



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 102 54 661 A1** 2004.06.09

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **102 54 661.4**

(22) Anmeldetag: **22.11.2002**

(43) Offenlegungstag: **09.06.2004**

(51) Int Cl.7: **B01J 37/02**

(71) Anmelder:
Umicore AG & Co.KG, 63457 Hanau, DE

(74) Vertreter:
Vossius & Partner, 81675 München

(72) Erfinder:
**Domesle, Rainer, Dr., 63755 Alzenau, DE; Kreuzer,
Thomas, Dr., 61184 Karben, DE; Lox, Egbert, Dr.,
36355 Grebenhain, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Beschichtung eines Katalysatorträgers enthaltend zwei unterschiedliche Teilstrukturen mit einer katalytisch aktiven Beschichtung und dadurch erhaltener Katalysator**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Katalysatorträgers mit einer katalytisch aktiven Beschichtung unter Verwendung einer Beschichtungsdispersion, wobei der Katalysatorträger wenigstens zwei Teilstrukturen enthält, die sich durch ihr Aufnahmevermögen für die Beschichtungsdispersion unterscheiden. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß das Aufnahmevermögen der Teilstrukturen durch Vorbelegen des Katalysatorträgers mit einem ausbrennbaren Material oder mit Flüssigkeit relativ zueinander verändert und danach die katalytische Beschichtung in bekannter Weise auf den Filterkörper aufgebracht, getrocknet und/oder calciniert wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Katalysatorträgers, welcher zwei unterschiedliche Teilstrukturen enthält, mit einer katalytisch aktiven Beschichtung sowie die mit diesem Verfahren erhaltenen Katalysatoren.

[0002] Katalysatorträger, welche zwei unterschiedliche Teilstrukturen enthalten, werden zunehmend auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse eingesetzt. Vornehmlich handelt es sich dabei um Filterkörper für die Entfernung von Rußpartikeln aus dem Abgas insbesondere von Dieselmotoren.

Stand der Technik

[0003] In der Vergangenheit sind verschiedene Filtertypen für diesen Anwendungszweck bekannt geworden. Weit verbreitet sind die sogenannten Wandflußfilter. Es handelt sich hierbei um monolithische Filterkörper mit zylindrischer Form die von einer Eintrittsstirnfläche bis zu einer Austrittsstirnfläche von parallelen Strömungskanälen für das Abgas durchzogen werden. Die Filterkörper bestehen aus einem einheitlichen porösem keramischem Material und werden zum Beispiel durch Extrusion hergestellt. Zur Erzwingung der Filterwirkung sind die Strömungskanäle an den Ein- und Austrittsstirnflächen wechselseitig verschlossen, so daß die Strömungskanäle in Eintritts- und Austrittskanäle unterteilt sind und das Abgas beim Durchströmen des Filterkörpers von den Eintrittskanälen durch die porösen Trennwände zwischen den Kanälen in die Austrittskanäle übertreten muß. Dabei werden die im Abgas enthaltenen Rußpartikel aus dem Abgasstrom herausgefiltert und auf den Wänden der Eintrittskanäle abgelagert.

[0004] Ein weiterer Filtertyp ist zum Beispiel in den Dokumenten DE 197 04 147 A1 und DE 201 17 873 U1 beschrieben. Die Filterkörper dieses Filtertyps enthalten zur Zurückhaltung von Partikeln aus einem den Filterkörper durchströmenden Gasstrom gasundurchlässige erste Lagen und gasdurchlässige zweite Lagen, welche so angeordnet sind, daß für das Abgas durchströmbare Kanäle gebildet sind. Die gasdurchlässigen zweiten Lagen bestehen aus porösen Filtermatten und die gasundurchlässigen ersten Lagen sind mit Schaufeln versehen, die in die durchströmbaren Kanäle hineinragen und das Abgas überwiegend auf die porösen zweiten Lagen richten und durch diese hindurchleiten. Ein besonderer Vorteil dieser Filter ist ihre verringerte Neigung zur Verstopfung infolge von Rußablagerungen. Diese Filter enthalten also zwei unterschiedliche Teilstrukturen, nämlich die porösen Filtermatten und die gasundurchlässigen ersten Lagen. Filterkörper dieses Typs werden im folgenden auch als Filterkatalysatoren bezeichnet, um sie von den Wandflußfiltern zu unterscheiden.

