



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 36 974 T2** 2007.10.31

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 027 930 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 36 974.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP98/04072**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 941 804.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/013981**

(86) PCT-Anmeldetag: **09.09.1998**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **25.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.08.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.01.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **31.10.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 29/064** (2006.01)

B01J 29/10 (2006.01)

B01J 29/20 (2006.01)

B01J 29/42 (2006.01)

B01J 29/66 (2006.01)

B01D 53/94 (2006.01)

F01N 3/08 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 29/06 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

24871297 **12.09.1997** **JP**

24870597 **12.09.1997** **JP**

27429997 **07.10.1997** **JP**

(73) Patentinhaber:

Toyota Jidosha Kabushiki Kaisha, Toyota, Aichi, JP

(74) Vertreter:

WINTER, BRANDL, FÜRNISS, HÜBNER, RÖSS, KAISER, POLTE, Partnerschaft, 85354 Freising

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

TAKAHASHI, Hiroaki, Toyota-shi Aichi-ken 471-8571, JP; TAKADA, Toshihiro, Toyota-shi Aichi-ken 471-8571, JP; KURACHI, Saeko, Toyota-shi Aichi-ken 471-8571, JP

(54) Bezeichnung: **ABGASKONTROLLKATALYSATOR**

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

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator zur Reinigung eines Abgases, einen Katalysator, der in einem Abgassystem eines Automobils zur Reinigung von schädlichen Komponenten in dem Abgas verwendet wird, insbesondere einen Katalysator vom KW-Adsorptions-Typ und NO_x-Selektiv-Reduktions-Typ, der selektiv NO_x in einem sauerstoffreichen Abgas reduzieren und entfernen kann, das von einem Dieselmotor oder ähnlichem ausgestoßen wird, durch an einem Zeolit-Träger absorbiertes KW.

Stand der Technik

[0002] Als Katalysator vom Typ der selektiven Reduktion von NO_x, der NO_x selektiv reduziert und reinigt, war ein Katalysator zur Reinigung eines Dieselabgases bekannt, der durch Beladung eines Katalysatormetalls auf einem Zeolit hergestellt ist. Da der Zeolit viele saure Plätze besitzt, so dass er sauer ist, ist er gut bezüglich der KW-adsorbierenden Kapazität und adsorbiert KW im Abgas. Deshalb wird selbst in einem sauerstoffreichen Abgas, wie z. B. dem Dieselabgas, die Atmosphäre eine stöchiometrische oder reiche Atmosphäre, in der KW in Nachbarschaft zu dem Katalysator reichlich vorhanden ist und NO_x mit dem adsorbierten KW reagiert und dadurch durch die katalytische Wirkung des geladenen Katalysatormetalls reduziert und reinigt.

[0003] Ferner weist der Zeolit eine crackende Wirkung auf und Zeolite wie Mordenit, ZSM-5 und ein ultrastabiler Zeolit vom Typ „Y“ (US-Y) zeigen besonders hohe crackende Wirksamkeit. Daher wird bei Verwendung der Zeolite als ein Katalysatorträger die SOF (Lösbare Organische Fraktion, Soluble Organic Fraction) in dem Dieselabgas einer Crackung unterworfen und wird zu niedrig molekularem KW, das eher reagiert, und so kann das NO_x wirksamer reduziert und gereinigt werden.

[0004] Daher wird bei Einspritzen von KW, wie z. B. leichtem Öl und Propan, in das Dieselabgas die Abgasatmosphäre zu einer stöchiometrischen oder reichen Atmosphäre umgewandelt und dadurch wird die NO_x-reinigende Kapazität erhöht. Auch in diesem Fall wird durch Verwendung eines Zeolit-Trägers die Atmosphäre benachbart zu dem Katalysator eine reiche Atmosphäre, in der KW reichlicher vorhanden sind und dementsprechend ist die Fähigkeit zur Reinigung von NO_x weiter erhöht.

[0005] Bei Katalysatoren vom KW-Adsorptionstyp, bei denen ein Zeolit als Träger verwendet wird, führt eine Verbesserung der KW-Adsorptionsfähigkeit zu einer Verbesserung der NO_x-Reinigungsfähigkeit. Jedoch haben neueste Studien ergeben, dass eine Erhöhung der KW-Adsorptionsfähigkeit nicht notwendigerweise eine Erhöhung der NO_x-Reinigungsfähigkeit zur Folge hat.

[0006] Eines der Gründe hierfür liegt darin, dass die so genannte KW-Vergiftung des Katalysatormetalls erfolgt, wenn das adsorbierte KW zur Adsorption auf dem Katalysator-Metall, wie z. B. Platin oder ähnlichem, desorbiert wird und die Aktivität des Katalysatormetalls sich verringert.

