(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 11 2016 003 738 T5** 2018.05.09

(12) # Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2017/029971**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2016 003 738.4**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2016/072404**
(86) PCT-Anmeldetag: **29.07.2016**
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **23.02.2017**
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung in deutscher Übersetzung: **09.05.2018**

(51) Int Cl.: ***B01J 23/63*** (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 35/04 (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2015-161087 **18.08.2015** **JP**

(71) Anmelder:
DENSO CORPORATION, Kariya-city, Aichi-pref., JP

(74) Vertreter:
KUHNEN & WACKER Patent- und Rechtsanwaltsbüro PartG mbB, 85354 Freising, DE

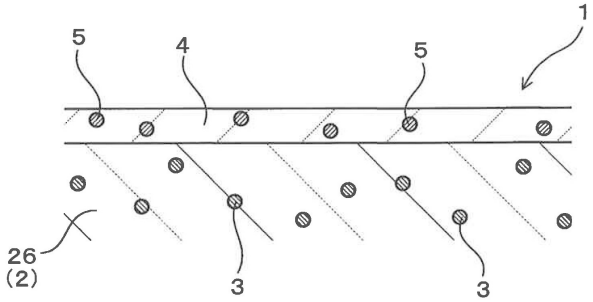
(72) Erfinder:
Kadota, Yoichi, Kariya-city, Aichi-pref., JP;
Takayama, Yasushi, Kariya-city, Aichi-pref., JP

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Abgasreinigungskatalysator**

(57) Zusammenfassung: Ein Abgasreinigungskatalysator (1), der mit einem wabenförmig strukturierten porösen Material (2), einem ersten Katalysator, der aus Pd besteht, einer Überzugsschicht (4), welche auf einer Oberfläche des porösen Materials ausgebildet ist, und einem zweiten Katalysator (5), der aus Rh besteht, welcher auf der Überzugsschicht (4) aufgebracht ist, vorgesehen ist. Das poröse Material (2) enthält einen Katalysatorträger (21), der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, ein Komposit (22), das aus Aluminiumoxid besteht, und ein anorganisches Bindemittel. Ein Gehalt des Katalysatorträgers (21) in dem porösen Material (2) überschreitet 50 Massenanteile einer Summe von 100 Massenanteilen für den Katalysatorträger (21) und das Komposit (22). Die Überzugsschicht (4) ist mit einem Katalysatorträger (41) vorgesehen, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Offenbarung betrifft einen Abgasreinigungskatalysator und diese betrifft insbesondere einen Abgasreinigungskatalysator, der mit einem wabenförmig strukturierten porösen Material vorgesehen ist, das einen Katalysatorträger, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, einen ersten Katalysator, der aus Pd besteht, und einen zweiten Katalysator, der aus Rh besteht, enthält.

Verwandter Stand der Technik

[0002] Wabenförmig strukturierte poröse Materialien, die aus Kordierit oder Siliciumcarbid (Sic) bestehen, werden verwendet, um Abgas zu reinigen, das von einem Fahrzeug ausgestoßen wird. Genauer gesagt wird ein Abgasreinigungskatalysator verwendet, der mit einer Wabenstruktur vorgesehen ist, die mit einem Katalysatorträger, der zum Beispiel aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, und einem aufgebrachten Edelmetallkatalysator versehen ist, welche über ein anorganisches Bindemittel aufgebracht sind.

[0003] Wie in der japanischen Literatur 1 offenbart, sind kürzlich wabenförmig strukturierte poröse Materialien entwickelt worden, die zum Beispiel aus einem Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Katalysatorträger und Aluminiumoxid ausgebildet sind. Das poröse Material ist mit Pd- und Rh-Edelmetallkatalysatoren versehen, um Kohlenwasserstoffe (genauer gesagt HC) und NOx in einem Abgas zu reinigen.

[0004] Poröse Materialien, die diese Arten von Katalysatorträgern enthalten, rufen selbst bei Niedrig-Temperatur-Bedingungen zu dem Zeitpunkt, wenn eine Maschine gestartet wird, eine bemerkenswerte Reinigungsperformance für HC hervor, da die Wärmekapazität vergleichsweise niedriger sein kann als bei porösen Materialien, die zum Beispiel aus Kordierit bestehen.

Entgegenhaltungsliste

Patentliteratur

[0005] Patentliteratur 1: JP 2015-85241 A

Kurzfassung der Erfindung

Technisches Problem

[0006] Nachdem die Maschine startet, insbesondere während des Betriebs mit hoher Last, ist es notwendig, einen Rh-Katalysator zu verwenden, welcher hohe Reinigungsfähigkeiten für NOx aufweist, um eine hohe NOx-Reinigungsperformance zu erhalten. Allerdings kann sich diesbezüglich durch Erwärmen eine Pd- und Rh-Legierung ausbilden, wenn der Abgasreinigungskatalysator produziert oder verwendet wird, womit sich eine Funktion beim Reinigen von Abgas verschlechtert, falls sowohl Pd- als auch Rh-Edelmetallkatalysatoren auf dem gleichen porösen Material aufgebracht sind.

[0007] Die Erfinder der vorliegenden Offenbarung produzierten ein poröses Material, das aus einem Katalysatorträger ausgebildet ist. Das poröse Material ist mit einer Überzugsschicht vorgesehen, die aus einem Katalysatorträger besteht, welcher auf seiner Oberfläche überzogen ist, und bei einem vorläufigen Test wurden das poröse Material und die Überzugsschicht jeweils mit unterschiedlichen Edelmetallkatalysatoren vorgesehen. Im Ergebnis wurde das Legieren der Edelmetalle vermieden und auch eine Verringerung der Katalysatorperformance unterbunden. Es wurde allerdings entdeckt, dass die Überzugsschicht sich in einfacher Weise von dem porösen Material ablöste, so wie eine Schnittstelle zwischen dem porösen Material und der Überzugsschicht verglichen mit einem herkömmlichen porösen Material, das zum Beispiel aus Kordierit ausgebildet ist, flach wird.

[0008] Angesichts der vorstehenden Probleme zielt die vorliegende Offenbarung darauf ab, einen Abgasreinigungskatalysator vorzusehen, bei welchem eine Verringerung einer Abgasreinigungsfunktion und eine Ablösung der Überzugsschicht unterbunden sind.

