(19) Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 197 43 194 B4** 2005.06.09

(12) # Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **197 43 194.1**
(22) Anmeldetag: **30.09.1997**
(43) Offenlegungstag: **16.04.1998**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **09.06.2005**

(51) Int Cl.[7]: **B01J 23/63**
B01J 37/02, B01D 53/94
// (B01J 23/63,103:18)(B01J 23/63,101:10)(B01J 23/63,101:50)(B01J 23/63,101:32)

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(30) Unionspriorität:
8-262747 03.10.1996 JP

(71) Patentinhaber:
Hitachi, Ltd., Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:
BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538 München

(72) Erfinder:
Doi, Ryouta, Ibaraki, JP; Iizuka, Hidehiro, Hitachinaka, Ibaraki, JP; Hanaoka, Hiroshi, Kodaira, Tokio/Tokyo, JP; Ogawa, Toshio, Takahagi, Ibaraki, JP; Kuroda, Osamu, Hitachi, Ibaraki, JP; Yamashita, Hisao, Hitachi, Ibaraki, JP; Kitahara, Yuichi, Hitachinaka, Ibaraki, JP; Hiratsuka, Toshifumi, Hitachinaka, Ibaraki, JP

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 1 96 06 822 A1
EP 6 57 204 A1
EP 6 53 238 A1
Pat. Abstr. Jap. zu JP 08-1 87 431 A;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zum Reinigen der Abgase von Verbrennungsmotoren und damit hergestellter Katalysator**

(57) Hauptanspruch: Katalysator zum Reinigen des Abgases von Verbrennungsmotoren, die mit einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis betrieben werden, das magerer als ein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis ist, enthaltend Edelmetalle, Seltenerdmetalloxide, Magnesiumoxid und einen Oxidkomplex aus Titan und Erdalkalimetallen außer Magnesium auf einem porösen Träger aus anorganischen Oxiden,
dadurch gekennzeichnet, daß
auf den porösen Träger nacheinander aufgebracht sind:
5 bis 30 Gew.-% eines Seltenerdmetalls,
3 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Erdalkalimetalls mit Ausnahme von Magnesium,
1 bis 15 Gew.-% Titan,
0,5 bis 3 Gew.-% Platin oder Palladium,
0,05 bis 0,3 Gew.-% Rhodium und
0,5 bis 2 Gew.-% Magnesium,
jeweils bezogen auf 100 Gewichtsanteile des porösen Trägers.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen der Abgase von Fahrzeugverbrennungsmotoren und insbesondere ein Verfahren zum effizienten Entfernen von Stickoxiden aus dem Sauerstoff enthaltenden Abgas sowie einen Katalysator zum Entfernen von Stickoxiden, der mit diesem Verfahren hergestellt wird.

[0002] Das von Fahrzeugverbrennungsmotoren abgegebene Abgas enthält im allgemeinen Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC), Stickoxide (NO_x) und andere Gase, die für den menschlichen Körper gesundheitsschädlich sind und eine unerwünschte Umweltluftverschmutzung zur Folge haben. Daher sind bis heute große Anstrengungen unternommen worden, um die abgegebene Menge dieser Substanzen zu verringern. Neben den Anstrengungen zum Verringern der erzeugten Menge dieser Substanzen durch Verbessern der Verbrennungsbedingungen und dergleichen des Verbrennungsmotors sind Verfahren zum Reinigen der abgegebenen Abgase mittels eines Katalysator oder dergleichen vorgeschlagen und weiterentwickelt worden.

Stand der Technik

[0003] Ein Verfahren zum Reinigen der von Fahrzeugen abgegebenen Abgase verwendet einen Dreiwegekatalysator, dessen Hauptzusammensetzung Pt, Rh, Pd und dergleichen enthält, um HC und CO zu oxidieren und gleichzeitig NO_x zu reduzieren, um sie unschädlich zu machen. Der Dreiwegekatalysator zielt auf die Reinigung des vom Fahrzeugmotor abgegebenen Abgases, dessen Luft-Kraftstoff-Verhältnis (das gegeben ist durch L/K (Gewicht der Luft dividiert durch Gewicht des Kraftstoffs)) ungefähr ein stöchiometrisches Verhältnis (14,7) ist. Um den Kraftstoffverbrauch des Motors zu reduzieren, ist ein Magerverbrennungsmotor entwickelt worden, der bei einem L/K arbeitet, das magerer als das stöchiometrische L/K ist. Eine der Bedingungen des Magerverbrennungsmotors ist, daß der Sauerstoffgehalt im Abgas dieses Motors erhöht ist. Daher kann das NO_x nicht effizient entfernt werden, weil die katalytische Aktivität eines herkömmlichen Dreiwegekatalysators bei Vorhandensein von Sauerstoff niedrig ist. Daher ist als NO_x-Entfernungstechnik für einen Magerverbrennungsmotor ein Katalysator entwickelt worden, der das NO_x mit unverbrannten Kohlenwasserstoffen oder Kohlenmonoxid reduziert (im folgenden Mager-NO_x-Katalysator genannt), um das NO_x aus dem Abgas bei Vorhandensein von Sauerstoff zu entfernen. Beispielsweise ist aus JP 1-130735-A (1989) und aus der JP-1-266854-A (1989) ein Katalysator bekannt, der aus einem Übergangsmetall wie etwa Kupfer oder dergleichen aufgebaut ist, die auf einen Träger wie etwa Zeolith aufgebracht sind. Aus der JP-3-74514-A (1991) ist ein System bekannt, das einen derartigen Katalysator verwendet.

