



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 438 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) F 01 N 3/10
B 01 D 53/36

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD F 01 N / 339 672 5	(22)	11.04.90	(44)	20.02.92
(31)	20173A/89	(32)	17.04.89	(33)	IT
(71)	siehe (73)				
(72)	Italiano, Pietro; Colombo, Bruno, IT				
(73)	S. S. T. SOLID STATE TECHNOLOGIES S. r. l., (Italian Limited Liability Co.), Cernusco Sul Naviglio (Prov. Milan), IT				
(74)	Findeisen u. Neumann, Patentanwälte, Altchemnitzer Straße 40, O - 9048 Chemnitz, DE				
(54)	Katalytischer Oxydations- und Reduktionskonverter für Abgase von Innenverbrennungsmotoren				

(55) katalytischer Oxydations- und Reduktionskonverter; Abgase von Verbrennungsmotoren; Verbrennung unverbrannter Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids; Reduktion der Stickoxide; Katalysatoren
(57) Ein katalytischer Oxydations- und Reduktionskonverter für Abgase von Verbrennungsmotoren zur vollständigen Verbrennung der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids sowie zur Reduktion der Stickoxide zu elementarem Stickstoff und Sauerstoff. Als Katalysatoren für den genannten Konverter werden Oxide von Metallen verwendet, die aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, La und Ce ausgewählt und unter Berücksichtigung der Umweltverträglichkeit in ihrer inaktiven Form eingesetzt werden.

Patentansprüche:

1. Ein katalytischer Oxydations- und Reduktionskonverter für Abgase von Verbrennungsmotoren, die mit verbleitem Kraftstoff, bleifreiem Kraftstoff oder Alkohol betrieben werden; **gekennzeichnet** dadurch, daß es sich bei den verwendeten Katalysatoren um Oxide von Metallen handelt, die aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, La, Ce ausgewählt werden.
2. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß es sich bei den genannten Oxiden um reine oder um Trägeroxide handelt.
3. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß es sich bei den genannten Oxiden um Einzel- oder Mischoxide oder um Oxidgemische handelt.
4. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Oxide in Form von Pillen, Tabletten, Ringen oder Perlen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 20 mm vorliegen.
5. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Oxide in Form von längsgeriffelten Monolithen vorliegen.
6. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Metalloxidkatalysatoren auf einem keramischen Träger dispergiert werden.
7. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Metalloxidkatalysatoren auf einem Metallträger dispergiert werden.
8. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Katalysatoren eine spezifische Oberfläche zwischen 1 und 200 m²/g besitzen.
9. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Katalysatoren aus einem Gemisch aus Kupfer-, Chrom- und Bariumoxid mit einem Cu:Cr-Masseverhältnis zwischen 1:2 und 2:1 bestehen.
10. Ein Konverter gemäß Anspruch 7, **gekennzeichnet** dadurch, daß die genannten Katalysatoren durch Brennen über einen Zeitraum von 20 bis 50 Minuten bei einer Temperatur zwischen 800 und 1000°C wärmestabilisiert werden.
11. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß er am Schalldämpferauslaß angebracht wird und mit einem ummantelten elektrischen Widerstandsheizelement ausgerüstet ist.
12. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß er am Auslaß des Motorkrümmers angebracht wird.
13. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, **gekennzeichnet** dadurch, daß die Temperatur des Katalysatorbetts während des Normalbetriebs zwischen 350 und 850°C liegt.
14. Ein Konverter gemäß Anspruch 1, der bei spezifischen Gasströmungsgeschwindigkeiten zwischen 2000 und 100000 Volumeneinheiten Gas pro Volumeneinheit des Katalysators pro Stunde arbeitet.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf einen katalytischen Konverter, der im Abgassystem eines Verbrennungsmotors eingesetzt wird, um unvollständig verbrannte Produkte aus dem Abgas vor dessen Emission in die Umwelt zu beseitigen und um dessen Auswirkungen auf die Umwelt zu verringern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Katalysatoren werden bekanntlich zur Herabsetzung des Anteils an schädlichen Gasen im Abgas eines Verbrennungsmotors eingesetzt.

Derartige schädliche Gase bestehen im wesentlichen aus unverbrannten Kohlenwasserstoffen, aufgespalteten Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden.

Das Problem wurde mittels eines sogenannten katalytischen Muffels gelöst, in dem die Kohlenwasserstoffe und das Kohlenmonoxid unter Verwendung von Katalysatoren auf der Basis von Edelmetallen wie Platin und Rhodium vollständig verbrannt und die Stickoxide zersetzt werden.

