



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 08 288 A1** 2004.09.16

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 08 288.3**

(22) Anmeldetag: **26.02.2003**

(43) Offenlegungstag: **16.09.2004**

(51) Int Cl.⁷: **F01N 3/08**

(71) Anmelder:
Umicore AG & Co.KG, 63457 Hanau, DE

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

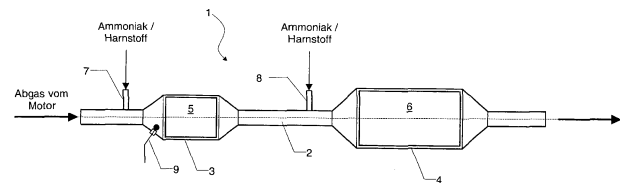
(72) Erfinder:
Pfeifer, Marcus, Dr., 42719 Solingen, DE; Van Setten, Barry, Dr., 63517 Rodenbach, DE; Spürk, Paul, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Demel, Yvonne, 60386 Frankfurt, DE; Kuhl, Tobias, 63457 Hanau, DE; Gieshoff, Jürgen, Dr., 63599 Biebergemünd, DE; Lox, Egbert, Dr., 36355 Grebenhain, DE; Kreuzer, Thomas, Dr., 61184 Karben, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas eines mager betriebenen Verbrennungsmotors und Abgasreinigungsanlage hierzu**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas eines mager betriebenen Verbrennungsmotors durch selektive katalytische Reduktion (SCR) mittels Ammoniak. Das Abgas wird zuerst über einen platinhaltigen Vorkatalysator und dann über einen SCR-Katalysator geführt. Das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak wird bei einer Abgastemperatur unterhalb von 250°C vor dem Vorkatalysator dem Abgas zugegeben, während es bei einer Abgastemperatur oberhalb von 250°C zwischen dem Vorkatalysator und dem SCR-Katalysator dem Abgas zugeführt wird. Durch diese Maßnahme erhält man einen sehr großen Temperaturbereich für die selektive katalytische Reduktion mit hohen Stickoxid-Umsätzen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas eines mager betriebenen Verbrennungsmotors sowie eine Abgasreinigungsanlage zur Durchführung des Verfahrens. Das Verfahren basiert auf der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickoxiden mittels Ammoniak sowie einer vorgeschalteten teilweisen Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid.

Stand der Technik

[0002] Die Einhaltung der im Rahmen von EU V in Europa und LEVII in den Vereinigten Staaten geplanten Grenzwerte für Schadstoffemissionen beim Betrieb von Verbrennungsmotoren ist nur durch eine aktive Abgasnachbehandlung bzw. Abgasreinigung zu gewährleisten. Während bei Ottomotoren die Abgasreinigung durch den Einsatz von Dreiwegkatalysatoren weitgehend gelöst ist, stellen bei den mager betriebenen Verbrennungsmotoren die Partikel- und Stickoxidemissionen das Hauptproblem dar. Zur Umsetzung der bei der Verbrennung von Kraftstoff anfallenden Stickoxide sind zwei verschiedene Katalyseverfahren entwickelt worden; zum einen die NOx-Adsorbertechnologie, bei der in mageren Betriebszuständen des Motors Stickoxide an einem geeigneten Speichermaterial adsorbiert und in fetten Betriebspunkten wieder desorbiert und reduziert werden; zum anderen die SCR-Technologie, bei der die Stickoxide mit Hilfe von Ammoniak oder einer entsprechenden, zu Ammoniak umsetzbaren Vorläuferverbindung reduziert werden.

[0003] Während bei den NOx-Adsorbertechnologien die Empfindlichkeit gegenüber Schwefel und die geforderte Langzeitstabilität zwei kritische Punkte darstellen, hat das SCR-Verfahren seine Eignung im Langzeiteinsatz bei der Entstickung von Kraftwerksabgasen bereits vielfach bewiesen. Darüber hinaus scheinen die für die Zukunft geforderten NOx-Umsätze von teilweise bis zu 90 % nach dem heutigen Stand der Technik nur mit dem SCR-Verfahren realisierbar zu sein. Insbesondere bei schweren Lastkraftwagen, bei denen eine Betriebsdauer von mehr als 400.000 Meilen gefordert wird, ist der Einsatz von SCR Systemen sehr wahrscheinlich.

[0004] Wegen der hohen Toxizität und Flüchtigkeit von Ammoniak wird im Kraftverkehr bevorzugt auf ungiftige Vorläuferverbindungen zurückgegriffen. Insbesondere wässrige Harnstofflösungen finden dabei Verwendung. Die Harnstofflösung wird mittels Hydrolysekatalysatoren oder direkt auf dem SCR-Katalysator zu Ammoniak und Kohlendioxid hydrolysiert. Die Harnstofflösung wird mittels spezieller Dosiersysteme vor dem Hydrolyse- bzw. SCR-Katalysator in den Abgasstrom eingespritzt oder eingedüst.

[0005] Die Arbeitstemperatur typischer SCR-Katalysatoren auf Basis der Feststoffsäuresysteme $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ bzw. $V_2O_5/MO_3/TiO_2$ liegt zwischen 300 °C und 550 °C. Sie erreichen in diesem Bereich Stickoxid-Umsätze von 90 bis 100 %. Ebenso liegt die Arbeitstemperatur von SCR-Katalysatoren auf Basis von mit Metall-Ionen ausgetauschter Zeolithe in Abhängigkeit des Metall-Ions zumeist oberhalb von 300 °C. Diese Katalysatoren sind für die Umsetzung von Stickoxiden bei Temperaturen unterhalb 300 °C wenig geeignet.

[0006] Die im Abgas von Verbrennungsmotoren enthaltenen Stickoxide bestehen je nach Betriebszustand des Motors zu 60 bis 95 Vol.-% aus Stickstoffmonoxid. Es ist bekannt, daß der Umsatz der Stickoxide im SCR-Verfahren verbessert werden kann, wenn das Abgas etwa zu gleichen Volumenanteilen aus Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid besteht.

