

Geachte mevrouw, heer,

Tien maanden geleden hebben wij bij het BIE een octrooiaanvraag ingediend. Een kopie hiervan gaat hierbij.

Bijgevoegd is ook een kopie van het Resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek dat wij onlangs van het BIE ontvingen, alsmede kopieën van de twee daarin geciteerde documenten D1 en D2.

Wij willen deze aanvraag graag in Nederland doorzetten. Daarnaast willen wij op basis van deze aanvraag aanvragen in andere landen indienen.

Kunt u adviseren hoe we verder moeten?

Hoogachtend,

NN

Bijlagen:      Octrooiaanvraag  
                    Resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek  
                    Document D1  
                    Document D2

## Beladen Y-zeolieten, hun bereiding en toepassing als katalysator voor de behandeling van uitlaatgassen van verbrandingsmotoren

5 De uitvinding heeft betrekking op beladen Y-zeolieten, hun bereiding en gebruik in katalysatoren voor de behandeling van uitlaatgassen van verbrandingsmotoren ter verlaging van de uitstoot van schadelijke stikstofoxiden.

10 Het verbranden van fossiele brandstoffen resulteert in de emissie van grote hoeveelheden stikstofoxiden. De belangrijkste daarvan zijn NO en NO<sub>2</sub> die hierna samen als NO<sub>x</sub> worden aangeduid. Deze uitstoot vormt een substantiële belasting voor het milieu omdat het bijdraagt aan de vorming van zure regen, de vorming van smog, de opwarming van de aarde en de aantasting van de aardse ozonlaag.

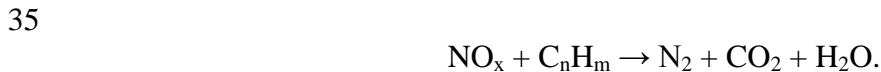
Een aanzienlijk deel van de uitstoot wordt veroorzaakt door de verbranding van benzine in verbrandingsmotoren van auto's.

15 Eén van de manieren om de uitstoot te verminderen bestaat uit het behandelen van de uitlaatgassen met behulp van een in de uitlaatpijp aangebrachte katalysator in de vorm van een monolithisch blok met een inwendige honingraatstructuur waarop katalysatordeeltjes zijn aangebracht. De veelgebruikte driewegkatalysator bewerkstelligt de reductie van NO<sub>x</sub> d.m.v. de reactie



Driewegkatalysatoren, waarvan de actieve component in hoofdzaak bestaat uit edele metalen aangebracht op alumina, zijn slechts werkzaam in een nauw door de verhouding lucht:benzine begrensd gebied. Zodra er meer of minder zuurstof in het systeem zit, neemt de reducerende werking voor NO<sub>x</sub> af. Dit is daarom zo bezwaarlijk omdat er aan de efficiëntie van het brandstofverbruik door motoren steeds strengere eisen worden gesteld. Een hogere efficiëntie van het benzineverbruik gaat namelijk gepaard met het verbranden van de benzine onder schralere condities, d.w.z. meer zuurstof en minder benzine.

30 Dit heeft geleid tot een nieuwe generatie katalysatoren, en wel op basis van HY-zeoliet dat met kobaltoxide is beladen. Deze zijn geschikt om NO<sub>x</sub> te reduceren onder schrale condities. De werking van deze katalysatoren berust op het principe dat de in het uitlaatgas aanwezige onverbrande koolwaterstoffen als reduceermiddel voor NO<sub>x</sub> fungeren d.m.v. de reactie



Dit type katalysatoren wordt sinds midden negentiger jaren van de vorige eeuw toegepast.

40 Gevonden is nu dat de NO<sub>x</sub>-reductieactiviteit van katalysatoren op basis van met kobalt beladen HY-zeoliet kan worden verbeterd door het kobaltoxide te vervangen door koperoxide.

45

In het algemeen omvat de bereiding van met koperoxide beladen HY-zeoliet het impregneren van HY-zeoliet met een waterige oplossing van een koperverbinding gevolgd door een droogstap en een calcineerstap volgens op zich bekende technieken. Meer in het bijzonder geschiedt de bereiding door poriënvolumëimpregnatie:

5 poedervormig en watervrij HY-zeoliet wordt in een waterige oplossing van een geëigende hoeveelheid koperverbinding gebracht waarbij het volume van de oplossing nagenoeg gelijk is aan het totaal aanwezige poriënvolume van het HY-zeoliet. Nadat het zeoliet de oplossing geheel tot nagenoeg geheel heeft opgenomen wordt gedroogd om water te verwijderen en gecalcineerd (in een luchtatmosfeer) om de koperverbinding om te zetten  
10 in onder meer CuO.

De deeltjesgrootte van het poedervormige uitgangszeoliet bedraagt gewoonlijk tussen 10 en 100 µm. Het poriënvolume van het zeoliet ligt in de regel in het traject van 0.1-0.4 ml/g.

15 In een voorkeursuitvoeringsvorm wordt de koperverbinding zodanig gekozen dat door de calcinerings slechts vluchtige stoffen onder afzetting van CuO ontstaan. Voorbeelden van zulke koperverbindingen zijn kopernitrat en koperacetaat.

De droogtemperatuur ligt in het algemeen tussen 110° en 150°C, bij voorkeur tussen 110° en 130°C. Calcinerings geschiedt bij hogere temperatuur, meer in het bijzonder in het traject van 350°-550°C.

20 De hoeveelheid koperoxide dient 5-10 gew.%, en bij voorkeur 6-8 gew.%, berekend als CuO en op basis van het gewicht aan watervrij HY-zeoliet, te bedragen. Bij meer dan 10 en minder dan 5 gew.% worden de gewenste resultaten niet behaald.

25 Een verdere activiteitsverbetering kan worden bereikt door het medegebruik van een promotor. Deze wordt gekozen uit de groep van boriumoxide (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), fosforpentoxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en antimoonpentoxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

De bereiding van aldus gepromoteerde zeolieten kan op analoge wijze geschieden als bovenbeschreven. Poriënvolumëimpregnatie geniet de voorkeur. Zo kan derhalve  
30 poedervormig en watervrij HY-zeoliet in een waterige oplossing worden gebracht welke een opgeloste koperverbinding bevat alsmede een opgeloste verbinding van B, P of Sb, beide in geëigende hoeveelheden. Voor beide typen verbindingen geldt bij voorkeur dat zij na calcinerings in vluchtige stoffen ontleden onder afzetting van de respectievelijke oxiden. Gevonden is dat het voor deze uitvoeringsvorm essentieel is dat de pH van de impregneeroplossing in het traject van 8.0-10.5 ligt. De pH wordt bij voorkeur ingesteld  
35 met behulp van ammonia. Nadat het zeoliet de oplossing geheel tot nagenoeg geheel heeft opgenomen wordt gedroogd om water te verwijderen en gecalcineerd om de respectievelijke oxiden te vormen.

Voor procesvariabelen zoals deeltjesgrootte, droogtemperatuur en calcineertemperatuur geldt hetgeen hierboven is aangegeven.

40 Voorbeelden van geschikte wateroplosbare verbindingen zijn, naast kopernitrat en koperacetaat, boorzuur, boriumtribromide, fosforzuur, fosforigzuur, ammoniumfosfaat, antimoontrichloride en antimoonnitrat.

45

Ook hier dient de hoeveelheid koperoxide 5-10 gew.%, en bij voorkeur 6-8 gew.%, berekend als CuO en op basis van het gewicht aan watervrij HY-zeoliet, te bedragen. De hoeveelheid B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dient 1-2 gew.% te bedragen, de hoeveelheid P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 2-4 gew.% en de hoeveelheid Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 5-10 gew.%, alle drie hoeveelheden berekend als oxide en gebaseerd op het gewicht van het watervrije HY-zeoliet. Buiten de aangegeven grenzen wordt geen promotoreffect bereikt.

Het is ook mogelijk om bij promotering de impregnatie in twee stappen uit te voeren. Hierbij dient de koperverbinding in de eerste stap te worden geïmpregneerd en de promotorverbinding in de tweede. Tussentijdse droging is vereist, maar tussentijdse calcineren niet. Evenmin is in deze uitvoeringsvorm pH-sturing vereist. Het voordeel van deze methode is dat men in de impregneeroplossingen minder snel de oplosbaarheidlimieten van de te impregneren verbindingen overschrijdt en men geen pH-sturing nodig heeft.

De éénstapsimpregnatie geniet niettemin de voorkeur vanwege het geringer aantal processtappen en de daaraan gerelateerde kortere totaalprocestijden.

Geschikte basismaterialen ter vervaardiging van de honingraatstructuur die nodig is voor het maken van de eigenlijke katalysator zijn cordiëriet en mulliet, beide vuur- en hittebestendige mineralen die door middel van extrusie in de gewenste dragerstructuur worden gevormd. Voor de onderhavige toepassing bedraagt het aantal kanalen per cm<sup>2</sup> gewoonlijk 200-450.

De bereiding van een katalysator volgens de vinding vindt plaats langs overigens gebruikelijke weg zoals in de voorbeelden is aangegeven.

De uitvinding wordt geïllustreerd aan de hand van de volgende voorbeelden.

#### Voorbeeld 1 Zeolietbereiding

Experiment 1: Watervrij HY-zeoliet met een gemiddelde deeltjesgrootte van 50 µm werd in een geroerde oplossing van kobalt(II)acetaat in water gebracht die qua volume overeenkwam met het in het HY-zeoliet aanwezige poriënvolume en qua concentratie kobaltacetaat een zodanige hoeveelheid van dit zout bevatte dat na droging en calcineren het zeoliet beladen was met een hoeveelheid van 7.0 gew.% CoO. De temperatuur van de suspensie werd op 60°C gehouden. Nadat het mengsel een nagenoeg droog uiterlijk had verkregen werd het verkregen materiaal gedroogd (5 uur bij 120°C) en gecalcineerd (2 uur bij 500°C). Dit is vergelijkingszeoliet z.

Experiment 2: HY-zeoliet werd behandeld als in experiment 1, behalve dat de oplossing een zodanige hoeveelheid koperacetaat bevatte dat na droging en calcineren het zeoliet beladen was met een hoeveelheid van 7.5 gew.% CuO. Deze hoeveelheid is equivalent aan de hoeveelheid CoO in Experiment 1. Het aldus bereide zeoliet is zeoliet a.

45

5 Experiment 3: HY-zeoliet werd behandeld als in experiment 2, behalve dat aan de oplossing ook boorzuur was toegevoegd, en wel in een hoeveelheid zodanig dat na droging en calcinering het zeoliet beladen was met 7.5 gew.% CuO en 1.5 gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en dat aan de oplossing tevens ammonia was toegevoegd in een zodanige hoeveelheid dat de pH 9.0 bedroeg. Na introductie van het zeoliet daalde de pH tot 8.7. Het aldus bereide zeoliet is zeoliet b

10 Experiment 4: HY-zeoliet werd behandeld als in experiment 3, behalve dat boorzuur werd vervangen door een equivalente hoeveelheid ammoniumfosfaat. Na calcinering bevatte het zeoliet 7.5 gew.% CuO en 3 gew.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Het aldus bereide zeoliet is zeoliet c

15 Experiment 5: HY-zeoliet werd behandeld als in experiment 3, behalve dat boorzuur werd vervangen door een equivalente hoeveelheid antimoonnitraat. Na calcinering bevatte het zeoliet 7.5 gew.% CuO en 7.5 gew.% Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Het aldus bereide zeoliet is zeoliet d

20 Experiment 6: HY-zeoliet werd behandeld als in experiment 3, behalve dat de impregnatie in twee stappen werd uitgevoerd – eerst impregnatie met een oplossing van koperacetaat en na droging (5 uur bij 120°C) impregnatie met een oplossing van boorzuur – en dat geen ammonia werd toegevoegd. Het na droging en calcinering verkregen zeoliet bevatte 7.5 gew.% CuO en 1.5 gew.% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dit is zeoliet e.

25 Experimenten 7 en 8: In deze twee experimenten werden op analoge wijze als in experiment 6 de experimenten 4 en 5 middels impregnatie in twee stappen herhaald. De na calcinering verkregen zeolieten bevatten 7.5 gew.% CuO en 3 gew.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – dit is zeoliet f – en 7.5 gew.% CuO en 7.5 gew.% Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – dit is zeoliet g.

### Voorbeeld 2 Katalysatorbereiding

30 Ieder zeoliet uit voorbeeld 1 werd als volgt verder behandeld.  
Het zeoliet werd in een silicasol (20 gew.% SiO<sub>2</sub>) gesuspenderd in een gewichtsverhouding zeoliet:sol van 2:1. De suspensie werd in een maalinrichting gemalen totdat de gemiddelde deeltjesgrootte van het zeoliet 3 µm bedroeg. Een cordiëriethoningraatdrager met 440 doorgangen per cm<sup>2</sup> en een inwendig  
35 verplaatsingsvolume van 0.11 l (type K11 ex-Nissan Motor Co.) werd vijf minuten in de suspensie gedompeld, waarna hij werd gedroogd (1 uur bij 120°C) en gecalcineerd (1 uur bij 500°C).

40 Aldus werden vergelijkingskatalysator Z en katalysatoren volgens de uitvinding A t/m G bereid omvattende een honingraat die op al zijn inwendige onderdelen was bedekt met een laagje zeoliet gedispergeerd in een silica-matrix. De hoeveelheid zeoliet in iedere katalysator bedroeg 190 g/l.

45

### Voorbeeld 3 Katalysator testen

De katalysatoren werden getest volgens testmethode ASM 2525. In deze test wordt een gasmengsel bestaande uit 1000 ppm NO, 5% O<sub>2</sub>, 2250 ppm C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> en de rest helium bij 500°C met een ruimtelijke doorvoersnelheid van 30,000 uur<sup>-1</sup> over de katalysator geleid. Na 50 uur wordt het productmengsel gaschromatografisch op N<sub>2</sub> en NO geanalyseerd. Op basis hiervan wordt de activiteit voor de NO<sub>x</sub>-reductie bepaald als percentage NO dat tot N<sub>2</sub> wordt gereduceerd.

De resultaten staan in onderstaande tabel vermeld.

Katalysator	Z	A	B	C	D	E	F	G
%	45	50	60	89	75	60	89	75

## Conclusies

1. Een HY-zeoliet bevattende een additioneel metaaloxide, met het kenmerk dat het metaaloxide CuO is en de hoeveelheid hiervan 5-10 gew.% berekend op het gewicht van het watervrije zeoliet bedraagt.  
5
2. Een zeoliet volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het zeoliet tevens een promotor bevat gekozen uit de groep van boriumoxide, fosforpentoxide en antimoonpentoxide, welk oxide aanwezig is in een hoeveelheid van respectievelijk 1-2 gew.%, 2-4 gew.% en 5-10 gew.%.  
10
3. Werkwijze voor de bereiding van een zeoliet volgens conclusie 1 of 2 omvattende impregnatie van HY-zeoliet gevolgd door een droogstap en een calcineerstap.
- 15 4. Een katalysator die geschikt is voor het reduceren van NO<sub>x</sub> in het uitlaatgas van een verbrandingsmotor, met het kenmerk dat de katalysator een zeoliet volgens conclusie 1 of 2 bevat.  
20

20

25

30

35

40

45

### Resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek

Categorie	Document met eventuele aanduiding van de relevante passages	Relevant voor conclusie(s)
X	D1, vanaf tweede alinea	1 t/m 4
EX	D2, Examples	1 t/m 4

X: Schadelijk voor de nieuwheid

Y: Schadelijk voor de inventiviteit

E: Document van eerdere datum, maar gepubliceerd op of na de dag van indiening



## Document D1

### Zeolitic exhaust gas catalysts

5 Certain zeolitic materials, both natural and synthetic, have been demonstrated to have catalytic capabilities for various types of hydrocarbon conversion reactions. These zeolites are ordered, porous crystalline aluminosilicates having a definite crystalline structure within which there are a large number of small cavities which are interconnected by a number of still smaller channels. These cavities and channels are  
10 precisely uniform in size. Since the dimensions of these pores are such as to accept for adsorption certain molecules of certain dimensions while rejecting those of larger dimensions, these materials have also come to be known as molecular sieves. Catalytic activity finds its origin in the presence of cations in the crystal. The crystal lattice is negatively charged. The lattice is a rigid three-dimensional network of  $\text{SiO}_4$  and  
15  $\text{AlO}_4$  tetrahedra which are cross-linked by the sharing of oxygen atoms. The electrovalence of the aluminium-containing tetrahedra is balanced by the inclusion in the crystal of a cation. This cation can be sodium, hydrogen, calcium, etc. A great variety of zeolites has been developed. They are designated by letters, such as zeolite X, Y, ZSM-5, etc. They differ from one another in the relative amounts of Si and  
20 Al atoms and the size and shape of channels and cavities. Their hydrogen forms are designated as HX, HY, etc. They are used in many different applications. Depending on the application, selected compounds or metals can be deposited on the zeolite to tailor its properties. For HY-zeolite one such application is as component of catalysts for the removal of  $\text{NO}_x$   
25 from the exhaust gas of internal combustion engines. In this publication we describe the use of HY-zeolite containing copper in combination with either of bromium and antimony to treat the exhaust gas of internal combustion engines of cars that burn their fuel under oxygen-rich, so-called lean burn conditions. These catalysts display improved  $\text{NO}_x$  reduction activity compared to the catalysts on today's market.  
30

A first catalyst was made in the following manner. Anhydrous HY-zeolite having an average particle size of  $50\ \mu\text{m}$  was contacted with an aqueous solution made from water and copper acetate. The solution was stirred, its temperature was  $60^\circ\text{C}$ , its volume corresponded to the total zeolitic pore volume, and its  
35 concentration of copper acetate caused the end zeolite to contain 7.5 wt.% of  $\text{CuO}$ , based on the weight of the anhydrous zeolite. After all the liquid had been absorbed – which was indicated by the mixture having acquired a dryish appearance – the material was dried for 5 hrs at  $120^\circ\text{C}$ .

40

45

The resulting zeolite was impregnated a second time in the same manner, except that the copper acetate had been replaced by boric acid in an amount which ensured that the final zeolite contained next to the 7.5 wt.% of CuO 1.5 wt.% of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, based on the weight of the anhydrous zeolite. After drying for 5 hrs. at 120°C the dried zeolite was calcined for 2 hrs. at 500°C.

The loaded zeolite was suspended in a 20 wt.% silica sol employing a weight ratio zeolite:sol of 2:1. The suspension was ball milled until the zeolite's average particle size was 3 µm. A honeycomb carrier made from cordierite, having 440 passages per square centimeter and having an internal displacement volume of 0.11 l (type K11 ex-Nissan Motor Co.), was immersed in this suspension for five minutes. Following immersion the catalyst was dried for 1 hr at 120°C and calcined for 1 hour at 500°C.

The catalyst contained the zeolite in an amount of 190 g/l.

A second catalyst was made in identical fashion, except that the zeolite was made to contain 7.5 wt.% of antimony pentoxide instead of 1.5 wt.% of boric oxide. For this purpose the second zeolite impregnation solution contained antimony nitrate instead of boric acid.

#### Catalyst testing

Both catalysts were tested in accordance with Accelerated Simulation Method (ASM) 2525. The activity found for the catalyst containing copper oxide in combination with boric oxide was 60%, while the activity for the catalyst containing copper oxide and antimony oxide was 75%.

===

## Document D2

[Delen van een eerder ingediende en later gepubliceerde Europese octrooiaanvraag waarin o.m. Nederland is aangewezen.]

### 5 Exhaust gas treatment catalyst for internal combustion engines

This invention relates to an exhaust gas treatment catalyst for internal combustion engines that operate under lean burn conditions.

10 Nowadays it is usual that cars use less fuel per mile than they used to do. Lean burn conditions, however, entail that conventional exhaust gas treatment catalysts are no longer satisfactory. The high oxygen concentrations prevent them from converting  $\text{NO}_x$  into nitrogen and oxygen.

15 Recently, a proposal to meet this problem was put forward. This proposal entails the use of Y-zeolites containing rare earth metal oxide and bismuth oxide.

The present invention provides catalysts that show enhanced activity. These catalysts contain as their catalytic material HY-zeolites that contain copper, and optionally one or more oxides of phosphorus, alkaline earth metals, rare earth metals, and Group VIB metals.

20 [...]

Examples:

Anhydrous HY-zeolite having an average particle size of 50  $\mu\text{m}$  was contacted with a stirred aqueous solution containing copper acetate, ammonium phosphate, and ammonia.

25 The solution's volume corresponded to the total zeolitic pore volume. Its concentrations of copper acetate and ammonium phosphate caused the end zeolite to contain 7.5 wt.% of CuO and 3.9 wt.% of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , based on the weight of the anhydrous zeolite. The pH of the solution was 9.0 and the temperature during impregnation was 60°C. After all the liquid had been absorbed the material was dried for 5 hrs at 120°C and calcined for 2 hrs at  
30 500°C.

The loaded zeolite was suspended in a 20 wt.% silica sol employing a weight ratio zeolite:sol of 2:1. The suspension was ball milled until the zeolite's average particle size was 3  $\mu\text{m}$ . A honeycomb carrier made from cordierite, having 440 passages per square centimeter and having an internal displacement volume of 0.11 l (type K11 ex-Nissan  
35 Motor Co.), was immersed in this suspension for five minutes. Following immersion the catalyst was dried for 1 hr at 120°C and calcined for 1 hour at 500°C. The catalyst contained the zeolite in an amount of 190 g/l. Testing in accordance with ASM 2525 revealed an activity of 86%.

40 In the same manner a catalyst was made whose zeolite had been loaded with 7.4 wt.% of CuO, 2.2 wt.% of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , and 1.8 wt.% of CaO, based on the weight of the anhydrous zeolite. This catalyst tested 92% in ASM 2525.

[...]

45