[0005] Zusätzlich zur Abscheidung und Entfernung von Rußpartikeln aus dem Abgas wird häufig eine ka-

talytische Behandlung des Abgases und/oder einer dem Abgas zugegebenen Komponente, wie beispielsweise Harnstoff, gewünscht. Zu diesem Zweck kann das Filter katalytisch beschichtet werden. Bei diesen Beschichtungen kann es sich um oxidationsaktive Beschichtungen, welche Platin und/oder Palladium als katalytisch aktive Komponenten enthalten, oder auch um sogenannte Rußzündbeschichtungen handeln, welche zum Beispiel Ceroxid und/oder Vanadiumoxid enthalten. Beschichtungen mit anderen katalytischen Wirkungen wie zum Beispiel der Speicherung von Stickoxiden und der selektiven katalytischen Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak sind ebenfalls bekannt.

[0006] Bevorzugt handelt es sich bei den katalytischen Beschichtungen dieser Filter um sogenannte Dispersionsbeschichtungen, in denen die katalytisch aktiven Komponenten in hochdispenser Form auf feinteiligen Trägermaterialien wie zum Beispiel aktivem Aluminiumoxid vorliegen. Diese Art der Beschichtungen gewährleistet eine optimale Ausnutzung des katalytischen Potentials der katalytisch aktiven Komponenten. Die mit den katalytisch aktiven Komponenten belegten Trägermaterialien werden im folgenden als Katalysatormaterial bezeichnet.

[0007] Zur Beschichtung der Filterkörper wird das Katalysatormaterial zunächst in einer Trägerflüssigkeit, zumeist Wasser, dispergiert. Zur Beschichtung werden die Filterkörper dann zum Beispiel mit der Dispersion übergossen, in die Dispersion getaucht oder die Dispersion wird in die Filterkörper eingesaugt oder eingepumpt. Überschüssige Beschichtungsdispersion wird danach durch Ausblasen mit Preßluft oder durch Aussaugen entfernt. Anschließend wird die Beschichtung getrocknet und/oder bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C calciniert. In einer bevorzugten Ausführungsform findet die Temperaturbehandlung zwischen 300 und 700°C statt. Die hier beschriebenen Techniken sind dem Fachmann auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse bekannt und bedürfen daher keiner detaillierteren Erläuterung.

[0008] Ein wesentliches Problem bei der Beschichtung von Filterkatalysatoren besteht darin, daß ihre beiden Teilstrukturen ein unterschiedliches Aufnahmevermögen für die Beschichtungsdispersion aufweisen. Im Falle der Filterkatalysatoren wird der größte Teil der auf dem Filterkörper aufgebrachtene Beschichtungsdispersion in der porösen Filtermatte abgeschieden. Die Poren werden dadurch verstopft und somit die Filterwirkung zunichte gemacht. Der Filterkörper wirkt dann nur noch als einfacher Durchflußmonolith mit erhöhtem Abgasgedruck.

Aufgabenstellung

[0009] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Probleme und Nachteile des Standes der Technik zu überwinden. Ferner soll ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches es gestattet, einen Ka-

talysatorträger, welcher zwei unterschiedliche Teilstrukturen enthält, die sich durch ein unterschiedliches Aufnahmevermögen für eine Beschichtungsdispersion auszeichnen, mit einer katalytisch aktiven Beschichtung zu beschichten, wobei die Beschichtungskonzentrationen auf den Teilstrukturen weitgehend unabhängig voneinander einstellbar sein sollen. Insbesondere soll vermieden werden, daß eine poröse Teilstruktur des Katalysatorträgers durch übermäßige Ablagerung von Beschichtungsdispersion in ihrer Funktion beeinträchtigt oder sogar gänzlich unbrauchbar wird.

