



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 60 955 A1** 2005.07.21

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 60 955.5**
(22) Anmeldetag: **23.12.2003**
(43) Offenlegungstag: **21.07.2005**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/94**
B01J 23/40, F01N 3/08

(71) Anmelder:
Umicore AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
Pfeifer, Marcus, Dr., 42719 Solingen, DE; Söger, Nicola, Dr., 63456 Hanau, DE; Spurk, Paul, Dr., 64331 Weiterstadt, DE; Staab, Roger, 63579 Freigericht, DE; Kühn, Christian, 63594 Hasselroth, DE; Giesshoff, Jürgen, Dr., 63599 Biebergemünd, DE; Lox, Egbert, Dr., 36355 Grebenhain, DE; Kreuzer, Thomas, Dr., 61184 Karben, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Abgasreinigungsanlage und Verfahren zur Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren mit Hilfe von katalytisch erzeugtem Ammoniak**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Abgasreinigungsanlage für einen mager betriebenen Verbrennungsmotor aus mindestens einem ersten Katalysator und einem nachgeschalteten zweiten Katalysator, wobei der erste Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak aus entsprechenden Abgasbestandteilen erzeugt und der zweite Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung den vom ersten Katalysator erzeugten Ammoniak zwischenspeichert und bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltene Stickoxide (NO_x) einer Reduktionsreaktion unter Verwendung des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel unterzieht. Die Abgasreinigungsanlage ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abgasreinigungsanlage hinter dem zweiten Katalysator einen dritten, edelmetallhaltigen Katalysator aufweist, der wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium auf Trägermaterialien enthält, wobei die Trägermaterialien in der Lage sind, bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak zu speichern und bei magerer Abgaszusammensetzung Ammoniak freizusetzen.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Abgasreinigungsanlage für die Entfernung von Stickoxiden aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren mit Hilfe von katalytisch erzeugtem Ammoniak sowie ein Verfahren zur Reinigung des Abgases von mager betriebenen Verbrennungsmotoren, insbesondere von Dieselmotoren.

Stand der Technik

[0002] Mager betriebene Verbrennungsmotoren werden im folgenden auch als Magermotoren bezeichnet. Sie werden mit einem mageren Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben. Ihr Abgas enthält daher neben den üblichen Schadstoffen Kohlenmonoxid (CO), Stickoxide (NO_x) und unverbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Partikeln (PM) einen hohen Anteil von bis zu 15 Vol.-% Sauerstoff, so daß das Abgas netto oxidierend wirkt. Daher lassen sich die für stöchiometrisch betriebene Verbrennungsmotoren üblichen Abgasreinigungsverfahren mittels Dreiweg-Katalysatoren nicht anwenden. Insbesondere bereitet die Umsetzung der Stickoxide zu Stickstoff in der oxidierenden Abgasatmosphäre erhebliche Schwierigkeiten.

[0003] Die Hauptkomponenten der Stickoxide im Abgas von Magermotoren sind Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO₂), wobei Stickstoffmonoxid den größten Anteil bildet. Je nach Betriebsbedingungen des Verbrennungsmotors beträgt der Anteil von Stickstoffmonoxid an den Gesamtstickoxiden 60 bis 95 Vol.-%.

[0004] Zur Reduktion von Stickoxiden in oxidierenden Abgasen ist schon seit langem das Verfahren der selektiven katalytischen Reduktion (SCR = Selective Catalytic Reduction) bekannt. Hierbei wird dem Abgas als Reduktionsmittel Ammoniak zugegeben und dieses Gasmisch dann über einen Katalysator für die selektive katalytische Reduktion geleitet (SCR-Katalysator). Am SCR-Katalysator werden die Stickoxide selektiv mit dem Ammoniak zu Stickstoff und Wasser umgesetzt. Dieses Verfahren wird heute großtechnisch bei der Reinigung von Kraftwerksabgasen eingesetzt. Typische SCR-Katalysatoren enthalten als katalytisch aktive Komponenten zum Beispiel Feststoffsäuren aus dem System TiO₂/WO₃/MoO₃/V₂O₅/SiO₃/SO₃. Andere SCR-Katalysatoren basieren auf mit Übergangsmetallen ausgetauschten, säurebeständigen Zeolithen, wie zum Beispiel dealuminiertem Y-Zeolith, Mordenit, Silicalit oder ZSM-5. Die Katalysatoren können darüber hinaus weitere Komponenten wie zum Beispiel Kupfer, Eisen, Cer und Mangan enthalten.

[0005] SCR-Katalysatoren auf der Basis von Feststoffsäuresystemen oder auf der Basis von Zeolithen werden im folgenden als Standard-SCR-Katalysatoren bezeichnet. Sie weisen stets auch ein gewisses Speichervermögen für Ammoniak auf. Ihre Arbeitstemperatur liegt etwa zwischen 300 und 500 °C.

[0006] Wegen der Notwendigkeit, dem Abgas ein Reduktionsmittel zusetzen zu müssen, ist das SCR-Verfahren für den Einsatz in mobilen Anwendungen sehr aufwendig. Als Alternative zum SCR-Verfahren wurde daher die NO_x-Speichertechnologie entwickelt. Hierbei werden die im mageren Abgas enthaltenen Stickoxide auf einem Stickoxid-Speicherkatalysator in Form von Nitraten zwischengespeichert. Nach Erschöpfung der Speicherkapazität des Speicherkatalysators muß er regeneriert werden. Hierzu wird der Verbrennungsmotor kurzzeitig mit einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch betrieben, das heißt dem Luft/Kraftstoff-Gemisch wird mehr Kraftstoff zugeführt als mit der Verbrennungsluft vollständig verbrannt werden kann – das Abgas ist fett. Es enthält also noch unverbrannte Kohlenwasserstoffe. Im fetten Abgas werden die gespeicherten Nitrate zu Stickoxiden zersetzt und mit den im fetten Abgas enthaltenen unverbrannten Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel zu Stickstoff und Wasser umgesetzt.

[0007] Zur Speicherung der Stickoxide in Form von Nitraten enthalten Stickoxid-Speicherkatalysatoren basische Komponenten wie die Metalloxide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, aber auch Seltenerdmetalle wie Ceroxid und Lanthanoxid. Bevorzugt werden Bariumoxid und Strontiumoxid eingesetzt. Außerdem enthalten die Stickoxid-Speicherkatalysatoren noch katalytisch aktive Edelmetalle, zumeist Platin. Aufgabe dieser Edelmetalle ist es, das im Abgas überwiegend vorhandene Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid zu oxidieren. Erst dieses ist in der Lage, unter Mitwirkung des Wasserdampfes im Abgas mit den Speicherkomponenten zu Nitraten zu reagieren. Während der Regeneration des Speicherkatalysators erfolgt an den katalytisch aktiven Edelmetallen die Reduktion der desorbierten Stickoxide zu Stickstoff und Wasser.

[0008] Wesentlich für die Anwendung der Stickoxid-Speichertechnologie für die Reinigung der Abgase von Magermotoren ist ein zyklischer Betrieb des Motors mit einem mageren und einem fetten Luft/Kraftstoff-Gemisch. Der Magerbetrieb ist dabei der normale Fahrbetrieb des Magermotors. Während dieser Betriebsphase werden die Stickoxide im Abgas vom Speicherkatalysator gespeichert (Speicherphase). Während des Fettbetriebs werden die Stickoxide wieder desorbiert und umgesetzt (Desorptionsphase). Die Speicherphase dauert

gewöhnlich 1 bis 2 Minuten, während die Desorptionsphase nur einen kurzen Zeitraum von 1 bis 20 Sekunden benötigt.

[0009] Nachteile der Stickoxid-Speichertechnologie sind die leichte Vergiftbarkeit der Speicherkomponenten durch Schwefel und die relativ geringen Umsatzraten von maximal 60 bis 70 %. Die SCR-Technologie ist bezüglich ihrer Umsatzraten, ihrem Temperatur-Aktivitätsbereich und ihrer Dauerhaltbarkeit der Stickoxid-Speichertechnologie überlegen, allerdings ist hier die Verwendung eines zweiten Betriebsstoffes – Ammoniak oder einer zu Ammoniak zersetzbaren Vorläuferverbindung wie Harnstoff oder Ammoniumcarbamat – nötig.

[0010] Von der EP 0 773 354 A1 wurde nun vorgeschlagen, den für die SCR-Reaktion benötigten Ammoniak aus den Abgasbestandteilen an Bord des Kraftfahrzeugs zu synthetisieren. Hierzu wird das Abgas über einen Dreiwegkatalysator und anschließend über einen SCR-Katalysator geleitet und der Motor alternierend mit mageren und fetten Luft/Kraftstoffgemischen betrieben. Während der Betriebsphasen mit fetten Luft/Kraftstoff-Gemischen bildet der Dreiwegkatalysator Ammoniak aus den im Abgas enthaltenen Stickoxiden, das auf dem SCR-Katalysator zwischengespeichert wird. Während der Betriebsphasen mit mageren Luft/Kraftstoffgemischen passieren die im Abgas enthaltenen Stickoxide den Dreiwegkatalysator nahezu unverändert und werden durch den vom SCR-Katalysator adsorbierten Ammoniak zu Stickstoff und Wasser reduziert.

[0011] Die DE 198 20 828 A1 beschreibt eine Weiterbildung dieses Verfahrens, die darin besteht, daß vor den beiden Katalysatoren ein Stickoxid-Speicherkatalysator als dritter Katalysator in den Abgasstrang eingefügt wird, der bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide zwischenspeichert und bei fetter Abgaszusammensetzung wieder freisetzt und teilweise direkt mit dem im fetten Abgas vorhandenen Reduktionsmitteln wie Kohlenmonoxid oder Wasserstoff reduziert. Hierdurch soll ein insgesamt erhöhter Umsatz der Stickoxide erreichbar sein, da ein Teil der vorhandenen Stickoxide schon durch den Stickoxid-Speicherkatalysator reduziert werden. Bei magerer Abgaszusammensetzung können dann die vom Stickoxid-Speicher nicht eingespeicherten Stickoxide am SCR-Katalysator unter Verbrauch des eingespeicherten Ammoniaks umgesetzt werden.

[0012] Die EP 1 226 861 A1 führt als weitere Verbesserungsmöglichkeit die Integration eines Oxidationskatalysators vor dem SCR-Katalysator im Abgasstrang an. Mit Hilfe dieses Oxidationskatalysators wird unter mageren Betriebsbedingungen ein Teil der im Abgas vornehmlich als NO vorliegenden Stickoxide zu NO₂ oxidiert. Es ist vielfach beschrieben, daß bei Temperaturen unterhalb von etwa 300 °C ein NO/NO₂ Gemisch in der SCR-Reaktion reaktiver ist, als reines NO, so daß der SCR-Katalysator bereits bei tieferen Temperaturen deutlich höhere Umsätze erzielt.

Aufgabenstellung

[0013] Alle drei Vorschläge führen zwar zu verbesserten Umsätzen der von Mager- und Dieselmotoren emittierten Stickoxide, zur Erfüllung der zukünftigen Abgasnormen ist jedoch eine weitere Verbesserung des Stickoxidumsatzes notwendig. Insbesondere beim Dieselmotor muß die Tieftemperaturaktivität des Katalysatorsystems im Temperaturbereich zwischen 150 °C und 250 °C erhöht werden. Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Abgasreinigungsanlage zur Verfügung zu stellen, die eine weitere Verbesserung des Stickoxidumsatzes im Abgas von Mager- und Dieselmotoren ermöglicht.

[0014] Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Abgasreinigungsanlage für einen Verbrennungsmotor, welche in Strömungsrichtung des Abgases mindestens einen ersten Katalysator und einen nachgeschalteten zweiten Katalysator aufweist, wobei der erste Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak aus entsprechenden Abgasbestandteilen erzeugt und der zweite Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung den vom ersten Katalysator erzeugten Ammoniak zwischenspeichert und bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltene Stickoxide (NO_x) einer Reduktionsreaktion unter Verwendung des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel unterzieht. Diese Abgasreinigungsanlage ist dadurch gekennzeichnet, daß die Abgasreinigungsanlage hinter dem zweiten Katalysator einen dritten, edelmetallhaltigen Katalysator aufweist, der wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium auf Trägermaterialien enthält, die in der Lage sind, bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak zu speichern und bei magerer Abgaszusammensetzung Ammoniak freizusetzen.

[0015] Platingruppenmetalle enthaltende Katalysatoren, insbesondere Platin oder Palladium enthaltende Katalysatoren, sind im Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C hochreaktiv bezüglich der SCR-Reaktion. Bei höheren Temperaturen können diese Katalysatoren allerdings nicht wirkungsvoll eingesetzt werden, da sie bei diesen Temperaturen das zur Reduktion der Stickoxide eingesetzte Ammoniak zu Stickstoff oder zu Stick-

oxiden umsetzen. Erfindungsgemäß werden daher zwei verschiedene SCR-Katalysatoren miteinander kombiniert: ein Standard-SCR-Katalysator mit einem edelmetallhaltigen Katalysator. Auf diese Weise können sich die Temperatur-Aktivitätsbereiche beider SCR-Katalysatoren ergänzen; der edelmetallhaltige SCR-Katalysator deckt den Temperaturbereich zwischen 150 und 250 °C ab, der Standard-SCR-Katalysator den Temperaturbereich oberhalb von 250 °C. Bezüglich der Reihenfolge ist es entscheidend, daß der Standard-SCR-Katalysator vor dem edelmetallhaltigen Katalysator angeordnet wird, da sonst bei höheren Temperaturen das in den Fettphasen gebildete Ammoniak bereits durch den edelmetallhaltigen SCR-Katalysator in unerwünschter Weise zu Stickstoff oder Stickoxiden oxidiert und damit nicht mehr dem Standard-SCR-Katalysator als Reduktionsmittel zur Verfügung stehen würde.

[0016] In den Fettphasen wird das gebildete Ammoniak im Standard-SCR-Katalysator eingespeichert. Im Magerbetrieb wird bei höheren Temperaturen zwischen etwa 300 °C und 500 °C das gespeicherte Ammoniak mit den Stickoxiden des Abgases direkt auf dem Standard-SCR-Katalysator umgesetzt. Bei Temperaturen von etwa 200 bis 300 °C, das heißt unterhalb des Aktivitätsbereichs des Standard-SCR-Katalysators, wird das während der Fettphasen gespeicherte Ammoniak von dem edelmetallhaltigen dritten Katalysator mit den Stickoxiden des Abgases umgesetzt.

[0017] Mit der vorgeschlagenen Abgasreinigungsanlage gelingt es, den Stickoxid-Umsatz besonders bei tiefen Temperaturen erheblich zu steigern. Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Abgasreinigungsanlage für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren eingesetzt.

[0018] In verschiedenen Versuchen zeigte sich, daß es für die beschriebene Anwendung unzureichend ist, übliche, edelmetallhaltige Katalysatoren wie beispielsweise Dieseloxydationskatalysatoren als SCR-Katalysatoren einzusetzen. Solche Katalysatoren enthalten zum Beispiel Platin auf einem aktiven Aluminiumoxid als Trägermaterial.

[0019] Anders als beim Standard-SCR-Verfahren, bei dem kontinuierlich Ammoniak oder eine zu Ammoniak zersetzbare Verbindung dem Abgas zugeführt wird, muß der SCR-Katalysator in der vorliegenden Anwendung über eine entsprechend hohe Ammoniakspeicherkapazität verfügen, die ihn dazu befähigt, in den Fettphasen gebildetes Ammoniak zu speichern und das gespeicherte Ammoniak in den Magerphasen mit den Stickoxiden des Abgases umzusetzen. Während Standard-SCR-Katalysatoren über ein solches Ammoniakspeichervermögen verfügen, ist das bei typischen, edelmetallhaltigen Katalysatoren wie beispielsweise Dieseloxydationskatalysatoren nicht gegeben, da die in diesen Katalysatoren für die Edelmetalle verwendeten Trägermaterialien nur ein geringes Speichervermögen für Ammoniak aufweisen.

[0020] Erfindungsgemäß werden daher die Platingruppenmetalle des dritten Katalysators auf Trägermaterialien mit entsprechend hoher Ammoniakspeicherkapazität aufgebracht. Geeignete Trägermaterialien mit einer Speicherkapazität für Ammoniak sind zum Beispiel die für Standard-SCR-Katalysatoren eingesetzten oxidischen Materialien ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid, Titanoxid/Aluminiumoxid, Titanoxid/Siliciumdioxid, Vanadin, Vanadin/Wolframoxid, Vanadin/Molybdänoxid oder Zeolithe oder Mischungen davon.

[0021] Zur Minimierung der Druckverluste in der Abgasreinigungsanlage ist der dritte Katalysator bevorzugt auf einer abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators aufgebracht, wobei diese Zone 5 bis 50 % der Gesamtlänge L des zweiten Katalysators beträgt. Hierbei sind drei Fälle zu unterscheiden:

- Der dritte Katalysator wird durch Platingruppenmetalle gebildet, die zuvor auf Trägermaterialien mit einer Speicherkapazität für Ammoniak abgeschieden wurden, und liegt in Form einer Beschichtung auf der abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators vor.
- Der dritte Katalysator wird durch Platingruppenmetalle gebildet, die zuvor auf Trägermaterialien ohne oder mit nur geringer Speicherkapazität für Ammoniak abgeschieden wurden. Auch in diesem Fall kann der dritte Katalysator in Form einer Beschichtung auf die abströmseitige Zone des zweiten Katalysators aufgebracht werden. Die notwendige Speicherkapazität für Ammoniak wird in diesem Fall durch den darunter liegenden zweiten Katalysator zur Verfügung gestellt.
- Besonders bevorzugt wird aber der dritte Katalysator durch Imprägnieren der abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators mit Platin, Palladium oder Rhodium enthaltenden Verbindungen hergestellt. In diesem Fall bilden also die Materialien des zweiten Katalysators die Trägermaterialien für die Platingruppenmetalle des dritten Katalysators und stellen gleichzeitig die notwendige Speicherkapazität für Ammoniak zur Verfügung.

[0022] Die Aufbringung des dritten Katalysators auf einer abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators hat

sich als vorteilhaft erwiesen. Offensichtlich wird der in der abströmseitigen Zone bei der Umsetzung der Stickoxide verbrauchte Ammoniak durch Nachlieferung vom restlichen Teil des zweiten Katalysators ersetzt.

[0023] Die Herstellung des dritten Katalysators in Form einer Beschichtung auf der abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators führt zu einem etwas erhöhten Abgasgegendruck. Dieser Nachteil entfällt allerdings bei der Herstellung des dritten Katalysators durch Imprägnierung der abströmseitigen Zone.

[0024] Wie schon erläutert, handelt es sich bei dem zweiten Katalysator um einen Standard-SCR-Katalysator, welcher wenigsten einen mit einem Übergangsmetall ausgetauschten Zeolithen aufweist oder ein Feststoffsäuresystem enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid oder Titanoxid/Aluminiumoxid oder Titanoxid/Siliciumdioxid in Verbindung mit Vanadin, Vanadin/Wolframoxid oder Vanadin/Molybdänoxid oder Zeolithe oder Mischungen davon.

[0025] Die katalytisch aktiven Komponenten des SCR-Katalysators (Zeolithe oder Feststoffsäuresystem) können entweder auf die Strömungskanäle eines inertten Wabenkörpers aus Cordierit oder Metall in Form einer Beschichtung aufgebracht werden. Der SCR-Katalysator liegt dann als sogenannter Beschichtungskatalysator vor. Alternativ können die katalytisch aktiven Komponenten auch zu einer extrudierbaren Masse verarbeitet und zu einem Wabenkörper mit Strömungskanälen für das Abgas extrudiert werden. In diesem Fall wird von einem extrudierten Katalysator gesprochen.

[0026] Der erste Katalysator der erfindungsgemäßen Abgasreinigungsanlage hat die Aufgabe, bei fetter Abgaszusammensetzung aus den Komponenten des Abgases Ammoniak zu bilden, welcher dann auf den nachgeschalteten Katalysatoren gespeichert und während der Magerphasen für die Reduktion der Stickoxide verbraucht wird. Herkömmliche Dreiweg-Katalysatoren sind hierfür gut geeignet, aber auch andere Katalysatoren, die diese Funktion erfüllen, können eingesetzt werden.

[0027] Die Erfindung wird nun an Hand der [Fig. 1](#) bis [Fig. 4](#) und der Beispiele näher erläutert.

[0028] Es zeigen:

[0029] [Fig. 1](#) bis [Fig. 5](#): Blockschaltbilder von verschiedene Ausführungsformen der Abgasreinigungsanlage gemäß der Erfindung

[0030] [Fig. 6](#): NO_x-Umsatzkurve im synthetischen Abgas für eine Abgasreinigungsanlage

- a) mit einem NO_x-Speicher-katalysator (gealtert) und
- b) mit einem NO_x-Speicher-katalysator (gealtert) und einem nachgeschalteten Standard-SCR-Katalysator auf Basis von mit Metallionen ausgetauschten Zeolithen

[0031] [Fig. 7](#): NO_x-Umsatzkurve im synthetischen Abgas für eine Abgasreinigungsanlage

- a) mit einem NO_x-Speicher-katalysator (gealtert),
- b) mit einem NO_x-Speicher-katalysator (gealtert) + Standard-SCR-Katalysator + nachgeschaltetem Dieseloxidationskatalysator
- c) mit einem NO_x-Speicher-katalysator (gealtert) + Standard-SCR-Katalysator mit Pt-haltiger Zonenbeschichtung

[0032] [Fig. 1](#) zeigt ein Blockschaltbild einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Abgasreinigungsanlage. Sie enthält in Strömungsrichtung des Abgases hintereinander angeordnet einen Dreiweg-Katalysator (1), einen Standard-SCR-Katalysator (2) und einen Platingruppenmetalle enthaltenden Katalysator (3), wobei die Katalysatoren (2) und (3) jeweils in der Lage sind, während der Fettphasen das von Katalysator (1) gebildete Ammoniak zu speichern.

[0033] [Fig. 2](#) zeigt eine bevorzugte Variante der Abgasreinigungsanlage von [Fig. 1](#). Hier ist Katalysator (3) auf einer abströmseitigen Zone des Katalysators (2) aufgebracht. Die Breite dieser Zone beträgt 5 bis 50 % der Länge L des Katalysators (2).

[0034] [Fig. 3](#) zeigt eine weitere Ausführungsform der erfindungsgemäßen Abgasreinigungsanlage. Zwischen dem ersten und dem zweiten Katalysator ist ein vierter Katalysator (4) angeordnet, bei dem es sich um einen Stickoxid-Speicher-katalysator handelt, das heißt dieser Katalysator speichert bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide und setzt sie bei fetter Abgaszusammensetzung wieder frei, so daß sie dann zumindest teilweise mit Hilfe der im fetten Abgas vorhandenen Reduktionsmittel wie Kohlenwas-

serstoffe, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert werden können.

[0035] In [Fig. 4](#) übernimmt der Stickoxid-Speicherkatalysator (4) auch die Funktion des Dreiweg-Katalysators (1), so daß auf diesen verzichtet werden kann. Diese Anordnung ist besonders vorteilhaft bei der Abgasreinigung von Dieselmotoren.

[0036] [Fig. 5](#) zeigt eine weitere Variante der Ausführungsform von [Fig. 3](#). Hierbei ist der Stickoxid-Speicherkatalysator (4) durch einen Oxidationskatalysator (5) ersetzt, der bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide teilweise zu Stickstoffdioxid oxidiert und dadurch die Umsetzung der Stickoxide am nachfolgenden SCR-Katalysator verbessert.

Ausführungsbeispiel

[0037] Es wurden vier Katalysatoren durch Beschichten von konventionellen Wabenkörpern aus Cordierit (Zelldichte 62 cm⁻²) mit den folgenden Eigenschaften hergestellt:

1. NO_x-Speicherkatalysator

Edelmetalle:	Pt/Rh
Konzentration:	1,94 g pro Liter Wabenkörpervolumen (g/l); entspricht 55 g/ft ³ ;
Gewichtsverhältnis:	Pt/Rh = 10:1
Zusammensetzung:	Pt/Rh auf zirkonstabilisiertem Ceroxid Aluminiumoxid Bariumcarbonat
Abmessungen:	∅ = 25,4 mm; Länge = 76,2 mm (1" × 3")

2. SCR-Katalysator

Edelmetalle:	keine
Zusammensetzung:	mit Eisen ausgetauschter ZSM-5 Zeolith
Abmessungen:	∅ = 25,4 mm; Länge = 76,2 mm (1" × 3")

3. Diesel-Oxidationskatalysator

Edelmetalle:	Pt
Konzentration:	0,35 g pro Liter Wabenkörpervolumen (g/l); entspricht 10 g/ft ³ ;
Zusammensetzung:	Pt auf mit Silicium stabilisiertem Aluminiumoxid; Zeolith
Abmessungen:	WC-Beladung 70 g/l ∅ = 25,4 mm; Länge = 25,4 mm (1" × 1")

4. SCR-Katalysator mit Pt-haltiger Zonenimprägnierung

Zusammensetzung:	mit Eisen ausgetauschter ZSM-5 Zeolith
Abmessungen:	∅ = 25,4 mm; Länge = 76,2 mm (1" × 4")
Pt-Beschichtung:	abströmseitig auf 25,4 mm Länge mit Diesel-Oxidationskatalysator wie unter 3 (WC-Beladung 70 g/l)

[0038] Die Katalysatoren wurden für 10 Stunden hydrothermal bei einer Temperatur von 800 °C im Ofen gealtert und anschließend in unterschiedlichen Kombinationen auf ihre Fähigkeit zur Entfernung der Stickoxide aus einem sauerstoffreichen Abgas überprüft.

[0039] Die Überprüfung der katalytischen Aktivität erfolgte mit Hilfe eines Modell-Abgases mit den folgenden Zusammensetzungen:

Tabelle: Meßbedingungen für die Bestimmung der katalytischen Aktivität an einer Modellgas-Anlage:

		Magerphase	Fettphase
Dauer	[s]	80	10
λ		1,5	0,8
NO	[vol.-ppm]	500	500
O₂	[vol.-%]	8	0
CO₂	[vol.-%]	10	10
HC	[vol.-ppm]	300	300
CO	[vol.-%]	0	4
H₂	[vol.-%]	0	1.3
H₂O	[vol.-ppm]	10	10
N₂		Rest	Rest
Volumenstrom	[Nm ³ /h]	1931	1931

λ : auf stöchiometrische Bedingungen normiertes Luft/Kraftstoff-Verhältnis (auch: Luftzahl)

[0040] [Fig. 6](#) zeigt, daß der NO_x-Umsatz für den Stickoxid-Speicherkatalysator (Kurve a)) im Mager/Fett-Betrieb durch einen dahintergeschalteten Standard-SCR-Katalysator (Kurve b)) auf Basis von mit Eisen ausgetauschten Zeolithen deutlich erhöht werden kann – vor allem im Temperaturbereich oberhalb von 230 °C. Unterhalb dieser Temperaturgrenze sind die NO_x-Umsätze des NO_x-Speicherkatalysators alleine und in Kombination mit dem SCR-Katalysator praktisch identisch. Bei diesen tiefen Temperaturen zeigt der Standard-SCR-Katalysator im vorliegenden NO₂-freien Modellabgas also kaum Aktivität.

[0041] [Fig. 7](#) vergleicht den NO_x-Umsatz desselben NO_x-Speicherkatalysators im Mager/Fett-Betrieb (Kurve a)) mit einer Kombination des NO_x-Speicherkatalysators mit dem dahintergeschalteten Standard-SCR-Katalysator sowie einem dahinter angeordneten Diesel-Oxidationskatalysator (Kurve c)). Weiterhin ist die NO_x-Umsatzkurve desselben NO_x-Speicherkatalysators im Mager/Fett-Betrieb mit dem dahintergeschalteten Standard-SCR-Katalysator gezeigt, wobei der Standard-SCR-Katalysator zusätzlich abströmseitig gemäß der Erfindung über 25 % seiner Länge mit einer Pt-haltigen Beschichtung versehen wurde (Kurve d)). Diese Pt-haltige Beschichtung entspricht in ihrer Beladungsmenge, ihrem Edelmetallgehalt von (0,35 g/l) Platin und in ihrer chemischen Zusammensetzung genau dem zuvor beschriebenen Dieseloxidationskatalysator, so daß Unterschiede in den NO_x-Umsatzkurven beider Systeme nicht auf unterschiedliche Aktivitäten der edelmetallhaltigen Beschichtung zurückzuführen sind.

[0042] Es ist erkennbar, daß der hinter dem SCR-Katalysator angeordnete, zusätzliche Dieseloxidationskatalysator keinen Vorteil für das System bringt. Bei mittleren Temperaturen ist sogar ein Rückgang des NO_x-Umsatzes im Vergleich zum System NO_x-Speicherkatalysator/SCR-Katalysator (Kurve b von [Fig. 6](#)) zu verzeichnen, was auf eine Oxidation von durch den SCR-Katalysator durchbrechendem Ammoniak zu NO zurückzuführen ist. Im Gegensatz hierzu ist im System NO_x-Speicherkatalysator/SCR-Katalysator mit Pt-haltiger Zonenbeschichtung der Umsatz bei Temperaturen unterhalb von ca. 350 °C deutlich erhöht. Mit Hilfe dieses Systems gelingt es, bereits bei Temperaturen von 150 °C Umsätze von ca. 50 % zu erreichen. Im gegebenen System kann der Edelmetallkatalysator auf den Ammoniakspeicher des mit ihm in Kontakt stehenden Standard-SCR-Katalysators zugreifen; anders als im System mit dem reinen Dieseloxidationskatalysator steht ihm also ausreichend Ammoniak zur Reduktion der Stickoxide zur Verfügung. Aufgrund seiner hohen Aktivität schon bei niedrigen Temperaturen bietet sich der Einsatz dieses Systems also besonders für die Abgasreinigung von Dieselmotoren an.

Patentansprüche

1. Abgasreinigungsanlage für einen Verbrennungsmotor aufweisend in Strömungsrichtung des Abgases

mindestens einen ersten Katalysator und einen nachgeschalteten zweiten Katalysator, wobei der erste Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak aus entsprechenden Abgasbestandteilen erzeugt und der zweite Katalysator bei fetter Abgaszusammensetzung den vom ersten Katalysator erzeugten Ammoniak zwischenspeichert und bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltene Stickoxide (NO_x) einer Reduktionsreaktion unter Verwendung des zwischengespeicherten Ammoniaks als Reduktionsmittel unterzieht, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abgasreinigungsanlage hinter dem zweiten Katalysator einen dritten, edelmetallhaltigen Katalysator aufweist, der wenigstens eines der Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium auf Trägermaterialien enthält, wobei die Trägermaterialien in der Lage sind, bei fetter Abgaszusammensetzung Ammoniak zu speichern und bei magerer Abgaszusammensetzung Ammoniak freizusetzen.

2. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trägermaterialien des dritten Katalysators ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid, Titanoxid/Aluminiumoxid, Titanoxid/Siliciumdioxid, Vanadin, Vanadin/Wolframoxid, Vanadin/Molybdänoxid und Zeolithen oder Mischungen davon.

3. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Katalysator von einem Standard-SCR-Katalysator gebildet wird und in Strömungsrichtung des Abgases eine Gesamtlänge L aufweist.

4. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Katalysator eine abströmseitige Zone auf dem zweiten Katalysator bildet und diese Zone 5 bis 50 % der Gesamtlänge L des zweiten Katalysators beträgt.

5. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Katalysator in Form einer Beschichtung auf die abströmseitige Zone des zweiten Katalysators aufgebracht ist.

6. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Katalysator auf der abströmseitigen Zone des zweiten Katalysators durch Imprägnieren dieser Zone mit Platin, Palladium oder Rhodium enthaltenden Verbindungen erhalten wird.

7. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Katalysator wenigstens einen mit einem Übergangsmetall ausgetauschten Zeolithen aufweist.

8. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Katalysator ein Feststoffsäuresystem ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titanoxid oder Titanoxid/Aluminiumoxid oder Titanoxid/Siliciumdioxid in Verbindung mit Vanadin, Vanadin/Wolframoxid oder Vanadin/Molybdänoxid aufweist.

9. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem zweiten Katalysator um einen Beschichtungskatalysator oder um ein sogenanntes Vollextrudat handelt.

10. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem ersten Katalysator um einen Dreiweg-Katalysator handelt.

11. Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem ersten Katalysator um einen Stickoxid-Speicherkatalysator handelt.

12. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem ersten und dem zweiten Katalysator ein vierter Katalysator angeordnet ist, der bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide zwischenspeichert und bei fetter Abgaszusammensetzung zuvor zwischengespeicherte Stickoxide wieder freisetzt und teilweise mit Hilfe der im fetten Abgas vorhandenen Reduktionsmittel wie Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid reduziert.

13. Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen dem ersten und dem zweiten Katalysator ein vierter Katalysator angeordnet ist, der bei magerer Abgaszusammensetzung die im Abgas enthaltenen Stickoxide teilweise zu Stickstoffdioxid oxidiert.

14. Verfahren zur Umsetzung der im sauerstoffhaltigen Abgas von mager betriebenen Verbrennungsmotoren enthaltenen Stickoxide durch zyklischen Wechsel des dem Verbrennungsmotor zugeführten Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von mager zu fett, dadurch gekennzeichnet, daß das Abgas vor der Abgabe an die Atmos-

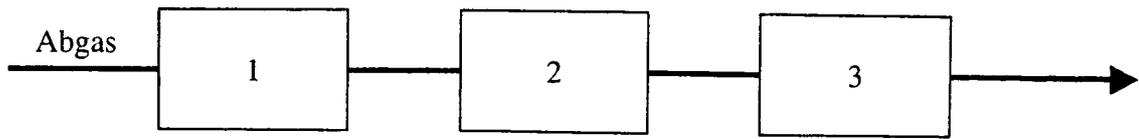
phäre in einer Abgasreinigungsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 13 behandelt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Verbrennungsmotor um einen Dieselmotor handelt.

16. Verwendung der Abgasreinigungsanlage nach Anspruch 1 für die Reinigung der Abgase eines Dieselmotors im Temperaturbereich zwischen 150 und 600 °C.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

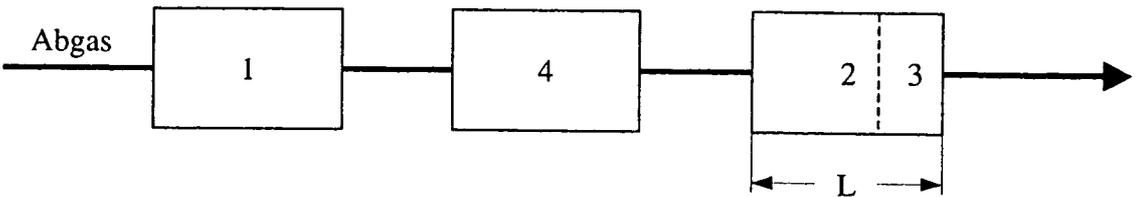
Anhängende Zeichnungen



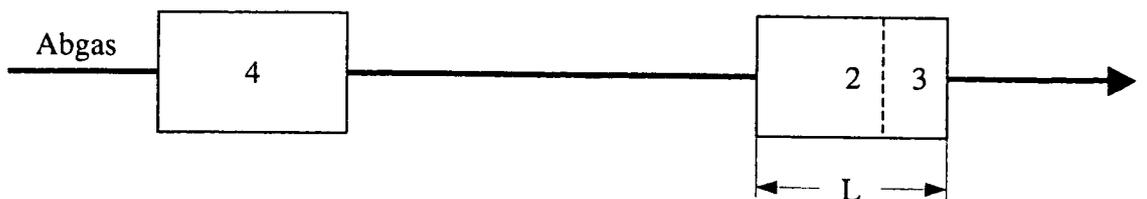
Figur 1



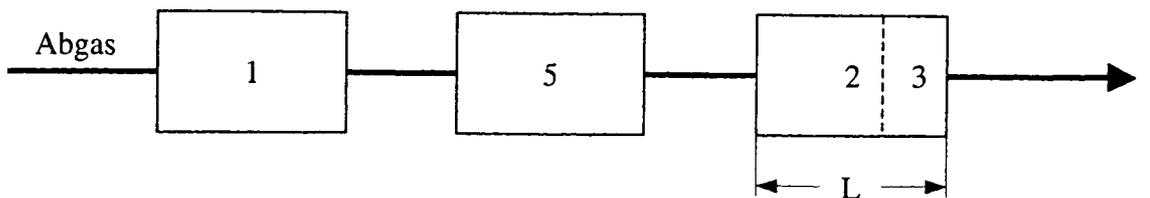
Figur 2



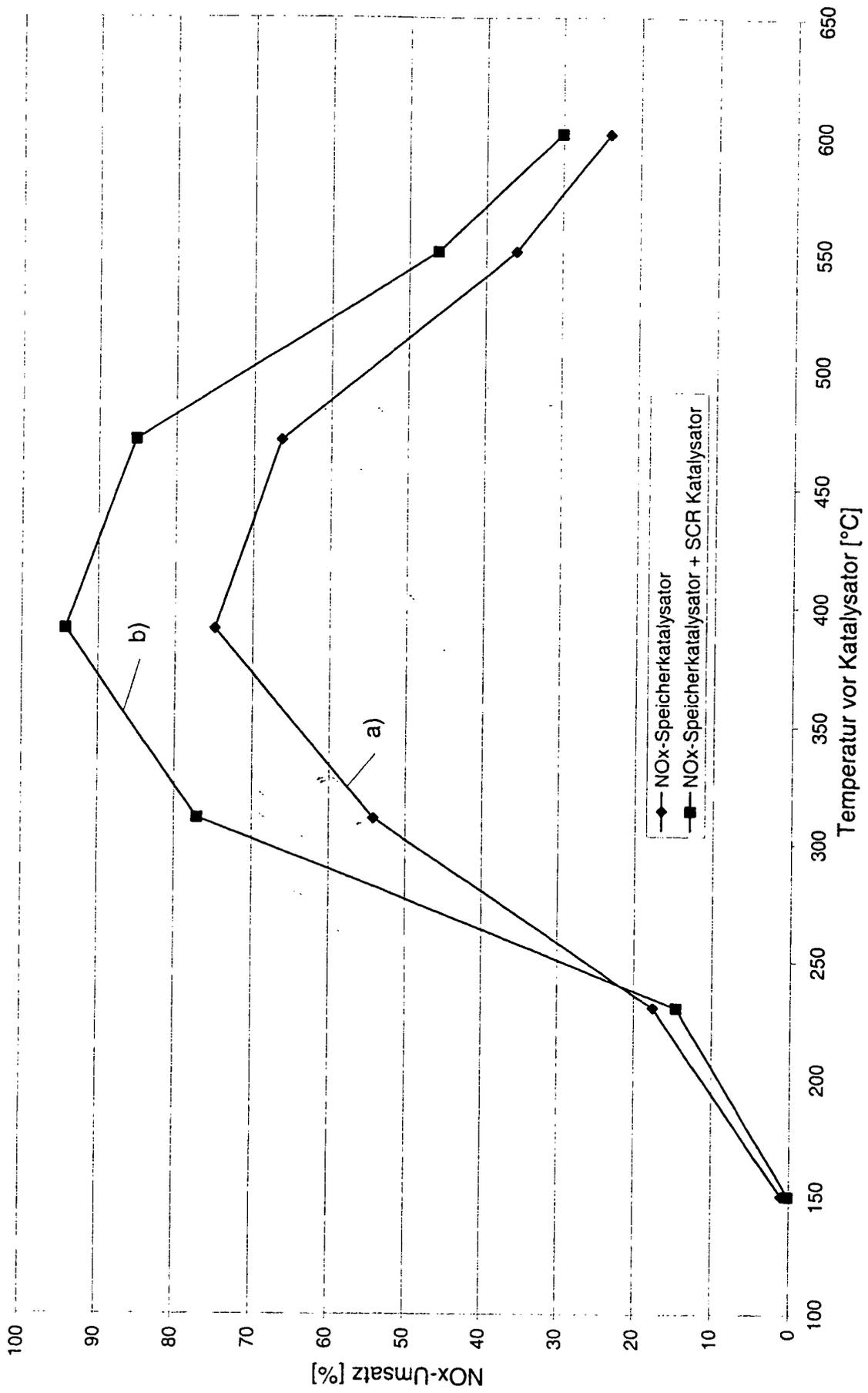
Figur 3



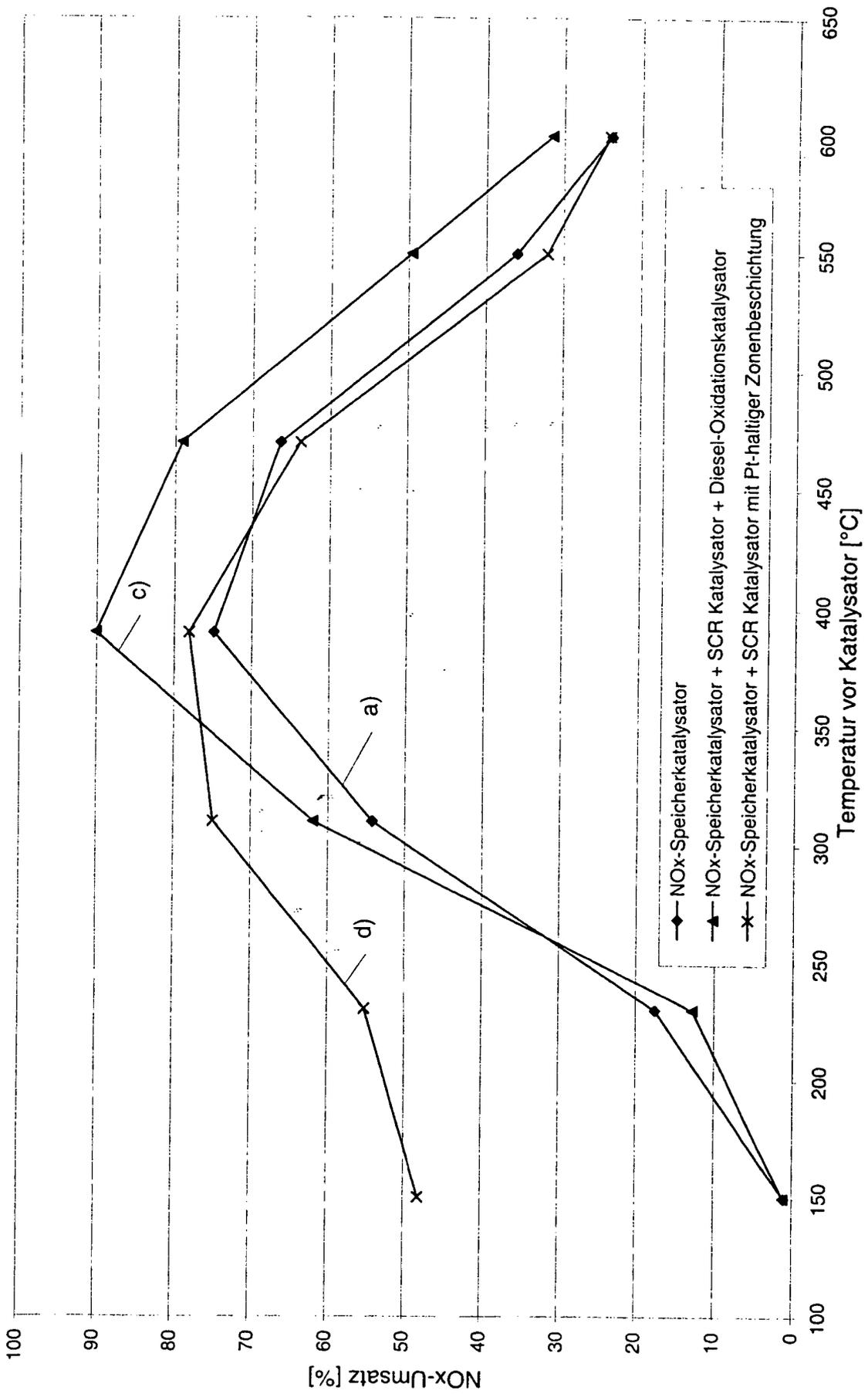
Figur 4



Figur 5



Figur 6



Figur 7