Diese Lösung besitzt jedoch verschiedene Nachteile, wie zum Beispiel die hohen Kosten von Platin und Rhodium und die Tatsache, daß Katalysatoren auf der Basis dieser beiden Metalle äußerst empfindlich gegenüber einer Vergiftung durch die im Kraftstoff enthaltenen Elemente Blei und Schwefel sind. Aus diesem Grunde ist es erforderlich, daß der verwendete Kraftstoff bleifrei ist und MTBE (Methyl-*t*-butylether) als Antiklopfmittel enthält. Dadurch entstehen wiederum Probleme hinsichtlich der Emission zyklischer Kohlenwasserstoffe.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Verfasser haben einen katalytischen Oxydations- und Reduktionskonverter für Abgase von Verbrennungsmotoren entwickelt, bei dem die Nachteile der bisherigen Technik überwunden wurden. Der von uns entwickelte katalytische Konverter ist in der Lage, den Anteil der schädlichen Gase bei Motoren zu verringern, die mit verbleitem Kraftstoff, bleifreiem Kraftstoff oder Alkohol betrieben werden.

Der genannte Konverter ist dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den verwendeten Katalysatoren um einzelne Oxide oder Oxidgemische von Metallen handelt, die aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, La und Ce ausgewählt werden.

Er kann entweder am Auslaß des Schalldämpfers oder am Auslaß des Motorkrümmers montiert werden. Im erstgenannten Fall wird er mittels eines elektrischen Widerstandsheizelements auf Reaktionstemperatur erwärmt. Im zweiten Fall erzeugt die Abgaswärme schnell und automatisch die erforderliche Auslösetemperatur auf dem Katalysator. Die Oxydations- und Reduktionsreaktionen verlaufen exotherm und erhalten im Katalysatorbett Temperaturen aufrecht, die die Fortsetzung des katalytischen Prozesses gewährleisten.

Ausführungsbeispiel

Anhand der nachstehenden detaillierten Beschreibung sollen die charakteristischen Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen katalytischen Konverters für Abgase von Verbrennungsmotoren weiter verdeutlicht werden.

Der genannte katalytische Konverter besteht aus einer mit einem Katalysator gefüllten Metallkammer, die im Abgasauslaßsystem eines Verbrennungsmotors eingesetzt wird, um Schadstoffe zu entfernen, bevor diese in die Umwelt emittiert werden.

Die Abgase enthalten zusätzlich zu gasförmigen Verbrennungsprodukten auch aufgesplante und unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide. Der Konverter soll eine vollständige Verbrennung der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids sowie eine Reduktion der Stickoxide auf Stickstoff und Sauerstoff in elementarer Form bewirken. Der erfindungsgemäße Konverter eignet sich nicht nur für Motoren, die mit verbleitem Kraftstoff betrieben werden, sondern auch für solche, die mit bleifreiem Kraftstoff oder Alkohol laufen, wobei er im letztgenannten Fall die aromatischen Kohlenwasserstoffe beseitigt, die durch die entsprechende Verbrennung in beträchtlichen Mengen entstehen.

Der Konverter kann am Auslaß des Schalldämpfers oder am Auslaß des Motorkrümmers angeordnet werden. Im ersten Fall wird der Katalysator durch ein ummanteltes elektrisches Widerstandsheizelement auf einer für die Reaktion ausreichenden Temperatur gehalten. Im zweiten Fall ist keine Heizvorrichtung erforderlich, da sich der Katalysator unmittelbar am Abgasauslaß des Motors befindet.

Der Katalysator besteht aus Oxiden von Metallen, die aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sn, Ba, La und Ce ausgewählt werden. Bei den genannten Oxiden kann es sich entweder um reine oder um Trägeroxide handeln, und sie können als Einzeloxide, Mischoxide und Oxidgemische vorliegen.

Die Katalysatoren können in Form von Pillen, Tabletten, Perlen oder Ringen mit einem Durchmesser zwischen 1 und 20 mm oder als längsgeriffelte Monolithen mit geeigneter Form vorliegen.

Die Katalysatoren, bei denen es sich entweder um reine oder um Trägeroxide handelt und die als Einzel- oder Mischoxide vorliegen, können auf keramischen Monolithen oder auf einem Trägermetall dispergiert werden.

Durch die vorstehend genannten Abmessungen wird ein geringer Gasdruckabfall im Katalysatorbett gewährleistet.

Die spezifische Oberfläche der Katalysatoren liegt zwischen 1 und 200 m²/g.

Sie sind sehr aktiv und lassen sehr hohe spezifische Gasströmungsgeschwindigkeiten zu, die typischerweise zwischen 2000 und 100 000 Volumeneinheiten Gas pro Volumeneinheit des Katalysators pro Stunde liegen.

Bei den Katalysatoren gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die Temperatur, bei der die schädlichen Abgase von Verbrennungsmotoren die Reaktion mit Luft auslösen, zwischen 200 und 400°C.

