(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 32 904 T2** 2007.04.12

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 993 861 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 32 904.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 120 359.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **13.10.1999**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.04.2000**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **23.08.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **12.04.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***B01D 53/94*** (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
29385298 15.10.1998 JP

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

(73) Patentinhaber:
ICT Co. Ltd., Osaka, JP; International Catalyst Technology, Inc., Ridgefield Park, N.Y., US

(72) Erfinder:
Hori, Masao, Himeji-shi, Hyogo 670-0973, JP; Horiuchi, Makoto, Himeji-shi, Hyogo 671-2221, JP

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner GbR, 65189 Wiesbaden

(54) Bezeichnung: **Katalysator zur Reinigung von Abgasen aus mager betriebenen Verbrennungsmotoren**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

Gebiet der Erfindung:

[0001] Diese Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reinigung des Abgases eines Magermischmotors, der als Antriebsmaschine hauptsächlich für ein Automobil verwendet wird, sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Beschreibung des Standes der Technik:

[0002] In den vergangenen Jahren war die Durchführbarkeit der Einführung eines Magermischmotors als Antriebsmaschine für ein Automobil Gegenstand von Studien zum Zweck der Einsparung von Treibstoffkosten. In diesem Fall nimmt der Verbrennungsmotor bei konstanten Betriebsbedingungen einen Zustand an, dass Luft in einer Überschussmenge relativ zum Treibstoff eingebracht wird, um Treibstoffkosten einzusparen. Die herkömmliche Verbrennungsmaschine wird bei einem Luft-Treibstoff-Verhältnis (gravimetrisches Verhältnis von Treibstoff und Luft: hier im Folgenden als „A/F" bezeichnet) betrieben, das in die Nähe von 14,6 fällt. Dieses Verhältnis wird das theoretische Luft-Treibstoff-Verhältnis genannt. Da der Sauerstoff und die entflammbare Verbindung in dem Treibstoffgas stöchiometrisch in Bezug auf die Äquivalenz sind, verbleiben kein unverbranntes Gas und Sauerstoff in dem Abgas, wenn die Verbrennung perfekt ist.

[0003] Verschiedene Katalysatoren zur Reinigung von Motorabgasen wurden bisher untersucht. Unter solchen Katalysatoren wurde dem sogenannten Drei-Wege-Katalysator, der die gleichzeitige Entfernung von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickstoffoxiden in der Nähe des theoretischen Luft-Treibstoff Verhältnisses bietet, keine reifliche Überlegung betreffend die Fähigkeit zur Reinigung der Stickstoffoxide in einer übermäßig oxidierenden Atmosphäre gegeben. Der Magermischmotor, dessen Schicksal es ist, während der Reise mit konstanter Geschwindigkeit in eine Sauerstoffüberschussatmosphäre eingehüllt zu sein, reinigt die Stickstoffoxide lediglich unter Schwierigkeiten.

[0004] Der Dieselmotor und der Heizkessel (boiler) verwenden unter den Verbrennungsmotoren allgemein das Verfahren der Verwendung eines Reduktionsmittels, wie z.B. Ammoniak, Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd bei der Entfernung von Stickstoffoxiden. Dieses Verfahren hat jedoch das Problem, dass eine spezielle Vorrichtung für die Wiedergewinnung und Ablagerung von unverändertem Reduktionsmittel benötigt wird.

[0005] Derzeit wurde im Hinblick auf die Entfernung solcher Stickstoffoxide ein Verfahren vorgeschlagen, das auf einen NO_x-Zersetzungskatalysator zurückgreift, gebildet aus einem kupferionen-enthaltenden kristallinen Aluminosilikat (JP-A-60-125 250 und USP 4 297 328). Es wird einfach gezeigt, dass es dazu fähig ist, Stickstoffmonoxid (NO) zu Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) zu zersetzen. Es stößt auf Schwierigkeiten bei der wirksamen Entfernung von Stickstoffoxiden unter den aktuellen Abgasbedingungen.

[0006] JP-A-63-100 919 offenbart eine Aussage, dass die Behandlung des Abgases mit einem kupfer-enthaltenden Katalysator unter einer oxidierenden Atmosphäre in der Gegenwart eines Kohlenwasserstoffes vorzugsweise die Reaktion von NO_x mit dem Kohlenwasserstoff vorantreibt und wirksame Entfernung von NO_x induziert. Es wird gesagt, dass der Kohlenwasserstoff, der in diesem Verfahren verwendet werden soll, der in dem Abgas enthaltene Kohlenwasserstoff sein kann, oder dass der Kohlenwasserstoff wahlweise von einer externen Quelle zugegeben wird. Als ein konkretes Verfahren zur Ausführung dieser Behandlung wird das Verfahren offenbart, welches zuerst das in Kontakt bringen des Abgases mit dem kupfer-enthaltenden Katalysator aufweist, wobei ihm NO_x entzogen wird, und dann das restliche Abgas zum Kontakt mit einem Oxidationskatalysator weitergeleitet wird, wobei ihm Kohlenwasserstoff, Kohlenmonoxid, etc. entzogen wird. Dieses Verfahren erfordert jedoch eine hohe Temperatur, um Entfernung von Stickstoffoxiden zu bewirken und erzeugt unzureichende Wirkung bei einer niedrigen Temperatur.

[0007] Weiterhin wurde, da der oben erwähnte Katalysator lediglich schlechte Beständigkeit gegenüber Wärme aufweist und bei Behandlung mit einem Hochtemperaturabgas an einem Abfall seiner Fähigkeit leidet, NO_x zu zersetzen, ein Verfahren, welches gleichzeitig das parallele Anwenden der Katalysatoren aufweist und, wenn das Abgas eine erhöhte Temperatur erreicht, das daran Vorbeileiten des Abgases in Richtung der Seite des Oxidationskatalysators oder des Dreiwegekatalysators, als eine Präventivmaßnahme offenbart (JP-A-01-171 625).

[0008] Die internationale Veröffentlichung WO 94/25143 offenbart ein Verfahren zum Entziehen von Stickstoffoxiden aus Abgas durch Verwendung eines Katalysators, aufweisend ein Edelmetall, wie z.B. Platin, Palladium oder Rhodium, einen katalytisch aktiven Bestandteil, gebildet aus einer Verbindung aus einem Alkalimetall, wie z.B. Lithium oder Natrium, oder einem Erdalkalimetall, wie z.B. Kalzium und einem feuerfesten anorganischen Oxid und periodisch Einbringen einer reduzierenden Substanz darin. Dieses Verfahren, so wie offenbart, hat lediglich die katalytisch aktive Komponente gleichförmig innerhalb des feuerfesten anorganischen Oxids vermischt anstelle von einer lokalen Verteilung darin.

[0009] JP-A-08-117 600 offenbart einen Abgasreinigungskatalysator, welcher einen Aluminiumoxidträger, einen Träger mit darauf abgelagertem Edelmetall, bei dem das katalytische Edelmetall auf Ceroxid abgelagert ist, und einen NO_x-Absorber, gebildet aus einem Alkalimetall, einem Erdalkalimetall und einem Seltenerdelement, und wobei der mit Edelmetall belegte Träger und der NO_x-Absorber gleichförmig in dem Aluminiumoxidträger dispergiert sind. Dieser Katalysator hat das Edelmetall vollständig abgelagert auf dem Ceroxid.

[0010] Obwohl verschiedene Katalysatoren vorgeschlagen wurden, wurde bisher ein Stickstoffoxid zersetzender Katalysator, der wirksam NO_x aus dem Abgas eines Magermischmotors zersetzt und entfernt und darüber hinaus in Hochtemperaturbeständigkeit überragt, bis zum heutigen Tage nicht entwickelt. EP-A-0 716 876 offenbart einen ähnlichen Katalysator zur Reinigung von Abgas aus einem Magermischmotor.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0011] Ein Gegenstand dieser Erfindung ist, einen Stickstoffoxid reinigenden Katalysator zur Verfügung zu stellen, der wirksame Entfernung von NO_x bewirkt und ausgezeichnete Hochtemperaturbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Vergiftung hat, sowie ein Verfahren für seine Herstellung.

[0012] Die vorliegenden Erfinder haben eine sorgfältige Studie betrieben im Hinblick auf die Erfüllung der oben genannten Aufgabe und haben als ein Ergebnis einen Katalysator zur Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor entdeckt.

[0013] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird daher erreicht durch einen Katalysator zur Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor, aufweisend i) ein feuerfestes anorganisches Oxid, welches Platin darauf trägt, ii) ein Cer enthaltendes Oxid, welches Palladium darauf trägt und iii) eine Alkalimetallverbindung und/oder eine Erdalkalimetallverbindung gemäß Ansprüchen 1 oder 2.

[0014] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor, charakterisiert durch Pulverisieren und Mischen eines feuerfesten anorganischen Oxids, welches Platin teilweise oder vollständig darauf trägt, eines Cer enthaltenden Oxids, welches Palladium teilweise oder vollständig darauf trägt und einer Alkalimetallverbindung und/oder einer Erdalkalimetallverbindung, und entweder Formen der erhaltenen Mischung zu einer dreidimensionalen Struktur oder Beschichten einer feuerfesten dreidimensionalen Struktur mit der erhaltenen Mischung gemäß Anspruch 7.

[0015] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird weiterhin erreicht durch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor, dadurch gekennzeichnet, dass ein feuerfestes anorganisches Oxid, welches Platin teilweise oder vollständig darauf trägt, mit einem Cer enthaltenden Oxid, welches Palladium teilweise oder vollständig darauf trägt, pulverisiert und gemischt wird, entweder durch Formen der erhaltenen Mischung zu einer dreidimensionalen Struktur oder Beschichten einer feuerfesten dreidimensionalen Struktur mit der erhaltenen Mischung und danach das Salz einer Alkalimetallverbindung und/oder einer Erdalkalimetallverbindung gemäß Anspruch 8 abgeschieden wird.

[0016] Die oben genannten und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen deutlich.

BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0017] Bei der Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor ist der erfindungsgemäße Katalysator dazu fähig, HC (Kohlenwasserstoff), CO, NO und N_2O zu oxidieren und gleichzeitig NO_2 unter einer oxidierenden Bedingung zu adsorbieren, das adsorbierte NO_2 mit dem HC in dem Abgas als ein Reduktionsmittel unter einer reduzierenden Bedingung zu reduzieren oder zu zersetzen, und gleichzeitig CO durch Verwendung des adsorbierten Sauerstoffs zu oxidieren, und demzufolge die Reinigung des Abgases zu bewerkstelligen. Um

Treibstoffkosten zu sparen wird hier der Motor allgemein unter einer oxidierenden Bedingung unter Einbringen von Luft in einer Überschussmenge relativ zu dem Treibstoff betrieben und eine kurzzeitige reduzierende Atmosphäre wird wiederholt, um die Menge an NO_x zu reduzieren. Zum Beispiel wird die reduzierende Bedingung vorzugsweise für eine ungefähre Zeitdauer von 2–5 Sekunden, basierend auf 60 Sekunden des oxidierenden Zustandes, andauern lassen.

[0018] Das Abgas aus dem Magermischmotor ist vorzugsweise ein Abgas, bei dem das Luft/Treibstoff (A/F)-Verhältnis nicht weniger als 15 beim Betrieb des Motors ist, zumindest bei geringer Reisegeschwindigkeit, vorzugsweise ein Abgas, bei dem die Treibstoffverbrennung wiederholt zwischen der Nähe von Stöchiometrie und dem Status mager variiert wird.

[0019] i) Das zum teilweisen oder vollständigen Tragen von Platin darauf verwendete feuerfeste anorganische Oxid kann jedes der feuerfesten anorganischen Oxide sein, die allgemein als die Trägerfür einen Katalysator geeignet sind, mit der Ausnahme von Ceroxid. Als konkrete Beispiele für solche feuerfeste anorganische Oxide können z.B. α-Aluminiumoxid, γ-, δ-, η- und θ-aktives Aluminiumoxid, Titanoxid oder Zirkonoxid, Siliziumoxid, sowie komplexe Oxide davon, wie z.B. Aluminiumoxid-Titanoxid, Aluminiumoxid-Zirkonoxid, Titanoxid-Zirkonoxid, etc. genannt werden. Die Oxide und komplexen Oxide aus Aluminium, Zirkon, Titan und Silizium, Mischungen davon, werden vorzugsweise verwendet und aktives Aluminiumoxid wird insbesondere verwendet. Wenn Platin teilweise auf dem feuerfesten anorganischen Oxid getragen wird, kann das Gewicht des feuerfesten anorganischen Oxids, welches kein Platin enthält, bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des feuerfesten anorganischen Oxids, das Platin enthält, sein.

[0020] Platin muss nicht notwendigerweise unterschieden werden, so lange es eine katalytische Aktivität zeigt. Als konkretes Beispiel für solches Platin können metallisches Platin, Platinoxid und Platinschwarz genannt werden.

[0021] Das feuerfeste anorganische Oxid kann einen BET-Oberflächenbereich allgemein in dem Bereich von 5–500 m^2/g, vorzugsweise in dem Bereich von 50–200 m^2/g haben.

[0022] Während es erforderlich ist, dass Platin allgemein gleichförmig teilweise oder vollständig auf dem feuerfesten anorganischen Oxid getragen wird, ist es bevorzugt, dass es vom Gesichtspunkt der Dispergierbarkeit her vollständig gleichförmig darauf getragen wird.

[0023] Die Menge an Platin, die verwendet wird, kann allgemein in dem Bereich von 0,1–20 g, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5–10 g und besonders bevorzugt in dem Bereich von 1–5 g je Liter des fertigen Katalysators sein. Wenn die Menge weniger ist als 0,1 g, wird der Katalysator eine vollständig zufriedenstellende oxidierende Aktivität in der Anfangsstufe oder nach dem lang andauernden Einsatz erzeugen. Im Gegensatz dazu wird, wenn diese Menge 20 g überschreitet, der Überschuss den Nachteil mit sich bringen, dass kein angemessener Zusatz zu der Oxidationsaktivität vorgenommen wird. Die Menge des feuerfesten anorganischen Oxids, die verwendet wird, kann allgemein in dem Bereich von 10–500 g, vorzugsweise im Bereich von 50–400 g und bevorzugt in dem Bereich von 100–300 g je Liter des fertigen Katalysators sein. Wenn die Menge weniger als 10 g ist, wird der Mangel von Nachteil sein, dass Platin nicht vollständig zufriedenstellend dispergiert ist und möglicherweise darunter leidet, zu aggregieren. Wenn im Gegensatz dazu diese Menge 500 g überschreitet, wird der Überschuss den Nachteil mit sich bringen, dass das Platin eine ungeeignet geringe Dichte hat und dabei versagt, eine vollständig zufriedenstellende oxidierende Aktivität herzustellen und das Abgas unter ungebührlich hohem Druckverlust leidet. Die Menge eines gegebenen Bestandteils der Zusammensetzung je Liter des fertigen Katalysators wird ausgedrückt basierend auf dem Volumen des geformten Katalysators, wenn dieser Katalysatorbestandteil geformt ist, oder auf dem Volumen der dreidimensionalen Struktur, wenn der Katalysatorbestandteil auf der feuerfesten dreidimensionalen Struktur abgelagert ist. Die Menge an Katalysatorbestandteil, die verwendet wird, basiert auf dem fertigen Katalysator (Volumen) in praktisch dem gleichen Sinne, dass diese Menge auf dem Träger (Volumen) basiert, der zu verwenden ist, wenn der Katalysatorbestandteil dazu ausgewählt wird, die feuerfeste drei-dimensionale Struktur zu beschichten. Dieser Zusammenhang trifft auch hier im Folgenden gleichfalls zu.

[0024] Der Bestandteil mit einer oxidierenden Aktivität und der erfindungsgemäß verwendet wird, erfüllt hauptsächlich beim Kontakt des Abgases enthaltend NO_x unter einer oxidierenden Atmosphäre die Rolle der Oxidation von NO, N_2O, etc., die bei hohen Verhältnissen als NO_x Bestandteil in dem Abgas existieren, zu NO_2 oder ihre Aktivierung.

[0025] ii) Als konkrete Beispiele für das zu verwendende Cer-enthaltende Oxid zum Tragen von Palladium

teilweise oder vollständig darauf, können einfache Cer-Verbindungen, Oxide gebildet aus Cer und zumindest einem Element, ausgewählt aus der Gruppe besehend aus Zirkon, Yttrium und Seltenerdelementen (ausgenommen Cer), Mischungen davon, Komplexoxide, wie z.B. Aluminiumoxid-Titanoxid, Aluminiumoxid-Zirkonoxid, Titanoxid-Zirkonoxid und Ceroxid-Zirkonoxid, sowie Mischungen aus Oxiden mit komplexen Oxiden genannt werden. Unter anderen oben erwähnten Cer-enthaltenden Oxiden erweisen sich Cer-Zirkon-Komplexoxide als insbesondere bevorzugt vom Gesichtspunkt der Wärmebeständigkeit her. Wenn Palladium teilweise auf dem Cerenthaltenden Oxid getragen werden soll, wird zugelassen, dass das Cer-enthaltende Oxid, welches kein Palladium enthält, in einer Menge von bis zu 50 Gew.-%, basierend auf dem Gewicht des Cer-enthaltenden Oxids, enthaltend Palladium, enthält. Wenn Cer und anderes Material kombiniert werden, liegt das Oxid vorzugsweise in dem Bereich von 20–400 g pro 100 g Cer. Dieser Bereich ist wichtig, da das Ceroxid seine Fähigkeit, Sauerstoff vollständig zufriedenstellend zu adsorbieren und freizusetzen, nicht länger ausüben kann, wenn die Menge diesen Bereich verlässt. Als die oben erwähnten Seltenerdelemente können Scandium, Lanthan, Praseodym und Neodym genannt werden.

[0026] Palladiumverbindungen müssen nicht notwendigerweise unterschieden werden, so lange sie eine katalytische Aktivität zeigen. Als konkrete Beispiele davon können metallisches Palladium, Palladiumoxide, Palladiumschwarz genannt werden.

[0027] Die Oxide von Zirkon, Yttrium und Seltenerdelementen (ausgenommen Cer) haben vorzugsweise einen BET-Oberflächenbereich allgemein in dem Bereich von 1–300 m^2/g vorzugsweise in dem Bereich von 10–150 m^2/g.

[0028] Obwohl es erforderlich ist, dass Palladium allgemein gleichförmig auf einem Teil oder dem vollständigen Cer-enthaltenden Oxid getragen wird, erweist sich die gleichförmige Beladung vom Standpunkt der Dispergierbarkeit her als vorteilhaft.

[0029] Die Menge an Palladium, die verwendet wird, kann allgemein in dem Bereich von 0,1–50 g, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5–30 g und besonders bevorzugt in dem Bereich von 1–20 g, basierend auf 1 Liter des fertigen Katalysators, liegen. Wenn die Menge weniger als 0,1 g ist, kann keine zufriedenstellende Oxidations-Reduktions-Aktivität während der Anfangsstufe und nach dem lang andauernden Einsatz erhalten werden. Wenn im Gegensatz dazu diese Menge 50 g überschreitet, wird der Überschuss keinen proportionalen Zusatz zu der Oxidations-Reduktions-Aktivität erbringen. Die Menge an Cer-enthaltendem Oxid, die verwendet wird, kann im allgemeinen in dem Bereich von 0,5–500 g sein, vorzugsweise in dem Bereich von 1–200 g und besonders bevorzugt in dem Bereich von 5–100 g je Liter des fertigen Katalysators. Wenn die Menge weniger als 0,5 g ist, wird der Mangel den Nachteil mit sich bringen, dass Palladium nicht vollständig zufriedenstellend dispergiert ist und Sauerstoff nicht vollständig zufriedenstellend adsorbiert wird. Wenn im Gegensatz dazu diese Menge 500 g überschreitet, wird der Überschuss den Nachteil mit sich bringen, dass die Dichte des Palladiums darin verringert ist, keine vollständig zufriedenstellende reduzierende Aktivität erhalten wird und der Druckverlust des Gases erhöht ist.

[0030] Der erfindungsgemäß zu verwendende reduzierende Bestandteil erfüllt hauptsächlich die Rolle der Reduktion oder Zersetzung des adsorbierten NO_2 mit dem in dem Abgas als reduzierendes Mittel enthaltenen HC und gleichzeitig die Oxidation des in dem Abgas enthaltenen CO durch Verwendung des auf Ceroxid adsorbierten Sauerstoffs. Edelmetalle, wie z.B. Rhodium, haben die Möglichkeit, leicht in einer Sauerstoffatmosphäre zu Oxiden mit einem möglicherweise leichten Verlust ihrer katalytischen Aktivität oxidiert zu werden, und sie zeigen diesen Trend sehr stark insbesondere wenn sie in Zusammenhang mit Ceroxid verwendet werden, welches die Funktion der Adsorption und Freisetzung von Sauerstoff hat, aufgrund eines Anstiegs in der Wahrscheinlichkeit des Kontakts mit Sauerstoff. Der erfindungsgemäße Katalysator hat jedoch keine Möglichkeit, irgendeine katalytische Aktivität zu verlieren, da er als Edelmetall lediglich Palladium verwendet, das eine Hochtemperaturbeständigkeit gegenüber Sauerstoff hat.

[0031] iii) Die Alkalimetallverbindung und/oder die Erdalkalimetallverbindung muss nicht notwendigerweise eingeschränkt werden, solange sie die Fähigkeit hat, das oxidierte und aktivierte NO_x, insbesondere NO_2, zu adsorbieren. Das Oxid von zumindest einem Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Strontium und Barium aus der Mischung von solchen Oxiden erweist sich als insbesondere bevorzugt.

[0032] Die Menge der Alkalimetallverbindung und/oder der Erdalkalimetallverbindung, die verwendet wird, kann allgemein in dem Bereich von 0,1–200 g, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5–150 g und besonders bevorzugt in dem Bereich von 1–100 g je Liter des fertigen Katalysators liegen. Wenn die Menge weniger als

0,1 g ist, kann keine vollständig zufriedenstellende Adsorption von NO_2 unter einer oxidierenden Bedingung bewirkt werden und die oxidierende Aktivität von Palladium kann nicht vollständig zufriedenstellend unter einer reduzierenden Bedingung unterdrückt werden, und vorzugsweise werden Oxidation von CO und HC voranschreiten. Im Gegensatz dazu, wenn diese Menge 200 g überschreitet, wird der Überschuss den Nachteil mit sich bringen, dass das Unterdrücken der oxidierenden Aktivität von Palladium ansteigt, die oxidierende Aktivität von CO und HC verringert wird, die Reinigungsaktivität von NO_x ebenfalls verringert wird und der Druckverlust des Abgases erhöht wird.

[0033] Der zur Adsorption von NO_2 erfindungsgemäß verwendete Bestandteil erfüllt die Rolle der Adsorption des oxidierten oder aktivierten NO_2 unter einer oxidierenden Atmosphäre.

[0034] Die Menge des durch die Komponente adsorbierten NO_2 kann durch einen solchen vorläufigen Test wie unten beschrieben bestimmt werden. Die Menge an Adsorption kann unter den Bedingungen zur Ausführung einer Behandlung unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators direkt in einer Verbrennungskraftmaschine oder in einer Schreibtischanordnung, welche die Temperatur, Zusammensetzung, Flussvolumen, etc. des Abgases aus einer aktuellen Verbrennungskraftmaschine imitiert (das Verfahren, wie in der internationalen Publikation WO 94-15 143 zum Beispiel beschrieben), gemessen werden.

[0035] Als erstes wird eine Katalysatorsäule, die auf ihrer Vorderseite und der Rückseite mit einem Analysator für Stickstoffoxide ausgerüstet ist, mit einer vorgeschriebenen Menge an Katalysator gemäß vorliegender Erfindung gepackt. Dann wird ein gemischtes Gas aus Sauerstoff und Stickstoff, das auf eine Temperatur und Flussvolumen des vorherrschenden Abgases festgelegt ist, unter den Arbeitsbedingungen des Katalysators auf einen Fluss festgelegt, bis er sorgfältig stabilisiert ist, nachfolgend das gemischte Gas auf ein Gas umgeschaltet, welches Stickstoffoxide in einer vorherrschenden Konzentration unter den Arbeitsbedingungen des Katalysators hat und dieses Gas in das Katalysatorbett eingebracht. Der Ausfluss aus dem Katalysatorbett wird kontinuierlich auf die Konzentration von Stickstoffoxiden mit dem Analysator für Stickstoffoxide gemessen, der hinter dem Katalysatorbett angebracht ist, bis die gemessene Konzentration endet, um eine Veränderung zu zeigen. Der Unterschied der Konzentration von Stickstoffoxiden vor und nach dem Katalysatorbett wird integriert und die demzufolge gefundene Menge kann als die Menge an Stickstoffoxiden, die auf dem Katalysator adsorbiert sind, berichtet werden.

[0036] Es kommt vor, dass der Katalysator eine Fähigkeit hat, Stickstoffoxide während der Messung der Menge von Stickstoffoxiden, die zu adsorbieren sind, zu zersetzen. Die Messung der Menge von Adsorption in Bezug auf einen solchen Katalysator kann nicht auf der Konzentration von Stickstoffoxiden vor dem Katalysatorbett als Standard basieren. Anstelle dieser Konzentration wird daher der numerische Wert, welchen die Stickstoffoxide nach dem Katalysatorbett konstant während der Messung der Menge an Adsorption wie oben erwähnt zeigen, zur Berechnung der Menge an Adsorption in der gleichen Art und Weise wie oben beschrieben verwendet.

[0037] Was das Verhältnis der Bestandteile i), ii) und iii) des oben erwähnten Katalysators betrifft, werden i) das feuerfeste anorganische Oxid, welches teilweise oder vollständig Platin darauf trägt und ii) das Cer enthaltende Oxid, welches teilweise oder vollständig Palladium darauf trägt, gleichförmig dispergiert und vermischt, und weiterhin iii) die Alkalimetallverbindung und/oder die Erdalkalimetallverbindung, vorzugsweise auf einem Teil oder dem Ganzen von i) und ii), insbesondere vom Gesichtspunkt des Adsorptionsverhältnisses von NO_2 her bevorzugt auf dem Ganzen davon, getragen.

[0038] Die Gesamtmenge der Katalysatorbestandteile i), ii) und iii), die verwendet werden, kann allgemein in dem Bereich von 50–500 g sein, vorzugsweise in dem Bereich von 100–300 g und besonders bevorzugt in dem Bereich von 150–250 g je Liter des erhaltenen Katalysators. Wenn diese Menge weniger als 50 g ist, kann keine vollständig zufriedenstellende katalytische Eigenschaft während der Anfangsstufe und nach dem lang andauernden Betrieb erhalten werden. Wenn im Gegensatz dazu die Menge 500 g überschreitet, wird der Überschuss keine proportionale Zugabe zu der katalytischen Aktivität geben und solche Unannehmlichkeiten wie Druckverlust des Abgases induzieren.

[0039] Wesentliche Edelmetalle, außer Platin und Palladium, sind in dem vorliegenden Katalysator nicht enthalten. Die Bedeutung von „wesentlich" ist jene, dass andere Edelmetalle als Pt und Pd nicht positiv in den Katalysator als Katalysatorbestandteil zugegeben werden.

[0040] Als konkrete Beispiele für die Ausführungsform zur Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators kann (1) ein Verfahren zur Bildung des Katalysators selbst in einer vorgeschriebenen Form, wie z.B. Kügelchen

oder Zylindern und zur Verwendung bringen von solchen Kügelchen oder Zylindern und (2) ein Verfahren zur Beschichtung eines feuerfesten dreidimensional konstruierten Trägers, wie z.B. eines monolithischen Honigwabensubstrats, eines geformten Substrats oder eines zerfurchten Substrats, vorzugsweise hergestellt aus einer keramischen Substanz oder einer metallischen Substanz, mit Katalysatorbestandteilen und zur Verwendung bringen des erhaltenen beschichteten Substrats genannt werden.

[0041] Nun werden unten die Verfahren zur Herstellung des Katalysators beschrieben.

(1) Im Falle der Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung selbst als Katalysator kann (A) ein Verfahren, welches das sorgfältige Vermischen einer katalytischen Zusammensetzung aufweist, dann Formen der erhaltenen Mischung in die Form von Zylindern oder Kugeln und Verwendung von solchen Zylindern oder Kugeln als Katalysator und (B) ein Verfahren, welches das vorhergehende Formen einer feuerfesten anorganischen Substanz zu einer vorgeschriebenen Form (wie z.B. Kugeln oder Zylindern) aufweist und dann Beschichten von solchen Kugeln oder Zylindern mit einer katalytischen Substanz, genannt werden.

(2) Im Fall der Verwendung von einer Einstück-Struktur oder eines inerten anorganischen Substrats (hier im Folgenden als „integrale Struktur" bezeichnet), kann (A) ein Verfahren, welches das Einbringen einer katalytischen Zusammensetzung in einem Klumpen in eine Ballmühle, feuchtes Pulverisieren der Zusammensetzung zu einer wässrigen Aufschlämmung, Eintauchen einer integralen Struktur in die wässrige Aufschlämmung, Trocknen der feuchten integralen Struktur und Kalzinieren des getrockneten Körpers aufweist und (B) ein Verfahren, welches feuchtes Pulverisieren eines feuerfesten anorganischen Oxids mit einer Ballmühle aufweist, wobei das Oxid zu einer wässrigen Aufschlämmung konvertiert wird, eine integrale Struktur in die Aufschlämmung eingetaucht wird, die feuchte Struktur getrocknet wird, die getrocknete Struktur kalziniert wird, dann die Struktur, die mit dem feuerfesten anorganischen Oxid beschichtet ist, in die wässrige Lösung eines Alkalimetalls und/oder eines Erdalkalimetalls eingetaucht wird, die feuchte Struktur getrocknet und die getrocknete Struktur kalziniert wird, erhältlich sein. Das Verfahren, welches auf der Beschichtung der integralen Struktur beruht, ist gegenüber dem anderen Verfahren bevorzugt.

[0042] Die integrale Struktur kann wie ein Pellet oder eine Honigwabe geformt sein. Die einstückig geformte Honigwabenstruktur erweist sich als besonders bevorzugt unter anderen einstückigen Strukturen. Als konkrete Beispiele für das einstückig geformte Honigwabensubstrat können ein monolithisches Honigwabensubstrat, ein Metallhonigwabensubstrat und ein Honigwabenstteckträger genannt werden.

[0043] Das monolithische Substrat muss lediglich das sein, was allgemein ein keramisches Honigwabensubstrat genannt wird. Insbesondere sind die Honigwabensubstrate, welche Cordierit, Mullit, α-Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Titanoxid, Titanphosphat, Aluminiumtitanat, Petalit, Spodumen, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, etc. als Materialien verwenden, bevorzugt. Unter anderen oben genannten Honigwabensubstraten erweist sich das Honigwabensubstrat, das aus Cordierit gemacht ist, als besonders bevorzugt. Integrale Strukturen, die erhalten werden unter Verwendung von solchen wärmebeständigen Metallen, die gegenüber Oxidation beständig sind, wie z.B. rostfreier Stahl und Fe-Cr-Al-Legierung, werden ebenfalls verwendet.

[0044] Diese monolithischen Substrate werden durch ein Extrusionsformverfahren hergestellt oder ein Verfahren, welches das enge Aufwickeln eines Blattelementes umfasst. Die Form des gasdurchlassenden Loches (Zelle) kann ein Sechseck, ein Viereck, ein Dreieck oder eine Furche sein, je nach dem, welche am besten zur Gelegenheit passt. Eine Zellendichte (Anzahl von Zellen/Einheitsquerschnittsfläche) in dem Bereich von 100–600 Zellen/Quadratinch, vorzugsweise in dem Bereich von 200–500 Zellen/Quadratinch, kann für den Verwendungszweck vollständig zufriedenstellend sein.

[0045] Das Verfahren zur Beschichtung des Substrats mit den erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungsbestandteilen ist nicht notwendigerweise besonders eingeschränkt, kann jedoch geeignet aus den populären Verfahren, die für Imprägnierung zur Verfügung stehen, ausgewählt werden.

[0046] Zunächst wird das Pulver aus einem feuerfesten anorganischen Oxid, wie z.B. Aluminiumoxid, in einer vorgeschriebenen Menge in die wässrige Lösung eingebracht, die ein Salz, wie z.B. Nitrat von Platin, in einer vorgeschriebenen Menge enthält, wobei das Pulver mit der wässrigen Lösung imprägniert wird. Dann wird das imprägnierte Pulver allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 80–250°C getrocknet und allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 300–850°C für einen Zeitraum in dem Bereich von 0,5–5 Stunden kalziniert, um ein feuerfestes anorganisches Oxid zu erhalten, welches Platin darauf trägt.

[0047] Getrennt davon wird das Pulver aus einem Cer enthaltenden Oxid, wie z.B. einem komplexen Oxid aus Cer und Zirkon, in einer vorgeschriebenen Menge in die wässrige Lösung eingebracht, die ein Salz, wie z.B. Nitrat von Palladium, in einer vorgeschriebenen Menge enthält, wobei das Pulver mit der wässrigen Lö-

sung imprägniert wird. Das imprägnierte Pulver wird allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 80–250°C getrocknet und dann allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 300–850°C für einen Zeitraum in dem Bereich von 0,5–5 Stunden kalziniert, um ein Cer enthaltendes Oxid, welches Palladium darauf trägt, zu erhalten.

[0048] Auch kann die obige Behandlung des Cer enthaltenden Oxids als Erstes vor der Behandlung des feuerfesten anorganischen Oxids ausgeführt werden.

[0049] Weiterhin können als die Alkalimetallverbindung und/oder die Erdalkalimetallverbindung das Oxid, Hydroxid, Nitrat, Nitrit oder Acetat verwendet werden.

[0050] Das feuerfeste anorganische Oxid, welches das Platin darauf trägt, das Cer enthaltende oxid, welches Palladium darauf teilweise oder vollständig trägt und das Pulver aus Alkalimetallverbindung und/oder Erdalkalimetallverbindung, das wie oben beschrieben erhalten wird, und dazu zugegebenes Wasser in einem vorgeschriebenen Verhältnis, werden feucht pulverisiert, um eine Aufschlämmung zu bilden.

[0051] Die feuerfeste dreidimensionale Struktur, wie z.B. ein Honigwabensubstrat, wird in die Aufschlämmung eingetaucht. Von dem feuchten Honigwabensubstrat wird überschüssige Aufschlämmung ablaufen lassen, dann allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 80–250°C getrocknet und wahlweise allgemein bei einer Temperatur in dem Bereich von 300–800°C für einen Zeitraum in dem Bereich von 0,5–3 Stunden kalziniert, um den endgültigen Katalysator zu erhalten.

[0052] Die aus dem feuerfesten anorganischen Oxid, welches Platin darauf trägt, und dem Cer enthaltenden Oxid, welches Palladium darauf trägt, hergestellte Aufschlämmung wird auf die Honigwabenstruktur beschichtet und dann wird die beschichtete Schicht der Aufschlämmung getrocknet und wahlweise kalziniert. Danach wird die Struktur mit dem feuerfesten anorganischen Oxid, welches Platin darauf trägt, und dem Cer enthaltenden Oxid, welches Palladium darauf trägt, in die wässrige Lösung einer Alkalimetallverbindung und/oder einer Erdalkalimetallverbindung eingetaucht, bis sich die wässrige Lösung in einer vorgeschriebenen Menge auf der Struktur abgelagert hat und die abgelagerte Schicht der wässrigen Lösung wird getrocknet und wahlweise kalziniert.

BEISPIELE

[0053] Nun wird die Erfindung eingehender unten mit Bezug auf Beispiele beschrieben. Es soll bemerkt werden, dass diese Erfindung jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt ist.

BEISPIEL 1

[0054] Ein Rohmaterialpulver (a) wird erhalten durch Zugabe einer wässrigen Dinitrodiaminoplatinnitratlösung, enthaltend 1 g Platin, zu 100 g aktivem Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, Vermischen von diesen, danach Trocknen der erhaltenen Mischung bei 120°C für zwei Stunden, Pulverisieren der getrockneten Mischung und Kalzinieren der pulverisierten Mischung bei 500°C für zwei Stunden. Zwischenzeitlich wird ein Rohmaterialpulver (b') erhalten durch Zugabe einer wässrigen Cernitratlösung, enthaltend 10 g Cer, reduziert auf Ceroxid, zu 40 g Zirkonoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 80 m^2/g, Vermischen von diesen, dann Trocknen der erhaltenen Mischung bei 120°C für zwei Stunden, Pulverisieren der getrockneten Mischung und Kalzinieren der pulverisierten Mischung bei 500°C für zwei Stunden. Ein Rohmaterialpulver (b) wird erhalten durch Zugabe einer wässrigen Palladiumnitratlösung, enthaltend 2 g Palladium, zu dem Rohmaterialpulver (b'), Vermischen von diesen, dann Trocknen der erhaltenen Mischung bei 120°C für zwei Stunden, Pulverisieren der getrockneten Mischung und Kalzinieren der pulverisierten Mischung bei 500°C für zwei Stunden. Die erhaltenen Pulver (a) und (b) werden feucht pulverisiert, um eine wässrige Aufschlämmung zu ergeben. In die wässrige Aufschlämmung wird ein kommerziell erhältliches Cordierit-Honigwabensubstrat (enthaltend ein Mittel von 400 gasdurchlässigen Zellen je Quadratinch Querschnitt und den Maßen 33 mm im Durchmesser, 76 mm in der Länge und 65 ml im Volumen, erhältlich von NGK in Japan) eingetaucht und dann das feuchte Substrat mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Aufschlämmung auszutreiben. Das Substrat wird dann bei 120°C zwei Stunden getrocknet und dann für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen Zwischenkatalysator (A') zu erhalten. Dieser Zwischenkatalysator (A') wird in eine wässrige Kaliumacetatlösung eingetaucht, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid. Der feuchte Zwischenkatalysator (A') wird mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Lösung auszutreiben. Er wird dann zwei Stunden bei 120°C getrocknet und nachfolgend für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen fertigen Katalysator (A) zu erhalten. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (A) 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g

Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Volumens des Honigwabenkatalysators darauf trägt.

BEISPIEL 2

[0055] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g aktives Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 150 m^2/g und enthaltend Zirkonoxid in einem Verhältnis von 5% verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (B) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (B) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 95 g aktives Aluminiumoxid, 45 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 3

[0056] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g aktives Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 150 m^2/g und enthaltend Titanoxid in einem Verhältnis von 5% verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (C) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (C) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 95 g aktives Aluminiumoxid, 5 g Titanoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 4

[0057] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g aktives Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 150 m^2/g und enthaltend Siliziumoxid in einem Verhältnis von 5% verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (D) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (D) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 95 g aktives Aluminiumoxid, 5 g Siliziumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 5

[0058] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g Zirkonoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (E) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (E) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 140 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 6

[0059] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g Titanoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g und einer kristallinen Struktur vom Anatastyp verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (F) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (F) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g Titanoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 7

[0060] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (a) 100 g Siliziumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g verwendet werden anstelle von 100 g des aktiven Aluminiumoxids mit einem BET-Oberflächenbereiches von 100 m^2/g, um einen fertigen Katalysator (G) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (G) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g Siliziumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 8

[0061] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass bei der Herstellung des Pulvers (b) eine wässrige Lanthannitratlösung, enthaltend 5 g Lanthan als Lanthanoxid zugegeben werden, gleichzeitig mit der wässrigen Cernitratlösung, um einen fertigen Katalysator (H) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (H) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Cero-

xid, 5 g Lanthanoxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 9

[0062] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass eine wässrige Kaliumacetatlösung, enthaltend 20 g Kalium als Kaliumoxid verwendet wird anstelle der wässrigen Kaliumacetatlösung enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, um einen fertigen Katalysator (I) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (I) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 20 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 10

[0063] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass eine wässrige Bariumacetatlösung, enthaltend 10 g Barium als Bariumoxid verwendet wird anstelle der wässrigen Kaliumacetatlösung, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, um einen fertigen Katalysator (J) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (J) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Bariumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

BEISPIEL 11

[0064] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass eine gemischte wässrige Lösung aus Kaliumacetat, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, und Bariumacetat, enthaltend 10 g Barium als Bariumoxid, verwendet wird anstelle der wässrigen Kaliumacetatlösung, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, um einen fertigen Katalysator (K) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (K) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid, 10 g Kaliumoxid und 10 g Bariumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

VERGLEICHSBEISPIEL 1

[0065] Eine wässrige Platinnitratlösung, enthaltend 1 g Platin, und eine wässrige Rhodiumnitratlösung, enthaltend 0,2 g Rhodium, werden zu 100 g des gleichen aktiven Aluminiumoxids wie in Beispiel 1 verwendet zugegeben und sie werden vermischt. Die erhaltene Mischung wird zwei Stunden bei 120°C getrocknet und zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um ein Pulver (s) zu erhalten. Dieses Pulver (s) wird in einer Ballmühle feucht pulverisiert, um eine wässrige Aufschlämmung zu erhalten. Der gleiche Cordierit-Honigwabenträger wie in Beispiel 1 verwendet wird in die wässrige Aufschlämmung eingetaucht und der feuchte Träger wird mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Aufschlämmung auszutreiben. Der Träger wird dann zwei Stunden bei 120°C getrocknet und dann für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen fertigen Katalysator (S) zu erhalten. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (S) 1 g Platin, 0,2 g Rhodium und 100 g aktives Aluminiumoxid je Liter des Volumens des Honigwabenkatalysators enthält.

VERGLEICHSBEISPIEL 2

[0066] Das Verfahren aus Vergleichsbeispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass für die Herstellung der Aufschlämmung das Pulver (b'), wie in Beispiel 1 hergestellt, zugegeben wird. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (T) 1 g Platin, 0,2 g Rhodium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid je Liter des Honigwabenkatalysators enthält.

VERGLEICHSBEISPIEL 3

[0067] Ein fertiger Katalysator (U) wird erhalten durch Eintauchen des Katalysators (T) aus Vergleichsbeispiel 2 in eine wässrige Kaliumacetatlösung, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, Ausblasen des feuchten Katalysators mit Druckluft, um überschüssige Lösung auszutreiben, dann Trocknen des feuchten Katalysators für zwei Stunden bei 120°C, nachfolgend Kalzinieren des getrockneten Katalysators für zwei Stunden bei 500°C. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (U) 1 g Platin, 0,2 g Rhodium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators enthält.

VERGLEICHSBEISPIEL 4

[0068] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass während der Herstellung der wässrigen Aufschlämmung das Pulver (b') verwendet wird anstelle des Pulvers (b), um einen fertigen Kataly-

sator (V) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (V) 1 g Platin, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators enthält.

VERGLEICHSBEISPIEL 5

[0069] Das Verfahren aus Beispiel 1 wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass während der Herstellung der wässrigen Aufschlämmung 100 g aktives Aluminiumoxid verwendet werden anstelle von Pulver (a), um einen fertigen Katalysator (W) zu ergeben. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (W) 2 g Platin, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators enthält.

VERGLEICHSBEISPIEL 6

[0070] Ein Rohmaterialpulver (w) wird erhalten durch Zugabe einer wässrigen Dinitrodiaminoplatinnitratlösung, enthaltend 1 g Platin, und einer wässrigen Palladiumnitratlösung, enthaltend 2 g Palladium, zu 100 g aktivem Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g, Vermischen von diesen, Trocknen der erhaltenen feuchten Mischung für zwei Stunden bei 120°C, Pulverisieren der getrockneten Mischung und Kalzinieren der pulverisierten Mischung für zwei Stunden bei 500°C.

[0071] Eine wässrige Aufschlämmung wird erhalten durch feuchtes Pulverisieren dieses Pulvers (w) und des Pulvers (b'), hergestellt in Beispiel 1, in einer Ballmühle. Das gleiche Cordierit-Honigwabensubstrat wie in Beispiel 1 verwendet wird in die wässrige Aufschlämmung eingetaucht und dann das feuchte Substrat mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Aufschlämmung auszutreiben. Dann wird das feuchte Substrat bei 120°C zwei Stunden lang getrocknet und dann bei 500°C für zwei Stunden kalziniert, um einen Zwischenkatalysator (X') zu erhalten. Dieser Zwischenkatalysator (X') wird in eine wässrige Kaliumacetatlösung eingetaucht, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, und dann wird der feuchte Katalysator mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Lösung auszutreiben. Dann wird der feuchte Katalysator für zwei Stunden bei 120°C getrocknet und für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen fertigen Katalysator (X) zu erhalten. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (X) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid und 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

VERGLEICHSBEISPIEL 7

[0072] Ein Rohmaterialpulver (Y) wird erhalten durch Zugabe einer wässrigen Dinitrodiaminoplatinnitratlösung, enthaltend 1 g Platin, und einer wässrigen Palladiumnitratlösung, enthaltend 2 g Palladium, zu dem Rohmaterialpulver (b'), das in Beispiel 1 erhalten wurde, Vermischen von diesen, Trocknen der erhaltenen Mischung für zwei Stunden bei 120°C, Pulverisieren der getrockneten Mischung und Kalzinieren der getrockneten Mischung für zwei Stunden bei 500°C. Eine wässrige Aufschlämmung wird erhalten durch feuchtes Pulverisieren des Pulvers (y) und 100 g aktivem Aluminiumoxid mit einem BET-Oberflächenbereich von 100 m^2/g in einer Ballmühle. Das gleiche Cordierit-Honigwabensubstrat wie in Beispiel 1 verwendet wird in die wässrige Aufschlämmung eingetaucht und das feuchte Substrat wird dann mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Aufschlämmung auszutreiben. Dann wird das feuchte Substrat für zwei Stunden bei 120°C getrocknet und für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen Zwischenkatalysator (Y') zu erhalten. Dieser Zwischenkatalysator (Y') wird in eine wässrige Kaliumacetatlösung, enthaltend 10 g Kalium als Kaliumoxid, eingetaucht und der feuchte Katalysator wird dann mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Lösung auszutreiben. Dann wird der feuchte Katalysator für zwei Stunden bei 120°C getrocknet und für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um den fertigen Katalysator (Y) zu erhalten. Es wird gefunden, dass dieser Katalysator (Y) darauf 1 g Platin, 2 g Palladium, 100 g aktives Aluminiumoxid, 40 g Zirkonoxid, 10 g Ceroxid sowie 10 g Kaliumoxid je Liter des Honigwabenkatalysators trägt.

VERGLEICHSBEISPIEL 8

[0073] Einhundert (100) g eines kommerziell erhältlichen Zeoliths vom ZSM-5-Typ (SiO_2/Al_2O_3-Verhältnis = 80) und 400 g dazu zugegebenes gereinigtes Wasser werden bei 98°C zwei Stunden gerührt. Dann wird eine wässrige 0,2 Mol/Liter Kupferaminkomplexlösung langsam tropfenweise zu der erhaltenen Mischung zugegeben. Die erhaltene Mischung wird filtriert, um den Zeolith abzutrennen, und der Rückstand wird sorgfältig gewaschen und 24 Stunden bei 120°C getrocknet. Das erhaltene Pulver wird in einer Ballmühle feucht pulverisiert, um eine wässrige Aufschlämmung zu erhalten. Das gleiche Cordierit-Honigwabensubstrat wie in Beispiel 1 verwendet wird in diese wässrige Aufschlämmung eingetaucht und das feuchte Substrat wird mit Druckluft ausgeblasen, um überschüssige Aufschlämmung auszutreiben. Dann wird das feuchte Substrat für zwei Stun-

den bei 120°C getrocknet und für zwei Stunden bei 500°C kalziniert, um einen fertigen Katalysator (Z) zu erhalten. Dieser Katalysator trägt 5,6% Kupfer, basierend auf der Menge des Zeoliths vom ZSM-5-Typ darin.

[0074] Die Katalysatoren (A)–(K) und (S)–(Z), die in den jeweiligen Beispielen 1–11 und Vergleichsbeispielen 1–8 erhalten wurden, werden auf anfängliche Eigenschaft und auf Eigenschaft, die durch Alterung beeinträchtigt ist, untersucht.

TABELLE 1 Reaktionsgaszusammensetzung

Gaszusammensetzung	1 (mager)	2 (fett)
Propylen	5000 ppm C_1	5000 ppm C_1
CO	0,3%	3%
NO	600 ppm	600 ppm
O_2	15%	0,5%
CO_2	6%	13%
H_2O	10%	10%
N_2	Rest	Rest
SO_2	10 ppm	10 ppm

Anfangseigenschaft

[0075] Ein gegebener Katalysator wird durch die folgenden Verfahren 1, 2 auf Bewertung von Eigenschaft untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabellen 2 und 3 gezeigt.

Verfahren 1 zur Bewertung von Eigenschaft

[0076] In eine rostfreie Stahlreaktionsröhre, 34,5 mm im Durchmesser und 300 mm in der Länge, die mit einem gegebenen Katalysator gepackt ist, werden die Reaktionsgase der oben gezeigten Zusammensetzungen mit einer Raumgeschwindigkeit von 40 000 Std^{-1} in einer solchen Art und Weise eingebracht, dass ein Zyklus wiederholt wird, bestehend aus 60 Sekunden der Gaszusammensetzung 1 und 10 Sekunden der Gaszusammensetzung 2. Die Gase für drei Zyklen werden auf mittlere Verhältnisse der Reinigung von HC, CO, NO_x bei einer Katalysatorbett-Einlasstemperatur von 350°C hin untersucht. Die Ergebnisse der Anfangseigenschaft sind in Tabelle 2 gezeigt.

TABELLE 2

Katalysator	Anfangseigenschaft (Verhältnis der Reinigung: %)		
	HC	CO	NO_x
A	94	97	92
B	92	96	95
C	91	93	94
D	95	98	93
E	91	92	96
F	90	93	93
G	88	86	88
H	95	98	95
I	89	92	99
J	96	98	97
K	91	93	95
S	95	96	30
T	96	98	33
U	89	87	62
V	88	83	71
W	80	71	42
X	90	89	75
Y	78	73	55
Z	50	40	35

Test 2 zur Bewertung der andauernden Eigenschaft

[0077] Das Abgas aus einer Konstantfahrphase (A/F = 20), das aus einem kommerziell erhältlichen Magermischmotor ausströmt, wird durch einen Multikonverter, gepackt mit einem gegebenen Katalysator, unter den Bedingungen von 160 000 Std^{-1} Raumgeschwindigkeit (S.V.) und 700°C Katalysatorbetttemperatur hindurchgeleitet. Danach wird das Abgas auf die Rate der Reinigung von NO_x in der gleichen Art und Weise wie in dem Test für Anfangseigenschaft wie oben erwähnt zur Rate des Katalysators für katalytische Eigenschaft untersucht. Die Ergebnisse für die andauernde Eigenschaft sind in Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE 3

Katalysator	Dauerhafte Eigenschaft (Verhältnis der Reinigung: %)		
	HC	CO	NO_x
A	90	92	88
B	90	90	90
C	90	90	89
D	92	92	91
E	85	89	90
F	86	87	88
G	85	80	85
H	91	93	92
I	85	89	93
J	93	96	93
K	90	91	90
S	93	94	20
T	94	96	28
U	80	82	55
V	85	79	63
W	73	69	33
X	88	85	69
Y	72	68	43
Z	5	5	5

[0078] Der erfindungsgemäße Katalysator ist dazu fähig, Stickstoffoxide, Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid im Abgas eines Magermischmotors entweder gleichzeitig oder durch die Wiederholung von Akkumulierung/Zersetzung zu reinigen.

[0079] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Katalysators erlaubt das zur Verfügung stellen eines Katalysators, der sehr leicht die Reinigung des Abgases aus einem Magermischmotor erfüllt.

[0080] Während die Ausführungsformen oder Beispiele der vorliegenden Erfindung, so wie hier offenbart, eine bevorzugte Form bilden, soll verstanden werden, dass andere Formen angepasst werden können.

Patentansprüche

1. Katalysator zur Reinigung der Abgase eines Magerverbrennungsmotors, dadurch charakterisiert, dass er (i) ein hitzebeständiges anorganisches Oxid mit Ausnahme von Ceroxid, auf dem teilweise oder vollständig Platin aufgetragen ist, (ii) ein Cerenthaltendes Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Palladium aufgetragen ist, und (iii) eine Alkalimetall-Verbindung und/oder eine Erdalkalimetallverbindung umfasst, erhalten dadurch, dass man das hitzebeständige anorganische Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Platin aufgetragen ist, das Cer-enthaltende Oxid, auf dem Palladium teilweise oder vollständig aufgetragen ist, und die Alkalimetallverbindung und/oder die Erdalkalimetallverbindung pulverisiert und mischt, und anschließend entweder die re-

sultierende Mischung in die Form einer dreidimensionalen Struktur formt oder eine hitzebeständige dreidimensionale Struktur mit der Mischung beschichtet.

2. Katalysator zur Reinigung der Abgase eines Magerverbrennungsmotors, dadurch gekennzeichnet, dass er (i) ein hitzebeständiges anorganisches Oxid mit Ausnahme von Ceroxid, auf dem teilweise oder vollständig Platin aufgetragen ist, (ii) ein Cerenthaltendes Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Palladium aufgetragen ist, und (iii) eine Alkalimetall-Verbindung und/oder eine Erdalkalimetallverbindung umfasst, erhalten dadurch, dass man das hitzebeständige anorganische Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Platin aufgetragen ist, und das Cer-enthaltende Oxid, auf dem Palladium teilweise oder vollständig aufgetragen ist, pulverisiert und mischt, und dann entweder die resultierende Mischung in die Form einer dreidimensionalen Struktur formt oder eine dreidimensionale Struktur mit dieser Mischung beschichtet, und danach die Alkalimetall-Verbindung und/oder die Erdalkalimetall-Verbindung auf dieser dreidimensionalen Struktur abscheidet.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, wobei das hitzebeständige anorganische Oxid das Oxid von wenigstens einem Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Aluminium, Zirkonium, Titan und Silicium besteht; ein komplexes Oxid von einer Vielzahl solcher Elemente; oder eine Mischung des Oxids von einer Vielzahl von Elementen.

4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Cer-enthaltende Oxid ein Komplex und/oder eine Mischung von Ceroxid und dem Oxid von wenigstens einem Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zirkonium, Yttrium und einem seltenen Erdelement mit Ausnahme von Cer besteht.

5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Alkalimetall-Verbindung und/oder Erdalkalimetallverbindung das Oxid von wenigstens einem Element ist, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium, Beryllium, Magnesium, Strontium und Barium besteht, oder eine Mischung solcher Oxide.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Alkalimetall-Verbindung und/oder Erdalkalimetall-Verbindung aufgetragen worden ist auf oder gemischt worden ist mit einem Teil oder der gesamten Mischung des hitzebeständigen anorganischen Oxids, auf dem Platin teilweise oder vollständig aufgetragen ist, und dem Cer-enthaltenden Oxid, auf dem Palladium teilweise oder vollständig aufgetragen ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Reinigung der Abgase eines Magerverbrennungsmotors nach Anspruch 1, wobei man ein hitzebeständiges anorganisches Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Platin aufgetragen ist, ein Cerenthaltendes Oxid, auf dem teilweise oder vollständig Palladium aufgetragen ist, und eine Alkalimetall-Verbindung und/oder eine Erdalkalimetallverbindung pulverisiert und mischt, und danach entweder die resultierende Mischung in die Form einer dreidimensionalen Struktur formt oder eine hitzebeständige dreidimensionale Struktur mit der Mischung beschichtet.

8. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Reinigung der Abgase eines Magerverbrennungsmotors nach Anspruch 2, wobei man ein hitzebeständiges anorganisches Oxid, auf dem Platin teilweise oder vollständig aufgetragen ist, und ein Cer-enthaltendes Oxid, auf dem Palladium teilweise oder vollständig aufgetragen ist, pulverisiert und mischt, und dann entweder die resultierende Mischung in die Form einer dreidimensionalen Struktur formt oder eine dreidimensionale Struktur mit dieser Mischung beschichtet, und danach auf der dreidimensionalen Struktur eine Alkalimetall-Verbindung und/oder eine Alkalimetall-Verbindung abscheidet.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen