(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
23. Mai 2019 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/096785 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01J 21/06 (2006.01) *B01J 23/22* (2006.01)
B01J 21/08 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
B01J 23/00 (2006.01) *B01D 53/56* (2006.01)
B01J 23/10 (2006.01) *F01N 3/20* (2006.01)
B01J 23/18 (2006.01) *F01N 3/28* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/081072

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2018 (13.11.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
17201483.9 14. November 2017 (14.11.2017) EP

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

(72) Erfinder: **QUINET, Elodie**; Pfauenaugenweg 1, 63457 Hanau (DE). **MALMBERG, Stephan**; Seckbacher Landstraße 45, 60389 Frankfurt (DE). **SOEGER, Nicola**; Heckenwingert 1F, 61130 Nidderau (DE).

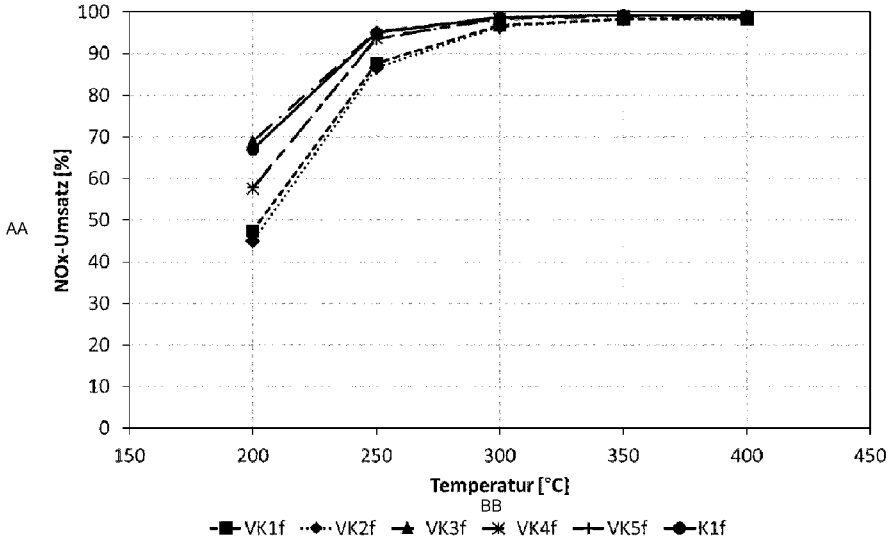
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

(54) Title: SCR CATALYST

(54) Bezeichnung: SCR-KATALYSATOR

Figur 1



AA NOx conversion [%]
BB Temperature [C]

(57) **Abstract:** The present invention relates to a catalyst comprising at least one oxide of vanadium, at least one oxide of tungsten, at least one oxide of cerium, at least one oxide of titanium and at least one oxide of antimony, and an exhaust system containing said oxides.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator, der mindestens ein Oxid des Vanadiums, mindestens ein Oxid des Wolframs, mindestens ein Oxid des Cers, mindestens ein Oxid des Titans und mindestens ein Oxid des Antimons enthält, sowie ein diesen enthaltendes Abgassystem.

WO 2019/096785 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

SCR-Katalysator

Die vorliegende Erfindung betrifft einen SCR-Katalysator auf Basis von Vanadiumoxid, der Antimon- und Ceroxid enthält.

Das Abgas von Kraftfahrzeugen, die mit mager betriebenen Verbrennungsmotoren, beispielsweise mit Dieselmotoren, betrieben werden, enthält neben Kohlenmonoxid (CO) und Stickoxiden (NO_x) auch Bestandteile, die aus der unvollständigen Verbrennung des Kraftstoffs im Brennraum des Zylinders herrühren. Dazu gehören neben Rest-Kohlenwasserstoffen (HC), die meist ebenfalls überwiegend gasförmig vorliegen, auch Partikelemissionen. Dabei handelt es sich um komplexe Agglomerate aus überwiegend Kohlenstoff-haltigen Feststoffteilchen und einer anhaftenden Flüssigphase, die meist mehrheitlich aus längerkettigen Kohlenwasserstoff-Kondensaten besteht. Die auf den festen Bestandteilen anhaftende Flüssigphase wird auch als „Soluble Organic Fraction SOF" oder „Volatile Organic Fraction VOF" bezeichnet.

Zur Reinigung dieser Abgase müssen die genannten Bestandteile möglichst vollständig in unschädliche Verbindungen umgewandelt werden, was nur unter Einsatz geeigneter Katalysatoren möglich ist.

Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist die selektive katalytische Reduktion mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator (SCR-Verfahren). Bei diesem Verfahren werden die aus dem Abgas zu entfernenden Stickoxide mit Ammoniak als Reduktionsmittel zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

Als wesentliche Reaktionswege der SCR-Reaktion wurden die sogenannte „Standard SCR Reaktion" nach der Gleichung (I)

$$NH_3 + NO + 1/4\ O_2 \rightarrow N_2 + 3/2\ H_2O \qquad (I)$$

sowie die sogenannte „schnelle SCR Reaktion" nach der Gleichung (II)

$NH_3 + 1/2\ NO + 1/2\ NO_2 \rightarrow N_2 + 3/2\ H_2O$ (II)

identifiziert.

Nachdem das Abgas von mager betriebenen Verbrennungsmotoren üblicherweise NO_2 nur in Mengen von ca. 10% des gesamten Stickoxidanteils umfasst, wird normalerweise angestrebt, seinen Anteil zu erhöhen, um in den Genuss der schnellen SCR Reaktion zu kommen. Dies geschieht zum Beispiel mittels eines vorgeschalteten Oxidationskatalysators. Abhängig vom im konkreten Fall eingesetzten Abgassystem kann ein SCR-Katalysator aber dennoch mit ganz unterschiedlichen NO_2/NOx-Verhältnissen konfrontiert sein, die von einem Überschuss an NO bis zu einem Überschuss an NO_2 reichen können.

Der als Reduktionsmittel verwendete Ammoniak kann durch Eindosierung einer Ammoniakvorläuferverbindung, wie beispielsweise Harnstoff, Ammoniumcarbamat oder Ammoniumformiat, in den Abgasstrang und anschließende Hydrolyse verfügbar gemacht werden.

Als SCR-Katalysatoren können sogenannte Mischoxid-Katalysatoren verwendet werden, die auf Oxiden des Vanadiums basieren und die in der Regel noch Oxide des Titans und weiterer Metalle, etwa des Wolframs, enthalten (siehe Isabella Nova und Enrico Tronconi (Hrsg.), Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts, Kapitel 3, Springer Verlag, 2014).

Sofern das im Abgas enthaltene Stickoxid ausschließlich oder zumindest vorwiegend in Form von NO vorliegt, zeichnen sich SCR-Katalysatoren auf Vanadiumoxid-Basis durch gute Aktivität und Stabilität aus. Allerdings weisen sie bei NO_2-Überschuss deutliche Aktivitätseinbußen auf. Die Zugabe von Ceroxid zu den Vanadiumoxid-basierten SCR-Katalysatoren verbessert zwar die Aktivität bei NO_2-Überschuss, verschlechtert aber gleichzeitig die Tieftemperaturaktivität ($T < 250°C$) bei NO-Überschuss.

Es besteht demnach Bedarf nach Vanadiumoxid-basierten SCR-Katalysatoren, die sowohl gute Aktivität bei NO_2-Überschuss, als auch bei

NO-Überschuss und tiefen Temperaturen (T < 250°C) aufweisen. Des Weiteren besteht Bedarf, die thermische Stabilität Vanadium-basierter SCR-Katalysatoren zu verbessern.

Es ist bereits bekannt, in auf Metalloxid-basierten SCR-Katalysatoren auch Antimonoxid einzusetzen. So offenbart etwa die US 9,662,610 ein Verfahren zur Reduktion von Stickoxiden mit Hilfe eines Katalysators, der Titandioxid, Vanadiumverbindungen und Antimonverbindungen umfasst. Die WO2017/101449 A1 offenbart die Verwendung einer Katalysator-zusammensetzung, die Titandioxid, ein Kompositoxid, das Vanadium und Antimon enthält, sowie gegebenenfalls Oxide des Siliziums. Vanadiums und des Antimons umfasst.
Die CN106215929 offenbart ein Cer-Antimon-Kompositoxid, das als Denitrierungskatalysator Verwenung findet.
Schließlich offenbart die US 8,975,206 eine Katalysatorzusammensetzung, die neben Vanadium und Titan auch Antimon enthalten kann.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ausgehend von Vanadiumoxid-basierten SCR-Katalysatoren, die Ceroxid enthalten, das oben genannte technische Probleme gelöst werden kann, wenn man dem Katalysator ein Oxid des Antimons zugibt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach einen Katalysator, der

- mindestens ein Oxid des Vanadiums in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Wolframs in einer Menge von 0,5 bis 2 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Cers in einer Menge von 2 bis 4 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Antimons in einer Menge von 1 bis 7 Gew.-%, und
- mindestens ein Oxid des Titans in einer Menge, die so bemessen ist, dass insgesamt 100 Gew.-% resultieren,

enthält,
jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators und berechnet als V_2O_5, WO_3, CeO_2, Sb_2O_5 bzw. TiO_2.

Dabei fungiert das mindestens eine Oxid des Titans als Trägermaterial, das mindestens eine Oxid des Vanadiums als aktive Katalysatorkomponente, und die jeweils mindestens einen Oxide des Wolframs, des Cers und des Antimons als Promotoren. Unter Promotoren werden dabei Stoffe verstanden, die die Aktivität eines Katalysators bewahren oder erhöhen. In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators enthält er zusätzlich mindestens ein Oxid des Siliziums.

In weiteren Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators enthält er zusätzlich mindestens ein Oxid des Molybdäns, des Niobiums, des Zirkoniums, des Tantals und/oder des Hafniums.

In bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators enthält er mindestens ein Oxid des Cers in Mengen von 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als CeO_2. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators enthält er mindestens ein Oxid des Antimons in Mengen von 1 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als Sb_2O_5. Es sind darüber hinaus Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators bevorzugt, die mindestens ein Oxid des Cers in Mengen von 2 bis 4 Gew.-% und berechnet als CeO_2, sowie mindestens ein Oxid des Antimons in Mengen von 1 bis 7 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als Sb_2O_5, enthalten.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Katalysators enthält er

- mindestens ein Oxid des Vanadiums in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Wolframs in einer Menge von 0,5 bis 2 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Cers in einer Menge von 2 bis 4 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Antimons in einer Menge von 1 bis 7 Gew.-% und

- mindestens ein Oxid des Titans in einer Menge, die so bemessen ist, dass insgesamt 100 Gew.-% resultieren,

jeweils bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als V_2O_5, WO_3, CeO_2 bzw. Sb_2O_5.

Sofern der erfindungsgemäße Katalysator mindestens ein Oxid des Siliziums enthält, so ist es bevorzugt in Mengen von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als SiO_2, vorhanden.

Sofern der erfindungsgemäße Katalysator mindestens ein Oxid des Molybdäns, des Niobiums, des Zirkoniums, des Tantals und/oder des Hafniums umfasst, so ist die Gesamtmenge dieser Oxide bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als MoO_3, Nb_2O_5, ZrO_2, Ta_2O_5 bzw. HfO_2.

Der erfindungsgemäße Katalysator ist bevorzugt frei von Magnesium oder Verbindungen des Magnesiums.
In weiteren Ausführungsformen ist der erfindungsgemäße Katalysator auch frei von Zirkonium bzw. Verbindungen des Zirkoniums.

Der Begriff Oxid des Vanadiums umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle Oxide, die unter den Bedingungen der Herstellung, Lagerung und Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators entstehen bzw. vorliegen können. Er umfasst somit zum Beispiel V_2O_5, aber auch alle anderen Oxide des Vanadiums.
Analog umfasst der Begriff Oxid des Wolframs zum Beispiel WO_3, aber auch alle anderen Oxide des Wolframs, der Begriff Oxid des Cers zum Beispiel CeO_2, aber auch alle anderen Oxide des Cers, der Begriff Oxid des Antimons zum Beispiel Sb_2O_5, aber auch alle anderen Oxide des Antimons, der Begriff Oxid des Titans zum Beispiel TiO_2, aber auch alle anderen Oxide des Titans, sowie Oxid des Siliziums zum Beispiel SiO_2, aber auch alle anderen Oxide des Siliziums.

Ebenso verhält es sich mit den Begriffen Oxid des Molybdäns, des Niobiums, des Zirkoniums, des Tantals bzw. des Hafniums.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann in einfacher Weise hergestellt werden.
So können beispielsweise Oxide des Vanadiums, des Wolframs, des Cers, des Antimons und des Titans und gegebenenfalls der weiteren Metalloxide in Pulverform in den gewünschten Mengen innig vermischt und anschließend kalziniert werden. Es ist aber in der Regel vorteilhaft, die genannten Oxide in Wasser aufzuschlämmen und dann zu trocknen und zu kalzinieren.

In einer Variante dieses Verfahrens wird nur ein Teil der Metalloxide als solche vorgelegt, während die übrigen Metalle in Form wasserlöslicher Metallsalze zugegeben werden. So können beispielsweise Oxide des Wolframs, Cers, Antimons und Titans vorgelegt und dann mit der wässrigen Lösung einer wasserlöslichen Vanadiumverbindung imprägniert und nachfolgend getrocknet und kalziniert werden. 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.
Alternativ können auch Oxide des Vanadiums, Cers, Antimons und Titans vorgelegt und dann mit der wässrigen Lösung einer wasserlöslichen Wolframverbindung imprägniert und nachfolgend getrocknet und kalziniert werden. Eine dafür geeignete wasserlösliche Wolframverbindung ist Ammoniummetawolframat.
An Stelle der einzelnen Oxide können zwei oder mehr Metalloxide auch in Form der entsprechenden Mischoxide oder in Form von mit ein oder mehreren anderen Metalloxiden dotierten Metalloxiden verwendet werden. So kann zum Beispiel ein mit Siliziumdioxid und Wolframtrioxid dotiertes

Titandioxid mit wasserlöslichen Verbindungen des Vanadiums und des Antimons imprägniert und dann getrocknet und kalziniert werden.

Insbesondere abhängig vom Herstellungsverfahren kann der erfindungsgemäße Katalysator als Mischung von Metalloxiden, als Mischoxid, insbesondere aber in Form von Zwischenstufen zwischen Mischung von Metalloxiden und Mischoxid vorliegen. So können zum Beispiel zwei oder drei Metalle in Form eines Mischoxides vorliegen, das mit den übrigen Metallen imprägniert ist.
Die zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators nötigen Ausgangsverbindungen, wie Metalloxide, Mischoxide bzw. wasserlöslichen Metallsalze sind dem Fachmann bekannt und am Markt erhältlich.

Der erfindungsgemäße Katalysator liegt in bevorzugten Ausführungsformen als Beschichtung auf einem Tragkörper vor, der als Durchflusswabenkörper oder Wandflussfilter vorliegen kann.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ist der Tragkörper katalytisch inert und besteht aus keramischem oder metallischem Material, beispielsweise aus Silicium-Carbid, Aluminium-Titanat oder Cordierit. Bei diesen Ausführungsformen liegen alle Bestandteile des erfindungsgemäßen Katalysators in einer Beschichtung vor.
Beschichtete Tragkörper können nach dem Fachmann geläufigen Methoden hergestellt werden, so etwa nach den üblichen Tauchbeschichtungsverfahren bzw. Pump- und Saug-Beschichtungsverfahren mit sich anschließender thermischer Nachbehandlung (Kalzination).

In anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Katalysator selbst Bestandteil des Tragkörpers, der in diesem Fall aus dem erfindungsgemäßen Katalysator, sowie einer Matrixkomponente gebildet ist.
Trägersubstrate, Durchflusssubstrate ebenso wie Wandflussfilter, die nicht nur aus inertem Material, wie beispielsweise Cordierit bestehen, sondern die

daneben auch ein katalytisch aktives Material enthalten, sind dem Fachmann bekannt. Zu ihrer Herstellung wird eine Mischung aus beispielsweise 10 bis 95 Gew.-% inerter Matrixkomponente und 5 bis 90 Gew.-% katalytisch aktiven Materials nach an sich bekannten Verfahren extrudiert. Als Matrixkomponenten können dabei alle auch sonst zur Herstellung von Katalysatorsubstraten verwendeten inerten Materialien verwendet werden. Es handelt sich dabei beispielsweise um Silikate, Oxide, Nitride oder Carbide, wobei insbesondere Magnesium-Aluminium-Silikate bevorzugt sind.

Der erfindungsgemäße Katalysator eignet sich in hervorragender Weise zur Verminderung von Stickoxiden in Abgasen von mager betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere Dieselmotoren.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Verfahren zur Verminderung von Stickoxiden in Abgasen von mager betriebenen Verbrennungsmotoren umfassend die Verfahrensschritte

- Zugabe eines Reduktionsmittels zum Stickoxide enthaltenden Abgas und
- Überleitung des resultierenden Gemisches aus Stickoxide enthaltendem Abgas und Reduktionsmittel über einen erfindungsgemäßen Katalysator.

Als Reduktionsmittel kommt insbesondere Ammoniak in Frage, wobei mit besonderem Vorteil zum Stickoxide enthaltenden Abgas nicht Ammoniak selbst, sondern ein Ammoniak-Precursor, insbesondere Harnstoff, zugegeben wird.

Insbesondere wird der erfindungsgemäße Katalysator als Bestandteil eines Abgasreinigungssystems verwendet, das beispielsweise neben dem erfindungsgemäßen Katalysator einen anströmseitig angeordneten Oxidationskatalysator und ein Dieselpartikelfilter umfasst. Dabei kann der erfindungsgemäße Katalysator auch als Beschichtung auf dem Dieselpartikelfilter vorliegen.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch ein Abgasreinigungssystem zur Behandlung von Dieselabgas, das in Strömungsrichtung des Abgases

- einen Oxidationskatalysator,
- ein Dieselpartikelfilter und
- einen erfindungsgemäßen Katalysator

oder

- einen Oxidationskatalysator und
- ein Dieselpartikelfilter, auf dem ein erfindungsgemäßer Katalysator als Beschichtung vorliegt

umfasst.

Für das erfindungsgemäße Abgasreinigungssystem geeignete Oxidationskatalysatoren, insbesondere Platin, Palladium oder Platin und Palladium geträgert auf zum Beispiel Aluminiumoxid, und Dieselpartikelfilter sind dem Fachmann bekannt und am Markt erhältlich.

In der Regel umfasst das erfindungsgemäße Abgasreinigungssystem eine anströmseitig zum erfindungsgemäßen Katalysator angeordnete Vorrichtung zum Eindosieren des Reduktionsmittels.
Die Einspritzvorrichtung kann vom Fachmann beliebig gewählt werden, wobei geeignete Vorrichtungen der Literatur entnommen werden können (siehe etwa T. Mayer, Feststoff-SCR-System auf Basis von Ammoniumcarbamat, Dissertation, TU Kaiserslautern, 2005). Als Reduktionsmittel wird über die Einspritzvorrichtung insbesondere Ammoniak als solches oder in Form einer Verbindung in den Abgasstrom eingebracht, aus der bei den Umgebungsbedingungen Ammoniak gebildet wird. Als solche kommen beispielsweise wässrige Lösungen von Harnstoff oder Ammoniumformiat in Frage, ebenso wie festes Ammoniumcarbamat. In der Regel wird das Reduktionsmittel bzw. ein Vorläufer davon in einem mitgeführten Behälter, der mit der Einspritz-vorrichtung verbunden ist, vorrätig gehalten.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand einiger Figuren und Beispiele weitergehend erläutert. Es zeigen:

Figur 1: Stickoxid-Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK1, VK2 VK3, VK4 und VK5 in frischem Zustand (K1f, VK1f, VK2f, VK3f, VK4f und VK5f).

Figur 2: Stickoxid-Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK1, VK2, VK3, VK4 und VK5 in gealtertem Zustand (K1a, VK1a, VK2a, VK3a, VK4a und VK5a).

Figur 3: Stickoxid-Umsätze in der schnellen SCR-Reaktion, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK1, VK2, VK3, VK4 und VK5 in frischem Zustand (K1f, VK1f, VK2f, VK3f, VK4f und VK5f).

Figur 4: Stickoxid-Umsätze in der schnellen SCR-Reaktion, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK1, VK2, VK3, VK4 und VK5 in gealtertem Zustand (K1a, VK1a, VK2a, VK3a, VK4a und VK5a).

Figur 5: Stickoxid-Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C gegen den WO_3 Gehalt, gemessen am erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu den Vergleichskatalysatoren VK4, VK6 und VK7 in frischem und gealtertem Zustand.

Figur 6: Stickoxid-Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C gegen CeO_2 Gehalt, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK3 und VK8 in frischem und gealtertem Zustand.

Figur 7: Stickoxid-Umsätze in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C gegen Sb_2O_5 Gehalt, gemessen an dem erfindungsgemäßen Katalysator K1 in Vergleich zu Vergleichskatalysatoren VK2, VK9 und VK10 in frischem und gealtertem Zustand.

Beispiel 1

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 86,00 Gew.-% TiO_2, 4,50 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator K1 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit K1f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene Katalysator K1 wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator K1 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als K1a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 1

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2) und Wolframtrioxid (WO_3) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 90,5 Gew.-% TiO_2, 4,75 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer

Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK1 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK1f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK1a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK1 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK1a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 2

a) Ein kommerziell erhältliches mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde im Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3) und Cerdioxid (CeO_2) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 88,60 Gew.-% TiO_2, 4,65 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3 und 2,00 Gew.-% CeO_2 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gerührt.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK2 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK2f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK2a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK2 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK2a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 3

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3) und Antimonpentoxid in Mengen zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 87,9 Gew.-% TiO_2, 4,60 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK3 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK3f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK3a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK3 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK3a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 4

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde im Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3) und Antimonpentoxid in Mengen zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 86,9 Gew.-% TiO_2, 4,60 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer

Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK4 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK4f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK4a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK4 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK4a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 5

a) Ein kommerziell Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), roxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass eine Katalysator der Zusammensetzung 90,5 Gew.-% TiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK5 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK5f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK5a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK5 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK5a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 6

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann

Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 86,45 Gew.-% TiO_2, 4,55 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 0,50 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK6 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK6f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK6a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK6 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK6a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 7

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 85,03 Gew.-% TiO_2, 4,47 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 2,00 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C

getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK7 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK7f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK7a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK7 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK7a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 8

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 84,07 Gew.-% TiO_2, 4,43 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3, 4,00 Gew.-% CeO_2 und 2,75 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK8 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK8f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK8a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK8 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK8a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 9

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann

Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 84,79 Gew.-% TiO_2, 4,46 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 4,00 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK9 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK9f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK9a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK9 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK9a bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 10

a) Ein kommerziell erhältliches, mit 5 Gew.-% Siliziumdioxid dotiertes Titandioxid in der Anatasform wurde in Wasser dispergiert und sodann Vanadiumdioxid (VO_2), Wolframtrioxid (WO_3), Cerdioxid (CeO_2) und Antimonpentoxid (Sb_2O_5) in Mengen zugefügt, dass ein Katalysator der Zusammensetzung 81,94 Gew.-% TiO_2, 4,31 Gew.-% SiO_2, 3,75 Gew.-% V_2O_5, 1,00 Gew.-% WO_3, 2,00 Gew.-% CeO_2 und 7,00 Gew.-% Sb_2O_5 resultiert. Die Slurry wurde intensiv gerührt und schließlich in einer handelsüblichen Rührwerkskugelmühle gemahlen.

b) Die nach a) erhaltene Dispersion wurde in üblicher Weise auf ein handelsübliches keramisches Durchflusssubstrat mit einem Volumen von 0,5 L und einer Zellzahl von 62 Zellen pro Quadratzentimeter bei einer Wandstärke von 0,17 mm auf dessen gesamter Länge mit einer Washcoat-Beladung von 360 g/L beschichtet. Sodann wurde bei 90°C

getrocknet und bei 600°C für 2 Stunden kalziniert. Der so erhaltene Katalysator VK10 liegt in frischem Zustand vor und wird deshalb nachfolgend mit VK10f bezeichnet.

c) Der nach b) erhaltene VK10a wurde für 48 Stunden bei 700°C in einer Gasatmosphäre (10% O_2, 10% H_2O, Rest N_2) einer hydrothermalen Alterung unterworfen. Der Katalysator VK10 liegt dann in gealtertem Zustand vor und wird nachstehend als VK10a bezeichnet.

In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der Katalysatoren der genannten Beispiele zusammengefasst. Dabei ist die Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Katalysators nicht auf explizit gezeigte Beispiele beschränkt.

Tabelle 1: Zusammensetzungen der Katalysatoren aus den Beispielen

	Zusammensetzung					
Beispiel	V_2O_5 (Gew.-%)	WO_3 (Gew.-%)	CeO_2 (Gew.-%)	Sb_2O_5 (Gew.-%)	SiO_2 (Gew.-%)	TiO_2 (Gew.-%)
K1	3,75	1,00	2,00	2,75	4,50	86,00
VK1	3,75	1,00			4,75	90,50
VK2	3,75	1,00	2,00		4,65	88,60
VK3	3,75	1,00		2,75	4,60	87,90
VK4	3,75		2,00	2,75	4,60	86,90
VK5	3,75	1,00	2,00	2,75		90,50
VK6	3,75	0,50	2,00	2,75	4,55	86,45
VK7	3,75	2,00	2,00	2,75	4,47	85,03
VK8	3,75	1,00	4,00	2,75	4,43	84,07
VK9	3,75	1,00	2,00	4,00	4,46	84,79
VK10	3,75	1,00	2,00	7,00	4,31	81,94

Untersuchung des Stickoxid-Umsatzes als Maß für die SCR-Aktivität:
Die Bestimmung der NO-Umsätze der nach den vorstehend beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Katalysatoren bzw. Vergleichskatalysatoren erfolgte in einem Reaktor aus Quarzglas. Dazu wurden Bohrkerne mit L = 3" und D = 1" zwischen 200 und 400°C unter

Stationärbedingungen getestet. Die Testung erfolgte in einer Labor-Modellgasanlage unter den folgenden Bedingungen.

Zusammensetzung des Modellgases		
	Standard SCR Reaktion	Schnelle SCR Reaktion
NO_x [Vol.-ppm]:	1000	1000
NO_2/NO_x [%]	0	75
NH_3 [Vol.-ppm]:	1100	1350
O_2 [Vol.-%]:	10	10
H_2O [Vol.-%]	5	5
N_2:	Rest	Rest
Allgemeine Testbedingungen		
Raumgeschwindigkeit [h^{-1}]:	60,000	
Temperatur [°C]:	200; 250; 300; 350; 400	
Konditionierung vor Meßbeginn:	Modellgas-Atmosphäre; 550°C; einige Minuten	

Während der Messung wurden die Stickoxid-Konzentrationen des Modellgases nach Durchströmen des Katalysators 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 Durchströmen des Katalysators wurde der Stickoxid-Umsatz, bezogen auf das Verhältnis von NH_3 zu NO, über dem Katalysator für jeden Temperaturmesspunkt wie folgt berechnet:

$$U_{NO_x}[\%] = \left(1 - \frac{c_{Ausgang}(NO_x)}{c_{Eingang}(NO_x)}\right) \times 100$$

mit

$$c_{Eingang/Ausgang}(NO_x) = c_{Eingang/Ausgang}(NO) + c_{Eingang/Ausgang}(NO_2) + c_{Eingang/Ausgang}(N_2O)$$

Die erhaltenen Stickoxid-Umsatz-Werte U_{NOx} [%] wurden zur Beurteilung der SCR-Aktivität der untersuchten Materialien als Funktion der vor dem Katalysator gemessenen Temperatur aufgetragen.

Tabelle 2 zeigt den NOx-Umsatz in der Standard-SCR-Reaktion für die oben beschriebenen Beispiele.

Tabelle 2: NOx-Umsatz in der Standard-SCR-Reaktion

	Stickoxid Umsatz (%) in standard SCR Reaktion									
	frisch					nach hydrothermalen Alterung 48 Std 700°C				
	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C
K1	99.09	99.25	98.74	95.00	67.11	94.36	95.16	93.19	79.03	33.58
VK1	98.42	98.39	96.85	87.75	47.47	0.41	3.41	2.77	1.84	0.85
VK2	98.40	98.27	96.54	86.64	44.99	7.47	8.67	8.23	5.68	2.22
VK3	99.08	99.28	98.80	95.36	68.97	9.69	13.86	11.05	6.15	2.17
VK4	98.79	98.98	98.38	93.78	57.62	96.43	97.22	95.81	85.66	40.74
VK5	99.11	99.32	98.65	93.51	57.88	4.60	6.32	6.35	4.85	2.31
VK6	98.90	99.05	98.56	94.25	60.28	96.59	97.52	95.79	82.79	35.31
VK7	99.29	99.48	99.05	96.17	71.64	94.82	95.71	92.05	70.23	26.41
VK8	99.02	99.22	98.61	94.22	62.04	90.26	90.78	86.14	62.87	21.64
VK9	99.23	99.43	99.06	95.56	67.52	93.76	94.33	91.63	75.27	29.59
VK10	99.03	99.37	98.94	95.39	68.12	93.45	94.47	91.27	70.35	24.61

Die Ergebnisse der Standard-SCR-Reaktion der frischen Katalysatoren sind in Fig. 1 gezeigt.

Die Ergebnisse der Standard-SCR-Reaktion der gealterten Katalysatoren sind in Fig. 2 gezeigt.

Tabelle 3 zeigt den NOx-Umsatz in der schnellen SCR-Reaktion für die oben beschriebenen Beispiele.

Tabelle 3: NOx-Umsatz in der schnellen SCR-Reaktion

	Stickoxid Umsatz (%) in schnelle SCR Reaktion									
	frisch					nach hydrothermalen Alterung 48 Std 700°C				
	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C	400°C	350°C	300°C	250°C	200°C
K1	99.39	94.47	75.07	63.10	62.19	96.39	91.06	69.34	56.36	55.76
VK1	97.60	80.80	61.14	56.95	51.08	18.41	22.47	22.35	19.95	12.24
VK2	98.82	91.34	69.93	59.55	53.20	35.88	38.44	38.66	33.25	19.30
VK3	97.52	86.89	65.80	61.71	61.98	33.83	34.88	33.57	29.34	18.68
VK4	97.71	92.37	72.79	61.70	58.96	97.17	89.64	67.19	56.49	55.90
VK5	99.80	98.30	82.93	62.98	61.10	27.79	33.76	36.58	33.48	22.16
VK6	98.84	94.33	75.27	62.96	61.17	97.35	90.20	67.99	57.15	56.93
VK7	98.53	95.40	77.87	63.56	63.67	97.90	91.97	69.69	56.97	56.52
VK8	98.92	94.95	76.87	62.90	61.60	98.01	92.54	72.91	58.75	54.55
VK9	98.91	93.84	74.01	62.22	61.97	95.35	89.70	68.65	56.07	55.03
VK10	99.48	95.16	74.62	62.13	63.44	97.30	89.15	68.37	57.38	56.02

Die Ergebnisse der schnellen SCR-Reaktion der frischen Katalysatoren sind in Fig. 3 gezeigt.

Die Ergebnisse der schnellen SCR-Reaktion der gealterten Katalysatoren sind in Fig. 4 gezeigt.

Der Einfluss WO_3-Gehalts des Katalysators auf den NOx-Umsatz in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C im frischen und gealterten Zustand ist in Tabelle 4 gezeigt. Die Mengen von V_2O_5, CeO_2 und Sb_2O_5 wurden konstant bei 3,75 wt.-%, 2,00 wt.-% bzw. 2,75 wt.-% gehalten, während der WO_3-Gehalt von 0,00 wt.-% (VK4) über 0,50 wt.-% (VK6), 1,00 wt.-% (K1) und 2,00 wt.-% (VK7) variiert wurde.

Tabelle 4: Einfluss des WO_3-Gehalts auf den NOx-Umsatz

Einfluss des WO_3-Gehalts auf den NOx-Umsatz				
WO_3-Gehalt [Gew.-%]	In der Standard-SCR-Reaktion bei 200 °C		in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert
0	57,6	40,7	72,8	67,2
0,5	60,3	35,3	75,3	68,0
1	67,1	33,6	75,1	69,3
2	71,6	26,4	77,9	69,7

Die Ergebnisse des Einflusses des WO_3-Gehalts sind in Fig. 5 dargestellt.

Der Einfluss CeO_2-Gehalts des Katalysators auf den NOx-Umsatz in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C im frischen und gealterten Zustand ist in Tabelle 5 gezeigt. Die Mengen von V_2O_5, WO_3 und Sb_2O_5 wurden konstant bei 3,75 wt.-%, 1,00 wt.-% bzw. 2,75 wt.-% gehalten, während der CeO_2-Gehalt von 0,00 wt.-% (VK3) über 2,00 wt.-% (K1) und 2,00 wt.-% (K7) variiert wurde.

Tabelle 5: Einfluss des CeO_2-Gehalts auf den NOx-Umsatz

Einfluss des Sb_2O_5-Gehalts auf den NOx-Umsatz				
CeO_2-Gehalt [Gew.-%]	In der Standard-SCR-Reaktion bei200 °C		in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert
0	69,0	2,2	65,8	33,6
2	67,1	33,6	75,1	69,3
4	62,0	21,6	76,9	72,9

Die Ergebnisse des Einflusses des CeO_2-Gehalts sind in Fig. 6 dargestellt.

Der Einfluss Sb_2O_5-Gehalts des Katalysators auf den NOx-Umsatz in der Standard-SCR-Reaktion bei 200°C und in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C im frischen und gealterten Zustand ist in Tabelle 6 gezeigt. Die Mengen von V_2O_5, WO_3 und CeO_2 wurden konstant bei 3,75 wt.-%, 1,00 wt.-% bzw. 2,00 wt.-% gehalten, während der Sb_2O_5-Gehalt von 0,00 wt.-% (VK2) über 2,75 wt.-% (K1), 4,00 wt.-% (VK9) und 7,00 wt.-% (VK10) variiert wurde.

Tabelle 6: Einfluss des Sb_2O_5-Gehalts auf den NOx-Umsatz

Einfluss des Sb_2O_5-Gehalts auf den NOx-Umsatz				
Sb_2O_5-Gehalt [Gew.-%]	In der Standard-SCR-Reaktion bei200 °C		in der schnellen SCR-Reaktion bei 300°C	
	frisch	gealtert	frisch	gealtert
0	45,0	2,2	69,9	38,7
2,75	67,1	33,6	75,1	69,3
4	67,5	29,6	74,0	68,6
7	68,5	24,6	74,6	68,4

Die Ergebnisse des Einflusses des Sb_2O_5-Gehalts sind in Fig. 7 dargestellt.

Patentansprüche

1. Katalysator, der
- mindestens ein Oxid des Vanadiums in einer Menge von 2 bis 6 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Wolframs in einer Menge von 0,5 bis 2 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Cers in einer Menge von 2 bis 4 Gew.-%,
- mindestens ein Oxid des Antimons in einer Menge von 1 bis 7 Gew.-%. und
- mindestens ein Oxid des Titans in einer Menge, die so bemessen ist, dass insgesamt 100 Gew.-% resultieren,

enthält, jeweils bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als V_2O_5, WO_3, CeO_2, Sb_2O_5 bzw. TiO_2.

2. Katalysator gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Oxid des Siliziums enthält.

3. Katalysator gemäß Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Oxid des Molybdäns, des Niobiums, des Zirkoniums, des Tantals und/oder des Hafniums enthält.

4. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Oxid des Siliziums in Mengen von 2 bis 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als SiO2, enthält.

5. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass er mindestens ein Oxid des Molybdäns, des Niobiums, des Zirkoniums, des Tantals und/oder des Hafniums in einer Gesamtmenge dieser Oxide von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Katalysators und berechnet als MoO_3, Nb_2O_5, ZrO_2, Ta_2O_5 bzw. HfO_2, enthält.

6. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass er als Beschichtung auf einem Tragkörper vorliegt.

7. Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass er als Bestandteil eines Tragkörpers vorliegt.

8. Verfahren zur Verminderung von Stickoxiden in Abgasen von mager betriebenen Verbrennungsmotoren umfassend die Verfahrensschritte
   - Zugabe eines Reduktionsmittels zum Stickoxide enthaltenden Abgas und
   - Überleitung des resultierenden Gemisches aus Stickoxide enthaltendem Abgas und Reduktionsmittel über einen Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.

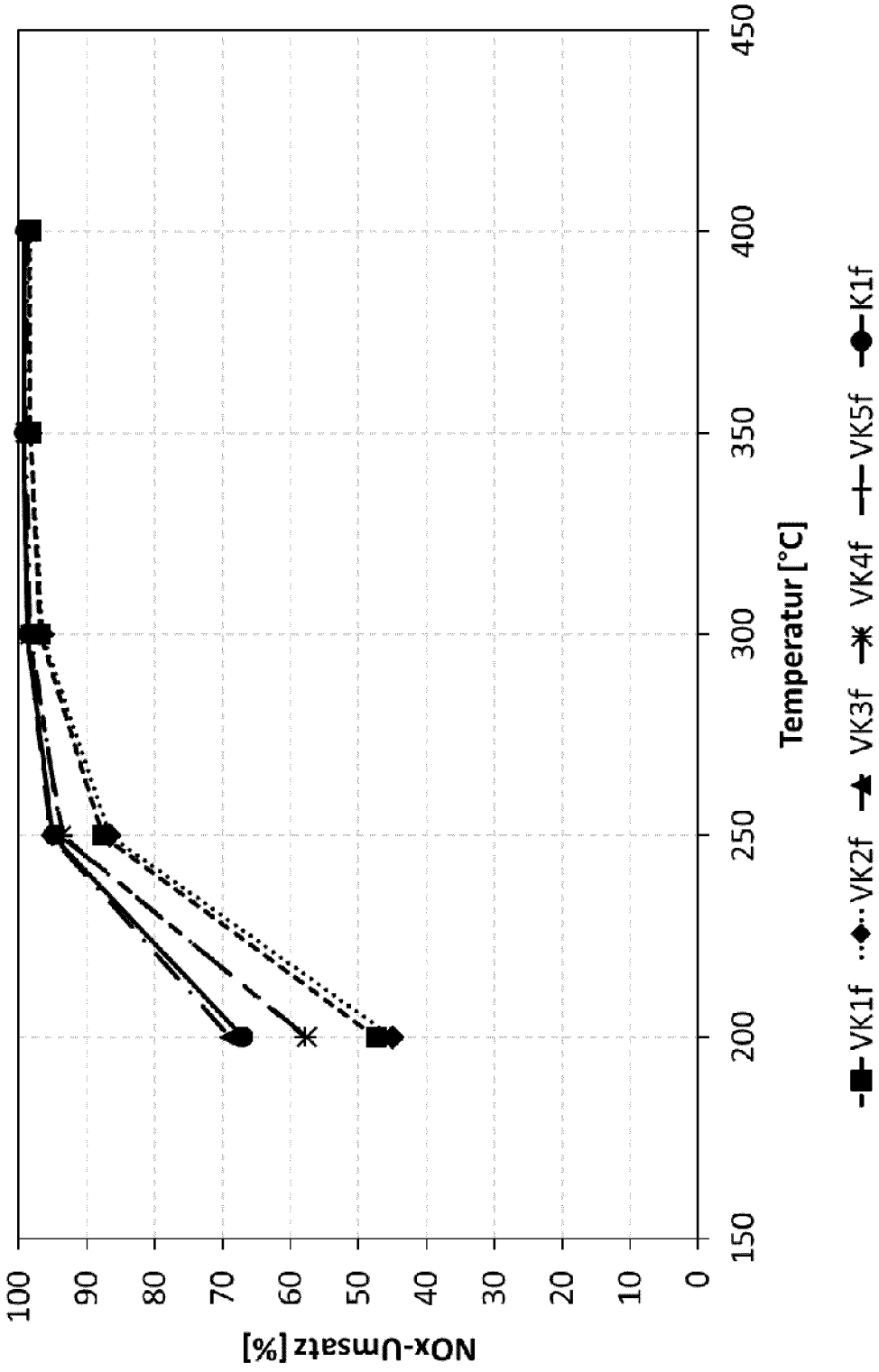
9. Abgasreinigungssystem zur Behandlung von Dieselabgas, das
   - einen Oxidationskatalysator,
   - ein Dieselpartikelfilter und
   - einen Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7

   oder
   - einen Oxidationskatalysator und
   - ein Dieselpartikelfilter, auf dem ein Katalysator gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 als Beschichtung vorliegt

   umfasst.

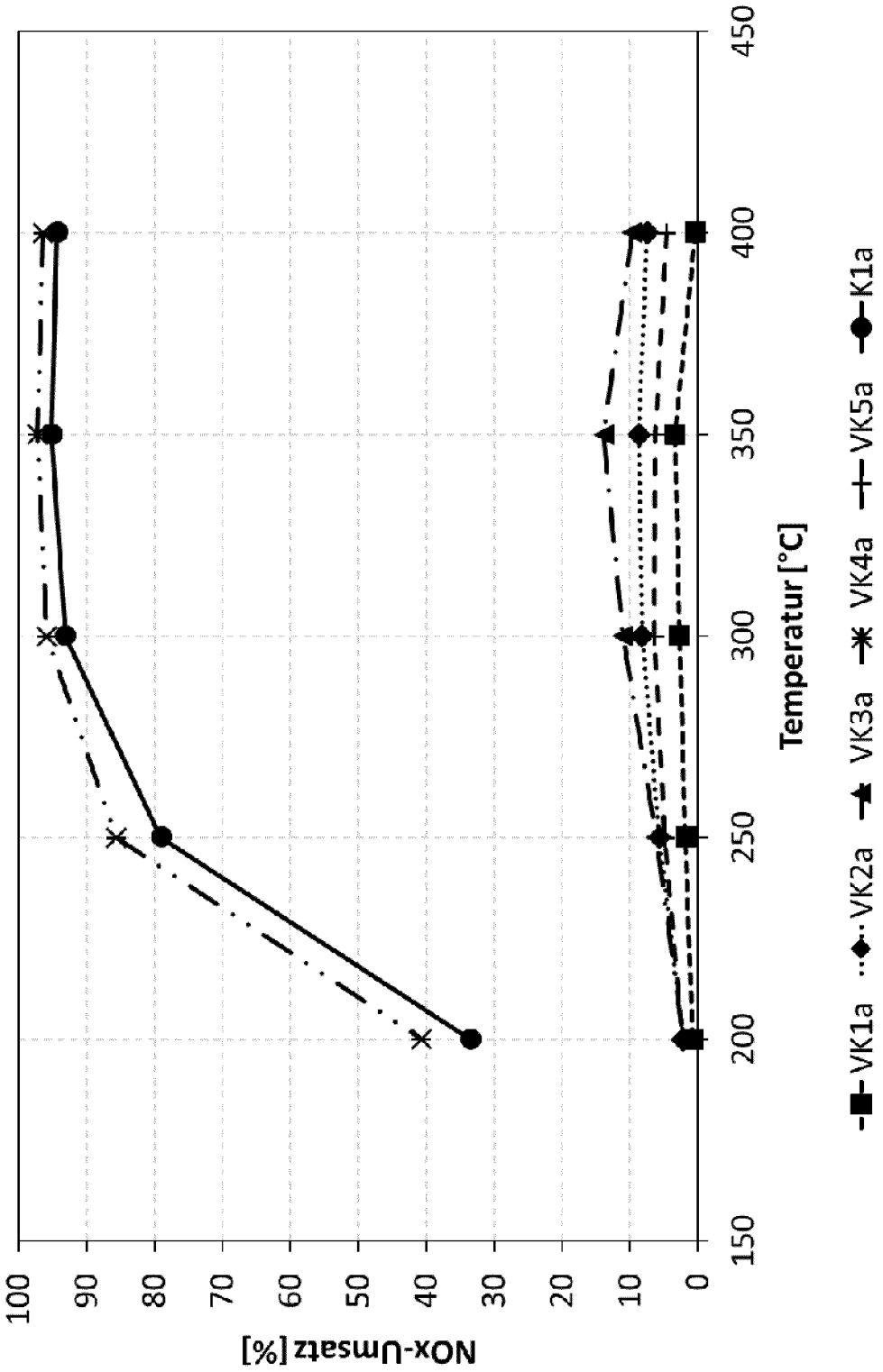
Abbildungen

Figur 1



5

Figur 2


NOx-Umsatz [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
200
250
300
350
400
450
Temperatur [°C]
VK1a
VK2a
VK3a
VK4a
VK5a
K1a

Figur 3

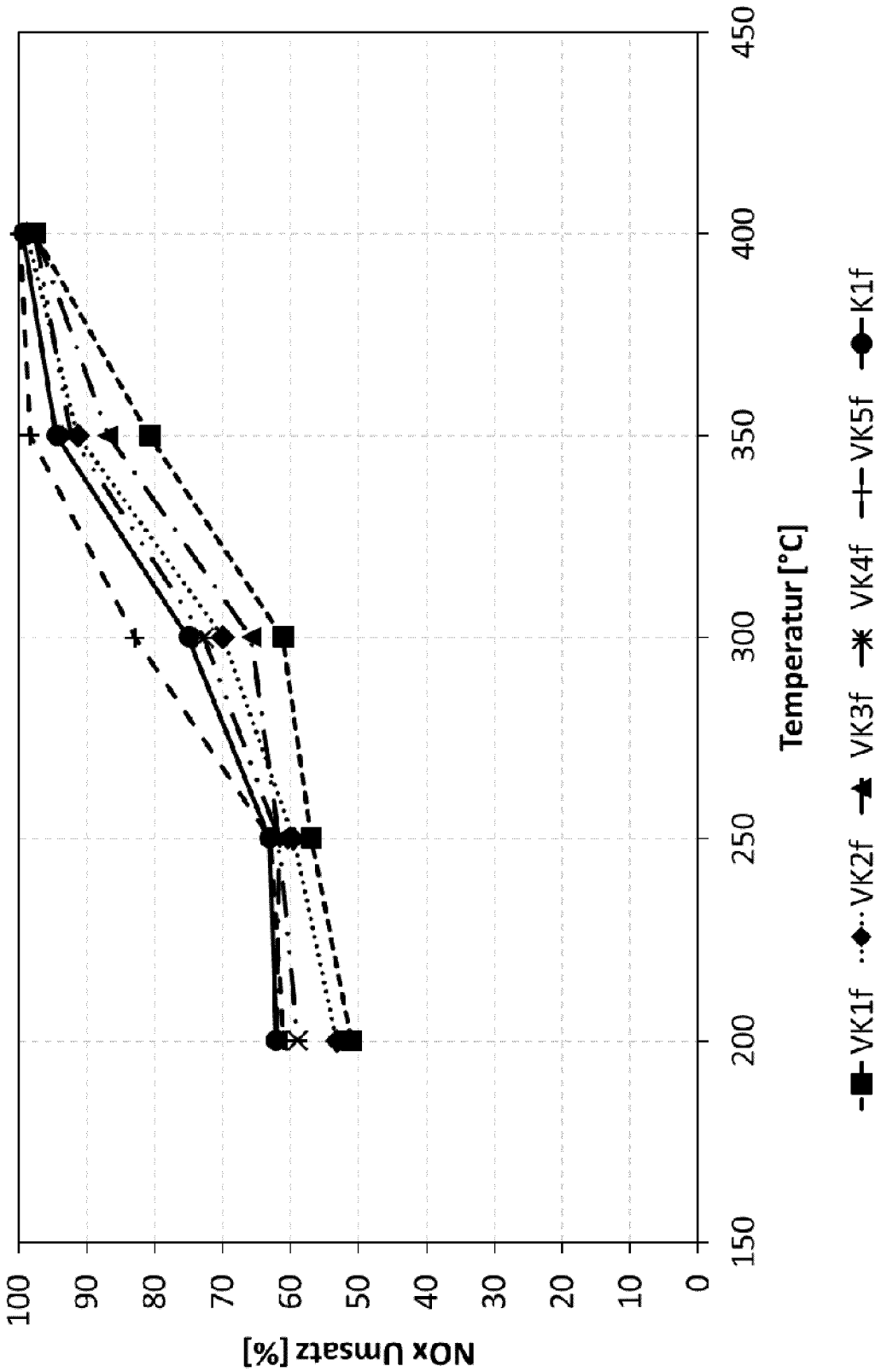

NOx Umsatz [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
200
250
300
350
400
450
Temperatur [°C]
VK1f
VK2f
VK3f
VK4f
VK5f
K1f

Fig. 4

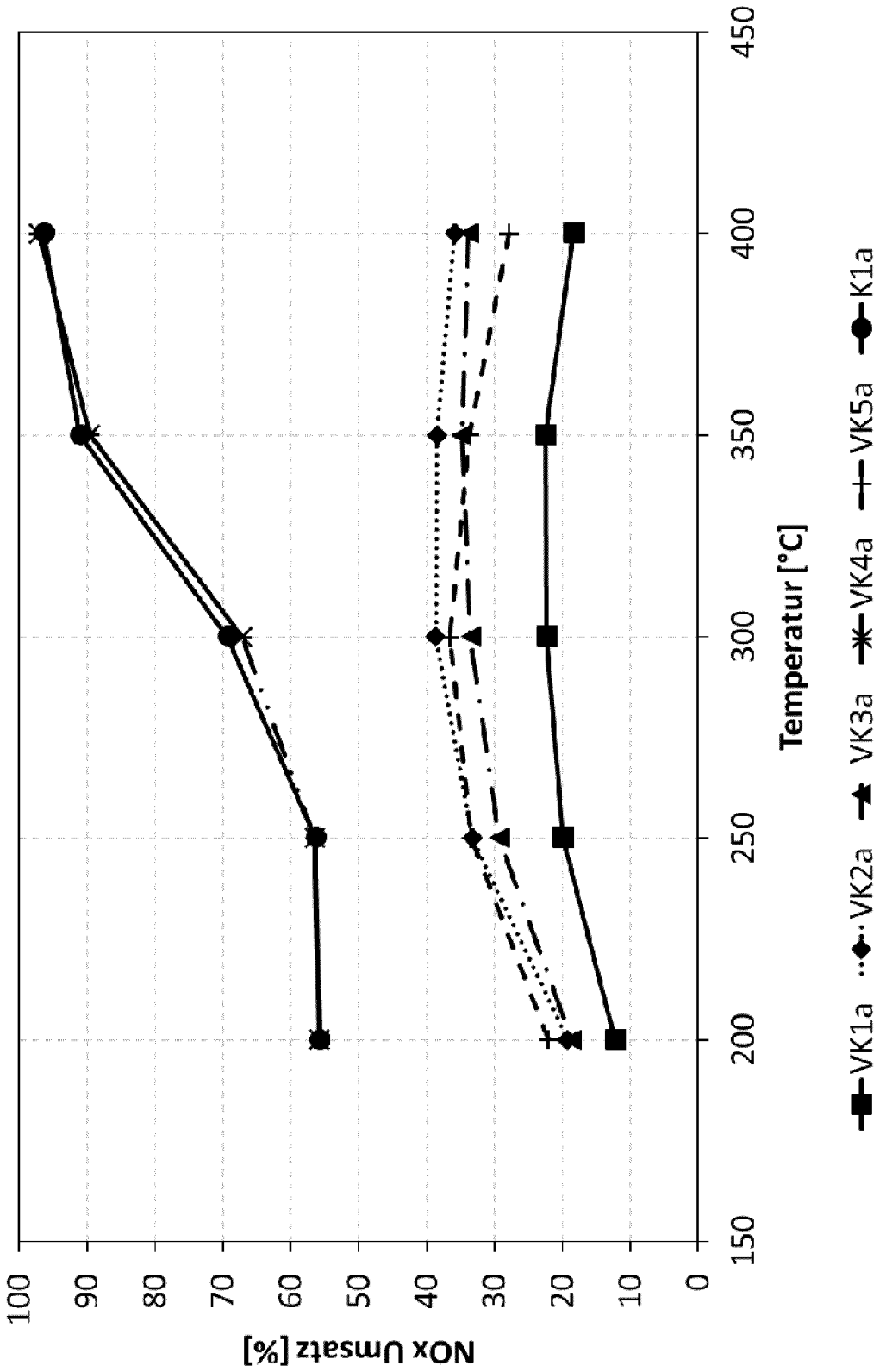

NOx Umsatz [%]
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
150
200
250
300
350
400
450
Temperatur [°C]
VK1a
VK2a
VK3a
VK4a
VK5a
K1a

Fig. 5

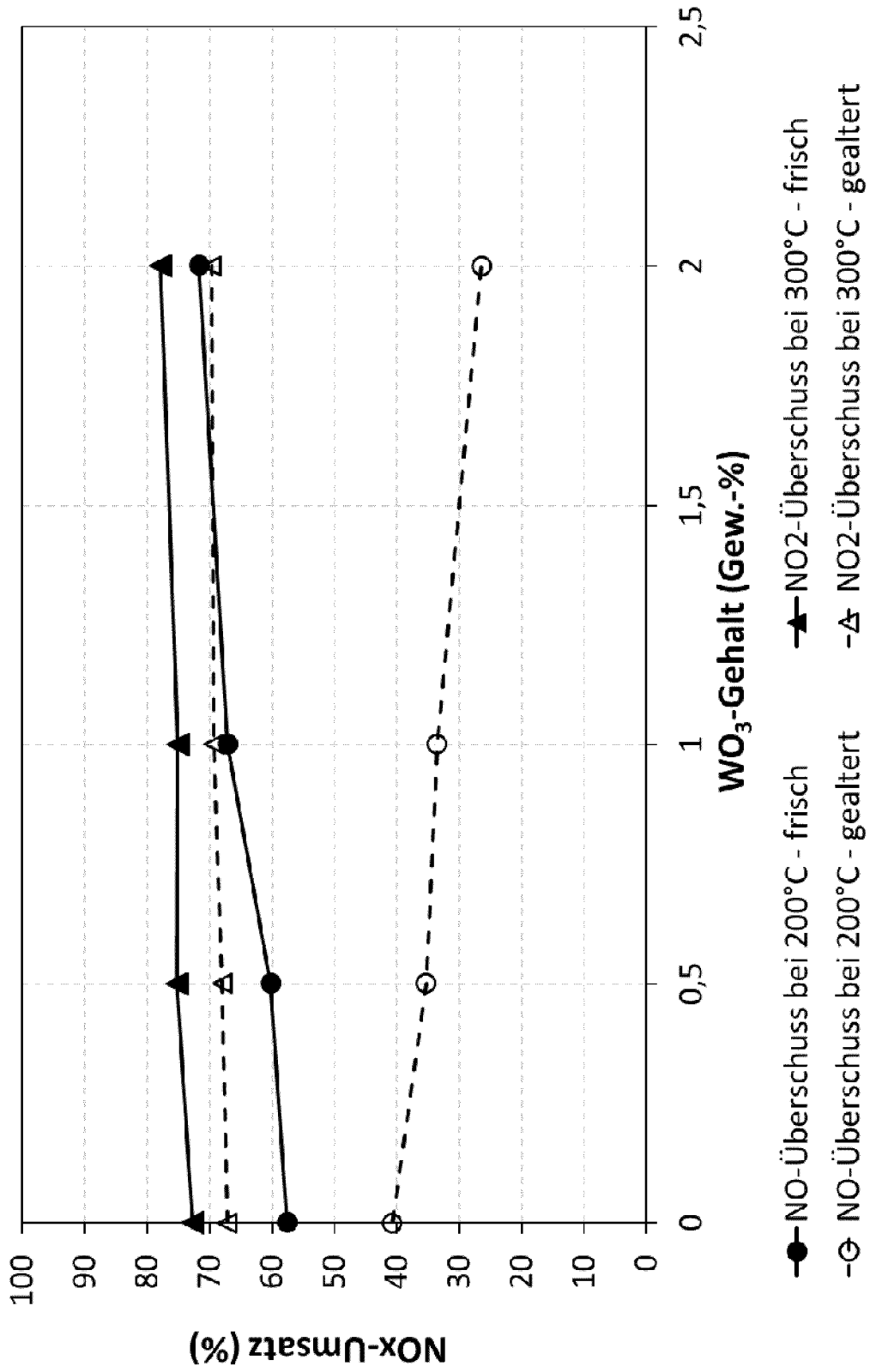
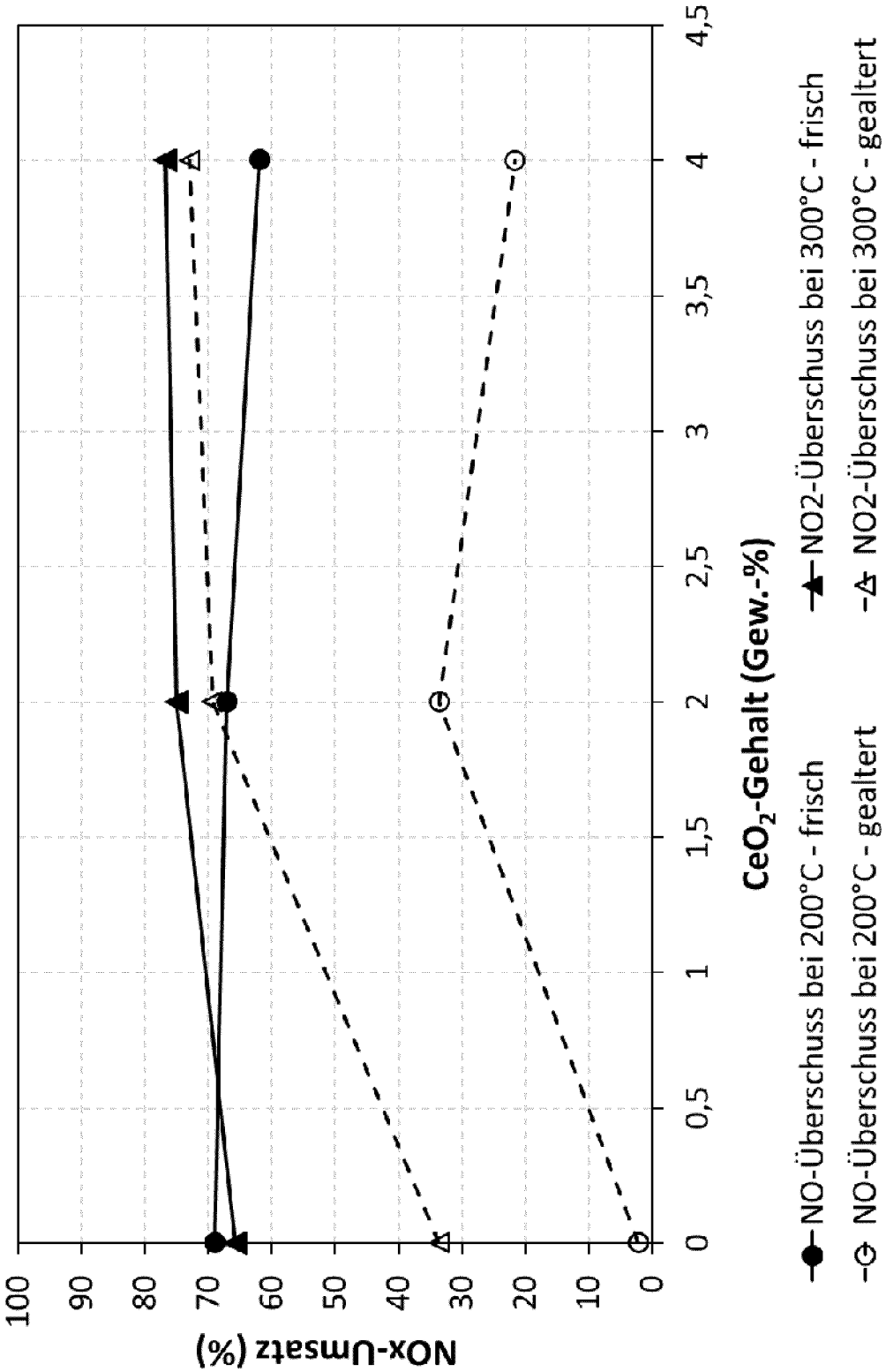
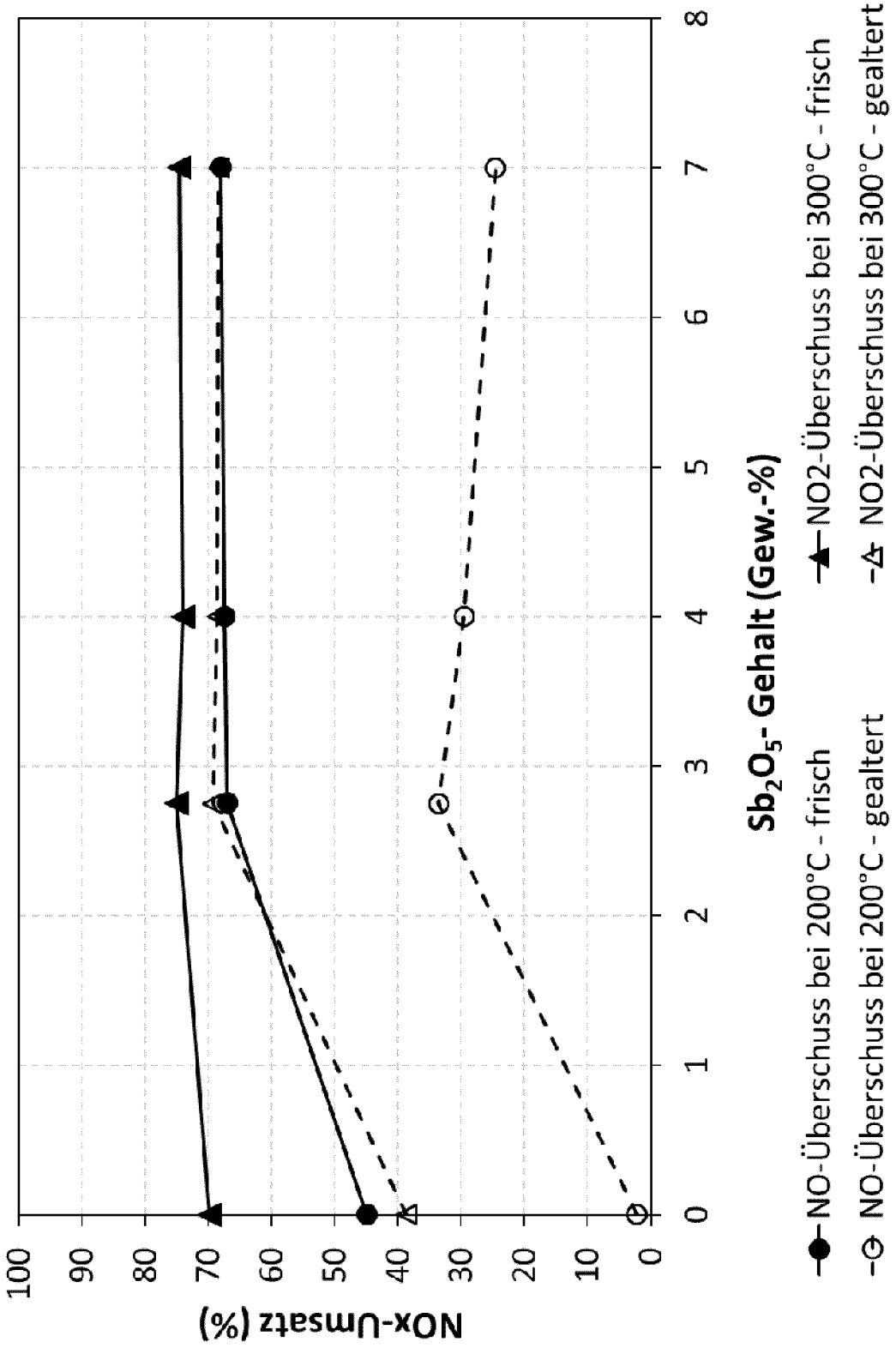

NOx-Umsatz (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0,5
1
1,5
2
2,5
WO3-Gehalt (Gew.-%)
NO-Überschuss bei 200°C - frisch
NO2-Überschuss bei 200°C - frisch
NO-Überschuss bei 200°C - gealtert
NO2-Überschuss bei 300°C - gealtert

Fig. 6


NOx-Umsatz (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
0,5
1
1,5
2
2,5
3
3,5
4
4,5
CeO2-Gehalt (Gew.-%)
NO-Überschuss bei 200°C - frisch
NO-Überschuss bei 200°C - gealtert
NO2-Überschuss bei 300°C - frisch
NO2-Überschuss bei 300°C - gealtert

Figur 7


NOx-Umsatz (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
1
2
3
4
5
6
7
8
Sb_2O_5- Gehalt (Gew.-%)
NO-Überschuss bei 200°C - frisch
NO2-Überschuss bei 300°C - frisch
NO-Überschuss bei 200°C - gealtert
NO2-Überschuss bei 300°C - gealtert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2018/081072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 21/06(2006.01)i; ***B01J 21/08***(2006.01)i; ***B01J 23/00***(2006.01)i; ***B01J 23/10***(2006.01)i; ***B01J 23/18***(2006.01)i; ***B01J 23/22***(2006.01)i; ***B01J 23/30***(2006.01)i; ***B01D 53/56***(2006.01)i; ***F01N 3/20***(2006.01)i; ***F01N 3/28***(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)

B01J; B01D; F01N

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	EP 2716364 A1 (KOREA INST SCI & TECH [KR]) 09 April 2014 (2014-04-09) the whole document paragraphs [0007] - [0011] claims	1-9
X	EP 2875863 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 27 May 2015 (2015-05-27) the whole document paragraphs [0023], [0065], [0104], [0107], [0108] claims	1-9
X	DE 4314896 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25 November 1993 (1993-11-25) the whole document column 5, lines 24-39 claims	1-9

☑ 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
10 December 2018	**19 December 2018**

Name and mailing address of the ISA/EP	Authorized officer
European Patent Office **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	**Gosselin, Daniel** Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2017043325 A1 (CHEON JIN HO [KR] ET AL) 16 February 2017 (2017-02-16) the whole document paragraphs [0016] - [0021] example 1; experimental example 4 claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2018/081072

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
EP 2716364 A1	09 April 2014	CN 103706351 A	09 April 2014
		EP 2716364 A1	09 April 2014
		JP 5752159 B2	22 July 2015
		JP 2014073485 A	24 April 2014
		KR 101284214 B1	08 July 2013
		US 2014100106 A1	10 April 2014
EP 2875863 A1	27 May 2015	CN 105636690 A	01 June 2016
		EP 2875863 A1	27 May 2015
		EP 3074126 A1	05 October 2016
		JP 2017503632 A	02 February 2017
		KR 20160091394 A	02 August 2016
		PL 3074126 T3	31 October 2018
		RU 2016125301 A	09 January 2018
		US 2016288094 A1	06 October 2016
		WO 2015075083 A1	28 May 2015
DE 4314896 A1	25 November 1993	NONE	
US 2017043325 A1	16 February 2017	JP 2017511252 A	20 April 2017
		KR 101513834 B1	20 April 2015
		US 2017043325 A1	16 February 2017
		WO 2015160035 A1	22 October 2015

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/081072

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01J21/06 B01J21/08 B01J23/00 B01J23/10 B01J23/18
B01J23/22 B01J23/30 B01D53/56 F01N3/20 F01N3/28
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01J B01D F01N

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	EP 2 716 364 A1 (KOREA INST SCI & TECH [KR]) 9. April 2014 (2014-04-09) das ganze Dokument Absätze [0007] - [0011] Ansprüche -----	1-9
X	EP 2 875 863 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 27. Mai 2015 (2015-05-27) das ganze Dokument Absätze [0023], [0065], [0104], [0107], [0108] Ansprüche -----	1-9
X	DE 43 14 896 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25. November 1993 (1993-11-25) das ganze Dokument Spalte 5, Zeilen 24-39 Ansprüche -----	1-9
	-/--	

[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
10. Dezember 2018	19/12/2018

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	Gosselin, Daniel

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/081072

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2017/043325 A1 (CHEON JIN HO [KR] ET AL) 16. Februar 2017 (2017-02-16) das ganze Dokument Absätze [0016] - [0021] Beispiel 1; Experimentales Beispiel 4 Ansprüche -----	1-9

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2018/081072

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2716364 A1	09-04-2014	CN 103706351 A	09-04-2014
		EP 2716364 A1	09-04-2014
		JP 5752159 B2	22-07-2015
		JP 2014073485 A	24-04-2014
		KR 101284214 B1	08-07-2013
		US 2014100106 A1	10-04-2014
EP 2875863 A1	27-05-2015	CN 105636690 A	01-06-2016
		EP 2875863 A1	27-05-2015
		EP 3074126 A1	05-10-2016
		JP 2017503632 A	02-02-2017
		KR 20160091394 A	02-08-2016
		PL 3074126 T3	31-10-2018
		RU 2016125301 A	09-01-2018
		US 2016288094 A1	06-10-2016
		WO 2015075083 A1	28-05-2015
DE 4314896 A1	25-11-1993	KEINE	
US 2017043325 A1	16-02-2017	JP 2017511252 A	20-04-2017
		KR 101513834 B1	20-04-2015
		US 2017043325 A1	16-02-2017
		WO 2015160035 A1	22-10-2015