[0007] Zur Erhöhung der „Tieftemperaturaktivität“ von SCR-Katalysatoren wird daher im allgemeinen ein platinhaltiger Katalysator vor der Harnstoffeindüsung im Abgasstrang angeordnet, der einen Teil des vom Motor erzeugten Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert. Zusätzlich werden durch diesen vorgeschalteten Oxidationskatalysator die im Rohabgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe unter geeigneten Bedingungen nahezu vollständig oxidiert und verhindert, daß diese Kohlenwasserstoffe durch Besetzen der aktiven Zentren des SCR-Katalysators dessen Aktivität vermindern. Damit gelingt es das Aktivitätsfenster der SCR-Katalysatoren auf Basis der Feststoffsäuresysteme $V_2O_5/WO_3/TiO_2$ bzw. $V_2O_5/MO_3/TiO_2$ sowie auf Basis von mit Metall-Ionen ausgetauschter Zeolithe deutlich auszuweiten. Im allgemeinen wird mit solchen Systemen schon ab etwa 250 °C voller Umsatz der Stickoxide erzielt.

[0008] Der Einsatz von SCR-Systemen zur Reinigung der Abgase von Personenkraftwagen erfordert jedoch zur Einhaltung zukünftiger Grenzwerte schon im Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C hohe Stickoxidsätze. Katalysatoren mit Arbeitstemperaturen für die selektive katalytische Reduktion unter 200 °C sind bereits in der Literatur beschrieben, beispielsweise in [R. M. Heck et al., Operating Characteristics and Commercial Operating Experience with High Temperature SCR NOx Catalyst, Environmental Progress, 13 (1994) 4, pg. 221 – 225]. Es handelt sich um platinhaltige Katalysatoren, wobei Platin in hoher Dispersion auf einem hochoberflächigen Trägermaterial vorliegt. Als hochoberflächiges Trägermaterial wird im Rahmen dieser Erfindung im allgemeinen ein temperaturbeständiges Metalloxid mit einer spezifischen Oberfläche von mehr als 10 m²/g verstanden. Hierzu gehören zum Beispiel die sogenannten aktiven Aluminiumoxide mit spezifischen Oberflächen zwischen 40 und 400 m²/g.

[0009] Der Arbeitsbereich der platinhaltigen Katalysatoren für die selektive katalytische Reduktion ist nach hohen Temperaturen hin beschränkt. Platin beginnt nämlich bei Temperaturen oberhalb von ca. 300 °C das

Ammoniak im immer höherem Maße zu oxidieren und damit dem Prozeß der katalytischen Reduktion zu entziehen.

Aufgabenstellung

[0010] Somit besteht weiterhin der Bedarf für ein Verfahren zur Entfernung der im Abgas von mager betriebenen Verbrennungsmotoren enthaltenen Stickoxide mit einem breiten Arbeitstemperaturbereich zwischen etwa 150 bis über 550 °C. Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein solches Verfahren anzugeben sowie eine Abgasreinigungsanlage zur Durchführung des Verfahrens zur Verfügung zu stellen. Weiterhin soll dieses Verfahren auch für den Einsatz in Abgasreinigungssystemen mit Partikelfiltern geeignet sein und eine vereinfachte Regeneration des Partikelfilters ermöglichen.

[0011] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mittels Ammoniak gelöst, bei dem das Abgas zuerst über einen platinhaltigen Vorkatalysator und dann über einen SCR-Katalysator geführt wird, wobei das Abgas vor dem Vorkatalysator eine Abgastemperatur T_A aufweist. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Abgastemperatur T_A unterhalb einer vorgegebenen Temperatur T_1 das Ammoniak entweder direkt oder in Form einer zu Ammoniak hydrolysierbaren Verbindung dem Abgas vor dem Vorkatalysator und bei einer Abgastemperatur T_A oberhalb von T_1 dem Abgas zwischen Vorkatalysator und SCR-Katalysator zugeführt wird.

[0012] Im folgenden werden bei der Beschreibung des Verfahrens konkrete Werte für die Abgastemperaturen genannt, bei denen das Verfahren von einem Zustand in den anderen übergeht. Dies geschieht hier zum besseren Verständnis des Verfahrens. Dem Fachmann ist jedoch klar, daß diese Temperaturwerte von den jeweils verwendeten Katalysatoren abhängen und daher bei der Durchführung des Verfahrens gegebenenfalls angepaßt werden müssen, um optimale Ergebnisse mit dem Verfahren für eine vorgegebene Kombination von Katalysatoren zu erreichen. In der Regel liegt die Temperatur T_1 für die Umschaltung der Ammoniakzufuhr von einer Zufuhr vor dem Vorkatalysator zu einer Zufuhr vor dem SCR-Katalysator in einem Bereich zwischen 220 und 270 °C.

[0013] Im Rahmen dieser Erfindung wird unter einem SCR-Katalysator ein konventioneller Katalysator für die selektive katalytische Reduktion mit einem Arbeitstemperaturbereich oberhalb von 250 °C bezeichnet. Die SCR-Komponenten des SCR-Katalysators enthalten bevorzugt ein Feststoffsäuresystem aus Titandioxid und Vanadin. Zusätzlich kann dieses Material wenigstens eine der Komponenten aus der Gruppe Wolframoxid, Molybdänoxid, Siliciumdioxid, Sulfat und Zeolithe enthalten, wobei die Zeolithe in der sauren H-Form vorliegen oder mit Metallionen ausgetauscht sein können. Der SCR-Katalysator kann jedoch auch gänzlich aus Zeolithen bestehen, wobei die Zeolithe in der sauren H-Form vorliegen oder im Rahmen ihrer Austauschkapazität mit Metallionen, insbesondere mit Eisen oder Kupfer, ausgetauscht sind.

[0014] Der Arbeitstemperaturbereich des SCR-Katalysators bezeichnet den Temperaturbereich, in welchem mit dem Katalysator bei vorgegebener Raumgeschwindigkeit und vorgegebenem Molverhältnis von Stickoxiden zu Ammoniak ein Umsatz von wenigstens 50 % erzielt wird.

[0015] Der platinhaltige Vorkatalysator übernimmt im vorliegenden Verfahren abhängig von der Abgastemperatur T_A zwei unterschiedliche Funktionen. Im Niedertemperaturbereich unterhalb von etwa 250 °C ist dieser Katalysator in der Lage bei Zufuhr von Ammoniak als Reduktionsmittel die im mageren Abgas enthaltenen Stickoxide selektiv zu Stickstoff und Wasser zu reduzieren. In diesem Temperaturbereich übernimmt der platinhaltige Vorkatalysator also die Funktion eines SCR-Katalysators. Dadurch beginnt die Umsetzung der Stickoxide schon sehr schnell nach dem Kaltstart des Motors. Aber auch bei allen anderen Betriebspunkten mit niedriger Abgastemperatur, also unterhalb von 250 °C, wirkt der Vorkatalysator als SCR-Katalysator. Voraussetzung hierfür ist natürlich, daß dem Abgas vor dem Vorkatalysator Ammoniak oder eine zu Ammoniak zersetzbare Verbindung in ausreichender Menge zugeführt wird. Als weiteres Reduktionsmittel dienen die in diesen Betriebsphasen im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe.

