



(10) **DE 10 2010 050 312 A1** 2012.05.03

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 050 312.6**

(22) Anmeldetag: **03.11.2010**

(43) Offenlegungstag: **03.05.2012**

(51) Int Cl.: **B01J 23/54 (2006.01)**

**B01J 37/02 (2006.01)**

**B01J 35/02 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Süd-Chemie AG, 80333, München, DE**

(74) Vertreter:

**Stolmár Scheele & Partner, 80331, München, DE**

(72) Erfinder:

**Reichinger, Dr., Markus, 81543, München,**

**DE; Maletz, Dr., Gerd, 83043, Bad Aibling, DE;**

**Wanninger, Dr., Klaus, 83059, Kolbermoor, DE;**

**Bentele, Dr., Andreas, 83043, Bad Aibling, DE;**

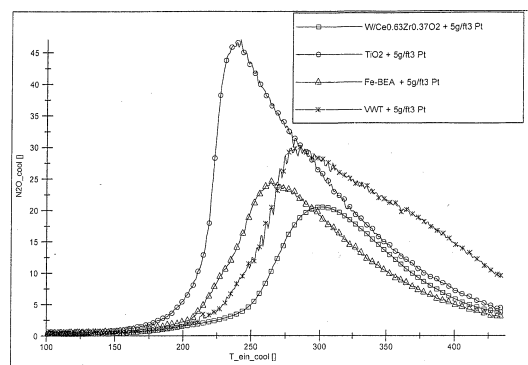
**Schneider, Dr., Martin, 76327, Pfinztal, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Ammoniak-Oxidationskatalysator mit geringer N<sub>2</sub>O Nebenproduktbildung**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytische Zusammensetzung umfassend ein Edelmetall auf einem sauren Wolfram-haltigen Mischoxid, ein Verfahren zur Herstellung der katalytischen Zusammensetzung und die Verwendung der katalytischen Zusammensetzung als Oxidationskatalysator. Die Erfindung ist ferner auf einen Katalysatorformkörper gerichtet, der die katalytische Zusammensetzung auf einem Träger aufweist, einen Washcoat enthaltend die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung und die Verwendung des Washcoats zur Herstellung eines beschichteten Katalysatorformkörpers.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine katalytische Zusammensetzung umfassend ein Edelmetall auf einem sauren Wolfram-haltigen Mischoxid, ein Verfahren zur Herstellung der katalytischen Zusammensetzung und die Verwendung der katalytischen Zusammensetzung als Oxidationskatalysator. Die Erfindung ist ferner auf einen Katalysatorformkörper gerichtet, der die katalytische Zusammensetzung auf einem Träger aufweist, einen Washcoat enthaltend die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung und die Verwendung des Washcoats zur Herstellung eines beschichteten Katalysator-Formkörpers.

**[0002]** Um eine starke Verringerung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen von Dieselmotoren zu erreichen, wird seit einigen Jahren eine sogenannte selektive katalytische Reduktion (SCR) mit Harnstoff zur Abgasnachbehandlung eingesetzt. Dabei wird gewöhnlich eine Harnstofflösung in den Abgasstrom zerstäubt. Der Harnstoff wird zu Ammoniak hydrolysiert und der freigesetzte Ammoniak reagiert in einer Komproportionierung mit Stickoxiden zu Stickstoff.

**[0003]** Die Verwendung der SCR erlaubt es, Motoren auf eine sehr magere Verbrennung zu optimieren. Diese führt zwar zu hohen Stickoxidemissionen des Motors, die dann mit der SCR beseitigt werden, erlaubt aber eine nicht unerhebliche Kraftstoffersparnis. Nachteilig ist jedoch, dass Ammoniak bereits in einer Konzentration von mehr als 20 ppm als Geruch wahrnehmbar ist. Das bedeutet, dass unter allen, auch dynamischen, Betriebsbedingungen Ammoniakemissionen  $< 20$  ppm erforderlich sind. Dazu muss die Vollständigkeit des Ammoniakumsatzes in der SCR sehr hoch sein. Das lässt sich nicht immer gewährleisten. Um also den sogenannten Ammoniak schlupf zu verhindern, kann nach der SCR noch ein sogenannter Ammoniak-Oxidationskatalysator (= Sperrkatalysator = ASC = AMOX) eingebaut werden. Die Oxidation des Ammoniaks verläuft sehr schnell und daher kann diese Reaktion verwendet werden, um die Restemissionen an Ammoniak nach der SCR zu verhindern. Dabei ist es aber wichtig, dass der Katalysator eine hohe Selektivität zu  $\text{N}_2$  hat und wenig  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) erzeugt. Diese Zusammenhänge und Anforderungen sind in einer Übersicht in SAE 2006-01-0640 beschrieben.

**[0004]** Obwohl  $\text{N}_2\text{O}$  als Nebenprodukt nicht gesetzlich limitiert ist, sind niedrige  $\text{N}_2\text{O}$  Emissionen dennoch wichtig, denn  $\text{N}_2\text{O}$  zählt zu den Treibhausgasen und hat somit eine klimaschädliche Wirkung. Lachgas ist mit einem GWP (Global Warming Potential) von 310 eingestuft, d. h. die Menge an Lachgas in der Atmosphäre ist im Hinblick auf die globale Erwärmung um den Faktor 310 schädlicher als dieselbe Menge  $\text{CO}_2$ . Leider zeigen gerade die heute üblichen

Platin-haltigen Katalysatoren, die eine hohe Aktivität zur Oxidation auch von Ammoniak haben, eine hohe Tendenz zur  $\text{N}_2\text{O}$ -Bildung.

**[0005]** Die Nachbehandlung eines Abgases nach einer SCR mit Hilfe eines Ammoniak-Oxidationskatalysators wird auch in der Abgasnachbehandlung in stationären Anlagen wie beispielsweise Kraftwerken schon seit längerem eingesetzt. In diesen Stationären Anlagen werden üblicherweise V/W/Ti-basierte SCR-Katalysatoren eingesetzt. Es wurde früh herausgefunden, dass die Selektivität dieser Ammoniak-Oxidationskatalysatoren dadurch erhöht werden kann, dass sie direkt mit einem SCR-Katalysator kombiniert werden. Das bedeutet, dass der Edelmetallkatalysator nicht einfach nur nach dem SCR-Katalysator angeordnet ist, sondern dass gleichzeitig die SCR-Funktion noch in der Oxidationskatalysatorzone vorliegt. Am Edelmetallkatalysator gebildetes  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  kann dann mit noch vorhandenem Ammoniak wieder selektiv zu  $\text{N}_2$  umgesetzt werden.

**[0006]** Das EP 410440 B1 offenbart einen V/W/Ti-Vollextrudat-SCR-Katalysator, der in seiner Austrittszone mit einem Edelmetall beschichtet ist.

**[0007]** In dem EP 544282 B1 wird ein Katalysator offenbart, der eine Kombination aus einem V/W/Ti-Katalysator und Platin auf einem Zeolith, oder Platin auf Aluminiumoxid oder Platin auf  $\text{SiO}_2$  aufweist. Hier wird eine sehr niedrige Platinkonzentration verwendet. In dieser Schrift wird gezeigt, dass ein reiner Pt/Mordenit-Katalysator ohne V/W/Ti-Komponente (siehe Vergleichsbeispiel 2) einen negativen  $\text{NO}_x$ -Umsatz zeigt, also Ammoniak zum Teil wieder zu  $\text{NO}_x$  oxidiert, wohingegen ein reiner V/W/Ti-Katalysator einen hohen Ammoniak schlupf aufweist. Nur die Kombination aus beiden Katalysatoren zeigt sowohl eine hohe Selektivität zu  $\text{N}_2$  als auch einen geringen Ammoniak schlupf.

**[0008]** EP 1 399 246 B1 offenbart einen Monolith-Katalysator mit einer V/W/Ti-basierenden SCR-Komponente, der auf seiner Austrittsseite mit Platin imprägniert ist. Dabei ist das katalytisch aktive Material des Reduktionskatalysators (VWT-SCR) der Träger für das Platingruppenmetall. Hier wird das Platin also direkt auf den V/W/Ti-Katalysator aufgebracht und nicht zwei Katalysatoren gemischt wie in EP 544282 B1.

**[0009]** US 7,393,511 B2 offenbart eine Methode zum Entfernen von Ammoniak aus Abgasen, wobei dem Gas Ammoniak zugesetzt wird und nach einer SCR das Gas über einen Oxidationskatalysator geleitet wird, der ein Edelmetall und Vanadium auf einem  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Al-Si-Oxid,  $\text{MgO}$ ,  $\text{HfO}_2$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$ -Träger umfasst. Hierbei handelt es sich somit auch um einen Katalysator, wie in EP 544282 oder EP 1 399 246 beschrieben.

**[0010]** Die Grundidee hinter allen diesen Katalysatoren ist eine Kombination aus einer ersten Komponente mit Aktivität für die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak und einer zweiten Komponente mit Aktivität, Stickoxide aus Ammoniak zu bilden (beispielsweise über ein Edelmetall).

**[0011]** Für die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak eignen sich auch Cu- und Fe-Zeolithe. Daher war es im Stand der Technik auch naheliegend, diese Zeolithe mit Edelmetallkatalysatoren zu kombinieren, um einen Ammoniaksperrkatalysator zu erhalten. Diese Sperrkatalysatoren werden beispielsweise in US 7,722,845 B2 beschrieben. Dabei wird sowohl die Kombination aus einem Zeolith-SCR-Katalysator mit Pt/Siralox, als auch direkt Pt auf einem Fe-BEA-Zeolith beschrieben.

**[0012]** In jüngerer Zeit wird auch berichtet, dass sich für die SCR-Reaktion auch saure Wolframhaltige Oxide eignen. Speziell dabei bevorzugt sind W/Ce/Zr-Mischoxide (siehe SAE 2007-01-0238, WO 2009/001131 und US 2010/0034717).

**[0013]** EP 7597865 offenbart ebenfalls die Verwendung ähnlicher saurer Ce/Zr/Ti-Sulfat-Katalysatoren bzw. Ti/Zr/Ce/W-SCR-Katalysatoren gefolgt von einem Sperrkatalysator, der Platin auf einem Si/Al-Oxid umfasst.

**[0014]** Alle die oben genannten Edelmetall-basierten Oxidationskatalysatoren oxidieren Ammoniak sowohl zu  $\text{NO}_x$ , als auch zu  $\text{N}_2\text{O}$ . Diese Oxidationsreaktionen sind sehr schnell. Das Ziel der Ammoniakoxidation im Sperrkatalysator ist aber die Oxidation zu Stickstoff. Die Reaktion der überoxidierten Komponenten  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$  mit dem SCR-Katalysator ist dann langsamer und nicht gleichmäßig für  $\text{NO}_x$  und  $\text{N}_2\text{O}$ . Es ist daher schwierig, sowohl die  $\text{NO}_x$ -Nachbildung in diesem Katalysator als auch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen niedrig zu halten. Dies zu steuern und speziell hier auch niedrige  $\text{N}_2\text{O}$ -Emissionen sicherzustellen, ist nach derzeitigem Stand der Technik nicht möglich.

**[0015]** Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand deshalb in der Bereitstellung einer katalytischen Zusammensetzung, welche sich als Ammoniak-Oxidationskatalysator eignet und eine besonders hohe Selektivität für die Ammoniakoxidation aufweist.

**[0016]** Die Erfindung stellt dazu eine katalytische Zusammensetzung umfassend ein Edelmetall auf einem sauren Wolfram-haltigen Mischoxid bereit.

**[0017]** Überraschend wurde gefunden, dass eine katalytische Zusammensetzung, die ein Edelmetall auf einem sauren Wolframhaltigen Mischoxid enthält, eine besonders hohe Selektivität für die Ammoniakoxidation hat und dabei erst bei höherer Temperatur

$\text{N}_2\text{O}$  bildet und generell weniger  $\text{N}_2\text{O}$ -Ausstoß verursacht.

**[0018]** Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung ist das saure Wolfram-haltige Mischoxid vorzugsweise ein Ce/Zr/W-Mischoxid, ein Y-stabilisiertes Zr/W-Mischoxid (Y/Zr/W-Mischoxid) oder ein Ce/Zr/Ti/W-Mischoxid, besonders bevorzugt ein Ce/Zr/W-Mischoxid bzw. besteht nur aus den genannten Mischoxiden. Auch Kombinationen aus den genannten Mischoxiden sind möglich. Das Mischoxid weist dabei bevorzugt einen Wolframgehalt von 5 bis 15 Gew.-% mehr bevorzugt 5,5 bis 10 Gew.-% und am meisten bevorzugt 6 bis 7 Gew.-% Wolfram, bezogen auf das gesamte Mischoxid, auf.

**[0019]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Edelmetall vorzugsweise Platin. Das Mischoxid weist dabei bevorzugt 0,05 bis 1 Gew.-% Platin, mehr bevorzugt 0,06 bis 0,75 Gew.-% Platin und am meisten bevorzugt 0,07 bis 0,5 Gew.-% Platin, bezogen auf das gesamte Mischoxid, auf. Vorzugsweise ist kein weiteres Edelmetall neben Platin in der katalytischen Zusammensetzung vorhanden.

**[0020]** Das Verhältnis Ce/Zr in dem sauren Wolframhaltigen Mischoxid liegt bevorzugt im Bereich von 80:20 bis 50:50, mehr bevorzugt 60:40 bis 70:30, noch mehr bevorzugt 65:35. Dadurch wird ein genau abgestimmter saurer Charakter des Mischoxids erhalten, der zur Selektivitätserhöhung beiträgt.

**[0021]** Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen katalytischen Zusammensetzung umfassend die Schritte des:

- a) Imprägnierens eines sauren Mischoxids mit einer Wolframvorläuferverbindung;
- b) Kalzinierens des imprägnierten Mischoxids;
- c) Imprägnierens des kalzinierten Mischoxids aus Schritt b) mit einer Edelmetallvorläuferverbindung;
- d) Kalzinierens des mit der Edelmetallvorläuferverbindung imprägnierten Mischoxids aus Schritt c).

**[0022]** Das verwendete Mischoxid, beispielsweise ein erfindungsgemäß eingesetztes Ce/Zr-Mischoxid, und auch das hergestellte W-haltige Mischoxid haben vorzugsweise eine BET-Oberfläche von 20–250  $\text{m}^2/\text{g}$ , vorzugsweise 40–100  $\text{m}^2/\text{g}$ , am meisten bevorzugt 50–80  $\text{m}^2/\text{g}$ . Die Bestimmung der BET-Oberfläche erfolgt nach DIN66132 (nach der Methode von Brunauer, Emmet und Teller).

**[0023]** Als Wolframvorläuferverbindung eignet sich prinzipiell jede Wolframverbindung, welche sich unter Einwirkung von Temperatur beim Kalziniervorgang in das entsprechende Oxid umwandelt, bevorzugt Ammoniummetawolframat  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , Ammo-

niumwolframat  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$  und Wolframsäure  $\text{H}_2\text{WO}_4$ . Besonders bevorzugt wird als Wolframvorläuferverbindung Ammoniummetawolframat verwendet. Nach dem Imprägnieren des sauren Mischoxids mit der Wolframvorläuferverbindung erfolgt ein Kalzinierschritt, vorzugsweise bei einer Temperatur von 400 bis 800°C, mehr bevorzugt 500 bis 600°C, am meisten bevorzugt bei etwa 550°C. Dadurch bildet sich das saure Wolfram-haltige Mischoxid, welches bevorzugt ein ternäres Mischoxid ist.

**[0024]** Anschließend wird das kalzinierte Mischoxid mit einer Edelmetallvorläuferverbindung imprägniert. Die Imprägnierung erfolgt vorzugsweise über die Incipient-Wetness Methode, wobei jedoch auch andere Verfahren, z. B. Tauchverfahren, Sprühverfahren und dergleichen verwendet werden können.

**[0025]** Als Edelmetallvorläuferverbindung eignet sich beispielsweise Ethanolammonium-hexahydroxoplatinat, Hexachlorplatinsäure, Tetrachlorplatinsäure, Diamindinitroplatinat (II), Tetraaminplatin(II)chlorid, Ammoniumtetrachloroplatinat(II), Ammoniumhexachloroplatinat(IV), Platinethyldiamindichlorid, Tetraaminplatin(II)nitrat, Tetraaminplatin(II)hydroxid, Methylethanolamin-Platin(II)hydroxid und Platinnitrat, wobei Ethanolammonium-hexahydroxoplatinat am meisten bevorzugt ist.

**[0026]** Nach dem Imprägnieren des kalzinierten Mischoxids mit der Edelmetallvorläuferverbindung erfolgt wiederum ein Kalzinierschritt, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen 400 und 800°C, mehr bevorzugt zwischen 500 und 600°C, am meisten bevorzugt bei etwa 550°C, wodurch sich bevorzugt fein verteiltes Edelmetall auf dem Mischoxid abscheidet. Bevorzugt ist die Partikelgröße des abgeschiedenen Edelmetalls (bevorzugt Platin) im Bereich von 1 bis 20 nm, besonders bevorzugt im Bereich von 3 bis 17 nm, zu finden. Die Bestimmung der Teilchengröße kann durch eine Transmissions-Elektronen-Mikroskopie (TEM) bestimmt werden. Vor dem Kalzinieren kann optional auch noch ein Trocknungsschritt stattfinden, beispielsweise bei Temperaturen von 50 bis 200°C, bevorzugt 80 bis 150°C.

**[0027]** Alternativ zum oben angegebenen Verfahren kann nach Herstellung des Mischoxids dieses zuerst auf einen geeigneten Träger aufgebracht werden, beispielsweise in Form eines Washcoats, und erst im Anschluss mit der Platinverbindung imprägniert werden. Erfolgt die Imprägnierung nur bereichsweise an einem Ende des Trägers erhält man einen kombinierten SCR-Katalysator mit Ammoniaksperrwirkung.

**[0028]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der katalytischen Zusammensetzung, wie oben beschrieben bzw. wie nach dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt, als Oxidationska-

talysator, insbesondere als Ammoniak-Oxidationskatalysator.

**[0029]** Die katalytische Zusammensetzung wird vorzugsweise zusammen mit einem SCR-Katalysator verwendet. Der SCR-Katalysator ist dabei bevorzugt in Strömungsrichtung vor der erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzung angeordnet. Dabei können die katalytische Zusammensetzung (Oxidationskatalysator) und der SCR-Katalysator in einem einzigen Katalysatorbauteil angeordnet sein, beispielsweise indem in Strömungsrichtung zuerst eine SCR-aktive Komponente und anschließend die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung auf einem geeigneten Träger aufgebracht sind, oder sie SCR-aktive Komponente und die erfindungsgemäße Zusammensetzung können auf separaten Trägern in zwei separaten Bauteilen untergebracht sein.

**[0030]** Der SCR-Katalysator kann beispielsweise eine SCR-aktive Komponente auf Basis eines Ce/Zr/W-Mischoxids sein. Jedoch kann auch jede andere SCR-aktive Komponente im Sinne dieser Erfindung verwendet werden, beispielsweise die eingangs genannten und im Stand der Technik bekannten Systeme.

**[0031]** Die katalytische Zusammensetzung kann zu einem Washcoat verarbeitet werden, wobei gewöhnlich ein Lösungsmittel, beispielsweise Wasser und bevorzugt auch noch ein Bindemittel zugesetzt werden. Der Washcoat eignet sich zur Herstellung eines beschichteten Katalysator-Formkörpers.

**[0032]** Ein weiterer Gegenstand ist dementsprechend ein Katalysator-Formkörper enthaltend einen Träger und die katalytische Zusammensetzung wie oben beschrieben. Vorzugsweise ist die katalytische Zusammensetzung zumindest bereichsweise als Beschichtung auf dem Träger aufgebracht, mehr bevorzugt ist die Beschichtung auf der gesamten Trägeroberfläche aufgebracht. Die notwendigen Beschichtungstechniken sind dem Fachmann bekannt. So wird zum Beispiel die katalytische Zusammensetzung zu einer wässrigen Beschichtungsdispersion verarbeitet. Dieser Dispersion kann als Binder zum Beispiel Silicasol zugegeben werden. Die Viskosität der Dispersion kann durch geeignete Zusatzstoffe eingestellt werden, so dass es möglich wird, die benötigte Beschichtungs Menge beispielsweise in einem einzigen Arbeitsgang auf die Wandungen von Strömungskanälen aufzubringen. Ist dies nicht möglich, so kann die Beschichtung mehrfach wiederholt werden, wobei die frisch aufgebrachte Beschichtung jeweils durch eine Zwischentrocknung fixiert wird. Die fertige Beschichtung wird dann bei erhöhter Temperatur getrocknet und für die Dauer von 1 bis 4 Stunden bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C kalziniert.

**[0033]** Die katalytische Zusammensetzung kann auch unter Zusatz geeigneter Hilfsstoffe wie anorganischen Bindern (z. B. Silicasol), Porenbildnern, Plastifiziermitteln und Befeuchtungsmitteln in bekannter Weise zu Formkörpern wie Tabletten und Extrudaten verarbeitet werden. Bevorzugt wird die katalytische Zusammensetzung jedoch in Form einer Beschichtung (als Washcoat) auf den Innenwandungen der Strömungskanäle von metallischen oder keramischen Wabenkörpern (Monolithe) aufgebracht.

**[0034]** Vorzugsweise ist der Träger somit ein metallischer oder keramischer Träger, mehr bevorzugt ein sogenannter monolithischer Träger, welcher eine Vielzahl von parallelen Durchtrittsöffnungen und somit eine große Oberfläche aufweist. Das Trägermaterial ist vorzugsweise entweder eine Keramik wie beispielsweise Cordierit oder ein Metall bzw. eine Legierung (Fa. Emitec). Darüber hinaus können beispielsweise metallische Schäume (Fa. Inco) als Träger verwendet werden.

**[0035]** Gewöhnlich wird der Katalysatorformkörper in ein Gehäuse eingebaut, welches eine Einlass- und Auslassöffnung für ein zu reinigendes Abgas aufweist.

**[0036]** Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Katalysatorbauteil, enthaltend den erfindungsgemäßen Katalysatorformkörper. Das Katalysatorbauteil kann Teil eines Abgasreinigungssystems sein, das vorzugsweise weitere Komponenten aufweist, z. B. einen Partikelfilter, einen vorgelagerten Oxidationskatalysator, einen Harnstoffhydrolysekatalysator, einen SCR-Katalysator und dergleichen.

**[0037]** Die Erfindung wird nun anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei deren Inhalt jedoch nicht als beschränkend auf den Umfang der vorliegenden Erfindung zu verstehen ist. Dabei wird zusätzlich auf die [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) Bezug genommen.

**[0038]** Es zeigen:

**[0039]** [Fig. 1](#) den Ammoniakumsatz der erfindungsgemäßen Verbindung im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Verbindungen. Anhand dieses Diagramms kann die Ammoniak Light-Off-Temperatur bestimmt werden.

**[0040]** [Fig. 2](#) den  $\text{NO}_x$ -Umsatz der erfindungsgemäßen Verbindung im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Verbindungen.

**[0041]** [Fig. 3](#) die  $\text{N}_2\text{O}$  Austrittskonzentration in ppm der erfindungsgemäßen Verbindung im Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Verbindungen.

## Ausführungsbeispiele

**[0042]** Die Erfindung wird anhand des Beispiels 1 und der Vergleichsbeispiele dargestellt. Alle der folgenden Katalysatoren verfügen über  $5\text{g/ft}^3$  Platin ( $0,1766\text{ g Platin/1L Wabe} = 0,1766\text{ g Platin/250 g Ce/Zr/W-Oxid} = 0,0706\%$ ) auf den jeweiligen Waben. Die Waben haben alle  $1''$  Durchmesser und  $2''$  Länge.

**[0043]** Im Beispiel wird der erfindungsgemäße Katalysator durch Beschichtung einer Wabe mit einem W/Ce/Zr-Oxid und nachfolgender Pt-Imprägnierung hergestellt. In Vergleichsbeispiel 1 wird ein Katalysator basierend auf Pt/Titandioxid hergestellt, ein Katalysator ohne SCR-Eigenschaften. In Vergleichsbeispiel 2 wird ein Katalysator mit Pt auf einem Fe-BEA-Zeolith hergestellt und in Vergleichsbeispiel 3 wird ein Katalysator basierend Pt auf einem V/W/Ti-SCR-Katalysator hergestellt. In Beispiel 4 ist der Vergleichstest beschrieben.

### Beispiel 1:

**[0044]**  $381\text{ g}$  eines Ce/Zr-Mischoxides (Ce/Zr=63:36) wird mit einer Lösung von  $37,5\text{ g}$  Ammoniummetawolframat in  $190\text{ mL}$  VE-Wasser auf  $6,1\%$  W-Gehalt imprägniert und bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert. Aus diesem Pulver wird ein Washcoat hergestellt und eine Keramikwabe auf  $250\text{ g/l}$  Washcoatbeladung (trocken) in mehreren Schritten beschichtet und bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert. Nach jedem Beschichtungsschritt wird getrocknet und kalziniert. (Es wurden Waben von  $1''$  Durchmesser und  $2''$  Länge beschichtet  $V = 25,3\text{ ml}$  mit  $6,425\text{ g}$  Washcoat beschichtet.)

**[0045]** Danach wird die Wasseraufnahme der Wabe bestimmt und diese wieder getrocknet.

**[0046]** Es wird eine Platinethanolaminlösung (Ethanolammoniumhexahydroxoplatinat) mit  $13,1\%$  Platingehalt verdünnt. Es sollen  $5\text{ g}$  Platin/ $\text{ft}^3$  Wabenvolumen an Edelmetall auf der Wabe sein. ( $5\text{ g/ft}^3 = 0,1766\text{ g/l}$ ) Das bedeutet, dass eine Platinlösung hergestellt werden muss, bei der  $0,00447\text{ g}$  Platin in der Wassermenge der Wasseraufnahme enthalten sind. Die Wabe wird dann  $10\text{ s}$  in eine Platinethanolaminlösung dieser Konzentration ganz eingetaucht und auf diese Weise über „incipient wetness“ imprägniert. Die Wabe wird getrocknet und bei  $550^\circ\text{C}$  kalziniert.

### Vergleichsbeispiel 1:

**[0047]** Es wird ein Washcoat aus  $20\text{ kg}$  Titandioxid DT 51D von Milenium und  $26\text{ kg}$  Titandioxid-Sol ( $12\%$ , salpetersäurestabilisiert) von Sachtleben als Binder hergestellt. Eine Wabe wird auf  $32\text{ g/l}$  Washcoat beschichtet und bei  $450^\circ\text{C}$  kalziniert.

**[0048]** Danach wird die Wasseraufnahme der Wabe bestimmt und diese wieder getrocknet.

**[0049]** Es wird eine Platinethanolaminlösung (Ethanolammoniumhexahydroxoplatinat) mit 13,1% Platingehalt verdünnt. Es sollen 5 g Platin/ft<sup>3</sup> Wabenvolumen an Edelmetall auf der Wabe sein. (5 g/ft<sup>3</sup> = 0,1766 g/l) Das bedeutet, dass eine Platinlösung hergestellt werden muss, bei der 0,00447 g Platin in der Wassermenge der Wasseraufnahme enthalten sind. Die Wabe wird dann 10 s in eine Platinethanolaminlösung dieser Konzentration ganz eingetaucht und auf diese Weise über „incipient wetness“ imprägniert. Die Wabe wird getrocknet und bei 550°C kalziniert.

#### Vergleichsbeispiel 2:

**[0050]** Es wird ein Washcoat aus Fe-BEA Zeolith hergestellt, dem ein kolloidales Silicasol als Binder zugesetzt wird. Eine Keramikwabe wird auf 250 g/l Washcoat beschichtet und bei 550°C kalziniert.

**[0051]** Danach wird die Wasseraufnahme der Wabe bestimmt und diese wieder getrocknet.

**[0052]** Es wird eine Platinethanolaminlösung (Ethanolammoniumhexahydroxoplatinat) mit 13,1% Platingehalt verdünnt. Es sollen 5 g Platin/ft<sup>3</sup> Wabenvolumen an Edelmetall auf der Wabe sein. (5 g/ft<sup>3</sup> = 0,1766 g/l) Das bedeutet, dass eine Platinlösung hergestellt werden muss, bei der 0,00447 g Platin in der Wassermenge der Wasseraufnahme enthalten sind. Die Wabe wird dann 10 s in eine Platinethanolaminlösung dieser Konzentration ganz eingetaucht und auf diese Weise über „incipient wetness“ imprägniert. Die Wabe wird getrocknet und bei 550°C kalziniert.

#### Vergleichsbeispiel 3:

**[0053]** Es wird ein Washcoat aus W-stabilisiertem Titandioxid DT 52 und 2,5% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hergestellt. Eine Keramikwabe wird auf 200 g/l Washcoat beschichtet und bei 450°C kalziniert.

**[0054]** Danach wird die Wasseraufnahme der Wabe bestimmt und diese wieder getrocknet.

**[0055]** Es wird eine Platinethanolaminlösung (Ethanolammoniumhexahydroxoplatinat) mit 13,1% Platingehalt verdünnt. Es sollen 5 g Platin/ft<sup>3</sup> Wabenvolumen an Edelmetall auf der Wabe sein. (5 g/ft<sup>3</sup> = 0,1766 g/l) Das bedeutet, dass eine Platinlösung hergestellt werden muss, bei der 0,00447 g Platin in der Wassermenge der Wasseraufnahme enthalten sind. Die Wabe wird dann 10 s in eine Platinethanolaminlösung dieser Konzentration ganz eingetaucht und auf diese Weise über „incipient wetness“ imprägniert. Die Wabe wird getrocknet und bei 450°C kalziniert.

#### Beispiel 4:

**[0056]** Die Katalysatoren wurden in einem Glasrohrreaktor (Innen-Durchmesser 27 mm) unter folgenden Bedingungen getestet:

250 ppm NO

50 ppm NH<sub>3</sub>

5% O<sub>2</sub>

5% CO<sub>2</sub>

5% H<sub>2</sub>O

Rest N<sub>2</sub>

Raumgeschwindigkeit = 84.000 h<sup>-1</sup>

Messung abkühlend von 420°C auf 100°C

**[0057]** In [Fig. 1](#) ist der Ammoniakumsatz gegen die Temperatur dargestellt. Daran kann die Ammoniak Light-Off-Temperatur bestimmt werden (Temperatur bei 50 Umsatz).

**[0058]** Es ist zu erkennen, dass hier zwar der Pt-Katalysator auf dem Fe-BEA-Zeolithen (Vergleichsbeispiel 2) am besten ist, aber die beiden anderen (VWT und der erfindungsgemäße Katalysator) nicht wesentlich schlechter sind. Betrachtet man die Tatsache, dass mindestens 200°C erforderlich sind, um Ammoniak aus der Harnstofflösung zu erzeugen, sieht man hier, dass alle Katalysatoren außer dem Katalysator, der keine SCR-Komponente enthält (TiO<sub>2</sub>, Vergleichsbeispiel 1), diese Anforderung erfüllen.

**[0059]** In [Fig. 2](#) ist der NO<sub>x</sub>-Umsatz dieses Tests dargestellt. Ein negativer NO<sub>x</sub>-Umsatz bedeutet, dass zusätzliche NO<sub>x</sub> aus dem Ammoniak durch Ammoniakoxidation gebildet wird. Bei niedriger Temperatur ist die Reaktion selektiv, da hier die SCR-Funktion überwiegt. Mit steigender Temperatur wird die Oxidation so schnell, dass mehr Ammoniak gleich oxidiert wird, bevor es in der SCR mit dem NO<sub>x</sub> selektiv abreagieren kann. Je höher diese Temperatur, bei der dieser negative NO<sub>x</sub>-Umsatz, also mehr Ammoniakoxidation zu NO<sub>x</sub>, erfolgt, desto besser ist der Katalysator. Hier ist deutlich zu erkennen, dass der erfindungsgemäße Katalysator (Quadrate) und der VWT-Katalysator (Vergleichsbeispiel 3, Sterne) am besten sind.

**[0060]** Der entscheidende Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber dem gesamten Stand der Technik ist aber in [Fig. 3](#) deutlich zu erkennen. In [Fig. 3](#) ist die N<sub>2</sub>O-Austrittskonzentration in ppm dargestellt. N<sub>2</sub>O ist ein unerwünschtes Nebenprodukt. Man sieht deutlich, dass der erfindungsgemäße Katalysator (Quadrate) erst bei 250°C die 5 ppm N<sub>2</sub>O überschreitet, also N<sub>2</sub>O erst bei höherer Temperatur bildet und mit einem Maximum von 20 ppm bei 300°C auch die niedrigste N<sub>2</sub>O-Bildung aufweist.

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- EP 410440 B1 [[0006](#)]
- EP 544282 B1 [[0007](#), [0008](#)]
- EP 1399246 B1 [[0008](#)]
- US 7393511 B2 [[0009](#)]
- EP 544282 [[0009](#)]
- EP 1399246 [[0009](#)]
- US 7722845 B2 [[0011](#)]
- WO 2009/001131 [[0012](#)]
- US 2010/0034717 [[0012](#)]
- EP 7597865 [[0013](#)]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- SAE 2006-01-0640 [[0003](#)]
- SAE 2007-01-0238, [[0012](#)]
- DIN66132 [[0022](#)]

**Patentansprüche**

1. Katalytische Zusammensetzung umfassend ein Edelmetall auf einem sauren Wolfram-haltigen Mischoxid.
2. Katalytische Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, wobei das saure Wolfram-haltige Mischoxid ein Ce/Zr/W-Mischoxid ist.
3. Katalytische Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Mischoxid einen Wolfram-gehalt von 5 bis 15 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mischoxid, aufweist.
4. Katalytische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Edelmetall Platin ist.
5. Katalytische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei das Mischoxid 0,05 bis 1,0 Gew.-% Platin, bezogen auf das gesamte Mischoxid, aufweist.
6. Katalytische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verhältnis Ce/Zr 80:20 bis 50:50 beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 umfassend die Schritte:
  - a) Imprägnieren eines sauren Mischoxids mit einer Wolframvorläuferverbindung;
  - b) Kalzinieren des imprägnierten Mischoxids;
  - c) Imprägnieren des kalzinierten Mischoxids aus Schritt b) mit einer Edelmetallvorläuferverbindung;
  - d) Kalzinieren des mit der Edelmetallvorläuferverbindung imprägnierten Mischoxids aus Schritt c).
8. Verwendung der katalytischen Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 als Oxidationskatalysator, insbesondere als Ammoniak-Oxidationskatalysator.
9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei dem Oxidationskatalysator ein SCR-Katalysator vorgeschaltet ist.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei der SCR-Katalysator und der Oxidationskatalysator auf einem gemeinsamen Träger vorliegen.
11. Katalysatorformkörper enthaltend einen Träger und die katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
12. Katalysatorformkörper gemäß Anspruch 11, wobei die katalytische Zusammensetzung zumindest bereichsweise als Beschichtung auf dem Träger vorliegt.
13. Katalysatorformkörper gemäß Anspruch 11 oder 12, umfassend eine SCR-aktive Komponente.
14. Katalysatorformkörper gemäß einem der Ansprüche 11 bis 13, wobei der Träger ein metallischer oder keramischer Träger ist.
15. Washcoat umfassend die katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, ein Bindemittel und ein Lösungsmittel.
16. Verwendung des Washcoats gemäß Anspruch 15 zur Herstellung eines beschichteten Katalysatorformkörpers.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

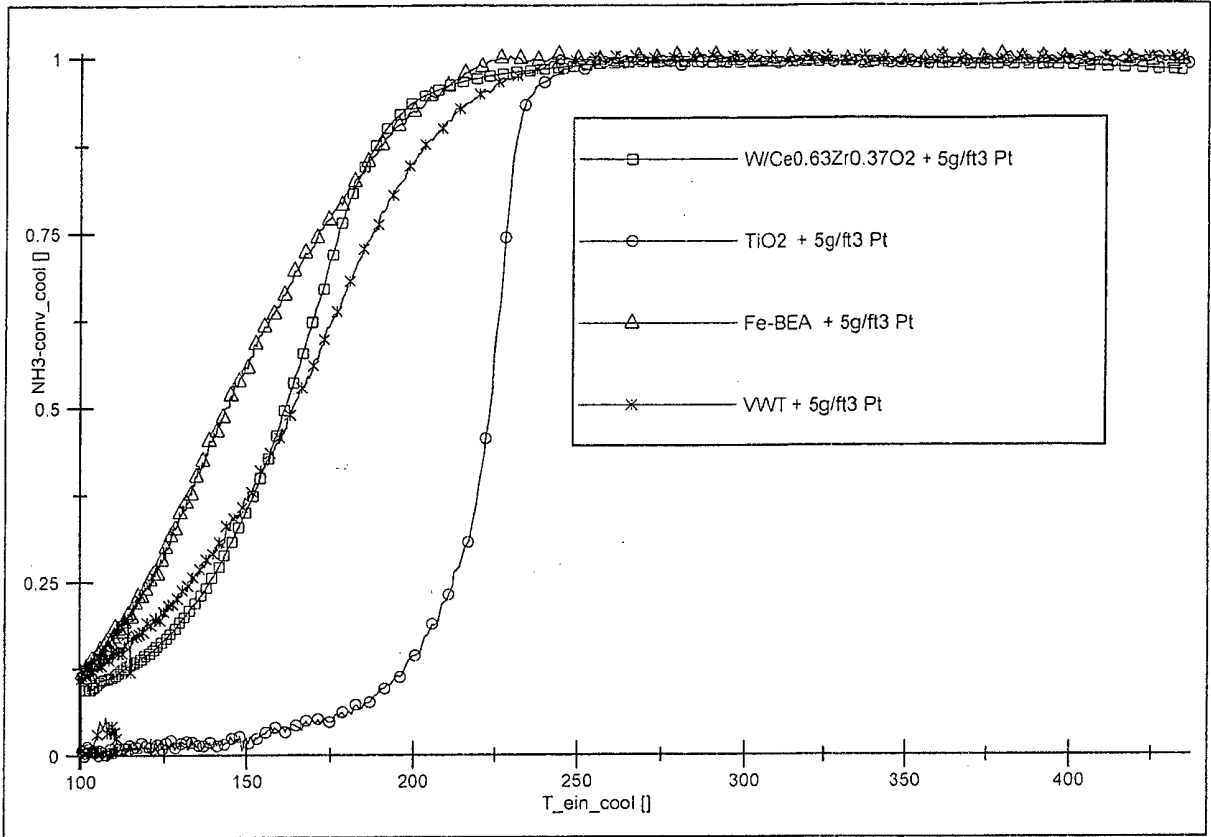


Fig. 1

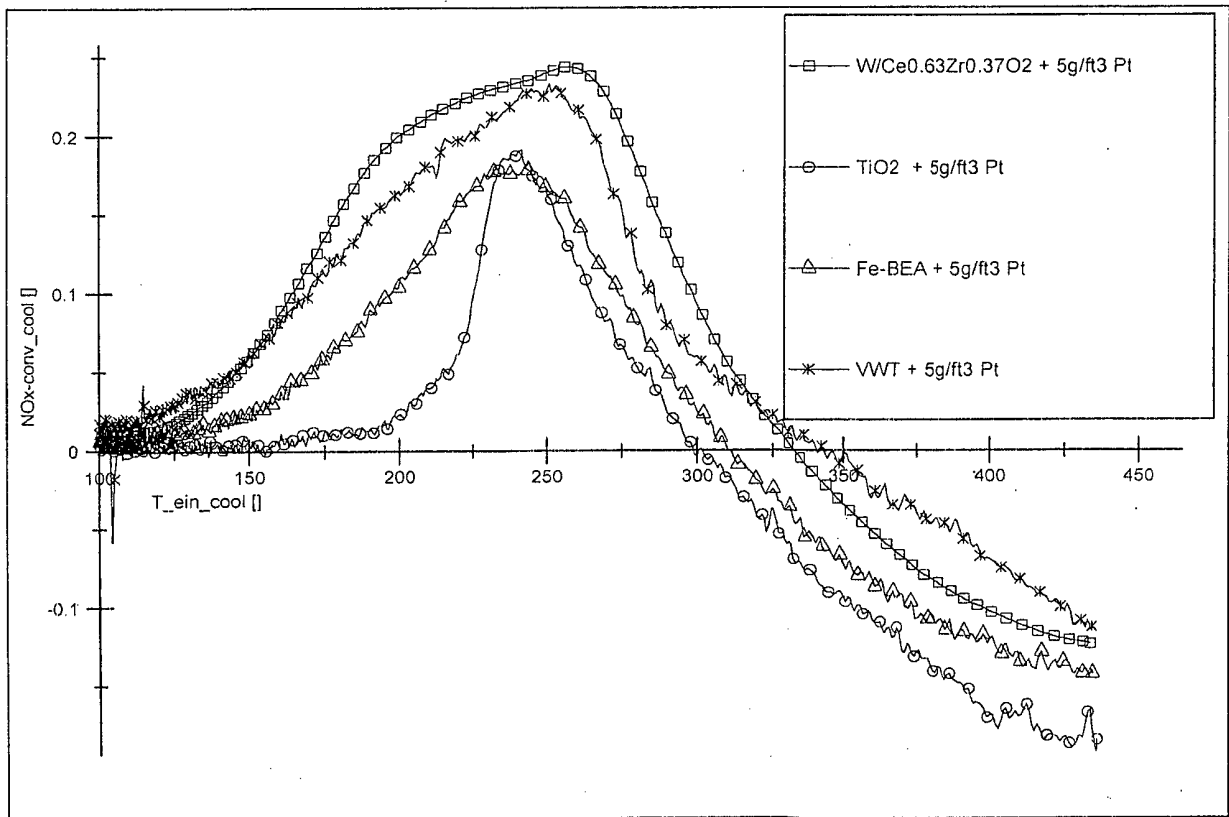


Fig. 2

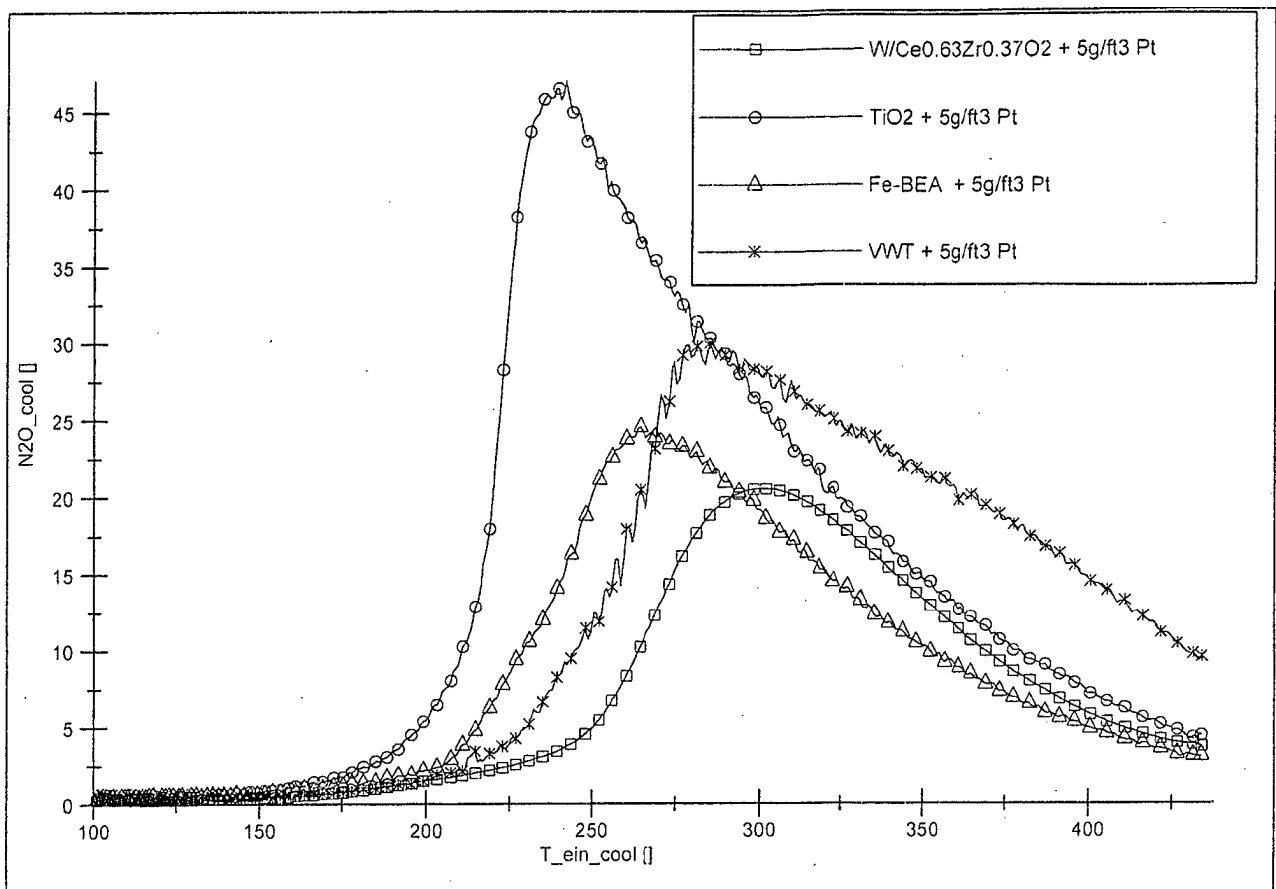


Fig. 3