



(10) **DE 10 2014 113 784 A1** 2016.03.24

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 113 784.1**

(22) Anmeldetag: **24.09.2014**

(43) Offenlegungstag: **24.03.2016**

(51) Int Cl.: **B01J 23/22 (2006.01)**

B01J 23/30 (2006.01)

(71) Anmelder:

Umicore AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE

(72) Erfinder:

**Malmberg, Stephan, 60389 Frankfurt, DE; Söger,
Nicola, Dr., 61130 Nidderau, DE; Demel, Yvonne,
63674 Altenstadt, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE 00002410715 B2

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Vanadium-haltigen Katalysators**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines SCR-Katalysators, der ein Titandioxid enthaltendes Trägermaterial, sowie mindestens ein Oxid des Vanadiums umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einem Vanadiumoxid behandelt und anschließend getrocknet und kalziniert wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Vanadium-haltigen Katalysators, das durch die Verwendung von Vanadiumoxiden als Vanadium-Precursor gekennzeichnet ist.

[0002] Abgase von Kraftfahrzeugen mit einem überwiegend mager betriebenen Verbrennungsmotor enthalten neben den üblichen Primäremissionen Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x einen relativ hohen Sauerstoffgehalt von bis zu 15 Vol.-%. Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe können durch Oxidation leicht unschädlich gemacht werden. Die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff ist wegen des hohen Sauerstoffgehaltes jedoch wesentlich schwieriger.

[0003] Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator, dem SCR-Katalysator. Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Das als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosierung einer zu Ammoniak zersetzlichen Verbindung wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden. Außerdem sind Abgasreinigungskonzepte für Kraftfahrzeuge bekannt, in denen Ammoniak während einer fetten Betriebsphase des Motors an einem vorgeschalteten Katalysator, zum Beispiel einem Stickoxidspeicherkatalysator, als Sekundäremission erzeugt und im SCR-Katalysator bis zum Verbrauchszeitpunkt während der mageren Betriebsphasen zwischengespeichert wird.

[0004] Als SCR-Katalysatoren sind beispielsweise Vanadiumoxid-Katalysatoren bekannt und umfangreich beschrieben. Diese Katalysatoren enthalten Oxide des Vanadiums auf einem Trägermaterial, häufig Titandioxid, und umfassen in vielen Fällen daneben noch Oxide des Wolframs, Siliziumdioxid und/oder weitere Metalloxide.

[0005] So beschreibt die EP 0 385 164 B1 SCR-Katalysatoren, die neben Titandioxid mindestens ein Oxid von Wolfram, Silizium, Bor, Aluminium, Phosphor, Zirkonium, Barium, Yttrium, Lanthan oder Cer, sowie mindestens ein Oxid von Vanadium, Niob, Molybdän, Eisen oder Kupfer enthalten und die als Formkörper durch Verpressung beziehungsweise Extrusion der Komponenten gegebenenfalls nach Zusatz geeigneter Hilfsstoffe hergestellt werden. Die EP 0 246 859 beschreibt einen SCR-Katalysator, der Vanadium aufgebracht auf eine Mischung von Ceroxid und Aluminiumoxid enthält.

[0006] Die Herstellung dieser Vanadium-haltigen Katalysatoren erfolgt dadurch, dass das Trägermaterial mit einer weitgehend wasserlöslichen Vanadiumverbindung imprägniert und nachfolgend getrocknet und kalziniert wird. Geeignete wasserlösliche Vanadiumverbindungen sind insbesondere Vanadyloxalat, das durch Auflösen von Vanadiumpentoxid in Oxalsäure erhalten werden kann (siehe zum Beispiel EP 0 345 695 A2) oder Umsetzungsprodukte von Vanadiumpentoxid mit Aminen oder Ethanolaminen (siehe zum Beispiel WO89/03366 A1 und WO2011/013006), besonders Ammonium-Metavanadat. Die DE 11 2007 000 814 T5 beschreibt auch die Verwendung von Vanadiumoxytrichlorid. Allerdings sind diese wasserlöslichen Vanadiumverbindungen mit Nachteilen behaftet. So weist Ammoniummetavanadat eine hohe Toxizität auf und ist zum Beispiel beim Einatmen sehr giftig. Der Einsatz dieser Substanz in der Produktion erfordert besondere Maßnahmen zur Sicherstellung der Arbeitssicherheit. Beim Einsatz von Vanadyloxalat können sich im Laufe des Trocknungsprozesses Konzentrationsgradienten ausbilden, die sich auf die Selektivität der SCR-Reaktion negativ auswirken können.

[0007] Somit besteht Bedarf, bei der Herstellung Vanadium-haltiger Katalysatoren die bisher üblichen Vanadiumverbindungen durch geeignetere und einfacher handhabbare Verbindungen zu ersetzen.

[0008] Es wurde nun festgestellt, dass es nicht nötig ist, die Trägeroxide mit wasserlöslichen Vanadiumverbindungen zu beaufschlagen. Vielmehr wurde gefunden, dass dazu auch Vanadiumoxide, wie etwa Vanadiumpentoxid selbst, verwendet werden können. Überraschenderweise zeichnen sich die so hergestellten SCR-Katalysatoren sogar durch eine verbesserte Aktivität aus.

[0009] Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Herstellung eines SCR-Katalysators, der ein Titandioxid enthaltendes Trägermaterial, sowie mindestens ein Oxid des Vanadiums umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial mit einem oder mehreren Vanadiumoxiden behandelt und anschließend getrocknet und kalziniert wird.

[0010] Als Vanadiumoxide kommen insbesondere Vanadiumdioxid (VO_2), Divanadiumtrioxid (V_2O_3) und Vanadiumpentoxid (V_2O_5) in Frage, wobei Vanadiumdioxid und Divanadiumtrioxid besonders bevorzugt sind. Die genannten Vanadiumoxide werden mit Vorteil pulverförmig verwendet.

[0011] Sofern im erfindungsgemäßen Verfahren nicht eingesetzt, so entstehen bei der Kalzinierung der erfindungsgemäß hergestellten SCR-Katalysatoren aus den eingesetzten Vanadiumoxiden vermutlich Vanadiumpentoxid und/oder andere Oxide des Vanadiums. Deshalb wird die Menge des verwendeten Vanadiums stets als Vanadiumpentoxid angegeben. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird Vanadium bevorzugt in Mengen von bis zu 5 Gew.-% berechnet als Vanadiumpentoxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, eingesetzt. Bevorzugt werden 2 bis 4 Gew.-% berechnet als Vanadiumpentoxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, eingesetzt.

[0012] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nur ein Teil des eingesetzten Vanadiums in Form von Vanadiumoxid und der andere Teil in Form von Ammoniummetavanadat, Vanadyloxalat oder anderer herkömmlicher Vanadium-Precursoren eingesetzt. So kann die Menge des Vanadiumoxides beispielsweise 50 bis 95 Gew.-% der gesamten applizierten Vanadiummenge betragen.

[0013] Dieses Vorgehen erlaubt es, die Viskosität bzw. das rheologische Verhalten der erhaltenen Dispersion gezielt zu beeinflussen und an die jeweiligen Anforderungen anzupassen. Dies hat beispielsweise den Vorteil, dass im Falle der Verwendung der Dispersion als Washcoat wie weiter unten beschrieben, der Einsatz toxischer Additive zur Modifikation der Viskosität verringert werden kann oder sogar ganz entbehrlich ist.

[0014] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Trägermaterialien enthalten Titandioxid insbesondere in der Anatas-Kristallstruktur. Darüberhinaus können Sie Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthalten. Geeignete Trägermaterialien sind bekannt und können im Handel erworben werden. Bevorzugte Trägermaterialien enthalten neben Titandioxid insbesondere Siliziumdioxid.