[0010] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Aufnahmevermögen mindestens einer Teilstruktur durch Vorbelegen des Katalysatorträgers verändert und danach die katalytische Beschichtung aufgebracht wird. Bevorzugt wird das Aufnahmevermögen der Teilstrukturen relativ zueinander verändert. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Änderung des Aufnahmevermögens durch Porenfüllung, hydrophile und/oder hydrophobe Ausstattung der Teilstruktur(en). Bevorzugt erfolgt die Änderung des Aufnahmevermögens durch Porenfüllung, und/oder hydrophobe Ausstattung der Teilstruktur(en). Das Aufbringen der katalytischen Beschichtung auf den Filterkörper erfolgt vorzugsweise in bekannter Weise. Nach dem Aufbringen wird die Beschichtung getrocknet und/oder calciniert. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt das Trocknen und/oder Calcinieren nach dem Ausbringen des katalytischen Materials und nach dem Vorbelegen mit mindestens einem Vorbelegungsmedium.

[0011] In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird bei der Temperaturbehandlung für die katalytische Beschichtung das Vorbelegungsmedium ausgetrieben. In einer weiteren bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform erfolgt das Austreiben des Vorbelegungsmittels mittels zusätzlicher Maßnahmen, wie vorzugsweise einer weiteren Temperaturbehandlung.

[0012] Das Vorbelegen des Katalysatorträgers erfolgt vorzugsweise mit mindestens einem ausbrennbaren Material und/oder mindestens einem verdampfbaren bzw. verdunstbaren Material als Vorbelegungsmedium.

[0013] Als verdampfbares bzw. verdunstbares Material wird vorzugsweise eine wassermischbare Flüssigkeit, eine nicht wassermischbare Flüssigkeit oder Wasser verwendet.

[0014] Als ausbrennbares Material werden vorzugsweise Polyvinylalkohol, Wachs oder andere hydrophobe Stoffe verwendet. Diese werden in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung in gelöster Form oder als Emulsion aufgebracht und bevorzugt vor dem Aufbringen der katalytischen Beschichtung getrocknet. Auf diese Weise wird vorzugsweise auf mindestens einer Teilstruktur eine hydrophobe Ausstattung erzeugt.

[0015] Bevorzugt werden wassermischbare Flüssigkeiten wie Alkohole oder nicht wassermischbare

organische Flüssigkeiten wie Kohlenwasserstoffe zur Vorbelegung und Porenfüllung eingesetzt. Besonders bevorzugt wird Wasser eingesetzt.

[0016] Das Verfahren ist besonders für die Beschichtung von sogenannten Filterkatalysatoren geeignet, die sich durch zwei Teilstrukturen unterschiedlicher Porosität und damit unterschiedlichem Aufnahmevermögen für die Beschichtungsdispersion auszeichnen. Eine erste Teilstruktur der Filterkatalysatoren enthält zum Beispiel eine poröse Filtermatte, während eine zweite Teilstruktur eine unporöse, beispielsweise glatte, Metallfolie aufweist.

[0017] Die Vorbelegung des Katalysatorträgers erfolgt vorzugsweise durch Kontaktieren mit mindestens einem Vorbelegungsmedium.

[0018] Die Vorbelegung des Katalysatorträgers erfolgt vorzugsweise durch Eintauchen in Wasser oder flüssiges Wachs. Hierdurch werden die Poren der porösen Teilstruktur mit der Vorbelegungsflüssigkeit teilweise oder vollständig gefüllt, so daß bei der darauffolgenden Beschichtung die Beschichtungsdispersion nicht mehr in die Tiefe der porösen Teilstruktur eindringen kann. Das teilweise Füllen kann durch entsprechendes Ausblasen oder Antrocknen eingestellt werden, nachdem der Katalysatorträger vollständig getaucht wurde. Ein weiteres, besonders geeignetes Verfahren stellt das Aufsaugen dar, bei dem der Körper mit der einen Stirnseite in eine Flüssigkeit gestellt und diese mittels Kapillarkräften selektiv in der porösen Teilstruktur des Katalysatorträgers hochsteigt. Durch diese Maßnahme kann gezielt das Aufnahmevermögen der beiden Teilstrukturen für die Beschichtungsdispersion relativ zueinander verändert werden.

[0019] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das mindestens eine Vorbelegungsmedium ein katalytisch aktives Material oder eine Vorstufe davon auf.

[0020] Das katalytisch aktive Material bzw. dessen Vorstufe verbleibt nach dem Austreiben zumindest auf der mindestens einen, vorzugsweise der porösen, Teilstruktur und bildet somit eine zusätzliche katalytische Beschichtung. In einer bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird, bei einer Vorbelegung eines Katalysatorträgers mit 2 Teilstrukturen mit Wasser, dem Wasser Cernitrat zugesetzt, das nach Aufbringung der Beschichtungsdispersion, vorzugsweise auf die unporöse Teilstruktur, nach Trocknung und/oder Calcinierung in Form von Ceroxid auf der porösen Teilstruktur zurückbleibt. Somit ist ein Katalysator ausbildbar, der auf mindestens einer Teilstruktur und/oder auf den Teilstrukturen Beschichtungen unterschiedlicher Komposition und/oder Funktion aufweist.

[0021] Es wurde in Beschichtungsversuchen mit Filterkatalysatoren, welche als poröse Teilstruktur ein Vlies mit unterschiedlichen Faserdurchmessern und als zweite, unporöse Teilstruktur gewellte Metallfolien aufwies, ermittelt, daß bei Vliesen mit Faserdurchmessern von 22 µm 95 % der gesamten Beschich-

tungsmasse im Vlies und nur 5 % auf der Metallfolie abgeschieden wurden. Bei Vliesen mit nur 12 µm Faserdurchmesser war das Verhältnis 98 % zu 2 %.
[0022] Durch Vorbelegen des Filterkatalysators mit Wasser kann erreicht werden, daß maximal 80, bevorzugt maximal 50 und besonders bevorzugt nur 30 % der gesamten Beschichtungsmasse auf dem Vlies abgeschieden werden. Dadurch wird verhindert, daß die Filterfunktion der porösen Teilstruktur des Filterkatalysators durch die Beschichtung zerstört wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung eines Katalysatorträgers mit einer katalytisch aktiven Beschichtung unter Verwendung einer Beschichtungsdispersion, wobei der Katalysatorträger wenigstens zwei Teilstrukturen enthält, die sich durch ihr Aufnahmevermögen für die Beschichtungsdispersion unterscheiden, wobei, das Aufnahmevermögen mindestens einer Teilstruktur durch Vorbelegen des Katalysatorträgers verändert und danach die katalytische Beschichtung aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei, das Vorbelegen mit einem ausbrennbaren, verdunstbaren und/oder verdampfbaren Material erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei, als ausbrennbares Material Polyvinylalkohol, Wachs oder eine Wachsemulsion verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei, das Vorbelegen mit Wasser erfolgt.

5. Verfahren nach Anspruch 2, wobei, das Vorbelegen mit einer wassermischbaren Flüssigkeit erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei, als wassermischbare Flüssigkeit Alkohole verwendet werden.

7. Verfahren nach Anspruch 2, wobei, das Vorbelegen mit einer nicht wassermischbaren organischen Flüssigkeit erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei, als nicht wassermischbare organische Flüssigkeit Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8 wobei, das Vorbelegungsmedium katalytisch aktives Material und/oder eine Vorstufe davon aufweist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei, als Katalysatorträger ein Filterkatalysatorträger eingesetzt wird, welcher als erste Teilstruktur eine poröse Filtermatte und als zweite Teilstruktur unporöse Metallfolie aufweist.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei, das Vorbelegen durch Eintauchen des Katalysatorträgers in ein Vorbelegungsmedium oder durch Aufsaugen eines Vorbelegungsmediums in den Katalysatorträger erfolgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei, die katalytische Beschichtung nach dem Aufbringen getrocknet und/oder calciniert wird.

13. Katalysator, herstellbar durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12.

14. Katalysator enthaltend einen Katalysatorträger und eine darauf aufgebrachte katalytisch aktive Beschichtung, wobei der Katalysatorträger wenigstens zwei Teilstrukturen aufweist, von denen eine erste Teilstruktur eine hohe Porosität und eine zweite Teilstruktur eine geringe Porosität aufweist und die katalytisch aktive Beschichtung mit einer Gesamtmasse auf dem Katalysatorträger vorliegt, wobei, maximal 80 % der Gesamtmasse der Beschichtung auf der Teilstruktur mit der hohen Porosität vorliegen.

15. Katalysator nach Anspruch 14, wobei, maximal 50 % der Gesamtmasse der Beschichtung auf der Teilstruktur mit der hohen Porosität vorliegen.

16. Katalysator nach Anspruch 14, wobei, maximal 30 % der Gesamtmasse der Beschichtung auf der Teilstruktur mit der hohen Porosität vorliegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen