



(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.⁷: **B01D 53/94**
B01D 53/86, F01N 3/20

(30) Unionspriorität:
9808876 28.04.1998 GB

(73) Patentinhaber:
Johnson Matthey Public Ltd., Co., London, GB

(74) Vertreter:
Spott & Weinmiller, 80336 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, ES, FR, GB, IT

(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 eingelegt, 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 (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 NO_x -Emissionen zu erfüllen. Da das Abgas von Magerverbrennungsmotoren, wie z.B. Dieselmotoren, einen hohen Sauerstoffgehalt während des Motortakts besitzt, ist es schwieriger 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 NO_x unter den oxidierenden Bedingungen zu verringern. Ein Vorschlag besteht in der selektiven katalytischen Reduktion (SCR) mit Kohlenwasserstoff, aber ein Katalysator mit zufrieden stellender oder ausreichender Aktivität und Dauerhaftigkeit, um die benötigte Umsetzung zu gewährleisten, wurde bisher nicht gefunden. Ein weiterer Ansatz besteht darin, das 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 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 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 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 NO_x durch NH_3 . Dieser Ansatz wurde angewendet auf statische Dieselmotoren unter Verwendung eines Katalysators vom V_2O_5 - TiO_2 -Typ.

[0003] Die Anwendung der NH_3 -SCR-Technologie für die Steuerung oder Kontrolle der NO_x -Emission von Fahrzeugen mit Magerverbrennung benötigt jedoch eine geeignete Strategie der NH_3 -Versorgung, insbesondere bei niedriger Temperatur, aus verschiedenen Gründen. Das NO_x aus dem Motor verändert sich mit der Temperatur, so muss die Menge an 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 NH_3 führt zu einer unzureichenden NO_x -Reduktion, während ein Überschuss dazu führen kann, dass NH_3 an dem Katalysator vorbeischlüpft. Während bei ausreichend hoher Temperatur der Katalysator selektiv diesen Überschuss an NH_3 zu N_2 oxidieren kann, wird das nicht umgesetzte NH_3 bei niedrigen Temperaturen als solches freigesetzt. Selbst wenn die geeignete Stöchiometrie an NH_3 bereitgestellt oder vorgesehen wird, kann der Katalysator nicht ausreichend aktiv oder wirksam sein bei niedriger Temperatur, um das gesamte NH_3 mit dem NO_x umzusetzen. Z.B. zeigt die [Fig. 1](#) die Umsetzung von NH_3 mit 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 NH_3 bei niedriger Temperatur zu der Bildung von NH_4NO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ führen kann. Es gibt auch Nachweise dafür, dass die Gegenwart von überschüssigem NH_3 in der Gasphase die 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 NH_3 in einem Fahrzeug. Harnstoff ist unmittelbar verfügbar und stabil in einer Wasserlösung. Jedoch hydrolysiert es nur unmittelbar zu NH_3 bei Temperaturen von mehr als 150°C und kann keine geeignete Quelle von 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 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 Abgastempe-

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_2/NO_x -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 Dreiwegekatalysator (TWC) und einen NH_3 adsorbierenden und oxidierenden (NH_3 – 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_3 aus NO_x in dem einfließenden Abgas, wobei der NH_3 dann adsorbiert wird in dem NH_3 -AO-Katalysator. Während des Magermodus strömt das NO_x durch den TWC, und der adsorbierte NH_3 wird desorbiert oder freigesetzt und reduziert das einfließende NO_x .

[0008] Die vorliegende Erfindung stellt eine verbesserte Vorrichtung und Verfahren zur Verringerung des Gehalts an NO_x 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_x 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 adsorbierter 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_x 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 NO_x 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_x , 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_x -Reduktion, wenn Ammoniak nicht zugeführt wird. Es ist ein Vorteil, wenn die NO_x -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_x -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_x 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_x 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_3 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_3 adsorbiert. Vorzugsweise wird NH_3 bei einer Temperatur adsorbiert, bei der eine große Menge adsorbiert wird; die Temperatur liegt vorzugsweise unterhalb der 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_3 , das bei 100°C voradsorbiert wurde. Es ist ersichtlich, dass bei etwa 300°C mehr NH_3 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_3 endothermisch ist, kann auch gesehen werden, dass wenn NH_3 bei etwa 300°C adsorbiert wird, und dann erwärmt wird, NH_3 desorbiert werden würde gemäß dem Graph, sodass weniger verfügbar wäre für eine nachfolgende Reaktion, während wenn NH_3 adsorbiert werden würde bei der gleichen Temperatur, 300°C , und gekühlt würde, NH_3 nicht desorbiert werden würde, sodass adsorbierter NH_3 verfügbar wäre für eine nachfolgende Reaktion. Gespeicherter oder gesammelter NH_3 an oder auf dem ZSM5-Katalysator bei 250°C kann wirksam verwendet werden, um NO_x 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_3 -Aufnahme von einem ZSM5-Katalysator (nicht metallisiert) bei 250°C aus einer Gasmischung, die 4,5% CO_2 , 12% O_2 , 4,5% H_2O , 200 ppm CO , 100 ppm C_3H_8 , 20 ppm SO_2 und 200 ppm NH_3 enthält, wobei die Differenz N_2 ist, und die [Fig. 4](#) zeigt die nachfolgende Reaktion von diesem adsorbierten NH_3 mit NO_x bei 150°C . Es ist ersichtlich, dass signifikante Mengen von NO_x reduziert werden durch den adsorbierten NH_3 über einen Zeitraum, und dass der gespeicherte oder gesammelte NH_3 verbraucht wird, wobei die Reduktionsreaktion abnimmt über die Zeit. Wenn die Temperatur in dem Motortakt jedoch ansteigt, kann NH_3 wieder zugeführt oder versorgt werden und daher adsorbierter NH_3 nachgefüllt werden. Demzufolge kann das Problem der Versorgung mit NH_3 bei niedriger Temperatur überwunden werden durch Anhalten oder Absperren seiner Versorgung und unter Verwendung von adsorbiertem NH_3 . Die Menge von NH_3 , 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_3 an, die an eine Zeolith bei 250°C adsorbiert wird aus einer simulierten Gasmischung mit verschiedenen NH_3 -Konzentrationen.

Tabelle 1

NH_3 -Adsorption als eine Funktion der NH_3 -Konzentration

NH_3 -Konzentration (ppm)	Menge an adsorbiertem NH_3 (mmol pro g)
200	0,63
500	1,22
1000	1,48

[0014] Die Einrichtungen oder Mittel zur diskontinuierlichen Versorgung mit Ammoniak während des Motorakts bei der vorliegenden Vorrichtung kann ein Schalter sein, der die Ammoniakversorgung an- und ausschaltet in Abhängigkeit von dem Ausmaß oder dem Niveau der NO_x -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 Motorakts 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 NO_x unter oxidierenden Bedingungen in einem Abgas, das ausgestattet ist mit einer Einrichtung zum Einspritzen von NH_3 und einem Katalysator, der NH_3 adsorbiert, während Teilen des Motortakts, in denen das Abgas ausreichend erwärmt wird für die Hydrolyse des NH_3 -Vorläufers und eine Einspritzung von Ammoniak, und Ammoniak adsorbiert wird durch den Katalysator zur Verwendung als ein Reduktionsmittel für NO_x , während Teilen des Motortakts, in denen das Abgas kühler ist, ohne die Notwendigkeit für die kontinuierliche Einspritzung von 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 NH_3 -Vorläufers und eine Einspritzung von NH_3 (in der Regel eine Temperatur unterhalb von 200°C), und ein NH_3 -SCR-Katalysator angeordnet und so aufgebaut ist, dass während den Teilen des Motortakts mit höherer Abgastemperatur, der Katalysator NH_3 adsorbiert, und während den Teilen des Motortakts mit niedrigerer Abgastemperatur, der adsorbierte NH_3 als Reduktionsmittel für 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, γ -Zeolith und β -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 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 (NO) ist in der Regel das häufigste oder am ergiebigsten vorliegende Stickstoffoxid in einem Motorabgasstrom, aber bei niedrigeren Temperaturen findet die Reaktion des adsorbierten NH_3 auf oder an einem Zeolithkatalysator leichter mit NO_2 statt als mit NO . Demzufolge ist es oft erwünscht, NO stromaufwärts des SCR-Katalysators zu 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](#) NO_x - und NH_3 -Konzentrationen zeigt in einem simulierten Abgas gegen die Temperatur nach Behandlung durch Zeolith ZSM5, wobei NH_3 kontinuierlich zugeführt wird;

[0024] [Fig. 2](#) die Temperatur programmierte Desorption (TPD) von NH_3 aus ZSM5, das bei 100°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 NH_3 -Konzentration in einer voll simulierten Abgasmischung zeigt, die 4,5% CO_2 , 12% O_2 ,

