



(10) **DE 10 2014 113 304 B4** 2017.06.29

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2014 113 304.8**

(22) Anmeldetag: **16.09.2014**

(43) Offenlegungstag: **19.03.2015**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **29.06.2017**

(51) Int Cl.: **F01N 3/10 (2006.01)**  
**B01D 53/94 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:

**61/878282                      16.09.2013      US**

(73) Patentinhaber:

**Johnson Matthey Public Limited Company,  
London, GB**

(74) Vertreter:

**Dr. Schön, Neymeyr & Partner mbB, 80336  
München, DE**

(72) Erfinder:

**Swallow, Daniel, Sandy, Bedfordshire, GB**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

<b>DE</b>	<b>103 08 287</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2011 / 0 005 200</b>	<b>A1</b>
<b>US</b>	<b>2012 / 0 055 141</b>	<b>A1</b>
<b>EP</b>	<b>1 027 919</b>	<b>A2</b>
<b>WO</b>	<b>99/ 47 260</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2004/ 076 829</b>	<b>A1</b>
<b>WO</b>	<b>2008/ 047 170</b>	<b>A1</b>

(54) Bezeichnung: **Abgassystem mit einer modifizierten mageren NO<sub>x</sub>-Falle**

(57) Hauptanspruch: Abgassystem zum Behandeln eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor, umfassend:

(a) eine modifizierte magere NO<sub>x</sub>-Falle (LNT), die sich in Form einer einzelnen Schicht auf einem Substrat befindet, wobei die modifizierte LNT Platin, Palladium, Barium und ein Ceroxid enthaltendes Material umfasst und die modifizierte LNT ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 3:1 aufweist;

(b) ein Harnstoffinjektionssystem und

(c) einen Ammoniak verwendenden selektiven katalytischen Reduktions (NH<sub>3</sub>-SCR)-Katalysator, wobei die modifizierte LNT NO<sub>x</sub> bei Temperaturen unter etwa 200°C speichert und das gespeicherte NO<sub>x</sub> bei Temperaturen oberhalb etwa 200°C freisetzt.

**Beschreibung**

## GEBIET DER ERFINDUNG

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Abgassystem zur Behandlung eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor und ein Verfahren zur Behandlung eines Abgases aus Verbrennungsmotoren.

## HINTERGRUND DER ERFINDUNG

**[0002]** Verbrennungsmotoren produzieren Abgase, die eine Vielzahl von Schadstoffen enthalten, einschließlich Stickstoffoxiden ("NO<sub>x</sub>"), Kohlenmonoxid und nicht verbrannten Kohlenwasserstoffen, die behördlichen Gesetzen unterliegen. Emissionssteuerungssysteme werden weithin verwendet, um die Menge dieser Schadstoffe, die in die Atmosphäre emittiert werden, zu verringern und sie erreichen typischerweise sehr hohe Effizienzen, sobald sie ihre Betriebstemperatur erreichen (typischerweise 200°C und mehr). Diese Systeme sind jedoch relativ ineffizient unter ihrer Betriebstemperatur (der "Kaltstart"-Periode).

**[0003]** Beispielsweise erfordern gegenwärtige selektive katalytische Reduktions (SCR)-Anwendungen auf Harnstoffbasis, die zur Erfüllung von Euro 6b-Emissionen implementiert wurden, dass die Temperatur an einer Harnstoffzuspeisposition oberhalb etwa 180°C liegt, bevor Harnstoff zudosiert und zur Umwandlung von NO<sub>x</sub> verwendet werden kann. Eine NO<sub>x</sub>-Umwandlung unter 180°C lässt sich unter Verwendung der gegenwärtigen Systeme nur schwer bewerkstelligen und die zukünftige europäische und US-Gesetzgebung legt besonderes Gewicht auf die Niedertemperatur-NO<sub>x</sub>-Speicherung und -Umwandlung. Gegenwärtig wird dies durch Heizstrategien erreicht, dies hat jedoch einen schädlichen Einfluss auf die CO<sub>2</sub>-Emissionen.

**[0004]** Da eine noch striktere nationale und regionale Gesetzgebung die Menge an Schadstoffen verringert, die aus Diesel- oder Benzinmotoren emittiert werden darf, wird das Verringern von Emissionen während der Kaltstartperiode eine wesentliche Herausforderung. So werden Verfahren zur Verringerung des Niveaus an NO<sub>x</sub>, das während Kaltstartbedingungen emittiert wird, kontinuierlich erforscht.

**[0005]** Beispielsweise offenbart die internationale Patentanmeldung WO 2008/047 170 A1 ein System, worin NO<sub>x</sub> aus einem mageren Abgas bei Temperaturen unter 200°C adsorbiert wird und nachfolgend oberhalb 200°C thermisch desorbiert wird. Das NO<sub>x</sub>-Adsorptionsmittel besteht gemäß Lehre aus Palladium und einem Ceroxid oder einem Mischoxid oder Verbundoxid, das Cer und mindestens ein weiteres Übergangsmetall enthält.

**[0006]** Die veröffentlichte US-Patentanmeldung US 2011/0 005 200 A1 lehrt ein Katalysatorsystem, das gleichzeitig Ammoniak entfernt und die Netto-NO<sub>x</sub>-Umwandlung erhöht, indem eine Ammoniak verwendende selektive katalytische Reduktion ("NH<sub>3</sub>-SCR")-Katalysatorformulierung stromab einer mageren NO<sub>x</sub>-Falle angeordnet ist. Der NH<sub>3</sub>-SCR-Katalysator adsorbiert gemäß der Lehre das Ammoniak, das während der fetten Pulse in der mageren NO<sub>x</sub>-Falle erzeugt wird. Das gespeicherte Ammoniak reagiert dann mit dem aus der stromaufseitigen mageren NO<sub>x</sub>-Falle emittierten NO<sub>x</sub>, wodurch die NO<sub>x</sub>-Umwandlungsrate erhöht und gleichzeitig das gespeicherte Ammoniak abgereichert werden.

**[0007]** Die internationale Patentanmeldung WO 2004/076 829 A1 offenbart ein Abgasreinigungssystem, das einen NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator umfasst, der stromauf eines SCR-Katalysators angeordnet ist. Der NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator umfasst mindestens ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Seltenerdmetall, das mit mindestens einem Platingruppenmetall (Pt, Pd, Rh oder Ir) beschichtet oder aktiviert ist. Es wird gelehrt, dass ein besonders bevorzugter NO<sub>x</sub>-Speicherkatalysator mit Platin beschichtetes Ceroxid und zusätzlich Platin als oxidierenden Katalysator auf einem Träger auf Aluminiumoxidbasis umfasst. Die EP 1 027 919 A2 offenbart ein NO<sub>x</sub>-Adsorptionsmittelmateriale, das ein poröses Trägermaterial, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Zeolith, Zirconiumoxid, Titanoxid und/oder Lanthanoxid und mindestens 0,1 Gew.-% Edelmetall (Pt, Pd und/oder Rh) umfasst. Als Beispiel wird von Aluminiumoxid getragenes Platin veranschaulicht.

**[0008]** Wie bei jedem beliebigen Automobilsystem und Verfahren ist es wünschenswert, noch weitere Verbesserungen bei den Abgasbehandlungssystemen insbesondere unter Kaltstartbedingungen zu erreichen. Wir haben ein System gefunden, das die NO<sub>x</sub>-Emissionen während einer Kaltstartperiode verringern kann, während gleichzeitig eine gute CO-Oxidationsaktivität beibehalten wird und das System, eine Resistenz gegenüber einer Deaktivierung durch Sulfatieren zeigt.

## ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0009]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Abgassystem zum Behandeln eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor. Das System umfasst eine modifizierte magere  $\text{NO}_x$ -Falle (LNT), ein Harnstoffinjektionssystem und einen Ammoniak verwendenden selektiven katalytischen Reduktions ( $\text{NH}_3$ -SCR)-Katalysator. Die modifizierte LNT umfasst Platin, Palladium, Barium und ein Ceroxid enthaltendes Material und weist ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 3:1 auf. Die modifizierte LNT speichert  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen unter etwa  $200^\circ\text{C}$  und setzt das gespeicherte  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen oberhalb etwa  $200^\circ\text{C}$  frei. Die modifizierte LNT befindet sich in Form einer einzelnen Schicht auf einem Substrat.

## DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0010]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Abgassystem zum Behandeln eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor. Das System umfasst eine modifizierte magere  $\text{NO}_x$ -Falle (LNT). Magere  $\text{NO}_x$ -Fällen sind auf dem einschlägigen Fachgebiet gut bekannt. Eine magere  $\text{NO}_x$ -Falle ist typischerweise so gestaltet, dass sie unter mageren Abgasbedingungen  $\text{NO}_x$  adsorbiert, das adsorbierte  $\text{NO}_x$  unter fetten Bedingungen freisetzt und das freigesetzte  $\text{NO}_x$  unter Bildung von  $\text{N}_2$  reduziert.

**[0011]** LNTs umfassen typischerweise eine  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente, eine Oxidationskomponente und eine Reduktionskomponente. Die  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente umfasst vorzugsweise Erdalkalimetalle (wie beispielsweise Barium, Calcium, Strontium und Magnesium), Alkalimetalle (wie beispielsweise Kalium, Natrium, Lithium und Cäsium), Seltenerdmetalle (wie beispielsweise Lanthan, Yttrium, Praseodym und Neodym) oder Kombinationen hiervon. Diese Metalle liegen typischerweise in Form von Oxiden vor. Typischerweise ist Platin enthalten, um die Oxidationsfunktion durchzuführen, und Rhodium ist enthalten, um die Reduktionsfunktion durchzuführen. Diese Komponenten sind auf einem oder mehreren Trägern vorhanden.

**[0012]** Der Oxidations/Reduktions-Katalysator und die  $\text{NO}_x$ -Speicherkomponente sind vorzugsweise auf ein Trägermaterial, wie beispielsweise ein anorganisches Oxid, geladen, um eine LNT zur Verwendung in dem Abgassystem zu bilden.

**[0013]** Die erfindungsgemäße modifizierte LNT ist so ausgestaltet, dass sie eine andere Funktion als bekannte LNTs aufweist, dahingehend, dass sie so ausgestaltet ist, dass sie  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen unter etwa  $200^\circ\text{C}$  speichert und das gespeicherte  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen oberhalb etwa  $200^\circ\text{C}$  freisetzt. Die modifizierte LNT umfasst Platin, Palladium, Barium und ein Ceroxid enthaltendes Material. Das Ceroxid enthaltende Material ist vorzugsweise Ceroxid, Ceroxid-Zirconiumoxid, Ceroxid-Zirconiumoxid-Aluminiumoxid oder ein Gemisch hiervon. Stärker bevorzugt ist das Ceroxid enthaltende Material Ceroxid.

**[0014]** Die modifizierte LNT weist ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 3:1, stärker bevorzugt von mehr als 4:1 auf.

**[0015]** Die modifizierte LNT umfasst auch Barium. Das Barium kann zu der modifizierten LNT mittels beliebiger bekannter Maßnahmen zugegeben werden. Beispielsweise kann eine Bariumverbindung auf das Ceroxid enthaltende Material oder das Trägermaterial mittels beliebiger bekannter Maßnahmen geladen werden, wobei die Zugabeart als nicht besonders kritisch angesehen wird. Beispielsweise kann eine Bariumverbindung (wie beispielsweise Bariumacetat) zu dem Ceroxid enthaltenden Material oder dem Trägermaterial durch Imprägnieren, Adsorption, Ionenaustausch, Trockenimprägnierung, Fällung oder dergleichen zugegeben werden. Vorzugsweise umfasst die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von mindestens  $5,3 \text{ g/l}$  ( $150 \text{ g/ft}^3$ ) und in einigen Fällen kann die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von mindestens  $14,1 \text{ g/l}$  ( $400 \text{ g/ft}^3$ ) umfassen.

**[0016]** Vorzugsweise umfasst die modifizierte LNT auch einen Träger. Der Träger ist vorzugsweise ein anorganisches Oxid und stärker bevorzugt umfasst er Oxide von Elementen der Gruppen 2, 3, 4, 5, 13 und 14. In am stärksten bevorzugter Weise ist der Träger ein Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Zirconiumoxid, Magnesiumoxid, Nioboxid, Tantaloxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, ein Mischoxid oder Verbundoxid von beliebigen zwei oder mehr hiervon (z. B. Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid-Aluminiumoxid) oder ein Gemisch hiervon. Der Träger kann auch vorzugsweise Cer enthalten. Geeignete Träger weisen vorzugsweise Oberflächen im Bereich von  $10$  bis  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ , Porenvolumina im Bereich von  $0,1$  bis  $4 \text{ ml/g}$  und Porendurchmesser von etwa  $10$  bis  $1000 \text{ \AA}$  auf. Eine große Oberfläche aufweisende Träger mit einer Oberfläche von größer als  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  sind besonders bevorzugt.

**[0017]** Die erfindungsgemäße modifizierte LNT speichert  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen unter etwa  $200^\circ\text{C}$  und setzt das gespeicherte  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen oberhalb etwa  $200^\circ\text{C}$  frei.

**[0018]** Die modifizierte LNT ist vorzugsweise auf ein Substrat aufgetragen. Das Substrat ist vorzugsweise ein keramisches Substrat oder ein metallisches Substrat. Das keramische Substrat kann aus einem beliebigen geeigneten feuerfesten Material, wie beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titanoxid, Ceroxid, Zirconiumoxid, Magnesiumoxid, Zeolithen, Siliciumnitrid, Siliciumcarbid, Zirconiumsilicaten, Magnesiumsilicaten, Aluminosilicaten und Metalloaluminosilicaten (wie beispielsweise Cordierit und Spodumen) oder einem Gemisch oder einem Mischoxid von beliebigen zwei oder mehr hiervon hergestellt sein. Cordierit, ein Magnesiumaluminosilicat und Siliciumcarbid sind besonders bevorzugt.

**[0019]** Das metallische Substrat kann aus einem beliebigen geeigneten Metall und insbesondere einem wärmeresistenten Metall und einer wärmeresistenten Metalllegierung, wie beispielsweise Titan und nichtrostendem Stahl sowie ferritischen Legierungen, die Eisen, Nickel, Chrom und/oder Aluminium neben anderen Spurenmetallen enthalten, bestehen.

**[0020]** Das Substrat kann ein Filtersubstrat oder ein Durchflusssubstrat sein und ist in am stärksten bevorzugter Weise ein Durchflusssubstrat, speziell ein Wabenmonolith. Das Substrat ist typischerweise so gestaltet, dass es eine Reihe von Kanälen liefert, durch das Fahrzeugabgas hindurchtritt. Die Oberflächen der Kanäle sind mit dem Dreiwegekatalysator beladen.

**[0021]** Die modifizierte LNT kann mittels beliebiger bekannter Maßnahmen zu dem Substrat zugegeben werden. Beispielsweise kann das modifizierte LNT-Material vorzugsweise auf das Substrat in Form eines Washcoats, einer porösen, eine große Oberfläche aufweisenden Schicht, die an die Oberfläche des Substrats gebunden wird, appliziert und gebunden werden. Der Washcoat wird typischerweise aus einer Aufschlämmung auf Wasserbasis auf das Substrat appliziert, anschließend getrocknet und bei hoher Temperatur calciniert. Die modifizierte LNT wird zu dem Substrat in Form einer einzelnen Schicht zugegeben.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Abgassystem umfasst auch einen Ammoniak verwendenden selektiven katalytischen Reduktions ( $\text{NH}_3$ -SCR)-Katalysator. Der  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator kann beliebige bekannte  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysatoren umfassen, die auf dem einschlägigen Fachgebiet gut bekannt sind. Ein  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator ist ein Katalysator, der  $\text{NO}_x$  zu  $\text{N}_2$  durch Reaktion mit Stickstoffverbindungen (wie Ammoniak oder Harnstoff) reduziert.

**[0023]** Vorzugsweise besteht der  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator aus einem Vanadiumoxid-Titanoxid-Katalysator, einem Vanadiumoxid-Wolframoxid-Titanoxid-Katalysator oder einem Metall/Zeolith. Der Metall/Zeolith-Katalysator umfasst ein Metall und einen Zeolith. Bevorzugte Metalle umfassen Eisen und Kupfer. Der Zeolith ist vorzugsweise ein beta-Zeolith, ein Faujasit (wie beispielsweise ein X-Zeolith oder ein Y-Zeolith, einschließlich NaY und USY), ein L-Zeolith, ein ZSM-Zeolith (z. B. ZSM-5, ZSM-48), ein SSZ-Zeolith (beispielsweise SSZ-13, SSZ-41, SSZ-33), ein Ferrierit, ein Mordenit, ein Chabazit, ein Offretit, ein Erionit, ein Clinoptilolit, ein Sicalit, ein Aluminiumphosphatzeolith (einschließlich Metalloaluminophosphaten, wie beispielsweise SAPO-34), ein mesoporöser Zeolith (wie beispielsweise MCM-41, MCM-49, SBA-15) oder ein Gemisch hiervon, stärker bevorzugt ist der Zeolith ein beta-Zeolith, ein Ferrierit oder ein Chabazit.

**[0024]** Der  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator wird vorzugsweise auf ein keramisches oder ein metallisches Substrat gemäß obiger Beschreibung aufgetragen. Das Substrat ist typischerweise so ausgestaltet, dass es eine Reihe von Kanälen bereitstellt, durch die Fahrzeugabgas hindurchtritt, wobei die Oberfläche der Kanäle vorzugsweise mit dem  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator beschichtet ist.

**[0025]** Das Substrat für den  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator kann ein Filtersubstrat oder ein Durchflusssubstrat sein. Vorzugsweise ist der  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator auf ein Filter aufgetragen, das als ein ammoniakselektives katalytisches Reduktionsfilter ( $\text{NH}_3$ -SCRF) bekannt ist. SCRFs sind ein einzelnes Substrat umfassende Vorrichtungen, die die Funktionalität eines  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysators und eines Partikelfilters kombinieren. Sie werden zur Reduktion von  $\text{NO}_x$  und zur Verringerung der Partikelemissionen aus Verbrennungsmotoren verwendet.

**[0026]** Das erfindungsgemäße System umfasst des Weiteren ein Harnstoffinjektionssystem. Das Harnstoffinjektionssystem umfasst vorzugsweise einen Harnstoffinjektor, der Harnstoff in den Abgasstrom stromauf des  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysators und stromab der modifizierten LNT injiziert. Das Harnstoffinjektionssystem besteht vorzugsweise aus einer Düse, um gut definierte Tröpfchen der Harnstofflösung zu produzieren. Die Tröpfchengröße beträgt vorzugsweise weniger als  $500\ \mu\text{m}$ , um eine rasche Verdampfung und Harnstoffersetzung zu

gewährleisten. Der Injektordruck und die Pumprate sind so, dass ein wirksames Einmischen in den Abgasstrom gewährleistet ist.

**[0027]** Das Harnstoffinjektionssystem besteht ferner vorzugsweise aus einem Harnstofftank, Überführungsleitungen und möglicherweise einem Heizsystem zur Vermeidung eines Gefrierens der Harnstofflösung.

**[0028]** Vorzugsweise injiziert das Harnstoffinjektionssystem Harnstoff bei Temperaturen oberhalb von etwa 180°C.

**[0029]** Die vorliegende Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Behandlung eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor. Das Verfahren umfasst ein Führen des Abgases über die oben beschriebene modifizierte LNT. Die modifizierte LNT entfernt Oxide von Stickstoff ( $\text{NO}_x$ ) aus dem Abgas bei Temperaturen unter etwa 200°C und setzt das  $\text{NO}_x$  bei Temperaturen oberhalb von etwa 200°C frei. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 180°C wird Harnstoff in das Abgas stromab der modifizierten LNT injiziert und das freigesetzte  $\text{NO}_x$  aus der modifizierten LNT und Harnstoff enthaltende Abgas wird über einen  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator geführt. Das freigesetzte  $\text{NO}_x$  wird durch die Reaktion von Ammoniak (erzeugt aus Harnstoff) mit  $\text{NO}_x$  über dem  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator zu Stickstoff umgewandelt. Das freigesetzte  $\text{NO}_x$  ist das  $\text{NO}_x$ , das auf der modifizierten LNT bei niedrigen Temperaturen gespeichert wird und anschließend bei höheren Temperaturen freigesetzt wird, und umfasst ferner  $\text{NO}_x$ , das ohne Speichern über den  $\text{NH}_3$ -SCR-Katalysator geführt wird.

**[0030]** Vorzugsweise wird die modifizierte LNT periodisch einer fetten Desulfatierungsstufe unterzogen. Die Gegenwart von Schwefelverbindungen in Kraftstoff kann für die modifizierte LNT schädlich sein, da die Oxidation von Schwefelverbindungen zu Schwefeloxiden in dem Abgas führt. In der LNT kann Schwefeldioxid über den Platingruppenmetallen zu Schwefeltrioxid oxidiert werden und Oberflächensulfate auf der LNT-Oberfläche bilden (beispielsweise reagiert Bariumoxid oder Bariumcarbonat mit Schwefeltrioxid unter Bildung von Bariumsulfat). Diese Sulfate sind stabiler als die Nitrate und erfordern höhere Temperaturen (> 500°C) für eine Desulfatierung.

**[0031]** Bei der fetten Desulfatierung wird die modifizierte LNT typischerweise einer Temperatur oberhalb von etwa 500°C in einer ein fettes Luft:Kraftstoff-Verhältnis aufweisenden Umgebung unterzogen, um eine Schwefelentfernung herbeizuführen. Die Desulfatierung wird vorzugsweise durch Erhöhen der Abgastemperaturen durch Nachinjektion von Kraftstoff durchgeführt. Desulfatierungsstrategien können eine einzelne kontinuierliche fette Periode oder eine Reihe von kurzen Pulsen eines fetten Luft:Kraftstoff-Verhältnisses umfassen.

**[0032]** Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung lediglich veranschaulichen. Ein Fachmann auf dem einschlägigen Fachgebiet erkennt zahlreiche Variationen, die unter den Geist der Erfindung und den Umfang der Patentansprüche fallen.

#### BEISPIEL 1: HERSTELLUNG VON MODIFIZIERTEN LNTs

##### Modifizierte LNT 1A (Pt:Pd-Verhältnis = 5:1)

**[0033]** Ein 400 Zellen pro Quadratzoll (cps) aufweisender Durchflusscordieritsubstratmonolith wird mit einer  $\text{NO}_x$ -Absorberkatalysatorformulierung beschichtet, die eine einzelne Schicht umfasst, die 91,6 g/l (1,5 g/Zoll<sup>3</sup>) Ce/Magnesiumaluminat spinell, 183,2 g/l (3 g/Zoll<sup>3</sup>) partikelförmiges Ceroxid, 3,32 g/l (94 g/ft<sup>3</sup>) Pt und 0,67 g/l (19 g/ft<sup>3</sup>) Pd umfasst. Der Washcoat wird unter Verwendung des in der WO 99/47 260 A1 offenbarten Verfahrens auf den jungfräulichen Substratmonolith aufgetragen, danach 30 Minuten in einem Warmlufttrockner bei 100°C getrocknet und anschließend 2 Stunden bei 500°C gebrannt.

##### Vergleichs-LNT 1B: (Pt:Pd-Verhältnis = 2:1)

**[0034]** Der Vergleichs-LNT 1B wird gemäß dem Verfahren für die modifizierte LNT 1A hergestellt, mit der Ausnahme, dass die eine einzelne Schicht umfassende  $\text{NO}_x$ -Absorberkatalysatorformulierung 1,88 g/l (53,3 g/ft<sup>3</sup>) Pt und 0,94 g/l (26,6 g/ft<sup>3</sup>) Pd enthält.

#### BEISPIEL 2: $\text{NO}_x$ -SPEICHERTEST

**[0035]** Die LNT 1A (1,6 l Katalysatorvolumen) wird 5 Stunden bei 800°C hydrothermal gealtert und anschließend über NEDC-Fahrzyklen mit einem 1,6 l Motor, der eine einen geringen Druck aufweisende Abgasrezirkulation (EGR) verwendet, getestet. Während des Tests wird kein fettes Spülen durchgeführt.

**[0036]** Die Ergebnisse zeigen, dass die modifizierte LNT 1A etwa 0,5 g NO<sub>x</sub> bis zu etwa 200°C speichert, gefolgt von einer nahezu vollständigen thermischen Freisetzung des gespeicherten NO<sub>x</sub> von 200 bis 300°C, was zeigt, dass die modifizierte LNT gemäß der vorliegenden Erfindung in der Lage ist, mit einem NH<sub>3</sub>-SCR-System verwendet zu werden.

### BEISPIEL 3: DESULFATIERUNGSTEST

**[0037]** Die LNT 1A und die Vergleichs-LNT 1B werden einem fetten Desulfatierungsregenerationsvorgang unterzogen, um die Wirkung auf die CO-Umwandlung zu untersuchen. Die 5 Stunden bei 800°C hydrothermal gealterte Vergleichs-LNT 1B (1,6 l Katalysatorvolumen) wird über wiederholte magere NEDC-Fahrzyklen mit einem 1,6 l Motor, der eine einen geringen Druck aufweisende Abgasrezirkulation (EGR) verwendet, getestet. Wiederholte magere NEDC-Zyklen werden beendet, um die Beeinträchtigung der zyklischen CO-Umwandlung bei verlängertem magerem Betrieb zu untersuchen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Über den Verlauf von 10 NEDC-Zyklen nimmt die CO-Emission am Endrohr von 1,3 g CO auf 4,7 g CO zu. Nach dem zehnten mageren Zyklus wird eine Reihe von drei NEDC-Zyklen mit einem 3 Sekunden dauernden fetten Spülen bei einer Fahrgeschwindigkeit von 100 km/h durchgeführt, um den Katalysator zu reaktivieren. Eine Analyse zeigt, dass ein 3 Sekunden dauerndes fettes Spülen ausreicht, um den Katalysator zu reaktivieren, da die CO-Emission am Endrohr auf 1,8 g CO verringert wird. Weitere 10 lediglich magere NEDC-Zyklen werden beendet, um abermals die CO-Deaktivierung zu verfolgen, wobei beim zehnten Zyklus die CO-Emission am Endrohr auf 5,6 g CO zunimmt. Nach dem zehnten NEDC-Zyklus wird eine bei einer Einlasstemperatur von 500 bis 550°C erfolgerfolgende Desulfatierung 10 Minuten bei einem Lambda-Wert von 0,95 durchgeführt, worauf ein dritter 10 Zyklen umfassender NEDC-Test durchgeführt wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die bei hoher Temperatur erfolgende Desulfatierung die LNT gegenüber einer CO-Umwandlung deaktiviert. Nach dem dritten NEDC-Zyklus wird eine 10 Minuten dauernde magere DPF-Regeneration (600°C in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre) beendet. Die Ergebnisse zeigen, dass die ursprüngliche CO-Umwandlung bei dieser Regeneration nicht wiedergewonnen wird.

**[0038]** Im Gegensatz dazu zeigt die erfindungsgemäße modifizierte LNT 1A eine gute CO-Umwandlung nach einer fetten Desulfatierung, während die Vergleichs-LNT 1B die CO-Umwandlung nach einer fetten Desulfatierung verliert.

Tabelle 1: CO-Emissionen am Endrohr

Testlauf	CO-Emissionen am Endrohr (g)	
	1. Zyklus	10. Zyklus
NEDC Nr. 1	1,3	4,7
NEDC Nr. 2 – nach fettem Spülen	1,8	5,6
NEDC Nr. 3 – nach Desulfatierung bei hoher Temperatur	5,0	6,2
NEDC Nr. 4 – nach heißer magerer Regeneration	4,4	-

### Patentansprüche

1. Abgassystem zum Behandeln eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor, umfassend:
  - (a) eine modifizierte magere NO<sub>x</sub>-Falle (LNT), die sich in Form einer einzelnen Schicht auf einem Substrat befindet, wobei die modifizierte LNT Platin, Palladium, Barium und ein Ceroxid enthaltendes Material umfasst und die modifizierte LNT ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 3:1 aufweist;
  - (b) ein Harnstoffinjektionssystem und
  - (c) einen Ammoniak verwendenden selektiven katalytischen Reduktions (NH<sub>3</sub>-SCR)-Katalysator, wobei die modifizierte LNT NO<sub>x</sub> bei Temperaturen unter etwa 200°C speichert und das gespeicherte NO<sub>x</sub> bei Temperaturen oberhalb etwa 200°C freisetzt.
2. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei das Harnstoffinjektionssystem Harnstoff bei Temperaturen oberhalb etwa 180°C injiziert.
3. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei die modifizierte LNT ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 4:1 aufweist.

4. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von größer als 5,3 g/l (150 g/ft<sup>3</sup>) aufweist.
5. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von größer als 14,1 g/l (400 g/ft<sup>3</sup>) aufweist.
6. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei der NH<sub>3</sub>-SCR-Katalysator aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Vanadiumoxid-Titanoxid-Katalysator, einem Vanadiumoxid-Wolframoxid-Titanoxid-Katalysator und einem Metall/Zeolith besteht.
7. Abgassystem nach Anspruch 6, wobei der Metall/Zeolith ein Metall umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Eisen oder Kupfer besteht, und ein Zeolith aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem beta-Zeolith, einem Faujasit, einem L-Zeolith, einem ZSM-Zeolith, einem SSZ-Zeolith, einem Ferrierit, einem Mordenit, einem Chabazit, einem Offretit, einem Erionit, einem Clinoptilolit, einem Silicalit, einem Aluminiumphosphatzeolith und einem mesoporösen Zeolith besteht.
8. Abgassystem nach Anspruch 1, wobei der NH<sub>3</sub>-SCR-Katalysator ein Ammoniak verwendendes selektives katalytisches Reduktionsfilter (NH<sub>3</sub>-SCRf) ist.
9. Abgassystem nach Anspruch 8, wobei das NH<sub>3</sub>-SCRf ein Filter mit einem NH<sub>3</sub>-SCR-Katalysator umfasst, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Vanadiumoxid-Titanoxid-Katalysator, einem Vanadiumoxid-Wolframoxid-Titanoxid-Katalysator und einem Metall/Zeolith besteht.
10. Verfahren zum Behandeln eines Abgases aus einem Verbrennungsmotor eines Fahrzeugs, umfassend:
  - (a) Führen des Abgases über eine modifizierte magere NO<sub>x</sub>-Falle (LNT) zur Entfernung von Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>) aus dem Abgas bei Temperaturen unter etwa 200°C und Freisetzen des NO<sub>x</sub> bei Temperaturen oberhalb von etwa 200°C, wobei die modifizierte LNT sich in Form einer einzelnen Schicht auf einem Substrat befindet, die modifizierte LNT Platin, Palladium, Barium und ein Ceroxid enthaltendes Material umfasst und die modifizierte LNT ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 3:1 aufweist;
  - (b) Injizieren von Harnstoff in das Abgas stromab der modifizierten LNT bei Temperaturen oberhalb von etwa 180°C und
  - (c) Führen eines freigesetzten NO<sub>x</sub> aus der modifizierten LNT und Harnstoff enthaltenden Abgases über einen NH<sub>3</sub>-SCR-Katalysator zur Umwandlung des NO<sub>x</sub> zu Stickstoff.
11. Verfahren nach Anspruch 10, das ferner ein periodisches Einwirken einer Temperatur von oberhalb von etwa 500°C in einer ein fettes Luft:Kraftstoff-Verhältnis umfassenden Umgebung auf die modifizierte LNT zur Entfernung von Schwefel, der sich auf der modifizierten LNT angesammelt hat, umfasst.
12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die modifizierte LNT ein Platin:Palladium-Molverhältnis von mindestens 4:1 aufweist.
13. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von größer als 5,3 g/l (150 g/ft<sup>3</sup>) aufweist.
14. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die modifizierte LNT eine Bariumbeladung von größer als 14,1 g/l (400 g/ft<sup>3</sup>) aufweist.

Es folgen keine Zeichnungen