

(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
6. Dezember 2007 (06.12.2007)

PCT

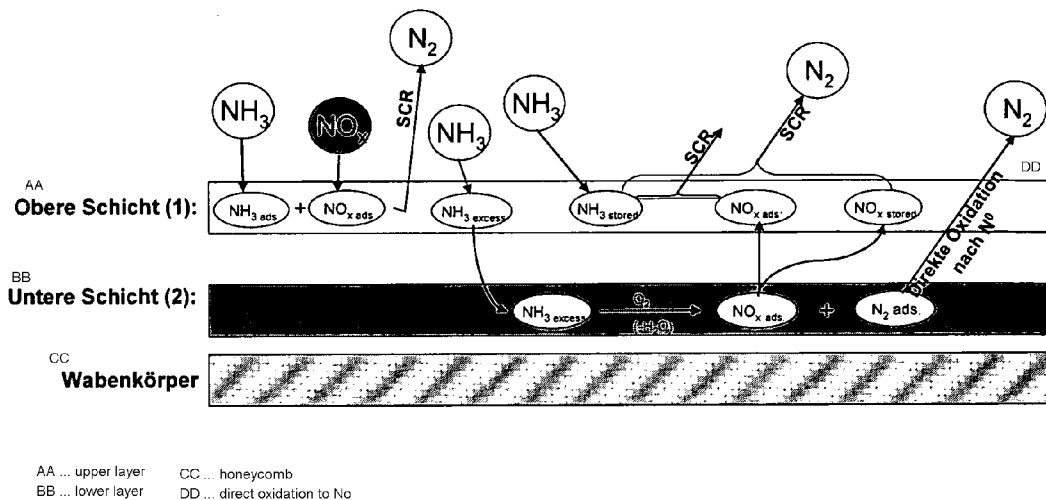
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/137675 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/94 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/003922
- (22) Internationales Anmeldedatum:
4. Mai 2007 (04.05.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
EP06011149 31. Mai 2006 (31.05.2006) EP
EP06011148 31. Mai 2006 (31.05.2006) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): UMICORE AG & CO. KG [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOEGER, Nicola [DE/DE]; Ringelstrasse 16, 60385 Frankfurt am Main (DE). SCHNEIDER, Wolfgang [DE/DE]; Eichenweg 1, 63517 Rodenbach (DE). DEMEL, Yvonne [DE/DE]; Vilbeler Landstrasse 166, 60388 Frankfurt (DE). MUSSMANN, Lothar [DE/DE]; Robert-Koch-Strasse 10, 63069 Offenbach (DE). SESSELMANN, Ralf [DE/DE]; Kirchbergstrasse 25, 63691 Ranstadt (DE). KREUZER, Thomas [DE/DE]; Philipp-Reiss-Strasse 13, 61184 Karben (DE).
- (74) Anwalt: WITTRÖCK, Meike; Umicore AG & Co. KG, Patente, Postfach 13 51, 63403 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYST FOR REDUCING NITROGEN-CONTAINING POLLUTANTS FROM THE EXHAUST GASES OF DIESEL ENGINES

(54) Bezeichnung: KATALYSATOR ZUR VERMINDERUNG STICKSTOFF-HALTIGER SCHADGASE AUS DEM ABGAS VON DIESELMOTOREN



(57) Abstract: The invention relates to exhaust purification units for reducing the nitrogen oxides in lean-running exhaust gas from internal combustion engines by selective catalytic reduction using ammonia, wherein an excess administration of ammonia leads to undesired emission of unused ammonia. Said emissions can be reduced with ammonia trap catalysts. In the ideal case, ammonia is oxidised to nitrogen and water by said catalysts. This requires additional construction space in the exhaust system, which has to be taken from the volume provided for the SCR main catalyst where necessary. Furthermore, on application of such ammonia trap catalysts, over-oxidation of the ammonia to give nitrogen oxides can occur. According to the invention, the above problems can be overcome by means of a catalyst for removal of nitrogenous pollutants from diesel exhaust containing two superimposed layers. The lower layer has an oxidation catalyst and the upper layer can store at least 20 millilitres of ammonia per gramme of catalyst material. Said catalyst displays reduced ammonia leakage with good SCR conversions in the low temperature range and can be used as SCR catalyst with reduced ammonia leakage or as ammonia trap catalyst.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2007/137675 A1



IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Bei Abgasreinigungsanlagen für die Verminderung der Stickoxide im mageren Abgas von Verbrennungsmotoren durch selektive katalytische Reduktion mittels Ammoniak kommt es bei Überdosierung des Ammoniaks zu unerwünschten Emissionen von nicht verbrauchtem Ammoniak. Diese Emissionen können mit Ammoniak-Sperrkatalysatoren vermindert werden. Ammoniak wird von diesen Katalysatoren im Idealfall zu Stickstoff und Wasser oxidiert. Diese benötigen zusätzlichen Bauraum in der Abgasreinigungsanlage, der gegebenenfalls aus dem für den SCR-Hauptkatalysator vorgesehenen Bauraum abgezweigt werden muß. Außerdem kann es beim Einsatz solcher Ammoniak-Sperrkatalysatoren zur Überoxidation des Ammoniaks zu Stickoxiden kommen. Um diese Nachteile zu umgehen, wird ein Katalysator zur Entfernung von Stickstoffhaltigen Schadgasen aus Dieselabgas vorgeschlagen, der zwei übereinanderliegenden Schichten enthält. Die untere Schicht enthält einen Oxidationskatalysator, die obere Schicht kann mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial speichern. Dieser Katalysator zeigt einen verminderten Ammoniak-Schlupf bei guten SCR-Umsätzen im Tieftemperaturbereich. Er kann als SCR-Katalysator mit vermindertem Ammoniak-Schlupf oder als Ammoniak-Sperrkatalysator eingesetzt werden.

Katalysator zur Verminderung Stickstoff-haltiger Schadgase aus dem Abgas von Dieselmotoren

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Entfernung von Stickstoff-haltigen Schadgasen aus dem Abgas von mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betriebenen Verbrennungsmotoren (sog. „Magermotoren“), insbesondere aus dem Abgas von Dieselmotoren.

Die im Abgas eines Kraftfahrzeugs, das mit einem Magermotor betrieben wird, enthaltenen Emissionen können in zwei Gruppen unterschieden werden. So bezeichnet der Begriff Primäremissionen Schadgase, die durch den Verbrennungsprozeß des Kraftstoffes im Motor direkt entstehen und bereits vor dem Passieren von Abgasreinigungseinrichtungen in der sogenannten Rohemission vorhanden sind. Als Sekundäremissionen werden solche Schadgase bezeichnet, die als Nebenprodukte in der Abgasreinigungsanlage entstehen können.

Das Abgas von Magermotoren enthält neben den üblichen Primäremissionen Kohlenmonoxid CO, Kohlenwasserstoffe HC und Stickoxide NO_x einen relativ hohen Sauerstoffgehalt von bis zu 15 Vol.-%. Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe können durch Oxidation leicht unschädlich gemacht werden. Die Reduktion der Stickoxide zu Stickstoff ist wegen des hohen Sauerstoffgehaltes jedoch wesentlich schwieriger.

Ein bekanntes Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus Abgasen in Gegenwart von Sauerstoff ist das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR-Verfahren; Selective Catalytic Reduction) mittels Ammoniak an einem geeigneten Katalysator, kurz als SCR-Katalysator bezeichnet.

Dabei wird, je nach Motorenkonzeption und Aufbau der Abgasanlage zwischen „aktiven“ und „passiven“ SCR-Verfahren unterschieden, wobei bei „passiven“ SCR-Verfahren in der Abgasanlage gezielt generierte Ammoniak-Sekundäremissionen als Reduktionsmittel zur Entstickung genutzt werden.

So beschreibt die US 6,345,496 B1 ein Verfahren zur Reinigung von Motorenabgasen, worin wiederholt alternierend magere und fette Luft/Kraftstoff-Verhältnisse eingestellt

werden und das so erzeugte Abgas durch eine Abgasanlage geleitet wird, die anströmseitig einen Katalysator enthält, der nur unter fetten Abgasbedingungen NO_x zu NH_3 umsetzt, während abströmseitig ein weiterer Katalysator angeordnet ist, der im Mageren NO_x adsorbiert oder einspeichert, dieses im Fetten freisetzt, so daß es mit vom anströmseitigen Katalysator erzeugten NH_3 zu Stickstoff reagieren kann. Als Alternative kann gemäß der US 6,345,496 B1 abströmseitig ein NH_3 -Adsorptions- und Oxidationskatalysator angeordnet sein, der im Fetten NH_3 einspeichert, dieses im Mageren desorbiert und mit Stickoxiden oder Sauerstoff zu Stickstoff und Wasser oxidiert.

Auch in der WO 2005/064130 wird eine Abgasanlage offenbart, die einen ersten anströmseitig angeordneten Katalysator enthält, der während der Fettphase aus Abgasbestandteilen NH_3 erzeugt. In einem zweiten nachgeordneten Katalysator wird zeitweise NH_3 eingespeichert. Die in der Magerphase im Abgas enthaltenen Stickoxide werden mit dem gespeicherten Ammoniak umgesetzt. Die Abgasanlage enthält darüber hinaus einen dritten Edelmetall-haltigen Katalysator, der mindestens Platin, Palladium oder Rhodium auf Trägermaterialien enthält, wobei die Trägermaterialien in der Lage sind, in der Fettphase Ammoniak einzuspeichern und diesen in der Magerphase wieder zu desorbieren.

In der WO 2005/099873 A1 wird ein Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von Magermotoren im zyklischen Fett/Mager-Betrieb beansprucht, das sich aus den Teilschritten NO_x -Speicherung in einer NO_x -Speicherkomponente im mageren Abgas, in-situ-Konversion von gespeichertem NO_x zu NH_3 im fetten Abgas, Speicherung von NH_3 in mindestens einer NH_3 -Speicherkomponente und Umsetzung von NH_3 mit NO_x unter mageren Abgasbedingungen zusammensetzt, wobei die erste und letzte Teilreaktion mindestens zeitweise und/oder teilweise simultan und/oder parallel ablaufen. Zur Durchführung des Verfahrens wird ein integriertes Katalysatorsystem beansprucht, das mindestens eine NO_x -Speicherkomponente, eine NH_3 -Erzeugungskomponente, eine NH_3 -Speicherkomponente und eine SCR-Komponente enthält.

Die Anwendung solcher „passiver“ SCR-Verfahren ist beschränkt auf Fahrzeuge, bei denen die motorische Erzeugung reduzierender („fetter“) Abgasbedingungen ohne größeren Aufwand möglich ist. Dies trifft auf direkteinspritzende Benzinmotoren zu.

Dieselmotoren lassen sich dagegen nicht ohne weiteres mit einem unterstöchiometrischen („fetten“) Luft/Kraftstoff-Gemisch betreiben. Die Erzeugung reduzierender Abgasbedingungen muß über nicht motorische Maßnahmen wie die Nacheinspritzung von Kraftstoff in den Abgasstrang erfolgen. Dies führt zu Problemen bei der Einhaltung der HC-Abgasgrenzwerte, zu Exothermien in nachgeschalteten Oxidationskatalysatoren, deren vorzeitiger thermischer Alterung und nicht zuletzt zu einer deutlichen Erhöhung des Kraftstoffverbrauchs. Zur Entstickung des Abgases von Dieselmotoren stehen daher „aktive“ SCR-Verfahren im Fokus von Entwicklung und Applikation.

10 In „aktiven“ SCR-Verfahren wird das Reduktionsmittel aus einem mitgeführten Zusatztank mittels einer Einspritzdüse in den Abgasstrang eidosiert. Als solches kann anstelle von Ammoniak auch eine leicht zu Ammoniak zersetzliche Verbindung wie zum Beispiel Harnstoff verwendet werden. Ammoniak muß mindestens im stöchiometrischen Verhältnis zu den Stickoxiden dem Abgas zugeführt werden.

15 Durch eine 10 bis 20-prozentige Überdosierung des Ammoniaks kann der Umsatz der Stickoxide gewöhnlich verbessert werden, was jedoch das Risiko höherer Sekundäremissionen insbesondere durch verstärkten Ammoniak-Schlupf drastisch erhöht. Da es sich bei Ammoniak um ein schon in geringen Konzentrationen stechend riechendes Gas handelt, ist es in der Praxis Ziel, den Ammoniak-Schlupf zu minimieren.

20 Das Molverhältnis von Ammoniak zu den Stickoxiden im Abgas wird gewöhnlich mit Alpha bezeichnet:

$$\alpha = \frac{c(NH_3)}{c(NOx)}$$

Bei Verbrennungsmotoren in Kraftfahrzeugen bereitet die genaue Dosierung des Ammoniaks wegen der stark schwankenden Betriebsbedingungen der Kraftfahrzeuge große Schwierigkeiten und führt teilweise zu erheblichen Ammoniak-Durchbrüchen nach SCR-Katalysator. Zur Unterdrückung des Ammoniak-Schlupfes wird gewöhnlich hinter dem SCR-Katalysator ein Oxidationskatalysator angeordnet, der durchbrechendes Ammoniak zu Stickstoff oxidieren soll. Ein solcher Katalysator wird im folgenden als Ammoniak-Sperrkatalysator bezeichnet. Als ein Maß für die Oxidationskraft des

Katalysators wird die Ammoniak-Light-Off-Temperatur $T_{50}(\text{NH}_3)$ angegeben. Sie gibt an, bei welcher Reaktionstemperatur der Ammoniak-Umsatz in der Oxidationsreaktion 50 % beträgt.

Ammoniak-Sperrkatalysatoren, die zur Oxidation von durchbrechendem Ammoniak hinter einem SCR-Katalysator angeordnet sind, sind in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. So beschreibt die DE 3929297 C2 (US 5,120,695) eine solche Katalysatoranordnung. Gemäß dieser Schrift ist der Oxidationskatalysator als Beschichtung auf einem abströmseitigen Abschnitt des einstückigen als Vollextrudat in Wabenform ausgeführten Reduktionskatalysators aufgebracht, wobei der mit dem Oxidationskatalysator beschichtete Bereich 20 bis 50% des gesamten Katalysatorvolumens ausmacht. Der Oxidationskatalysator enthält als katalytisch aktive Komponenten wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium, die auf Ceroxid, Zirkonoxid und Aluminiumoxid als Trägermaterialien abgeschieden sind.

Gemäß der EP 1 399 246 B1 können die Platingruppenmetalle auch direkt auf den Komponenten des Reduktionskatalysators als Trägermaterialien durch Imprägnieren mit löslichen Vorstufen der Platingruppenmetalle aufgebracht werden.

Gemäß JP2005-238199 kann die Edelmetall-haltige Schicht eines Ammoniak-Oxidationskatalysators auch unter einer Beschichtung aus Titanoxid, Zirkonoxid, Siliziumoxid oder Aluminiumoxid und einem Übergangsmetall oder einem Selten-Erd-Metall eingebracht werden.

Der Einsatz von Ammoniak-Sperrkatalysatoren birgt insbesondere bei Verwendung von hochaktiven Oxidationskatalysatoren die Gefahr einer Überoxidation zu Stickoxiden. Dieser Vorgang verringert die über das Gesamtsystem aus SCR- und Sperrkatalysator erreichbaren Umsetzungsraten für Stickoxide. Die Selektivität des Ammoniak-Sperrkatalysators ist daher ein wichtiges Maß für dessen Güte. Die Selektivität zu Stickstoff im Sinne dieser Schrift ist eine Konzentrationsangabe und errechnet sich aus der Differenz aller gemessenen Stickstoffkomponenten zu der dosierten Menge Ammoniak.

$$c(\text{N}_2) = \frac{1}{2} \cdot [c_{\text{dosiert}}(\text{NH}_3) - c_{\text{Ausgang}}(\text{NH}_3) - 2 \cdot c_{\text{Ausgang}}(\text{N}_2\text{O}) - c_{\text{Ausgang}}(\text{NO}) - c_{\text{Ausgang}}(\text{NO}_2)]$$

Wird ein Ammoniak-Sperrkatalysator benötigt, so muß in der Abgasreinigungsanlage Platz für einen weiteren Katalysator zur Verfügung gestellt werden. Dabei kann der Ammoniak-Sperrkatalysator in einem zusätzlichen Konverter nach dem den SCR-Katalysator enthaltenden Konverter angeordnet sein. Solche Anordnungen sind jedoch
5 nicht verbreitet, da der Bauraum für einen zusätzlichen Konverter im Fahrzeug in der Regel nicht verfügbar ist.

Alternativ kann der Ammoniak-Sperrkatalysator im gleichen Konverter wie der SCR-Katalysator angeordnet werden („integrierter Ammoniak-Sperrkatalysator“). Dabei geht das für den Ammoniak-Sperrkatalysator benötigte Bauvolumen dem für den SCR-Katalysator verfügbaren Bauvolumen verloren.
10

Es können beispielsweise zwei verschiedene Katalysatoren in einem Konverter hintereinander angeordnet werden. Eine solche Anordnung ist in JP 2005-238195 beschrieben. In der dort gezeigten Ausführungsform nimmt der Ammoniak-Sperrkatalysator circa 40 % des Bauvolumens ein, wodurch dem SCR-Katalysator nur etwa
15 60 % des Bauvolumens zur Verfügung stehen. US 2004/0206069 zeigt eine Methode des Wärmemanagements für ein Dieselabgasreinigungssystem in Lastkraftwagen, wobei ein Konverter zur Verminderung von Stickoxiden durch selektive katalytische Reduktion Bestandteil des Dieselabgasreinigungssystems ist. Dieser Konverter enthält
20 Freisetzung von Ammoniak aus Harnstoff und einen nachgeschalteten Ammoniak-Sperrkatalysator.

In einer anderen Ausführungsform des „integrierten Ammoniak-Sperrkatalysators“ wird eine den Ammoniak-Sperrkatalysator enthaltende Beschichtung auf den stromabwärts gerichteten Teil des SCR-Katalysators aufgebracht. WO 02/100520 der Anmelderin
25 beschreibt eine Ausführungsform, in der ein edelmetallbasierter Oxidationskatalysator auf einen in Form eines monolithischen Vollkatalysators vorliegenden SCR-Katalysator aufgebracht ist, wobei nur 1 – 20 % der Länge des SCR-Katalysators als Tragkörper für den Oxidationskatalysator genutzt werden.

Bei einem „aktiven“ SCR-System zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von
30 Dieselmotoren besteht also einerseits das Problem, einen Katalysator und Bedingungen

für eine wirksame Stickoxid-Entfernung durch selektive katalytische Reduktion zur Verfügung zu stellen. Andererseits darf gegebenenfalls nicht vollständig umgesetztes Ammoniak nicht in die Umwelt freigesetzt werden. Eine Abgasanlage, die dieses Problem löst, muß darüber hinaus so konzipiert sein, daß für die benötigten
5 Katalysatoren einerseits möglichst wenig Bauraum benötigt wird, andererseits jedoch die Selektivität des Systems zu Stickstoff möglichst hoch ist.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator, eine Abgasreinigungsanlage und/oder eine Methode zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe Stickstoffhaltige Schadgase mittels „aktivem“ SCR-Verfahren aus dem vollständig mageren
10 Abgas von Dieselmotoren entfernt werden können, wobei es unerheblich ist, ob Stickstoff in den Schadgasen in oxidierte Form, wie in Stickoxiden, oder in reduzierter Form, wie in Ammoniak, vorliegt.

Zur Lösung einer solchen Aufgabe schlägt die EP 0 773 057 A1 einen Katalysator vor, der einen mit Platin und Kupfer ausgetauschten Zeolithen (Pt-Cu-Zeolith) enthält. In
15 einer besonderen Ausführungsform ist dieser Pt-Cu-Zeolith-Katalysator auf einem Standardsubstrat („common substrate“) aufgebracht. Darüber ist ein zweiter Katalysator angeordnet, der einen Zeolithen enthält, der nur mit Kupfer ausgetauscht ist.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch einen Katalysator gelöst, der einen Wabenkörper und eine aus zwei übereinander liegenden katalytisch aktiven Schichten
20 bestehende Beschichtung enthält, wobei die direkt auf den Wabenkörper aufgebrachte, untere Schicht einen Oxidationskatalysator enthält, und die darauf aufgebrachte, obere Schicht ein Ammoniak-Speichermaterial enthält und über eine Ammoniak-Speicherkapazität von mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial verfügt.

25 Ammoniak-Speichermaterialien im Sinne dieser Schrift sind Verbindungen, die acide Zentren enthalten, an denen Ammoniak gebunden werden kann. Der Fachmann unterscheidet diese in Lewis-saure Zentren zur Physisorption von Ammoniak und Brönstedt-saure Zentren zur Chemisorption von Ammoniak. Ein Ammoniak-Speichermaterial in einem erfindungsgemäßen Ammoniak-Sperrkatalysator muß einen

signifikanten Anteil Brönstedt-saurer Zentren und gegebenenfalls Lewis-saurer Zentren enthalten, um eine ausreichende Ammoniak-Speicherfähigkeit zu gewährleisten.

Wie hoch die Ammoniak-Speicherfähigkeit eines Katalysators ist, kann mit Hilfe der temperaturprogrammierten Desorption ermittelt werden. Bei dieser Standardmethode
5 zur Charakterisierung heterogener Katalysatoren wird das zu charakterisierende Material nach Ausheizen von gegebenenfalls adsorbierten Komponenten wie beispielsweise Wasser mit einer definierten Menge Ammoniak-Gas beladen. Dies erfolgt bei Raumtemperatur. Dann wird die Probe unter Inertgas mit einer konstanten Heizrate aufgeheizt, so daß zuvor von der Probe aufgenommenes Ammoniak-Gas desorbiert wird
10 und mit einer geeigneten Analytik quantitativ erfasst werden kann. Als Kenngröße für die Ammoniak-Speicherfähigkeit des Materials wird eine Ammoniakmenge in Milliliter pro Gramm Katalysatormaterial erhalten, wobei der Begriff „Katalysatormaterial“ immer das zur Charakterisierung eingesetzte Material bezeichnet. Diese Kenngröße ist abhängig von der gewählten Aufheizrate. In dieser Schrift angegebene Werte beziehen
15 sich immer auf Messungen mit einer Aufheizrate von 4 Kelvin pro Minute.

Der erfindungsgemäße Katalysator verfügt über die Fähigkeit, mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial in der oberen Schicht zu speichern. Besonders bevorzugt werden Ammoniak-Speichermaterialien mit einer Ammoniak-Speicherkapazität von 40 bis 70 Milliliter pro Gramm Ammoniak-Speichermaterial
20 verwendet, wie sie beispielsweise für Eisen-ausgetauschte Zeolithe typisch ist, die auch bevorzugt eingesetzt werden. Diese bevorzugt eingesetzten Eisen-ausgetauschten Zeolithe zeichnen sich nicht nur durch optimale Ammoniak-Speicherfähigkeit, sondern auch durch gute SCR-Aktivität aus. Durch Zusatz weiterer Komponenten wie zusätzlichen SCR-Katalysatoren, Stickoxid-Speichermaterialien oder hochtemperatur-
25 stabilen Oxiden zur Verbesserung der thermischen Stabilität kann eine ganz besonders bevorzugte Speicherkapazität der oberen Schicht von 25 bis 40 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial eingestellt werden, wobei unter „Katalysatormaterial“ die Mischung aus Ammoniak-Speichermaterial und den weiteren Inhaltsstoffen zu verstehen ist.

30 Der erfindungsgemäße Katalysator enthält nur in der oberen Schicht signifikante Mengen Ammoniak-Speichermaterial. Die untere Schicht ist frei davon. Hierin liegt

eine wesentliche Verbesserung gegenüber der in der EP 0 773 057 A1 vorgeschlagenen Lösung, die mit Pt-Cu-Zeolith in der unteren Schicht und Cu-Zeolith in der oberen Schicht Ammoniak-Speichermaterial über die gesamte Schichtdicke des Katalysators aufweist. In einer solchen Ausführungsform ist, wie Experimente der Erfinder zeigen
5 (vgl. Vergleichsbeispiel 3), die Gesamtmenge an Ammoniak-Speichermaterial im Katalysator so groß, daß bei Temperaturschwankungen im dynamischen Betrieb die Gefahr der unkontrollierten Desorption von Ammoniak besteht und es so überraschenderweise wiederum zu erhöhten Ammoniak-Durchbrüchen im dynamischen Betrieb kommt. Im Unterschied dazu wird mit der Reduzierung des Ammoniak-
10 Speichermaterials auf die obere Schicht bei gleichzeitiger Limitierung der Menge auf die besonders bevorzugten Werte eine „Überbeladung“ des Katalysators mit Ammoniak und somit die unkontrollierte Desorption vermieden.

Der erfindungsgemäße Katalysator enthält in seinen bevorzugten Ausführungsformen in der unteren Schicht einen Oxidationskatalysator mit starker Oxidationswirkung.
15 Typischerweise handelt es sich dabei um Oxidationskatalysatoren aus einem Edelmetall und einem oxidischen Trägermaterial, bevorzugt um Platin oder Palladium oder Mischungen von Platin und Palladium auf einem Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aktivem Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid und Mischungen oder Mischoxide davon.

20 Der erfindungsgemäße Katalysator kann bei entsprechender Dimensionierung einerseits als SCR-Katalysator eingesetzt werden, wobei dieser dann einen gegenüber konventionellen Katalysatoren verringerten Ammoniak-Schlupf aufweist. Zum anderen eignet sich der erfindungsgemäße Katalysator als sehr selektiver Ammoniak-Sperrkatalysator.

Der erfindungsgemäße Katalysator ist also je nach Dimensionierung einerseits in der
25 Lage, Stickoxide (-also Schadgase mit Stickstoff in oxidierte Form-) zu reduzieren, als auch Ammoniak (-also Schadgase mit Stickstoff in reduzierter Form-) oxidativ zu eliminieren.

Diese Multifunktionalität beruht im Detail vermutlich auf folgendem Reaktionsablauf, der in Figur 1 schematisch dargestellt ist:

- 1) Stickoxide und Ammoniak aus dem Abgas werden auf der oben liegenden Schicht (1), welche eine SCR-aktive Beschichtung ist, adsorbiert und reagieren in einer selektiven katalytischen Reaktion zu Wasser und Stickstoff, die nach Reaktionsabschluß desorbieren. Dabei ist Ammoniak in überstöchiometrischer Menge vorhanden, liegt also im Überschuß vor.
5
- 2) Überschüssiger Ammoniak diffundiert in die oben liegende Schicht (1). Ammoniak wird dort teilweise eingespeichert.
- 3) Nicht gespeichertes Ammoniak gelangt durch die obere Beschichtung (1) hindurch zur darunter liegenden Schicht (2), die sich durch kräftige Oxidationswirkung auszeichnet. Hier werden Stickstoff und Stickoxide erzeugt. Der entstandene Stickstoff diffundiert unverändert durch die obere Schicht (1) hindurch und gelangt in die Atmosphäre.
10
- 4) Bevor die in der unteren Schicht (2) gebildeten Stickoxide das System verlassen, passieren sie erneut die über der Oxidationsschicht liegende Beschichtung (1). Hier werden sie mit zuvor eingespeichertem Ammoniak $\text{NH}_3_{\text{stored}}$ in einer SCR-Reaktion zu N_2 umgesetzt.
15

Gelangt Edelmetall aus der unteren Schicht über Diffusionsprozesse in die obere Katalysatorschicht, so führt dies zu einer Reduzierung der Selektivität der selektiven katalytischen Reduktion, da die Reaktion dann nicht mehr als Komproportionierung zu Stickstoff verläuft, sondern als Oxidation zu einem niedervalenten Stickoxid wie beispielsweise N_2O . Entsprechende Edelmetalldiffusionsprozesse finden typischerweise erst bei höheren Temperaturen statt.
20

Daher eignet sich der erfindungsgemäße Katalysator bei entsprechender Dimensionierung hervorragend für den Einsatz als SCR-Katalysator mit verringertem Ammoniak-Schlupf bei Temperaturen im Bereich 150°C bis 400°C , besonders bevorzugt 200°C bis 350°C . Solche Temperaturen treten in Abgasreinigungsanlagen in Fahrzeugen mit Dieselmotor typischerweise in Konvertern auf, die in Unterbodenpositionen am Ende des Abgasstranges angeordnet sind. Wird in einer entsprechenden Abgasanlage am Ende des Abgasstranges in einem Unterboden-
30 konverter ein erfindungsgemäßer Katalysator mit hinreichendem Volumen eingebaut, so

können die durch den Dieselmotor erzeugten Stickoxide effektiv und unter Vermeidung einer hohen Ammoniak-Sekundäremission entfernt werden.

In einem entsprechenden Verfahren zur Verminderung der Stickstoff-haltigen Schadgase wird vor dem in Unterbodenposition angeordneten, erfindungsgemäßen Katalysator Ammoniak oder eine zu Ammoniak zersetzliche Verbindung in den Abgas-
5 Katalysator Ammoniak oder eine zu Ammoniak zersetzliche Verbindung in den Abgas-
strang eindosiert. Auf den Einsatz eines zusätzlichen Ammoniak-Sperrkatalysators kann in einem solchen Verfahren in der Regel verzichtet werden.

Der erfindungsgemäße Katalysator kann außerdem in Kombination mit einem herkömmlichen SCR-Katalysator als äußerst effektiver Ammoniak-Sperrkatalysator
10 eingesetzt werden. Dabei ist der Einsatz von SCR-Katalysatoren bevorzugt, die einen mit Kupfer oder Eisen ausgetauschten Zeolithen oder einen mit Kupfer und Eisen ausgetauschten Zeolithen oder Mischungen davon enthalten. Weiterhin können SCR-Katalysatoren verwendet werden, die Vanadiumoxid oder Wolframoxid oder Molybdänoxid auf einem Trägermaterial aus Titanoxid enthalten. Verschiedene
15 Ausgestaltungen der Abgasanlage sind denkbar.

So können SCR- Katalysator und erfindungsgemäßer Ammoniak-Sperrkatalysator jeweils in Form einer Beschichtung auf einem inerten Wabenkörper vorliegen, wobei beide Wabenkörper aus einem inerten Material bestehen, bevorzugt aus Keramik oder Metall. Die beiden Wabenkörper können in zwei hintereinander liegenden Konvertern
20 oder in einem gemeinsamen Konverter vorliegen, wobei der Ammoniak-Sperrkatalysator immer abströmseitig zum SCR-Katalysator angeordnet ist. Bei der Anordnung in einem Konverter nimmt das Volumen des Ammoniak-Sperrkatalysators typischerweise 5 – 40 % des im Konverter zur Verfügung stehenden Bauraums ein. Das restliche Volumen wird durch den SCR-Katalysator oder durch den SCR-Katalysator
25 und einen gegebenenfalls vorhandenen anströmseitig angeordneten Hydrolysekatalysator ausgefüllt. Ferner kann vor dem SCR-Katalysator ein Oxidationskatalysator angeordnet sein, der zur Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid dient.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Abgasanlage bilden die beiden Wabenkörper des SCR-Katalysators und des erfindungsgemäßen, als Ammoniak-Sperrkatalysator
30 eingesetzten Katalysators eine Einheit mit einem vorderen und einem hinteren Teil. Der

die untere Schicht des erfindungsgemäßen Ammoniak-Sperrkatalysators darstellende Oxidationskatalysator ist nur auf dem hinteren Teil des Wabenkörpers angeordnet. Die obere Schicht des erfindungsgemäßen Ammoniak-Sperrkatalysators ist als SCR-Katalysator ausgeführt. Sie kann über die gesamte Länge des Wabenkörpers abgeschieden
5 sein, wobei sie die den Oxidationskatalysator enthaltende Beschichtung überdeckt.

In einer anderen Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Abgasanlage kann der SCR-Katalysator in Form eines Wabenkörpers ausgeführt sein, der vollständig aus dem SCR-aktiven Material besteht (sog. Vollextrudat-SCR-Katalysator). Der erfindungsgemäße Ammoniak-Sperrkatalysator wird dann auf den hinteren Teil dieses Vollextrudat-
10 Katalysators beschichtet, so daß der hintere Teil des SCR-Katalysators als Tragkörper für den Ammoniak-Sperrkatalysator dient.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Vergleichsbeispielen und Beispielen und den Figuren 1 bis 7 näher erläutert.

Figur 1: Funktionsprinzip des erfindungsgemäßen Katalysator zur Entfernung von
15 Stickstoff-haltigen Schadgasen aus dem Abgas von Dieselmotoren enthaltend einen Wabenkörper und mindestens zwei übereinanderliegende, katalytisch aktive Schichten.

Figur 2: Verbesserung des Stickoxid-Umsatzes eines herkömmlichen SCR-Katalysators durch Erhöhung des Alpha-Wertes

20 **Figur 3:** Konzentrationen der bei der Oxidation von Ammoniak entstehenden Stickstoffverbindungen an einem Abgasreinigungssystem bestehend aus herkömmlichem SCR-Katalysator und unselektivem Ammoniak-Oxidationskatalysator in Abhängigkeit von der Temperatur

Figur 4: Effektivität der Ammoniak-Oxidation an erfindungsgemäßen Katalysatoren
25 (#2 und #3) im Vergleich zu einem Referenz-Oxidationskatalysator (#1)

Figur 5: Temperaturabhängigkeit der Selektivität der Ammoniak-Oxidation zu N_2 erfindungsgemäßer Katalysatoren (#2 und #3) im Vergleich zu einem Referenz-Oxidationskatalysator (#1)

Figur 6: Stickoxid-Umsatz und NH_3 -Schlupf eines erfindungsgemäßen Katalysators (#5) und eines herkömmlichen SCR-Katalysator enthaltend mit Eisen ausgetauschten Zeolithen (#4), nach hydrothormaler Alterung bei 650°C .

5 **Figur 7:** NH_3 -Desorption, gemessen an einem bei 200°C mit einer Ausgangskonzentration von 450 ppm NH_3 beladenen erfindungsgemäßen Katalysator (#2) und einem entsprechend vorbehandelten Katalysator gemäß EP 0 773 057 A1 (#6)

Vergleichsbeispiel 1:

10 In diesem Vergleichsbeispiel wurde die Verbesserung des Stickoxid-Umsatzes an einem herkömmlichen SCR-Katalysator durch Erhöhung des Molverhältnisses Alpha untersucht. Dabei wurde die zur Erhöhung des Alpha-Wertes notwendige Erhöhung der Ammoniak-Konzentration durch Überdosierung von Harnstoff vorgenommen. Der SCR-Katalysator enthielt auf einem keramischen Wabenkörper eine Beschichtung aus mit Eisen ausgetauschten Zeolithen. Das Volumen des Wabenkörpers betrug 12,5 l. Er
15 besaß 62 Zellen/ cm^2 bei einer Dicke der Zellwände von 0,17 mm.

Die Messung des Stickoxidumsatzes wurde an einem Motorprüfstand mit einem 6,4 l, 6-Zylinder Euro3-Motor vorgenommen. Mittels stationärer Motorpunkte wurden 6 verschiedene Abgastemperaturen nacheinander angefahren (450°C , 400°C , 350°C , 300°C , 250°C , 200°C). An jedem konstanten Motorpunkt wurde stufenweise die
20 Harnstoffdosierung erhöht und damit das Molverhältnis α variiert. Sobald die Gaskonzentrationen am Katalysatorausgang stabil waren, wurden der Stickoxid-Umsatz und die Ammoniak-Konzentration nach Katalysator aufgezeichnet. Als Beispiel zeigt Figur 2 das Ergebnis für eine Abgastemperatur vor Katalysator von 250°C .

25 Unter der Annahme, daß der Ammoniak-Schlupf nicht oberhalb von 10 ppm liegen sollte, ist in dem gezeigten Beispiel ein Stickoxidumsatz von etwa 45 % zu erreichen. Die Umsatzkurve deutet aber an, daß bei einem höheren Alpha-Wert ein Stickoxidumsatz von bis zu 57 % erreichbar wäre. Bei dem untersuchten System (nur herkömmlicher SCR-Katalysator) ist dies mit einem erheblichen Ammoniak-Schlupf (225 ppm) verbunden. Zur Minimierung der Ammoniak-Durchbrüche sollte entweder

ein erfindungsgemäßer Katalysator als SCR-Katalysator anstelle des herkömmlichen SCR-Katalysators eingesetzt werden, oder eine Ergänzung des Systems durch einen geeigneten Ammoniak-Sperrkatalysators vorgenommen werden.

Vergleichsbeispiel 2:

- 5 In diesem Beispiel wurden zwei hintereinander geschaltete Katalysatoren in einer Modellgasanlage untersucht. Die beiden Katalysatoren hatten folgende Zusammensetzung und waren als Beschichtung auf keramischen Wabenkörpern mit einer Zelldichte von 62 cm^{-2} aufgebracht:
1. Katalysator: Herkömmlicher SCR-Katalysator auf Basis von $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$;
 10 Abmessung des Wabenkörpers: 25,4 mm Durchmesser, 76,2 mm Länge
2. Katalysator: Herkömmlicher Ammoniak-Sperrkatalysator bestehend aus 0,353 g/l Pt (=10 g/ft³ Pt) und einem überwiegend Titandioxid enthaltenden Mischoxid;
 Abmessung des Wabenkörpers: 25,4 mm Durchmesser, 25,4 mm Länge
- 15 Nacheinander wurden neun verschiedene stationäre Temperaturpunkte an der Modellgasanlage eingestellt. Die am Systemausgang erhaltenen Konzentrationen der Stickstoffkomponenten NH_3 , N_2O , NO und NO_2 wurden in Abhängigkeit von der Temperatur unter Verwendung eines FTIR-Spektrometers gemessen. Das Modellgas wies folgende Zusammensetzung auf:

Gaskomponente	Konzentration
Stickoxide NO_x	0 vppm
Ammoniak	450 vppm
Sauerstoff	5 Vol.-%
Wasser	1,3 Vol.-%
Stickstoff	Rest
Raumgeschwindigkeit über das Katalysatorgesamtsystem:	30.000 h^{-1}
Raumgeschwindigkeit über den Ammoniak-Sperrkatalysator:	120.000 h^{-1}
Gastemperatur (Eingang)	550; 500; 400; 350; 300; 250; 200; 175; 150

Die Konzentrationen der gemessenen Stickstoffkomponenten in Abhängigkeit von der Temperatur sind in Figur 3 grafisch dargestellt. Bei Temperaturen $> 200\text{ °C}$ wird Ammoniak wirksam aus dem Abgasgemisch entfernt. Für höhere Temperaturen ($T \geq 300\text{ °C}$) ist jedoch die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte zu beobachten. Dabei entstehen mit steigender Temperatur zunehmend Stickstoffkomponenten mit höherem Oxidationszustand, von +I (N_2O) über +II (NO) auf +IV (NO_2).

Beispiel 1

Die im Vergleichsbeispiel 2 gezeigte Überoxidation zu Stickoxiden kann durch Einsatz eines erfindungsgemäßen Katalysators als Ammoniak-Sperrkatalysators bei gleichbleibender Oxidationskraft stark eingeschränkt werden. Nachstehende Tabelle zeigt die erfindungsgemäßen Formulierungen, die beispielhaft als Ammoniak-Sperrkatalysatoren getestet wurden.

Katalysator	Beschreibung	Edelmetall-Gehalt
#1	Referenz: Unselektiver NH_3 - Oxidationskatalysator, bestehend aus Platin auf einem überwiegend Alumi- niumoxid enthaltenden Mischoxid	0,353 g/l
#2	<u>Obere Schicht (1):</u> SCR-Katalysator basierend auf einem Eisen ausgetauschten Zeolithen mit einer NH_3 -Speicherkapazität von 58 ml/g Katalysatormaterial <u>Untere Schicht (2):</u> Unselektiver NH_3 - Oxidationskatalysator wie #1	0,353 g/l
#3	<u>Obere Schicht (1):</u> SCR-Katalysator basierend auf einem Eisen ausge- tauschten Zeolithen mit Zusatz einer	0,353 g/l

	Barium-basierten Stickoxid-Speicher- komponente; die NH ₃ -Speicherkapazität der Schicht beträgt 29 ml/g Katalysator- material <u>Untere Schicht (2):</u> Unselektiver NH ₃ - Oxidationskatalysator wie #1	
--	---	--

NH₃ Umsatzaktivität und Selektivität zu Stickstoff wurden an der Modellgasanlage mit folgender Gaszusammensetzung getestet:

Gaskomponente	Konzentration
Stickoxide NO _x	0 vppm
Ammoniak	800 vppm
Propen C ₃ H ₆	40 vppm
CO ₂	8 Vol.-%
Sauerstoff	5 Vol.-%
Wasser	1,3 Vol.-%.
Stickstoff	Rest
Raumgeschwindigkeit	320.000 h ⁻¹
Gastemperatur	550; 500; 450; 400; 350; 300; 250; 200

- 5 Gegenüber dem Vergleichsbeispiel 2 wurden höhere Raumgeschwindigkeiten gewählt. Dies entspricht der Anforderung, das Volumen des Ammoniak-Sperrkatalysators möglichst gering zu halten. Die gewählten Ammoniak-Konzentrationen sind höher als in der praktischen Anwendung üblich und sollen in Verbindung mit dem geringeren Edelmetallgehalt eine bessere Differenzierbarkeit der Ergebnisse gewährleisten.
- 10 Figur 4 zeigt die Effektivität der Ammoniak-Oxidation: Der Verlauf der Ammoniak-Konzentration nach Katalysator als Funktion der Temperatur zeigt deutlich, daß die Ammoniak-Light-Off-Temperaturen T₅₀(NH₃) für die beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren #2 und #3 in demselben Bereich (370°C bis 390°C) liegen, wie die Ammoniak-Light-Off-Temperaturen des unselektiven Referenz-NH₃-Oxidationskata-

lysators (ca. 380°C). Die Oxidationsaktivität aller getesteten Muster ist gleichwertig. Das NH₃-Light-Off-Verhalten wird trotz hoher Raumgeschwindigkeiten nicht durch die obere Schicht beeinflusst. Die beobachtete NH₃-Restkonzentration von ca. 100 ppm bei 550°C ist auf eine Diffusionslimitierung infolge der in diesem Experiment gewählten
 5 sehr hohen Katalysatorbelastung zurückzuführen.

Die Selektivität zu N₂ ergibt sich rechnerisch aus der Differenz aller gemessenen Stickstoffkomponenten zu der dosierten Menge Ammoniak. Sie ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Figur 5 dargestellt.

Übersteigt die Temperatur 400 °C, werden am Referenzkatalysator Stickoxide als
 10 Nebenprodukte gebildet. Die N₂-Bildung ist dadurch mit steigenden Temperaturen rückläufig. Im Gegensatz dazu zeigen alle erfindungsgemäßen Zweischicht-Katalysatoren (#2, #3) eine deutlich verbesserte Selektivität zu N₂.

Beispiel 2

Der im Vergleichsbeispiel 1 gezeigte Ammoniak-Schlupf kann durch den Einsatz eines
 15 erfindungsgemäßen Katalysators als SCR-Katalysator vermindert werden. Der Vergleich von NO_x-Umsatz und Ammoniak-Durchbruchkonzentration eines herkömmlichen, mit Eisen ausgetauschten Zeolithen enthaltenden SCR-Katalysators und eines erfindungsgemäßen Katalysator belegt dies. Folgende Katalysatoren wurden untersucht:

- #4: Herkömmlicher SCR-Katalysator auf Basis von mit Eisen
 20 ausgetauschtem Zeolithen, wie in Vergleichsbeispiel 1;
 Abmessung des Wabenkörpers: 25,4 mm Durchmesser, 76,2 mm Länge
- #5: Erfindungsgemäßer Katalysator;
 untere Schicht enthaltend 0,0353 g/l Pd (=1 g/ft³ Pd) geträgert auf
 Zirkonoxid und Aluminiumoxid;
 25 obere Schicht: SCR-Katalysator basierend auf einem Eisen ausge-
 tauschten Zeolithen mit einer NH₃-Speicherkapazität von 58 ml/g
 Katalysatormaterial;
 Abmessung des Wabenkörpers: 25,4 mm Durchmesser, 76,2 mm Länge

Beide Katalysatoren wurden zunächst für die Dauer von 48 Stunden einer synthetischen Hydrothermalalterung im Ofen bei 650°C in einer Atmosphäre aus 10 Vol.-% Sauerstoff und 10 Vol.-% Wasserdampf in Stickstoff unterzogen. Anschließend wurden SCR-Umsatzaktivität und Ammoniak-Konzentration nach Katalysator an einer Modell-

5 gasanlage unter folgenden Bedingungen getestet:

Gaskomponente	Konzentration
Stickoxid NO:	500 vppm
Ammoniak NH ₃ :	450 vppm
Sauerstoff O ₂ :	5 Vol.-%
Wasser H ₂ O:	1,3 Vol.-%.
Stickstoff N ₂ :	Rest
Raumgeschwindigkeit	30.000 h ⁻¹
Gastemperatur [°C]	450; 400; 350; 300; 250; 200, 175, 150

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Figur 6 dargestellt. Es wird deutlich, daß der erfindungsgemäße Katalysator #5 gegenüber dem herkömmlichen, Eisen-Zeolith-

10 basierten SCR-Katalysator #4 nach Hydrothermalalterung im Temperaturbereich 200 – 350°C sowohl einen verbesserten Stickoxid-Umsatz als auch einen verringerten NH₃-Schlupf zeigt.

Vergleichsbeispiel 3

Es wurde ein Katalysator gemäß EP 0 773 057 A1 hergestellt. Dazu wurden auf einen keramischen Wabenkörper mit 62 Zellen/cm² und einer Zellwanddicke von 0,17 mm

15 zunächst 35 g/l einer Beschichtung bestehend aus 1 Gew.-% Platin und einem mit Kupfer ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen (SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 45) enthaltend 2,4 Gew.-% Kupfer aufgebracht. Nach Trocknung und Kalzination der unteren Schicht wurde eine obere Schicht bestehend aus 160 g/l des mit Kupfer ausgetauschten ZSM-5-Zeolithen (SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 45) enthaltend 2,4 Gew.-% Kupfer aufgebracht.

20 Es folgten erneut Trocknung und Kalzination. Der für die Testung fertiggestellte Wabenkörper hatte einen Durchmesser von 25,4 mm und eine Länge von 76,2 mm und enthielt insgesamt 0,353 g/l Platin, bezogen auf das Volumen des Wabenkörpers.

Der so erhaltene Katalysator #6 wurde im Vergleich zu dem erfindungsgemäßen Katalysator #2 aus Beispiel 1 (obere Schicht: 160 g/l) in einem Ammoniak-Desorptionsexperiment in der Modellgasanlage untersucht. Hierzu wurden die Katalysatoren in frisch hergestelltem Zustand zunächst bei 200°C über einen Zeitraum von etwa einer
5 Stunde einer 450 ppm Ammoniak enthaltenden Gasmischung bei einer Raumgeschwindigkeit von 30.000 l/h ausgesetzt. Die Gasmischung enthielt außerdem 5 Vol.-% Sauerstoff und 1,3 Vol.-% Wasserdampf in Stickstoff. Am Ende der Beladungszeit wurde ein vollständiger Durchbruch der dosierten Ammoniakmenge durch den Katalysator beobachtet. Die Ammoniak-Zufuhr wurde abgestellt.

10 Die Katalysatoren wurden nach einer Haltezeit von zwei Minuten bei konstanter Temperatur mit einer Heizrate von 1° pro Sekunde aufgeheizt. Die desorbierende Menge Ammoniak wurde mit Hilfe eines FTIR-Spektrometers gemessen.

Figur 7 zeigt die erhaltenen Ergebnisse für den erfindungsgemäßen Katalysator #2 und den Vergleichskatalysator gemäß EP 0 773 057 A1, #6. Neben den nach Katalysator
15 gemessenen Ammoniak-Konzentrationen sind die vor Katalysator gemessenen Temperaturen über den zeitlichen Verlauf des Experiments aufgetragen. Dargestellt ist nur die Desorptionsphase.

Bei beiden Katalysatoren beginnt die Ammoniak-Desorption bei ca. 210°C. Es ist deutlich zu erkennen, daß aus dem Vergleichskatalysator #6 erheblich mehr Ammoniak
20 desorbiert als aus dem erfindungsgemäßen Katalysator #2. Diese „Überbeladung“ des Katalysators #6 mit Ammoniak führt, wie beschrieben, bei Temperaturschwankungen im dynamischen Betrieb zu unkontrollierten Ammoniak-Desorptionen und somit zu unerwünschten Ammoniak-Durchbrüchen während des Fahrbetriebes.

Patentansprüche

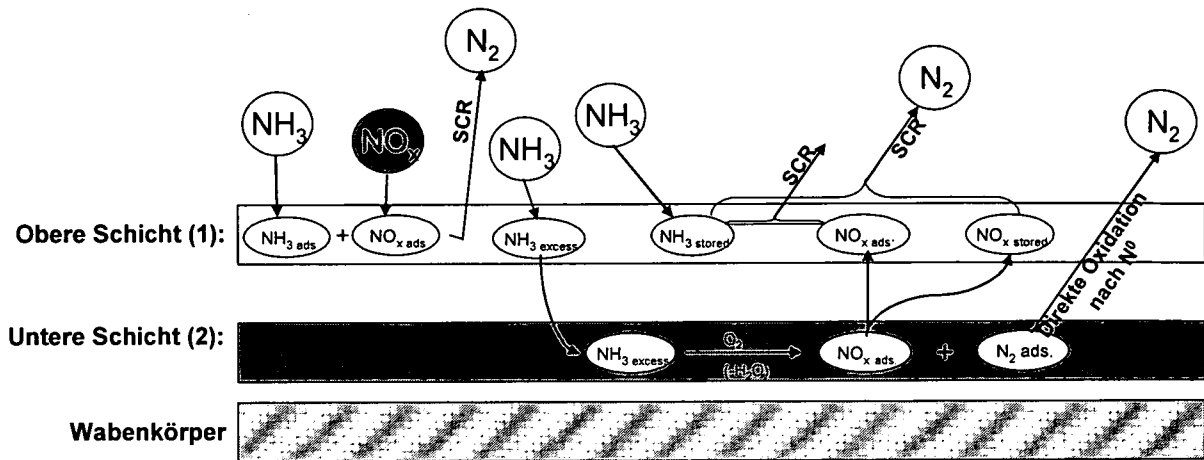
1. Katalysator zur Entfernung von Stickstoff-haltigen Schadgasen aus dem Abgas von Dieselmotoren enthaltend einen Wabenkörper und eine aus zwei übereinander liegenden katalytisch aktiven Schichten bestehende Beschichtung,
5 dadurch gekennzeichnet,
 dass die direkt auf den Wabenkörper aufgebrauchte, untere Schicht einen Oxidationskatalysator enthält, und die darauf aufgebrauchte, obere Schicht ein Ammoniak-Speichermaterial enthält und über eine Ammoniak-Speicherkapazität von mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial verfügt.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass die obere Schicht einen oder mehrere mit Eisen ausgetauschte Zeolithe enthält.
3. Katalysator nach Anspruch 1,
15 dadurch gekennzeichnet,
 dass die untere Schicht frei ist von Ammoniak-Speichermaterialien.
4. Katalysator nach Anspruch 3,
 dadurch gekennzeichnet,
20 dass der in der unteren Schicht enthaltene Oxidationskatalysator Platin oder Palladium oder Mischungen von Platin und Palladium auf einem Trägermaterial ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus aktivem Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Siliziumdioxid und Mischungen oder Mischoxiden davon enthält.
5. Abgasreinigungsanlage zur Entfernung von Stickstoff-haltigen Schadgasen aus dem Abgas von Dieselmotoren enthaltend einen SCR-Katalysator und einen
25 Ammoniak-Sperrkatalysator,
 dadurch gekennzeichnet,
 dass der Ammoniak-Sperrkatalysator einen Wabenkörper und eine aus zwei übereinander liegenden katalytisch aktiven Schichten bestehende Beschichtung enthält, wobei die direkt auf den Wabenkörper aufgebrauchte, untere Schicht einen

Oxidationskatalysator enthält, und die darauf aufgebrauchte, obere Schicht ein Ammoniak-Speichermaterial enthält und über eine Ammoniak-Speicherkapazität von mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial verfügt.

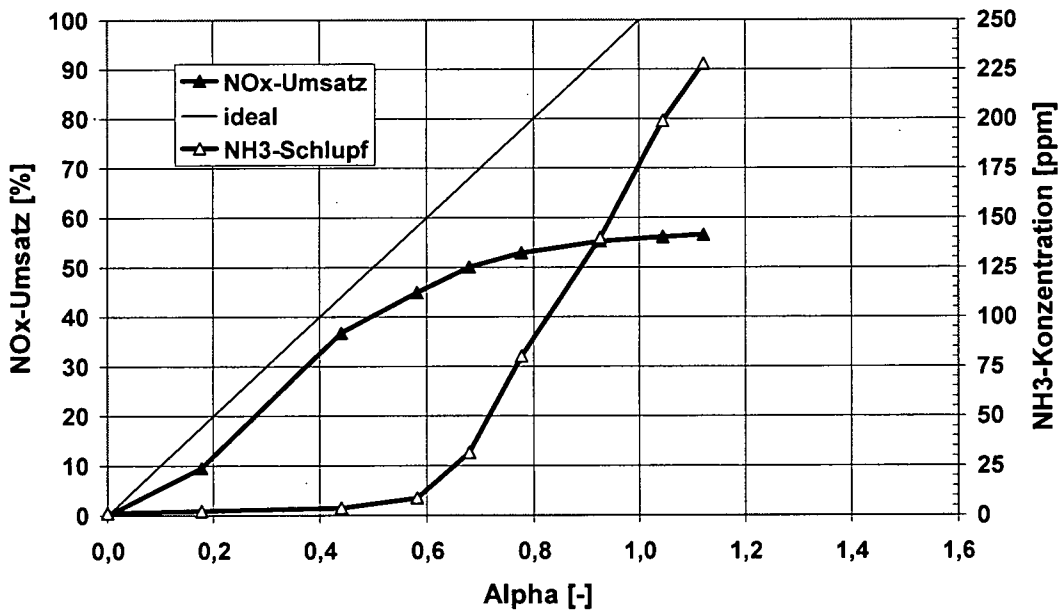
- 5 6. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass auch der SCR-Katalysator in Form einer Beschichtung auf einem Wabenkörper vorliegt und beide Wabenkörper aus einem inerten Material ausgewählt aus Keramik oder Metall bestehen.
- 10 7. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß beide Wabenkörper eine Einheit bilden mit einem vorderen und einem hinteren Teil, und der Oxidationskatalysator sich auf dem hinteren Teil des Wabenkörpers befindet.
- 15 8. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß beide Wabenkörper eine Einheit bilden mit einem vorderen und einem hinteren Teil, und der Oxidationskatalysator sich auf dem hinteren Teil des Wabenkörpers befindet, während der SCR-Katalysator über die gesamte Länge des Wabenkörpers abgeschieden ist und den Oxidationskatalysator auf dem
20 hinteren Teil des Wabenkörpers überdeckt.
9. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der SCR-Katalysator in Form eines Wabenkörpers vorliegt, der vollständig aus dem SCR-Katalysator besteht.
- 25 10. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
daß ein hinterer Teil des SCR-Katalysators als Tragkörper für den Ammoniak-Sperrkatalysator dient.
- 30 11. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß vor dem SCR-Katalysator ein weiterer Oxidationskatalysator zur Oxidation von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid angeordnet ist.

12. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der SCR-Katalysator einen mit Kupfer oder Eisen ausgetauschten Zeolithen
oder einen mit Kupfer und Eisen ausgetauschten Zeolithen oder Mischungen
5 davon enthält.
13. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß der SCR-Katalysator Vanadiumoxid oder Wolframoxid oder Molybdänoxid
auf einem Trägermaterial aus Titanoxid enthält.
- 10 14. Abgasreinigungsanlage zur Entfernung von Stickstoff-haltigen Schadgasen aus
dem Abgas von Dieselmotoren enthaltend einen SCR-Katalysator,
dadurch gekennzeichnet,
dass der SCR-Katalysator einen Wabenkörper und eine aus zwei übereinander
15 liegenden katalytisch aktiven Schichten bestehende Beschichtung enthält, wobei
die direkt auf den Wabenkörper aufgebrachte, untere Schicht einen
Oxidationskatalysator enthält, und die darauf aufgebrachte, obere Schicht ein
Ammoniak-Speichermaterial enthält und über eine Ammoniak-Speicherkapazität
von mindestens 20 Milliliter Ammoniak pro Gramm Katalysatormaterial verfügt.
- 15 15. Verfahren zur Verminderung von Stickstoff-haltigen Schadgasen aus dem Abgas
von Dieselmotoren,
dadurch gekennzeichnet,
daß eine Abgasreinigungsanlage mit einem in Unterbodenposition angeordneten
Konverter verwendet wird, der einen Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis
4 enthält.
- 25 16. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß vor Katalysator Ammoniak oder eine zu Ammoniak zersetzliche Verbindung
in den Abgasstrom eidosiert wird.
- 30 17. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Temperatur im Katalysator zwischen 150°C und 400°C liegt.

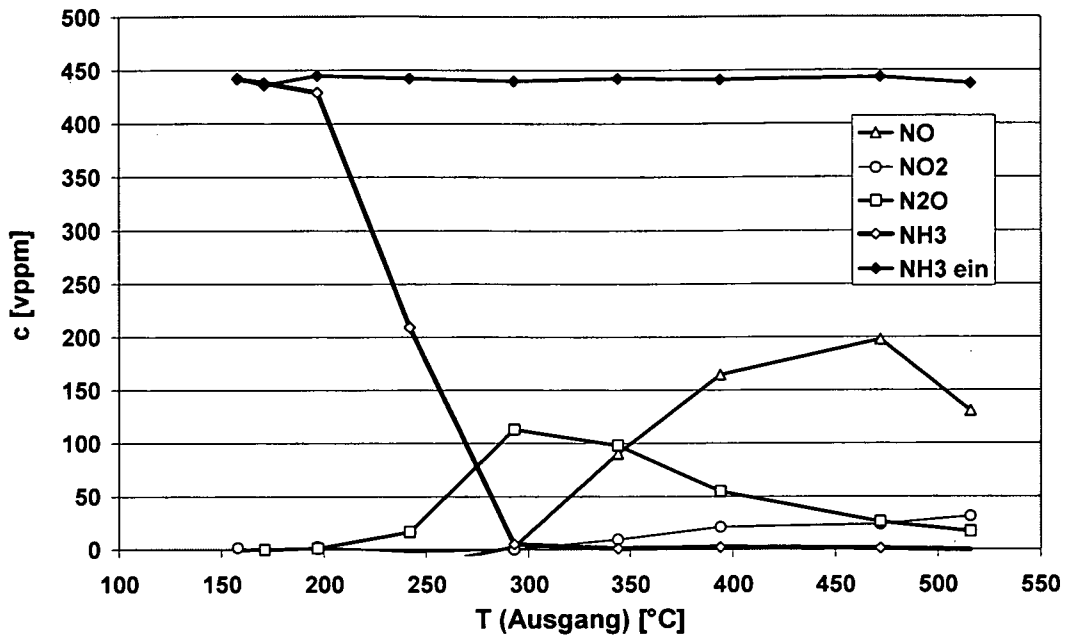
18. Verfahren nach Anspruch 15,
dadurch gekennzeichnet,
daß nach dem Katalysator kein zusätzlicher Ammoniak-Sperrkatalysator
verwendet wird.



Figur 1

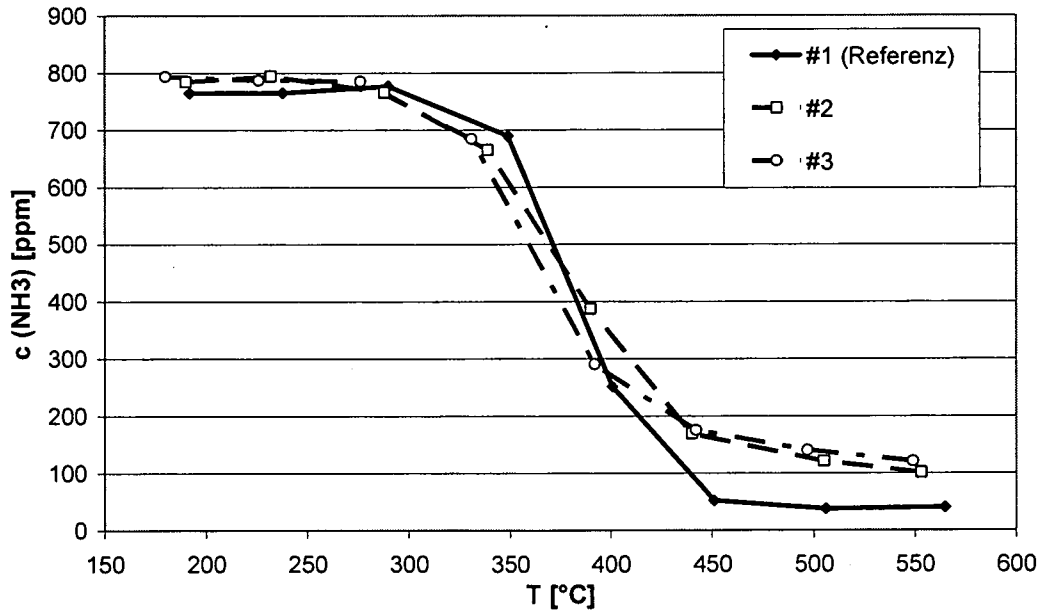


Figur 2



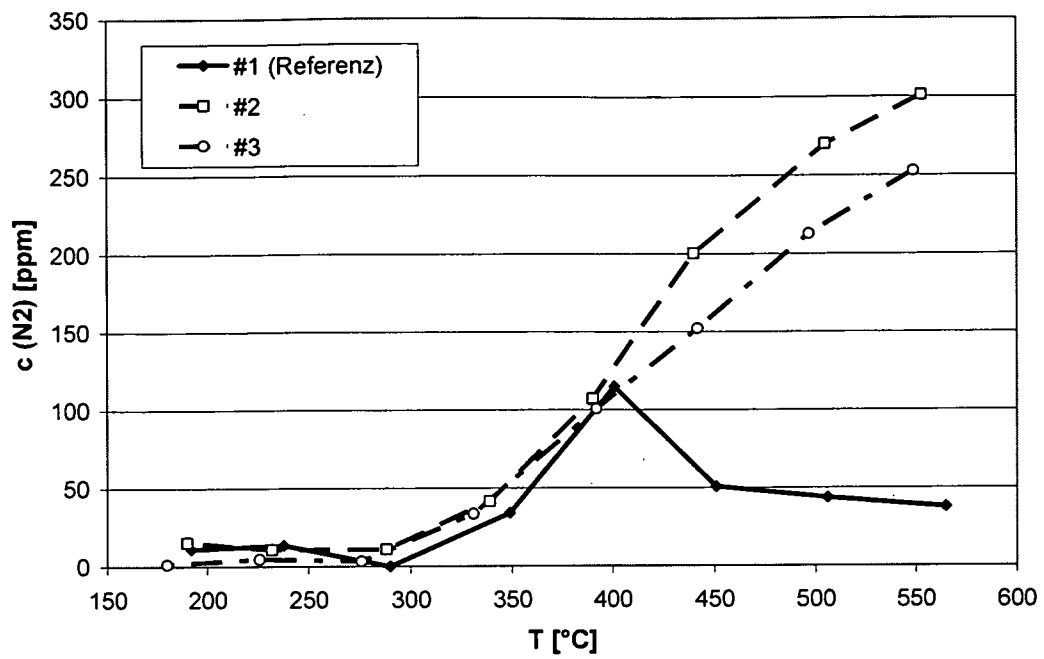
Figur 3

5

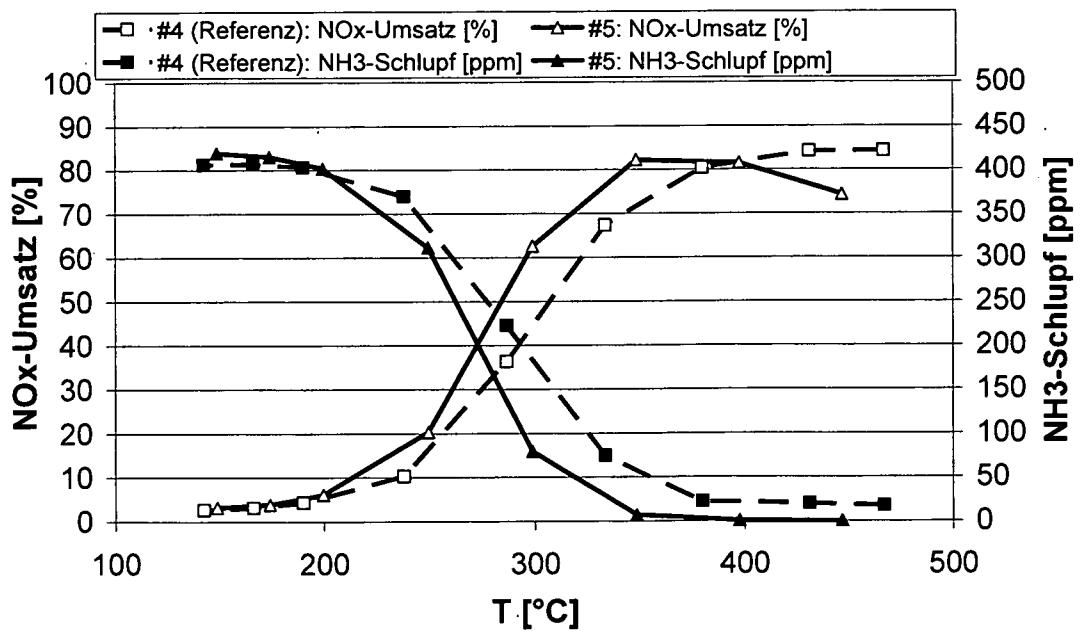


Figur 4

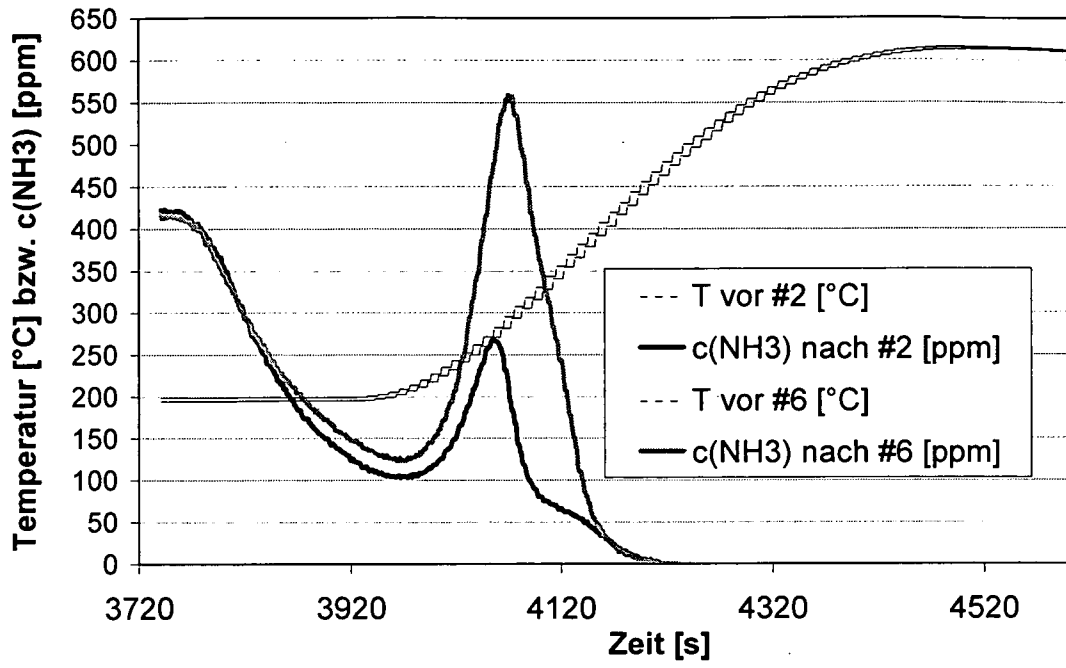
10



Figur 5



Figur 6



Figur 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2007/003922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B01D53/94		
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) B01D		
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 practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 559 021 A2 (DEGUSSA [DE] DEGUSSA [US]) 8 September 1993 (1993-09-08) abstract page 2, lines 1-6 page 3, lines 3-42 page 4, lines 6-19, 53-55 page 5, lines 3-5, 36-38	1-4, 14, 15, 17, 18
X	JP 2005 238195 A (TOKYO ROKI KK; NISSAN DIESEL MOTOR CO) 8 September 2005 (2005-09-08) cited in the application paragraphs [0001], [0005], [0006], [0008], [0009], [0018], [0020], [0024], [0032] - [0034], [0037], [0039], [0041], [0043], [0046], [0060] - [0066] <p style="text-align: center;">-/--</p>	1, 3-8, 11, 13-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		*I* 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
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	*E* earlier document but published on or after the international filing date	*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
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	*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.
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	*&* document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search <p style="text-align: center;">7 August 2007</p>	Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">16/08/2007</p>	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <p style="text-align: center;">Howe, Patrick</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/003922

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X,P	-& EP 1 736 232 A (TOKYO ROKI KK [JP]; NISSAN DIESEL MOTOR CO [JP]) 27 December 2006 (2006-12-27) cited in the application abstract; figure 1 paragraphs [0002], [0006], [0007], [0009], [0010], [0020], [0022], [0027], [0028], [0035] - [0037], [0040], [0042] - [0044], [0046], [0049], [0063] - [0068] -----	1,3-8, 11,13-18
X	JP 06 190282 A (IDEMITSU KOSAN CO; NISSAN MOTOR) 12 July 1994 (1994-07-12) the whole document -----	1-4,14, 15,17,18
X	EP 0 773 057 A1 (TOYOTA MOTOR CO LTD [JP]) 14 May 1997 (1997-05-14) cited in the application abstract; figure 4 column 2, lines 29-39 column 3, lines 30-43 column 4, lines 40-45 column 5, lines 1-7 column 7, lines 27-42 column 9, lines 33-54 -----	1,14-18
X	JP 01 127044 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV; TOYOTA MOTOR CORP) 19 May 1989 (1989-05-19) the whole document -----	1,3,4, 14,15
X,P	EP 1 685 891 A (VALTION TEKNILLINEN [FI]; HONDA MOTOR CO LTD [JP]) 2 August 2006 (2006-08-02) abstract paragraphs [0001], [0014], [0017] - [0020], [0039] - [0042], [0052], [0094], [0095], [0112], [0114], [0120] -----	1-4,14, 15,17,18
A	EP 1 264 628 A (OMG AG & CO KG [DE]) 11 December 2002 (2002-12-11) abstract -----	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2007/003922

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0559021	A2	08-09-1993	AT 129427 T	15-11-1995
			AU 3395393 A	09-09-1993
			BR 9300731 A	08-09-1993
			CA 2090882 A1	05-09-1993
			CN 1079413 A	15-12-1993
			CZ 9203799 A3	16-02-1994
			DE 4206699 A1	09-09-1993
			ES 2079219 T3	01-01-1996
			HU 66374 A2	28-11-1994
			JP 3502408 B2	02-03-2004
			JP 6071179 A	15-03-1994
			MX 9301179 A1	29-07-1994
			PL 297926 A1	15-11-1993
			RO 111164 B1	30-07-1996
			TR 26500 A	15-03-1995
			US 5354720 A	11-10-1994
			ZA 9301486 A	04-10-1993
JP 2005238195	A	08-09-2005	CN 1946470 A	11-04-2007
			EP 1736232 A1	27-12-2006
			WO 2005082494 A1	09-09-2005
EP 1736232	A	27-12-2006	CN 1946470 A	11-04-2007
			JP 2005238195 A	08-09-2005
			WO 2005082494 A1	09-09-2005
JP 6190282	A	12-07-1994	NONE	
EP 0773057	A1	14-05-1997	DE 69623232 D1	02-10-2002
			DE 69623232 T2	30-04-2003
			US 6133185 A	17-10-2000
JP 1127044	A	19-05-1989	NONE	
EP 1685891	A	02-08-2006	WO 2005044426 A1	19-05-2005
EP 1264628	A	11-12-2002	AT 296155 T	15-06-2005
			DE 50203207 D1	30-06-2005
			WO 02100520 A1	19-12-2002
			JP 2004533320 T	04-11-2004
			US 2004209769 A1	21-10-2004