4,5% H₂O, 200 ppm CO, 100 ppm C₃H₆, 20 ppm SO₂ und 200 ppm NH₃ enthält, wobei die Differenz N₂ ist, nach dem Überleiten über ZSM5 bei 250°C gegenüber der Zeit und daher die NH₃-Aufnahme durch den Zeolith zeigt;

[0026] [Fig. 4](#) die NO_x Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Abgas nach dem Überleiten über den Zeolith, der den adsorbierten NH₃ enthält, der sich ergibt aus der Adsorption, die in [Fig. 3](#) gezeigt ist, gegenüber der Zeit;

[0027] [Fig. 5](#) die NO_x-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Abgas, das 200 ppm NO, 200 ppm CO, 12% O₂ und 14% CO₂ enthält, wobei die Differenz N₂ ist, nach einem Überleiten über ZSM5 mit und ohne Vor- oder Prä-Adsorption von NH₃ gegen die Temperatur;

[0028] [Fig. 6](#) den entsprechenden Effekt, zu dem der in [Fig. 5](#) gezeigt ist, darstellt von nacheinander ablaufenden Cyclen der NH₃-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 H₂O und SO₂ enthält;

[0031] [Fig. 9](#) der [Fig. 5](#) entspricht, aber mit dem simulierten Abgas, das NO₂ 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 H₂O und SO₂ enthält;

[0034] [Fig. 12](#) NO_x-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 NH₃ zeigt;

[0036] [Fig. 14](#) die NO_x-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Gas nach einem Überleiten über Cu/ZSM5 mit und ohne Vor- oder Prä-Adsorption von NH₃ gegenüber der Temperatur; und

[0037] [Fig. 15](#) die NO_x-Konzentration zeigt, die verbleibt in einem simulierten Gas, das dasjenige ist, das verwendet wird im Verhältnis zu [Fig. 14](#), aber auch Kohlenwasserstoff, H₂O und SO₂ enthält nach einem Überleiten über Cu/ZSM5 mit Vor- oder Prä-Adsorption von NH₃ 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 NH₃ über nicht-metallisiertem ZSM5

[0040] Dieses Beispiel zeigt den Effekt von vor- oder präadsorbiertem NH₃ bei 250°C auf die Umsetzung oder Überführung von NO_x über einen nicht-metallisierten Zeolith in einer einfachen Gasmischung, die NO_x, CO, CO₂ und O₂ enthält, während eines „Light-Off“-Tests von Raumtemperatur bis 400°C. Der Gasstrom, der NO (200 ppm), CO (200 ppm), O₂ (12%), CO₂ (14%) enthielt, wobei die Differenz N₂ 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_x am Auslass wurde gemessen. Bei einem nachfolgenden Experiment wurde die Katalysatortemperatur zuerst erhöht auf 250°C, und 200 ppm NH₃ wurden zu dem Gasstrom gegeben, der Zeolith wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt und dann wurde der NH₃ abgeschaltet, und der Katalysator wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und der schnelle „Light-Off“-Test wiederholt. Die [Fig. 5](#) zeigt die NO_x Konzentration für diese Experimente am Auslass oder Ausgang. Es ist ersichtlich, dass in dem Fall, bei dem NH₃ nicht über dem Katalysator voradsorbiert wurde, einiges des NO_x an dem Zeolith bei niedriger Temperatur adsorbiert wird und dann nachfolgend freigesetzt wird zwischen 150°C und 350°C, aber dass wenn NH₃ auf dem Zeolith voradsorbiert wurde, der Zeolith keine signifikante Menge an NO_x bei niedriger Temperatur adsorbierte. Außerdem ist ersichtlich, dass eine Abnahme in der NO_x-Konzentration an dem Auslass stattfindet von 150°C bis 450°C aufgrund der Reaktion oder Umsetzung

des NO_x mit dem voradsorbierten NH_3 . Dieser Effekt des Umsetzens oder Reagierens des adsorbierten NH_3 mit dem NO_x kann wiederholt werden über nachfolgende Cyclen oder Takte mit 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, H_2O und SO_2 , die Adsorption von NH_3 leicht oder unmittelbar stattfindet an oder auf dem Zeolith und verwendet werden kann, um NO_x zu reduzieren. Z.B. zeigt die [Fig. 7](#) den Effekt des Zugabens von 200 ppm C_3H_8 zu der Gasmischung in ähnlichen Tests zu solchen, die oben beschrieben sind, und die [Fig. 8](#) zeigt den Effekt einer weiteren Zugabe von H_2O (10%) und SO_2 (20 ppm). Es ist ersichtlich, dass in beiden Fällen NO_x reduziert wurde durch den adsorbierten NH_3 .

Beispiel 2

Reaktion von NO_2 mit voradsorbiertem NH_3 über nicht-metallisiertem ZSM5

[0042] Die selektive katalytische Reduktion von NO_x durch NH_3 unter oxidierenden Bedingungen schreitet schneller fort bei niedrigeren Temperaturen, wenn NO_2 anstelle von NO vorliegt. Das vorliegende Beispiel zeigt, dass NH_3 , das auf einem Zeolithkatalysator voradsorbiert ist, verwendet werden kann, um 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 NO_2 (200 ppm), CO (200 ppm), O_2 (12%), CO_2 (14%) enthielt, wobei die Differenz 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 NH_3 wurden zu dem Gasstrom gegeben, der Zeolith wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt, und dann wurde der NH_3 abgeschaltet, und der Katalysator wurde auf Raumtemperatur gekühlt, und der schnelle „Light-Off“-Test wurde wiederholt. Die [Fig. 9](#) zeigt die NO_x Konzentration am Auslass von diesen Experimenten. Es ist ersichtlich, dass in der Abwesenheit von voradsorbierten NH_3 , NO_2 bei niedriger Temperatur über dem Zeolith adsorbiert wird, und freigesetzt wird zwischen 100°C und 300°C, aber wenn NH_3 auf dem Katalysator voradsorbiert war, signifikante NO_x Reduktion gezeigt wird über den gesamten Temperaturbereich bis zu 400°C.

[0043] Wir haben auch gezeigt, dass selbst in Gegenwart von Kohlenwasserstoff, H_2O und SO_2 , adsorbierter NH_3 einfach und schnell mit NO_2 reagiert. Die [Fig. 10](#) zeigt den Effekt der Zugabe von C_3H_8 auf die Reaktion von voradsorbiertem NH_3 mit NO_x , und die [Fig. 11](#) zeigt den Effekt bei der Zugabe von H_2O und SO_2 .

Beispiel 3

Reaktion von NO_2 mit voradsorbiertem 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 NH_3 oberhalb einer gesetzten Temperatur während des Takts oder des Cyclus, der adsorbierte NH_3 nachfolgend verwendet werden kann bei der Reduktion von NO_x sowohl bei niedrigen als auch hohen Temperaturen. Bei dem Experiment wurde Abgas, das CO_2 (14%), O_2 (12%), H_2O (10%), CO (200 ppm), C_3H_8 (200 ppm), SO_2 (20 ppm) und 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 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 NO_x -Konzentration des Auslasses und die Temperatur gegen die Zeit ohne irgendeine NH_3 -Einspritzung, und die [Fig. 13](#) zeigt den Effekt der cyclischen Wiederholung oder des Takts, mit der diskontinuierlichen Einspritzung von NH_3 . In beiden Figuren gibt die Ordinatenkala die Grad Celsius für die Temperatur in der graphischen Darstellung an und die Parts per Million (ppm) für die NO_x -Darstellung.

Beispiel 4

Reaktion von NO mit voradsorbiertem NH_3 über Cu/ZSM5

[0045] Dieses Beispiel zeigt den Effekt des Voradsorbierens von NH_3 bei 250°C auf die Umsetzung von NO_x über einen mit Kupfer imprägnierten ZSM5 (der 5 Gew.-% Kupfer enthielt) in einer einfachen Gasmischung, die NO_x , CO , CO_2 und O_2 enthielt, während eines „Light-Off“-Tests von Raumtemperatur bis 400°C. Der Gas-

strom, der NO (200 ppm), CO (200 ppm), O₂ (12%), CO₂ (14%) enthielt, wobei die Differenz N₂ 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_x an dem Auslass wurde gemessen. In einem nachfolgenden Experiment wurde die Katalysatortemperatur zuerst erhöht auf 250°C, und 200 ppm NH₃ wurden zu einem Gasstrom gegeben, der Cu/ZSM5 wurde diesem Strom 5 Minuten lang ausgesetzt, und dann wurde der NH₃ abgeschaltet, der Katalysator wurde schnell auf Raumtemperatur gekühlt und der „Light-Off“-Test wiederholt. Die [Fig. 14](#) zeigt die NO_x-Konzentration am Auslass für diese Experimente. Es ist ersichtlich, dass in dem Fall, bei dem NH₃ nicht auf dem Katalysator voradsorbiert wurde, einiges von dem NO_x auf dem Zeolith bei niedriger Temperatur adsorbiert wird und dann nachfolgend freigesetzt wird bei höherer Temperatur, aber die Voradsorption von NH₃ bei 250°C die Menge an NO_x unterdrückt, die bei niedriger Temperatur adsorbiert wird, mit signifikanter NO_x-Reduktion durch den voradsorbierten NH₃ bei Temperaturen von mehr als 125°C.

[0046] Gleichfalls, selbst in Gegenwart von anderen gasförmigen Bestandteilen, wie z.B. Kohlenwasserstoff, H₂O und SO₂, findet die Adsorption von NH₃ über dem Cu/ZSM5 leicht statt, und kann verwendet werden, um NO_x zu reduzieren. Z.B. zeigt die [Fig. 15](#) den Effekt von voradsorbiertem NH₃ auf den Cu/ZSM5 bei 250°C von einer Gasmischung, die NO, N₂O, CO₂, CO, C₃H₆, SO₂ und O₂ enthält, und die Reduktion von NO_x durch den adsorbierten NH₃ 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 NO_x 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 adsorbierter Ammoniak verfügbar ist um mit NO_x 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 NO_x 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 NO_x 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_x, 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

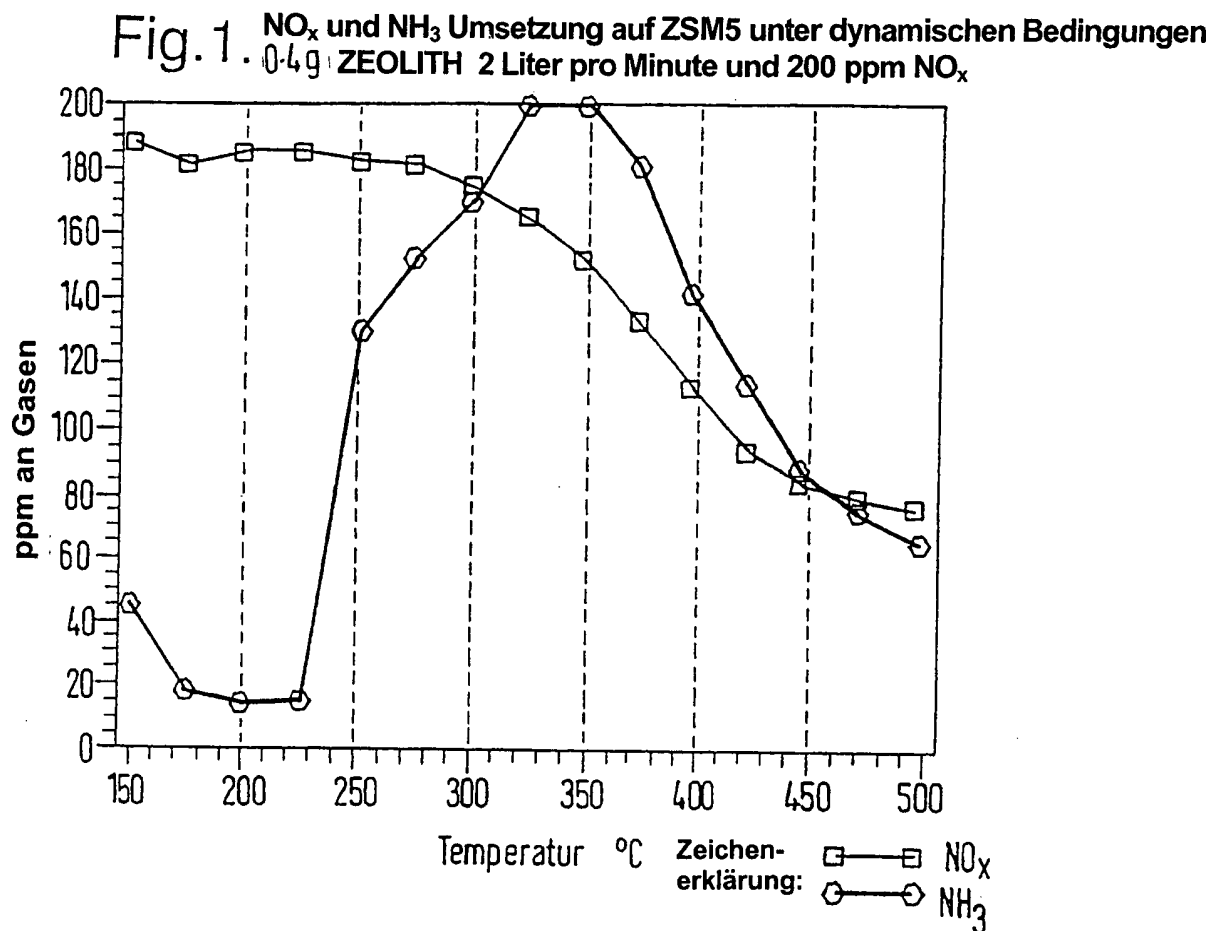


Fig.2. TPD von NH_3 aus ZSM5

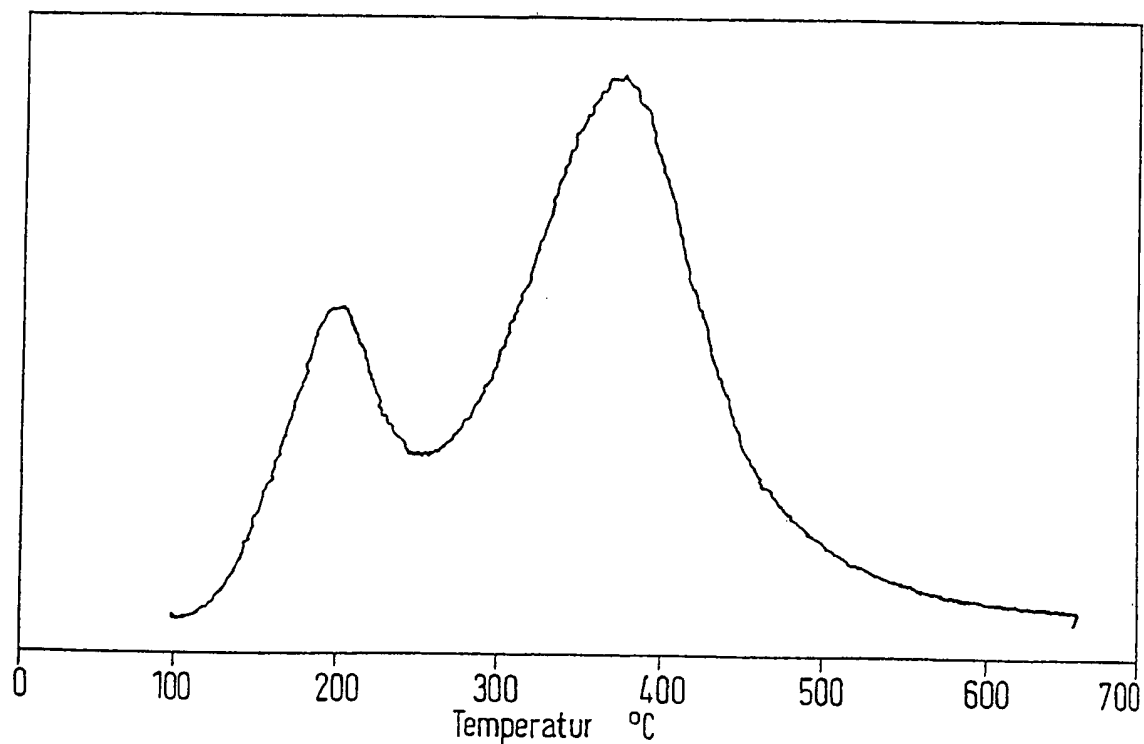


Fig.3. Adsorption von NH_3 an ZSM5 bei 250°C in Vollgas-Mischung
 0.4g ZEOLITH 2 Liter pro Minute und 200 ppm NO_x

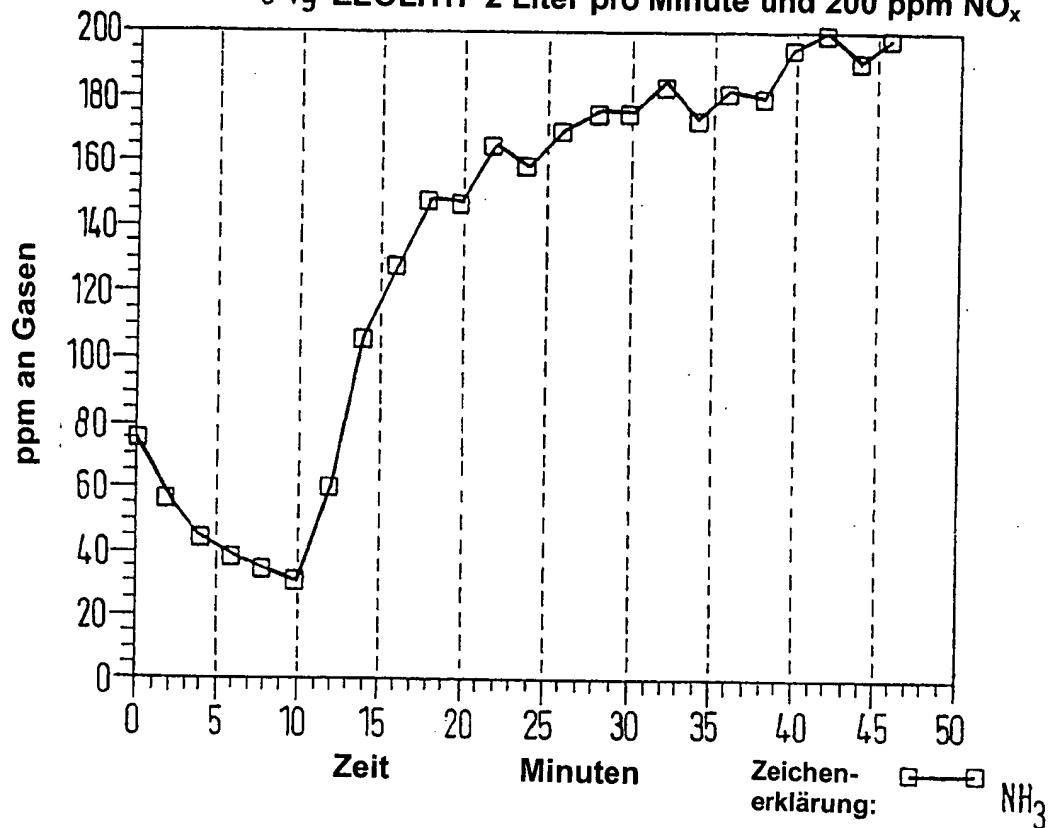
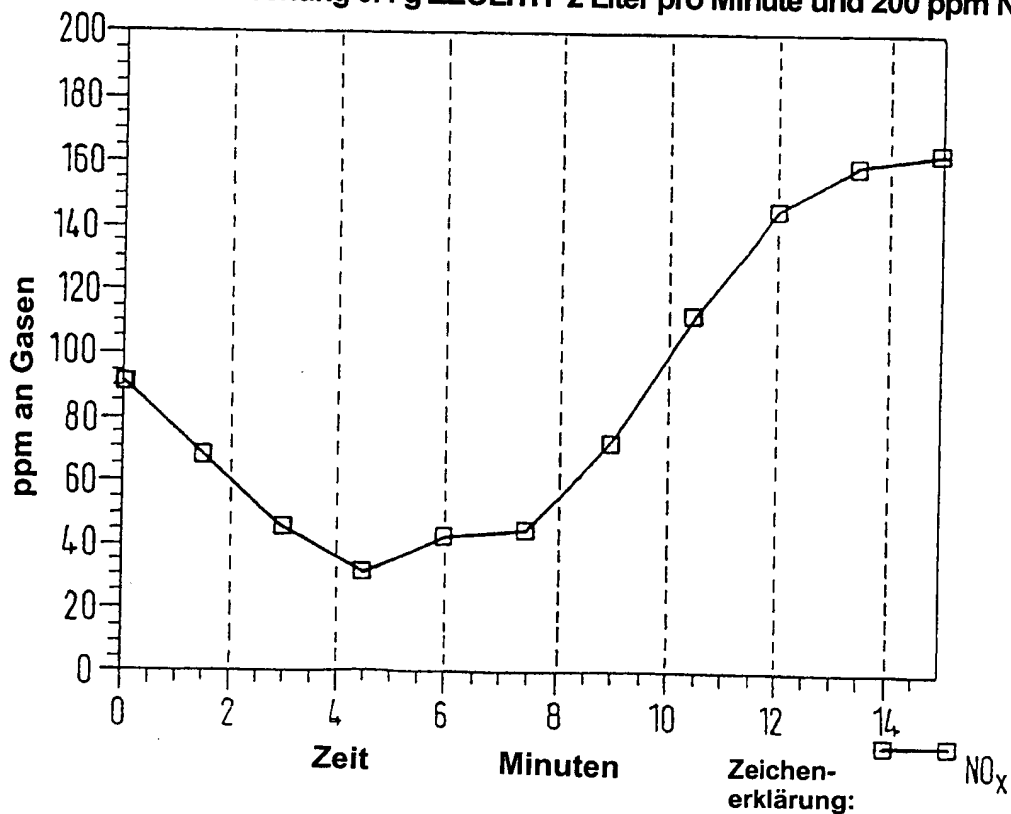


Fig.4. Reaktion von adsorbiertem NH_3 mit NO_2 an ZSM5 bei 150°C in Vollgas-Mischung 0.4 g ZEOLITH 2 Liter pro Minute und 200 ppm NO_x



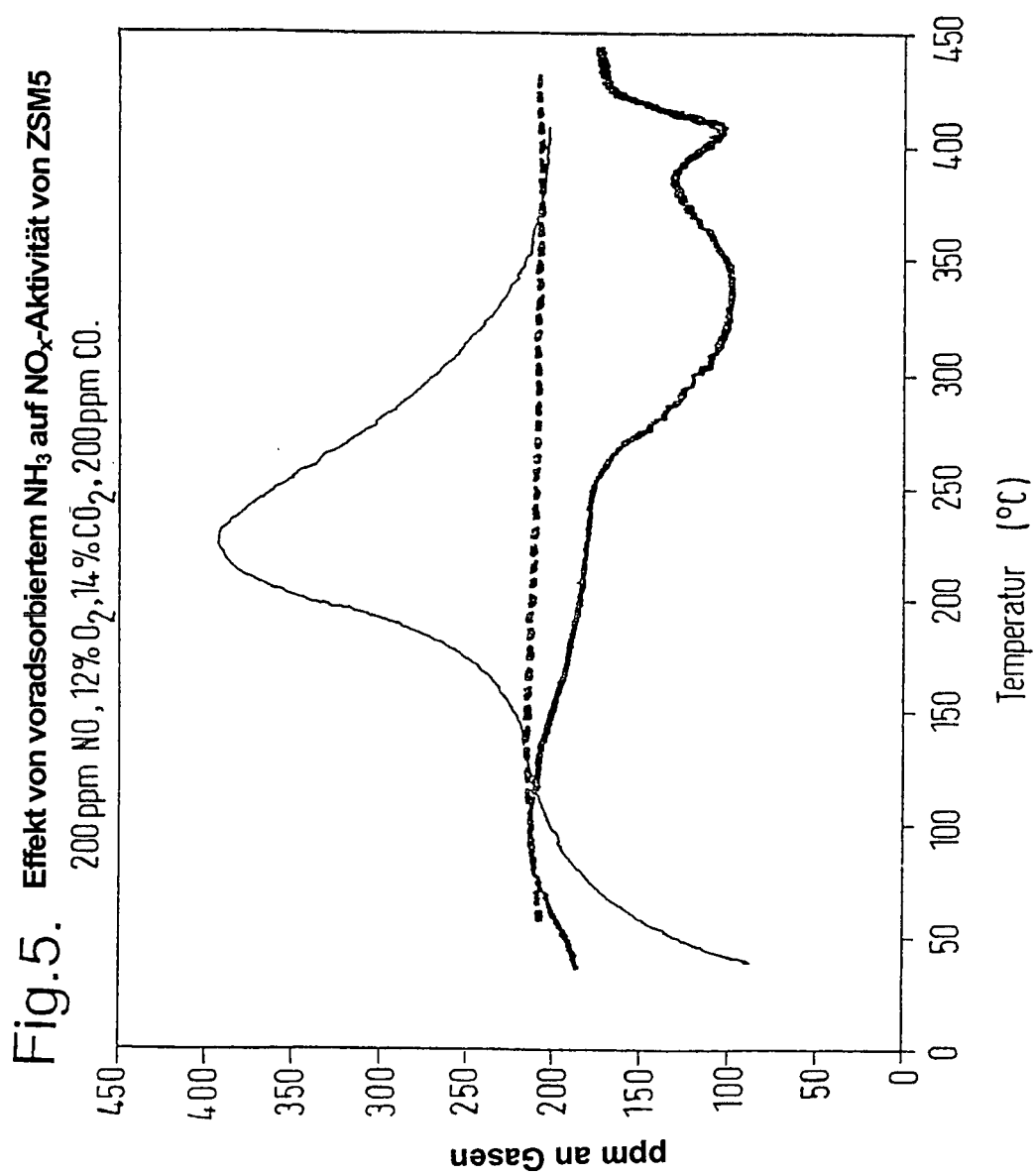


Fig. 6. Effekt eines wiederholten Takts auf NO_x Aktivität von ZSM5 bei voradsorbiertem NH_3
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO .

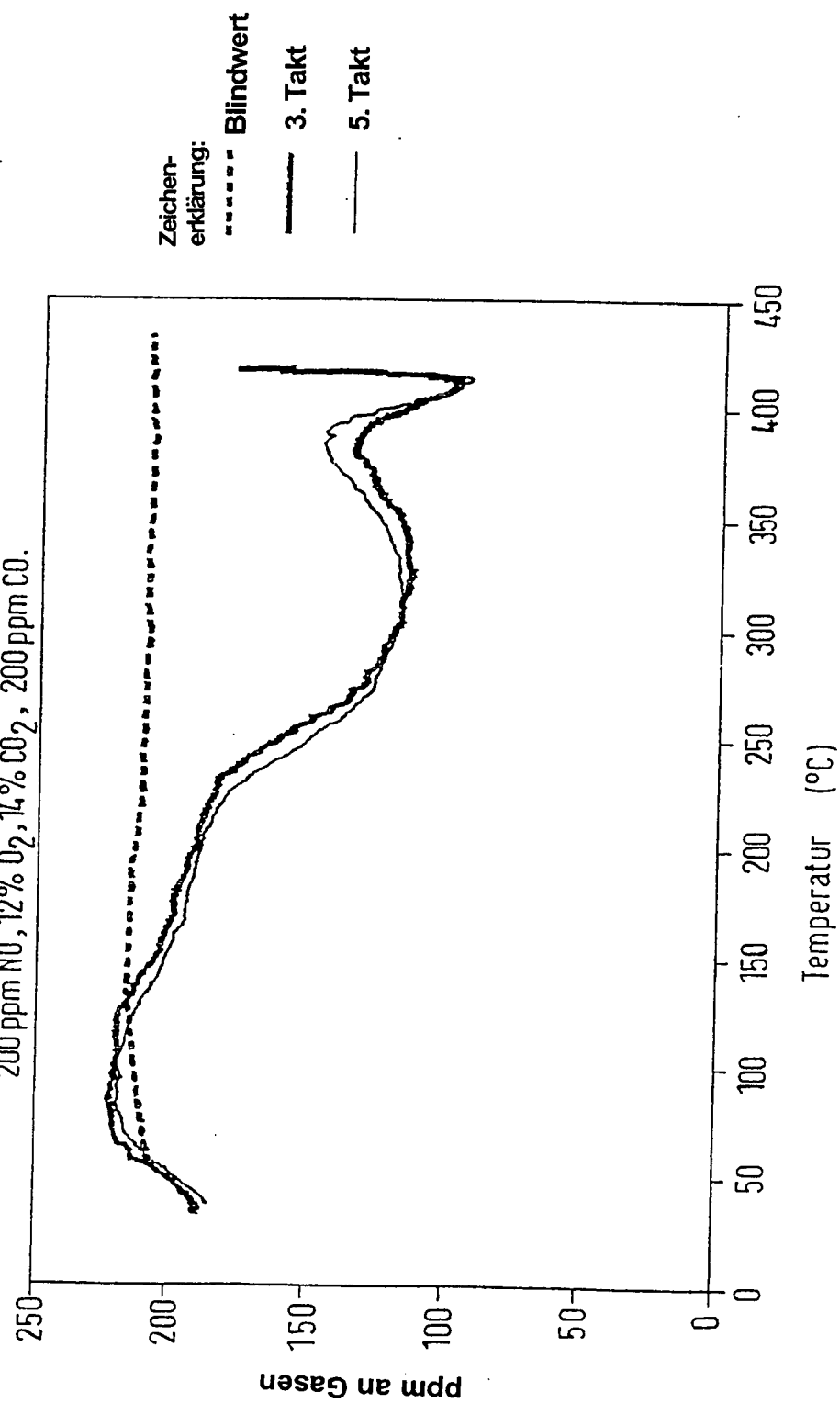


Fig.7. Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_x -Aktivität von ZSM5 in Gegenwart von Kohlenwasserstoff
 200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6

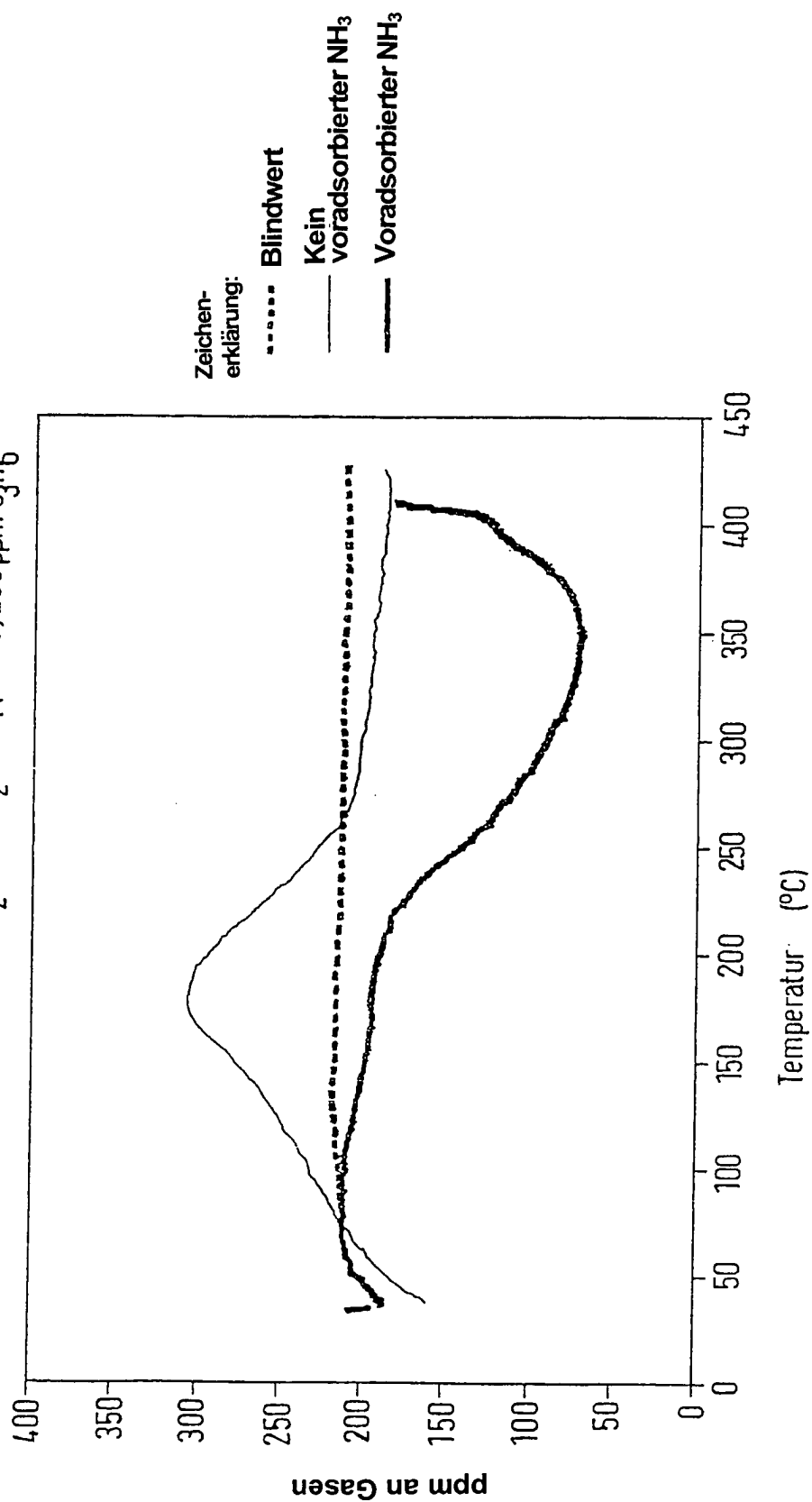


Fig.8. Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_x Aktivität von ZSM5 in Vollgas-Mischung

200 ppm NO , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_8 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2