[0016] Der eigentliche SCR-Katalysator ist während der Betriebsphasen mit Abgastemperaturen unter 250 °C noch zu kalt, um einen deutlichen Anteil bei der Umsetzung der Stickoxide zu übernehmen. Hinzu kommt, daß der SCR-Katalysator hinter dem Vorkatalysator angeordnet ist. Durch diese Anordnung ist das Abgas vor dem SCR-Katalysator kälter als vor dem Vorkatalysator.

[0017] Übersteigt die Abgastemperatur T_A 250 °C, so geht die selektive katalytische Reduktion der Stickoxide am Vorkatalysator allmählich in eine Oxidation des Ammoniaks und der im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe über. Der Vorkatalysator wirkt oberhalb von etwa 250 °C nicht mehr als SCR-Katalysator. Die Zuführung von Ammoniak vor dem Vorkatalysator wird daher eingestellt. Wegen der höheren Abgastemperaturen wird nun der SCR-Katalysator aktiv. Deshalb muß jetzt das Reduktionsmittel Ammoniak oder eine zu Ammoniak hydrolysierbare Verbindung dem Abgas vor dem SCR-Katalysator zugefügt werden.

[0018] Zur Verbesserung der Hydrolyse der Vorläuferverbindung von Ammoniak kann dem SCR-Katalysator ein Hydrolysekatalysator vorgeschaltet werden.

[0019] Wenn erforderlich, können die Ammoniakzufuhr vor dem Vorkatalysator und vor dem SCR-Katalysator

über einen gewissen Temperaturbereich überlappend vorgenommen werden. Das dem Vorkatalysator zugeführte Ammoniak wird in diesem Fall am Vorkatalysator verbrannt und trägt zur Erhöhung der Abgastemperatur und somit zu einem früheren Anspringen der selektiven katalytischen Reduktion am SCR-Katalysator bei.

[0020] Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die Tatsache, daß bei hohen Abgastemperaturen die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe fast vollständig am Vorkatalysator verbrannt werden. Damit wird eine Versotung des SCR-Katalysators mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen vermieden.

[0021] Zur Vermeidung von Ammoniakemissionen bei versehentlicher Überdosierung oder bei Ammoniak Desorption vom SCR-Katalysator kann das Abgas hinter dem SCR-Katalysator über einen sogenannten Ammoniak-Sperrkatalysator geführt werden. Hierbei handelt es sich um einen Katalysator mit einer Oxidationsfunktion, der den Ammoniakschlupf zu Wasser und Stickstoff oxidiert. Er enthält zum Beispiel Platin auf einem hochoberflächigen Trägermaterial. Dieser Oxidationskatalysator kann auch in Form einer Beschichtung auf der Auslaßseite des SCR-Katalysators aufgebracht werden.

[0022] Der platinhaltige Vorkatalysator wird zur optimalen Abgasbehandlung bevorzugt in Form einer Beschichtung auf einem Wabenkörper aus Keramik oder Metall aufgebracht, wie er in der Autoabgaskatalyse als Tragkörper für katalytisch aktive Beschichtungen weit verbreitet ist. Als katalytisch aktives Edelmetall enthält er bevorzugt Platin auf wenigstens einem hochoberflächigen Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid, Zeolith oder Mischungen oder Mischoxiden davon enthält. Geeignete Formulierungen für den Vorkatalysator werden zum Beispiel in den deutschen Patentanmeldungen DE 19614540 A1 und DE 19753738 A1 genannt. Sie bestehen im wesentlichen aus einem mit Platin aktiviertem Aluminiumsilicat, welches 0,5 bis 40 Gew.-% Siliciumdioxid bezogen auf das Gesamtgewicht des Aluminiumsilicats enthalten kann. Zusätzlich enthalten diese Katalysatorformulierungen noch verschiedene, temperaturbeständige Zeolithe mit einem Molverhältnis zwischen SiO_2 und Al_2O_3 von mehr als 10.

[0023] In einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens wird als Tragkörper für den platinhaltigen Vorkatalysator ein Partikelfilter für die Abscheidung von Rußpartikeln aus dem Abgas verwendet. Die auf dem Partikelfilter sich abscheidenden Rußpartikel führen zu einer kontinuierlichen Erhöhung des Abgasgedrucks. Das Partikelfilter muß daher von Zeit zu Zeit regeneriert werden, das heißt der auf dem Partikelfilter abgelagerte Ruß muß durch Erhöhen der Abgastemperatur verbrannt werden.

[0024] Dieselfuß verbrennt spontan erst ab Temperaturen von ca. 600 °C. Diese Temperaturen werden allerdings im Abgas moderner Dieselmotoren nur noch im Vollastbereich erzielt. Um trotzdem eine Regeneration von mit Ruß beladenen Filtern zu gewährleisten, werden vor allem im PKW-Bereich aktive Maßnahmen zur Filterregeneration ergriffen. So kann beispielsweise durch In-Zylinder-Nacheinspritzungen, Abgasbrennern oder Mikrowellenheizungen die Abgastemperatur erhöht werden. Alternativ oder zusätzlich kann durch Verwendung von Kraftstoffadditiven oder katalytischen Filterbeschichtungen die Aktivierungsenergie für die Rußverbrennung abgesenkt werden.

[0025] In der oben angesprochenen Ausführungsform des Verfahrens können daher dem platinhaltigen Vorkatalysator Komponenten zugegeben werden, die die Zündtemperatur des Rußes herabsetzen. Bei diesen Komponenten handelt es sich zum Beispiel um Seltenerdoxide oder Mischungen dieser Oxide. Bevorzugt werden Komponenten auf der Basis von Ceroxid zur Herabsetzung der Zündtemperatur eingesetzt. Die sogenannte Gleichgewichtstemperatur, bei der genau so viel Ruß vom Motor produziert wie vom Filter verbrannt wird, liegt beim unbeschichteten Filter bei ca. 420 °C. Durch eine katalytische Beschichtung kann diese Gleichgewichtstemperatur auf deutlich unter 300 °C abgesenkt werden.

[0026] Zur Regeneration der Filterfunktion muß die Temperatur des Abgases auf die Zündtemperatur des Rußes angehoben werden. Dies kann, wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, durch verschiedene Maßnahmen am Motor zur Erhöhung des Kohlenwasserstoffgehaltes im Abgas geschehen. Die zusätzlichen Kohlenwasserstoffe werden dann am platinhaltigen Vorkatalysator verbrannt und erhöhen die Temperatur des Filters auf die Rußzündtemperatur. Ebenso kann zusätzlicher Kraftstoff vor dem Vorkatalysator in das Abgas eindosiert werden. Alternativ kann jedoch auch nach einer besonderen Ausgestaltung des Verfahrens vermehrt Ammoniak vor dem Vorkatalysator eingedüst werden, wenn die Abgastemperatur 250 °C überschritten hat. In diesem Temperaturbereich wird das Ammoniak am Vorkatalysator verbrannt und erhöht somit die Abgastemperatur weiter.

[0027] Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Abgasreinigungsanlage zur Durchführung des Verfahrens. Diese Abgasreinigungsanlage enthält einen platinhaltigen Vorkatalysator sowie einen danach angeordneten SCR-Katalysator. Zur Zuführung des Reduktionsmittels Ammoniak weist die Abgasreinigungsanlage vor dem Vorkatalysator eine erste und vor dem SCR-Katalysator eine zweite Dosiereinrichtung für die Zugabe von Ammoniak oder einer zu Ammoniak hydrolysierbaren Verbindung zum Abgas des Verbrennungsmotors auf.

[0028] Bei Temperaturen unterhalb von 250 °C vor dem Vorkatalysator wird das Reduktionsmittel über die erste Dosiereinheit dem Abgasstrang zudosiert und kann somit bereits auf dem platinhaltigen Katalysator in einem dafür optimalen Temperaturbereich mit den Stickoxiden des Rohabgases reagieren. Bei Temperaturen

oberhalb von 250 °C vor dem Vorkatalysator, bei denen der platinhaltige Katalysator anfängt, das zudosierte Ammoniak zu oxidieren, so daß es nicht mehr für die SCR Reaktion zur Verfügung steht, wird nunmehr das Reduktionsmittel über die zweite Dosierstelle vor dem SCR-Katalysator zugeführt und kann mit den Stickoxiden des Abgases in einem für den SCR-Katalysator optimalen Temperaturbereich reagieren. Gleichzeitig erfolgt jetzt am Vorkatalysator eine nahezu vollständige Oxidation der Kohlenwasserstoffe und eine partielle Oxidation von Stickstoffmonoxid Stickstoffdioxid, was die Tieftemperaturaktivität des dahintergeschalteten SCR-Katalysators deutlich erhöht.

[0029] In dem hier beschriebenen System hat eine platinhaltige Filterbeschichtung neben der SCR-Reaktion mit Ammoniak im Temperaturbereich zwischen 150 – 250 °C, Totaloxidation der Kohlenwasserstoffe und partielle Oxidation von Stickstoffmonoxid auch die Aufgabe, die Rußverbrennung zu aktivieren.

[0030] Zusätzlich wurde gefunden, daß das verwendete Reduktionsmittel, also Ammoniak oder zu Ammoniak zersetzbare Vorläuferverbindungen, geeignet sind, durch Verbrennung auf dem beschichteten Filter bei Abgastemperaturen oberhalb von 300 °C mit Hilfe der dabei frei werdenden Oxidationswärme das Filter aktiv zu regenerieren.

Ausführungsbeispiel

[0031] Die Erfindung wird nun an Hand der **Fig. 1** bis 5 und der folgenden Beispiele näher erläutert. Es zeigen

[0032] **Fig. 1:** Abgasreinigungsanlage gemäß der Erfindung

[0033] **Fig. 2:** Stickoxidumsatz an einem platinhaltigen Katalysator

[0034] **Fig. 3:** Stickoxidumsatz an einem SCR-Katalysator auf Basis von Vanadium

[0035] **Fig. 4:** Stickoxidumsatz durch ein erfindungsgemäßes Abgasreinigungssystem mit Eindüsung von Ammoniak vor dem Vorkatalysator

[0036] **Fig. 5:** Stickoxidumsatz durch ein erfindungsgemäßes Abgasreinigungssystem mit Eindüsung von Ammoniak bis 250 °C vor dem Vorkatalysator und ab 250 °C vor dem SCR-Katalysator

[0037] **Fig. 1** zeigt den prinzipiellen Aufbau einer Abgasreinigungsanlage (1) für die Durchführung des Verfahrens. In einer Abgasleitung (2) sind zwei Konvertergehäuse (3) und (4) angeordnet. Das motorseitige Konvertergehäuse (3) enthält den Vorkatalysator (5), während das hinter dem Konverter (3) angeordnete Konvertergehäuse (4) den SCR-Katalysator (6) enthält. Die Abgasreinigungsanlage weist zwei Zuführungen (7) und (8) für die Zuführung von Ammoniak oder einer zu Ammoniak zersetzbaren Verbindung, wie zum Beispiel Harnstoff, zum Abgas auf. Zur direkten Messung der Abgastemperatur befindet sich in Strömungsrichtung vor dem Vorkatalysator (5) ein Temperatursensor (9). Die Temperatur kann allerdings alternativ auch aus den in der Motorsteuerung hinterlegten Kennlinienfeldern entnommen werden. In diesem Fall kann auf einen Temperatursensor im Abgasstrang verzichtet werden.

[0038] In den folgenden Beispielen wurden die Stickoxidumsätze von verschiedenen Katalysatoren und Katalysatorkombinationen an einer Modellgasanlage für die in Tabelle 1 angegebene Gaszusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen.

Tabelle 1: Zusammensetzung des Modellabgases

Abgaskomponente	Konzentration
NO	500 vppm
NH ₃	450 vppm
H ₂ O	1,3 Vol.-%
O ₂	5,0 Vol.-%
N ₂	Rest

[0039] Für die Untersuchungen wurde ein Diesel-Oxidationskatalysators auf Basis von stabilisiertem Aluminiumoxid und einem Gemisch verschiedener H-Zeolithe sowie Platin auf einem Wabenkörper von 25,4 mm Durchmesser und 25,4 mm Länge verwendet. Die Zelldichte des Wabenkörpers betrug 62 cm⁻² bei einer Wandstärke von 0,17 mm. Der Katalysator wies eine Platinkonzentration von 3,18 g pro Liter Wabenkörpervolumen auf. Die Beschichtungskonzentration betrug etwa 100 g/l Volumen des Wabenkörpers.

[0040] Als SCR-Katalysator wurde ein vanadiumbasierter Katalysator eingesetzt. Die SCR aktiven Komponenten Vanadin und Wolframoxid waren hierbei auf Titanoxid als Trägermaterial fixiert.

[0041] Der SCR-Katalysator war auf einem Wabenkörper mit der dreifachen Länge des Diesel-Oxidationskatalysators aufgebracht.

Vergleichsbeispiel 1

[0042] Es wurde die Stickoxidumsetzung des platinhaltigen Dieseloxydationskatalysators bei einer Raumgeschwindigkeit von 90.000 h^{-1} gemessen. Das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak wurde vor dem Oxydationskatalysator der Modellgas Mischung zugefügt.

[0043] Die Meßkurven sind in **Fig. 2** wiedergegeben. Der Katalysator weist bei 150°C schon einen Stickoxidumsatz von etwa 20 % auf. Der maximale Stickoxidumsatz von knapp 90 % liegt bei einer Temperatur von etwa 200°C .

Vergleichsbeispiel 2

[0044] Als nächstes wurde der Stickoxidumsatz des SCR-Katalysators bei einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h^{-1} vermessen. Das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak wurde vor dem SCR-Katalysator der Modellgas Mischung zugefügt.

[0045] Die Meßergebnisse zeigt **Fig. 3**. Dieser Katalysator weist erst bei 250°C einen Stickoxidumsatz von 20 % auf. Das Maximum des Stickoxidumsatzes von 93 % liegt bei einer Temperatur von etwa 400°C .

Vergleichsbeispiel 3

[0046] In diesem Beispiel wurden der Oxydationskatalysator und der SCR-Katalysator hintereinander geschaltet und bezogen auf den SCR-Katalysator mit einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 h^{-1} belastet. Das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak wurde für alle Temperaturmeßpunkte vor dem Oxydationskatalysator der Modellgas Mischung zugefügt.

[0047] Die entsprechenden Umsatzkurven sind in **Fig. 4** dargestellt. Gegenüber dem in Beispiel 1 allein eingesetzten Oxydationskatalysator bietet die Kombination aus Oxydationskatalysator und SCR-Katalysator keine Verbesserung beim Stickoxidumsatz, da der bei Abgastemperaturen von mehr als 250°C am SCR-Katalysator benötigte Ammoniak bei diesen Temperaturen vom Oxydationskatalysator verbrannt wird und nicht mehr für die selektive katalytische Reduktion zur Verfügung steht.

Beispiel 1

[0048] In diesem Beispiel wurde ebenfalls die Hintereinanderschaltung aus Oxydationskatalysator und SCR-Katalysator untersucht. In diesem Fall wurde jedoch das für die selektive katalytische Reduktion benötigte Ammoniak bei Temperaturen unterhalb von 250°C dem Modellgasgemisch vor dem Oxydationskatalysator und bei Abgastemperaturen oberhalb von 250°C zwischen Oxydationskatalysator und SCR-Katalysator dem Modellgasgemisch zugefügt.

[0049] **Fig. 5** zeigt die zugehörigen Meßkurven. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren läßt sich demnach ein Stickoxidumsatz von mehr als 80 % für einen sehr breiten Temperaturbereich von 200°C bis oberhalb von 500°C erreichen.

Beispiel 2

[0050] Zum Nachweis der aktiven Regeneration eines Partikelfilters durch Verbrennen von Ammoniak auf dem Filter wurde ein Partikelfilter aus Siliciumcarbid mit den Abmessungen $143,76 \times 152,4 \text{ mm}$, Zelldichte 31 cm^{-2} ($5.66'' \times 6''$, 200 cpsi) mit einer katalytischen Beschichtung versehen, die mit Platin aktiviertes Cer/Zirkonoxid enthielt.

[0051] Die Platinbeladung des Filters betrug $5,3 \text{ g/l}$ (150 g/ft^3). Das Filter wurde vorab mit $20,1 \text{ g}$ Ruß beladen und an einem PKW-Motor bei verschiedenen Last- und Temperaturstufen unter Ammoniakdosierung auf seinen Gegendruck hin untersucht. Es wurde gefunden, daß bei einer Abgastemperatur zwischen 350 und 400°C unter Zudosierung von Harnstofflösung in einer Konzentration, die ca. 750 ppm Ammoniak im Abgas entsprach, das Filter innerhalb von 15 Minuten komplett regeneriert werden konnte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas eines mager betriebenen Verbrennungsmotors durch selektive katalytische Reduktion (SCR) mittels Ammoniak, wobei das Abgas zuerst über einen platinhaltigen Vorkatalysator und dann über einen SCR-Katalysator geführt wird und das Abgas vor dem Vorkatalysator eine Abgastemperatur T_A aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, daß bei einer Abgastemperatur T_A unterhalb einer vorgegebenen Temperatur T_1 das Ammoniak entweder direkt oder in Form einer zu Ammoniak hydrolysierbaren Verbindung dem Abgas vor dem Vorkatalysator und bei einer Abgastemperatur T_A oberhalb

von T_1 dem Abgas zwischen Vorkatalysator und SCR-Katalysator zugeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur T_1 für die Umschaltung der Ammoniakzufuhr zwischen 220 und 270 °C liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas zwischen Vorkatalysator und SCR-Katalysator über einen zusätzlichen Hydrolysekatalysator geführt und das Ammoniak oder die zu Ammoniak hydrolysierbare Verbindung dem Abgas vor dem Hydrolysekatalysator zugeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas zur Oxidation eines möglichen Ammoniakschlupfs nach dem Passieren des SCR-Katalysators über einen oxidationsaktiven Sperrkatalysator geleitet wird.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der platinhaltige Vorkatalysator eine Filterfunktion für die im Abgas enthaltenen Rußpartikel besitzt, welche eine Rußzündtemperatur aufweisen.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der platinhaltige Vorkatalysator zusätzlich eine die Rußzündtemperatur absenkende Funktion aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Filterfunktion des Vorkatalysators bei Bedarf dadurch regeneriert wird, daß bei einer Abgastemperatur T_A oberhalb von 300 °C Ammoniak am Vorkatalysator oxidiert und durch die frei werdenden Oxidationswärme die Temperatur des Vorkatalysators über die Rußzündtemperatur angehoben wird.

8. Abgasreinigungsanlage für die Reinigung des Abgases eines mager arbeitenden Verbrennungsmotors enthaltend einen platinhaltigen Vorkatalysator und einen nachgeschalteten SCR-Katalysator, die nacheinander vom Abgas durchströmt werden, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Vorkatalysator eine erste und vor dem SCR-Katalysator eine zweite Dosiervorrichtung zur Zugabe von Ammoniak oder einer zu Ammoniak hydrolysierbaren Verbindung zum Abgas des Verbrennungsmotors vorgesehen ist.

9. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der platinhaltige Vorkatalysator Platin auf wenigstens einem hochoberflächigen Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid, Zeolith oder Mischungen oder Mischoxiden davon enthält.

10. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der SCR-Katalysator ein Feststoffsäuresystem auf der Basis von Vanadiumoxid, Wolframoxid und Titanoxid oder Vanadiumoxid, Molybdänoxid und Titanoxid oder auf Basis metallausgetauschter Zeolithe enthält.

11. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der zweiten Dosiervorrichtung und dem SCR-Katalysator ein Hydrolysekatalysator angeordnet ist.

12. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß hinter dem SCR-Katalysator ein Oxidationskatalysator angeordnet ist.

13. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Oxidationskatalysator sich in Form einer Beschichtung auf der Auslaßseite des SCR-Katalysators befindet und Platin auf einem hochoberflächigen Trägermaterial enthält.

14. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorkatalysator in Form einer Beschichtung auf einem Wabenkörper vorliegt.

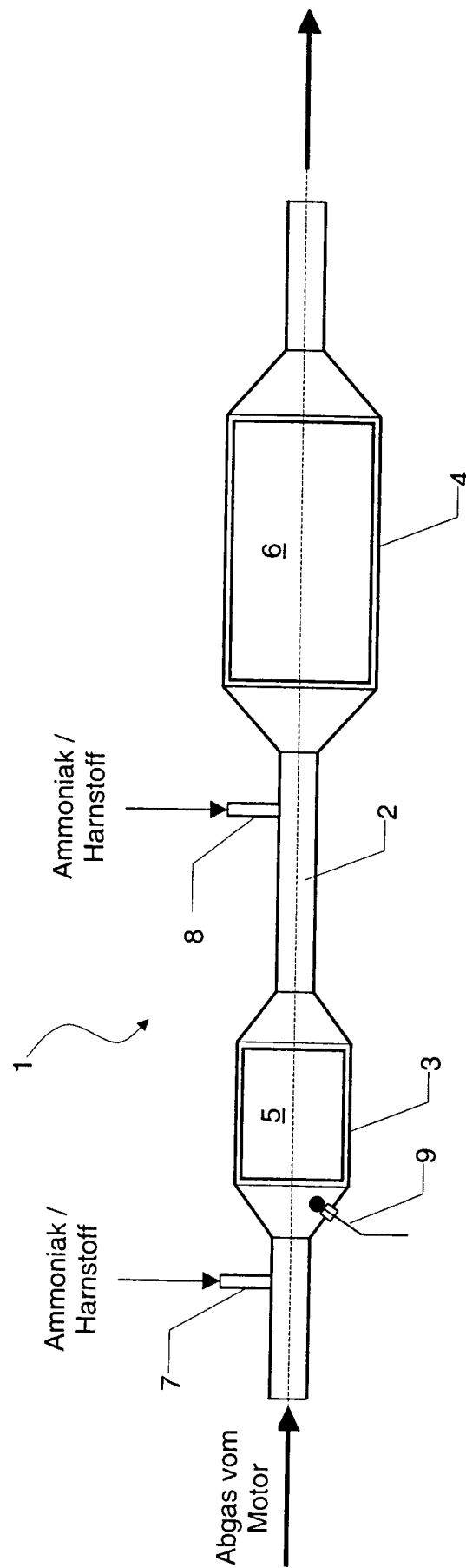
15. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorkatalysator in Form einer Beschichtung auf einem Partikelfilter vorliegt.

16. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß der Vorkatalysator Platin auf wenigstens einem hochoberflächigen Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Titanoxid, Zirkonoxid, Ceroxid, Zeolith oder Mischungen oder Mischoxiden davon enthält und zusätzlich Komponenten zur Absenkung der Zündtemperatur von Ruß aufweist.

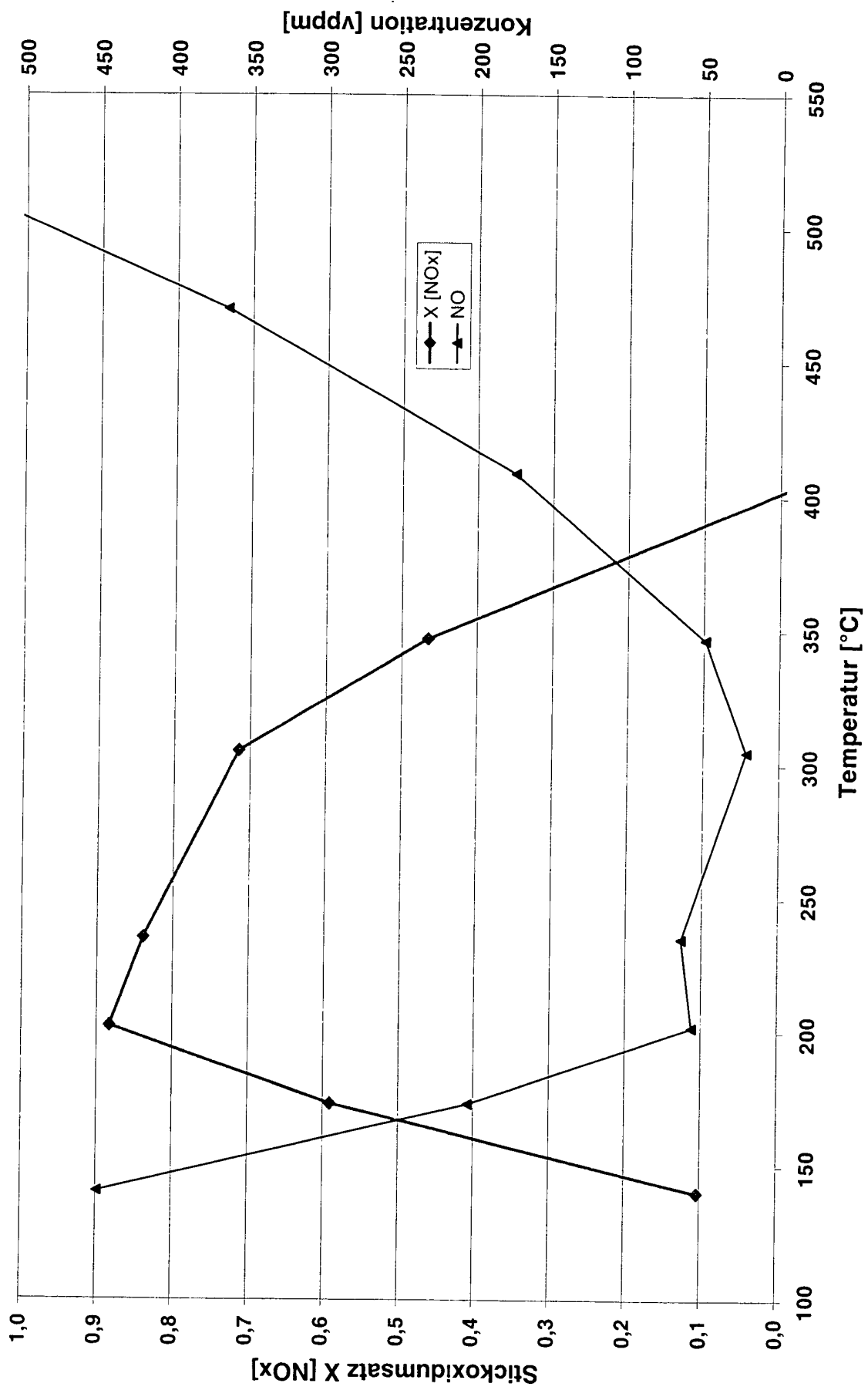
17. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Vorkatalysator ein Temperatursensor für die Temperatur des Abgases angeordnet ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

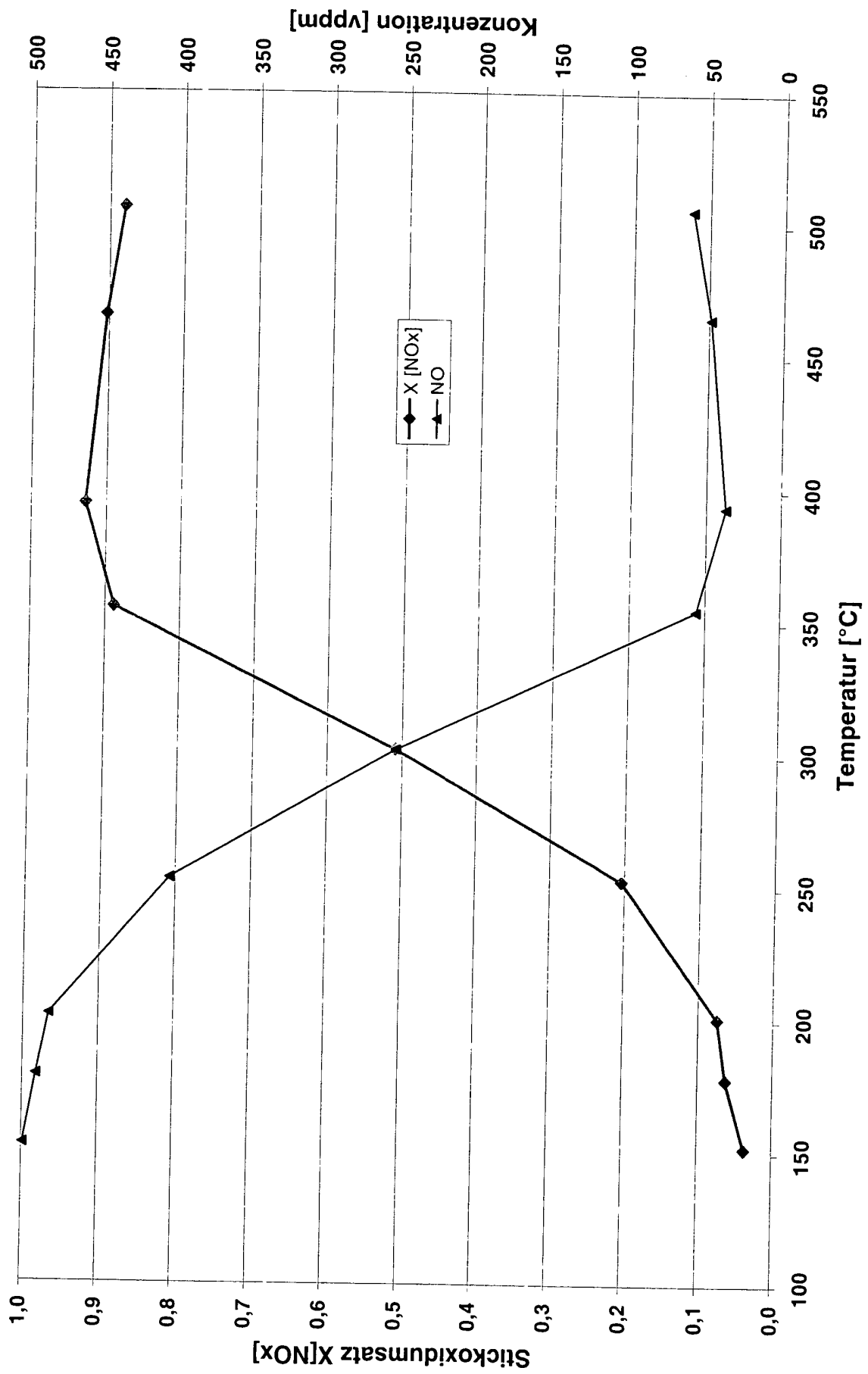
Anhängende Zeichnungen



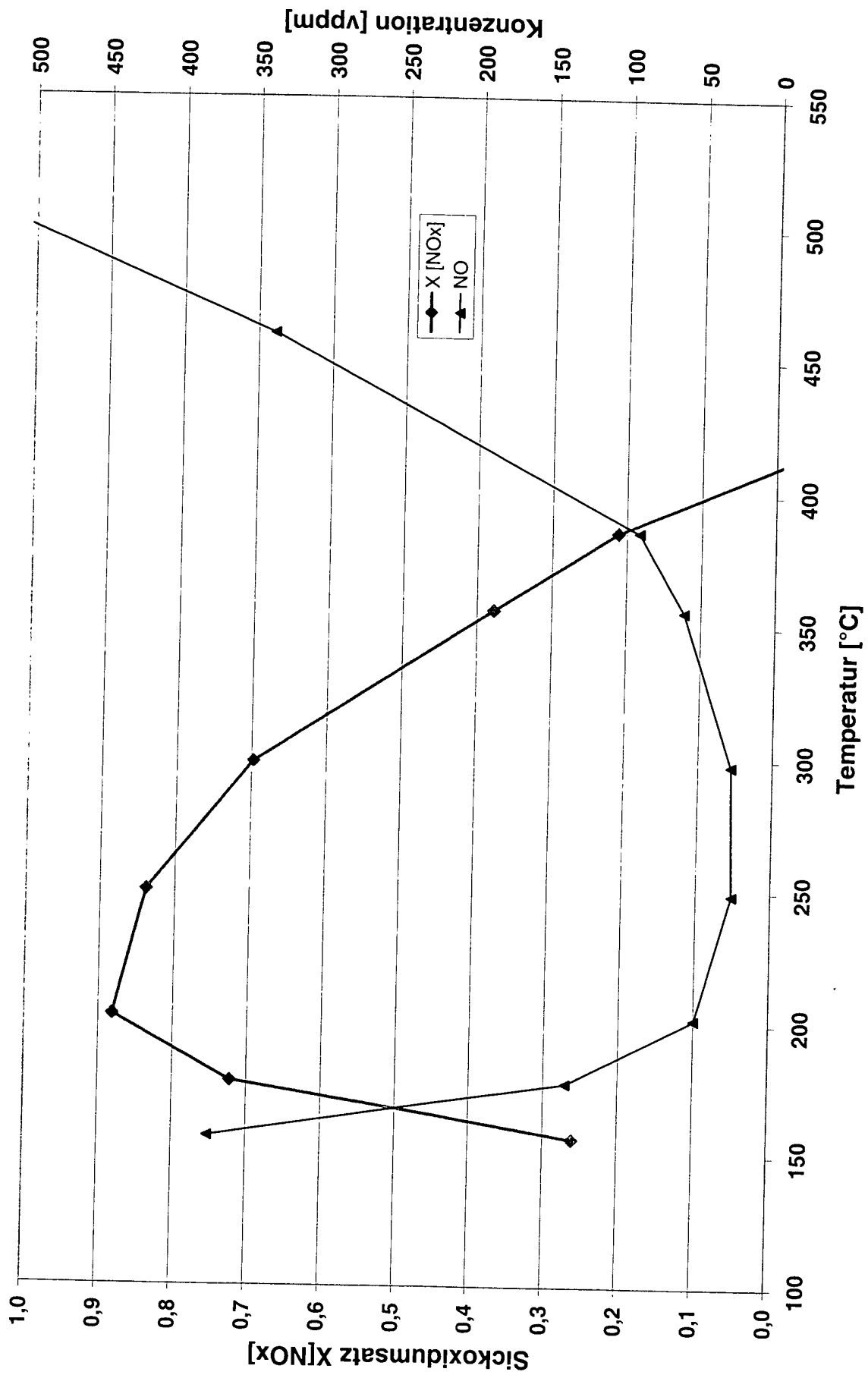
Figur 1



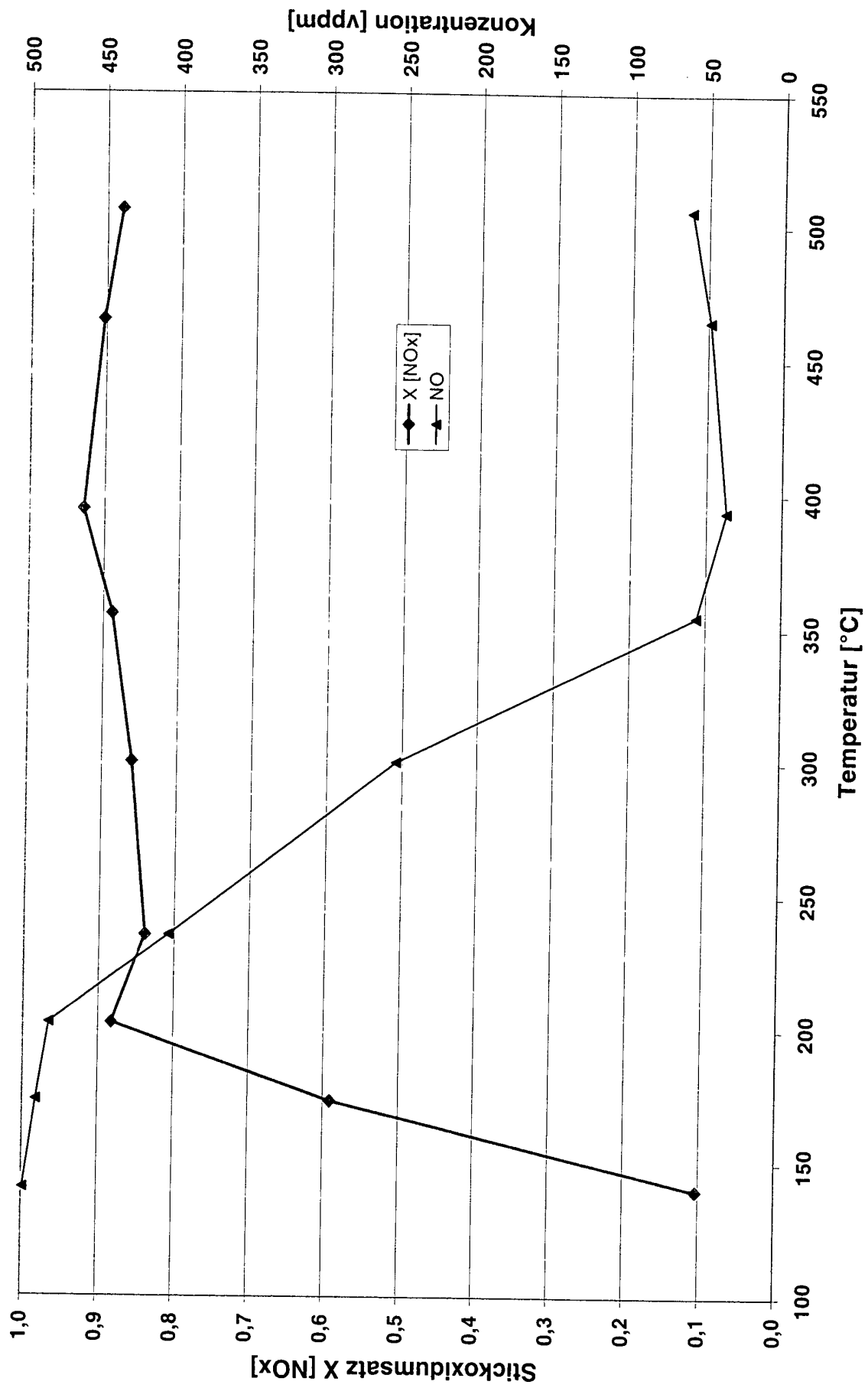
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Figur 5