[0009] Ein Modus der vorliegenden Offenbarung weist ein wabenförmig strukturiertes poröses Material, einen ersten Katalysator, der aus Pd besteht, der auf dem porösen Material aufgebracht ist, eine Überzugsschicht,

die auf einer Oberfläche des porösen Materials ausgebildet ist, und einen zweiten Katalysator, der aus Rh besteht, der auf der Überzugsschicht aufgebracht ist, auf. Das poröse Material enthält einen Katalysatorträger, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, ein Komposit, das aus Aluminiumoxid besteht, und ein anorganisches Bindemittel. Ein Inhalt bzw. Gehalt des Katalysatorträgers in dem porösen Material überschreitet 50 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers und des Komposits. In dem Abgasreinigungskatalysator ist die Überzugsschicht vorgesehen, welche aus einem Katalysatorträger besteht. Der Katalysator besteht aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung.

[0010] Der Abgasreinigungskatalysator ist mit dem wabenförmig strukturierten porösen Material vorgesehen, das zum Beispiel aus dem vorstehend beschriebenen Katalysatorträger ausgebildet ist. Im Ergebnis wird eine Wärmekapazität des porösen Materials verglichen mit einem herkömmlichen porösen Material verringert, das zum Beispiel aus Kordierit besteht, womit eine Reinigungsperformance für HC bei Niedrig-Temperatur-Umgebungsbedingungen zu dem Startpunkt einer Maschine verbessert werden kann. Der Abgasreinigungskatalysator ist auch mit der Überzugsschicht, die auf der Oberfläche des porösen Materials ausgebildet ist, und dem ersten Katalysator, der aus Pd besteht, und dem zweiten Katalysator, der aus Rh besteht, die jeweils auf das poröse Material und die Überzugsschicht aufgebracht sind, vorgesehen. Im Ergebnis können gemäß dem Abgasreinigungskatalysator eine Vermeidung, dass der erste und der zweite Katalysator eine Legierung ausbilden, und eine Verringerung einer NOx-Reinigungsperformance, nachdem die Maschine startet, erzielt werden.

[0011] Außerdem können sowohl eine hohe HC-Reinigungsperformance bei dem Starten der Maschine als auch eine hohe NOx-Reinigungsperformance, nachdem die Maschine gestartet ist, erzielt werden.

[0012] Der Abgasreinigungskatalysator weist ein hohes Gehaltsverhältnis des Katalysatorträgers in dem porösen Material auf. In dieser Hinsicht kann die Ablösung dieser Überzugsschicht verhindert werden, obwohl das poröse Material, das aus dem Katalysatorträger ausgebildet ist, mit der Überzugsschicht vorgesehen ist, die darauf ausgebildet ist. Effekte der Verhinderung der Ablösung der Überzugsschicht werden bei einem Versuchsbeispiel durch einen Vergleich eines Beispiels gemäß einer Ausführungsform mit einem Vergleichsbeispiel detailliert beschrieben.

[0013] Gemäß dem im Vorstehenden beschriebenen Modus kann ein Abgasreinigungskatalysator vorgesehen sein, welcher die Verringerung der Abgasreinigungsperformance und eine Ablösung der Überzugsschicht unterbinden kann.

Figurenliste

[0014] Es zeigt/es zeigen:

Fig. 1 eine Perspektivansicht eines Abgasreinigungskatalysators gemäß einer ersten Ausführungsform.

Fig. 2 eine Querschnittsansicht eines Schnitts des Abgasreinigungskatalysators in einer axialen Richtung gemäß der ersten Ausführungsform.

Fig. 3 eine vergrößerte Querschnittsansicht einer Septumwand des Abgasreinigungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform; und

Fig. 4 ein rasterelektronenmikroskopisches Bild, das eine Schnittstelle zwischen einem porösen Material und einer Überzugsschicht des Abgasreinigungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform zeigt.

Ausführungsformen der Offenbarung

Erste Ausführungsform

[0015] Als nächstes wird eine bevorzugte Ausführungsform für einen Abgasreinigungskatalysator unter Bezugnahme auf die **Fig. 1** bis **Fig. 3** beschrieben werden. Wie in **Fig. 1** und **Fig. 2** gezeigt wird, ist der Abgasreinigungskatalysator **1** gemäß der Ausführungsform mit einem wabenförmig strukturierten porösen Material **2** und einer Überzugsschicht **4**, die auf einer Oberfläche des porösen Materials ausgebildet ist, vorgesehen. Die Überzugsschicht **4** ist vorzugsweise porös, um ein Durchtreten eines Abgases durch die Überzugsschicht **4** zu erleichtern. Das poröse Material **2** weist eine Säulengestalt, die zum Beispiel mit Septumwänden 26 vorgesehen ist, die als eine Gittergestalt auf ihrer Innenseite ausgebildet ist, und eine große Anzahl von Zellen 27 auf, die vorgesehen sind, um sich in einer axialen Richtung X zu erstrecken, welche die Septumwand 26 umgeben. Das poröse Material **2** kann, wie bei der Ausführungsform gezeigt wird, eine Säulengestalt oder eine polygonale Prismengestalt, wie beispielsweise eine Quadergestalt, aufweisen. Die Septumwände 26 können

so konfiguriert sein, dass die Zellen 27 in einer radialen Querschnittsrichtung des porösen Materials **2** (genauer gesagt einem Querschnitt in einer axialen Richtung X und einer senkrechten Richtung) eine quadratische Gestalt aufweisen, wie bei der Ausführungsform gezeigt wird. Die Septumwände 26 können auch so konfiguriert sein, dass die Zellen 27 zum Beispiel in einer polygonalen Gestalt, einer Dreiecksgestalt, einer sechseckigen Gestalt bzw. einer achteckigen Gestalt ausgebildet sind, und diese können in der radialen Querschnittsrichtung des porösen Materials **2** auch in einer Kreisgestalt ausgebildet sein.

[0016] Das poröse Material **2** enthält einen Katalysatorträger, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, ein Komposit, das aus Aluminiumoxid besteht, und ein anorganisches Bindemittel. Der Katalysatorträger ist eine Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung aus Zirconium, das in Cerdioxid geschmolzen (gelöst) ist, allerdings können zusätzlich zu Zirconium auch La- (Lanthan) oder Y- (Yttrium) Seltenerdenelemente in der Feststofflösung geschmolzen sein. Zum Beispiel können Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zirconiumdioxid oder Titan als ein anorganisches Bindemittel verwendet werden. Vorzugsweise wird Aluminiumoxid als das anorganische Bindemittel verwendet. Wie in **Fig. 2** gezeigt wird, ist auf der Oberfläche des wabenförmig strukturierten porösen Materials **2**, das heißt, auf einer Oberfläche der Septumwand 26, die Überzugsschicht **4** ausgebildet, die aus einem Katalysatorträger besteht. Der Katalysatorträger der Überzugsschicht **4** besteht im Wesentlichen aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung. **Fig. 4** zeigt ein Beispiel eines rasterelektronenmikroskopischen Bildes, das eine Schnittstelle zwischen der Septumwand 26 und der Überzugsschicht **4** des Abgasreinigungskatalysators **1** zeigt.

[0017] Die Schnittstelle zwischen dem porösen Material **2** (genauer gesagt der Septumwand 26) und der Überzugsschicht **4** wird als eine weiße Linie L in **Fig. 4** gezeigt. Ein Bereich, der sich auf einer unteren Seite dieser Linie L befindet, ist genauer gesagt die Septumwand 26 und ein Bereich, der sich auf ihrer oberen Seite befindet, ist genauer gesagt die Überzugsschicht **4**. Bei dem porösen Material **2** wird der Katalysatorträger 21, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, in einem Grauton gezeigt, welcher Weiß am nächsten kommt, ein Komposit 22, das aus Aluminiumoxid besteht, wird als ein Grauton gezeigt, welcher Schwarz am nächsten kommt, und ein anorganisches Bindemittel 23, das aus Aluminiumoxid besteht, wird in einem Grauton gezeigt, welcher ein Farbton zwischen den beiden vorstehend erwähnten Farbtönen ist. Zusätzlich sind winzige Poren 25, welche in **Fig. 4** in Schwarz gezeigt sind, zwischen einem Katalysatorträger 21 und zwischen einem gebündelten Komposit 22 ausgebildet. Die winzigen Poren 25 sind ebenfalls zwischen dem Katalysatorträger 21 und dem Komposit 22 und zum Beispiel zwischen dem Komposit 22 und dem anorganischen Bindemittel 23 ausgebildet. Wie in **Fig. 4** gezeigt wird, bildet das anorganische Bindemittel 23 eine Matrix aus und der Katalysatorträger 21 und ein Komposit 22 sind in der Matrix dispergiert, die in dem porösen Material **2** vorgesehen ist. Ein Gehalt des Katalysatorträgers 21 überschreitet 50 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers 21 und des Komposits 22 in dem porösen Material **2**.

[0018] Im Gegensatz dazu ist die Überzugsschicht **4** aus dem Katalysatorträger 41 ausgebildet, der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht, welche in einer grauen Farbe gezeigt wird. Die Überzugsschicht **4** ist mit einer großen Anzahl an Poren 45 vorgesehen, die in schwarz gezeigt werden. Die Überzugsschicht **4** kann auch eine kleine Menge eines anorganischen Bindemittels beinhalten, das zum Beispiel aus Aluminiumoxid besteht.

[0019] Wie in **Fig. 3** gezeigt wird, ist ein erster Katalysator **3**, der aus Pd besteht, auf dem porösen Material **2** aufgebracht. Genauer gesagt ist der erste Katalysator **3** auf der Septumwand 26 des porösen Materials **2** aufgebracht. Zusätzlich ist ein zweiter Katalysator, der aus Rh besteht, auf der Überzugsschicht **4** aufgebracht. Es wird festgestellt, dass in dem SEM-Bild in **Fig. 4** die ersten und zweiten Katalysatoren nicht gezeigt werden.

[0020] Als nächstes wird ein Herstellungsverfahren des Abgasreinigungskatalysators gemäß der ersten Ausführungsform beschrieben werden. Zunächst werden der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Katalysatorträger, das Aluminiumoxid-Komposit und ein Rohmaterial für das anorganische Bindemittel miteinander vermischt. Jede Art von anorganischem Bindemittel-Sol, zum Beispiel Aluminiumoxid-Sol und Siliciumdioxid-Sol, kann als das Rohmaterial für das anorganische Bindemittel verwendet werden. Eine Menge des Katalysatorträgers, der in dem Gemisch enthalten ist, wurde derart angepasst, dass dieses 50 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers und des Komposits überschreitet.

[0021] Als nächstes wurde ein Ton erhalten, indem der Mischung zum Beispiel ein organisches Bindemittel, ein Hilfsmittel und Wasser zugegeben wurden. Anschließend wurde der Ton in einer Gestalt der Wabenstruktur ausgebildet und eine Form erhalten. Die Brenntemperatur lag für eine Brenndauer von zum Beispiel 2 bis 50 Stunden in einem Bereich von 700 bis 1200 °C.

[0022] Als nächstes wurde das erhaltene daraus resultierende poröse Material in eine Palladium-Salzlösung wie beispielsweise Palladiumsulfat eingetaucht, und die Lösung wurde in das poröse Material eingebracht. Anschließend wurde das poröse Material getrocknet. Auf diese Weise wurde eine gewünschte Menge von Palladiumsalz auf dem porösen Material aufgebracht, indem das poröse Material wiederholt eingetaucht und getrocknet wurde. Als nächstes wurde der erste Katalysator, der aus Pd besteht, auf das poröse Material aufgebracht, indem das poröse Material erwärmt wurde. Es wird festgestellt, dass die Heiztemperatur für eine Dauer von zum Beispiel 0,5 bis 5 Stunden in einem Bereich von 300 bis 600 °C lag.

[0023] Ein pulvergeformter Katalysatorträger, der aus dem Cerdioxid-Zirconiumdioxid besteht, wurde in einer Rhodium-Salzlösung, zum Beispiel Rhodiumsulfat, gemischt, um eine gemischte Lösung auszubilden. Anschließend wurde die gemischte Lösung getrocknet und ein Pulver erhalten. Als nächstes wurde durch Erwärmen dieses Pulvers ein Pulver mit dem Katalysatorträger erhalten, der mit Rhodium versehen ist. Dieses Pulver wird hierin als ein Katalysatorpulver bezeichnet werden.

[0024] Ein Schlamm, der verwendet wird, um die Überzugsschicht auszubilden, wurde durch Mischen des Katalysatorpulvers mit Wasser erhalten. Ein Rohmaterial eines anorganischen Bindemittels, zum Beispiel ein Aluminiumoxid-Sol, kann ebenfalls zu dem Schlamm zugegeben werden, der verwendet wird, um die Überzugsschicht auszubilden. Um eine Menge des Katalysators zu erhöhen, wurde das anorganische Bindemittel mit einer Menge von vorzugsweise weniger als 10 Massenanteilen im Verhältnis zu 100 Massenanteilen des Katalysatorpulvers zugegeben. Das poröse Material, das wie vorstehend beschrieben mit dem ersten Katalysator versehen ist, wurde anschließend mit dem Schlamm überzogen, der verwendet wird, um die Überzugsschicht auszubilden. Nach dem Überziehen wurde Trocknen durchgeführt und durch weiteres Erwärmen wurde das poröse Material ausgebildet, das mit der Überzugsschicht vorgesehen ist, die auf ihrer Oberfläche vorgesehen ist. Die Heiztemperatur liegt für eine Dauer von zum Beispiel 0,5 bis 5 Stunden in einem Bereich von zum Beispiel 300 bis 600 °C. Auf diese Weise wurde der Abgasreinigungskatalysator erhalten, der mit dem porösen Material **2**, dem ersten Katalysator **3**, der auf das poröse Material **2** aufgebracht ist, der Überzugsschicht **4**, die auf der Oberfläche des porösen Materials **2** ausgebildet ist, und dem zweitem Katalysator **5**, der auf der Überzugsschicht **4** aufgebracht ist, vorgesehen ist.

[0025] Als nächstes wird ein Arbeitseffekt des Abgasreinigungskatalysators gemäß der Ausführungsform beschrieben werden. Unter Bezugnahme auf die **Fig. 1** bis **Fig. 3** ist der Abgasreinigungskatalysator **1** mit dem wabenförmig strukturierten porösen Material **2** und der Überzugsschicht **4** vorgesehen, die auf der Oberfläche des porösen Materials **2** vorgesehen ist. Das poröse Material **2** und die Überzugsschicht **4** sind jeweils mit dem ersten Katalysator **3**, der Pd aufweist, und dem zweiten Katalysator **5**, der Rh aufweist, welche physikalisch getrennt sind, vorgesehen, womit die Verhinderung erzielt wird, dass Pd und das Rh eine Legierung ausbilden. Als weiteres Ergebnis kann eine Verringerung der Abgasreinigungsperformance ebenfalls unterbunden werden.

[0026] Die Poren auf der Oberfläche des porösen Materials **2**, das durch den Katalysatorträger 21 ausgebildet ist, sind klein (**Fig. 4**). Diesbezüglich ist es schwierig, dass Partikel, welche die Überzugsschicht **4** ausbilden, innerhalb der Poren auf der Oberfläche des porösen Materials **2** eintreten, womit es schwierig ist, einen Verankerungseffekt zwischen der Überzugsschicht **4** und dem porösen Material **2** zu erhalten, wenn die Überzugsschicht **4** und das poröse Material **2** zusammengefügt sind, so wie die Schnittstelle zwischen dem porösen Material **2** und der Überzugsschicht **4** flach ausgebildet ist, wie in **Fig. 4** gezeigt wird. Im Ergebnis weist die Adhesion zwischen der Überzugsschicht und einem porösen Material eine Tendenz auf, dass diese sich verringert. Gemäß der vorliegenden Ausführungsform überschreitet ein Gehalt des Katalysatorträgers 21, der in dem porösen Material **2** enthalten ist, 50 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers 21 und des Komposits 22, womit das Gehaltsverhältnis des Katalysatorträgers 21 in dem porösen Material **2** hoch ist. Im Ergebnis kann eine Verhinderung erreicht werden, dass die Überzugsschicht **4** sich von dem porösen Material **2** ablöst, obwohl die Schnittstelle zwischen dem porösen Material **2** und der Überzugsschicht **4**, wie vorstehend erwähnt, flach ist. Um die Verhinderung zu verbessern, dass die Überzugsschicht **4** sich von dem porösen Material **2** ablöst, ist der Gehalt des Katalysatorträgers 21 in dem porösen Material **2** vorzugsweise größer als 70 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers 21 und des Komposits 22, was nachfolgend bei einem Versuchsbeispiel beschrieben wird.

[0027] Ein Gehalt des anorganischen Bindemittels in der Überzugsschicht **4**, wie beispielsweise Aluminiumoxid, beträgt vorzugsweise weniger als 10 Massenanteile im Verhältnis zu 100 Massenanteilen der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung. In diesem Fall kann eine Verringerung einer NOx-Reinigungsperformance durch eine Reaktion von zum Beispiel dem Aluminiumoxid, einer anorganischen Bindemittelkomponente und dem zweiten Katalysator (genauer gesagt Rh) unterbunden werden. In der gleichen Hinsicht beträgt der Gehalt

des anorganischen Bindemittels der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung weiter bevorzugt weniger als 5 Massenanteile und noch weiter bevorzugt weniger als 3 Massenanteile im Verhältnis zu 100 Massenanteilen. Zusätzlich beträgt ein Cerdioxidgehalt in der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung vorzugsweise weniger als 30 % Massengewicht. In diesem Fall kann eine Verringerung der NOx-Reinigungsperformance des Abgasreinigungskatalysators **1**, die durch eine Wechselwirkung von Cerdioxid, welches eine vergleichsweise hohe Alkalität aufweist, und des zweiten Katalysators (genauer gesagt Rh) verursacht wird, unterbunden werden. Diese Reaktion von Cerdioxid und dem zweiten Katalysator tritt in einfacher Weise auf, wenn der Cerdioxidgehalt derart erhöht ist, dass dieser 30 % Massengewicht überschreitet. Diesbezüglich beträgt der Cerdioxidgehalt in der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung weiter bevorzugt weniger als 15 % Massengewicht und noch weiter bevorzugt weniger als 10 % Massengewicht.

Versuchsbeispiel

[0028] In dem Beispiel wurden jeweils eine Mehrzahl von Abgasreinigungskatalysatoren, die mit unterschiedlichen Inhalten von Katalysatorträger-Cerdioxid vorgesehen sind, das in dem porösen Material (Ausführungsbeispiel 1, Ausführungsbeispiel 2 und Vergleichsbeispiel 1) enthalten ist, und ein Abgasreinigungskatalysator ohne eine Überzugsschicht, der auf einer Oberfläche des porösen Materials (Vergleichsbeispiel 2) ausgebildet ist, konstruiert. Es wurden eine Abgasreinigungsperformance und eine Ablöserate der Mehrzahl von Abgasreinigungskatalysatoren ausgewertet.

[0029] Genauer gesagt wurde unter Verwendung einer Mischmaschine ein Gemisch aus 30 Massenanteilen von Aluminiumoxid-Kompositpartikeln, die einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 20 μm aufweisen, 70 Massenanteilen von Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Katalysatorträger-Partikeln, die einen durchschnittlichen Durchmesser von 10 μm aufweisen, 10 Massenanteile Trockengewicht von anorganischen Bindemittelpartikeln, die aus Aluminiumoxid-Sol ausgebildet sind, 15 Massenanteilen organisches Bindemittel, 1 Massenanteil eines Bildungshilfsmittels und 33 Massenanteile von Wasser gemischt, um einen Ton zu erhalten. Es ist zu verstehen, dass Aluminiumoxid-Sol AS-520, das durch Nissan Chemical Industries Ltd. hergestellt wird, als das anorganische Bindemittel verwendet wurde. Zusätzlich wurde Methylcellulose 65MP4000, die durch Matsumoto Yushi-Seiyaku Co., Ltd hergestellt wird, als ein organisches Bindemittel verwendet und UNILUB® 50MB26, das durch NIPPON OIL & FAT (NOF) Corporation produziert wird, wurde als das Hilfsbildungsmittel verwendet. Es wurde ein MS Dispersionsmischer DS3-10 verwendet, der durch Moriyama Co., Ltd produziert wird. Es wird auch festgestellt, dass ein durchschnittlicher Partikeldurchmesser einen Partikelradius bei einem geschätzten Volumenwert von 50 % für die Partikelverteilung bezeichnet, die durch ein Laserdiffraktions-/ Streuverfahren berechnet wird.

[0030] Als nächstes wurde der Ton in der Wabenstruktur ausgebildet, um eine Form zu erhalten. Danach wurde die Form unter Verwendung einer Mikrowellentrockenmaschine und eines Heißlufttrockners gründlich getrocknet. Anschließend wurde die Form 10 Stunden lang bei 1050 °C gesintert, um ein wabenförmig strukturiertes poröses Material zu erhalten, das mit einem Radius von 103 mm und einer Länge von 105 mm vorgesehen ist.

[0031] Nachfolgend wurde die Lösung in dem porösen Material eingebracht, indem das poröse Material für eine vorgegebene Dauer in 1 % Massengewicht einer Pd-Konzentration einer Palladiumsulfatlösung eingetaucht wurde. Als nächstes wurde das poröse Material unter Verwendung einer Trockenmaschine getrocknet, die auf 80 °C eingestellt war. Eine vorgegebene Menge von Pd wurde auf dem porösen Material aufgebracht, indem die Einbringung und das Trocknen des porösen Materials wiederholt wurden. Als nächstes wurde ein poröses Material erhalten, das mit dem ersten Katalysator versehen ist, der aus Pd besteht, indem das poröse Material bei 500 °C an der atmosphärischen Luft erwärmt wurde.

[0032] Als nächstes wurde eine Rhodiumsulfatlösung mit einem Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Komplex-Oxidpulver vermischt, das ein Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Massenverhältnis von 10:90 (genauer gesagt Cerdioxid: Zirconiumdioxid) aufweist, um eine gemischte Lösung auszubilden. Anschließend wurde die gemischte Lösung einen Tag lang in einer Trockenmaschine erwärmt, die auf 80 °C eingestellt war.

[0033] Anschließend wurde ein erhaltenes, daraus resultierendes Pulver **1** Stunde lang bei 500 °C an atmosphärischer Luft erwärmt, um ein Katalysatorpulver eines Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Katalysatorträgers zu erhalten, der mit Rh versehen ist. Als nächstes wurden 100 g Katalysatorpulver, 2 g Aluminiumoxid-Sol (Trockengewicht) und 400 g gereinigtes Wasser gemischt, um einen Schlamm auszubilden, welcher verwendet wurde, um die Überzugsschicht auszubilden. Es wurde das Aluminiumoxid-Sol AS-520 verwendet, das durch Nissan Chemical Industries Ltd. hergestellt wird.

[0034] Das poröse Material, das mit dem ersten Katalysator versehen ist, wurde anschließend in dem Schlamm, der die Überzugsschicht ausbildet, eingetaucht. Das poröse Material wurde aus dem Schlamm herausgenommen und überschüssiger Schlamm auf dem porösen Material wurde abgeblasen. Das poröse Material wurde somit wie vorstehend beschrieben mit dem Schlamm, der die Überzugsschicht ausbildet, überzogen. Eine Überzugsschicht kann auch unter Verwendung anderer bekannter Katalysator-Überzugsverfahren vorgesehen sein. Nachdem der Überzug durchgeführt wurde, wurde das poröse Material einen Tag lang in einer Trockenmaschine getrocknet, die auf 80 °C eingestellt war. Als nächstes wurde somit die Überzugsschicht auf der Oberfläche davon ausgebildet, indem das poröse Material **1** Stunde lang bei 500 °C unter atmosphärischen Bedingungen erwärmt wurde. (Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** bis **Fig. 4**) wurde der Abgasreinigungskatalysator **1**, der mit dem porösen Material **2** vorgesehen ist, das den Katalysatorträger, der im Wesentlichen eine Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung aufweist, das Komposit, das im Wesentlichen Aluminiumoxid aufweist, und das anorganische Bindemittel, den ersten Katalysator **3**, der im Wesentlichen Pd aufweist, der auf dem porösen Material **2** aufgebracht ist, und die Überzugsschicht **4**, die mit dem zweiten Katalysator **5** versehen ist, der im Wesentlichen Rh aufweist, welcher auf der Oberfläche des porösen Materials ausgebildet ist, enthält, erhalten. Der Abgasreinigungskatalysator **1** wurde, wie vorstehend beschrieben, als ein Ausführungsbeispiel 1 vorgesehen. Das Ausführungsbeispiel 1 wurde mit Aluminiumoxid und der Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung (auch als CZ bezeichnet) bei einem Massenverhältnis von 30:70 (genauer gesagt Aluminiumoxid: CZ) vorgesehen, das in dem porösen Material enthalten ist.

[0035] Auch zwei zusätzliche Abgasreinigungskatalysatoren wurden auf die gleiche Weise wie das Ausführungsbeispiel 1 konstruiert, mit der Ausnahme eines Verhältnisses von Aluminiumoxid zu CZ in dem porösen Material, welches verändert wurde. Die zwei zusätzlichen Abgasreinigungskatalysatoren waren jeweils ein Ausführungsbeispiel 2 und ein Vergleichsbeispiel 1. Ein Massenverhältnis des Aluminiumoxids zu Cerdioxid-Zirconiumdioxid (auch als CZ bezeichnet) in dem porösen Material bei dem Ausführungsbeispiel 2 betrug 10: 90 (das heißt Aluminiumoxid: CZ). Außerdem betrug das Massenverhältnis von Aluminiumoxid zu Cerdioxid-Zirconiumdioxid in dem porösen Material bei dem Vergleichsbeispiel 1 50:50 (genauer gesagt Aluminiumoxid: CZ).

[0036] Zusätzlich wurde ein Abgasreinigungskatalysator ohne eine Überzugsschicht konstruiert. Der Abgasreinigungskatalysator ohne die Überzugsschicht wurde als das Vergleichsbeispiel 2 verwendet. Das Vergleichsbeispiel 2 wurde konstruiert, indem das poröse Material, das mit dem ersten Katalysator versehen wird, der aus Pd besteht, auf die gleiche Weise erhalten wird, wie bei dem Ausführungsbeispiel 1 beschrieben wird. Anschließend wurde das poröse Material für die vorgegebene Zeit in einer Rhodiumsulfatlösung eingetaucht und die Lösung wurde somit in das poröse Material eingebracht. Das poröse Material wurde anschließend in einer Trockenmaschine getrocknet, die auf 80 °C eingestellt war. Auf diese Weise wurde das poröse Material mit einer vorgegebenen Menge von Rh versehen, indem die Einbringung der Lösung und der Trocknungsprozess wiederholt wurden. Als nächstes wurde der zweite Katalysator, der aus Rh besteht, auf dem porösen Material aufgebracht, indem das poröse Material unter atmosphärischen Luftbedingungen bei 500 °C erwärmt wurde. Bei dem Vergleichsbeispiel 2 wurde der Abgasreinigungskatalysator, der mit dem ersten Katalysator, der aus Pd besteht, und dem zweiten Katalysator, der aus Rh besteht, die jeweils auf das poröse Material aufgebracht sind, vorgesehen ist, erhalten.

Haltbarkeitstest

[0037] Jedes Ausführungsbeispiel und ein Vergleichsbeispiel des Abgasreinigungskatalysators war innerhalb eines Abgasrohrs einer Benzinmaschine eingestellt und innerhalb des Abgasrohrs wurde ein Haltbarkeitstest ausgeführt, bei dem 20 Stunden lang bei 980 °C erwärmt wurde.

Auswertung einer NOx-Reinigungsrate (%)

[0038] Nach dem Haltbarkeitstest wurde bei jedem Ausführungsbeispiel und Vergleichsbeispiel ein Abgasreinigungskatalysator innerhalb des Abgasrohrs der Benzinmaschine eingestellt, und ein Eingang des Abgasreinigungskatalysators wurde auf eine Temperatur von 400 °C eingestellt. Eine NOx-Konzentration Co an einer Eingangsseite des Abgasreinigungskatalysators und eine NOx-Konzentration C_1 an deren Ausgangsseite wurden jeweils unter Verwendung einer Gasanalysevorrichtung analysiert und der Prozentsatz (%) der NOx-Reinigung wurde unter Verwendung der untenstehenden Formel (1) berechnet. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

$$P = 100\ 100 \times \left(C_0 - C_1\right) / C_0$$

...(1)

Auswertung der Ablöserate

[0039] Nach dem Haltbarkeitstest wurde die Ablöserate (%) gemessen, wie untenstehend beschrieben wird. Zuerst wurde das Gewicht des porösen Materials vor dem Ausbilden der Überzugsschicht, das als W_0 ausgedrückt wird, bei dem Ausführungsbeispiel 1, dem Ausführungsbeispiel 2 und dem Vergleichsbeispiel 1 gemessen. Das Gewicht des porösen Materials nach dem Ausbilden der Überzugsschicht, das als W_1 ausgedrückt wird, wurde ebenfalls gemessen. Zusätzlich wurde auch das Gewicht des porösen Materials nach dem Haltbarkeitstest, das als W_2 ausgedrückt wird, gemessen.

[0040] Es wird festgestellt, dass die Gewichtsmessung durchgeführt wurde, nachdem jedes poröse Material **5** Stunden lang in einem Trockner getrocknet wurde, der auf 80 °C eingestellt war, um die Effekte von Feuchtigkeitsadsorption zu vermeiden. Die Ablöserate R (%) wurde unter Verwendung der untenstehenden Formel berechnet. Diese Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Es wird festgestellt, dass das Vergleichsbeispiel 2 nicht mit der Überzugsschicht vorgesehen ist, daher wird die Auswertung weggelassen.

$$R = 100 \times \left(W_1 - W_2\right) / \left(W_1 - W_0\right)$$

(2)

Tabelle 1

Beispiele	Zusammensetzung von porösem Material (Massengewichtsteile)			Überzugsschicht ja / nein	NOx-Reinigung (%)	Schicht abgelöst (%)
	Al_2O_3	CZ	Bindemittel (I)			
Ausführungsform 1	30	70	10	ja	88,3	0,2
Ausführungsform 2	10	90	10	ja	96,4	0,1
Vergleichsbeispiel 1	50	50	10	ja	65,8	14,4
Vergleichsbeispiel 2	30	70	10	nein	59,6	-

[0041] Wie in Tabelle 1 gezeigt wird, ist der Prozentsatz der NOx-Reinigung bei den Ausführungsbeispielen hoch. Der Grund dafür ist, dass die Ausführungsbeispiele (Ausführungsbeispiel 1 und Ausführungsbeispiel 2) mit dem porösen Material und der Überzugsschicht vorgesehen sind, von welchen jedes jeweils mit dem ersten Katalysator, der aus Pd besteht, und dem zweiten Katalysator, der aus Rh besteht, versehen ist. Im Ergebnis sind der erste Katalysator und der zweite Katalysator physikalisch voneinander getrennt und es wird angenommen, dass somit eine Bildung einer Pd- und Rh-Legierung verhindert wird. In dieser Hinsicht ist das Vergleichsbeispiel 2 mit sowohl dem ersten als auch dem zweiten Katalysator vorgesehen, die auf dem porösen Material aufgebracht sind, womit das Legieren von Pd und Rh in einfacher Weise auftritt, die im Ergebnis die NOx-Reinigungsrate verringern, wie in Tabelle 1 gezeigt wird. Da das Vergleichsbeispiel 2 mit dem porösen Material vorgesehen war, das mit dem zweiten Katalysator versehen ist, der aus Rh besteht, wird zusätzlich angenommen, dass das Aluminiumoxid-Komposit und das Rh, das in dem porösen Material enthalten ist, miteinander reagieren, womit diese aufgrund eines Aktivitätsverlusts des zweiten Katalysators die NOx-Reinigungsrate verringern.

[0042] Bei dem Ausführungsbeispiel überschritt der Gehalt des Katalysatorträgers in dem porösen Material 50 Massenanteile einer Summe von 100 Massenanteilen des Katalysatorträgers und des Komposits. Das heißt, dass ein Gehaltsverhältnis des Katalysatorträgers in dem porösen Material hoch war. Im Ergebnis war ein Ablösen der Überzugsschicht bemerkenswert niedrig und das Ablösen der Überzugsschicht von der Oberfläche des porösen Materials wurde verhindert, wie in Tabelle 1 gezeigt wird. Im Gegensatz dazu war, wie ebenfalls in Tabelle 1 gezeigt wird, das Ablöseverhältnis (%) bei dem Vergleichsbeispiel 1 hoch, welches eine kleine Menge des Katalysatorträgers aufweist, der in dem porösen Material enthalten ist. Wie vorstehend beschrieben, wurde die NOx-Reinigungsrate nach dem Haltbarkeitstest ebenfalls verringert, da die Ablöserate der Überzugsschicht bei dem Vergleichsbeispiel 1 hoch war und die Teilablösung der Überzugsschicht nach dem Haltbarkeitstest auftrat. Durch Vergleiche der Ausführungsbeispiele mit den Vergleichsbeispielen wurde

herausgefunden, dass eine Ablösung der Überzugsschicht verhindert werden konnte, indem der vorgegebene Gehalt des Katalysatorträgers in dem porösen Material erhöht wurde.

[0043] Die bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung ist im Vorstehenden beschrieben worden, allerdings ist die vorliegende Offenbarung nicht auf die beschriebene bevorzugte Ausführungsform beschränkt. Das heißt, dass verschiedene andere Ausführungsformen in dem Umfang der vorliegenden Offenbarung übernommen werden können.

Bezugszeichenliste

1 Abgasreinigungskatalysator

2 poröses Material

3 erster Katalysator

4 Überzugsschicht

5 zweiter Katalysator

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- JP 2015085241 A [0005]

Patentansprüche

1. Abgasreinigungskatalysator (1), aufweisend;
ein wabenförmig strukturiertes poröses Material (2);
einen ersten Katalysator (3), der im Wesentlichen aus Palladium besteht, das auf das poröse Material (2) aufgebracht ist;
eine Überzugsschicht (4), die auf einer Oberfläche des porösen Materials (2) ausgebildet ist;
einen zweiten Katalysator (4), der aus Rhodium besteht, das auf der Überzugsschicht aufgebracht ist, wobei das poröse Material (2) das Folgende enthält:
einen Katalysatorträger (21), der aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht; ein Komposit (22), das aus Aluminiumoxid besteht, und ein anorganisches Bindemittel (23), wobei ein Gehalt des Katalysatorträgers (21) 50 Massenanteile einer Summe von 100 Massenanteilen überschreitet, wobei die Summe von 100 Massenanteilen durch den Katalysatorträger (21) und das Komposit (22) gebildet ist, und
die Überzugsschicht (4), die aus einem Katalysatorträger (41) besteht, welcher aus einer Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Feststofflösung besteht.

2. Abgasreinigungskatalysator (1) gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysatorträger (21) einen Gehalt aufweist, welcher 70 Massenanteile einer Summe aus 100 Massenanteilen überschreitet, wobei die 100 Massenanteile durch den Katalysatorträger (21) und das Komposit (22) in dem porösen Material (2) gebildet sind.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

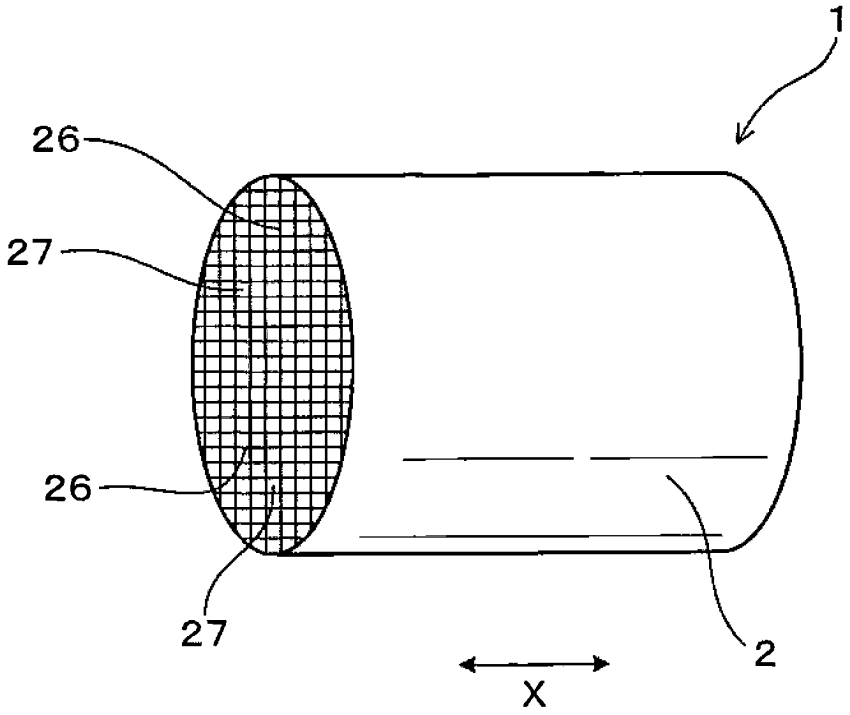


FIG. 2

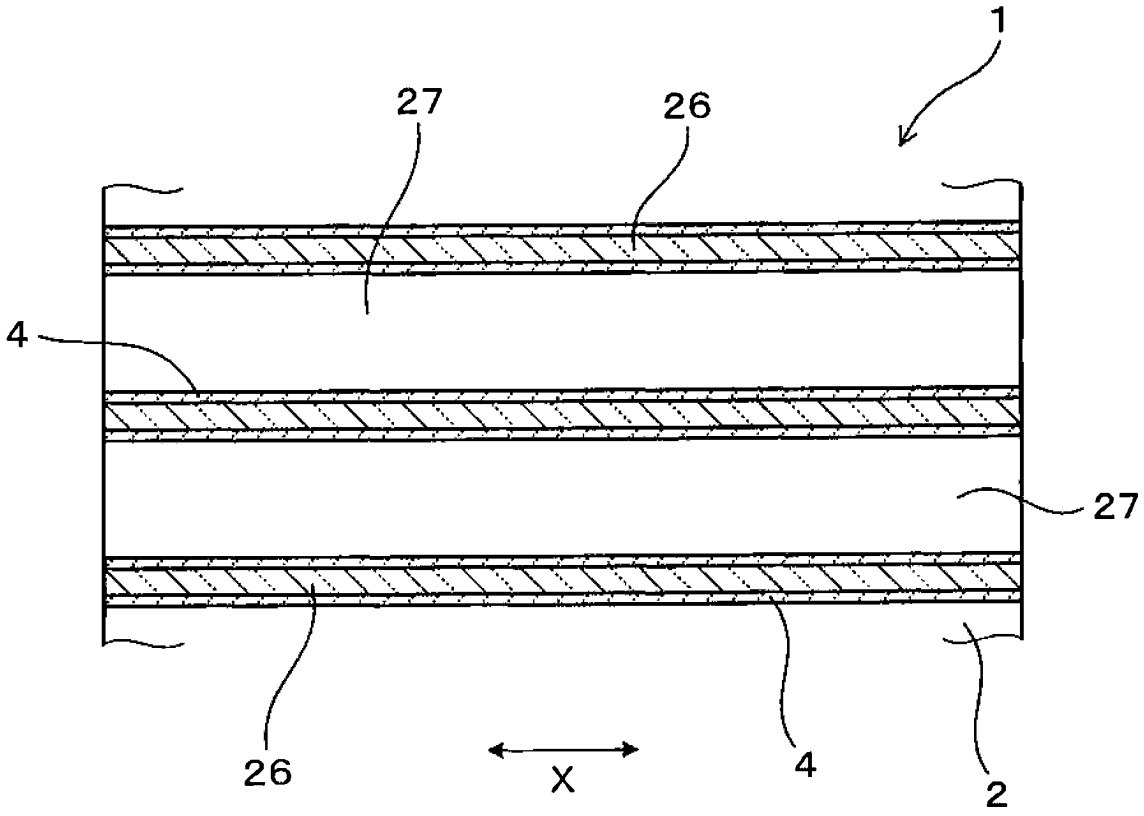


FIG. 3

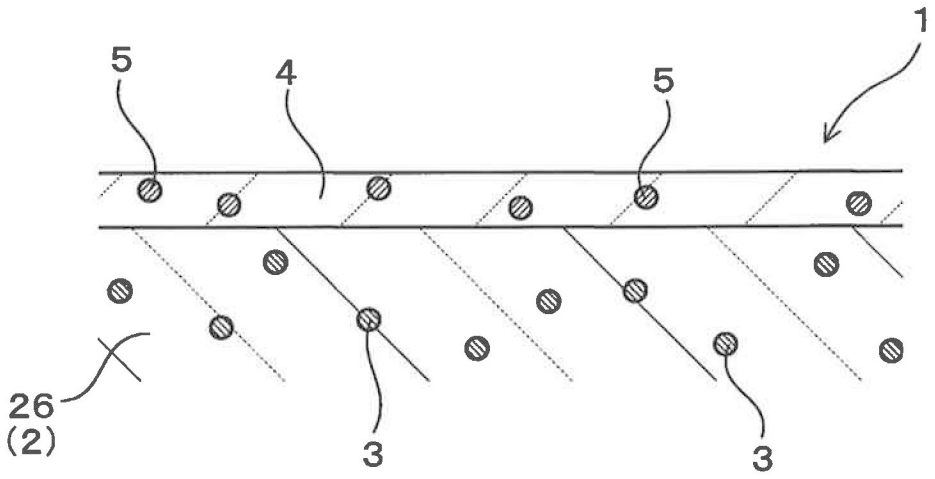
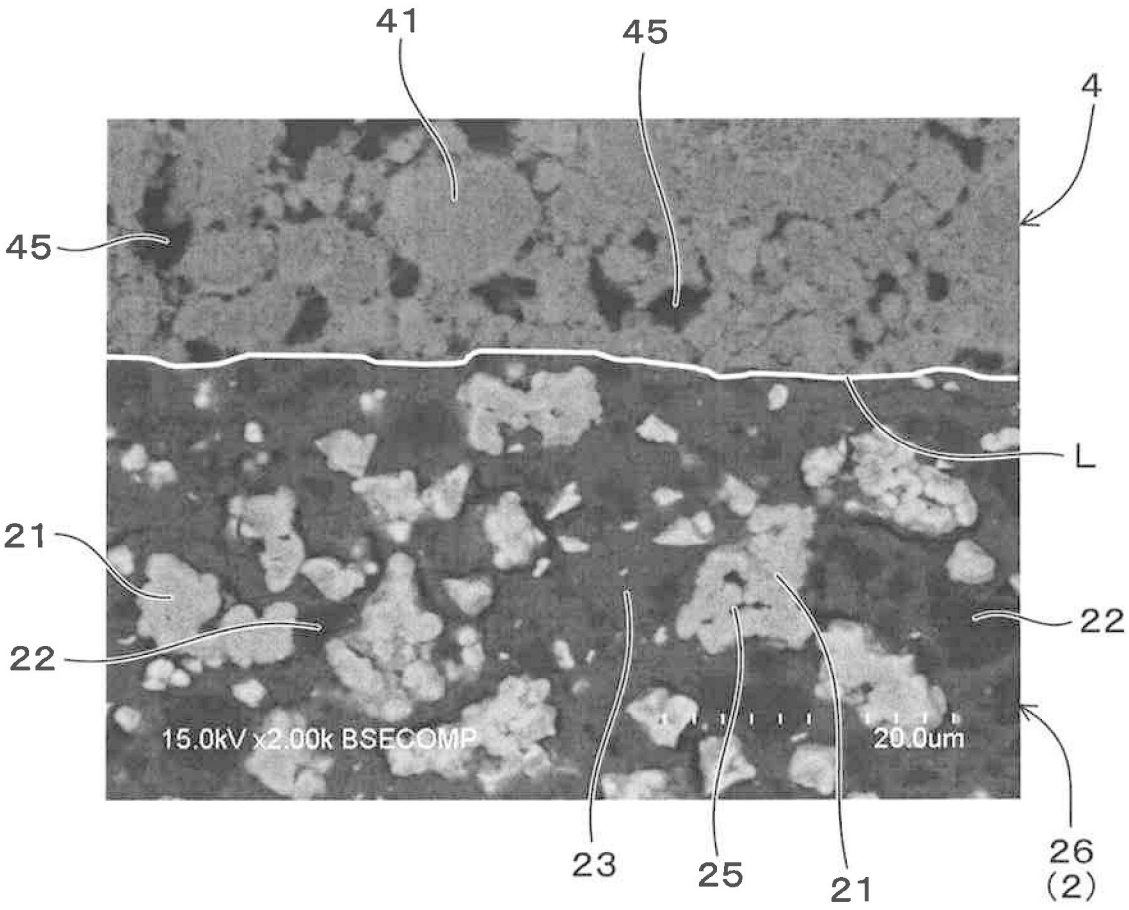

1
5
4
5
26
(2)
3
3

FIG. 4


41
45
4
45
L
21
22
22
15.0kV x2.00k BSECOMP
20.0um
23
25
21
26
(2)