



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 25 263 T2** 2004.08.26

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 845 289 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 25 263.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 309 308.1**

(96) Europäischer Anmeldetag: **19.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **03.06.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **01.10.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.08.2004**

(51) Int Cl.⁷: **B01D 53/94**
B01J 27/053

(30) Unionspriorität:

753753 29.11.1996 US

(73) Patentinhaber:

**Ford Global Technologies, LLC (n.d.Ges.d.
Staates Delaware), Dearborn, Mich., US**

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**Dobson, Douglas A., Plymouth, Michigan 48170,
US; Hubbard, Carolyn Parks, Dearborn Heights,
Michigan 48127, US; Watkins, William Lewis
Henderson, Toledo, Ohio 43607, US**

(54) Bezeichnung: **Stickoxidfalle für eine Brennkraftmaschine**

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

[0001] Diese Erfindung betrifft Stickoxidfallen, die im Abgassystem eines Verbrennungsmotors verwendet werden, um während des Magerverbrennungs-Betriebes Stickoxide zu absorbieren. In den Abgassystemen von Kraftfahrzeugen werden Katalysatoren verwendet um Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide (NO_x), die während des Motorbetriebs erzeugt werden, in wünschenswertere Gase umzusetzen. Wenn der Motor mit einem stöchiometrischen oder geringfügig fetten Luft/Kraftstoff-Verhältnis betrieben wird, d. h. zwischen ungefähr 14,7 und 14,4, sind Palladium, Platin und Rhodium, oder Palladium und Rhodium enthaltende Katalysatoren in der Lage alle drei Gase gleichzeitig effizient umzusetzen. Folglich werden solche Katalysatoren oft „Drei-Wege-Katalysatoren“ genannt. Es ist wünschenswert den Motor unter „Magerverbrennungs“-Bedingungen zu betreiben, wo das Luft/Kraftstoff-Verhältnis größer als 14,7 ist – allgemein zwischen 19 und 27 – um einen Vorteil in der Kraftstoffersparnis zu verwirklichen. Derartige Drei-Wege-Katalysatoren sind in der Lage Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe umzusetzen, sind während Magerverbrennungs-Betrieb (überschüssiger Sauerstoff) aber nicht effizient in der Minderung von NO_x .

[0002] Ein Ansatz zur Behandlung von NO_x in Abgasen von Magerverbrennungs-Motoren, welcher gegenwärtig besondere Aufmerksamkeit erfährt, beinhaltet die Verwendung sogenannter NO_x Fallen, welche allgemein Platin und ein Alkali- oder Erdalkalimetall einschließen. Wie in U.S.-Patent 5,402,641, an Katoh et al., offenbart, ist der in weiten Kreisen geglaubte Mechanismus für dieses Adsorptionsphänomen jener, daß das Platin zuerst NO zu NO_2 oxidiert, und das NO_2 nachfolgend einen Nitratkomplex mit dem anderen Material bildet, z. B. Kalium oder Strontium. In einem stöchiometrischen oder fetten Umfeld ist das Nitrat thermodynamisch instabil, und das gespeicherte NO_x wird freigesetzt. NO_x reagiert zur Bildung von N_2 dann katalytisch mit reduzierenden Spezies im Abgas. Allgemein werden NO_x Fallen hergestellt indem man sowohl das Platin wie auch das andere Material, wie etwa Kalium, auf einen porösen Träger imprägniert, z. B. auf Aluminiumoxid.

[0003] Während derartige NO_x -Fallen eine ausreichende Abfangeffizienz besaßen hatten sie den ernsthaften Nachteil daß sie sehr empfindlich auf Schwefelvergiftung sind. Die meisten Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge enthalten Schwefel, und wenn verbrannt wird der Schwefel in Schwefelverbindungen wie SO_2 umgewandelt. Mit der Zeit reagieren die Schwefelverbindungen mit Fallenmaterialien wie Kalium um Sulfate zu bilden, welche sich nicht zurück in das Sorptionsmaterial umwandeln werden. Diese Sulfate sind für die NO_x Sorption inaktiv. Als ein Ergebnis wird die typische NO_x -Falle durch Kraftstoff-Schwefel stark deaktiviert. Wir haben unerwartet eine neuartige Zusammensetzung für NO_x -Fallen

gefunden, welche sowohl verbesserte NO_x -Sorptionseffizienz wie auch Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung zeigt.

[0004] Die Erfindung ist auf eine Stickoxidfalle (NO_x -Falle) gerichtet, die nützlich ist um während des Magerverbrennungs-Betriebs eines Verbrennungsmotors Stickoxide abzufangen. Die NO_x -Falle umfaßt: einen porösen Träger, zuerst beladen mit 6–15 Gewichtsprozent Strontiumoxid; und dann beladen mit: (a) 0,5–5 Gewichtsprozent Edelmetall, ausgewählt aus Platin, Palladium, Rhodium und Mischungen davon; (b) 3,5–15 Gewichtsprozent Zirkon; und (c) 15–30 Gewichtsprozent Sulfat; wobei die Komponenten (a), (b) und (c) zusammen auf den mit Strontiumoxid beladenen Träger geladen werden; und wobei alle Gewichtsprozent einzeln auf dem Gewicht des Trägers basieren.

[0005] Bevorzugt beträgt das Verhältnis von Zirkon zu Sulfat zwischen ca. 1 : 1 und 1 : 7. Ein bequemer Weg das Edelmetall, Zirkon und Sulfat zusammen auf den mit Strontiumoxid beladenen Träger zu laden ist es eine lösliche Mischung ihrer Precursoren zu bilden. Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung umfaßt diese ein Verbrennungsmotor-Abgaskatalysator-System, das die offenbarte NO_x -Falle umfaßt.

[0006] Der Motor kann ein Benzinmotor oder ein Dieselmotor sein. Die Falle ist in dem Abgassystem angeordnet und absorbiert NO_x , wenn das Luft-Kraftstoff-Verhältnis des in diese Falle hineinströmenden Abgases mager ist; und gibt das absorbierte NO_x frei, wenn die Sauerstoffkonzentration in dem Abgas erniedrigt wird, wie während stöchiometrischem oder fettem Betrieb des Motors.

[0007] Vorteilhaft wurde herausgefunden daß das Einschließen von Zirkonoxid in der Formulierung der vorliegenden Erfindung, zusammen mit Strontiumoxid und Edelmetall, in einem besonderen Herstellungsverfahren die NO_x -Absorptionseffizienz bedeutend steigert. Überdies verbessert Zugabe von Sulfat zu der oben offenbarten Formulierung die NO_x -Absorptionseffizienz weiter; und – noch wichtiger – die Widerstandsfähigkeit des NO_x absorbierenden Materials gegen Schwefel. Das heißt wir glauben daß es dies dem Strontiumoxid erlaubt verfügbar zu bleiben, um NO_x zu absorbieren, und daß es viel weniger anfällig auf Schwefelvergiftung ist als herkömmliche NO_x Fallen, wo nur Strontium und Edelmetall wie Platin verwendet wird.

[0008] Die Erfindung wird nun, anhand eines Beispiels, unter Bezug auf die beigefügten Zeichnungen weiter beschrieben werden, in denen:

[0009] **Abb. 1** ein Graph ist, der den Effekt von Zirkonoxid und Sulfat auf die NO_x -Sorptionseffizienz zeigt, wobei (a) eine vergleichende NO_x -Falle ist, während (b) und (c) Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind;

[0010] **Abb. 2** ein Graph ist, der den Effekt der Platzierung von Zirkonoxid auf die NO_x -Sorptionseffizienz zeigt, wobei (b) ein vergleichendes Beispiel, das nicht gemäß der vorliegenden Erfindung ist; und

[0011] **Abb. 3** ein Temperaturprofil-Graph ist, der den Effekt einer Exposition eines NO_x -Fallenmaterials gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gegen Schwefel zeigt.

[0012] Diese Erfindung ist gemäß einem Aspekt auf ein Verbrennungsmotor-Abgaskatalysator-System gerichtet, das eine Stickoxidfalle umfaßt. Die NO_x -Falle umfaßt einen mit verschiedenen Materialien in einer besonderen Reihenfolge imprägnierten porösen Träger. Das heißt der Träger muß zuerst mit Strontium in seiner Oxidform beladen werden; wie etwa indem man eine Strontiumverbindung bereitstellt, welche dann durch Kalzinierung in Sauerstoff in ihr Oxid überführt wird. Danach wird dieser Träger ausgerüstet mit: Edelmetall, Zirkon und Sulfat. Weitere Details werden in der folgenden Besprechung bereitgestellt.

[0013] Die bevorzugten Gewichtsprozent-Bereiche (am stärksten bevorzugte in Klammern angeführt) für jedes dieser Materialien, basierend auf dem Gewicht des Trägermaterials, sind wie folgt:

Strontiumoxid 9–15 Gewichtsprozent (10–13 Gewichtsprozent); Edelmetalle 0,8–3,5 Gewichtsprozent (1,5–2,5 Gewichtsprozent); Zirkon 3,5–11 Gewichtsprozent (6–9 Gewichtsprozent); und saures Sulfat 18–27 Gewichtsprozent (20,5–25 Gewichtsprozent). Das Gewichtsverhältnis Zirkon zu Sulfat (d. h. das Verhältnis der Gewichte von jedem dieser Materialien) kann von ungefähr 1 : 1 bis 1 : 7 reichen, wobei das am stärksten bevorzugte Verhältnis um etwa 1 : 3 beträgt. Die Edelmetalle können eine Mischung aus Edelmetallen sein. Optimal umfaßt es, wenn eine Mischung von Edelmetallen verwendet wird, Platin und Rhodium am bevorzugtesten in einem Gewichtsverhältnis von ungefähr 5 : 1.

[0014] Das mit den Katalysatoren beladene, poröse Trägermaterial (Washcoat) ist bevorzugt ein Washcoatmaterial hoher Oberfläche wie Aluminiumoxid, und ist bevorzugt 50 Gewichtsprozent Gamma-Aluminiumoxid. Am stärksten bevorzugt ist es 100% Gamma-Aluminiumoxid. Noch andere Washcoatmaterialien, welche bei den mit einem Verbrennungsmotor-Abgassystem in Zusammenhang stehenden, hohen Betriebstemperaturen verwendet werden können, schließen Zeolithe, Ceroxid und Zirkonoxid ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Derartige Washcoatmaterialien, die nützlich sind um Katalysatormaterialien zu tragen, sind den Fachleuten wohlbekannt. Die Wahl des speziellen porösen Trägermaterials (Washcoat) ist für diese Erfindung nicht kritisch. Wünschenswert besitzt das Trägermaterial eine Oberfläche zwischen ungefähr 5 und 300 m^2/g .

[0015] Für die nützliche Anwendung in einem Abgassystem, zum Beispiel für Benzin- oder Dieselmotoren, wird der Washcoat auf einem Substrat aus hoch temperaturstabilem, elektrisch isolierenden Material getragen werden. Typisch für derartige Substratmaterialien sind Cordierit, Mullit, usw. Das Substrat kann in jeder geeigneten Konfiguration vorliegen, und wird oft als monolithisch Wabenstruktur, gespon-

nene Fasern, gewellte Folien oder geschichtete Materialien verwendet. Noch andere in dieser Erfindung nützliche und in einem Abgassystem geeignete Materialien werden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein.

[0016] Das Trägermaterial, wie Aluminiumoxid, kann zuerst auf das Substrat aufgebracht werden, und dann die anderen darauf aufgeladenen Materialien; oder die Materialien können auf das Trägermaterial aufgeladen und dieses Produkt dann auf ein Substrat geladen werden; in einer An und Weise, welche den Fachleuten der Katalysatorherstellung leicht ersichtlich sein wird. Vorzugsweise wird das Trägermaterial (Washcoat) zuerst als ein Schlicker auf das Substrat aufgebracht, welcher dann getrocknet und kalzinert wird. Dann wird das Strontiumoxid auf dem Träger bereitgestellt, und anschließend werden das Edelmetall, Zirkon und Sulfat zusammen auf dem Strontiumoxid/Träger bereitgestellt, bevorzugt aus einer Mischung ihrer löslichen Salze. Wie aus Beispiel 1 und **Abb. 2** ersichtlich muß das Zirkon auf dem Strontiumoxid/Träger nur als Mischung zusammen mit dem Edelmetall und dem Sulfat und nicht getrennt bereitgestellt werden, um die unerwarteten Eigenschaften der vorliegenden Erfindung bereitzustellen. Das heißt das Zirkon muß – wie durch die Figuren gezeigt wird – von der Strontiumoxid-Phase getrennt gehalten werden, um die unerwartete Verbesserung der NO_x -Sorption und Schwefeltoleranz der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

[0017] Ein Verfahren um das Strontiumoxid bequem auf dem Träger bereitzustellen beinhaltet es den Träger, z. B. Aluminiumoxid, mit einer Lösung eines löslichen Salzes von Strontium, z. B. einem Salz wie Strontiumnitrat in Lösung eines wäßrigen oder organischen Lösemittels, zu imprägnieren. Beispiele anderer löslicher Precursoren für Strontium schließen Strontiumchlorid und Strontiumcarbonat ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Nach Imprägnierung mit dem Strontiumoxid-Precursor wird der Träger allgemein bei ungefähr 90°C für mehrere Stunden getrocknet und dann bei ungefähr 550°C für mehrere Stunden kalzinert. Trocknung und Kalzination des imprägnierten Strontiumoxid-Precursormaterials in der Gegenwart von Sauerstoff (z. B. Luft) überführt den Precursor in sein Oxid. Es wurde als für diese Erfindung kritisch herausgefunden daß das Strontium auf dem Träger in Strontiumoxid überführt wird, bevor die Mischung der anderen Materialien auf den Träger aufgeladen wird. Die speziellen Parameter der Trocknungs- und Kalzinationsschritte sind für die Erfindung nicht kritisch, und die Auswahl optimaler Zeiten und Temperaturen würde mit Blick auf die Offenlegung innerhalb der Fertigkeiten der Fachleute liegen.

[0018] Die anderen Materialien, d. h. Edelmetalle, Zirkonium und Sulfat, können dann auf dem Strontiumoxid/Träger abgelagert werden, wie etwa durch die oben beschriebenen und den Fachleuten wohlbekannten Imprägniertechniken. Gemäß derartiger Techniken wird eine Mischung der Precursoren von

Zirkon, Edelmetall und Sulfat auf das Strontiumoxid den Träger imprägniert, wonach Trocknung und Kalzination stattfindet. Kalzination ist Erhitzen bei erhöhten Temperaturen, allgemein in Gegenwart von Sauerstoff. Es wird erwartet daß das Zirkon und Sulfat hauptsächlich als Zirkonsulfat vorliegen, weil Sulfat mit dem Zirkon oxidiert. Sulfat ist in der Lösung mit Zirkonionen chemisch wesentlich reaktiver als es dies mit dem Aluminium von kalziniertem Aluminiumoxid ist. Somit kann höchstens eine sehr kleine Menge des Sulfats mit dem Aluminium reagieren um Aluminiumsulfat zu bilden. In ähnlicher Art und Weise liegt Strontium als kalziniertes Strontiumoxid vor und liegt, verglichen mit Aluminiumoxid, in viel kleinerer Menge vor, und folglich wird wenig oder keine Reaktion zwischen Strontium und Sulfat erwartet. Ein Beweis hierfür wird durch **Abb. 3** bestätigt, wo nach 500 Stunden Exposition gegen einen Schwefeldioxid enthaltenden, simulierten Abgasstrom im Wesentlichen kein Verlust in der NO_x -Sorptionseffizienz beobachtet wird. Das Strontiumoxid ist als jene Komponente bekannt welche das NO_x bindet.

[0019] Beispiele löslicher Precursoren für Edelmetalle schließen Dihydrogenhexachloroplatinat, Ammoniumchloroplatinat und Platinchlorid ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Beispiele löslicher Precursoren für Zirkon schließen Zirkonchlorid, Zirkonnitrat und Zirkoncarbonat ein, sind aber nicht auf sie beschränkt. Die sauren Sulfat-Precursoren schließen Schwefelsäure, Schwefeldioxid (Gas) und Sulfurylchlorid ein, sind aber nicht auf diese beschränkt. Das speziell verwendete Precursor-Salz ist, ebenso wie das Lösemittel, für diese Endung nicht kritisch. Andere Precursor-Materialien, welche verwendet werden können, würden den Fachleuten mit Blick auf die vorliegende Offenlegung offensichtlich sein.

[0020] Gemäß der Erfindung werden diese Materialien in speziellen, oben ausgeführten Mengen auf den Träger aufgeladen. Das Einschließen von Sulfat zusammen mit dem Zirkon in der auf das Strontiumoxid/den Träger angewandten Precursor-Mischung, so daß Zirkonsulfat gebildet werden kann, ist für die Erfindung kritisch. Wir haben gefunden daß das Zirkonsulfat weiterhin die Sorptionseffizienz der NO_x -Falle verbessert und – am kritischsten – die Widerstandsfähigkeit des Strontiumoxides des Fallenmaterials gegen Schwefelvergiftung verbessert.

[0021] Das Verbrennungsmotor-Katalysatorsystem dieser Erfindung kann eine andere Katalysatorvorrichtung einschließen, wie zum Beispiel einen Katalysator der einen herkömmlichen, Palladium usw. enthaltenden Drei-Wege-Katalysator verwendet. Der Drei-Wege-Katalysator kann im Strom oberhalb der NO_x -Falle, und somit näher am Motor, plaziert sein. In einer derartigen Anordnung würde der nahe am Motor montierte Drei-Wege-Katalysator schnell aufwärmen und für eine effiziente Emissionsregelung bei Motorkaltstart sorgen. Ist der Motor einmal aufgewärmt, so wird der Drei-Wege-Katalysator während stöchiometrischem Betrieb Kohlenwasserstoffe, Koh-

lenmonoxid und Stickoxide aus dem Abgas entfernen, und Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxid während magerem Betrieb.

[0022] Die NO_x -Falle würde im Strom unterhalb des Drei-Wege-Katalysators positioniert sein, wo die Abgastemperaturen eine maximale NO_x -Falleneffizienz befähigen. Mit der NO_x -Falle im Strom unterhalb des Drei-Wege-Katalysators positioniert ist sie außerdem gegen sehr hohe Abgastemperaturen geschützt, welche sie beschädigen könnten. Während Zeitdauern des Magerverbrennungs-Motorbetriebes, wenn NO_x durch den Drei-Wege-Katalysator hindurch passiert, wird NO_x in der Falle gespeichert. Die NO_x -Falle wird periodisch durch kurze Zeitdauern oder Intervalle eines geringfügig fetten Motorbetriebes regeneriert. Das gespeicherte NO_x wird dann von dem Alkalimetall-Fallenmaterial freigegeben, und wird durch das in dem Abgas vorliegende, überschüssige CO , H_2 und HC katalytisch über dem Platin reduziert. Man kann sich jedoch wünschen einen zweiten Drei-Wege-Katalysator im Strom unterhalb der NO_x -Falle zu plazieren, um diesbezüglich weiter zu helfen.

[0023] Der Katalysator dieser Erfindung besitzt eine besondere Nützlichkeit wenn er mit Magerverbrennungs-Motoren verwendet wird. Magerverbrennungs-Motoren sind jene, welche zumindest während eines Teils ihres Betriebs mit – relativ zum stöchiometrischen Verhältnis – überschüssigen Sauerstoff enthaltenden Luft/Kraftstoff-Verhältnissen arbeiten. Für Benzinmotoren ist dieser Bereich gewöhnlich 19–27, und für Dieselmotoren ist der Bereich gewöhnlich 19–40. Wie mittels der folgenden Beispiele und der Figuren darin gezeigt, stellt die Verwendung des Strontiumoxids, Edelmetalls, Zirkons und sauren Sulfats – speziell in diesem Kontaktverhältnis zueinander – die überlegene Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung und verbesserte NO_x -Absorption bereit. Ohne durch die Theorie gebunden sein zu wollen, wird geglaubt daß diese Überlegenheit an einer Steigerung der Dichte von NO_x -Adsorptionsstellen liegt, die aus der Wechselwirkung zwischen Platin, Aluminiumoxid, Zirkon und saurem Sulfat resultiert. Speziell wird geglaubt daß die Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung des Fallenmaterials der Erfindung das Ergebnis des speziellen Herstellungsverfahrens der NO_x -Falle ist. Das heißt wir glauben daß diese Herstellung, bei der zuerst Strontiumoxid hergestellt wird und das Edelmetall, Zirkon und saures Sulfat später auf die Strontiumoxid-Formulierung zugegeben werden, die Bildung von stabilen Zirkon- und Aluminiumsulfaten begünstigt. Somit wird eine weitere Sulfatisierung der Falle mit Schwefel, welcher in dem Abgas vorliegen kann, thermodynamisch nicht bevorzugt sein. Wir glauben dies erlaubt es dem Strontiumoxid verfügbar zu bleiben, um als das NO_x abfangende Material zu wirken. Folglich verbessert diese Formulierung die NO_x -Sorptionseffizienz anstatt sie zu verschlechtern. Weder die Gültigkeit noch das Verständnis dieser Theorie ist jedoch für die Praxis dieser Endung notwendig. Es wurde je-

doch deutlich gefunden daß mit den Fallen der Erfindung kein wesentlicher Verlust an NO_x -Abfangeffizienz beobachtet wurde, wenn sie Schwefel ausgesetzt wurden. Dies war unerwartet, weil NO_x -Fallenformulierungen der bisherigen Technik, die nur Edelmetall und Materialien wie Kalium oder Strontium enthielten, für eine Vergiftung durch Schwefel sehr anfällig waren.

Beispiel 1

[0024] Eine Stickoxidfalle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird wie folgt hergestellt. Gamma-Aluminiumoxid ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) wird in einer Kugelmühle vermahlen und mit destilliertem Wasser vermischt, um einen Schlicker zu erzeugen. Der Schlicker wird auf einen Cordieritmonolithen ($400 \text{ Zellen/Zoll}^2$) aufgebracht, um eine Beladung des Aluminiumoxids von 30 Gewichtsprozent zu erzielen. Der Monolith wird nachfolgend bei 120°C getrocknet, um das Wasser zu entfernen, und in Luft bei 500°C für 6 Stunden kalziniert.

[0025] Der mit Aluminiumoxid beschichtete Monolith wird zuerst mit einer Strontiumnitrat enthaltenden wäßrigen Lösung imprägniert, die so angepaßt ist um 12 Gewichtsprozent Strontiumoxid auf dem Aluminiumoxid-Washcoat bereitzustellen. Auf die Imprägnierung mit der Lösung folgend wird das Aluminiumoxid bei 90°C für 5 Stunden getrocknet, um das Wasser zu entfernen, und dann bei 550°C für 5 Stunden kalziniert, was das Strontium in Strontiumoxid überführt. Der Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat wird dann mit einer wäßrigen, drei Materialien enthaltenden Lösung imprägniert: Dihydrogenhexachloroplatinat, Zirkonchlorid und Schwefelsäure (angepaßt um 1 Gewichtsprozent Pt/7 Gewichtsprozent Zr/23 Gewichtsprozent Sulfat auf diesem Washcoat bereitzustellen). Die daraus folgende NO_x -Falle wird dann wie oben ofengetrocknet und kalziniert. Die NO_x -Sorptionseffizienz der Ausführungsform der Erfindung (**Abb. 1(c)**) ist als gegenüber den vergleichenden Fallen (a) und (b) von **Abb. 1**, die wie in Beispiel 2 unten beschrieben hergestellt sind, als bedeutend verbessert zu sehen.

[0026] Um die NO_x -Sorptionseffizienz der oben hergestellten Fallenausführung der Endung zu testen, wenn sie SO_2 ausgesetzt ist, wurde die Strontiumoxid/Platin/Zirkon/Sauersulfat-Falle einem simulierten Abgas ausgesetzt, das enthielt: 1000 ppm NO , 10% CO_2 , 10% H_2O , 0,1% CO , 0,03% H_2 , 50 ppm C_3H_8 , 20 ppm SO_2 und 6% O_2 . Die gesamte Abgas-Durchflußmenge betrug 3 Liter/min , und die Raumgeschwindigkeit betrug 20000 h^{-1} . Aus **Abb. 3** ist zu sehen daß nach 500 Stunden der Exposition gegen diesen simulierten Abgasstrom im Wesentlichen kein Verlust der NO_x -Abfangeffizienz beobachtet wird. Dies war unerwartet, weil NO_x -Fallen früherer Generationen – wie oben besprochen – nach Exposition gegen Schwefel stark deaktivierten.

Beispiel 2

[0027] Drei andere NO_x -Fallenformulierungen wurden allgemein dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen folgend hergestellt, außer daß sie vergleichende Beispiele sind (nicht gemäß der vorliegenden Erfindung). In jedem Fall wurde Strontiumoxid/Aluminiumoxid wie in Beispiel 1 hergestellt. In der ersten Formulierung wird der Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat mit einer Dihydrogenhexachloroplatinat enthaltenden Lösung imprägniert (so angepaßt um 1 Gewichtsprozent Pt auf diesem Washcoat bereitzustellen). In dem zweiten Fall wird der Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat mit einer Lösung imprägniert, die eine Mischung aus Dihydrogenhexachloroplatinat und Zirkonchlorid enthält (so angepaßt um 1 Gewichtsprozent Pt /7 Gewichtsprozent Zr auf diesem Washcoat bereitzustellen). Diese beiden Stickoxidfallen wurden wie oben beschrieben getrocknet und kalziniert. Schließlich wird in einem dritten Fall ein Washcoat hergestellt, in welchem der Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat mit einer nur Zirkonchlorid enthaltenden Lösung imprägniert wird (so angepaßt um 3,5 Gewichtsprozent Zr auf dem Washcoat bereitzustellen), und wie oben beschrieben getrocknet und kalziniert. Dieser Strontiumoxid/Zirkon/Aluminiumoxid-Washcoat wird dann mit einer Dihydrogenhexachloroplatinat und Zirkonchlorid enthaltenden Lösung imprägniert (so eingestellt um 1 Gewichtsprozent Pt/3,5 Gewichtsprozent Zr auf diesem Washcoat bereitzustellen), und wie oben beschrieben getrocknet und kalziniert. Die NO_x -Abfangeffizienzen dieser vergleichenden NO_x -Fallen sind in **Abb. 1** und **2** gezeigt. Besonders wird die NO_x -Absorption für die erste vergleichende Formulierung in **Abb. 1(a)** gezeigt, und die für die zweite vergleichende Formulierung ist in **Abb. 1(b)** gezeigt, während die dritte Formulierung in **Abb. 2(a)** gezeigt ist. Wie in Beispiel 1 besprochen kann aus **Abb. 1** gesehen werden daß die NO_x -Sorption innerhalb des gewünschten Temperaturbereiches der Anwendung von ungefähr $250\text{--}400^\circ\text{C}$ in der Fallenausführung der vorliegenden Erfindung – welche Zirkon, Platin und Sulfat enthält – bedeutend ansteigt. Aus **Abb. 2** kann gesehen werden daß die von dem Strontiumoxid getrennte Plazierung des Zirkons für die vorliegende Erfindung notwendig ist.

Beispiel 3

[0028] Ein mit Aluminiumoxid beschichteter Monolith wird entsprechend dem vorherigen Beispiel hergestellt und mit einer wäßrigen, Strontiumnitrat enthaltenden Lösung imprägniert; so angepaßt um für 6 Gewichtsprozent Strontiumoxid auf dem Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Auf die Imprägnierung folgend wird der Monolith für 5 Stunden bei 90°C getrocknet und dann für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Das resultierende Produkt wird dann mit einer wäßrigen Lösung imprägniert, die Dihydrogenhexachloro-

platinat, Zirkonchlorid und Schwefelsäure enthält, und wie oben getrocknet und kalziniert. Die Konzentrationen an Dihydrogenhexachloroplatinat, Zirkonchlorid und Schwefelsäure sind angepaßt um für 1 Gewichtsprozent Pt, 7 Gewichtsprozent Zr und 23 Gewichtsprozent Sulfat auf dem Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Die Exposition der Fallenausführung der vorliegenden Erfindung gegen ein Schwefel enthaltendes, simuliertes Abgas zeigt daß das NO_x durch den Katalysator effizient abgefangen wird, und daß diese NO_x -Fallenformulierung – am wichtigsten – eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung bereitstellt.

Beispiel 4

[0029] Ein mit Aluminiumoxid beschichteter Monolith wird entsprechend dem vorherigen Beispiel hergestellt und mit einer wäßrigen Lösung imprägniert, die Strontiumnitrat enthält; so eingestellt um für 12 Gewichtsprozent Strontiumoxid auf dem Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Auf die Imprägnierung folgend wurde der Monolith bei 90°C für 5 Stunden getrocknet und dann für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Das resultierende Produkt wird dann mit einer wäßrigen, Dihydrogenhexachloroplatinat und Zirkonchlorid enthaltenden Lösung imprägniert; wobei die Konzentrationen von Dihydrogenhexachloroplatinat und Zirkonchlorid so angepaßt sind um 1,0 Gewichtsprozent an Platin und 11 Gewichtsprozent Zirkon auf dem Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat bereitzustellen. Der Monolith wird dann wie zuvor getrocknet und kalziniert. Obwohl dies ein vergleichendes Beispiel nicht gemäß der vorliegenden Erfindung ist, wird die Verwendung von Zirkon mit dem Platin als die NO_x -Abfangeffizienz des Katalysators steigern gezeigt.

Beispiel 5

[0030] Ein mit Aluminiumoxid beschichteter Monolith wird entsprechend dem vorigen Beispiel hergestellt und mit einer wäßrigen Lösung imprägniert, die Strontiumnitrat enthält; angepaßt, um für 12 Gewichtsprozent Strontiumoxid auf dem Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Auf die Imprägnierung folgend wird der Monolith bei 90°C für 5 Stunden getrocknet und dann für fünf Stunden bei 550°C kalziniert. Das resultierende Produkt wird dann mit einer wäßrigen, Dihydrogenhexachloroplatinat, Zirkonchlorid und Schwefelsäure enthaltenden Lösung imprägniert. Die Konzentrationen von Dihydrogenhexachloroplatinat, Zirkonchlorid und Schwefelsäure sind angepaßt um für 1 Gewichtsprozent Pt, 7 Gewichtsprozent Zr und 10% Sulfat auf dem Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Der Monolith wird dann wie oben getrocknet und kalziniert. Testung in einem Schwefel enthaltenden, simulierten Abgas zeigt daß das NO_x durch die Ausführungsform des NO_x -Katalysators der vorliegenden Erfindung ef-

fizient abgefangen wird. Noch wichtiger zeigt diese NO_x Fallenformulierung ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Schwefelvergiftung.

Beispiel 6

[0031] Ein mit Aluminiumoxid beschichteter Monolith wird entsprechend dem vorigen Beispiel hergestellt und mit einer wäßrigen, Strontiumnitrat enthaltenden Lösung imprägniert; angepaßt um 12 Gewichtsprozent Strontiumoxid auf dem Aluminiumoxid-Washcoat bereitzustellen. Auf die Imprägnierung folgend wird der Washcoat wie oben beschrieben getrocknet und kalziniert. Der Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat wird dann mit einer Dihydrogenhexachloroplatinat und Zirkonchlorid enthaltenden Lösung imprägniert; wobei die Konzentrationen angepaßt sind um für 4 Gewichtsprozent Platin und 7 Gewichtsprozent Zr auf dem Strontiumoxid/Aluminiumoxid-Washcoat zu sorgen. Auf die Imprägnierung folgend wird der Monolith bei 90°C für 5 Stunden getrocknet und dann für 5 Stunden bei 550°C kalziniert. Exposition gegen einen simulierten Abgasstrom zeigt daß die NO_x -Falle des vergleichenden Beispiels gegenüber dem Platin allein eine verbesserte NO_x -Abfangeffizienz besitzt.

Patentansprüche

1. Eine Stickoxidfalle, nützlich um in den während des Magerverbrennungs-Betriebes eines Verbrennungsmotors generierten, im Abgas vorhandenen Stickoxide abzufangen und diese absorbierten Stickoxide freizugeben, wenn die Sauerstoffkonzentration der Abgase erniedrigt wird, wobei diese Falle umfaßt: einen porösen Träger, beladen mit 6–15 Gewichtsprozent Strontiumoxid; und
 - (a) 0,5–5 Gewichtsprozent Edelmetall, ausgewählt aus Platin, Palladium, Rhodium und Mischungen davon;
 - (b) 3,5–15 Gewichtsprozent Zirkon; und
 - (c) 15–30 Gewichtsprozent saurem Sulfat; wobei die Komponenten (a), (b) und (c) zusammen auf den mit Strontiumoxid beladenen Träger geladen werden; und wobei jedes der Gewichtsprozentage einzeln auf dem Gewicht des Trägers basiert.
2. Eine Stickoxidfalle gemäß Anspruch 1, in der dieser Träger Aluminiumoxid umfaßt.
3. Eine Stickoxid-Falle gemäß Anspruch 2, in der dieses Aluminiumoxid mindestens 50% Gamma-Aluminiumoxid umfaßt.
4. Eine Stickoxidfalle gemäß Anspruch 1, in der Strontiumoxid durch Imprägnierung aus einem löslichen Salz von Strontium und nachfolgende Kalzinierung des imprägnierten Trägers in Gegenwart von Sauerstoff auf diesem Träger bereitgestellt wird.

5. Eine Stickoxidfalle gemäß Anspruch 1, in der (a), (b) und (c) auf dem mit Strontiumoxid beladenen Träger durch Imprägnierung aus einer Lösung einer Mischung von löslichen Precursoren von Zirkon-, Edelmetall- und Sulfatverbindungen bereitgestellt werden.

6. Eine Stickoxidfalle gemäß Anspruch 5, in der dieses (a), (b) und (c) auf diesem mit Strontiumoxid beladenen Träger durch Imprägnierung aus einer Lösung von mindestens einem von je: (i) löslicher Säure oder saurem Salz dieses Edelmetalls, (ii) lösliches Salz des Zirkoniums; und (iii) Schwefelsäure, löslichen Sulfatsalzen und Schwefel und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen bereitgestellt wird.

7. Eine Stickoxidfalle gemäß irgendeinem der vorstehenden Ansprüche, in der das Gewichtsverhältnis von Zirkon zu Sulfat ungefähr 1 : 1 bis 1 : 7 beträgt.

8. Eine Stickoxidfalle gemäß Anspruch 7, in der das Gewichtsverhältnis von Zirkon zu Sulfat ungefähr 1 : 3 beträgt.

9. Ein Verbrennungsmotor-Abgaskatalysator-System, das eine Stickoxidfalle wie in irgendeinem der vorstehenden Ansprüche beansprucht umfaßt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

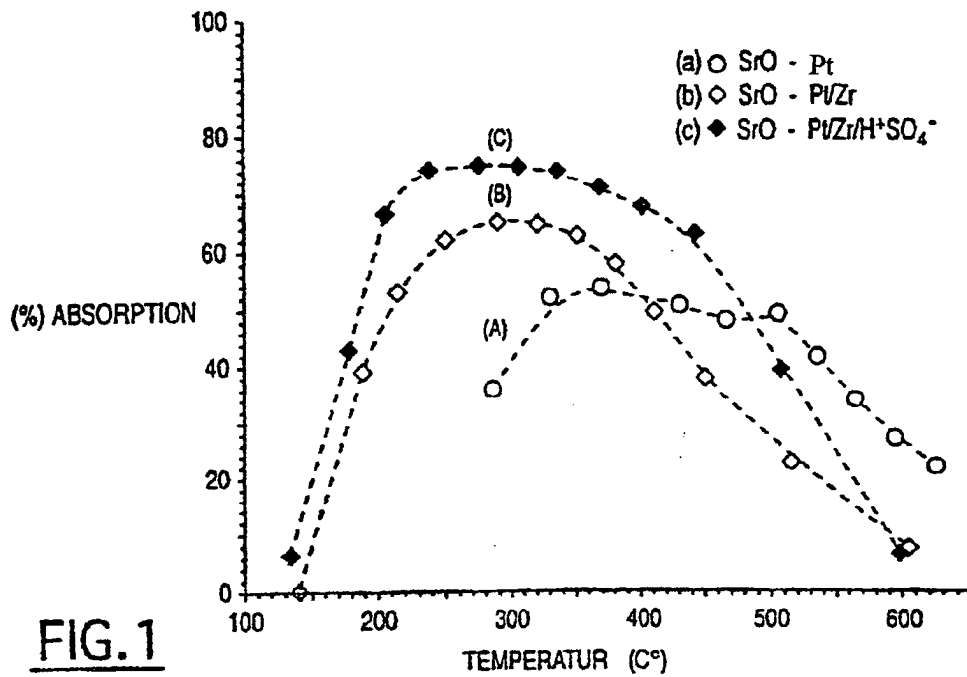


FIG. 1

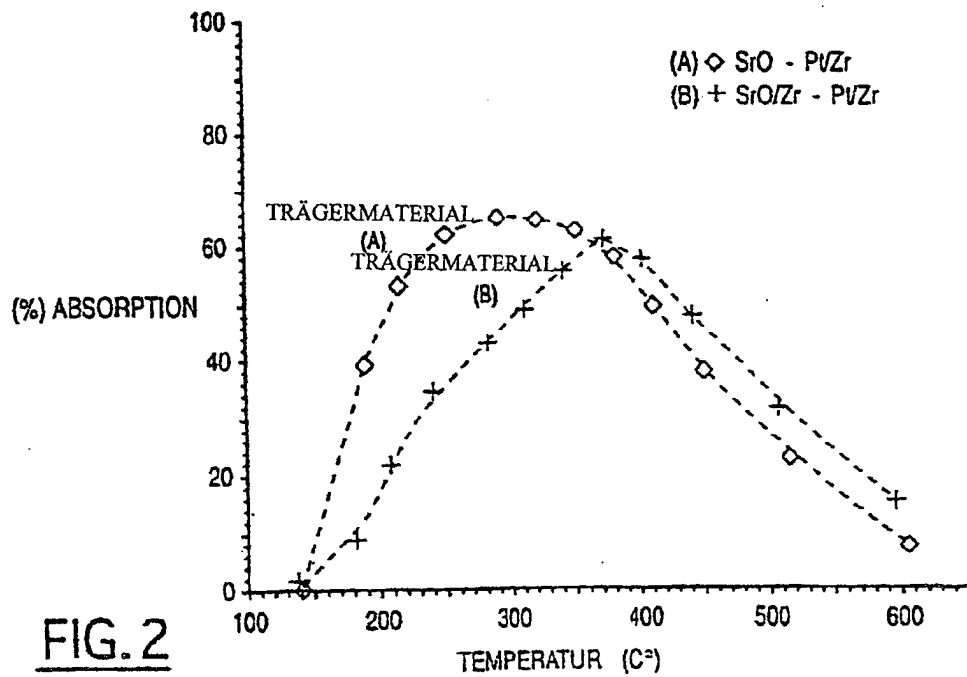


FIG. 2