[0004] Eines der Probleme, die bei der Entwicklung des Mager-NO_x-Katalysators gelöst werden müssen, besteht darin, dem Katalysator eine SO_x-Beständigkeit zu verleihen. Der Kraftstoff wie etwa Benzin und dergleichen für den Verbrennungsmotor enthält Schwefel in einer Menge von einigen zehn ppm bis zu 1000 ppm. Schwefel erzeugt SO_x, das eine Verschmutzung des Katalysators bewirkt. SO_x umfaßt SO_2 und SO_3. Wenn aus dem Magerverbrennungsabgas das NO_x entfernt wird, wird SO_2 wegen des Vorhandenseins von Sauerstoff leicht zu SO_3 oxidiert. Daher wird der Katalysator leicht durch SO_x verschmutzt, so daß es unbedingt erforderlich ist, dem Mager-NO_x-Katalysator eine SO_x-Beständigkeit zu verleihen. Bisher ist aus der JP-7-51544-A (1995) ein Verfahren zum Fixieren von SO_x durch Bilden eines komplexen Sulfats, das einfach zerlegbar ist, bekannt, während aus der JP 7-171349-A (1995) ein Verfahren zum Unterdrücken der Oxidation von SO_2 bekannt ist.

[0005] DE 196 06 822 A1 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen wie HC, CO und NO_x, bei dem die katalytische Schicht aus einem Edelmetall wie Platin, Rhodium, das in einem Grundmaterial verteilt ist, besteht. Der Katalysator enthält zusätzlich eine Palladium-Komponente, die bei niedrigen Abgastemperaturen katalytisch aktiv ist. Die Langzeitstabilität des Katalysators wird durch einen Ceroxid/Zirconiumoxid-Komplex und die Verwendung einer Magnesiumkomponente verbessert. In der EP-A-0 653 238 wird ein Katalysator beschrieben, der bei Magergemischen dennoch NO_x abbaut. Dieser Katalysator besteht aus Titandioxid als Grundmaterial, in dem ein Alkalimetall, Erdalkalimetall wie Barium oder ein Seltenerdmetall sowie als Edelmetall Platin, Palladium und/oder Rhodium enthalten sind. In der EP-A-0 657 204 sind Katalysatoren mit einem Verbundmaterial aus Aluminiumoxid mit TiO_2, ZrO_2 oder SiO_2 beschrieben. Dieses Verbundmaterial enthält Barium, Cer und Platin oder Palladium. Die japanische Patentzusammenfassung Nr. 08187431 A offenbart einen Katalysator, der in einem Verbundoxid aus Lanthan und Aluminiumoxid mindestens ein unter Rhodium, Platin und Palladium ausgewähltes Edelmetall, mindestens ein Seltenerdmetall wie Cer und Oxide von Erdalkalimetallen, die mindestens Magnesium umfassen, enthält.

[0006] Da ferner der Katalysator für die Entfernung giftiger Substanzen aus den von Fahrzeugmotoren abge-

gebenen Abgasen in einer Hochtemperaturatmosphäre im Bereich von 300 °C bis 500 °C verwendet wird, muß der Katalysator selbst dann eine ausreichende Katalysatoraktivität aufweisen, wenn er für lange Zeit der obigen Temperaturbedingung ausgesetzt gewesen ist, gleichzeitig muß er eine Wärmebeständigkeit gegenüber einer hohen Temperatur im Bereich von 800 °C bis 900 °C, die bei hoher Drehzahl des Motors auftritt, besitzen.

Aufgabenstellung

[0007] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zum Reinigen der Abgase von Verbrennungsmotoren und einen damit hergestellten Katalysator zu schaffen, bei dem eine Verschmutzung durch im Abgas eines Magerverbrennungsmotors vorhandene Schwefeloxide nicht auftritt und der gleichzeitig einer Hochtemperaturatmosphäre widerstehen kann.

[0008] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Katalysatorherstellungsverfahren und durch einen damit hergestellten Katalysator, die die in den entsprechenden unabhängigen Ansprüchen angegebenen Merkmale besitzen. Die abhängigen Ansprüche sind auf zweckmäßige Ausführungsformen der Erfindung gerichtet.

[0009] Die Erfinder haben nach umfangreichen Untersuchungen von Verfahren, mit denen dem Mager-NO_x-Katalysator eine SO_x-Beständigkeit verliehen werden kann, herausgefunden, daß dem Katalysator eine SO_x-Beständigkeit verliehen werden kann, wenn der Katalysator Erdalkalimetalle, insbesondere Magnesium und wenigstens ein weiteres Erdalkalimetall und ferner ein Seltenerdmetall, ein Edelmetall und Titan enthält.

[0010] Um einen Katalysator mit guter SO_x-Beständigkeit zu erhalten, ist das Verfahren zum Herstellen dieses Katalysators wichtig. Die Erfinder haben herausgefunden, daß mit dem Verfahren mit den Schritten zunächst des Aufbringens eines Seltenerdmetalls auf einen porösen Träger, dann des Aufbringens eines von Magnesium verschiedenen Erdalkalimetalls und des Aufbringens von Titan, anschließend des Aufbringens eines Edelmetalls und schließlich des Aufbringens von Magnesium ein Katalysator mit guter SO_x-Beständigkeit erhalten werden kann.

[0011] Das Edelmetall umfaßt hier Rhodium, Platin und Palladium. Der Katalysator der Erfindung enthält notwendig Rhodium und zweckmäßig entweder Platin oder Palladium. Die Aufbringung eines Seltenerdmetalls, eines Erdalkalimetalls, von Titan und eines Edelmetalls auf einen porösen Träger kann entweder durch ein sogenanntes Imprägnierverfahren, bei dem der poröse Träger in eine Lösung eingetaucht wird, die eine Verbindung des obigen Metalls enthält, oder durch ein sogenanntes Knetverfahren, bei dem Ausgangsmaterialien, die die obigen Metalle enthalten, mit dem Träger geknetet werden, oder durch andere Verfahren ausgeführt werden.

[0012] Wenn der Katalysator der Erfindung durch das Imprägnierverfahren hergestellt wird, enthält das Verfahren zweckmäßig die aufeinanderfolgenden Schritte des Imprägnierens eines porösen Trägers mit einer Lösung, die eine Seltenerdmetall-Verbindung enthält, des Kalzinierens des eingetauchten Trägers, des Imprägnierens des porösen Trägers mit einer Lösung, die eine Verbindung eines Erdalkalimetalls mit Ausnahme von Magnesium enthält sowie mit einer Lösung, die eine Titanverbindung enthält, des Kalzinierens des eingetauchten Trägers, des Imprägnierens des porösen Trägers mit einer Lösung, die eine Edelmetallverbindung enthält, des Kalzinierens des eingetauchten Trägers in ähnlicher Weise, des Imprägnierens des porösen Trägers mit einer Lösung, die eine Magnesiumverbindung enthält, und des Kalzinierens des eingetauchten Trägers.

[0013] Durch die Kalzinierung wird ein Metalloxidkomplex aus den Erdalkalimetallen mit Ausnahme von Magnesium und aus Titan erzeugt.

[0014] Obwohl als Seltenerdmetall entweder Cer, Lanthan, Yttrium und dergleichen verwendet werden kann, wird Cer am stärksten bevorzugt. Wenn das Seltenerdmetall auf den Träger durch das Imprägnierverfahren aufgebracht wird, kann als Ausgangsmaterial beispielsweise eine wäßrige Lösung des Seltenerdmetall-Nitrats verwendet werden. Schließlich ist das Seltenerdmetall auf der Oberfläche des Trägers in Form eines Oxids vorhanden. Die aufgebrachte Menge des Seltenerdmetalls auf dem Träger liegt zweckmäßig im Bereich von 5–30 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers.

[0015] Obwohl als Erdalkalimetall mit Ausnahme von Magnesium irgendeines der Metalle Strontium, Barium, Calcium und dergleichen verwendet werden kann, wird Strontium am stärksten bevorzugt. Wenn das Erdalkalimetall durch das Imprägnierverfahren auf den Träger aufgebracht wird, kann als Ausgangsmaterial beispiels-

weise eine wäßrige Lösung des Erdalkalimetall-Nitrats verwendet werden. Die aufgebrachte Menge des von Magnesium verschiedenen Erdalkalimetalls auf den Träger liegt zweckmäßig im Bereich von 3–25 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers.

[0016] Die auf den Träger aufgebrachte Menge von Titan liegt zweckmäßig im Bereich von 1–15 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers. Als Ausgangsmaterial für Titan können Titan-Nitrat, Titan-Sulfat, Titan-Sol, eine organische Titanverbindung und dergleichen verwendet werden. Um jedoch zu verhindern, daß das Titan-Sol ein Gel bildet, wenn es mit einem von Magnesium verschiedenen Erdalkalimetall vermischt wird, wird zweckmäßig ein Titan-Sol verwendet, das ungefähr 25 Gew.-% einer Stickstoffsäure enthält. Titan liegt in dem schließlich erhaltenen Katalysator in Form eines Metalloxid-Komplexes aus den Erdalkalimetallen mit Ausnahme von Magnesium und aus Titan vor.

[0017] Die auf den Träger aufgebrachte Menge des Edelmetalls liegt bei Rhodium zweckmäßig im Bereich von 0,05–0,3 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers bzw. bei Platin und bei Palladium zweckmäßig im Bereich von 0,5–3 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers. Als Ausgangsmaterial für Platin kann eine wäßrige Lösung von Dinitrodiamin-Platin verwendet werden, während als Ausgangsmaterial für Rhodium oder für Palladium Nitrate von Rhodium bzw. Palladium verwendet werden können.

[0018] Die auf den Träger aufgebrachte Menge von Magnesium liegt zweckmäßig im Bereich von 0,5–2 Gew.-% (als Metallelement) gegenüber 100 Gewichtsanteilen des porösen Trägers. Als Ausgangsmaterial für Magnesium kann Magnesiumnitrat verwendet werden. Magnesium ist im Katalysator als Oxid vorhanden.

[0019] Als Träger des Katalysators der Erfindung können anorganische Oxide wie etwa Aluminiumoxid, Siliciumoxid und dergleichen verwendet werden. Am meisten wird jedoch Aluminiumoxid bevorzugt. Zweckmäßig wird ein aus Cordierit oder dergleichen hergestelltes Substrat mit Aluminiumoxid beschichtet.

[0020] Der Abgasreinigungskatalysator der Erfindung kann auf Fahrzeuge mit Magerverbrennungsmotoren, Benzindirekteinspritzungsmotoren (GDI-Motoren) und dergleichen angewendet werden. Das Luft-Kraftstoff-Verhältnis L/K des Magerverbrennungsmotors liegt im allgemeinen im Bereich von 18–23, während dasjenige des GDI-Motors ungefähr 50 erreicht. Der Katalysator der Erfindung besitzt eine gute Reinigungsleistung für die Abgase von Verbrennungsmotoren, deren L/K im Bereich von 18–50 liegt.

[0021] Der Katalysator der Erfindung kann vorzugsweise NO_x aus einem Magerverbrennungsabgas entfernen. Die NO_x-Entfernungsleistung wird jedoch allmählich verschlechtert, wenn das Magerverbrennungsabgas ununterbrochen behandelt wird. Der Grund hierfür besteht darin, daß Kohlenwasserstoff und Kohlenmonoxid, die Reduktionsmittel für NO_x sind, durch den im Magerverbrennungsabgas enthaltenen Sauerstoff oxidiert werden, weshalb die Menge der Reduktionsmittel unzureichend wird und NO_x auf der Oberfläche des Katalysators angesammelt wird. Daher wird das auf der Oberfläche des Katalysators angesammelte NO_x zweckmäßig reduziert und manchmal durch Kontakt mit Kohlenwasserstoff oder Kohlenmonoxid entfernt, wenn der Verbrennungsmotor mit einem stöchiometrischen L/K oder mit einem in bezug auf das stöchiometrische L/K fetten Kraftstoffgemisch betrieben wird. Die Betriebsdauer mit dem stöchiometrischen L/K oder mit dem in bezug auf das stöchiometrische L/K fetten Kraftstoffgemisch liegt im Bereich von einigen 10 Sekunden bis zu einigen wenigen Minuten.

[0022] Es wird angenommen, daß die SO_x-Beständigkeit bei dem Katalysator der Erfindung durch die Koexistenz eines Komplexes von Erdalkalimetallen und Titan und Titanoxid sowie von Erdalkalimetallverbindungen verbessert wird.

[0023] Ferner stabilisiert das Vorhandensein von Erdalkalimetallen wie etwa Strontium, nicht jedoch Magnesium, beispielsweise in Form von Strontiumnitrat, den Katalysator in thermischer Hinsicht, wodurch seine Wärmebeständigkeit verbessert wird.

[0024] Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung werden deutlich in der folgenden Beschreibung zweckmäßiger Ausführungsformen. Die Erfindung ist jedoch nicht auf diese Ausführungsformen eingeschränkt.

Ausführungsbeispiel

Ausführungsform 1

[0025] Durch Zugeben von Aluminiumoxidpulver zu einer Lösung aus Wasser, Stickstoffsäure und Boehmit-Pulver und durch Kneten während drei Stunden in einer Kugelmühle wurde Aluminiumoxidschlamm für die Beschichtung erhalten. Dann wurde durch Aufbringen des Schlamms auf vorher angefeuchtete Waben aus Cordierit, durch Trocknen und Kalzinieren bei 600 °C während einer Stunde eine mit Aluminiumoxid beschichtete Wabenstruktur erhalten. Die Menge der Aluminiumbeschichtung betrug 150 Gramm pro Liter der Wabenstruktur.

[0026] Die obige mit Aluminiumoxid beschichtete Wabenstruktur wurde in eine wäßrige Cernitratlösung getaucht, getrocknet und bei 600 °C während einer Stunde kalziniert. Anschließend wurde die Wabenstruktur in eine Imprägnierlösung eingetaucht, die durch Mischen einer wäßrigen Lösung von Strontiumnitrat und einer Titanoxidsol-Lösung erzeugt wurde, getrocknet und während einer Stunde bei 600 °C kalziniert. Anschließend wurde die Wabenstruktur in eine Platin-Dinitrodiamin und Rhodiumnitrat enthaltende wäßrige Lösung eingetaucht, getrocknet und während einer Stunde bei 450 °C kalziniert. Schließlich wurde die Wabenstruktur in eine Magnesiumnitrat enthaltende wäßrige Lösung eingetaucht, getrocknet und während einer Stunde bei 450 °C kalziniert, wodurch der Katalysator den ersten Ausführungsform erhalten wurde.

[0027] Die metallische Zusammensetzung des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform betrug 18 Gew.-% Ce, 15 Gew.-% Sr, 10 Gew.-% Ti, 1,8 Gew.-% Pt, 0,15 Gew.-% Rh und 1 Gew.-% Mg gegenüber Aluminiumoxid. Die Zusammensetzung wird als Standard für die Katalysatoren weiterer Ausführungsformen angesehen.

[0028] Für das Pulver des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform, das nicht Pt, Rh und Mg enthielt, wurde eine Röntgenbeugungsanalyse ausgeführt. Das Röntgenbeugungsspektrum eines durch Kalzinieren eines Gemischs von Strontium und Titanoxidsol bei 600 °C während einer Stunde erhaltenen kalzinierten Körpers besaß Spitzen bei Titanoxid, bei einem Komplex aus Titanoxid und Strontiumoxid ($SrTiO_3$) und bei Strontiumnitrat. Das bedeutet, daß der kalzinierte Körper einen Oxidkomplex aus Strontiumtitanat enthielt.

[0029] Der Katalysator 2 der ersten Ausführungsform wurde mit dem gleichen Verfahren wie der Katalysator 1 der ersten Ausführungsform erhalten, mit der Ausnahme, daß als Ausgangsmaterial für das Seltenerdmetall Lanthannitrat verwendet wurde. In ähnlicher Weise wurde der Katalysator 3 der ersten Ausführungsform mit dem gleichen Verfahren wie der Katalysator 1 der ersten Ausführungsform erhalten, mit der Ausnahme, daß als Ausgangsmaterial für das Erdalkalimetall Bariumnitrat verwendet wurde.

Vergleichsbeispiel 1

[0030] Die mit Aluminiumoxid beschichtete Wabenstruktur, die mit dem gleichen Verfahren wie in der ersten Ausführungsform durch die gleichen Schritte wie der Katalysator 1 der ersten Ausführungsform vorbereitet wurde, wurde in Cer eingetaucht.

[0031] Anschließend wurde die Wabenstruktur in eine wäßrige Lösung von Strontiumnitrat, die nicht mit Titanoxidsol vermischt war, eingetaucht, getrocknet und während einer Stunde bei 600 °C kalziniert. Anschließend wurde die Wabenstruktur mit dem gleichen Verfahren wie beim Katalysator 1 der ersten Ausführungsform in Lösungen mit Platin, Rhodium, Magnesium eingetaucht, um den Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels zu erhalten.

[0032] Der Katalysator 2 des Vergleichsbeispiels wurde mit dem gleichen Verfahren wie der Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels erhalten, mit der Ausnahme, daß anstelle von Strontiumnitrat Bariumnitrat verwendet wurde.

[0033] Die Zusammensetzung und die Aufbringungsreihenfolge der Elemente der Katalysatoren 1 bis 3 der ersten Ausführungsform und der Katalysatoren 1 bis 2 des Vergleichsbeispiels sind in der folgenden Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Komponentenaufbringungsreihenfolge			
	Erste Komponente	Zweite Komponente	Dritte Komponente	Vierte Komponente
Katalysator 1 der Erfindung	18 Gew.-% Ce	15 Gew.-% Sr 10 Gew.-% Ti	1,8 Gew.-% Pt 0,15 Gew.-% Rh	1 Gew.-% Mg
Katalysator 2 der Erfindung	18 Gew.-% La	15 Gew.-% Sr 10 Gew.-% Ti	1,8 Gew.-% Pt 0,15 Gew.-% Rh	1 Gew.-% Mg
Katalysator 3 der Erfindung	18 Gew.-% Ce	15 Gew.-% Ba 10 Gew.-% Ti	1,8 Gew.-% Pt 0,15 Gew.-% Rh	1 Gew.-% Mg
Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels	18 Gew.-% Ce	15 Gew.-% Sr	1,8 Gew.-% Pt 0,15 Gew.-% Rh	1 Gew.-% Mg
Katalysator 2 des Vergleichsbeispiels	18 Gew.-% Ce	15 Gew.-% Ba	1,8 Gew.-% Pt 0,15 Gew.-% Rh	1 Gew.-% Mg

[0034] Die Leistung der Katalysatoren 1 bis 3 der ersten Ausführungsform und der Katalysatoren 1 und 2 des Vergleichsbeispiels wurden in bezug auf die Entfernung von Stickoxiden durch das folgende Testverfahren bewertet. Jeder Katalysator von 6 cm^3 wurde in ein Quarzreaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 25 mm eingesetzt, woraufhin das Reaktionsrohr in einem röhrenförmigen Elektroofen angeordnet wurde. Das Reaktionsrohr wurde durch den Elektroofen erhitzt. Als eine stationäre Temperatur des Gases am Eingang der Katalysatorschicht von 300 °C erreicht worden war, wurde die Strömung des folgenden simulierten Abgases eingeschaltet.

[0035] Das Modellabgas, das den Fall simuliert, in dem ein Motor mit einem stöchiometrischen L/K von 14,7 betrieben wurde, enthielt 0,1 % NO, 0,05 % C_3H_6, 0,6 % CO, 0, 5 % O_2, 0,2 H_2, 10 % H_2O und einen Rest von Stickstoff. Ein weiteres Modellabgas, das den Fall simuliert, in dem ein Motor mit einem mageren L/K von 18 betrieben wurde, enthielt 0,06 NO, 0,04 % C_3H_6, 0,1 % CO, 5 % O_2, 10 % H_2O und einen Rest von Stickstoff. Jedes der Modellabgase, die das stöchiometrische L/K bzw. das magere L/K simulierten, strömte abwechselnd für jeweils drei Minuten in das Reaktionsrohr. Die Raumgeschwindigkeit des Modellabgases betrug 30000/h, wobei die NO_x-Konzentration am Eingang und am Ausgang des Katalysators durch einen Chemolumineszenz-NO_x-Analysator bestimmt wurde. Die Bestimmung von NO_x wurde kontinuierlich ausgeführt und die NO_x-Reinigungsrate wurde anhand der NO_x-Konzentration bewertet, die zu dem Zeitpunkt erhalten wurde, zu dem die Fluktuation der bestimmten NO_x-Konzentration abgeklungen war.

[0036] Praktisch wurde die NO_x-Reinigungsrate anhand der beobachteten NO_x-Konzentration bewertet, die eine Minute nach dem fünften Wechsel der Strömung des stöchiometrischen Modellabgases zur Strömung des mageren Modellabgases erhalten wurde, wenn mit der Strömung des stöchiometrischen Modellabgases begonnen wurde. Die NO_x-Reinigungsrate wurde anhand der folgenden Gleichung berechnet:

NO_x-Reinigungsrate (%) = ((NO_x-Konzentration am Eingang – NO_x-Konzentration am Ausgang)/NO_x-Konzentration am Eingang)]·100

Testbeispiel 2

[0037] Als wie beim Testbeispiel 1 die Temperatur des Gases des Reaktionsrohrs einen stationären Wert von 300 °C erreicht hatte, strömte das Modellabgas, das das magere L/K von 18 simulierte und dem 0,005 % SO_2 hinzugefügt war, für drei Stunden mit der Raumgeschwindigkeit von 30000 /h durch den Katalysator. Anschließend wurde die NO_x-Reinigungsrate bei einer Gastemperatur von 300 °C am Eingang des Reaktionsrohrs für die Katalysatoren 1 bis 3 der ersten Ausführungsform und für die Katalysatoren 1 und 2 des Vergleichsbeispiels mit demselben Verfahren wie beim Testbeispiel 1 bewertet.

[0038] Die Ergebnisse der Testbeispiele 1 und 2 für die Katalysatoren 1 bis 3 der ersten Ausführungsform und

für die Katalysatoren 1 und 2 des Vergleichsbeispiels sind in der folgenden Tabelle 2 angegeben.

[0039] Die in Tabelle 2 gezeigten Ergebnisse machen deutlich, daß die Katalysatoren 1 bis 3 im Vergleich zu den Katalysatoren 1 und 2 des Vergleichsbeispiels selbst dann eine höhere NO_x-Reinigungsrate besitzen, wenn sie mit SO_2 verschmutzt waren, und daß die Katalysatoren 1 bis 3 der ersten Ausführungsform eine ausgezeichnete SO_x-Beständigkeit besitzen.

Tabelle 2

	Testbeispiel 1 No_x-Reinigungsrate (%)	Testbeispiel 2 NO_x-Reinigungsrate nach Verschmutzung mit SO_2 (%)
Katalysator 1 der Erf.	92	79
Katalysator 2 der Erf.	87	74
Katalysator 3 der Erf.	87	72
Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels	79	67
Katalysator 2 des Vergleichsbeispiels	75	63

Ausführungsform 2

[0040] Die Katalysatoren 4 bis 6 der zweiten Ausführungsform wurden durch Ändern der aufgebrachten Menge des Seltenerdmetalls Ce des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform auf 5 Gew.-%, 15 Gew.-% bzw. 30 Gew.-% geschaffen.

Ausführungsform 3

[0041] Die Katalysatoren 7 bis 9 der dritten Ausführungsform wurden durch Verändern der aufgebrachten Menge des Edelmetalls Pt des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform auf 0,5 Gew.-%, 1,5 Gew.-% bzw. 3 Gew.-% geschaffen.

Ausführungsform 4

[0042] Die Katalysatoren 10 bis 12 der vierten Ausführungsform wurden durch Verändern der aufgebrachten Menge des Edelmetalls Rh des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform auf 0,05 Gew.-%, 0,18 Gew.-% bzw. 0,3 Gew.-% geschaffen.

[0043] Die katalytischen Zusammensetzungen der Katalysatoren 4 bis 12 der zweiten bis vierten Ausführungsformen sind in der folgenden Tabelle angegeben.

[0044] Die NO_x-Reinigungsrate vor der Verschmutzung mit SO_2 und die NO_x-Reinigungsrate nach der Verschmutzung mit SO_2 für die Katalysatoren 4 bis 12 der zweiten bis vierten Ausführungsformen wurden durch die gleichen Verfahren wie die Testbeispiele 1 und 2 bewertet. Die Ergebnisse der Auswertung sind in der folgenden Tabelle 4 angegeben.

[0045] Das in Tabelle 4 angegebene Ergebnis macht deutlich, daß die Katalysatoren, bei denen die katalytischen Komponenten im Bereich 5–30 Gew.-% Ce, 0,5–3 Gew.-% Pt bzw. 0,05–0,3 Gew.-% Rh selbst nach einer Verschmutzung mit SO_2 eine hohe NO_x-Reinigungsrate beibehalten.

Tabelle 3

	Aufgebrachte Menge (Gew.-%)					
	Ce	Sr	Ti	Pt	Rh	Mg
Katalysator 4 der Erfindung	5	15	10	1,8	0,15	1
Katalysator 5 der Erfindung	15	15	10	1,8	0,15	1
Katalysator 6 der Erfindung	30	15	10	1,8	0,15	1
Katalysator 7 der Erfindung	18	15	10	0,5	0,15	1
Katalysator 8 der Erfindung	18	15	10	1,5	0,15	1
Katalysator 9 der Erfindung	18	15	10	3,0	0,15	1
Katalysator 10 der Erfindung	18	15	10	1,8	0,05	1
Katalysator 11 der Erfindung	18	15	10	1,8	0,18	1
Katalysator 12 der Erfindung	18	15	10	1,8	0,3	1

Tabelle 4

	NO_x-Reinigungsrate vor Verschmutzung mit SO_2 (%)	NO_x-Reinigungsrate nach Verschmutzung mit SO_2 (%)
Katalysator 4 der Erf.	83	72
Katalysator 5 der Erf.	92	79
Katalysator 6 der Erf.	84	71
Katalysator 7 der Erf.	83	73
Katalysator 8 der Erf.	90	76
Katalysator 9 der Erf.	92	75
Katalysator 10 der Erf.	82	71
Katalysator 11 der Erf.	89	75
Katalysator 12 der Erf.	89	72

Ausführungsform 5

[0046] Die Katalysatoren 13 bis 15 der fünften Ausführungsform wurden durch Verändern der aufgebrachten Menge des Erdalkalimetalls Sr des Katalysators der ersten Ausführungsform auf 3 Gew.-%, 18 Gew.-% bzw. 25 Gew.-% geschaffen.

Ausführungsform 6

[0047] Die Katalysatoren 16 bis 18 der sechsten Ausführungsform wurden durch Verändern des aufgebrachten Menge von Titan-Sol (umgewandelt in Ti) des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform auf 1 Gew.-%, 8 Gew.-% bzw. 15 Gew.-% geschaffen.

[0048] Die katalytische Zusammensetzung der Katalysatoren 13 bis 18 der fünften bzw. der sechsten Ausführungsform sind in der folgenden Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

	Aufgebrachte Menge (Gew.-%)					
	Ce	Sr	Ti	Pt	Rh	Mg
Katalysator 13 der Erf.	18	3	10	1,8	0,15	1
Katalysator 14 der Erf.	15	18	10	1,8	0,15	1
Katalysator 15 der Erf.	18	25	10	1,8	0,15	1
Katalysator 16 der Erf.	18	15	1	1,8	0,15	1
Katalysator 17 der Erf.	18	15	8	1,8	0,15	1
Katalysator 18 der Erf.	18	15	15	1,8	0,15	1

[0049] Die NO_x-Reinigungsrate vor der Verschmutzung mit SO_2 und die NO_x-Reinigungsrate nach der Verschmutzung mit SO_2 der Katalysatoren 13 bis 18 der fünften und sechsten Ausführungsformen wurden durch die gleichen Verfahren wie die Testbeispiele 1 und 2 bewertet. Die Ergebnisse der Bewertung sind in der folgenden Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6

	NO_x-Reinigungsrate vor Verschmutzung mit SO_2 (%)	NO_x-Reinigungsrate nach Verschmutzung mit SO_2 (%)
Katalysator 13 der Erf.	84	73
Katalysator 14 der Erf.	90	78
Katalysator 15 der Erf.	83	72
Katalysator 16 der Erf.	82	72
Katalysator 17 der Erf.	90	77
Katalysator 18 der Erf.	85	71

[0050] Das in Tabelle 6 angegebene Ergebnis macht deutlich, daß die Katalysatoren der Erfindung, bei denen die katalytischen Komponenten im Bereich von 3–25 Gew.-% Sr bzw. 1–15 Gew.-% Titan-Sol (umgewandelt in Ti) aufgebracht waren, vor der Verschmutzung mit SO_2 und selbst nach der Verschmutzung mit SO_2 eine hohe NO_x-Reinigungsrate beibehielten.

Ausführungsform 7

[0051] Die anfängliche NO_x-Reinigungsrate der Katalysatoren 16 bis 18 der siebten Ausführungsform und des Katalysators 1 des Vergleichsbeispiels wurde durch die gleichen Verfahren wie im Testbeispiel 1 bewertet. Anschließend wurden die gleichen Katalysatoren wie oben bei 800 °C während fünf Stunden kalziniert, um eine thermische Verschlechterung hervorzurufen, anschließend wurde die NO_x-Reinigungsrate wiederum mit dem gleichen Verfahren wie im Testbeispiel 1 bewertet. Die Ergebnisse der Bewertung sind in der folgenden Tabelle 7 angegeben.

[0052] Das in Tabelle 7 angegebene Ergebnis macht deutlich, daß die Katalysatoren 16 bis 18 der siebten Ausführungsform eine höhere NO_x-Reinigungsrate als der Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels selbst nach einer thermischen Verschlechterung beibehielten.

Tabelle 7

	Anfängliche NO_x-Reinigungsrate (%)	NO_x-Reinigungsrate nach Kalzinierung bei 800 °C während 5 Std. (%)
Katalysator 16 der Erf.	83	75
Katalysator 17 der Erf.	91	80
Katalysator 18 der Erf.	82	73
Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels	80	60

Ausführungsform 8

[0053] Ein wabenförmiger Katalysator, dessen Wabenvolumen 1,7 Liter betrug, wurde mit der katalytischen Zusammensetzung des Katalysators 1 der ersten Ausführungsform bzw. des Katalysators 1 des Vergleichsbeispiels hergestellt. Die wabenförmigen Katalysatoren wurden durch Kalzinieren bei 800 °C während fünf Stunden in einem Elektroofen thermisch verschlechtert. Der thermisch verschlechterte wabenförmige Katalysator wurde in der Mitte eines Abgasrohrs unterhalb des Bodenblechs eines Fahrzeug mit Magerverbrennungsmotor angebracht, woraufhin auf einem Versuchsstand eine Fahrt mit konstanter Geschwindigkeit ausgeführt wurde. Die Fahrgeschwindigkeit war so eingestellt, daß sich die Abgastemperatur veränderte, wobei die NO_x-Reinigungsrate des wabenförmigen Katalysators bestimmt wurde. Die NO_x-Reinigungsrate betrug dann, wenn die Abgastemperatur am Eingang des Katalysators 350 °C betrug, 27 % für den Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels und 40 % für den Katalysator 1 der Erfindung. Der Katalysator 1 der Erfindung besaß im Vergleich zum Katalysator 1 des Vergleichsbeispiels selbst mach einer thermischen Verschlechterung eine höhere NO_x-Reinigungsrate.

[0054] Gemäß der Erfindung kann ein Katalysator zum Reinigen des Abgases sowohl mit hoher SO_x-Beständigkeit als auch mit hoher Wärmebeständigkeit erhalten werden. Daher können Stickoxide aus einem Abgas, das eine große Menge an Sauerstoff und an SO_x enthält, effizient entfernt werden.

Patentansprüche

1. Katalysator zum Reinigen des Abgases von Verbrennungsmotoren, die mit einem Luft-Kraftstoff-Verhältnis betrieben werden, das magerer als ein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis ist, enthaltend Edelmetalle, Seltenerdmetalloxide, Magnesiumoxid und einen Oxidkomplex aus Titan und Erdalkalimetallen außer Magnesium auf einem porösen Träger aus anorganischen Oxiden,
dadurch gekennzeichnet, daß
auf den porösen Träger nacheinander aufgebracht sind:
5 bis 30 Gew.-% eines Seltenerdmetalls,
3 bis 25 Gew.-% wenigstens eines Erdalkalimetalls mit Ausnahme von Magnesium,
1 bis 15 Gew.-% Titan,
0,5 bis 3 Gew.-% Platin oder Palladium,
0,05 bis 0,3 Gew.-% Rhodium und
0,5 bis 2 Gew.-% Magnesium,
jeweils bezogen auf 100 Gewichtsanteile des porösen Trägers.

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet daß auf die Oberfläche des porösen Trägers Cer, Strontium, Titan, Platin, Rhodium und Magnesium aufgebracht sind.

3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Oxid Aluminiumoxid verwendet wird und daß ein wabenförmiges Substrat mit dem anorganischen Oxid beschichtet ist.

4. Verfahren zur Herstellung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet daß nacheinander die folgenden Schritte durchgeführt werden:

(a) Aufbringen einer Seltenerdmetallverbindung auf die Oberfläche des porösen Trägers,
(b) Aufbringen der Erdalkalimetallverbindung mit Ausnahme von Magnesium und Aufbringen einer Titanverbindung,
(c) Aufbringen einer Edelmetallverbindung und
(d) Aufbringen einer Magnesiumverbindung,
wobei nach jedem der Schritte (a) bis (d) calciniert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Cerverbindung auf die Oberfläche des Trägers und dann nacheinander Strontium-, Titan-, Platin- und Rhodium- und schließlich Magnesiumverbindungen aufgebracht werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Erdalkalimetalle mit Ausnahme von Magnesium, das Edelmetall, das Seltenerdmetall, das Titan und das Magnesium unter Verwendung einer Lösung, die jeweils entsprechende Metallverbindungen als Ausgangsmaterialien enthält, durch Imprägnieren des Trägers mit jeder der obigen Lösungen auf die Oberfläche des Trägers aufgebracht werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganisches Oxid Aluminiumoxid verwendet wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein wabenförmiges Substrat mit Aluminiumoxid beschichtet wird.

9. Verwendung des Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 3 in einem Verbrennungsmotor, wobei der Katalysator im wesentlichen in der Mitte eines Abgasrohrs des Verbrennungsmotors angeordnet ist, und wobei das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des Verbrennungsmotors, das als Verhältnis des Luftgewichts zum Kraftstoffgewicht definiert ist, magerer als ein stöchiometrisches Luft-Kraftstoff-Verhältnis eingestellt ist, und wobei der Verbrennungsmotor so beschaffen ist, daß er während einer beliebigen Dauer entweder das stöchiometrische Luft-Kraftstoff-Verhältnis oder ein Luft-Kraftstoff-Verhältnis, das fetter als das stöchiometrische Luft-Kraftstoff-Verhältnis ist, erzeugen kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen