



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 395 T2** 2005.06.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 998 970 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 395.2**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 308 524.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.10.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.05.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **30.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.06.2005**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 53/94**

B01J 23/58, B01J 37/03

(30) Unionspriorität:

184146 02.11.1998 US

(73) Patentinhaber:

**Ford Global Technologies, LLC, Dearborn, Mich.,
US**

(74) Vertreter:

**Drömer, H., Dipl.-Phys. Dr.-Ing., Pat.-Ass., 51429
Bergisch Gladbach**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Narula, Chaitanya Kumar, Ann Arbor, Michigan
48105, US; Nakouzi-Phillips, Sabine Rita, Ann
Arbor, Michigan 48105, US**

(54) Bezeichnung: **Sol-Gel-hergestellte Metalloxide auf Aluminiumoxidbasis zur Absorption von Stickoxiden in oxidierendem Abgas**

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

Erfindungsgebiet

[0001] Diese Erfindung steht mit der Verwendung von im Sol-Gel-Verfahren hergestellten, auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxid-Materialien mit Edelmetall in Zusammenhang, um Stickoxide aus einem oxidierenden Motorabgas zu absorbieren, wie etwa während des Magerverbrennungs-Motorbetriebs. Spezieller schließt das auf Aluminiumoxid basierende Material mindestens ein Alkalimetall oder Erdalkalimetall ein, und optional ein Lanthanidenmetall. Vorzugsweise ist das auf Aluminiumoxid basierende Material ein aus besonderen heterometallischen Alkoxiden hergestelltes, einphasiges Metall-Aluminiumoxid-Material.

[0002] Es wird auf das hiermit in Zusammenhang stehende Dokument U.S.-A-6.153.555 Bezug genommen, betitelt „Single Phase Metal-Alumina Materials Including Alkali Metals Made From Heterometallic Alkoxides“.

[0003] Ein Ansatz aus jüngster Zeit für Benzinmotoren ist es, sie im Magerverbrennungs-Modus zu betreiben, wo das A/F-Verhältnis höher ist als die Stöchiometrie, um die Kraftstoffersparnis zu verbessern. Traditionelle Drei-Wege-Katalysatoren zur Behandlung von Motorabgasen arbeiten effizient um Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe unter stöchiometrischen Bedingungen umzuwandeln, arbeiten aber nicht effizient um das NO_x unter Bedingungen magerer Verbrennung umzusetzen. Magere NO_x -Katalysatoren, die formuliert sind um das NO_x in einem oxidierenden Abgas umzuwandeln, basieren allgemein auf Zeolithen und wandeln das NO_x unter Verwendung von Reduktionsmitteln wie Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid in dem Abgas um. Sie leiden unter dem Mangel einer guten hydrothermalen Haltbarkeit bei hoher Temperatur, das heißt bei hohen Temperaturen bricht die Struktur der Zeolithe zusammen und es tritt eine Dealuminierung auf. Ein anderer Ansatz für die Magerverbrennungs-Abgasbehandlung hat sich auf die Verwendung von Magerverbrennungs- NO_x -Fallen konzentriert, d. h. Materialien welche in der Lage sind während des Magerverbrennungs-Betriebs Stickoxide aus dem Abgas zu absorbieren, und sie dann später freizugeben, wenn die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas vermindert wird. Zum Beispiel dann, wenn das A/F-Verhältnis fett oder stöchiometrisch eingestellt wird. Herkömmliche NO_x -Absorbentien sind Erdalkalimetalle wie Barium mit einem auf Aluminiumoxid getragenen Edelmetallkatalysator wie Platin. Der weithin geblaubte Mechanismus für dieses Absorptionsphänomen ist es, daß das Platin während des Magerverbrennungs-Betriebs zunächst NO zu NO_2 oxidiert, und das NO_2 nachfolgend einen Nitratkomplex mit dem Fallenmaterial bildet, z. B.

dem Barium. Im Regenerierungsmodus – in einer stöchiometrischen oder fetten Umgebung – zersetzt sich das Nitrat, und das freigesetzte NO_x wird über dem Platin mit reduzierenden Spezies wie HC oder CO in dem Abgas katalytisch reduziert.

[0004] Ein ernster Nachteil eines solchen herkömmlichen Absorbensmaterials ist es, daß das Barium mit in Abgasen allgemein vorhandenen Schwefeloxiden reagiert, um Bariumsulfat zu bilden. Dies deaktiviert das Barium für die NO_x -Absorption. Es wird vorgeschlagen daß das Bariumsulfat, um es zu zersetzen, allgemein erhöhten Temperaturen von mindestens 600°C oder mehr in reduzierendem Gas ausgesetzt werden sollte. Ein negativer Gesichtspunkt dieses Regenerierungsprozesses ist es, daß er zu schädlichen Änderungen in dem NO_x -Absorbens führt, wie etwa verminderter Oberfläche und Kristallisation der Aluminatphase, um dadurch die Effizienz des NO_x -Absorbens zu vermindern. Auch Alkalimetalle wie Kalium wurden als NO_x -Absorbentien vorgeschlagen, sie werden jedoch noch leichter durch Schwefel deaktiviert als Erdalkalimetalle wie Barium. Wiederholte Regenerierung des Absorbens durch Erhitzen, wie oben besprochen, trägt zu einem Verlust an Oberfläche in dem Aluminiumoxid-Trägermaterial bei und trägt zur weiteren Sinterung in dem Platin-Edelmetall bei, das für die Umwandlung von NO_x zu NO_2 verantwortlich ist. Edelmetallsinterung resultiert in einer Abnahme der aktiven Zentren, die NO_x zu NO_2 umwandeln, und somit in einer Abnahme in der Gesamtmenge von auf dem verfügbaren Absorbens abgefangenem NO_x .

[0005] Es wäre wünschenswert wenn ein NO_x -Absorbens gefunden werden könnte, welches widerstandsfähiger gegen Schwefelvergiftung sein würde, während es ein gutes NO_x -Absorbens ist. Es wäre außerdem sehr wünschenswert wenn das verbesserte Material wiederholtem Erhitzen zur Entschwefelung – d. h. Reaktivierung des Absorbens – widerstehen würde, ohne den Betrag an Oberfläche wesentlich zu vermindern.

[0006] EP 0787522 beschreibt einen Katalysator zur Reinigung eines Abgases, der umfaßt: amorphe und homogene Mischoxid-Partikel einschließlich einer Trägerkomponente, und ein NO_x -Speicherelement, wobei die Trägerkomponente ein Oxid eines Metalls einschließt, das mindestens ein aus jener aus Elementen der Gruppe 3B, Elementen der Gruppe 4A und Elementen der Gruppe 4B des Periodensystems der Elemente bestehenden Gruppe ausgewähltes Element ist; das NO_x -Speicherelement mindestens eines aus jener aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und Seltenerdenmetallen bestehenden Gruppe ausgewähltes Element einschließt; ein katalytisches Edelmetallelement, das sich in mindestens einem der Zustände befindet, die aus jener Gruppe bestehen, in diesen Mischoxid-Partikeln homogen

enthalten zu sein und auf diesen Mischoxid-Partikel aufgeladen zu sein; und Metalloxid-Partikel, einschließlich eines aus jener aus den Oxiden des Aluminium (Al), Oxiden des Siliziums (Si) und Oxiden des Zirkons (Zr) bestehenden Gruppe ausgewählten Oxids; und sie zwischen diese Mischoxid-Partikel einzubringen, um sie zumindest miteinander zu verbinden.

[0007] Sol-Gel-Verarbeitung läßt die Niedertemperatur-Präparation von Aluminiumoxid-Materialien hoher Reinheit und kontrollierter Mikrostruktur zu. Dieses Materialien können in solcher Form wie Gele, Aerogele und Xerogele vorliegen. Sol-Gel-Prozesse wurden darin nützlich befunden geträgerte und ungeträgerte anorganische Membranen für chemische Sensoren und Trennanwendungen herzustellen, für Automobilkatalysator-Washcoats, und für optische Beschichtungen für Fahrzeugglas. Zum Beispiel wird in U.S.-Patent 5,403,807, an Narula, ein Verfahren offenbart um ein einphasiges Metall-Aluminiumoxid Sol-Gel-Material herzustellen, welches Erdalkalimetalle und optional Lanthanide enthält. Diese Materialien werden als bei hohen Temperaturen stabil offenbart, was sie ideal als Katalysatorträger nützlich macht.

[0008] Die Erfinder haben nun unerwartet herausgefunden daß Alkalimetall und/oder Erdalkalien und optional Lanthanide einschließende Aluminiumoxid-Matrixmaterialien ausgezeichnete Materialien zur Verwendung als NO_x-Absorbentien sind, wenn sie durch Sol-Gel-Techniken hergestellt werden. Diese Materialien überwinden die Nachteile von NO_x-Absorbentien der bisherigen Technik. In US-A-6.129.898, betitelt "NO_x Trap Catalyst For Lean Burn Engines", gemeinsam mit der vorliegenden Erfindung abgetreten, wird ein für die NO_x-Absorption nützlich Sol-Gel-Oxidmaterial offenbart. Es umfaßt Oxide des Aluminiums, Mangans und Zirkons.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung stellen wir ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden enthaltendem, durch einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor erzeugtem Abgas bereit, wobei das Verfahren den Schritt umfaßt: In Kontakt bringen dieses Abgases von diesem Magerverbrennungsmotor mit einem Oxidmaterial aus einem einphasigen Metall-Aluminiumoxid, das durch Sol-Gel-Techniken aus Alkoxiden hergestellt wurde, und welches heterometallische Alkoxide einschließt die weiterhin mindestens 0,1 Gewichtsprozent Edelmetall aufweisen, ausgewählt aus der aus Platin, Palladium, Rhodium und einer Mischung irgendwelcher daraus bestehenden Gruppe, das durch Imprägnierung auf diesem Oxidmaterial bereitgestellt wird; wobei dieses Oxidmaterial auf Oxiden von Metallen basiert, die im wesentlichen aus (I) Aluminium, (II) mindestens einem von: i) Alkalimetallen und ii) Erdalkalimetallen und iii) optional ei-

nem Lanthanidenmetall bestehen; worin unter Magerverbrennungs-Bedingungen, wo dieses Abgas mehr Sauerstoff enthält als benötigt wird um zu oxidierende Komponenten in dem Abgas zu oxidieren, Stickoxide auf diesem Oxidmaterial absorbiert werden; und Erniedrigen der Sauerstoffkonzentration dieses Gases, wenn die absorbierten Stickoxide zu desorbieren und über diesem Edelmetall zu reduzieren sind.

[0010] Die bevorzugten auf Aluminiumoxid basierten Metalloxide zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung sind (a) einphasige Alkalimetall-Aluminiumoxid-Materialien, (b) einphasige Erdalkalimetall-Aluminiumoxid-Materialien, oder (c) einphasige Alkalimetall-Erdalkalimetall-Aluminiumoxid-Materialien, von welchen jedes optional außerdem ein anderes Metall – ein Lanthanid – einschließen kann; auf alle diese Materialien wird hierin bequemerweise als einphasige Metall-Aluminiumoxid-Materialien Bezug genommen werden. Diese Materialien sind aus bestimmten, heterometallische Alkoxide einschließenden Alkoxiden hergestellt, welche unten genau beschrieben werden. Das Verhältnis an Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und/oder Lanthaniden und Aluminiumoxid in diesen einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Materialien kann verändert werden, indem man variierende Mengen an z. B. Aluminiumalkoxid, Erdalkalialkoxiden, Alkalimetall-Alkoxiden und Lanthanidenalkoxiden einschließt, und die heterometallischen Alkoxide während der Sol-Gel-Verarbeitung davon. Die Materialien sind als Katalysatorträger nützlich, z. B. mit Edelmetallen wie Platin beladen.

[0011] Die Erfindung wird nun, anhand eines Beispiels, unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen beschrieben werden, in denen:

[0012] [Abb. 1](#) ein Graph ist, der die magere NO_x-Abfangeffizienz eines gemäß eines vergleichenden Beispiels benutzten Oxids zeigt, das durch Sol-Gel-Techniken synthetisiert ist;

[0013] [Abb. 2](#) ein Graph ist, der die magere NO_x-Abfangeffizienz eines gemäß eines vergleichenden Beispiels benutzten Oxids zeigt, das durch Sol-Gel-Techniken synthetisiert ist;

[0014] [Abb. 3](#) ein Graph ist, der die magere NO_x-Abfangeffizienz eines gemäß eines vergleichenden Beispiels benutzten Oxids zeigt, das durch das Sol-Gel-Verfahren synthetisiert ist;

[0015] [Abb. 4](#) ein Graph ist, der die magere NO_x-Abfangeffizienz eines Oxids gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt, das mittels des Sol-Gel-Verfahrens synthetisiert ist;

[0016] [Abb. 5](#) ein Graph ist, der den Vergleich der mageren NO_x-Abfangeffizienz einer Ausführungs-

form des Oxids der vorliegenden Erfindung, synthetisiert durch das Sol-Gel-Verfahren, und eines Oxids nicht gemäß dieser Erfindung zeigt;

[0017] [Abb. 6](#) ein ist Graph, der den Vergleich der mageren NO_x -Abfangeffizienz eines Oxids gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, synthetisiert durch das Sol-Gel-Verfahren, und eines Oxids eines vergleichenden Beispiels nicht gemäß dieser Erfindung zeigt; und

[0018] [Abb. 7](#) ist die Röntgenbeugung eines einphasigen Metalloxids einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, synthetisiert mittels des Sol-Gel-Verfahrens.

[0019] Wie oben offenbart ist die Erfindung ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden enthaltendem Abgas, das durch einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor erzeugt wurde. Das Verfahren umfaßt den Schritt: In Kontakt bringen des Abgases von einem Magerverbrennungs-Motor mit einem besonderen, auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxid-Material, durch Sol-Gel-Techniken vorzugsweise aus Alkoxiden hergestellt. Für das NO_x -Absorptionsverfahren der Erfindung würde das Metalloxid-Material Edelmetall einschließen, welches auf dem Metalloxid abgelagert ist.

[0020] Unter Magerverbrennungs-Bedingungen, wo das Abgas mehr Sauerstoff enthält als zur Oxidation von zu oxidierenden Verbindungen in dem Abgas notwendig ist, werden Stickoxide auf dem Metalloxid-Material absorbiert; und wenn die Sauerstoffkonzentration in diesem Gas erniedrigt wird werden die absorbierten Stickoxide von dem Metalloxid desorbiert und über dem Edelmetall reduziert.

[0021] Das in dem NO_x -Absorptionsverfahren der vorliegenden Erfindung benutzte Metalloxid auf Aluminiumoxidbasis ist gemäß einer Ausführungsform ein Oxid basierend auf Metallen, die im Wesentlichen bestehen aus: (I) Aluminium; (II) mindestens einem der Gruppe: (a) Alkalimetalle; (b) Erdalkalimetalle (wobei die Bedeutung eine Mischung aus ihnen einschließt); und (III) optional einem Lanthanidenmetall. Stärker bevorzugt ist das auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid ein einphasiges Metall-Aluminiumoxid-Material, das gemäß Sol-Gel-Techniken aus bestimmten heterometallischen Alkoxiden hergestellt wird, wie unten genau beschrieben wird. Die Metalloxid-Materialien sind als Katalysatorträger zur Behandlung von Motorabgasen nützlich.

[0022] Die gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung benutzten Metalloxide auf Aluminiumoxidbasis können aus jeglicher Sol-Gel-Mischung von Prekursoren hergestellt werden, was in den oben beschriebenen Oxiden resultieren wird. Das heißt die

Prekursoren-Materialien enthalten (I) Aluminiumoxid; (II) mindestens eines der Gruppe bestehend aus: Alkalimetall, Erdalkalimetall, und deren Mischungen; und optional (III) Lanthanidenoxid. Einem Fachman würden mit Blick auf die vorliegende Offenlegung zahlreiche geeignete Prekursoren-Materialien offensichtlich sein. Zum Beispiel können die Oxide aus Metallsalzen wie etwa Haliden, Nitraten und Alkoxiden hergestellt sein, wobei die letzteren bevorzugt sind und durch die Formel $\text{M}(\text{OR})_n$ dargestellt werden, worin R bevorzugt eine niedrigere Alkylgruppe darstellt, M ein aus jener aus Aluminium, Alkalimetall, Erdalkalimetall und Lanthaniden bestehenden Gruppe ausgewähltes Metallelement darstellt, und n die Valenz von M ist. Mit niedrigeren Alkylgruppen ist C_1 bis C_6 gemeint. Im Fall von Nitraten oder Haliden des Alkalimetalls, der Erdalkalien, des Aluminiums und der Lanthaniden kann es durch Hydrolyse und nachfolgende Peptisierung hergestellt werden, wie es in der Technik der Sol-Gel-Beschichtungen wohlbekannt ist.

[0023] Die bevorzugten, auf Aluminiumoxid basierende Metalloxide bildenden Materialien schließen Alkoxide des Aluminiums ein, wie etwa seine Methoxide, Ethoxide, Propoxide (n- und iso-), und Butoxide (n-, sek.- und tert.-); Alkalimetall-Alkoxide wie etwa Methoxide, Ethoxide, Propoxide (n- und iso-), und Butoxide (n-, sek.- und tert.-); Erdalkalimetall-Alkoxide wie etwa Methoxide, Ethoxide, Propoxide (n- und iso-), und Butoxide (n-, sek.- und tert.-); und Lanthaniden-Alkoxide, wie etwa Methoxide, Ethoxide, Propoxide (n- und iso-), und Butoxide (n-, sek.- und tert.-). Noch andere werden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Erfindung offensichtlich sein. Das auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid-Produkt schließt vorzugsweise die folgenden Gewichtsprozent dieser Komponenten ein, basierend auf einer Gesamtheit von 100 Gewichtsprozent. Das heißt (a) Aluminiumoxid und (b) die Gesamtheit aus Alkalimetalloxid und/oder Erdalkalimetalloxid sind bevorzugt in Gewichtsprozenten von entsprechend (a) 20–80 Gewichtsprozent und (b) 80–20 Gewichtsprozent eingeschlossen. Wenn Lanthanoxid vorliegt, so ist es mit 10–50 Gewichtsprozent eingeschlossen (basierend auf einer Gesamtheit von 100 Gewichtsprozent dieser drei Oxide in dem Produkt). Bevorzugter betragen diese Gewichtsprozent in diesem Oxidprodukt entsprechend 87–40 Gewichtsprozent, 3–30 Gewichtsprozent und 10–30 Gewichtsprozent dieser drei Oxide.

[0024] Die Erfinder haben gefunden daß die Verwendung von durch Sol-Gel-Techniken hergestellten Oxiden auf Aluminiumoxid-Basis als NO_x -Absorbentien gegenüber herkömmlichen Materialien – hergestellt mit auf Aluminiumoxid-Trägern aufgeladenem Alkalimetall oder Erdalkalimetall – mehrere Verbesserungen bereitstellen. In einem Aspekt sind die im Sol-Gel-Verfahren hergestellten Materialien wider-

standsfähiger gegen Schwefelvergiftung. Wir glauben dies liegt daran, daß das Sol-Gel-Verfahren eine bessere Verteilung von Alkalimetallen, Erdalkalien und Lanthaniden in Aluminiumoxid bereitstellt als andere Imprägniermethoden. Folglich bleibt die Partikelgröße der Oxide der Alkalimetalle, Erdalkalien und Lanthaniden – verglichen mit Imprägniermethoden – klein. Dies führt zu einer größeren Anzahl von Reaktionsstellen für die Reaktion zwischen Schwefel und Stickstoff mit den Oxiden. In einem anderen Aspekt sind sie stabiler gegen Temperaturzyklen, wie sie während des Motorbetriebs auftreten; weil, wie wir glauben, eine bessere Verteilung von Alkalimetallen, Erdalkalien und Lanthaniden in Aluminiumoxid die Sinterung der NO_x -Fallenformulierung verlangsamt. Sinterung beinhaltet die thermisch induzierte Migration und Zusammenlagerung der Edelmetallpartikel, was eine Abnahme im Verhältnis von Oberfläche zu Volumen verursacht, was weniger katalytische Atome oder Moleküle auf der Oberfläche des Kristalls für die Reaktanden zugänglich läßt. Weiterhin umfaßt das abschließende Produkt Oxide, welche durch chemische Verbindungen in der Aluminiumoxid-Matrix aneinander gebunden sind, weil das Produkt durch Sol-Gel-Techniken hergestellt ist. Die Erfinder glauben dies führt zur Bildung von Aluminiumoxid-Materialien hoher Oberfläche mit den Metallen, z. B. durch Sauerstoff an Aluminium gebundene Erdalkalien oder Lanthanide. Dies verhindert ein Zusammenbrechen der Poren im Aluminiumoxid mit der Bildung von Bindungen Aluminium-Sauerstoff-Aluminium, weil Aluminiumhydroxid-Bindungen auf der Oberfläche durch Bindungen mit Erdalkalien oder Lanthaniden ersetzt wurden. Es ist jedoch weder die Gültigkeit noch das Verständnis der oben besprochenen Theorie für die Praxis der Erfindung erforderlich.

[0025] Die Technik der Herstellung von Sol-Lösungen ist den Fachleuten wohlbekannt. Im Fall der Verwendung von Alkoxiden beinhaltet sie allgemein (1) Hydrolyse von Metallalkoxiden in Wasser und/oder Mutteralkohol (wenn gewünscht kann Säure oder Base als Katalysator verwendet werden), oder (2) Modifizierung von Metallalkoxiden mit Organika, wie etwa Acetylaceton, und nachfolgende Hydrolyse, oder (3) direkte Hydrolyse in Wasser und Peptisierung in der Gegenwart von Säure. Eine zusätzliche Darstellung von Sol-Gel-Techniken, wie sie die Erfindung betreffen, wird weiter unten unter besonderem Bezug auf die bevorzugten Alkoxide zum Gebrauch mit dem NO_x -Absorptionsverfahren der vorliegenden Erfindung vorgestellt werden.

[0026] Wie oben offenbart sind die in dem Absorptionsverfahren der vorliegenden Erfindung benutzten Metalloxide auf Aluminiumoxid-Basis bevorzugt einphasige Metall-Aluminiumoxid-Materialien. Zum Beispiel schließen sie die in U.S.-Patent 5,403,807 offenbarten einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Materialien ein. Diese Materialien schließen Aluminium-Ma-

trixmaterialien ein, die aus Alkoxiden hergestellt sind welche heterometallische Alkoxide einschließen, die besonders Aluminium/Erdalkali-Alkoxide und optional Aluminium/Lanthaniden-Alkoxide sind, wie darin im Detail besprochen.

[0027] Noch andere neuartige einphasige Metall-Aluminiumoxid-Materialien werden bevorzugt als die Metalloxid-Materialien auf Aluminiumoxid-Basis des NO_x -Absorptionsverfahrens der Erfindung benutzt. Dies sind aus Alkoxiden – einschließlich bestimmter heterometallischer Alkoxide, wie in dem oben benannten, in Zusammenhang stehenden Dokument US-A-6.153.555 beansprucht – hergestellte einphasige Materialien. Diese heterometallischen Alkoxide sind ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus: (a) heterometallischen Alkoxiden mit Alkalimetall (M') und Aluminium (Al); (b) der Kombination aus (i) heterometallischen Alkoxiden mit Alkalimetall (M') und Aluminium (Al) mit (ii) heterometallischen Alkoxiden mit Erdalkalien (M) und Aluminium (Al); und die optional beide einschließen (c) heterometallische Alkoxide mit Lanthaniden (Ln) und Aluminium (Al). Wie oben offenbart werden diese Materialien bevorzugt als die NO_x absorbierenden Materialien in oxidierenden Abgasen benutzt. Sie sind außerdem in anderen Hochtemperaturanwendungen als Katalysatorträger besonders nützlich.

[0028] Die oben zur Herstellung der neuartigen Materialien offengelegten heterometallischen Alkoxide sind im Detail die folgenden, mit ihren allgemeinen chemischen Formeln aufgeführten Alkoxide. Das heterometallische Alkoxid Alkalimetall-Aluminium ist [bis(2-Propanolato)-aluminium-bis-(μ -propanolato)]-Alkalimetall, repräsentiert durch die allgemeine Formel $\text{M}'\text{Al}(\text{OPr}^i)_4$, wobei M' ein Alkalimetall ist. Wenn aus Reaktionsmischungen isoliert sind diese Alkoxide polymerische Feststoffe mit zugehörigen Lösemittelmolekülen, z. B. $[(\text{Pr}^i\text{OH})_2\text{K}(\mu\text{-OPr}^i)_2\text{Al}(\mu\text{-OPr}^i)_2]_n$. Das heterometallische Alkoxid Erdalkali-Aluminium ist bis-[bis(2-Propanolato)-aluminium]-tetrakis-(μ -(2-propanolato))-Erdalkalimetall, repräsentiert durch die allgemeine chemische Formel $\text{M}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_2$, wobei M ein Erdalkalimetall ist. Das heterometallische Alkoxid Lanthanid-Aluminium ist tris-[(bis(2-Propanolato)-aluminium)-hexakis-(μ -(2-propanolato))-lanthanid, repräsentiert durch die allgemeine chemische Formel $\text{Ln}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_3$, wobei Ln ein Lanthanid ist. Alkalimetall ist als solche Metalle wie Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb) und Caesium (Cs) einschließend gemeint. Erdalkalimetall ist als solche Metalle wie Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr) und Barium (Ba) einschließend gemeint. Lanthanide sind als Mitglieder der Lanthanidenreihe des Periodensystems einschließend gemeint, wie etwa Lanthan (La) und Cer (Ce). Es würde einem Fachmann mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein, daß mehr als ein derartiges heterometallisches Alko-

xid verwendet werden könnte. Das heißt z. B. könnte heterometallisches Alkoxid Alkalimetall-Aluminium verwendet werden; es könnten etwa sowohl Lithium- wie auch Natriumalkoxide verwendet werden.

[0029] Die Erfinder glauben daß diese aus den hierin offenbarten heterometallischen Alkoxiden vorteilhaft hergestellten, bevorzugten Materialien für den Gebrauch noch wünschenswerter sind als NO_x -Absorbentien. In diesen Materialien werden die Metalle wie Alkalimetall und Lanthanide als einheitlich durch die Aluminiumoxid-Matrix des einphasigen Materials hindurch verteilt betrachtet und durch Brücken wie etwa Metall-Sauerstoff-Aluminium oder Metall-Hydroxid-Aluminium chemisch in das Aluminiumoxid eingebunden gesehen. Außerdem besitzt dieses einphasige Material aus heterometallischen Alkoxiden eine höhere Oberfläche als herkömmlich aus Mischungen wie Aluminiumoxide, Alkalimetalloxid und optional Lanthanoxid oder deren Prekursoren, z. B. Nitraten, Chloriden usw., hergestellte Materialien. Diese erhöhte Oberfläche ist vorteilhaft, z. B. wenn das Material zur Katalyse eingesetzt wird. Spezifischer wird von den Erfindern geglaubt daß die speziellen Vorteile von heterometallischen Alkoxiden für die NO_x -Absorption das Ergebnis der molekularen Verteilung von Alkalimetallen, Erdalkalien und Lanthaniden in einer Aluminiumoxid-Matrix sind, was zu einphasigen Materialien führt. Eine derartige Verteilung verbessert weiterhin die thermische Stabilität von im Sol-Gel-Verfahren verarbeiteten Materialien verglichen mit jenen, die aus Mischungen monometallischer Alkoxide hergestellt sind.

[0030] In ihrer weitesten Ausführungsform werden die einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Produktmaterialien hergestellt, indem man Wasser und Alkoxide, einschließlich der oben offenbarten, speziellen heterometallischen Alkoxide, reagieren läßt. Dieses allgemeine Verfahren der Sol-Gel-Technologie wird in U.S.-Patent 5,403,807 im Detail beschrieben, welches auch verwendet werden kann um die oben offenbarten neuartigen Materialien herzustellen. Zum Beispiel kann ein Kalium-Aluminium-Oxidmaterial bevorzugt für die NO_x -Absorption gemäß der vorliegenden Erfindung aus Alkoxiden, einschließlich [(bis-(2-Propanolato)-aluminum-bis-(μ -(2-propanolato)-kalium, $\text{KAl}(\text{OPr}^i)_4$, hergestellt werden. Das Verhältnis von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen und/oder Lanthaniden zu Aluminiumoxid kann verändert werden, indem man variierende Mengen eines oder mehrerer Aluminiumalkoxide, Erdalkalialkoxide, Alkalimetallalkoxide und Lanthanidenalkoxide mit dem heterometallischen Alkoxid einschließt. So wird gemäß dem obigen Beispiel z. B. das Verhältnis von K zu Aluminiumoxid verändert, indem man $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ mit $\text{KAl}(\text{OPr}^i)_4$ mischt. Ein Kalium-Lanthan-Aluminiumoxid kann zum Beispiel aus $\text{KAl}(\text{OPr}^i)_4$ und $\text{La}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_3$ und optional $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ hergestellt werden.

[0031] Sol-Gel-Technologie ist weithin bekannt und umfaßt es üblichst Wasser und ein Alkoxid, das hydrolysierbare Alkoxygruppen besitzt, miteinander reagieren zu lassen. Jede derartige Technik kann verwendet werden um die bevorzugten Materialien herzustellen. Bevorzugte Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung der neuartigen einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung werden unten genauer ausgeführt. Noch andere innerhalb des Bereichs der Erfindung zu sehende werden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein.

[0032] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein einphasiges Alkalimetall-Aluminiumoxid-Material aus einem heterometallischen Alkoxid gebildet; einschließlich der Schritte eine Reaktionsmischung aus $\text{M}'[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]$, $\text{M}' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ und Wasser zu bilden; die Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur zu halten; Isopropanol und Wasser aus der Reaktionsmischung zu entfernen; und das Xerogel zu sammeln. Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Alkalimetall-Erdalkali-Aluminiumoxid-Material aus heterometallischen Alkoxiden gebildet, einschließlich der Schritte eine Reaktionsmischung aus $\text{M}''[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_2$, $\text{M}'' = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, $\text{M}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_2$, $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ und Wasser zu bilden; die Reaktionsmischung bei erhöhter Temperatur zu halten; Isopropanol und Wasser aus der Reaktionsmischung zu entfernen; und das Xerogel zu sammeln. Gemäß noch einer anderen Ausführungsform kann jede der obigen Ausführungsformen durch Einschluß eines Lanthaniden-Heterometallalkoxids ($\text{Ln}[\text{Al}(\text{OPr}^i)_4]_3$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) während der Sol-Gel-Herstellung modifiziert werden. Die Schritte der Sol-Gel-Verarbeitung können modifiziert werden, wie es den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein würde, während man weiterhin die hierin offenbarten einphasigen Metall-Aluminium-Materialien erhält.

[0033] Die Metalloxide auf Aluminiumoxid-Basis, ebenso wie die bevorzugten einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Materialien können kleine Anteile anderer Materialien einschließen, um zu stabilisieren oder die Oxideigenschaften anderweitig zu verbessern. Allgemein in bei erhöhter Temperatur zu benutzenden Oxidmaterialien eingeschlossene Stabilisatormaterialien, wie etwa Siliziumoxid, wären hierin ebenfalls nützlich. Wenn eingeschlossen, würden sie in einer Menge bis zu ungefähr 10 Gewichtsprozent benutzt werden, basierend auf dem Gesamtgewicht des auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxids.

[0034] Zum Gebrauch in der Absorption von NO_x wie oben offenbart, würde das auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid-Material, welches bevorzugt das oben besprochene einphasige Metall-Aluminiumoxid-Material ist, ein Edelmetall wie Platin, Palladium, oder Rhodium, oder eine Mischung irgendeines da-

von einschließen. Das Edelmetall ist auf das Oxidmaterial aufgeladen. Zum Beispiel können Incipient Wetness-Techniken benutzt werden, wo das Oxidmaterial z. B. mit Hexachloroplatinsäure in Kontakt gebracht werden kann, um Platin abzulagern. Das imprägnierte Produkt wird vor dem Gebrauch allgemein getrocknet und kalziniert.

[0035] Das in dem auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxid eingeschlossene Edelmetall ist in einer Menge von mindestens 0,1 Gewichtsprozent enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht des auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxids. Vorzugsweise wird das Edelmetall in einer Menge von 0,1 bis 5 Gewichtsprozent eingesetzt, basierend auf dem Gewicht des Oxids; stärker bevorzugt ist es mit ungefähr 1 bis 2 Gewichtsprozent eingeschlossen. Für die Naßimprägnierung kann das Edelmetall, als ein Beispiel, aus löslichen Edelmetallverbindungen bereitgestellt werden. Wasserlösliche Verbindungen werden bevorzugt, einschließlich Nitratsalze, aber nicht beschränkt hierauf. Platin ist das bevorzugte Edelmetall; wenn jedoch Platin eingeschlossen ist, werden wünschenswert andere Edelmetalle wie Rhodium in relativ kleinen Mengen ebenfalls hinzugegeben, optimal als 1–5 Gewichtsprozent Rhodium, basierend auf dem Gewicht des Trägers. Rhodium wird wünschenswert eingeschlossen, weil es eine Verbreiterung des NO_x -Umsatzfensters aufgrund gesteigerter Umsatzeffizienz von Stickoxiden bei höherer Temperatur bereitstellt.

[0036] Für die nützliche Anwendung als ein Sorbensmaterial in einem Abgassystem wird eine Beschichtung dieses Sorbensmaterials auf einem Substrat (mechanischer Träger) aus hoch temperaturstabilem, elektrisch isolierendem Material wie etwa Cordierit, Mullit, usw. getragen werden. Ein mechanischer Träger besteht bevorzugt aus einer monolithischen Magnesium-Aluminiumsilikat-Struktur (d. h. Cordierit), obwohl die Konfiguration für das Absorbens/den Katalysator dieser Erfindung nicht kritisch ist. Es ist bevorzugt daß die Oberfläche der Monolithstruktur 50–100 Quadratmeter pro Liter Struktur bereitstellt, wie durch N_2 -Adsorption gemessen. Die Zelldichte sollte in Übereinstimmung mit Druckverlust-Begrenzungen maximiert werden und liegt vorzugsweise im Bereich von 200–800 Zellen pro Quadratzoll der Querschnittsfläche der Struktur. Das Substrat kann in jeder geeigneten Konfiguration vorliegen, und wird oft als eine monolithische Wabenstruktur, gesponnene Fasern, gewellte Folien oder geschichtete Materialien eingesetzt. Noch andere in dieser Erfindung nützliche und in einem Abgassystem geeignete Materialien und Konfigurationen werden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein.

[0037] Ein Washcoat aus Metalloxid-Material (ohne das Edelmetall) kann auf das Substrat aufgebracht

und dann mit der Lösung des Edelmetall-Prekursors imprägniert werden. Alternativ kann das Oxidmaterial mit Edelmetall als Washcoat auf das Substrat aufgezogen werden, indem man einen Schlicker daraus bildet. Allgemein wird das Oxid zuerst auf dem Substrat bereitgestellt und wird dann mit einem Edelmetall-Prekursor imprägniert. Noch andere Wege der Bereitstellung des Absorbensprodukts der Erfindung werden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein, wobei das Verfahren für die vorliegende Erfindung nicht kritisch ist. Allgemein wird dieser imprägnierte Washcoat für den Gebrauch in einem Abgassystem erhöhten Temperaturen ausgesetzt, um die funktionelle Gruppe des Edelmetall-Prekursors zu zersetzen und zu beseitigen. Er kann weiterhin einer Kalzinierung ausgesetzt werden. Optimal trägt das Substrat einen Washcoat des abschließenden Absorbensmaterials in einer Menge von ungefähr 20 bis 40 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht des Substrats (z. B. Monolith).

[0038] Wenn das Absorbens in Gebrauch gesetzt wird, wird in dem Abgas vorliegender Sauerstoff das Edelmetall wie Platin zu Platinoxid oxidieren, welches sich bei hoher Temperatur zu Platin und Sauerstoff zersetzt. Folglich besteht oft eine Mischung von Platin und seinen Oxiden.

[0039] Das Verfahren, NO_x gemäß der vorliegenden Erfindung zu absorbieren, kann aus dem Schritt bestehen eine andere Katalysatorvorrichtung, zum Beispiel einen Katalysator der einen Palladium enthaltenden, herkömmlichen Drei-Wege-Katalysator usw. verwendet, in dem Abgasdurchgang einzusetzen, oder einen Magerverbrennungs-Katalysator, etwa einen Übergangsmetalle wie Silber, Kupfer, usw. enthaltenden. Der Drei-Wege-Katalysator kann zum Beispiel stromaufwärts der NO_x -Falle und folglich näher am Motor positioniert werden. In einer solchen Anordnung würde der vorzugsweise nahe des Motors montierte Drei-Wege-Katalysator schnell aufwärmen und für effiziente Motorkaltstart-Emissionsregelung sorgen. Das NO_x -Absorbens würde stromabwärts des Drei-Wege-Katalysators positioniert werden, wo die geringere Abgastemperatur maximale Effizienz der NO_x -Absorption befähigt. Der Magerverbrennungs-Katalysator wird, wenn eingesetzt, vor oder nach der Magerverbrennungs- NO_x -Falle plaziert, abhängig von der Strategie zur NO_x -Entfernung.

[0040] Wie oben besprochen wird während Perioden des Magerverbrennungs-Motorbetriebs NO_x auf dem Absorbens gespeichert, wenn NO_x durch den Drei-Wege-Katalysator strömt. Das NO_x -Absorbens wird periodisch durch kurze Perioden oder Intervalle eines geringfügig fetten Motorbetriebs regeneriert. Folglich wird das gespeicherte NO_x dann von dem Fallenmaterial freigesetzt (gespült), und wird durch den Überschuß an Kohlenwasserstoffen und anderer in dem Abgas vorliegender Reduktionsmitteln wie

CO und H_2 katalytisch über einem Edelmetall wie Platin in dem Absorbensmaterial reduziert. Allgemein wird das freigesetzte NO_x effizient zu N_2 und CO_2 umgesetzt; wobei die Effizienz hiervon verbessert wird, wenn innerhalb des NO_x -Absorbenswashcoats Rhodium enthalten ist. Man kann sich jedoch wünschen einen zweiten Drei-Wege-Katalysator stromabwärts des NO_x -Absorbens zu plazieren, um in dieser Hinsicht weiter zu helfen. Wie oben offenbart wird das NO_x -Absorbens der Erfindung für Benzinmotoren eingesetzt, wo das Luft/Kraftstoff-Verhältnis während des Magerverbrennungs-Betriebs allgemein im Bereich von 19–27 liegt. Zusätzlich kann das NO_x -Absorbens der Erfindung für Dieselmotoren benutzt werden, welche ebenfalls unter Magerverbrennungs-Bedingungen arbeiten. Um die stärker reduzierende Atmosphäre bereitzustellen, können Materialien wie Harnstoff und Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Dieseldieselkraftstoff in das Absorbens oder in jenen in das Absorbens hinein strömenden Absorbatstrom hinein eingespritzt werden, um für die Regenerierung des Absorbens zu sorgen.

[0041] Beispiele 1–4 sind vergleichende Beispiele für die auf Aluminiumoxid basierende Metalloxide verwendende NO_x -Absorption. Die verbleibenden Beispiele sind auf den Gebrauch von einphasigen Metall-Aluminiumoxid-Materialien gemäß der vorliegenden Erfindung gerichtet.

Beispiel 1 (vergleichend)

[0042] Tetrahydrofuran (60 mL) wird zu einer Mischung aus $LiOPr^i$ (0,07 g) und $Al(OPr^i)_3$ (10 g) hinzugegeben. Es wird eine Suspension erhalten. Die Suspension wird bei 80°C unter Rühren zu Wasser (60 mL) hinzugefügt. Es tritt sofortige Hydrolyse ein und ein Gel wird gebildet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C verdampft, und das resultierende Pulver wird bei 400°C pyrolysiert.

Beispiel 2 (vergleichend)

[0043] Isopropanol (60 mL) wird zu einer Mischung aus $NaOPr^i$ (0,43 g) und $Al(OPr^i)_3$ (10,8 g) hinzugegeben. Die Lösung wird bei 80°C unter Rühren zu Wasser (60 mL) hinzugefügt. Es tritt sofortige Hydrolyse ein und ein Gel wird gebildet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C verdampft, und das resultierende Pulver wird bei 400°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 263 m^2/g , und die NO_x -Falleneffizienz beträgt 82% bei 310°C, wie in [Abb. 1](#) gezeigt.

Beispiel 3 (vergleichend)

[0044] Isopropanol (60 mL) wird zu einer Mischung aus $KOPr^i$ (0,48 g) und $Al(OPr^i)_3$ (10 g) hinzugegeben. Die Lösung wird bei 80°C unter Rühren zu Wasser (60 mL) hinzugefügt. Es tritt sofortige Hydrolyse

ein und ein Gel wird gebildet. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C verdampft, und das resultierende Pulver wird bei 400°C pyrolysiert.

Beispiel 4 (vergleichend)

[0045] Eine Alkoxidmischung aus $Ba(OPr^i)_2$ (1,05 g) und $Al(OiPr)_3$ (10,05 g) in 2-Propanol wird bei 80°C unter Rühren zu 200 mL Wasser hinzugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C entfernt. Das resultierende Pulver wird gesammelt und bei 400°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 252 m^2/g , und die NO_x -Falleneffizienz beträgt 92% bei 310°C, wie in [Abb. 2](#) gezeigt.

Beispiel 5

[0046] Eine Alkoxidmischung aus $NaAl(OPr^i)_4$ (1,52 g) und $Al(OPr^i)_3$ (9,73 g) in Tetrahydrofuran wird bei 80°C unter Rühren zu 200 mL Wasser hinzugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C entfernt. Das resultierende Pulver wird gesammelt und bei 400°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 263 m^2/g , und die NO_x -Falleneffizienz beträgt 82% bei 310°C, wie in [Abb. 3](#) gezeigt.

Beispiel 6

[0047] Eine Alkoxidmischung aus $LiAl(OPr^i)_4$ (1,81 g), $Ba[Al(OPr^i)_4]_3$ (0,43 g), und $Al(OPr^i)_3$ (1,57 g) in Tetrahydrofuran (THF) wird bei 80°C unter Rühren zu 200 mL Wasser hinzugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C entfernt. Das resultierende Pulver wird gesammelt und bei 600°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 78,3 m^2/g , und die NO_x -Falleneffizienz beträgt 47% bei 380°C, wie in [Abb. 4](#) gezeigt.

Beispiel 7

[0048] Eine Alkoxidmischung aus $Li(OPr^i)$ (1,06 g), $LiAl(OPr^i)_4$ (1,08 g), $La[Al(OPr^i)_4]_3$ (3,72 g) und $Ce[Al(OPr^i)_4]_3$ (3,72 g) in Tetrahydrofuran (THF) wird bei 80°C unter Rühren zu 200 mL Wasser hinzugegeben. Die flüchtigen Bestandteile werden bei 90°C entfernt. Das resultierende Pulver wird gesammelt und bei 400°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 174 m^2/g , und die NO_x -Falleneffizienz beträgt 70% bei 380°C. [Abb. 7](#) zeigt Röntgenbeugungsdaten dieses Materials, und zeigt daß die Lithium-Lanthan- und Aluminiumoxide amorph sind.

[0049] Ein vergleichendes Beispiel, d. h. nicht gemäß dieser Erfindung, wird hergestellt indem man kommerzielles γ -Aluminiumoxid (1,43 g) in Wasser suspendiert und eine Lösung von Lithiumnitrat (1,38 g), Lanthannitrat-Hexahydrat (1,73 g) und Cernitrat-Hexahydrat (1,73 g) zu dieser Suspension hinzugeibt, trocknet und pyrolysiert. Dieses Material ist nicht durch Lehren der Sol-Gel-Verarbeitung hergestellt.

Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 21 m²/g, und die NO_x-Falleneffizienz beträgt 53% bei 380°C, wie in [Abb. 5](#) gezeigt. [Abb. 5](#) zeigt deutlich, daß gemäß den Lehren dieser Erfindung hergestellte Materialien für die NO_x-Absorption überlegen sind.

Beispiel 8

[0050] Eine Alkoxidmischung aus CaAl(OPrⁱ)₄ (2,44 g), La[Al(OPrⁱ)₄]₃ (4,0 g) und Ce[Al(OPrⁱ)₄]₃ (4,0 g) in Isopropanol wird auf -78°C abgekühlt und in Isopropanol mit 2,48 g Wasser behandelt. Die flüchtigen Bestandteile werden nach Erwärmung auf Raumtemperatur entfernt. Das resultierende Pulver wird gesammelt und bei 400°C pyrolysiert. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 127 m²/g, und die NO_x-Falleneffizienz beträgt 71% bei 310°C. Ein vergleichendes Beispiel, nicht gemäß dieser Erfindung, wird hergestellt indem man kommerzielles γ-Aluminiumoxid (1,76 g) in Wasser suspendiert und eine Lösung von Calciumnitrat-Tetrahydrate (1,02 g), Lanthannitrat-Hexahydrat (1,87 g) und Cernitrat-Hexahydrat (1,87 g) zu dieser Suspension hinzugibt, trocknet und pyrolysiert. Dieses Material ist nicht nach Lehren der Sol-Gel-Verarbeitung hergestellt. Die BET-Oberfläche des Pulvers beträgt 29 m²/g, und die NO_x-Falleneffizienz beträgt 41% bei 380°C ([Abbildung oder Fig. 6](#)). [Abb. 6](#) zeigt deutlich, daß gemäß den Lehren der vorliegenden Erfindung hergestellte Materialien als NO_x-Absorbentien überlegen sind.

Legenden zu den Abbildungen Alle Abbildungen

X-Achse:	Temperatur
Y-Achse:	Umsatz
Impregnated	imprägniert
Sol Gel	Sol-Gel-Verfahren

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Behandlung von Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden enthaltendem, durch einen mager verbrennenden Verbrennungsmotor erzeugtes Abgas, wobei das Verfahren den Schritt umfaßt:

In Kontakt bringen dieses Abgases von diesem Magerverbrennungsmotor mit einem Oxidmaterial aus einem einphasigen Metall-Aluminiumoxid, das durch Sol-Gel-Techniken aus Alkoxiden hergestellt wurde, und welches heterometallische Alkoxide einschließt die weiterhin mindestens 0,1 Gewichtsprozent Edelmetall aufweisen, ausgewählt aus der aus Platin, Palladium, Rhodium und einer Mischung irgendwelcher daraus bestehenden Gruppe, das durch Imprägnierung auf diesem Oxidmaterial bereitgestellt wird; wobei dieses Oxidmaterial auf Oxiden von Metallen basiert, die im wesentlichen aus (I) Aluminium, (II) mindestens einem von: i) Alkalimetallen und ii) Erdalkalimetallen und iii) optional einem Lanthanidenmetall

bestehen; worin unter Magerverbrennungs-Bedingungen, wo dieses Abgas mehr Sauerstoff enthält als benötigt wird um zu oxidierende Komponenten in dem Abgas zu oxidieren, Stickoxide auf diesem Oxidmaterial absorbiert werden; und Erniedrigen der Sauerstoffkonzentration dieses Gases, wenn die absorbierten Stickoxide zu desorbieren und über diesem Edelmetall zu reduzieren sind.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem dieses auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid 20–80 Gewichtsprozent Aluminiumoxide und 80–20 Gewichtsprozent des Gesamten an Alkalimetalloxiden und Erdalkalimetalloxiden einschließt.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 2, in dem dieses auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid 10–50 Gewichtsprozent an Oxiden eines Lanthaniden einschließt.

4. Ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, in dem dieses Alkalimetall aus der aus Lithium, Kalium, Natrium, Caesium und einer Mischung irgendwelcher davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

5. Ein Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem dieses Erdalkalimetall aus der aus Calcium, Barium, Strontium, Magnesium und einer Mischung irgendwelcher davon bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

6. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem dieses Lanthanid aus der aus Lanthan, Cer und deren Mischungen bestehenden Gruppe ausgewählt ist.

7. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, in dem dieses Edelmetall in einer Menge von 1–5 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gewicht des Oxides, vorliegt.

8. Das Verfahren gemäß einem der vorstehenden Ansprüche, welches es weiterhin umfaßt einen Drei-Wege-Katalysator entweder im Strom oberhalb oder im Strom unterhalb des auf Aluminiumoxid basierenden Metalloxids zu plazieren.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, in dem dieses auf Aluminiumoxid basierende Metalloxid ein einphasiges Metall-Aluminiumoxid-Material ist, das gemäß Sol-Gel-Techniken aus Alkoxiden hergestellt ist; einschließlich heterometallischen Alkoxiden, bestehend aus mindestens einem von (i) [bis-(2-Propanolato)-aluminiumbis-(μ(2-propanolato))]-Alkalimetallen und (ii) bis-[(bis-(2-Propanolato)-aluminium)-tetraakis-(μ(2-propanolato))]-Erdalkalien und, optional (iii) tris-[(bis-(2-Propanolato)-aluminium)-hexakis-(μ(2-propanolato))]-Lanthaniden.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

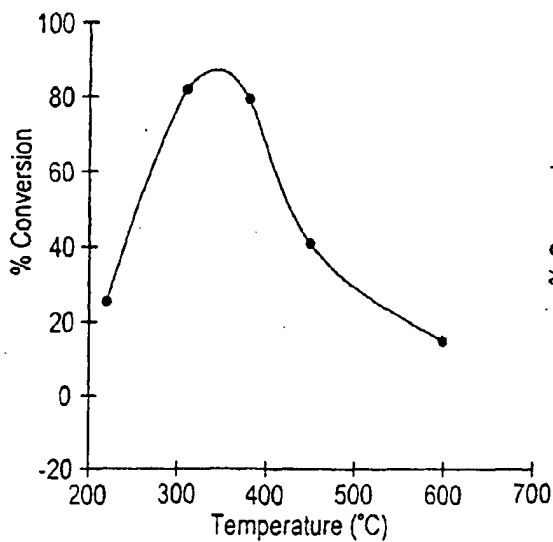


FIG. 1

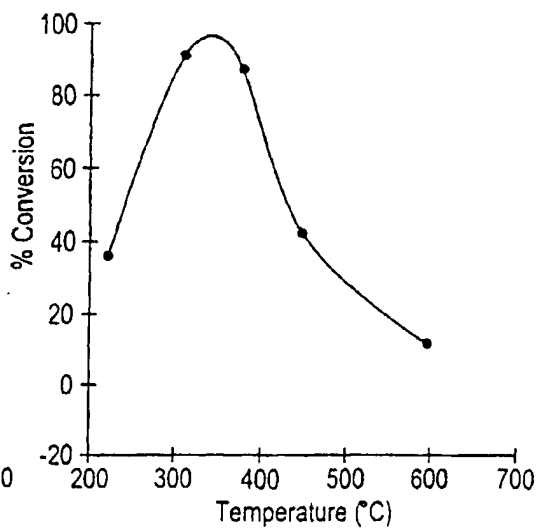


FIG. 2

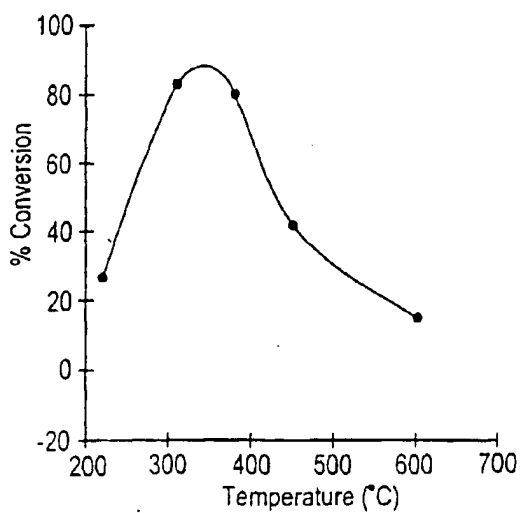


FIG. 3

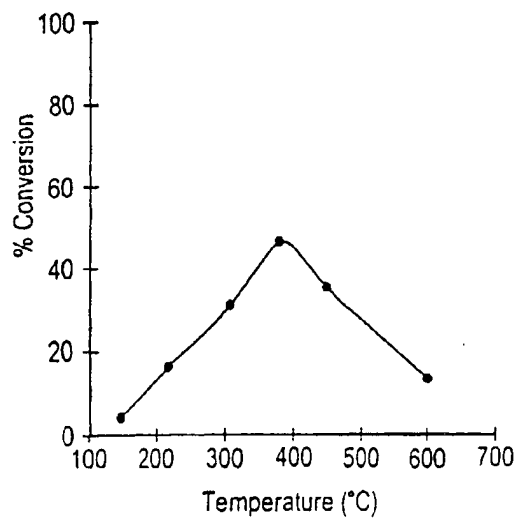


FIG. 4

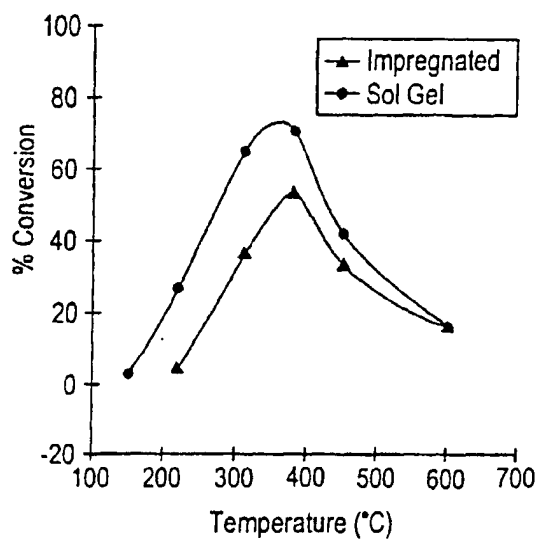


FIG. 5

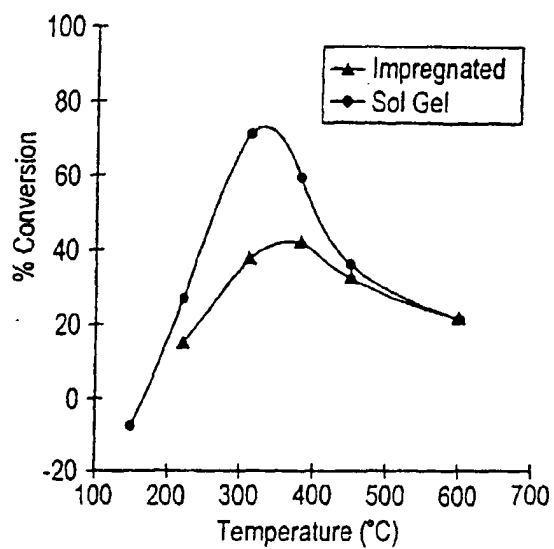


FIG. 6

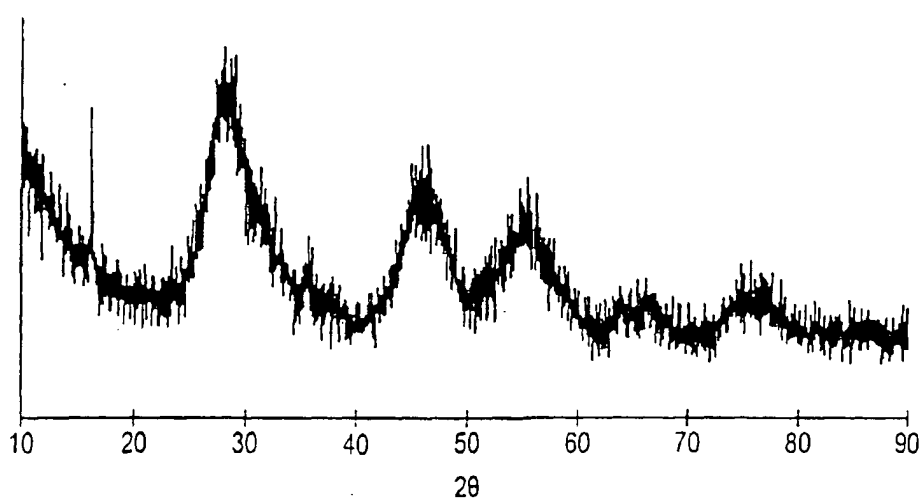


FIG. 7