liegt vorteilhaft bei 3 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide als Seltenerdmetall Yttriumoxid enthalten, so ist dessen Anteil bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetallmischoxide als Seltenerdmetall Praseodymoxid enthalten, so ist dessen Anteil bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide als Seltenerdmetall Lanthanoxid und ein weiteres Seltenerdoxid enthalten, wie zum Beispiel Yttriumoxid oder Praseodymoxid, so ist deren Massenverhältnis insbesondere 0,1 bis 1,25, bevorzugt 0,1 bis 1. Üblicherweise enthält dieser Edelmetallkatalysator Sauerstoffspeichermaterialien in Mengen von 15 bis 120 g/l, bezogen auf das Volumen des Trägers bzw. Substrates.

Die OSC-haltigen Edelmetallkatalysatoren weisen ebenfalls die für die OSC-freien Edelmetallkatalysatoren genannten temperaturstabilen, hochoberflächigen Trägermaterialien und zusätzlich zu diesen den Sauerstoff speichernde Materialien auf. Das Masseverhältnis von temperaturstabilen, hochoberflächigen Trägermaterialien und Sauerstoffspeicherkomponenten in dieser Komponente beträgt üblicherweise 0,25 bis 1,5, beispielsweise 0,3 bis 1,3. In einer beispielhaften Ausführungsform beträgt das Gewichtsverhältnis der Summe der Massen aller Trägermaterialien, wie z.B. Aluminiumoxide (einschließlich dotierter Aluminiumoxide) zur Summe der Massen aller Cer/Zirkonium-Mischoxide im OSC-haltigen Edelmetallkatalysator beträgt 10:90 bis 75:25, bevorzugt 20:80 bis 65:35..

Die erste und die zweite Komponente bilden vorzugsweise einen Ammoniakspeicher und eine Funktion zur Oxidation von Ammoniak zu Stickstoff ab (z.B. wie in WO2008106523A2). Sofern zur Oxidation des eingespeicherten Ammoniaks nicht genügend Stickoxide im System vorhanden sein sollten, kann der Ammoniak über der zweiten Komponente auch mit vorhandenem Sauerstoff zu Stickstoff umgesetzt werden. In beiden Fällen erfolgt möglichst keine Abgabe von Ammoniak oder N_2O an die Umwelt. Im weitesten Sinne können daher die erste Komponente und die zweite Komponente des Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen bevorzugt aus einer ammoniakspeichernden Beschichtung gepaart mit einer oxidativ auf Ammoniak wirkenden zweiten Beschichtung bestehen. Als solche liegen sie erfindungsgemäß in separaten Beschichtung übereinander auf dem Substrat vor. Besonders bevorzugt ist es, wenn beide Beschichtungen gleich lang sind. Dabei ist es ganz besonders bevorzugt, wenn der OSC-haltige Edelmetallkatalysator der Komponente zwei als Oberschicht über der erste Komponente aus Zeolithen und/oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak als Unterschicht lokalisiert ist. Äußerst bevorzugt sind keine weiteren Schichten unter oder über diesen zwei Beschichtungen auf dem Substrat vorhanden, ausgenommen die Inertschicht.

Das vorliegende Abgassystem weist einen ersten Dreiwegekatalysator und einen abstromseitig positionierten Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen auf. Der erste Dreiwegekatalysator kann dabei die gleichen Bestandteile aufweisen wie der OSC-haltige Edelmetallkatalysator der zweiten Komponente. Bevorzugt ist er wie in DE102013210270A1, DE102020101876A1, EP3247493A1, EP3727655A1, vorzugsweise wie in EP3247493A1 beschrieben aufgebaut. Abstromseitig bezeichnet die Tatsache, dass der Abgasfluss zuerst den anstromseitigen Katalysator trifft und anschließend erst den abstromseitig positionierten. Für anstromseitig gilt das Umgekehrte.

Es hat sich im Hinblick auf die Euro 7-Gesetzgebung als vorteilhaft erwiesen, wenn ein Abgassystem für einen überwiegend stöchiometrisch verbrennenden Motor ein Aggregat zum Filtern kleiner Ruß- und Aschepartikel aufweist. Bevorzugt ist demnach ein Abgassystem, dass zusätzlich einen ggf. katalytisch beschichteten GPF zwischen dem ersten Dreiwegekatalysator und dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen aufweist (Fig. 5). GPF sind Gasoline Partikel Filter und sind dem Fachmann hinlänglich bekannt (EP3737491A1, EP3601755A1). Besonders bevorzugt ist ein Abgasdesign, bei dem der erste Dreiwegekatalysator und der GPF in motornaher Position verbaut sind.

Motornah im Sinne der Erfindung bezeichnet einen Bereich im Abgasstrang, der sich in motornaher Position befinden, also ca. 10 – 80 cm, vorzugsweise 20 – 60 cm vom Motorausgang entfernt. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, wenn der Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen im Unterboden eines Fahrzeugs in Abgasrichtung an letzter Stelle verbaut ist, so dass danach das Abgas dann an die Umgebungsluft abgegeben wird. Gleichfalls kann das Abgassystem noch weitere Abgasaggregate wie weitere Dreiwegkatalysatoren oder Kohlenwasserstoffspeicher (HC-Traps) oder Stickoxidspeicher (LNT) aufweisen. Der Unterboden ist der Bereich unterhalb der Fahrerkabine.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform befindet sich zwischen dem ersten Dreiwegekatalysator und vor dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen im erfindungsgemäßen Autoabgassystem mindestens ein zweiter Dreiwegekatalysator (TWC). Die Dreiwegeaktivität ist weiter vorne schon beschrieben worden. Es wird explizit auf das dortige Bezug genommen, insbesondere was die Art und Menge der einzelnen Bestandteile anbelangt. Bei diesem Dreiwegekatalysator handelt es sich vorzugsweise um einen wie er im Stand der Technik beschrieben ist (DE102013210270A1, DE102020101876A1, EP3247493A1, EP3727655A1). Bei den TWCs sind gezonte oder gelayerte Ausführungsformen mittlerweile der Normalfall. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform besitzt im erfindungsgemäßen Autoabgassystem zumindest einer der zusätzlichen Katalysatoren mit Dreiwegeaktivität einen 2-Schichtaufbau mit zwei unterschiedlichen Dreiwegebeschichtungen, vorzugsweise wie in EP3247493A1 beschrieben. Der eben beschriebene zumindest zweite Dreiwegekatalysator im erfindungsgemäßen Abgassystem kann im Unterboden des Fahrzeugs verbaut sein, er kann sich jedoch auch in motornaher Position befinden. Die Fülle an möglichen Euro 7 Systemen ist groß. So können pro Abgasstrang bis zu 4 Dreiwegekatalysatoren vor dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen vorhanden sein.

In einer alternativen Ausführungsform befindet sich vor dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen mindestens ein Dreiwegekatalysator und ein ggf. katalytisch beschichteter Wandflussfilter (GPF). Der Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen befindet sich dabei im Unterboden bevorzugt an letzter Stelle und in fluider Kommunikation mit dem oder den weiteren Katalysatoren bzw. dem Filter des Autoabgassystems. Bevorzugt weist das Autoabgassystem dabei keine zusätzliche Einspritzeinrichtung für Ammoniak oder eine Vorläuferverbindung für Ammoniak auf. Möglich ist allerdings, dass sich im Abgasstrang aufstromseitig zum Katalysator zur

Verminderung der Ammoniak-Emissionen oder aufstromseitig zum Wandflussfilter eine Zugabeeinheit für Sekundärluft befindet (analog WO2019219816A1).

In einem weiteren Aspekt bezieht sich die vorliegende Erfindung auf ein Verfahren zur Verminderung schädlichen Abgasbestandteile von überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere fremdgezündeten Benzinmotoren, bei dem das Abgas über ein erfindungsgemäßes Abgassystem geleitet wird. Es sei darauf hingewiesen, dass die bevorzugten Ausführungsformen des Autoabgassystems mutatis mutandis auch für das vorliegende Verfahren gelten.

Die vorliegende Erfindung richtet sich auf ein Abgasreinigungssystem insbesondere für stöchiometrisch betriebene Verbrennungsmotoren. Es gibt Betriebspunkte eines stöchiometrisch verbrennenden Motors, bei dem ein fettes Abgas innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls erzeugt wird. Das kann dazu führen, dass über einem Dreiwegekatalysator ankommende Stickoxide überreduziert werden zu Ammoniak. Dieser Ammoniak sollte nicht an die Umwelt abgegeben werden. Der Ammoniak wird daher über dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen eingespeichert und anschließend bei leicht oxidierenden Bedingungen zu Stickstoff oxidiert werden. Dabei muss auch hier darauf geachtet werden, dass möglichst keine Überoxidation zu N_2O stattfindet. Selbst nach intensiver Alterung zeigt sich das Abgassystem robust genug, um die Euro 7-Anforderungen vollständig zu erfüllen. Die zusätzliche Inertschicht verhindert offensichtlich ein Diffundieren der Übergangsmetalle in die zweite Komponente zur Ammoniakoxidation, wodurch dessen hohe Aktivität auch nach harten Alterungsbedingungen noch gut erhalten bleibt. Dies verspricht eine lange aktive Lebensdauer des anvisierten Abgassystems.

Figuren:

Fig. 1: Chart zur Erläuterung der Messung der Ammoniakspeicherfähigkeit.

Fig. 2: Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen (1), Beschichtung mit metallfreien Zeolithen oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak (2) und einer Beschichtung mit einem OSC-freien Edelmetallkatalysator und/oder einem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator (3) und Inertschicht (4).

Fig. 3: Schematische Darstellung der in Unterboden-Position getesteten Katalysatoren.

Fig. 4: Emissionswerte für Katalysatoren mit und ohne Inertschicht im Vergleich.

Fig. 5: Erfindungsgemäßes Abgassystem mit motonahem Dreiwegkatalysator (A), motornahem GPF (B) und folgendem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen (C).

Beispiele:

A. Bestimmung der Ammoniakspeicherkapazität

Diese wird experimentell in einem Strömungsrohrreaktor bestimmt. Zur Vermeidung von unerwünschter Ammoniakoxidation am Reaktormaterial wird ein Reaktor aus Quarzglas verwendet. Aus dem Bereich des Katalysators, dessen Ammoniakspeicherkapazität bestimmt werden soll, wird ein Bohrkern als Prüfling entnommen. Bevorzugt wird ein Bohrkern mit 1 Zoll Durchmesser und 3 Zoll Länge als Prüfling entnommen. Der Bohrkern wird in den Strömungsrohrreaktor eingesetzt und bei einer Temperatur von 600 °C in einer Gasatmosphäre aus 500 ppm Stickstoffmonoxid, 5 Vol.-% Sauerstoff, 5 Vol.-% Wasser und Rest Stickstoff mit einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} für 10 Minuten konditioniert. Anschließend wird in einem Gasgemisch aus 0 Vol.-% Sauerstoff, 5 Vol.-% Wasser und Rest Stickstoff mit einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} die Messtemperatur von 200 °C angefahren. Nach Stabilisierung der Temperatur wird die NH_3-Speicherphase durch Aufschalten eines Gasgemisches aus 450 ppm Ammoniak, 0 Vol.-% Sauerstoff, 5 Vol.-% Wasser und Rest Stickstoff mit einer Raumgeschwindigkeit von 30000 h^{-1} eingeleitet. Dieses Gasgemisch bleibt so lange aufgeschaltet, bis abströmseitig vom Prüfling eine stationäre Ammoniakdurchbruchskonzentration verzeichnet wird. Die auf dem Prüfling eingespeicherte Masse an Ammoniak wird aus der aufgezeichneten Ammoniak-Durchbruchskurve durch Integration vom Start der NH_3-Speicherphase bis zum Erreichen der Stationarität unter Einbeziehung der gemessenen stationären NH_3-Durchbruchskonzentration sowie dem bekannten Volumenfluss berechnet (schraffierte Fläche in der Figur 1). Die Ammoniakspeicherkapazität wird berechnet als Quotient aus der eingespeicherten Masse an Ammoniak, geteilt durch das Volumen des getesteten Bohrkerns.

B. Herstellung der ammoniakspeichernden SCR-Schichten: Herstellung der eisenhaltigen SCR-Beschichtung

Die Herstellung der eisenhaltigen Zeolithbeschichtung erfolgte mit Hilfe eines Washcoats bestehend aus einem Zeolith vom Strukturtyp BEA, Eisen(III)-nitrat-Lösung und einer geeigneten Menge eines Bindersystems bestehend aus einer Al_2O_3- und einer SiO_2-Komponente, wobei eine Palladium-Konzentration von 0.706 g/L (20 g/ft^3) in der SCR-Schicht durch Zugabe von $Pd(NO_3)_2$-Lösung zum Washcoat eingestellt wurde. Die

Beschichtung mit der angestrebten Washcoat-Menge von 222 g/L erfolgte in zwei Schritten über 100% der Substratlänge. Der so erhaltene beschichtete Katalysator wurde bei 90 °C getrocknet und anschließend für 15 min bei 350 °C kalziniert und für 2 h bei 550 °C in Luft getempert.

C. Herstellung der Inertschicht

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde in Wasser suspendiert und nach einstündigem Rühren zweimal mittels Kreismahlung und einmal mittels linearer Mahlung gemahlen. Die so erhaltene Suspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Substrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge erfolgte. Die Gesamtbeladung dieses Washcoats auf dem Katalysator betrug 50 g/L. Der so erhaltene beschichtete Katalysator wurde bei 90 °C getrocknet und anschließend für 15 min bei 350 °C kalziniert und für 2 h bei 550 °C in Luft getempert.

D. Herstellung der edelmetallhaltigen Beschichtungen mit TWC-Aktivität

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer Sauerstoffspeicherkomponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, 60 Gew.-% Zirkoniumoxid, 3.5 Gew.-% Lanthanoxid und 12.5 Gew.-% Yttriumoxid umfasste, und Lanthanacetat als zusätzlicher Lanthanoxidquelle in Wasser suspendiert. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid zu Sauerstoffspeicherkomponente zu zusätzlichem Lanthanoxid betrug 43.6:55.7:0.7. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Substrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge erfolgte. Die Gesamtbeladung dieses Washcoats auf dem Katalysator betrug 122 g/L, die Edelmetallbeladung 0.177 g/L (5 g/ft^3). Der so erhaltene beschichtete Katalysator wurde getrocknet und anschließend kalziniert.

Es wurden Katalysatoren wie in den Fig. 3 schematisch gezeigt hergestellt.

E. Alterung und Testung der Katalysatoren

Alterungsbedingungen:

Zur Bestimmung der katalytischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Katalysatoren wurden diese zunächst in einer Motorprüfstandsalterung hinter einem motornahen TWC

in Unterboden-Position gealtert („Fuel-Cut-Alterung"). Die Alterung besteht aus einer Schubabschaltungsalterung mit 950 °C Abgastemperatur vor dem Eingang des motornahen TWC (Maximale Betttemperatur 1030 °C). Die Alterungsdauer und die Einlasstemperatur für den Katalysator in Unterboden-Position sind jeweils individuell für jeden Test angegeben.

Testbedingungen:

Die unterschiedlichen Katalysatoren wurden in Unterboden-Position an einem hochdynamischen Motorprüfstand in einem WLTC-Fahrzyklus getestet. Hierbei wurde ein in Serie produzierter Pd/Rh-haltiger TWC im gealterten Zustand in motornaher Position platziert. Der Wert „Verringerung der NH_3-Emissionen" bezieht sich jeweils auf die NH_3-Emissionen eines Systems mit einem der gezeigten Katalysatoren in Unterboden-Position über den gesamten Fahrzyklus im Verhältnis zu den Emissionen des entsprechenden Systems in Abwesenheit eines Katalysators in Unterboden-Position.

F. Ergebnisse

Vergleich von Katalysatoren mit und ohne inerter Zwischenschicht:
Siehe Fig. 4

Alle Katalysatoren enthalten 20 g/ft^3 Pd in der Zeolith-Beschichtung und 5 g/ft^3 Rh in der TWC-Beschichtung.

Alterung: Fuel-Cut-Alterung, 19 h, 830 °C Einlasstemperatur für die Katalysatoren in Unterboden-Position

Volumen des Unterboden-Katalysators: 0.83 L

Ein Katalysator, in dem eine inerte Al_2O_3-Beschichtung zwischen der Zeolith-Unterschicht und der TWC-Oberschicht eingefügt ist, zeigt eine verbesserte katalytische Performance im Vergleich zu einem entsprechenden Katalysator, der nicht über eine derartige Inertschicht verfügt.

Anspringverhalten von TWC-Katalysatoren mit und ohne inerter Zwischenschicht (siehe Tabelle 1):

Katalysatoren mit und ohne inerter Schicht zwischen der Zeolith- und der TWC-Beschichtung werden miteinander verglichen. Tabelle 1 zeigt die Temperaturen, bei denen die Katalysatoren nach einer Fuel-Cut-Alterung in Unterboden-Position in einem Light-Off-Test 50%-igen Umsatz für Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide zeigen. Ein niedrigerer T_{50}-Wert entspricht einer höheren katalytischen Aktivität. Der Katalysator B mit Inertschicht zeigt in diesem Test eine überlegene Performance.

Tab. 1:

	T_{50} LO HC	T_{50} LO CO	T_{50} NO_x
A	341	336	334
B	324	316	314

Patentansprüche

1. Abgassystem zur Verminderung von schädlichen Abgasbestandteile von Verbrennungsmotoren, insbesondere überwiegend stöchiometrisch betriebenen Benzinmotoren, aufweisend einen ersten Dreiwegekatalysator und abstromseitig hierzu einen Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen,
dadurch gekennzeichnet, dass
dieser folgende Bestandteile aufweist:
- eine erste Komponente mit einem übergangsmetallausgetauschten Zeolithen und/oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak in einer ersten Schicht;
- eine zweite Komponente mit einem OSC-freien Edelmetallkatalysator und/oder einem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator in einer zweiten Schicht, wobei die erste Schicht und die zweite Schicht durch eine Inertschicht voneinander separiert sind.

2. Abgassystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Inertschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, dotiertes Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Titandioxid, Zeolithen oder Mischoxiden aus einem oder mehreren davon.

3. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Inertschicht eine Dicke von 5 µm - 200 µm besitzt.

4. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Zeolithe oder Zeotype zur Speicherung von Ammoniak ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus CHA, AEI, AFX, BEA, BIK, DDR, ERI, FER, LEV oder LTA.

5. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Übergangsmetalle Eisen und/oder Kupfer vorliegen.

6. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass

die erste Komponente eine Ammoniakspeicherfähigkeit von zwischen 0,25 und 10,0 g NH_3 pro Liter Trägervolumen aufweist.

7. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Edelmetalle im OSC-freien bzw. OSC-haltigen Edelmetallkatalysator ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium.

8. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Falle des Vorhandenseins von OSC-haltigen Edelmetallkatalysatoren die Edelmetalle dabei sowohl auf temperaturstabilen, hochoberflächigen Trägermaterialien als auch auf den Sauerstoffspeichermaterialien abgeschieden vorliegen.

9. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen GPF zwischen dem ersten Dreiwegekatalysator und dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen aufweist.

10. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Dreiwegekatalysator und der GPF in motornaher Position verbaut sind.

11. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen im Unterboden eines Fahrzeugs in Abgasrichtung an letzter Stelle verbaut ist.

12. Verfahren zur Verminderung schädlichen Abgasbestandteile von überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere fremdgezündeten Benzinmotoren,‘ dadurch gekennzeichnet, dass das Abgas über ein Abgassystem gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche geleitet wird.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE
beim Internationalen Büro eingegangen am 15. September 2023 (15.09.2023)

1. Abgassystem zur Verminderung von schädlichen Abgasbestandteile von Verbrennungsmotoren, insbesondere überwiegend stöchiometrisch betriebenen Benzinmotoren, aufweisend einen ersten Dreiwegekatalysator und abstromseitig hierzu einen Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen,
dadurch gekennzeichnet, dass
dieser folgende Bestandteile aufweist:
- eine erste Komponente mit einem übergangsmetallausgetauschten Zeolithen und/oder Zeotypen zur Speicherung von Ammoniak in einer ersten Schicht;
- eine zweite Komponente mit einem OSC-freien Edelmetallkatalysator und/oder einem OSC-haltigen Edelmetallkatalysator in einer zweiten Schicht, wobei die erste Schicht und die zweite Schicht durch eine Inertschicht voneinander separiert sind,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Zeolithe bzw. Zeotype ausgewählt sind aus der Gruppe AEI, AFT, AFX, CHA, DDR, ERI, ESV, ETL, FER, KFI, LEV, UFI.

2. Abgassystem nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Inertschicht ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, dotiertes Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Zirkonoxid, Titandioxid, Zeolithen oder Mischoxiden aus einem oder mehreren davon.

3. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Inertschicht eine Dicke von 5 µm - 200 µm besitzt.

4. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Zeolithe oder Zeotype zur Speicherung von Ammoniak ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus CHA, AEI, AFX, BEA, BIK, DDR, ERI, FER, LEV oder LTA.

5. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
als Übergangsmetalle Eisen und/oder Kupfer vorliegen.

6. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die erste Komponente eine Ammoniakspeicherfähigkeit von zwischen 0,25 und 10,0 g NH_3 pro Liter Trägervolumen aufweist.

7. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Edelmetalle im OSC-freien bzw. OSC-haltigen Edelmetallkatalysator ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Palladium, Platin, Rhodium.

8. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
im Falle des Vorhandenseins von OSC-haltigen Edelmetallkatalysatoren die Edelmetalle dabei sowohl auf temperaturstabilen, hochoberflächigen Trägermaterialien als auch auf den Sauerstoffspeichermaterialien abgeschieden vorliegen.

9. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
es zusätzlich einen GPF zwischen dem ersten Dreiwegekatalysator und dem Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen aufweist.

10. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der erste Dreiwegekatalysator und der GPF in motornaher Position verbaut sind.

11. Abgassystem nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass
der Katalysator zur Verminderung der Ammoniak-Emissionen im Unterboden eines Fahrzeugs in Abgasrichtung an letzter Stelle verbaut ist.

12. Verfahren zur Verminderung schädlichen Abgasbestandteile von überwiegend stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere fremdgezündeten Benzinmotoren,‘
dadurch gekennzeichnet, dass
das Abgas über ein Abgassystem gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche geleitet wird.

Fig. 1:

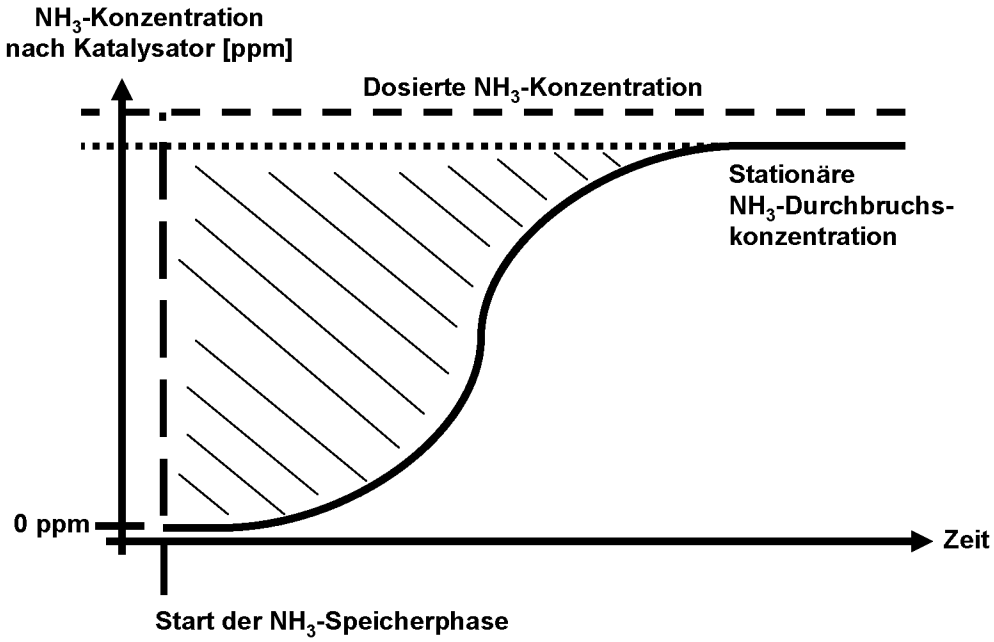

NH3-Konzentration
nach Katalysator [ppm]
Dosierte NH3-Konzentration
Stationäre
NH3-Durchbruchs-
konzentration
0 ppm
Zeit
Start der NH3-Speicherphase

Fig. 2:

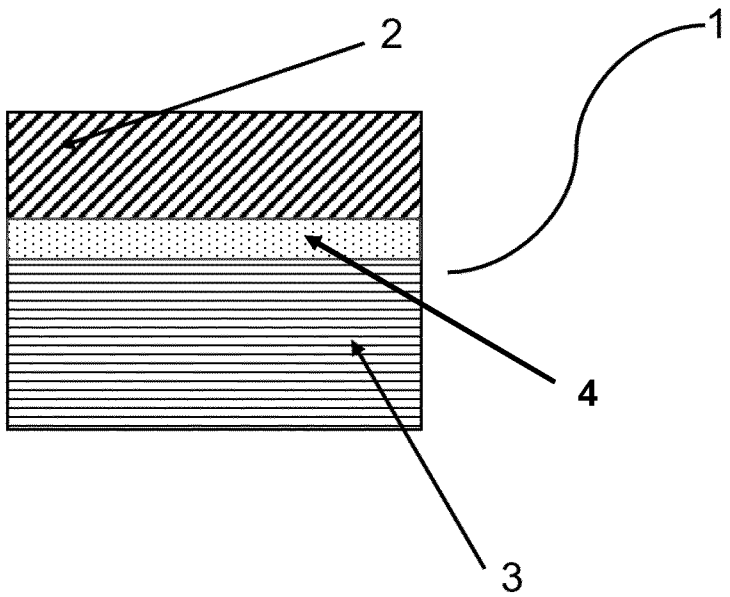

2
1
4
3

Fig. 3:

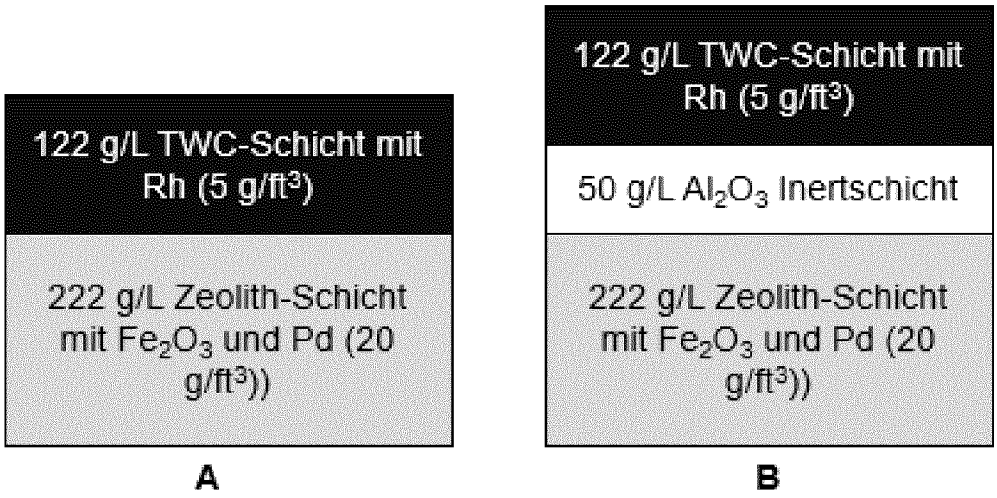


Fig. 4:

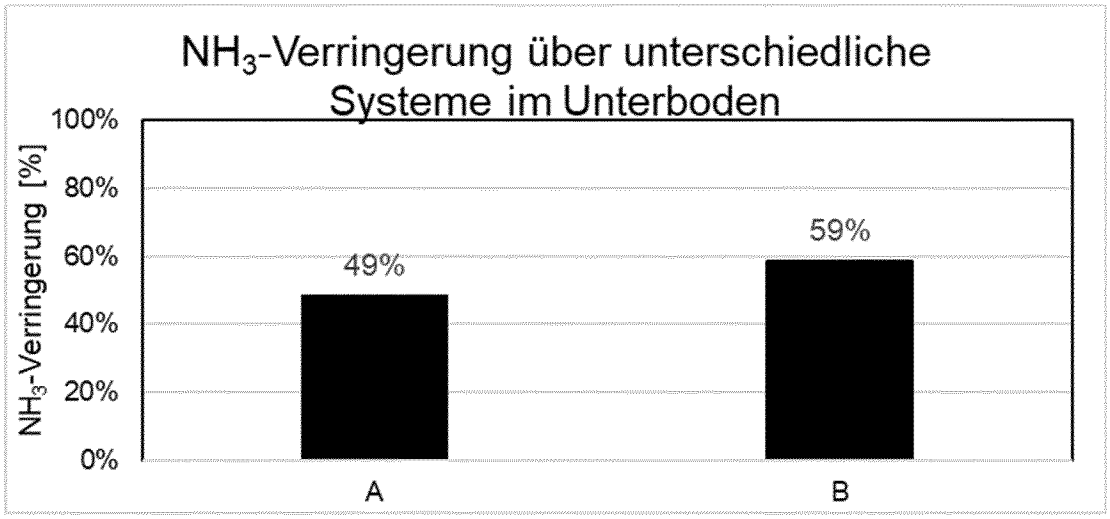
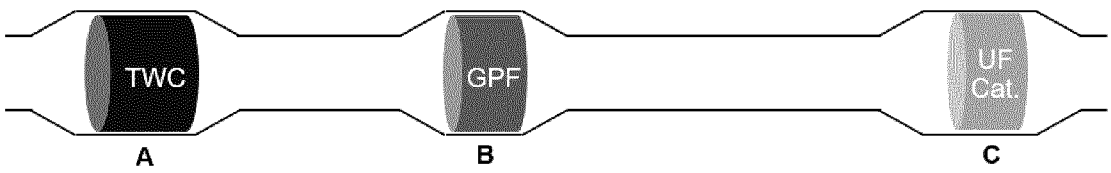


Fig. 5:



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2023/059087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/94(2006.01)i; ***B01J 21/04***(2006.01)i; ***B01J 21/08***(2006.01)i; ***B01J 23/42***(2006.01)i; ***B01J 23/44***(2006.01)i; ***B01J 23/46***(2006.01)i; ***B01J 29/68***(2006.01)i; ***B01J 29/76***(2006.01)i; ***B01J 29/74***(2006.01)i

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 2019353067 A1 (MOSER DAVID [US] ET AL) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraphs [0010], [0017], [0023], [0032], [0033], [0065], [0078], [0079], [0102] - [0106], [0108] - [0126]; figures 1,1a,3,3a	1-8, 11, 12 9,10
Y	US 2022010714 A1 (LI YUEJIN [US] ET AL) 13 January 2022 (2022-01-13) paragraph [0090]; figure 3c	9, 10
A	US 2017274321 A1 (ZHENG XIAOLAI [US] ET AL) 28 September 2017 (2017-09-28) paragraphs [0001], [0007] - [0014], [0029], [0032], [0038], [0048], [0055], [0056], [0060], [0064], [0066] - [0071], [0075], [0076], [0080] - [0082]; figures 1,3-5; examples 1-4	1-12
A	US 2011182791 A1 (FEDEYKO JOSEPH M [US] ET AL) 28 July 2011 (2011-07-28) paragraphs [0006] - [0011], [0028], [0030], [0031]; figure 1; example 1	1-12
A	EP 1419810 B1 (MITSUBISHI MOTORS CORP [JP]) 07 February 2007 (2007-02-07) paragraphs [0007], [0008], [0012], [0013], [0015] - [0019]; figure 1	1-12
A	US 2017014766 A1 (SCHOENHABER JAN [DE] ET AL) 19 January 2017 (2017-01-19) paragraphs [0001], [0012] - [0019], [0023] - [0030], [0032], [0034]; figure 1	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 July 2023	**17 July 2023**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Howe, Patrick** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/059087

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2019353067 A1	21 November 2019	US 2019353067 A1	21 November 2019
		WO 2019219816 A1	21 November 2019
US 2022010714 A1	13 January 2022	CN 107223072 A	29 September 2017
		EP 3244995 A1	22 November 2017
		JP 6703537 B2	03 June 2020
		JP 2017538573 A	28 December 2017
		KR 20170093899 A	16 August 2017
		US 2017362984 A1	21 December 2017
		US 2020232366 A1	23 July 2020
		US 2022010714 A1	13 January 2022
		WO 2016094399 A1	16 June 2016
US 2017274321 A1	28 September 2017	BR 112017004551 A2	23 January 2018
		CA 2961232 A1	28 April 2016
		CN 107148512 A	08 September 2017
		EP 3209870 A1	30 August 2017
		JP 6689263 B2	28 April 2020
		JP 2017533093 A	09 November 2017
		KR 20170073601 A	28 June 2017
		RU 2017117495 A	22 November 2018
		US 2017274321 A1	28 September 2017
		WO 2016065034 A1	28 April 2016
		ZA 201703326 B	31 July 2019
US 2011182791 A1	28 July 2011	BR 112013025988 A2	20 December 2016
		CN 103547358 A	29 January 2014
		CN 108380207 A	10 August 2018
		EP 2694193 A1	12 February 2014
		JP 6328046 B2	23 May 2018
		JP 6797625 B2	09 December 2020
		JP 2014515701 A	03 July 2014
		JP 2017080734 A	18 May 2017
		KR 20140032398 A	14 March 2014
		KR 20190131130 A	25 November 2019
		RU 2013149864 A	20 May 2015
		US 2011182791 A1	28 July 2011
		US 2016101413 A1	14 April 2016
		WO 2012138405 A1	11 October 2012
EP 1419810 B1	07 February 2007	DE 60126515 T2	22 November 2007
		EP 1166853 A1	02 January 2002
		EP 1419810 A1	19 May 2004
		KR 20020001528 A	09 January 2002
		US 2002022573 A1	21 February 2002
US 2017014766 A1	19 January 2017	CN 106102870 A	09 November 2016
		DE 102014204682 A1	01 October 2015
		EP 3116630 A1	18 January 2017
		JP 6842921 B2	17 March 2021
		JP 2017515030 A	08 June 2017
		JP 2020034001 A	05 March 2020
		KR 20160132091 A	16 November 2016
		US 2017014766 A1	19 January 2017

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2023/059087

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		WO 2015135983 A1	17 September 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/059087

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. B01D53/94 B01J21/04 B01J21/08 B01J23/42 B01J23/44
B01J23/46 B01J29/68 B01J29/76 B01J29/74

ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D B01J

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 Y	US 2019/353067 A1 (MOSER DAVID [US] ET AL) 21. November 2019 (2019-11-21) Absätze [0010], [0017], [0023], [0032], [0033], [0065], [0078], [0079], [0102] - [0106], [0108] - [0126]; Abbildungen 1,1a,3,3a	1-8,11, 12 9,10
Y	US 2022/010714 A1 (LI YUEJIN [US] ET AL) 13. Januar 2022 (2022-01-13) Absatz [0090]; Abbildung 3c	9,10
A	US 2017/274321 A1 (ZHENG XIAOLAI [US] ET AL) 28. September 2017 (2017-09-28) Absätze [0001], [0007] - [0014], [0029], [0032], [0038], [0048], [0055], [0056], [0060], [0064], [0066] - [0071], [0075], [0076], [0080] - [0082]; Abbildungen 1,3-5; Beispiele 1-4	1-12

-/--

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung;; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2023	17/07/2023

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Howe, Patrick

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/059087

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2011/182791 A1 (FEDEYKO JOSEPH M [US] ET AL) 28. Juli 2011 (2011-07-28) Absätze [0006] - [0011], [0028], [0030], [0031]; Abbildung 1; Beispiel 1	1-12
A	EP 1 419 810 B1 (MITSUBISHI MOTORS CORP [JP]) 7. Februar 2007 (2007-02-07) Absätze [0007], [0008], [0012], [0013], [0015] - [0019]; Abbildung 1	1-12
A	US 2017/014766 A1 (SCHOENHABER JAN [DE] ET AL) 19. Januar 2017 (2017-01-19) Absätze [0001], [0012] - [0019], [0023] - [0030], [0032], [0034]; Abbildung 1	1-12

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2023/059087

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2019353067 A1	21-11-2019	US 2019353067 A1	21-11-2019
		WO 2019219816 A1	21-11-2019
US 2022010714 A1	13-01-2022	CN 107223072 A	29-09-2017
		EP 3244995 A1	22-11-2017
		JP 6703537 B2	03-06-2020
		JP 2017538573 A	28-12-2017
		KR 20170093899 A	16-08-2017
		US 2017362984 A1	21-12-2017
		US 2020232366 A1	23-07-2020
		US 2022010714 A1	13-01-2022
		WO 2016094399 A1	16-06-2016
US 2017274321 A1	28-09-2017	BR 112017004551 A2	23-01-2018
		CA 2961232 A1	28-04-2016
		CN 107148512 A	08-09-2017
		EP 3209870 A1	30-08-2017
		JP 6689263 B2	28-04-2020
		JP 2017533093 A	09-11-2017
		KR 20170073601 A	28-06-2017
		RU 2017117495 A	22-11-2018
		US 2017274321 A1	28-09-2017
		WO 2016065034 A1	28-04-2016
		ZA 201703326 B	31-07-2019
US 2011182791 A1	28-07-2011	BR 112013025988 A2	20-12-2016
		CN 103547358 A	29-01-2014
		CN 108380207 A	10-08-2018
		EP 2694193 A1	12-02-2014
		JP 6328046 B2	23-05-2018
		JP 6797625 B2	09-12-2020
		JP 2014515701 A	03-07-2014
		JP 2017080734 A	18-05-2017
		KR 20140032398 A	14-03-2014
		KR 20190131130 A	25-11-2019
		RU 2013149864 A	20-05-2015
		US 2011182791 A1	28-07-2011
		US 2016101413 A1	14-04-2016
		WO 2012138405 A1	11-10-2012
EP 1419810 B1	07-02-2007	DE 60126515 T2	22-11-2007
		EP 1166853 A1	02-01-2002
		EP 1419810 A1	19-05-2004
		KR 20020001528 A	09-01-2002
		US 2002022573 A1	21-02-2002
US 2017014766 A1	19-01-2017	CN 106102870 A	09-11-2016
		DE 102014204682 A1	01-10-2015
		EP 3116630 A1	18-01-2017
		JP 6842921 B2	17-03-2021
		JP 2017515030 A	08-06-2017
		JP 2020034001 A	05-03-2020
		KR 20160132091 A	16-11-2016
		US 2017014766 A1	19-01-2017
		WO 2015135983 A1	17-09-2015