[0015] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Trägermaterial außer mit Vanadiumoxid, auch mit einer Wolframverbindung behandelt. Wolfram-haltige SCR-Katalysatoren sind bekannt (siehe oben genannte Literatur), wobei in der Regel das Trägermaterial mit wasserlöslichem Ammoniummetawolframat als Wolfram-Precursor imprägniert wird. Auch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann Ammoniummetawolframat verwendet werden. Mit Vorteil wird aber auch Wolfram in Oxidform, nämlich insbesondere als Wolframtrioxid (WO_3), unterstöchiometrisches Wolframtrioxid ($\text{WO}_{2,9}$) oder Mischungen davon eingesetzt. Wolfram wird insbesondere in Mengen von bis zu 13 Gew.-% berechnet als Wolframtrioxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, verwendet. Bevorzugt werden 4 bis 10 Gew.-% berechnet als Wolframtrioxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, verwendet.

[0016] Bevorzugte erfindungsgemäß hergestellte SCR-Katalysatoren enthalten 4 bis 10 Gew.-% Siliziumdioxid, 2 bis 4 Gew.-% mindestens eines Oxides des Vanadiums, berechnet als Vanadiumpentoxid, und 4 bis 10 Gew.-% mindestens eines Oxides des Wolframs, berechnet als Wolframtrioxid, wobei der Rest bis 100 Gew.-% Titandioxid ist und wobei sich die Gew.-%-Angaben auf den SCR-Katalysator beziehen.

[0017] Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann sich an die Behandlung des Trägeroxids mit einem Vanadiumoxid und gegebenenfalls mit Ammoniummetavanadat bzw. Wolframtrioxid, direkt die Trocknung und Kalzinierung anschließen. Der hergestellte SCR-Katalysator kann auf diesem Wege isoliert werden. Bevorzugt wird jedoch die erhaltene Dispersion des SCR-Katalysators direkt als Washcoat zur Beschichtung eines Trägersubstrates verwendet. Dazu werden gegebenenfalls die Teilchengröße mittels einer geeigneten Mühle eingestellt, Hilfsmittel zugefügt, sowie Viskosität eingestellt und die Beschichtung nach bekannten Verfahren direkt angeschlossen. Trocknung und Kalzinierung erfolgen dann erst nach der Beschichtung. Als Trägersubstrate kommen Durchflusssubstrate oder Wandflussfilter in Frage, die aus Metall oder aus keramischen Materialien, etwa Cordierit, bestehen können. Die Washcoat-Beladung dieser Substrate kann in weiten Grenzen variiert bzw. an die Erfordernisse angepasst werden und bewegt sich insbesondere im Bereich von 10 bis 400g/l Trägersubstrat. Die erfindungsgemäß hergestellten SCR-Katalysatoren können aber selbstverständlich auch zur Herstellung extrudierter Katalysatoren verwendet werden.

[0018] Wie zum Teil bereits weiter oben beschrieben, zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren verglichen zum herkömmlichen Vorgehen durch eine Reihe von Vorteilen aus. So sind die verwendeten Vanadiumoxide nicht nur in toxischer Hinsicht unbedenklicher als die bisher verwendeten Vanadiumverbindungen. Sie sind auch billiger, so dass eine Ersparnis bei den Rohmaterialkosten von bis zu 30% möglich ist. Eine weitere Ersparnis ergibt sich dadurch, dass die Möglichkeit der gezielte Einstellung der rheologischen Eigenschaften

eine Verringerung oder einen Verzicht auf entsprechende Hilfsmittel erlaubt. Schließlich zeichnen sich die erfindungsgemäß hergestellten SCR-Katalysatoren durch verbesserte Aktivitäten und Alterungsstabilitäten aus.

[0019] Die Erfindung wird mittels der nachstehenden Beispiele näher erläutert. Dort sind die Vanadiumoxide und Wolframoxide jeweils als Vanadiumpentoxid bzw. Wolframtrioxid angegeben. Die jeweils genannte Menge kann jedoch auch ganz oder teilweise in Form anderer Vanadiumoxide bzw. Wolframoxide vorliegen.

Vergleichsbeispiel 1

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid und 9 Gew.-% Wolframtrioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadyloxalat als Vanadiumprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 78,1 Gew.-% TiO_2 , 9,7 Gew.-% SiO_2 , 8,7 Gew.-% WO_3 und 3,5 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle homogenisiert und auf $d_{90} < 2 \mu\text{m}$ gemahlen.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltenen Vergleichskatalysator wird nachfolgend mit VK1 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene VK1 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 1

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid und 9 Gew.-% Wolframtrioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann pulverförmiges Vanadiumdioxid (VO_2) als Vanadiumprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 78,2 Gew.-% TiO_2 , 9,7 Gew.-% SiO_2 , 8,7 Gew.-% WO_3 und 3,5 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltenen Katalysator wird nachfolgend mit K1 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene K1 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 2

[0020] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass als Vanadiumprecursor pulverförmiges Divanadiumtrioxid (V_2O_3) in der entsprechenden Menge verwendet wurde. Der so erhaltenen Katalysator wird nachfolgend mit K2 bezeichnet.

Beispiel 3

[0021] Beispiel 1 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass statt Vanadiumdioxid pulverförmiges Vanadiumpentoxid (V_2O_5) in der entsprechenden Menge verwendet wurde. Der so erhaltenen Katalysator wird nachfolgend mit K3 bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 2

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadyloxalat als Vanadiumprecursor, sowie Ammoniummetawolframat als Wolframprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 82,8 Gew.-% TiO_2 , 9,2 Gew.-% SiO_2 , 5,0 Gew.-% WO_3 und 3,0 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltenen Vergleichskatalysator wird nachfolgend mit VK2 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene VK2 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 4

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann pulverförmiges Vanadiumdioxid (VO_2) als Vanadiumprecursor und pulverförmiges WO_3 als Wolframprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 82,8 Gew.-% TiO_2 , 9,2 Gew.-% SiO_2 , 5 Gew.-% WO_3 und 3 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator wird nachfolgend mit K4 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene K4 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 5

[0022] Beispiel 4 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass als Vanadiumprecursor pulverförmiges Divanadiumtrioxid (V_2O_3) in der entsprechenden Menge verwendet wurde. Der so erhaltene Katalysator wird nachfolgend mit K5 bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 3

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid und 9 Gew.-% Wolframtrioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadyloxalat als Vanadiumprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 78,6 Gew.-% TiO_2 , 9,7 Gew.-% SiO_2 , 8,7 Gew.-% WO_3 und 3,0 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle homogenisiert und auf $d_{90} < 2 \mu\text{m}$ gemahlen.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltene Vergleichskatalysator wird nachfolgend mit VK3 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene VK3 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 6

- a) Ein kommerziell erhältliches mit 10 Gew.-% Siliziumdioxid und 9 Gew.-% Wolframtrioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann pulverförmiges Vanadiumdioxid (VO_2) als Vanadiumprecursor in einer Menge zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 78,6 Gew.-% TiO_2 , 9,7 Gew.-% SiO_2 , 8,7 Gew.-% WO_3 und 3,0 Gew.-% V_2O_5 resultiert. Die Mischung wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.
- b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches Durchflusssubstrat auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoatbeladung von 160g/l beschichtet. Sodann wurde bei 110°C getrocknet und für 6 Stunden bei 600°C kalziniert. Der so erhaltene Katalysator wird nachfolgend mit K6 bezeichnet.
- c) Der nach b) erhaltene K6 wurde für 100 Stunden bei 580°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2 , 10% H_2O , Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen.

Beispiel 7

[0023] Beispiel 6 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass als Vanadiumprecursor pulverförmiges Divanadiumtrioxid (V_2O_3) in der entsprechenden Menge verwendet wurde. Der so erhaltene Katalysator wird nachfolgend mit K7 bezeichnet.

Beispiel 8

[0024] Beispiel 6 wurde wiederholt mit dem Unterschied, dass statt Vanadiumdioxid pulverförmiges Vanadiumpentoxid (V_2O_5) in der entsprechenden Menge verwendet wurde. Der so erhaltene Katalysator wird nachfolgend mit K8 bezeichnet.

[0025] Untersuchung des Stickoxid-Umsatzes als Maß für die SCR-Aktivität:

Die Bestimmung der NO-Umsätze der nach den vorstehenden Beispielen hergestellten Katalysatoren bzw. Vergleichskatalysatoren erfolgte in einem Reaktor aus Quarzglas. Dazu wurden Bohrkern mit $L = 3''$ und $D = 1''$ zwischen 150 und 540°C unter Stationärbedingungen getestet:

GHSV = 30000 1/h

Synthesegaszusammensetzung:

500 ppm NO;

450 ppm NH₃;

$a = x\text{NH}_3/x\text{NO}_x = 0,9$;

$x\text{NO}_x = x\text{NO} + x\text{NO}_2$, wobei x jeweils Konzentration (ppm) bedeutet;

5% O₂;

5% H₂O;

Rest N₂.

[0026] Während der Messung wurden die Stickoxid-Konzentrationen des Modellabgases nach Katalysator mit einer geeigneten Analytik erfasst. Aus den bekannten, dosierten Stickoxid-Gehalten, die während der Konditionierung zu Beginn des jeweiligen Prüflaufs mit einer Vor-Katalysator-Abgasanalytik verifiziert wurden, und den gemessenen Stickoxid-Gehalten nach Katalysator wurde der Stickoxid-Umsatz über den Katalysator für jeden Temperaturmeßpunkt wie folgt berechnet:

$$U_{\text{NO}_x} [\%] = 1 - \frac{c_{\text{Ausgang}}(\text{NO}_x)}{c_{\text{Eingang}}(\text{NO}_x)} \cdot 100$$

mit $c_{\text{Eingang/Ausgang}}(\text{NO}_x) = c_{\text{Ein/Aus}}(\text{NO}) + c_{\text{Ein/Aus}}(\text{NO}_2) + c_{\text{Ein/Aus}}(\text{N}_2\text{O})$

[0027] Die erhaltenen Stickoxid-Umsatz-Werte $U_{\text{NO}_x} [\%]$ sind in nachstehender Tabelle angegeben:

	Aktivität frisch					
	500°C	450°C	400°C	350°C	300°C	250°C
VK1	87	98	100	100	100	98
K1	90	98	100	100	100	95
K2	88	98	100	100	100	97
K3	91	99	100	100	99	95
VK2	80	98	101	101	98	66
K4	96	101	102	102	100	79
K5	93	100	101	101	98	75
VK3	75	97	102	102	99	66
K6	97	102	103	103	102	88
K7	95	100	101	101	100	81
K8	100	103	104	104	103	85
	Aktivität gealtert					
	500°C	450°C	400°C	350°C	300°C	250°C
VK1	58	90	98	99	98	75
K1	82	98	100	100	100	86
K2	63	93	99	100	99	79
K3	64	94	100	100	100	81
VK2	91	98	100	100	97	70
K4	94	99	101	101	98	75

K5	93	99	100	101	96	65
VK3	90	99	100	100	98	70
K6	94	101	100	100	100	79
K7	93	100	100	100	100	72
K8	92	99	100	100	100	72

Bestimmung der Viskosität

[0028] Die Viskosität der gemäß vorstehender Beispiele 4 bis 8 und Vergleichsbeispiele 2 und 3 erhaltenen Washcoats bei einem Feststoffgehalt von 40% wurde mittels eines Rheometers (Haake Rheostress 600) bei 20°C bestimmt. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Scherrate [1/s]	Viskosität [Pas]
VK2	1,00	2,72
K4	1,00	6,64
K5	1,00	4,30
VK3	1,00	4,35
K6	1,00	2,91
K7	1,00	4,73
K8	1,00	3,41

Bestimmung des gelösten Anteils an Vanadium und Wolfram

[0029] Bei den gemäß Beispielen 4 bis 8 und Vergleichsbeispielen 2 und 3 im Schritt a) erhaltenen Dispersionen wurde der Feststoff absetzen gelassen, die überstehende Lösung abzentrifugiert und die Konzentrationen von Vanadium (bezogen auf V_2O_5) und Wolfram (bezogen auf WO_3) mittels ICP Analyse bestimmt. Die Messwerte wurden anschließend mit der eingesetzten Menge an Vanadium (bezogen auf V_2O_5) und Wolfram (bezogen auf WO_3) in Bezug gesetzt, um den Anteil des in Lösung befindlichen Vanadiums (bezogen auf V_2O_5) bzw. Wolframs (bezogen auf WO_3) zu bestimmen. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

	Löslichkeit [%]	
	Vanadium	Wolfram
VK2	81,7	78,2
K4	0,1	0,0
K5	0,1	0,0
VK3	79,1	0,0
K6	2,4	0,0
K7	0,9	0,0
K8	0,2	0,0

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 0385164 B1 [0005]
- EP 0246859 [0005]
- EP 0345695 A2 [0006]
- WO 89/03366 A1 [0006]
- WO 2011/013006 [0006]
- DE 112007000814 T5 [0006]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines SCR-Katalysators, der ein Titandioxid enthaltendes Trägermaterial, sowie mindestens ein Oxid des Vanadiums umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial mit einem oder mehreren Vanadiumoxiden behandelt und anschließend getrocknet und kalziniert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Vanadiumoxide Vanadiumdioxid (VO_2), Divanadiumtrioxid (V_2O_3) oder Vanadiumpentoxid (V_2O_5) verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Vanadiumoxide Vanadiumdioxid (VO_2) oder Divanadiumtrioxid (V_2O_3) verwendet werden.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass Vanadium in Mengen von bis zu 5 Gew.-% berechnet als Vanadiumpentoxid und bezogen auf den SCR-Katalysator eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass Vanadium in Mengen von 2 bis 4 Gew.-% berechnet als Vanadiumpentoxid und bezogen auf den SCR-Katalysator eingesetzt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass Titandioxid in der Anatas-Kristallstruktur vorliegt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Mischungen davon enthält.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Trägermaterial mit einer Wolframverbindung behandelt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Wolframverbindung Ammoniummetawolframat verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Wolframverbindung Wolframtrioxid (WO_3), unterstöchiometrisches Wolframtrioxid ($\text{WO}_{2,9}$) oder Mischungen davon verwendet werden.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wolfram in Mengen von bis zu 13 Gew.-% berechnet als Wolframtrioxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, verwendet wird.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass Wolfram in Mengen von 4 bis 10 Gew.-% berechnet als Wolframtrioxid und bezogen auf den SCR-Katalysator, verwendet wird.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der SCR-Katalysator 4 bis 10 Gew.-% Siliziumdioxid, 2 bis 4 Gew.-% mindestens eines Oxides des Vanadiums, berechnet als Vanadiumpentoxid, und 4 bis 10 Gew.-% mindestens eines Oxides des Wolframs, berechnet als Wolframtrioxid, enthält, wobei der Rest bis 100 Gew.-% Titandioxid ist und wobei sich die Gew.-%-Angaben auf den SCR-Katalysator beziehen.

Es folgen keine Zeichnungen