Wir haben herausgefunden, daß von den verschiedenen vorstehend genannten Katalysatorsystemen, denen möglicherweise unterschiedliche Prozentsätze Pt und Pd beigemischt sind, vor allem jene Katalysatorsysteme besonders aktiv bei der Oxydation und Reduktion von Abgasen von Verbrennungsmotoren sind, die aus Kupferoxiden, Chromtrioxid und Bariumoxid mit einem Cu:Cr-Masseverhältnis zwischen 1:2 und 2:1 bestehen.

Diese Katalysatoren werden als Extrudat durch Aufspaltung von Salzen hergestellt und vor ihrer Einbringung in den katalytischen Konverter etwa 20–50 Minuten bei 800 bis 1 000°C in Luft gebrannt, um ihr Verhalten unabhängig von der Betriebstemperatur zu stabilisieren.

Der erfindungsgemäße Konverter besteht aus einem Stahlzylinder mit ausreichendem Volumen, der hinter dem Abgaskrümmers der Motorzylinder eingebaut und mit dem üblichen Abgasrohr verbunden wird.

Der Konverter kann mit einer Öffnung versehen sein, die der Inspektion, Auffüllung und gegebenenfalls dem Wechsel des Katalysators dient.

Er kann mit einem Temperaturfühler zur Überwachung des Katalysatorwirkungsgrades ausgerüstet sein.

Zur Stützung und Aufnahme der Katalysatormasse befindet sich vor und hinter dem Konverter ein Nickel-Chrom-Drahtsieb mit geeigneter Maschengröße.

Die Temperatur des Katalysatorbetts liegt während des Normalbetriebs zwischen 350 und 850°C. Diese Temperaturen lassen die Verwendung der üblichen Werkstoffe zu.

Darüber hinaus gewährleistet jene Eigenschaft des Katalysators, aufgrund der sich der Oxydationszustand in Abhängigkeit von der Temperatur ändert, daß die Stickoxide zu elementarem Stickstoff reduziert werden.

Bei Einbau eines erfindungsgemäßen Konverters, der als Katalysator ein Gemisch aus Kupfer-, Chrom- und Bariumoxid enthält, in den Schalldämpferauslaß eines mit verbleitem Kraftstoff betriebenen Motors und Halten der Katalysatortemperatur auf mehr als 300°C enthält das aus dem Konverter austretende Abgas etwa 30 ppm unverbrannte Kohlenwasserstoffe, weniger als 100 ppm CO und etwa 2 ppm Stickoxide.

Bei Einbau des erfindungsgemäßen Konverters, der als Katalysator ein Gemisch aus Kupfer-, Chrom- und Bariumoxid enthält, unmittelbar hinter dem Krümmer eines mit verbleitem Kraftstoff betriebenen Verbrennungsmotors werden die gleichen Ergebnisse erzielt.

In einem praktischen Versuch wurden Konverter gemäß der vorliegenden Erfindung in einen FIAT Regata, Baujahr 1983, und einen FIAT Chroma CHT, Baujahr 1986, eingebaut. Beide Fahrzeuge waren mit einem Weber-Saugvergaser ausgerüstet und liefen mit verbleitem Superkraftstoff.

Der Katalysator besaß folgende Kennziffern:

- chemische Zusammensetzung (in Ma.-%): 26% Cu, 21% Cr, 11% BaO;
- spezifische Oberfläche: 65m²/g;
- mittlere Dichte: 1,5g/cm³;
- Gesamtporenvolumen: 0,45cm³;
- mittlerer Porenradius: 70 Angström;
- Pillengröße: 3mm

Jeder Konverter wurde mit 2000g des Katalysators gefüllt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Konverter blieben 2 Wochen eingebaut, wobei der Motor einige Stunden pro Tag lief und insgesamt eine Strecke von etwa 5000 km hauptsächlich im Stadtverkehr zurückgelegt wurde.

Am Ende dieses Zeitraums arbeiteten die Konverter noch perfekt.

Aus der vorstehenden Beschreibung ist ersichtlich, daß mit den erfindungsgemäßen Konvertern die Nachteile der bisherigen Technik überwunden werden. Sie sind wirtschaftlich, werden durch die im Kraftstoff enthaltenen Elemente Blei und Schwefel nicht vergiftet, werden keinem Wärmeschock ausgesetzt und erzeugen keinerlei Schadstoffe.

Tabelle 1: Analyse von Autoabgasen

Substanz	FIAT Regata		Gaschromatographie		FIAT Croma		Chemilumineszenz:		Chemilumineszenz:	
	Infrarotuntersuchung mit BOSCH-Ausrüstung und Service-Verfahren				Motor bei 3500 U/min		Motor bei 3500 U/min		Motor bei 3500 U/min	
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Kohlenwasser- stoffe (ppm)	> 1000	25-35	Sättigung	25-30						
CO (%)	2-3	nicht meßbar	Sättigung	< 0,01						
NO _x ppm					> 2000	1,1	> 2000	1-2		

(a) Motor ohne katalytischen Konverter

(b) Motor mit katalytischem Konverter