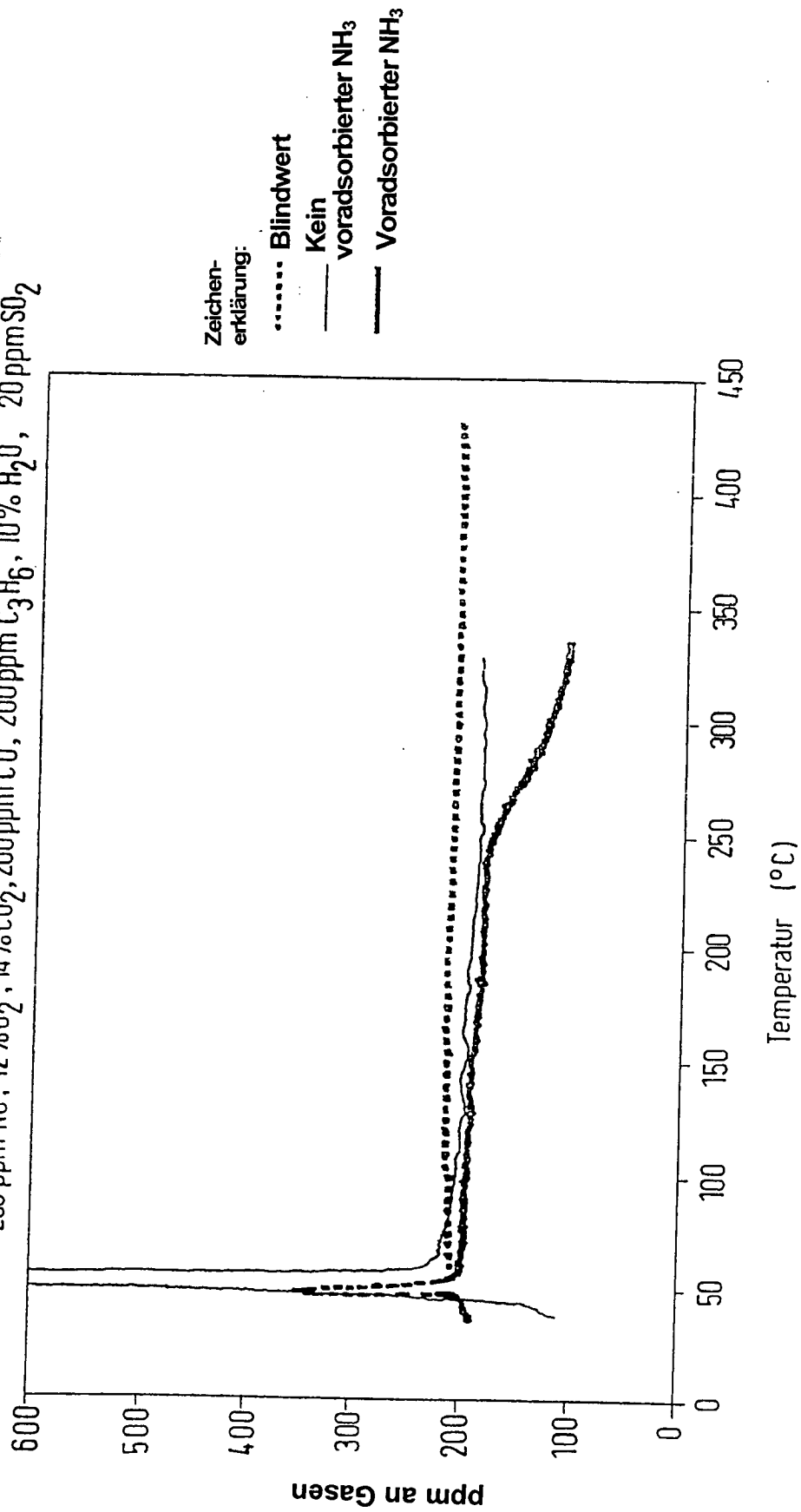


Fig.9. Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_2 Aktivität von ZSM5
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO

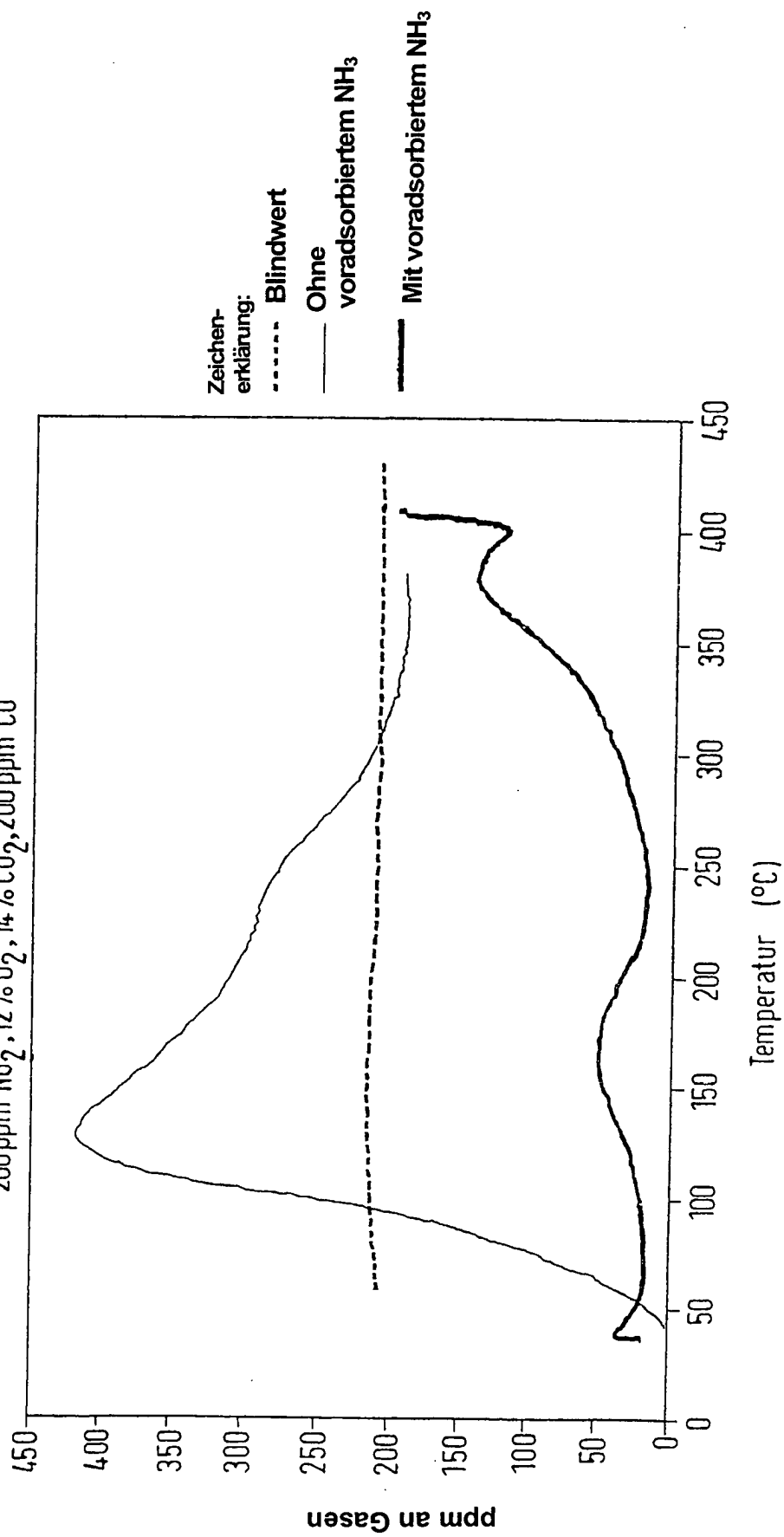


Fig. 10. Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_2 Aktivität von ZSM5 mit Kohlenwasserstoff

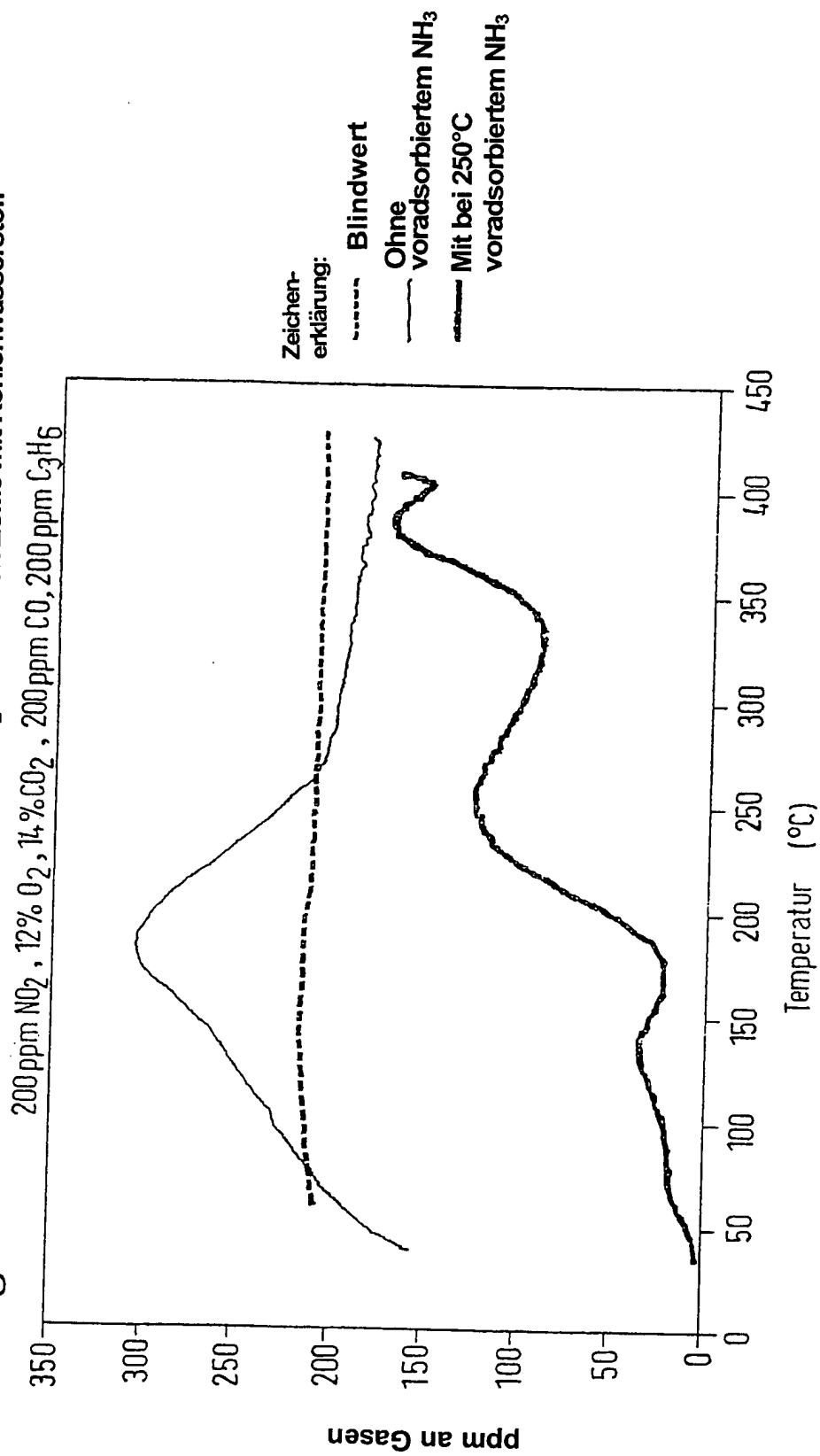


Fig. 11 . Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_2 Aktivität von ZSM5 in Vollgas-Mischung
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_6 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2

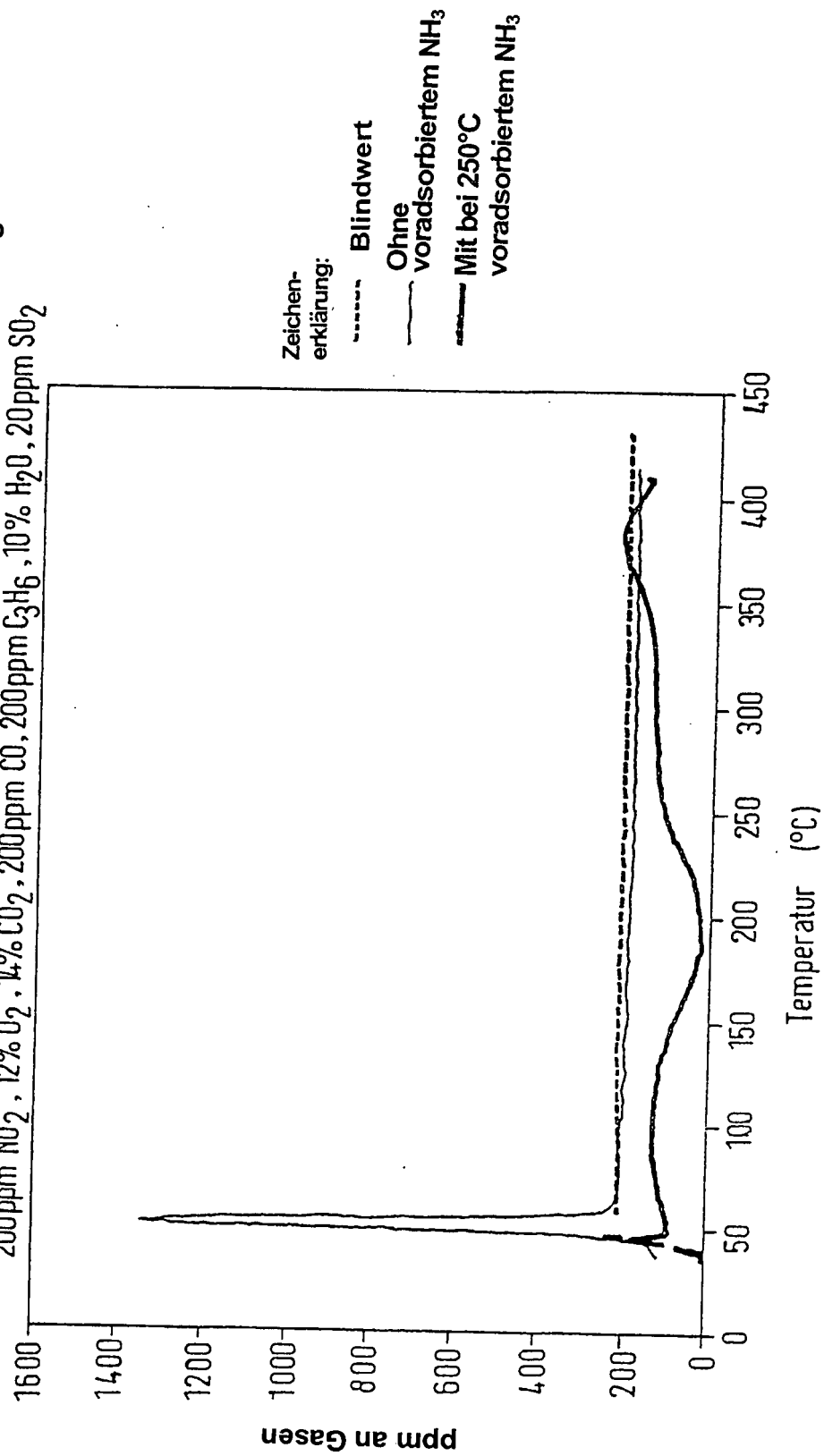


Fig. 12. NO_x Aktivität von ZSM5 ohne NH₃ Injektion während Cyclustest
 200 ppm NO₂, 12% O₂, 14% CO₂, 200 ppm CO, 200 ppm C₃H₆, 10% H₂O, 20 ppm SO₂

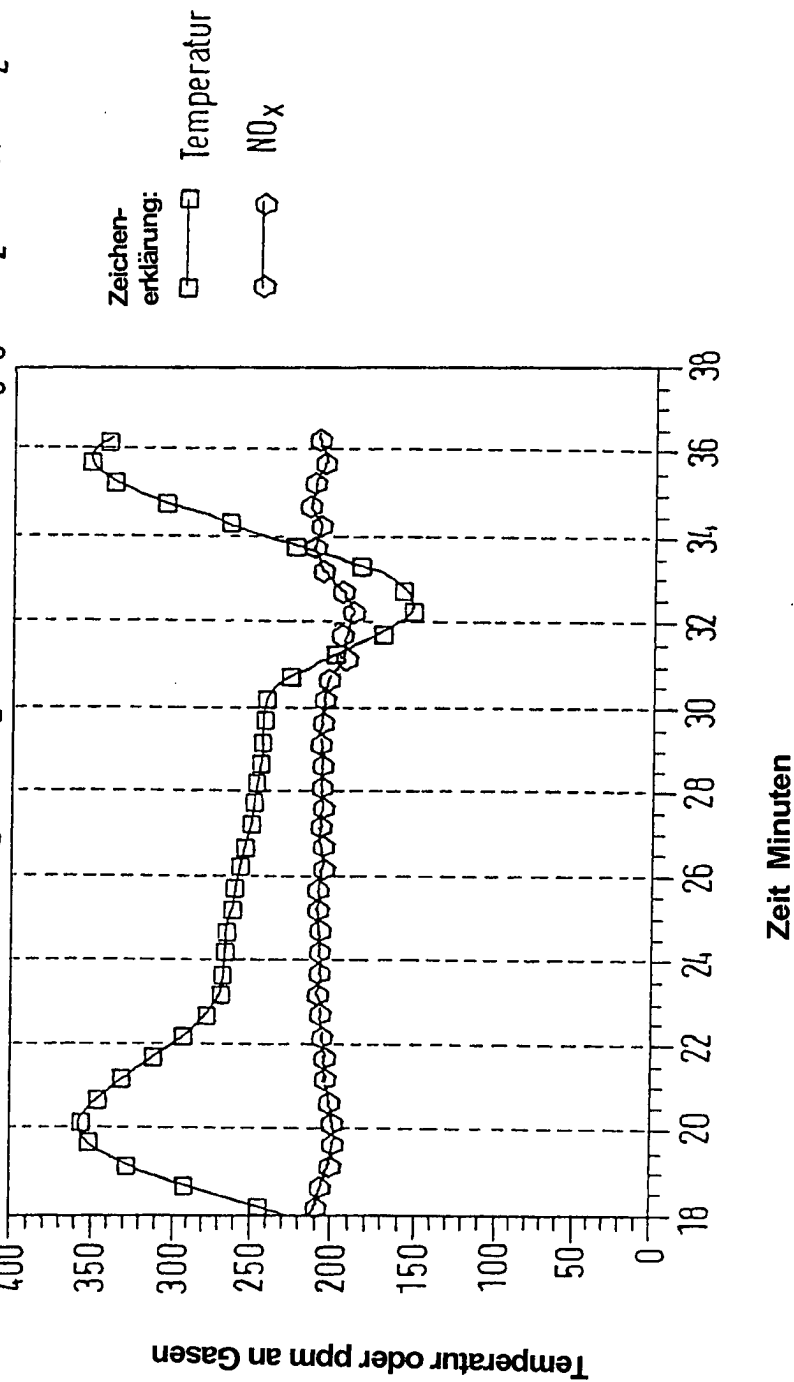


Fig. 13. Takt NO_2 Aktivität von ZSM5 mit NH_3 Injektion zwischen 325°C bis 250°C
 200 ppm NO_2 , 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO , 200 ppm C_3H_8 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2

Zeichenerklärung:
 □ Temperatur
 ◇ NO_x

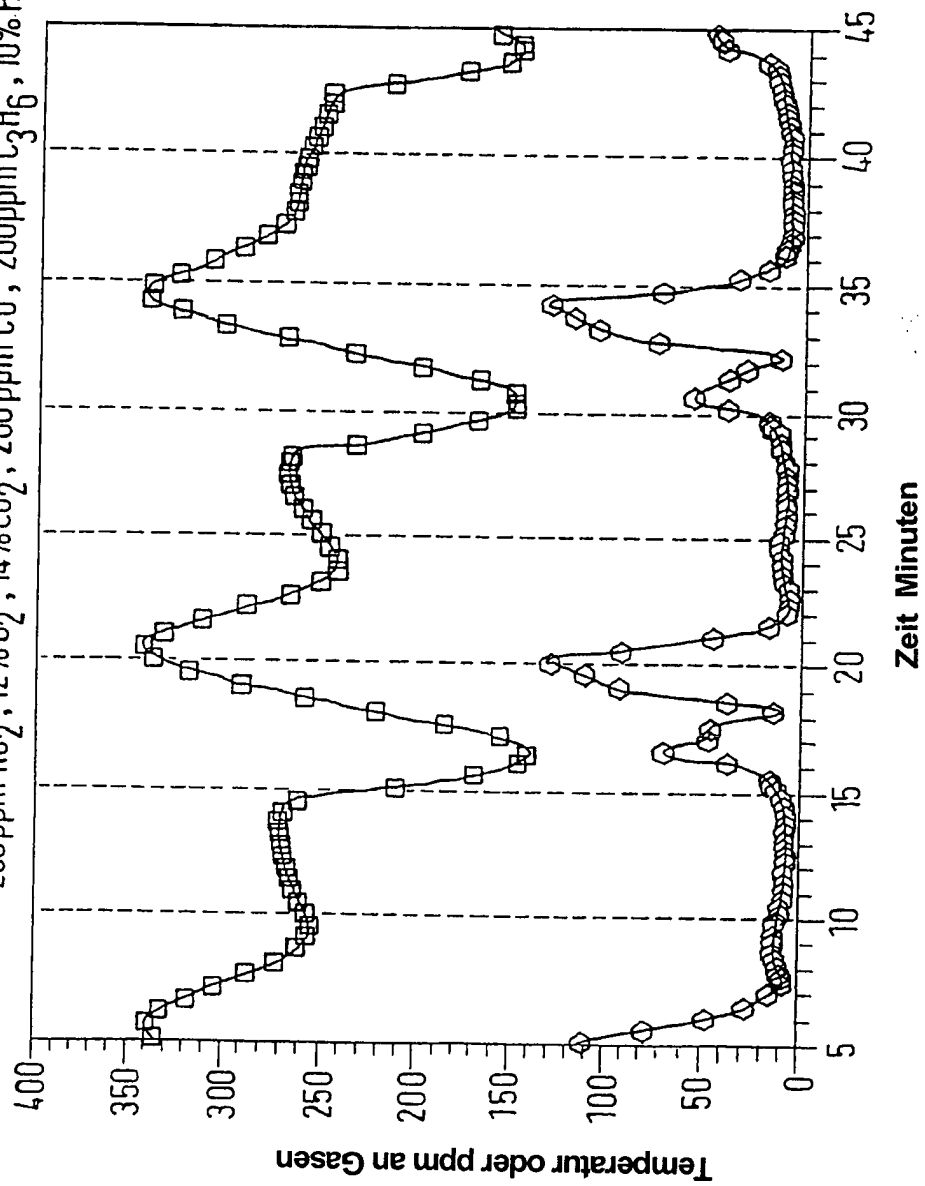


Fig. 14.
Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_x Aktivität von Cu/ZSM5
200 ppm NO , 12% O_2 , 4% CO_2 , 200 ppm CO

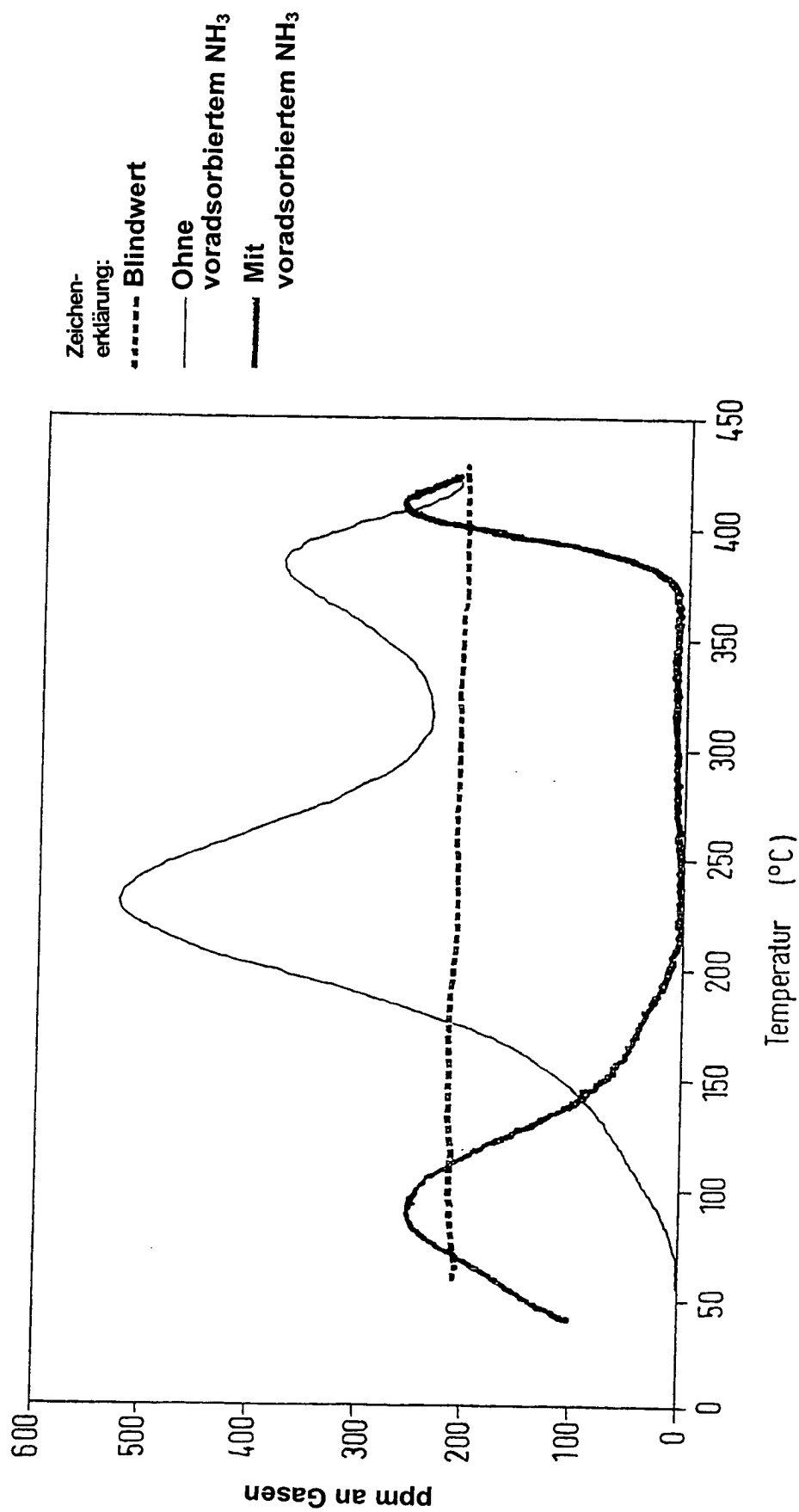


Fig. 15. Effekt von adsorbiertem NH_3 auf NO_x Aktivität von Cu/ZSM5 in Vollgas-Mischung
 200 ppm NO, 12% O_2 , 14% CO_2 , 200 ppm CO, 200 ppm C_3H_8 , 10% H_2O , 20 ppm SO_2

