



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 435 T2 2005.08.18

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 083 979 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 435.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB99/01205

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 918 121.7

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 99/055446

(86) PCT-Anmeldetag: 20.04.1999

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 04.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 21.03.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 30.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 18.08.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: B01D 53/94

B01D 53/86, F01N 3/20

(30) Unionspriorität:

9808876 28.04.1998 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE, DE, ES, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Johnson Matthey Public Ltd., Co., London, GB

(72) Erfinder:

CHANDLER, Richard, Guy, Cambridge CB3 7HB, GB; RAJARAM, Raq, Raj, Slough SL3 7PH, GB; GOERSMANN, Friedrich, Claus, Cambridge CB1 3EB, GB; SELF, Anne, Valerie, Buckinghamshire SL8 5UP, GB

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR STICKOXIDMINDERUNG IN ABGASEN DURCH GESTEUERTE NH3-ZUGABE

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft die Bekämpfung von Luftverschmutzung durch das Abgas eines Motors, der im Magerbetrieb Diesel verbrennt, oder eines Diesel-Magerverbrennungsmotors. Insbesondere betrifft sie eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Verminderung des Gehalts an Stickstoffoxiden ( $\text{NO}_x$ ) in einem solchen Gas.

**[0002]** Magerverbrennungsmotoren (die ein Luft-Treibstoffverhältnis von größer als 14,7 aufweisen, im Allgemeinen in einem Bereich von 19–50) zeigen höhere Treibstoffwirtschaftlichkeit und geringere Kohlenwasserstoffemissionen als stöchiometrisch betriebene Motoren und nehmen in ihrer Anzahl oder Verbreitung zu. Emissionen von Dieselmotoren werden nun durch die Gesetzgebung reguliert, und während es nicht zu schwierig ist Regulierungen bei Kohlenwasserstoff- oder CO-Emissionen zu erfüllen, ist es schwierig Regulierungen bei  $\text{NO}_x$ -Emissionen zu erfüllen. Da das Abgas von Magerverbrennungsmotoren, wie z.B. Dieselmotoren, einen hohen Sauerstoffgehalt während des Motortakts besitzt, ist es schwieriger  $\text{NO}_x$  zu Stickstoff zu reduzieren, als in dem Fall von stöchiometrisch betriebenen Motoren. Die Schwierigkeit ist durch die niedrigere Gastemperatur begründet. Verschiedene Ansätze oder Vorschläge wurden gemacht, um  $\text{NO}_x$  unter den oxidierenden Bedingungen zu verringern. Ein Vorschlag besteht in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit Kohlenwasserstoff, aber ein Katalysator mit zufriedenstellender oder ausreichender Aktivität und Dauerhaftigkeit, um die benötigte Umsetzung zu gewährleisten, wurde bisher nicht gefunden. Ein weiterer Ansatz besteht darin, das  $\text{NO}_x$  durch ein Adsorptionsmittel zu adsorbieren, wenn das Abgas mager ist (d.h. wenn es einen stöchiometrischen Überschuss von Sauerstoff gibt), und das adsorbierte  $\text{NO}_x$  wieder freizusetzen und zu reduzieren, wenn das Abgas fett ist, wobei das Abgas periodisch fett gemacht wird. Während des Magerbetriebs wird NO zu  $\text{NO}_2$  oxidiert, das dann unmittelbar mit der Adsorptionsoberfläche reagieren kann, um Nitrat zu bilden. Dieser Vorschlag ist jedoch bei niedriger Temperatur beschränkt durch das eingeschränkte Vermögen  $\text{NO}_2$  zu bilden und durch die Regeneration oder Rückbildung des Adsorptionsmittels und bei hoher Temperatur durch eine Vergiftung mit Schwefel. Die meisten Adsorbentien oder Adsorptionsmittel arbeiten in einem bestimmten Temperaturbereich und werden durch Sulfatbildung deaktiviert. Der Ansatz der vorliegenden Erfindung besteht in der SCR von  $\text{NO}_x$  durch  $\text{NH}_3$ . Dieser Ansatz wurde angewendet auf statische Dieselmotoren unter Verwendung eines Katalysators vom  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ -Typ.

**[0003]** Die Anwendung der  $\text{NH}_3$ -SCR-Technologie für die Steuerung oder Kontrolle der  $\text{NO}_x$ -Emission von Fahrzeugen mit Magerverbrennung benötigt jedoch eine geeignete Strategie der  $\text{NH}_3$ -Versorgung, insbesondere bei niedriger Temperatur, aus verschiedenen Gründen. Das  $\text{NO}_x$  aus dem Motor verändert sich mit der Temperatur, so muss die Menge an  $\text{NH}_3$ , das nachgeliefert oder versorgt wird, ebenso gesteuert oder kontrolliert werden, als eine Funktion der Temperatur, um die geeignete Stöchiometrie für die Reaktion beizubehalten; eine unzureichende Versorgung mit  $\text{NH}_3$  führt zu einer unzureichenden  $\text{NO}_x$ -Reduktion, während ein Überschuss dazu führen kann, dass  $\text{NH}_3$  an dem Katalysator vorbeislüpft. Während bei ausreichend hoher Temperatur der Katalysator selektiv diesen Überschuss an  $\text{NH}_3$  zu  $\text{N}_2$  oxidiert, wird das nicht umgesetzte  $\text{NH}_3$  bei niedrigen Temperaturen als solches freigesetzt. Selbst wenn die geeignete Stöchiometrie an  $\text{NH}_3$  bereitgestellt oder vorgesehen wird, kann der Katalysator nicht ausreichend aktiv oder wirksam sein bei niedriger Temperatur, um das gesamte  $\text{NH}_3$  mit dem  $\text{NO}_x$  umzusetzen. Z.B. zeigt die [Fig. 1](#) die Umsetzung von  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}_x$  über einem nicht metallisierten Zeolith als eine Funktion der Temperatur bei einer Stöchiometrie von 1:1 bei einer Einlasskonzentration von 200 ppm. Es ist ersichtlich, dass bei Temperaturen von unter 300°C die Reduktion nicht fortschreitet bis zu einem signifikanten Ausmaß. Außerdem wurde davon berichtet, dass die Gegenwart von überschüssigem  $\text{NH}_3$  bei niedriger Temperatur zu der Bildung von  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  führen kann. Es gibt auch Nachweise dafür, dass die Gegenwart von überschüssigem  $\text{NH}_3$  in der Gasphase die  $\text{NH}_3$ -SCR-Reaktion inhibieren kann über einigen Katalysatoren bei niedriger Temperatur. Harnstoff ist in der Regel die bevorzugte Form zum Lagern oder Aufbewahren von  $\text{NH}_3$  in einem Fahrzeug. Harnstoff ist unmittelbar verfügbar und stabil in einer Wasserlösung. Jedoch hydrolysiert es nur unmittelbar zu  $\text{NH}_3$  bei Temperaturen von mehr als 150°C und kann keine geeignete Quelle von  $\text{NH}_3$  bei niedriger Temperatur sein. Abgastemperaturen verändern sich jedoch während eines Motortakts, und bei dem durchschnittlichen Dieselfahrzeug für geringe Belastung oder Leicht-Dieselfahrzeug findet ein signifikanter Anteil dieses Takts bei geringer Temperatur statt. Daher ist die Steuerung oder Kontrolle von  $\text{NO}_x$  bei niedriger Temperatur ein Problem.

**[0004]** Die US 5 785 937 A beschreibt eine Vorrichtung und ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion (SCR) von Stickstoffoxiden, die in dem Abgas eines Verbrennungsmotors vorliegen, durch ein Reduktionsmittel, im Allgemeinen Ammoniak. Das Verfahren umfasst ein Zuführen des Reduktionsmittels in superstöchiometrischem Verhältnis zu einer Stickstoffoxidkonzentration nur während den Betriebszeiträumen, in denen ein SCR-Katalysator vorzugsweise das Reduktionsmittel lagert, insbesondere während einer Startphase des Motors und während des Betriebs mit abnehmender und, wenn geeignet, tatsächlich konstanter Abgastemperatur.

ratur, während ein von der Temperatur abhängiges Speichervermögen des SCR-Katalysators in Betracht gezogen wird; und im Übrigen ein substöchiometrisches Zuführen des Reduktionsmittels.

**[0005]** Die JP 07-136465 A beschreibt ein Verfahren zum Denitrieren eines Abgases unter Verwendung eines Katalysators und Ammoniak, wobei der Start und Stopp einer Ammoniakeinspritzung bestimmt wird in Bezug auf die Temperatur des Abgases und NO<sub>x</sub>-Verhältnisses, in Bezug auf das Verhältnis zwischen Denitrifikationsverhältnis und der Temperatur des Abgases. Start und Stopp der Einspritzung von Ammoniak wird durchgeführt bei einer Katalysatortemperatur von 100–200°C.

**[0006]** Die US 4 963 332 A beschreibt ein Verfahren zur Entfernung von Stickstoffoxiden, die enthalten sind in Abgasen einer gegebenenfalls schwankenden oder fluktuierenden oder sich verändernden Zusammensetzung bei einer Temperatur von 0–600°C mit Hilfe einer katalytischen Reduktion bei einem vorgewählten stöchiometrischen Verhältnis zwischen der Konzentration des Reduktionsmittels, z.B. Ammoniak, und der Konzentration an Stickstoffoxid, wobei bei dem Verfahren das Reduktionsmittel auf eine pulsierte Art und Weise dosiert wird.

**[0007]** Die EP 0 773 354 A beschreibt einen Motor, der ein Abgassystem einschließt, das umfasst einen Dreiegekatalysator (TWC) und einen NH<sub>3</sub> adsorbierenden und oxidierenden (NH<sub>3</sub> – AO)-Katalysator, wie z.B. einen Cu-Zeolith-Katalysator, der stromabwärts davon vorgesehen ist. Der Motor wird betrieben, um cyclisch zwischen Fett- und Mager-Moden durchzulaufen. In einem Fettmodus synthetisiert der TWC NH<sub>3</sub> aus NO<sub>x</sub> in dem einfließenden Abgas, wobei der NH<sub>3</sub> dann adsorbiert wird in dem NH<sub>3</sub>-AO-Katalysator. Während des Magermodus strömt das NO<sub>x</sub> durch den TWC, und der adsorbierte NH<sub>3</sub> wird desorbiert oder freigesetzt und reduziert das einfließende NO<sub>x</sub>.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung stellt eine verbesserte Vorrichtung und Verfahren zur Verringerung des Gehalts an NO<sub>x</sub> bereit.

**[0009]** Unter einem ersten Gesichtspunkt stellt die Erfindung einen Dieselmotor bereit, der im Wesentlichen kontinuierlich im Mager-Modus betriebsfähig ist, wobei der Motor ein Abgassystem einschließt mit einem selektiven katalytischen Reduktionskatalysator sowohl zum Katalysieren der Reduktion von NO<sub>x</sub> in dem Abgas durch Ammoniak als auch zum wieder freisetzbaren Adsorbieren von Ammoniak während eines Motortakts, Einrichtungen zur Versorgung des Katalysators mit Ammoniak von einem Ammoniakreservoir und Einrichtungen, die einen Schalter einschließen, zur Steuerung der Versorgung mit Ammoniak während des Motortakts, sodass die Versorgung eingeschaltet ist, wenn die Katalysatortemperatur oberhalb einer ersten vorbestimmten Temperatur liegt, bei der Ammoniak auf dem Katalysator adsorbiert wird, und abgeschaltet ist, wenn die Katalysatortemperatur unterhalb einer zweiten vorbestimmten Temperatur liegt, wobei adsorbiert Ammoniak verfügbar ist, um mit Ammoniak zu reagieren, wenn der Katalysator unterhalb der ersten vorbestimmten Temperatur liegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Zeolith umfasst.

**[0010]** Unter einem zweiten Gesichtspunkt stellt die Erfindung ein Verfahren bereit zur Verminderung von NO<sub>x</sub> in einem Abgas eines Dieselmotors, der im Wesentlichen kontinuierlich im Mager-Modus betrieben wird, wobei das Verfahren umfasst ein Überleiten des Abgases über einen selektiven katalytischen Reduktionskatalysator, der sowohl wieder freisetzbare Ammoniak adsorbiert als auch die Reduktion von NO<sub>x</sub> zu Stickstoff durch Ammoniak während des Motortakts katalysiert, ein Versorgen des Katalysators mit Ammoniak während des Motortakts von einem Ammoniakreservoir, wenn die Katalysatortemperatur oberhalb einer ersten vorbestimmten Temperatur liegt, ein Adsorbieren von Ammoniak an dem Katalysator während der Ammoniakversorgung, ein Unterbrechen der Ammoniakversorgung, wenn der Katalysator unterhalb einer zweiten vorbestimmten Temperatur liegt und ein Umsetzen des adsorbierten Ammoniaks mit NO<sub>x</sub>, wenn der Katalysator unterhalb der ersten vorbestimmten Temperatur liegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Zeolith umfasst.

**[0011]** Aus dem oben genannten Stand der Technik ist bekannt, dass Ammoniak adsorbiert werden kann an oder auf einem SCR-Katalysator und danach verwendet werden kann bei der NO<sub>x</sub>-Reduktion, wenn Ammoniak nicht zugeführt wird. Es ist ein Vorteil, wenn die NO<sub>x</sub>-Reduktion vollendet werden kann, während der Ammoniak diskontinuierlich zugeführt oder versorgt wird. Insbesondere entdeckten wir, dass die Ammoniakversorgung angehalten oder abgesperrt werden kann und dennoch eine NO<sub>x</sub>-Reduktion stattfinden kann, wenn die Temperatur des Katalysators niedrig ist, und die Versorgung die Probleme oder Nachteile haben würde, auf die oben Bezug genommen wurde. Der angesammelte oder gespeicherte Ammoniak kann als Reduktionsmittel für NO<sub>x</sub> verwendet werden über dem gleichen Katalysator ohne die Gegenwart von Ammoniak in der Gasphase.

**[0012]** Der Ammoniak kann ohne das Abgas zugeführt werden, sodass der Katalysator den Ammoniak adsorbiert, und dann wird das Abgas über den Katalysator geleitet, sodass die NO<sub>x</sub> Reduktion stattfinden kann. Vorzugsweise wird das Abgas jedoch kontinuierlich über den Katalysator geleitet.

**[0013]** Die Erfindung verwendet Adsorptions- und Desorptionseigenschaften des verwendeten Katalysators. Eine größere Menge an NH<sub>3</sub> wird adsorbiert und kann daher verfügbar sein für eine nachfolgende Reaktion, wenn die Adsorption bei einer niedrigen Temperatur stattfindet als bei Temperaturen, bei denen der Katalysator weniger NH<sub>3</sub> adsorbiert. Vorzugsweise wird NH<sub>3</sub> bei einer Temperatur adsorbiert, bei der eine große Menge adsorbiert wird; die Temperatur liegt vorzugsweise unterhalb der maximalen Desorption. Die Temperatur liegt jedoch vorzugsweise oberhalb der, bei welcher irgendeine signifikante Bildung von Ammoniumsalzen stattfindet. Die [Fig. 2](#) zeigt das Desorptionsprofil von Zeolith ZSM5 (nicht metallisiert) von NH<sub>3</sub>, das bei 100°C voradsorbiert wurde. Es ist ersichtlich, dass bei etwa 300°C mehr NH<sub>3</sub> zurückgehalten wird, adsorbiert wird, als bei etwa 400°C, und dass die Temperatur der maximalen Desorption etwa 370°C beträgt. Wenn man berücksichtigt, dass die Desorption von NH<sub>3</sub> endothermisch ist, kann auch gesehen werden, dass wenn NH<sub>3</sub> bei etwa 300°C adsorbiert wird, und dann erwärmt wird, NH<sub>3</sub> desorbiert werden würde gemäß dem Graph, sodass weniger verfügbar wäre für eine nachfolgende Reaktion, während wenn NH<sub>3</sub> adsorbiert werden würde bei der gleichen Temperatur, 300°C, und gekühlt würde, NH<sub>3</sub> nicht desorbiert werden würde, sodass adsorbiert NH<sub>3</sub> verfügbar wäre für eine nachfolgende Reaktion. Gespeicherter oder gesammelter NH<sub>3</sub> an oder auf dem ZSM5-Katalysator bei 250°C kann wirksam verwendet werden, um NO<sub>x</sub> bei einer Temperatur von weniger als 150°C zu reduzieren unter Abgasbedingungen, die solche bei einem Dieselfahrzeug mit einer geringen Beanspruchung oder einem Leichtdieselfahrzeug simulieren oder darstellen. Die [Fig. 3](#) zeigt die NH<sub>3</sub>-Aufnahme von einem ZSM5-Katalysator (nicht metallisiert) bei 250°C aus einer Gasmischung, die 4,5% CO<sub>2</sub>, 12% O<sub>2</sub>, 4,5% H<sub>2</sub>O, 200 ppm CO, 100 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 20 ppm SO<sub>2</sub> und 200 ppm NH<sub>3</sub> enthält, wobei die Differenz N<sub>2</sub> ist, und die [Fig. 4](#) zeigt die nachfolgende Reaktion von diesem adsorbierten NH<sub>3</sub> mit NO<sub>x</sub> bei 150°C. Es ist ersichtlich, dass signifikante Mengen von NO<sub>x</sub> reduziert werden durch den adsorbierten NH<sub>3</sub> über einen Zeitraum, und dass der gespeicherte oder gesammelte NH<sub>3</sub> verbraucht wird, wobei die Reduktionsreaktion abnimmt über die Zeit. Wenn die Temperatur in dem Motortakt jedoch ansteigt, kann NH<sub>3</sub> wieder zugeführt oder versorgt werden und daher adsorbiert NH<sub>3</sub> nachgefüllt werden. Demzufolge kann das Problem der Versorgung mit NH<sub>3</sub> bei niedriger Temperatur überwunden werden durch Anhalten oder Absperren seiner Versorgung und unter Verwendung von adsorbiertem NH<sub>3</sub>. Die Menge von NH<sub>3</sub>, die adsorbiert ist an einem festen oder bestimmten Gewicht des Katalysators, kann erhöht werden durch Erhöhung seines Partialdrucks in der Gasmischung. Z.B. gibt die Tabelle 1 die Menge von NH<sub>3</sub> an, die an einer Zeolith bei 250°C adsorbiert wird aus einer simulierten Gasmischung mit verschiedenen NH<sub>3</sub>-Konzentrationen.

Tabelle 1

NH<sub>3</sub>-Adsorption als eine Funktion der NH<sub>3</sub>-Konzentration

NH <sub>3</sub> -Konzentration (ppm)	Menge an adsorbiertem NH <sub>3</sub> (mmol pro g)
200	0,63
500	1,22
1000	1,48

**[0014]** Die Einrichtungen oder Mittel zur diskontinuierlichen Versorgung mit Ammoniak während des Motortakts bei der vorliegenden Vorrichtung kann ein Schalter sein, der die Ammoniakversorgung an- und ausschaltet in Abhängigkeit von dem Ausmaß oder dem Niveau der NO<sub>x</sub>-Umsetzung oder -Überführung, die über dem SCR-Katalysator stattfindet. Vorzugsweise umfassen die Einrichtungen oder Mittel zur diskontinuierlichen Versorgung von Ammoniak einen Schalter, um die Einrichtungen oder Mittel einzuschalten, um die Versorgung mit Ammoniak einzuschalten, wenn die Temperatur des Katalysators über einen bestimmten Level oder Niveau oder Wert steigt (i) während des Motortakts und um die Einrichtungen oder Mittel zur Versorgung mit Ammoniak auszuschalten, wenn die Temperatur des Katalysators unterhalb eines vorherbestimmten oder gesetzten Werts oder Levels (ii) fällt. Der gesetzte Level oder der gesetzte Wert (i) liegt vorzugsweise in dem Bereich von 250 bis 400°C, insbesondere in einem Bereich von 250 bis 350°C. Der gesetzte oder vorbestimmte Wert oder Level (ii) liegt vorzugsweise in einem Bereich von 200 bis 250°C.

**[0015]** Der Ammoniak kann z.B. 1–30 mal pro Minute zugeführt werden.

**[0016]** Das Reservoir für Ammoniak oder Ammoniakreservoir und die Mittel oder Einrichtungen, um ihn von

dem Reservoir dem Katalysator zuzuführen, kann herkömmlich sein. Verbindungen vom Ammoniak als ein Feststoff oder eine Lösung in Wasser sind bevorzugt. Die Verbindungen sind vorzugsweise Harnstoff oder Ammoniumcarbamat. Die Einrichtungen, um den Ammoniak von dem Reservoir dem Katalysator zuzuführen, können ein Rohr sein, durch das er stromaufwärts des Katalysators in das Abgas injiziert wird. Auf diese Weise kann die vorliegende Erfindung eingesetzt werden, um ein Verfahren bereitzustellen zur Steigerung oder Beschleunigung der Umsetzung von  $\text{NO}_x$  unter oxidierenden Bedingungen in einem Abgas, das ausgestattet ist mit einer Einrichtung zum Einspritzen von  $\text{NH}_3$  und einem Katalysator, der  $\text{NH}_3$  adsorbiert, während Teilen des Motortakts, in denen das Abgas ausreichend erwärmt wird für die Hydrolyse des  $\text{NH}_3$ -Vorläufers und eine Einspritzung von Ammoniak, und Ammoniak adsorbiert wird durch den Katalysator zur Verwendung als ein Reduktionsmittel für  $\text{NO}_x$ , während Teilen des Motortakts, in denen das Abgas kühler ist, ohne die Notwendigkeit für die kontinuierliche Einspritzung von  $\text{NH}_3$  in das Abgas.

**[0017]** Es ist ersichtlich, dass die Erfindung ein Abgassystem bereitstellt für einen Motor, der im Wesentlichen unter Magerbedingungen betrieben wird, der eine höhere Abgastemperatur zeigt und eine niedrigere Abgastemperatur, wobei die Abgastemperatur unzureichend ist für die wirksame Hydrolyse eines  $\text{NH}_3$ -Vorläufers und eine Einspritzung von  $\text{NH}_3$  (in der Regel eine Temperatur unterhalb von  $200^\circ\text{C}$ ), und ein  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator angeordnet und so aufgebaut ist, dass während den Teilen des Motortakts mit höherer Abgastemperatur, der Katalysator  $\text{NH}_3$  adsorbiert, und während den Teilen des Motortakts mit niedrigerer Abgastemperatur, der adsorbierte  $\text{NH}_3$  als Reduktionsmittel für  $\text{NO}_x$  verwendet wird.

**[0018]** Der Katalysator kann irgendeiner sein, der die benötigten Eigenschaften des vorliegenden Katalysators aufweist. Das gleiche Material kann sowohl selektiv die Reduktion katalysieren, als auch den Ammoniak adsorbieren und desorbieren, und dies ist bevorzugt. Verschiedene Materialien in dem Katalysator können jedoch die zwei Funktionen leisten, ein Material, das katalysiert, und ein Material, das adsorbiert und desorbiert. Wenn verschiedene Materialien eingesetzt werden, können sie physikalisch voneinander getrennt vorliegen, oder vorzugsweise in einer Beimischung oder Mischung miteinander. Ein Zeolith kann beide Funktionen leisten, oder ein Zeolith kann eingesetzt werden, der eine Funktion leistet zusammen mit einem verschiedenen oder anderen Material, das Zeolith sein kann oder auch nicht, das die andere Funktion leistet. Der Katalysator umfasst vorzugsweise ein Zeolith. Der Zeolith kann metallisiert oder nicht metallisiert sein und kann verschiedene Verhältnisse von Siliciumoxid zu Aluminiumoxid aufweisen. Beispiele sind metallisierter und nicht metallisierter ZSM5, Mordenit,  $\gamma$ -Zeolith und  $\beta$ -Zeolith. Bevorzugt ist ZSM5 oder Ionen-ausgetauschtes oder mit Metall imprägniertes ZSM5, wie z.B. Cu/ZSM5. Es kann wünschenswert sein, dass der Zeolith Metall enthält, insbesondere Cu, Ce, Fe oder Pt; dies kann die SCR-Aktivität bei niedriger Temperatur verbessern. Der Zeolith kann z.B. 1–10 Gew.-% an Metall enthalten. Der Katalysator sollte eine geeignete Struktur aufweisen, z.B. im Hinblick auf Porengröße und Oberflächensäurestellen, um  $\text{NH}_3$  zu binden oder abzuscheiden oder zu fangen und freizusetzen.

**[0019]** Der Katalysator wird vorzugsweise auf einem Trägersubstrat ausgeführt, insbesondere einem Nonigwabenmonolith des Durchfluss-Typs. Der Monolith kann aus Metall oder Keramik sein. Das Substrat kann herkömmlich sein.

**[0020]** Stickstoffoxid ( $\text{NO}$ ) ist in der Regel das häufigste oder am ergiebigsten vorliegende Stickstoffoxid in einem Motorabgasstrom, aber bei niedrigeren Temperaturen findet die Reaktion des adsorbierten  $\text{NH}_3$  auf oder an einem Zeolithkatalysator leichter mit  $\text{NO}_2$  statt als mit  $\text{NO}$ . Demzufolge ist es oft erwünscht, NO stromaufwärts des SCR-Katalysators zu  $\text{NO}_2$  zu oxidieren, insbesondere bei niedriger Temperatur.

**[0021]** Der vorliegende Motor ist ein Dieselmotor. Der Dieselmotor kann ein Leicht- oder Schwerdieselmotor sein. Der Motor ist vorzugsweise der eines Fahrzeugs.

**[0022]** Die Erfindung wird veranschaulicht durch die beigefügten Zeichnungen, die Darstellungen sind, in denen:

**[0023]** [Fig. 1](#)  $\text{NO}_x$ - und  $\text{NH}_3$ -Konzentrationen zeigt in einem simulierten Abgas gegen die Temperatur nach Behandlung durch Zeolith ZSM5, wobei  $\text{NH}_3$  kontinuierlich zugeführt wird;

**[0024]** [Fig. 2](#) die Temperatur programmierte Desorption (TPD) von  $\text{NH}_3$  aus ZSM5, das bei  $100^\circ\text{C}$  voradsorbiert wurde, zeigt, wobei die graphische Darstellung in willkürlichen Einheiten die Konzentration von Ammoniak in dem Gas gegen die Temperatur zeigt;

**[0025]** [Fig. 3](#) die  $\text{NH}_3$ -Konzentration in einer voll simulierten Abgasmischung zeigt, die 4,5%  $\text{CO}_2$ , 12%  $\text{O}_2$ ,

4,5% H<sub>2</sub>O, 200 ppm CO, 100 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 20 ppm SO<sub>2</sub> und 200 ppm NH<sub>3</sub> enthält, wobei die Differenz N<sub>2</sub> ist, nach dem Überleiten über ZSM5 bei 250°C gegenüber der Zeit und daher die NH<sub>3</sub>-Aufnahme durch den Zeolith zeigt;

[0026] [Fig. 4](#) die NO<sub>x</sub> Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Abgas nach dem Überleiten über den Zeolith, der den adsorbierten NH<sub>3</sub> enthält, der sich ergibt aus der Adsorption, die in [Fig. 3](#) gezeigt ist, gegenüber der Zeit;

[0027] [Fig. 5](#) die NO<sub>x</sub>-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Abgas, das 200 ppm NO, 200 ppm CO, 12% O<sub>2</sub> und 14% CO<sub>2</sub> enthält, wobei die Differenz N<sub>2</sub> ist, nach einem Überleiten über ZSMS mit und ohne Vor- oder Prä-Adsorption von NH<sub>3</sub> gegen die Temperatur;

[0028] [Fig. 6](#) den entsprechenden Effekt, zu dem der in [Fig. 5](#) gezeigt ist, darstellt von nacheinander ablaufenden Cyclen der NH<sub>3</sub>-Vor- oder Prä-Adsorption, gefolgt von einer Unterwerfung des simulierten Abgases;

[0029] [Fig. 7](#) der [Fig. 5](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das auch Kohlenwasserstoff enthält;

[0030] [Fig. 8](#) der [Fig. 7](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das auch H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> enthält;

[0031] [Fig. 9](#) der [Fig. 5](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das NO<sub>2</sub> anstelle von NO enthält;

[0032] [Fig. 10](#) der [Fig. 9](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das auch Kohlenwasserstoff enthält;

[0033] [Fig. 11](#) der [Fig. 10](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das auch H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> enthält;

[0034] [Fig. 12](#) NO<sub>x</sub>-Konzentration und Temperatur gegen die Zeit zeigt, während eines Teils eines Motortakts;

[0035] [Fig. 13](#) der [Fig. 12](#) entspricht, aber den Effekt der diskontinuierlichen Versorgung von NH<sub>3</sub> zeigt;

[0036] [Fig. 14](#) die NO<sub>x</sub>-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Gas nach einem Überleiten über Cu/ZSM5 mit und ohne Vor- oder Prä-Adsorption von NH<sub>3</sub> gegenüber der Temperatur; und

[0037] [Fig. 15](#) die NO<sub>x</sub>-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Gas, das dasjenige ist, das verwendet wird im Verhältnis zu [Fig. 14](#), aber auch Kohlenwasserstoff, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub> enthält nach einem Überleiten über Cu/ZSM5 mit Vor- oder Prä-Adsorption von NH<sub>3</sub> gegen die Temperatur.

[0038] Die [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) sind in weiteren Einzelheiten oben stehend diskutiert und die [Fig. 5](#) bis [Fig. 15](#) im Folgenden.

[0039] Die Erfindung wird auch durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

#### Beispiel 1

##### Umsetzung von NO mit voradsorbierten NH<sub>3</sub> über nicht-metallisiertem ZSM5

[0040] Dieses Beispiel zeigt den Effekt von vor- oder präadsorbiertem NH<sub>3</sub> bei 250°C auf die Umsetzung oder Überführung von NO<sub>x</sub> über einen nicht-metallisierten Zeolith in einer einfachen Gasmischung, die NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> enthält, während eines „Light-Off“-Tests von Raumtemperatur bis 400°C. Der Gasstrom, der NO (200 ppm), CO (200 ppm), O<sub>2</sub> (12%), CO<sub>2</sub> (14%) enthielt, wobei die Differenz N<sub>2</sub> war, wurde bei einer Flussrate von 2 Liter pro Minute, zuerst über den nicht-metallisierten Zeolith (0,4 g) von Raumtemperatur bis 400°C bei einer Erwärmungsrate von 50°C pro Minute übergeleitet, und das NO<sub>x</sub> am Auslass wurde gemessen. Bei einem nachfolgenden Experiment wurde die Katalysatortemperatur zuerst erhöht auf 250°C, und 200 ppm NH<sub>3</sub> wurden zu dem Gasstrom gegeben, der Zeolith wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt und dann wurde der NH<sub>3</sub> abgeschaltet, und der Katalysator wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und der schnelle „Light-Off“-Test wiederholt. Die [Fig. 5](#) zeigt die NO<sub>x</sub> Konzentration für diese Experimente am Auslass oder Ausgang. Es ist ersichtlich, dass in dem Fall, bei dem NH<sub>3</sub> nicht über dem Katalysator voradsorbiert wurde, einiges des NO<sub>x</sub> an dem Zeolith bei niedriger Temperatur adsorbiert wird und dann nachfolgend freigesetzt wird zwischen 150°C und 350°C, aber dass wenn NH<sub>3</sub> auf dem Zeolith voradsorbiert wurde, der Zeolith keine signifikante Menge an NO<sub>x</sub> bei niedriger Temperatur adsorbierte. Außerdem ist ersichtlich, dass eine Abnahme in der NO<sub>x</sub>-Konzentration an dem Auslass stattfindet von 150°C bis 450°C aufgrund der Reaktion oder Umsetzung

des  $\text{NO}_x$  mit dem voradsorbierten  $\text{NH}_3$ . Dieser Effekt des Umsetzens oder Reagierens des adsorbierten  $\text{NH}_3$  mit dem  $\text{NO}_x$  kann wiederholt werden über nachfolgende Cyclen oder Takte mit  $\text{NH}_3$ -Einspritzung bei 250°C zwischen jedem Takt oder Cyclus, wie in [Fig. 6](#) gezeigt.

**[0041]** Wir haben auch gezeigt, dass selbst in Gegenwart anderer gasförmiger Bestandteile, wie z.B. Kohlenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , die Adsorption von  $\text{NH}_3$  leicht oder unmittelbar stattfindet an oder auf dem Zeolith und verwendet werden kann, um  $\text{NO}_x$  zu reduzieren. Z.B. zeigt die [Fig. 7](#) den Effekt des Zugebens von 200 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$  zu der Gasmischung in ähnlichen Tests zu solchen, die oben beschrieben sind, und die [Fig. 8](#) zeigt den Effekt einer weiteren Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  (10%) und  $\text{SO}_2$  (20 ppm). Es ist ersichtlich, dass in beiden Fällen  $\text{NO}_x$  reduziert wurde durch den adsorbierten  $\text{NH}_3$ .

#### Beispiel 2

##### Reaktion von $\text{NO}_2$ mit voradsorbiertem $\text{NH}_3$ über nicht-metallisiertem ZSM5

**[0042]** Die selektive katalytische Reduktion von  $\text{NO}_x$  durch  $\text{NH}_3$  unter oxidierenden Bedingungen schreitet schneller fort bei niedrigeren Temperaturen, wenn  $\text{NO}_2$  anstelle von NO vorliegt. Das vorliegende Beispiel zeigt, dass  $\text{NH}_3$ , das auf einem Zeolithkatalysator voradsorbiert ist, verwendet werden kann, um  $\text{NO}_2$  zu reduzieren, selbst bei einer Temperatur, die so niedrig ist wie 100°C. Dies wurde gezeigt durch schnelle „Light-Off“-Tests ähnlich oder analog zu denen, die oben in Beispiel 1 beschrieben sind. In dem ersten Experiment wurde eine einfache Gasmischung, die  $\text{NO}_2$  (200 ppm), CO (200 ppm),  $\text{O}_2$  (12%),  $\text{CO}_2$  (14%) enthielt, wobei die Differenz  $\text{N}_2$  war, bei einer Flussrate von 2 Liter pro Minute über den nichtmetallisierten Zeolith (0,4 g) von Raumtemperatur bis 400°C bei einer Erwärmungsrate von 50°C pro Minute geleitet wurde. In einem nachfolgenden Experiment wurde die Katalysatortemperatur zuerst auf 250°C erhöht, und 200 ppm  $\text{NH}_3$  wurden zu dem Gasstrom gegeben, der Zeolith wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt, und dann wurde der  $\text{NH}_3$  abgeschaltet, und der Katalysator wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und der schnelle „Light-Off“-Test wurde wiederholt. Die [Fig. 9](#) zeigt die  $\text{NO}_x$  Konzentration am Auslass von diesen Experimenten. Es ist ersichtlich, dass in der Abwesenheit von voradsorbierten  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$  bei niedriger Temperatur über dem Zeolith adsorbiert wird, und freigesetzt wird zwischen 100°C und 300°C, aber wenn  $\text{NH}_3$  auf dem Katalysator voradsorbiert war, signifikante  $\text{NO}_x$  Reduktion gezeigt wird über den gesamten Temperaturbereich bis zu 400°C.

**[0043]** Wir haben auch gezeigt, dass selbst in Gegenwart von Kohlenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ , adsorbieter  $\text{NH}_3$  einfach und schnell mit  $\text{NO}_2$  reagiert. Die [Fig. 10](#) zeigt den Effekt der Zugabe von  $\text{C}_3\text{H}_6$  auf die Reaktion von voradsorbiertem  $\text{NH}_3$  mit  $\text{NO}_x$ , und die [Fig. 11](#) zeigt den Effekt bei der Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$ .

#### Beispiel 3

##### Reaktion von $\text{NO}_2$ mit voradsorbiertem $\text{NH}_3$ über nicht-metallisiertem ZSM5 in einem Takt- oder Cyclustest

**[0044]** In den meisten Fällen verändert sich die Abgastemperatur während eines Motortakts, und während eines signifikanten Teils dieser Zeit kann die Temperatur niedrig sein. Wir haben gezeigt, dass durch Einspritzen von  $\text{NH}_3$  oberhalb einer gesetzten Temperatur während des Takts oder des Cyclus, der adsorbierte  $\text{NH}_3$  nachfolgend verwendet werden kann bei der Reduktion von  $\text{NO}_x$  sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen. Bei dem Experiment wurde Abgas, das  $\text{CO}_2$  (14%),  $\text{O}_2$  (12%),  $\text{H}_2\text{O}$  (10%), CO (200 ppm),  $\text{C}_3\text{H}_6$  (200 ppm),  $\text{SO}_2$  (20 ppm) und  $\text{NO}_2$  (200 ppm) enthielt, zwischen 150°C und 350°C cyclisiert oder in einem Takt oder cyclisch durchlaufen mit einer Entlüftungspause oder einem kurzen regelmäßigen Stillstand von etwa 5 Minuten bei 250°C während des Abkühlteils des Takts oder Cyclus. Die  $\text{NH}_3$ -Einspritzung wurde eingeschaltet, wenn die Temperatur bei 350°C lag, und abgeschaltet, wenn die Temperatur auf 250°C fiel. Die [Fig. 12](#) zeigt die  $\text{NO}_x$ -Konzentration des Auslasses und die Temperatur gegen die Zeit ohne irgendeine  $\text{NH}_3$ -Einspritzung, und die [Fig. 13](#) zeigt den Effekt der cyclischen Wiederholung oder des Takts, mit der diskontinuierlichen Einspritzung von  $\text{NH}_3$ . In beiden Figuren gibt die Ordinatenskala die Grad Celsius für die Temperatur in der graphischen Darstellung an und die Parts per Million (ppm) für die  $\text{NO}_x$ -Darstellung.

#### Beispiel 4

##### Reaktion von NO mit voradsorbiertem $\text{NH}_3$ über Cu/ZSM5

**[0045]** Dieses Beispiel zeigt den Effekt des Voradsorbierens von  $\text{NH}_3$  bei 250°C auf die Umsetzung von  $\text{NO}_x$  über einen mit Kupfer imprägnierten ZSM5 (der 5 Gew.-% Kupfer enthielt) in einer einfachen Gasmischung, die  $\text{NO}_x$ , CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  enthielt, während eines „Light-Off“-Tests von Raumtemperatur bis 400°C. Der Gas-

strom, der NO (200 ppm), CO (200 ppm), O<sub>2</sub> (12%), CO<sub>2</sub> (14%) enthielt, wobei die Differenz N<sub>2</sub> war, wurde bei einer Flussrate von 2 Liter pro Minute über den Cu/ZSM5 (0,4 g) geleitet von Raumtemperatur bis 400°C bei einer Erwärmungsrate von 50°C pro Minute, und das NO<sub>x</sub> an dem Auslass wurde gemessen. In einem nachfolgenden Experiment wurde die Katalysatortemperatur zuerst erhöht auf 250°C, und 200 ppm NH<sub>3</sub> wurden zu einem Gasstrom gegeben, der Cu/ZSM5 wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt, und dann wurde der NH<sub>3</sub> abgeschaltet, der Katalysator wurde schnell auf Raumtemperatur gekühlt und der „Light-Off“-Test wiederholt. Die [Fig. 14](#) zeigt die NO<sub>x</sub>-Konzentration am Auslass für diese Experimente. Es ist ersichtlich, dass in dem Fall, bei dem NH<sub>3</sub> nicht auf dem Katalysator voradsorbiert wurde, einiges von dem NO<sub>x</sub> auf dem Zeolith bei niedriger Temperatur adsorbiert wird und dann nachfolgend freigesetzt wird bei höherer Temperatur, aber die Voradsorption von NH<sub>3</sub> bei 250°C die Menge an NO<sub>x</sub> unterdrückt, die bei niedriger Temperatur adsorbiert wird, mit signifikanter NO<sub>x</sub>-Reduktion durch den voradsorbierten NH<sub>3</sub> bei Temperaturen von mehr als 125°C.

**[0046]** Gleichfalls, selbst in Gegenwart von anderen gasförmigen Bestandteilen, wie z.B. Kohlenwasserstoff, H<sub>2</sub>O und SO<sub>2</sub>, findet die Adsorption von NH<sub>3</sub> über dem Cu/ZSM5 leicht statt, und kann verwendet werden, um NO<sub>x</sub> zu reduzieren. Z.B. zeigt die [Fig. 15](#) den Effekt von voradsorbiertem NH<sub>3</sub> auf den Cu/ZSM5 bei 250°C von einer Gasmischung, die NO, N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> enthält, und die Reduktion von NO<sub>x</sub> durch den adsorbierten NH<sub>3</sub> während eines „Light-Off“-Tests.

### Patentansprüche

1. Dieselmotor, der im Wesentlichen kontinuierlich im Mager-Modus betriebsfähig ist, wobei der Motor einschließt ein Abgassystem mit einem selektiven katalytischen Reduktionskatalysator sowohl zum Katalysieren der Reduktion von NOx in dem Abgas zu Stickstoff durch Ammoniak als auch zum wieder freisetzbaren Adsorbieren von Ammoniak während eines Motortakts, Einrichtungen zur Versorgung des Katalysators mit Ammoniak von einem Ammoniakreservoir und Einrichtungen, die einen Schalter einschließen, zur Steuerung der Versorgung mit Ammoniak während des Motortakts, sodass die Versorgung eingeschaltet ist, wenn die Katalysatortemperatur oberhalb einer ersten vorbestimmten Temperatur liegt, bei der Ammoniak auf dem Katalysator adsorbiert wird, und abgeschaltet ist, wenn die Katalysatortemperatur unterhalb einer zweiten vorbestimmten Temperatur liegt, wobei adsorbiertes Ammoniak verfügbar ist um mit NOx zu reagieren, wenn der Katalysator unterhalb der ersten vorbestimmten Temperatur liegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Zeolith umfasst.
2. Dieselmotor nach Anspruch 1, worin der Zeolith nicht metallisiert ist und vorzugsweise ZSM-5 ist.
3. Dieselmotor nach Anspruch 1, worin der Katalysator metallisiert ist mit einem Metall, ausgewählt aus Kupfer, Eisen, Cer und Platin, und vorzugsweise Cu/ZSM5 ist.
4. Dieselmotor nach einem der vorstehenden Ansprüche, worin die erste vorbestimmte Temperatur in dem Bereich von 250–400°C liegt, und die zweite vorbestimmte Temperatur in dem Bereich von 200–250°C liegt.
5. Verfahren zur Verminderung von NOx in einem Abgas eines Dieselmotors, der im Wesentlichen kontinuierlich im Mager-Modus betrieben wird, wobei das Verfahren umfasst ein Überleiten des Abgases über einen selektiven katalytischen Reduktionskatalysator, der sowohl wieder freisetzbar Ammoniak adsorbiert als auch die Reduktion von NOx zu Stickstoff durch Ammoniak während des Motortakts katalysiert, ein Versorgen des Katalysators mit Ammoniak während des Motortakts von einem Ammoniakreservoir, wenn die Katalysatortemperatur oberhalb einer ersten vorbestimmten Temperatur liegt, ein Adsorbieren von Ammoniak an dem Katalysator während der Ammoniakversorgung, ein Unterbrechen der Ammoniakversorgung, wenn der Katalysator unterhalb einer zweiten vorbestimmten Temperatur liegt und ein Umsetzen des adsorbierten Ammoniaks mit NOx, wenn der Katalysator unterhalb der ersten vorbestimmten Temperatur liegt, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Zeolith umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, worin der Zeolith nicht metallisiert ist und vorzugsweise ZSM5 ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, worin der Katalysator metallisiert ist mit einem Metall, ausgewählt aus Kupfer, Eisen, Cer und Platin, und vorzugsweise Cu/ZSM5 ist.
8. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, worin die erste vorbestimmte Temperatur in dem Bereich von 250–400°C liegt, und die zweite vorbestimmte Stufe in dem Bereich von 200–250°C liegt.

Es folgen 13 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Fig. 1. NO<sub>x</sub> und NH<sub>3</sub> Umsetzung auf ZSM5 unter dynamischen Bedingungen  
0.4 g ZEOLITH 2 Liter pro Minute und 200 ppm NO<sub>x</sub>

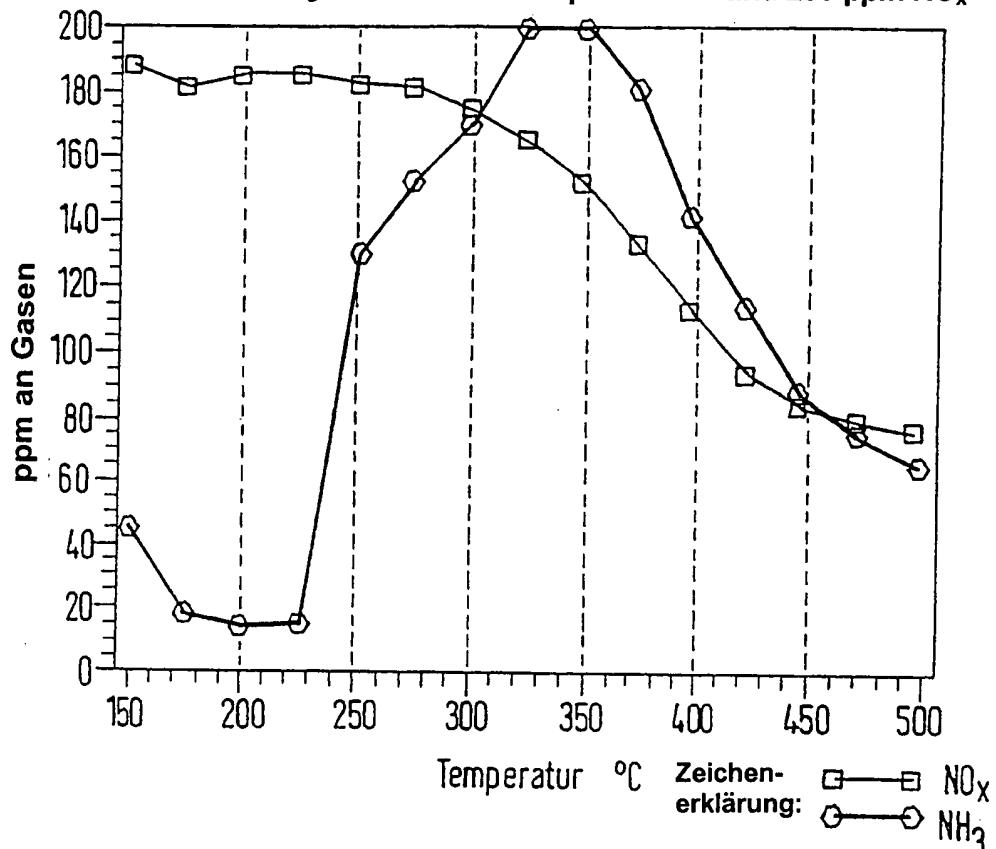
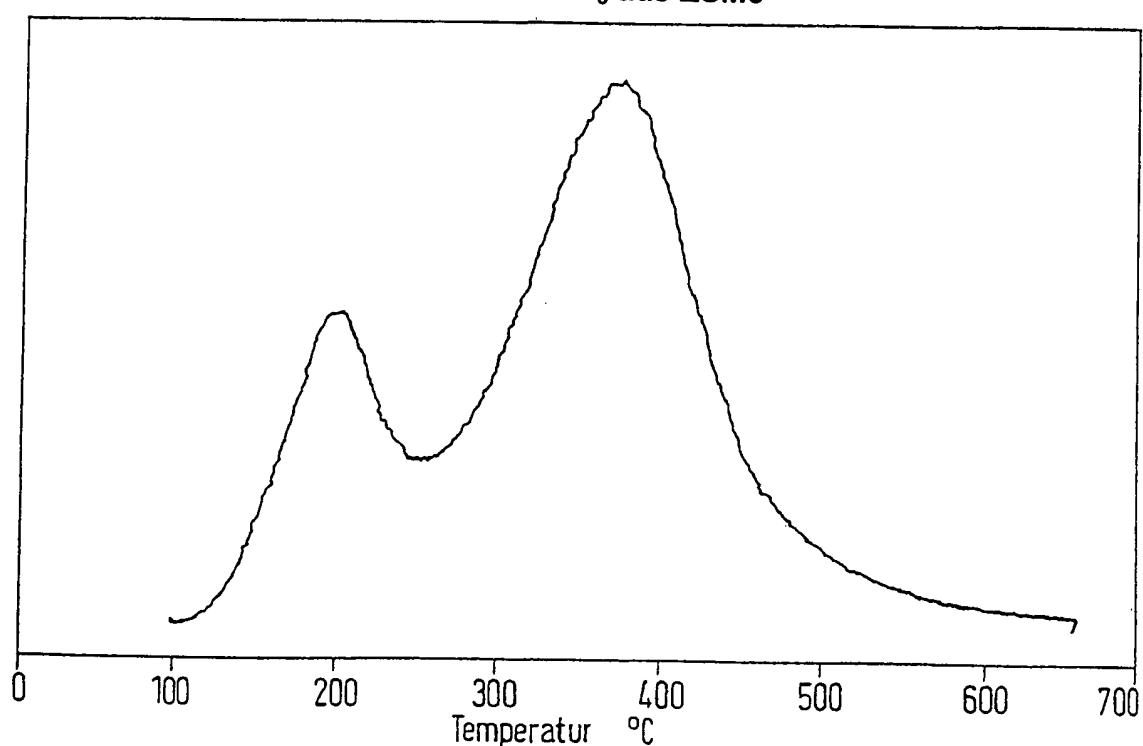
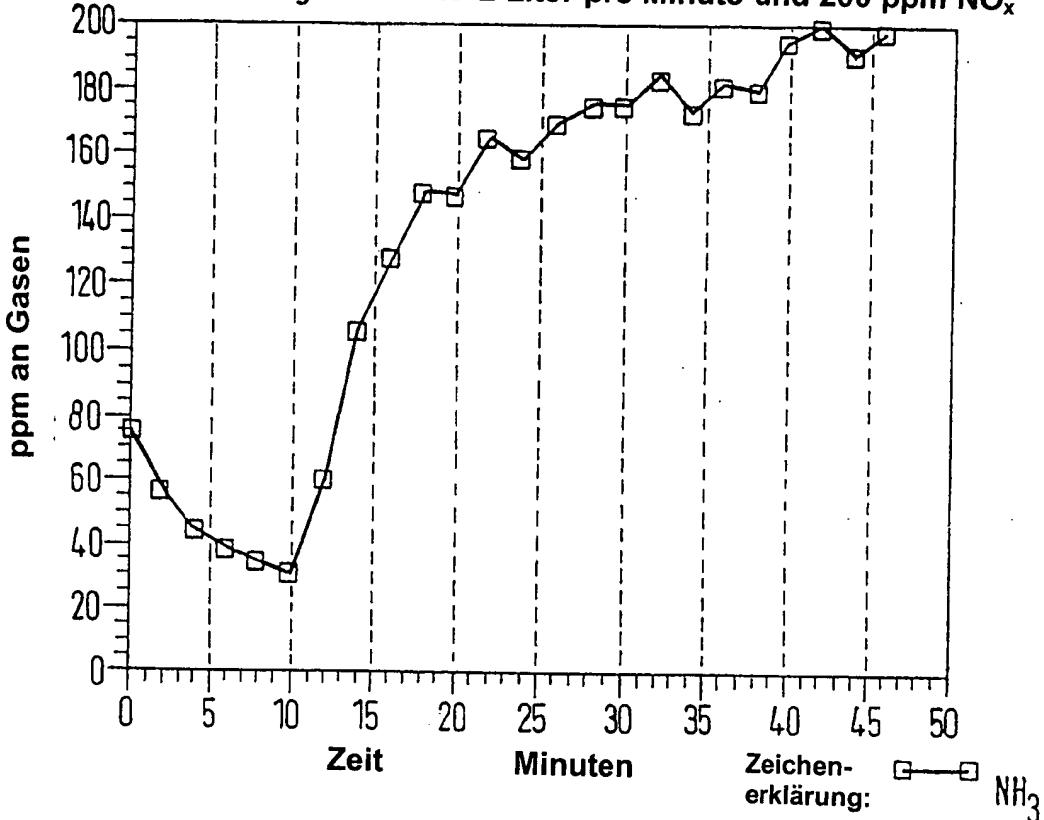


Fig. 2.  
TPD von NH<sub>3</sub> aus ZSM5



**Fig.3.** Adsorption von NH<sub>3</sub> an ZSM5 bei 250°C in Vollgas-Mischung  
0.4g ZEOLITH 2 Liter pro Minute und 200 ppm NO<sub>x</sub>



**Fig.4.** Reaktion von adsorbiertem NH<sub>3</sub> mit NO<sub>2</sub> an ZSM5 bei 150°C in Vollgas-Mischung 0.4 g ZEOLITH 2 Liter pro Minute und 200 ppm NO<sub>x</sub>

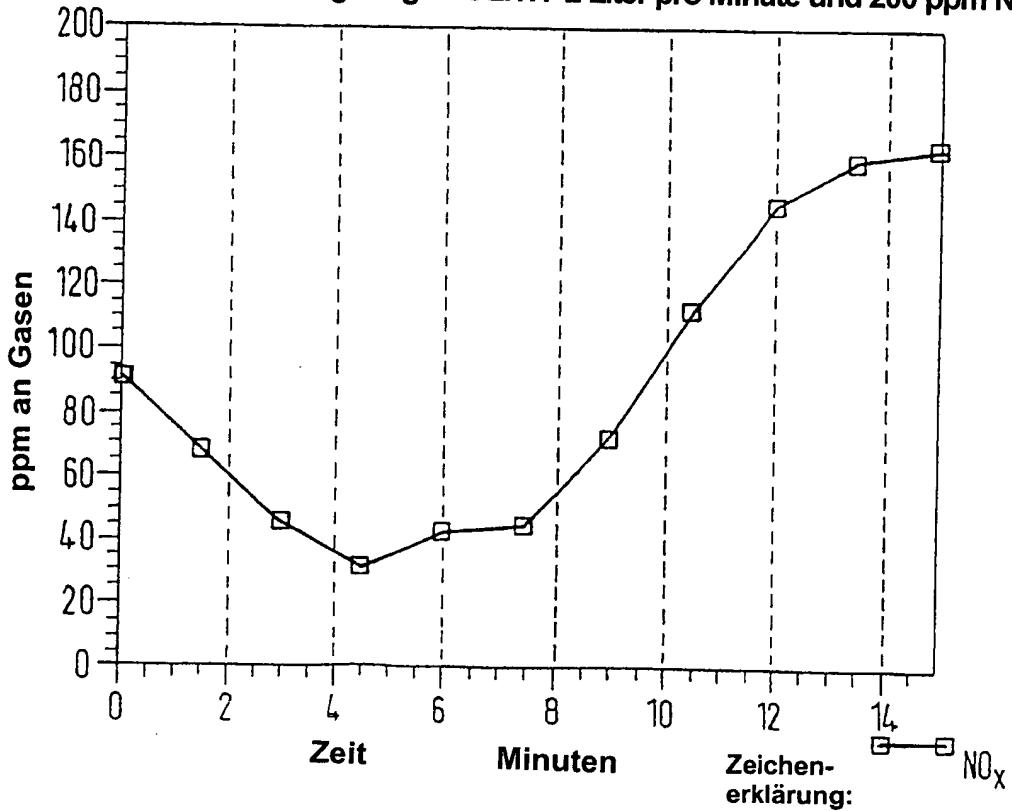


Fig. 5. Effekt von voradsorbierterem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_x$ -Aktivität von ZSM5

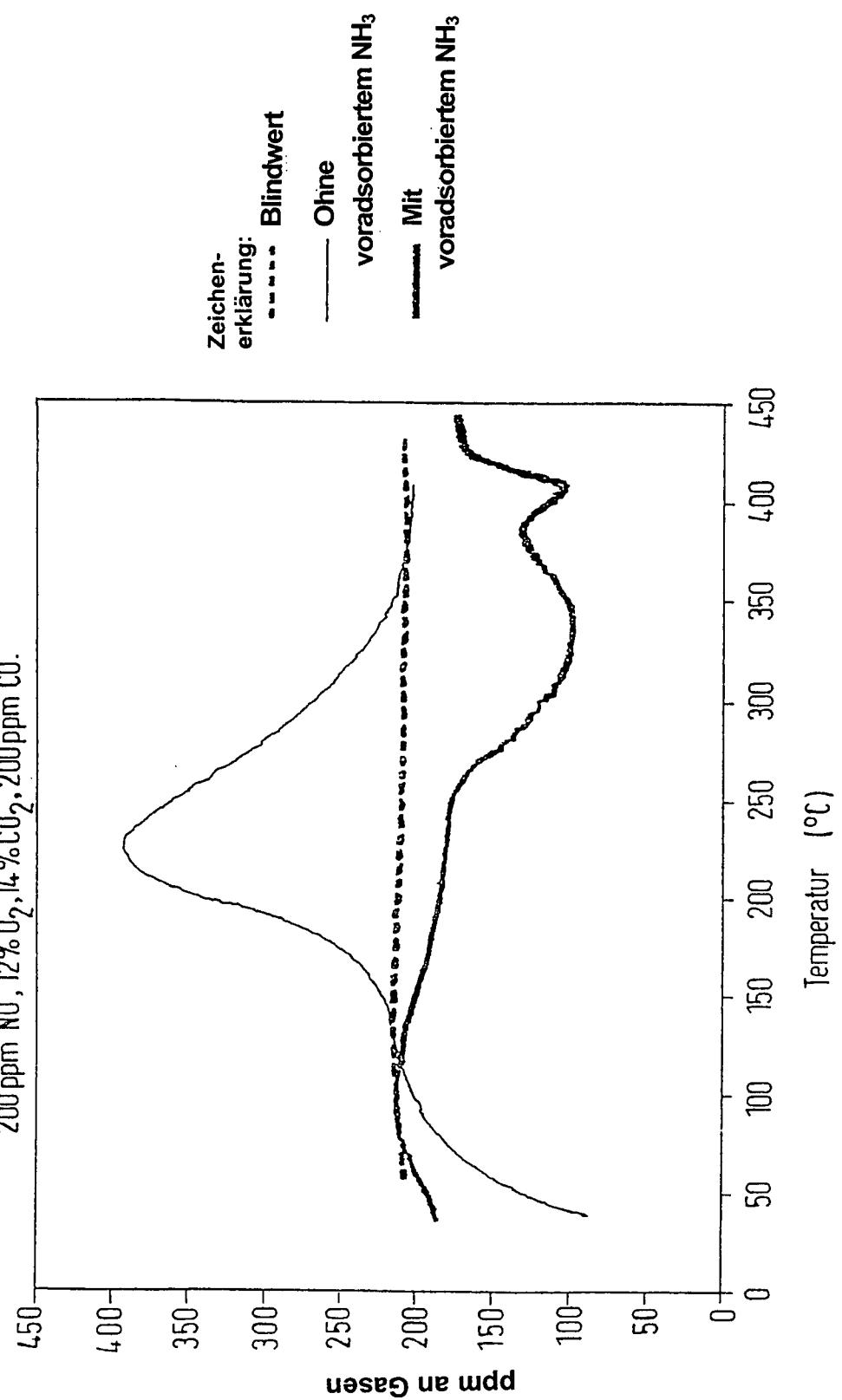


Fig. 6. Effekt eines wiederholten Takts auf NO<sub>x</sub> Aktivität von ZSM5 bei voradsorbiertem NH<sub>3</sub>

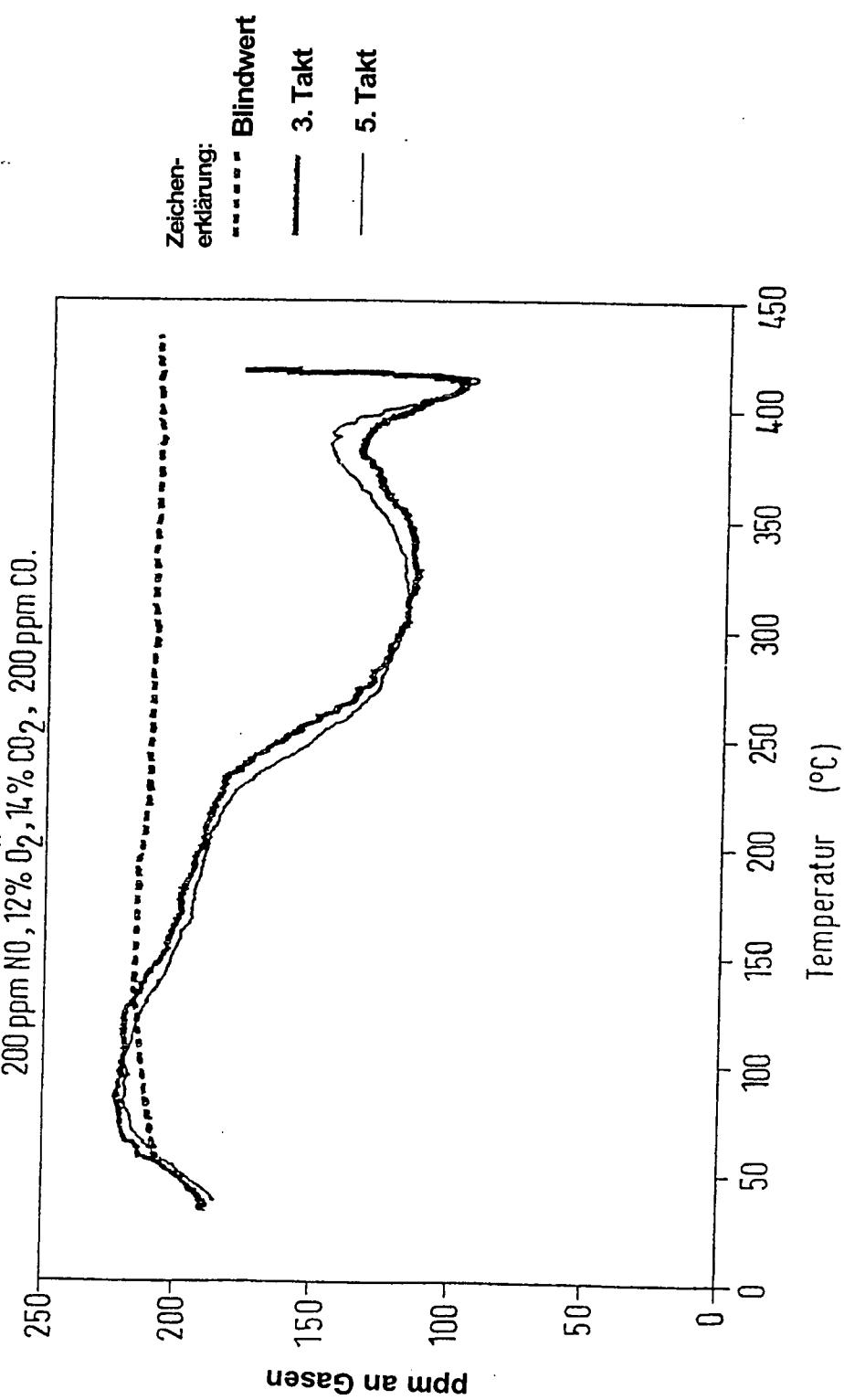


Fig. 7. Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_x$ -Aktivität von ZSM5 in Gegenwart von Kohlenwasserstoff  
200 ppm  $\text{NO}$ , 12%  $\text{O}_2$ , 14%  $\text{CO}_2$ , 200 ppm  $\text{CO}$ , 200 ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$

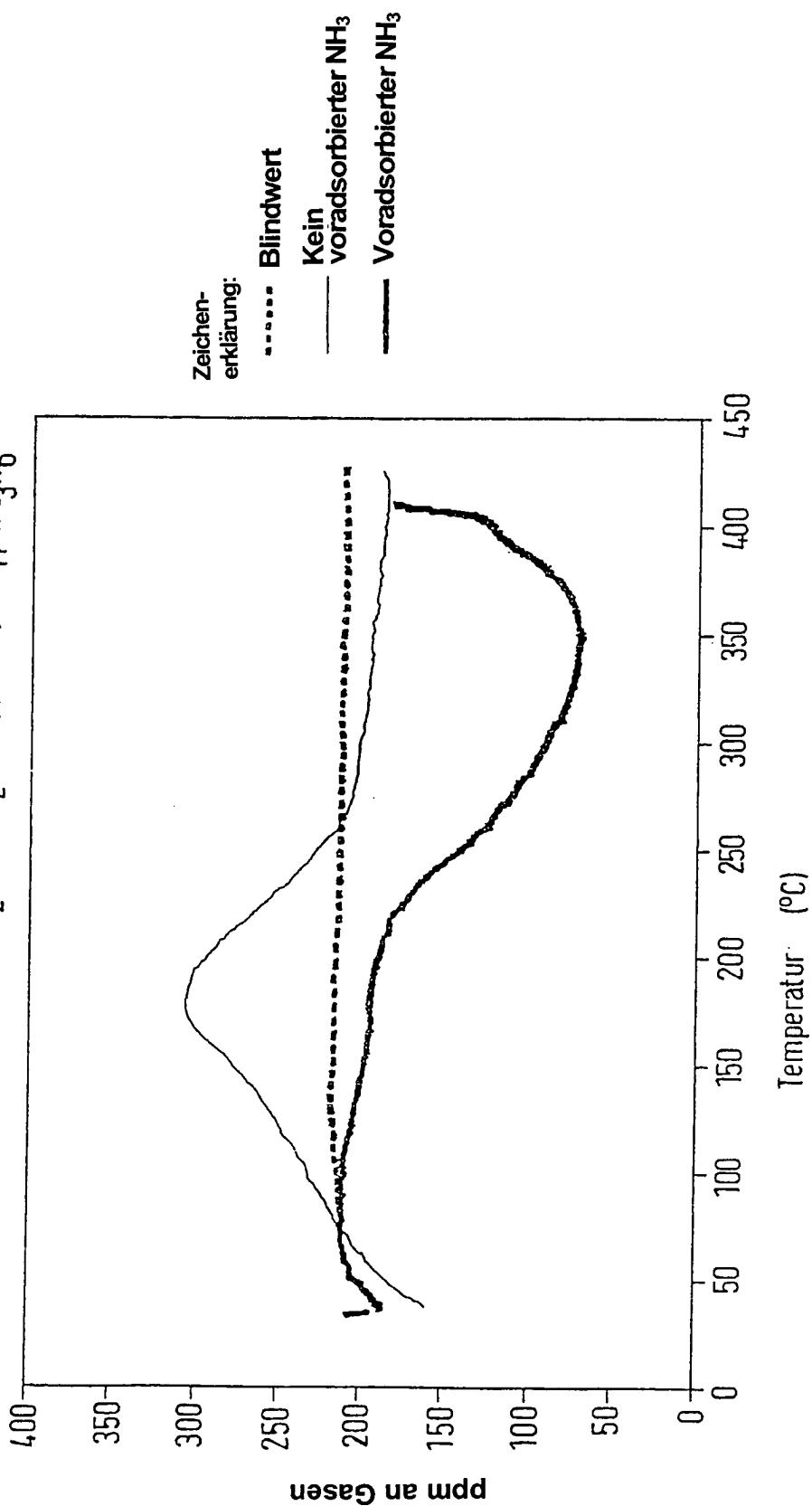


Fig. 8. Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_x$ -Aktivität von ZSM5 in Vollgas-Mischung

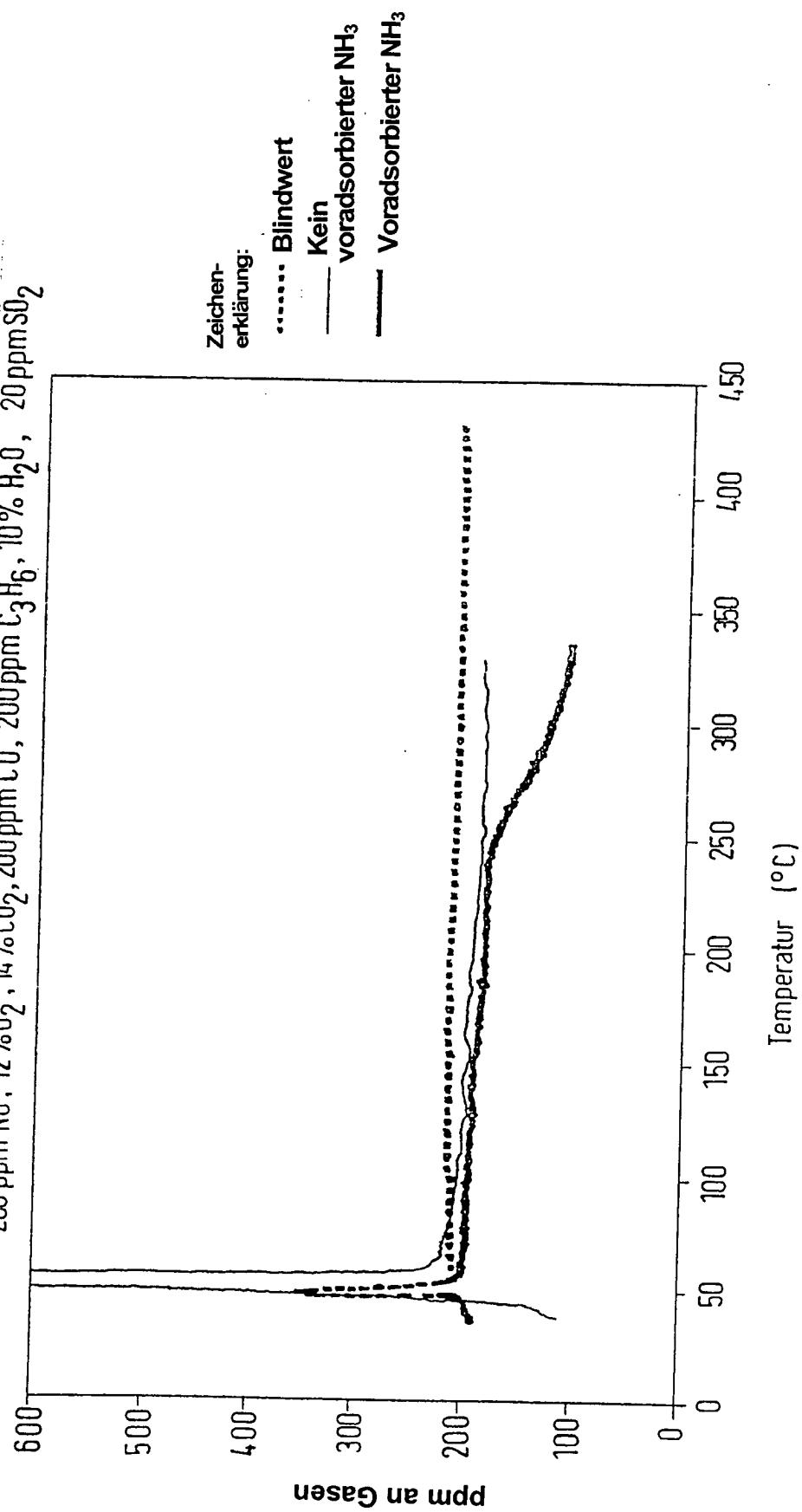
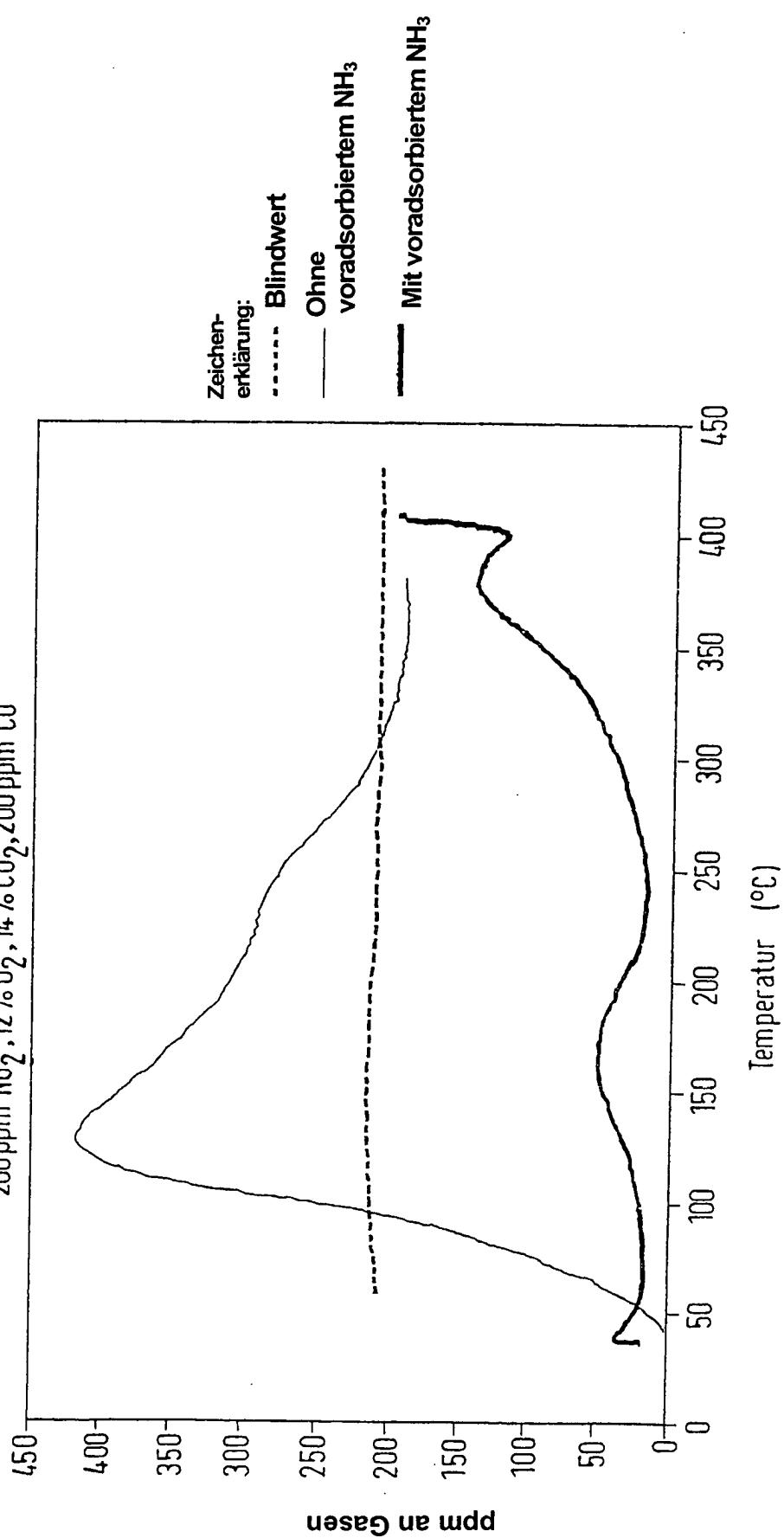
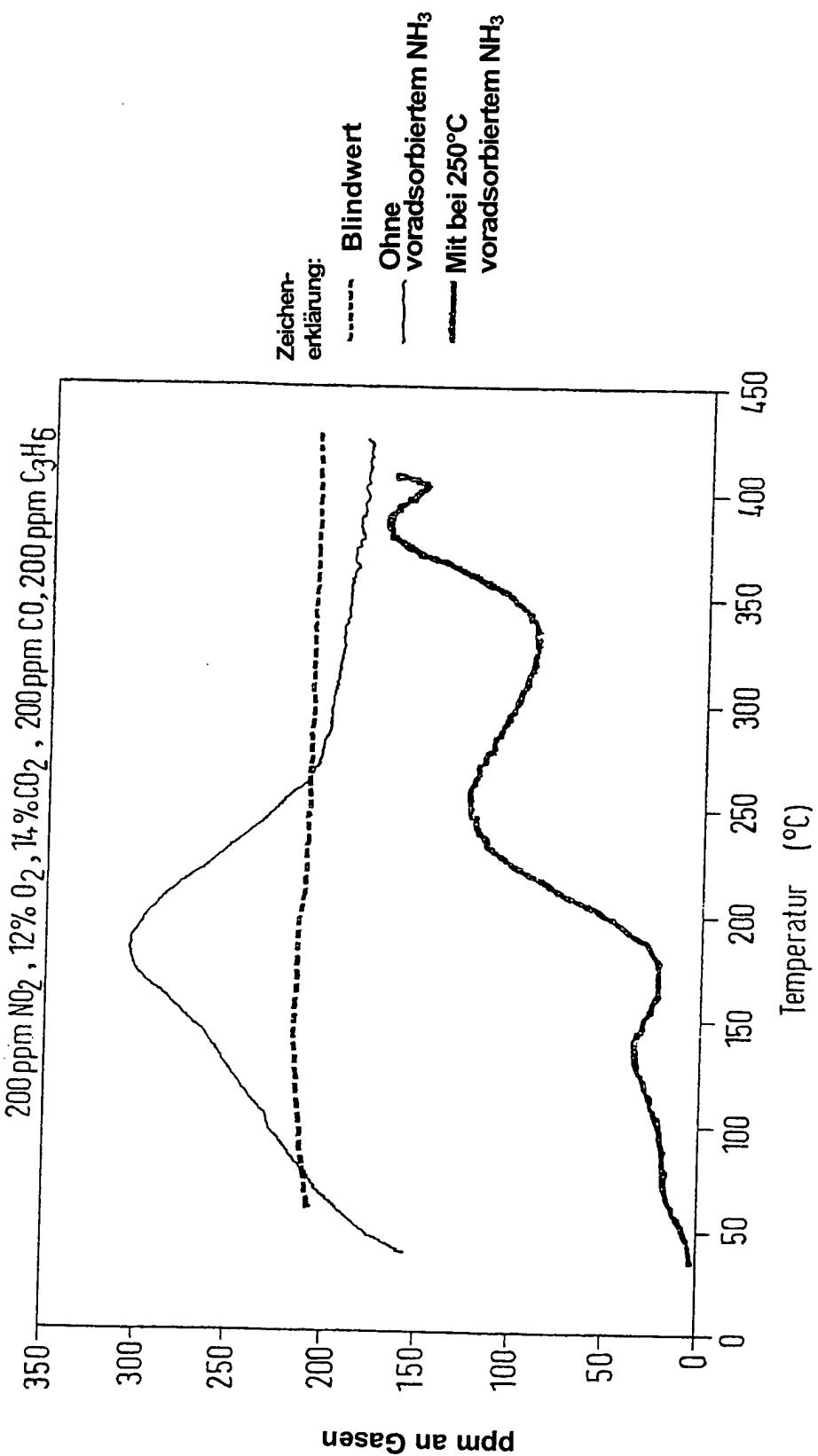


Fig. 9. Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_2$  Aktivität von ZSM5



**Fig. 10. Effekt von adsorbiertem NH<sub>3</sub> auf NO<sub>2</sub>-Aktivität von ZSM5 mit Kohlenwasserstoff**



**Fig. 11 . Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_2$ -Aktivität von ZSM5 in Vollgas-Mischung**  
 200 ppm  $\text{NO}_2$ , 12%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 200 ppm  $\text{CO}$ , 200 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ppm  $\text{SO}_2$

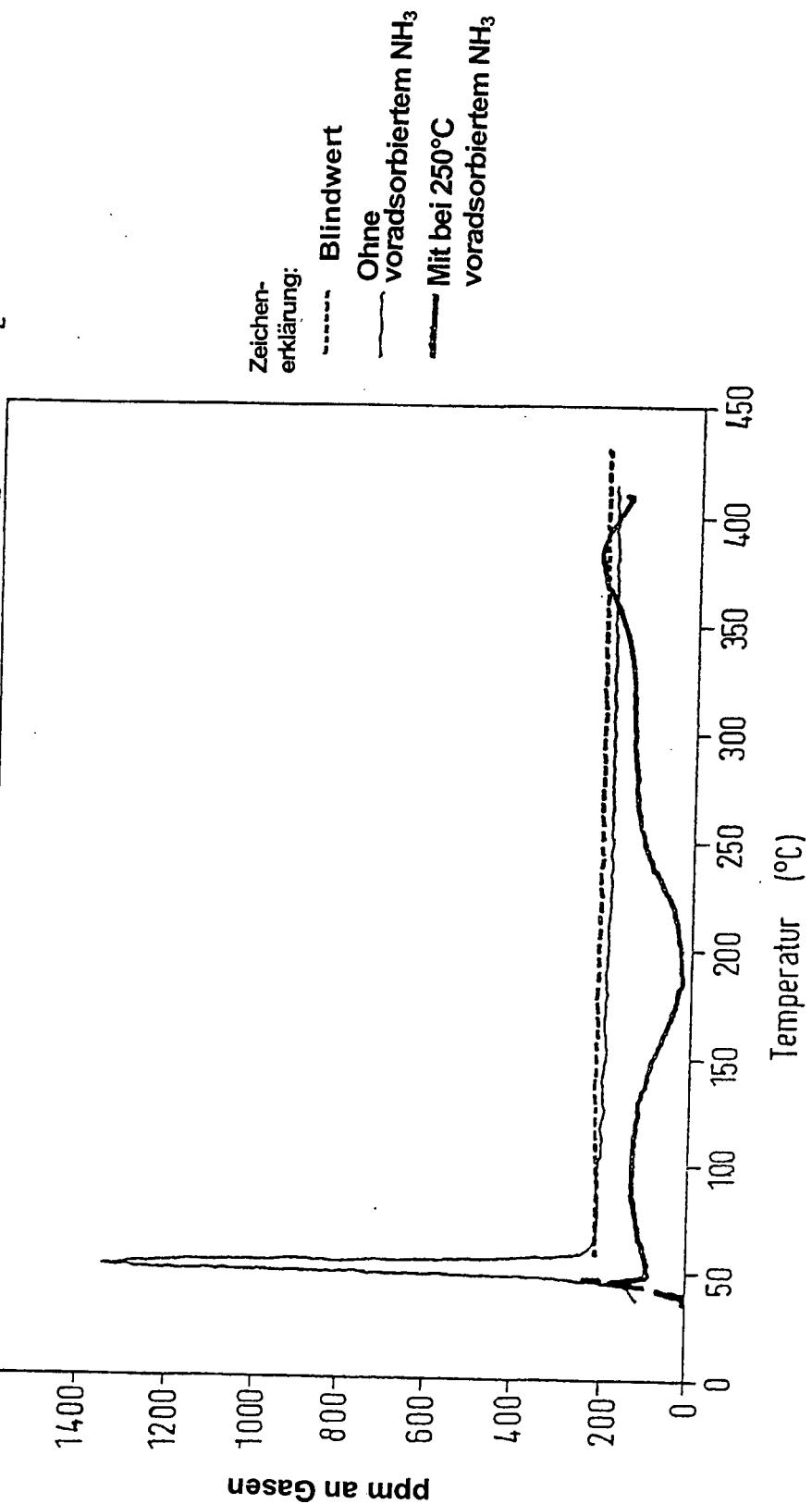


Fig. 12.  $\text{NO}_x$  Aktivität von ZSM5 ohne  $\text{NH}_3$  Injektion während Cyclustest  
 200 ppm  $\text{NO}_2$ , 12%  $\text{O}_2$ , 14%  $\text{CO}$ , 200 ppm  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ppm  $\text{SO}_2$

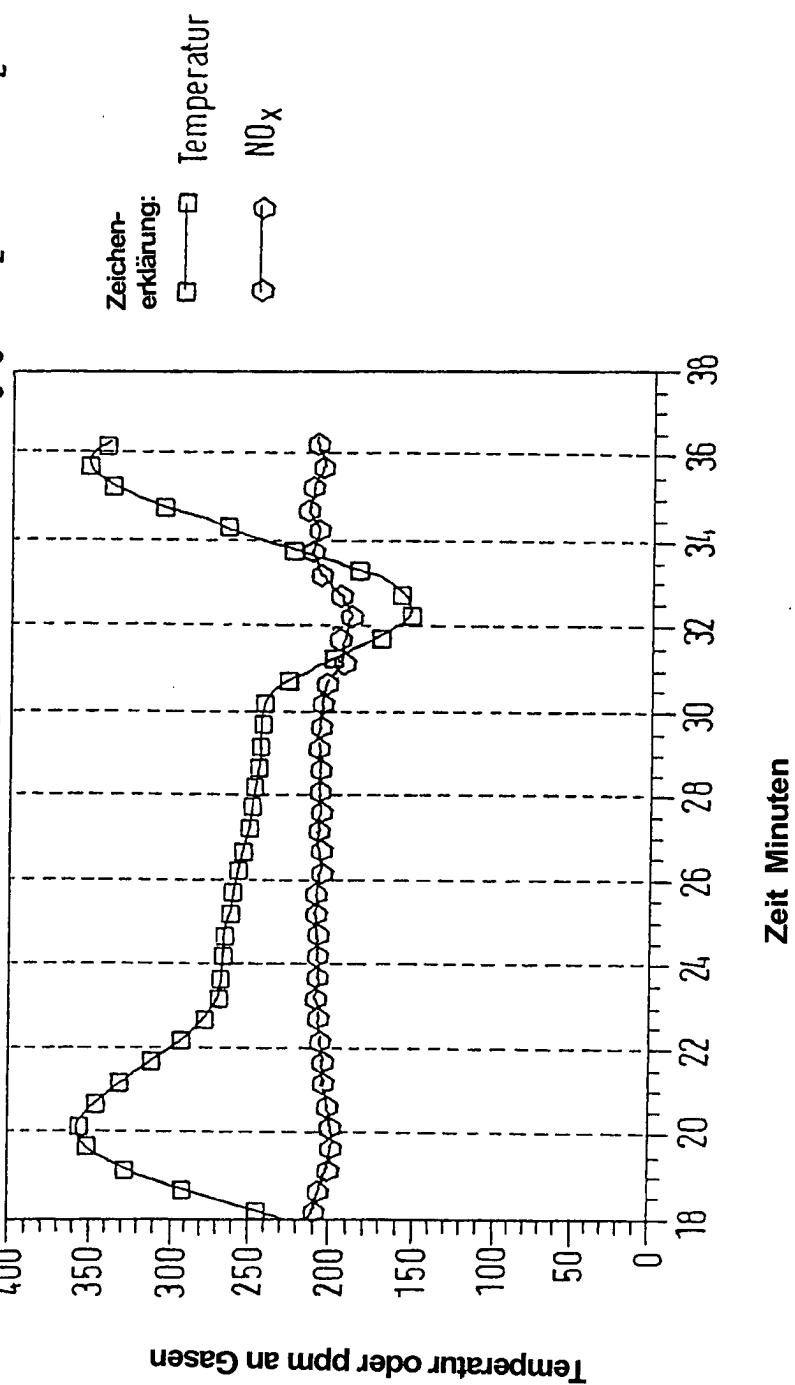


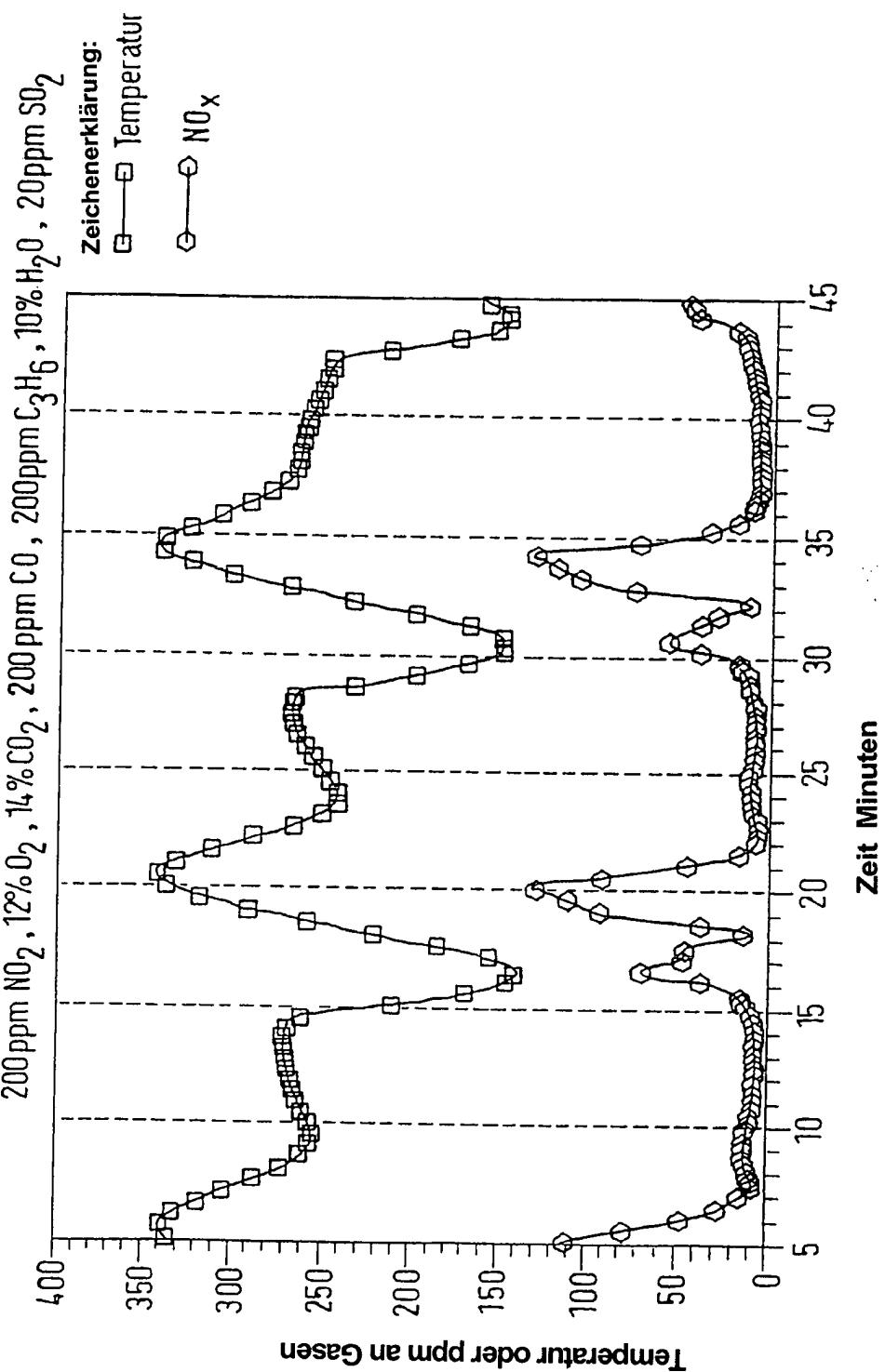
Fig. 1.3. Takt NO<sub>2</sub> Aktivität von ZSM5 mit NH<sub>3</sub> Injektion zwischen 325°C bis 250°C

Fig. 14. Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_x$  Aktivität von Cu/ZSM5  
200 ppm NO, 12%  $\text{O}_2$ , 4%  $\text{CO}_2$ , 200 ppm CO

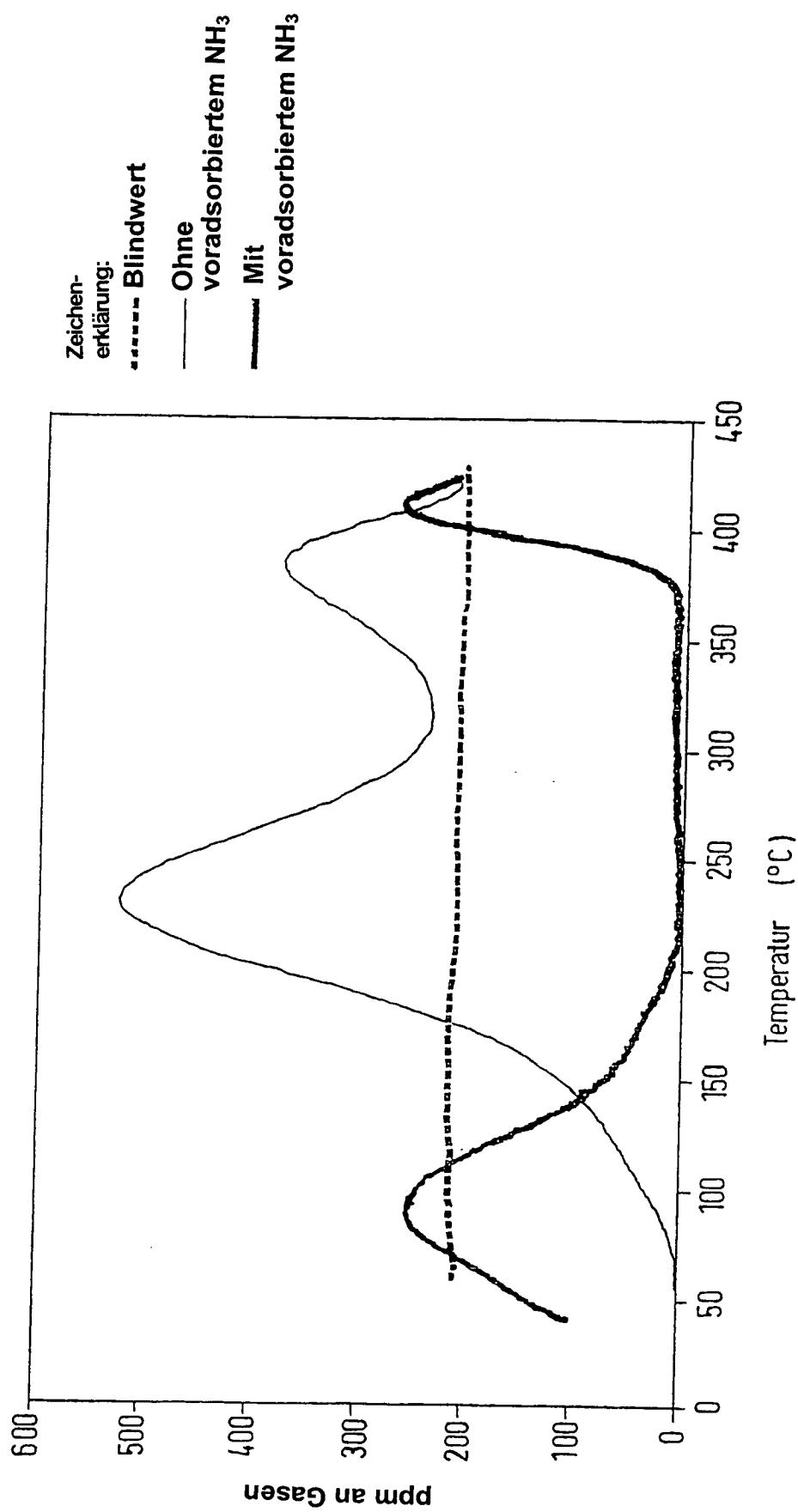


Fig. 15. Effekt von adsorbiertem  $\text{NH}_3$  auf  $\text{NO}_x$  Aktivität von Cu/ZSM5 in Vollgas-Mischung  
200 ppm  $\text{NO}$ , 12%  $\text{O}_2$ , 14%  $\text{CO}_2$ , 200 ppm  $\text{CO}$ , 200 ppm  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 10%  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 ppm  $\text{SO}_2$