[0007] Ferner ist der Zeolit chemisch ein Tektaluminosilikat und Zeolite mit einer Vielfalt von Si/Al-Verhältnissen sind bekannt geworden. Und man machte die Erfahrung, dass die Eigenschaften von Zeoliten weitgehend von den Werten dieses Si/Al-Verhältnisses abhängen.

[0008] Da ein Zeolit mit einem kleinen Si/Al-Verhältnis viele saure Plätze aufweist und eine hohe Crackfähigkeit und eine hohe KW-Adsorptionsfähigkeit besitzt, ist ein Katalysator, der durch Laden eines Katalysatormetalls hierauf hergestellt wurde, gut bezüglich der NO_x-Reinigungsfähigkeit. Jedoch werden beim Zeolit mit vielen sauren Plätzen das in den Poren adsorbierte KW verkohlt und verursacht leicht ein Abdichten und verschließt das innere der Poren und im Ergebnis entsteht der Nachteil, dass die KW-adsorbierende Fähigkeit mit der Zeit abnimmt.

[0009] Ferner verliert ein Zeolit mit vielen sauren Plätzen die sauren Plätze leicht durch de-Al (die 4-Koordination wird in der Zylitstruktur zur 6-Koordination umgewandelt), wenn er einem hydrothermalen Beständigkeitstest unterworfen wird und dann entsteht der Nachteil, dass sich die Crack-Fähigkeit verringert. Weiterhin wächst beim Katalysator, bei dem ein Katalysator-Metall auf so einem Zeolit geladen ist, durch die de-Al, die aus dem hydrothermalen Beständigkeitstest resultiert, das Katalysatormetall körnchenartig, so dass sich die Aktivität beträchtlich verringert und der Nachteil erwächst, dass die Haltbarkeit gering ist.

[0010] Dagegen ist ein Zeolit mit einem großen Si/Al-Verhältnis dadurch vorteilhaft, dass es gut bezüglich der

Beständigkeit ist, da es weniger wahrscheinlich der de- unterworfen wird und da das Körnerwachstum des Katalysatormetalls das aus dem de-Al resultiert, unterdrückt ist. Da jedoch beim Zeolit mit einem großen Si/Al-Verhältnis die saueren Plätzen weniger sind, sind die Adsorptionsfähigkeit und die Crackfähigkeit gering, so dass das Problem besteht, dass die NO_x -Reinigungsfähigkeit anfangs gering ist.

[0011] Nebenbei bemerkt, sind Schwefeloxide (SO_x), die aus der Verbrennung von Schwefelkomponenten in dem Brennstoff stammen, in dem Abgas enthalten und es entsteht der Nachteil, dass die katalytische Aktivität des Katalysatormetalls abnimmt, wenn diese SO_x -Komponenten an dem katalytischen Metall (speziell Pt) adsorbiert werden. Dies wird als SO_x -Vergiftung bezeichnet.

[0012] Als Verfahren zur Verhinderung der SO_x -Vergiftung ist es möglich, an ein Verfahren zu denken, bei dem eine alkalische Komponente, wie z. B. ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall, zusammen mit dem katalytischen Metall geladen wird. Da nämlich SO_x mit größerer Wahrscheinlichkeit an der alkalischen Komponente als an dem Katalysatormetall, wie z. B. Platin, adsorbiert, wird die SO_x -Vergiftung des Katalysatormetalls unterdrückt und die hohe katalytische Aktivität aufrechterhalten.

[0013] Wenn jedoch die alkalische Komponente geladen wird, ist die SO_x -Vergiftung des Katalysatormetalls unterdrückt, jedoch die alkalische Komponente vorzugsweise an den saueren Plätzen eines Zeolits geladen. Daher führt die Neutralisation zum Verschwinden der saueren Plätze und es entsteht ein Nachteil, dass die Haupteigenschaft eines Zeolits, nämlich die KW-Adsorptionsfähigkeit und die Crack-Fähigkeit, verringert wird.

[0014] Die vorliegende Erfindung wurde angesichts dieser Sachlage entwickelt und es ist ein Hauptzweck der vorliegenden Erfindung die Herstellung eines Abgasreinigungskatalysators vom KW-Adsorptionstyp, der anfangs eine hohe NO_x -Reinigungsfähigkeit besitzt und der die hohe Umwandlung nach einem Dauertest aufrechterhalten kann.

[0015] Weiterhin ist es eine zweite Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die NO_x -Reinigungsfähigkeit durch Unterdrückung der KW-Vergiftung des Katalysatormetalls weiter zu erhöhen, während die KW-Adsorptionsfähigkeit verbessert wird.

[0016] Weiterhin ist ein weiterer Zweck der vorliegenden Erfindung, die SO_x -Vergiftung des Katalysatormetalls zu unterdrücken und auch die Abnahme der hohen KW-Adsorptionsfähigkeit und der hohen Crack-Fähigkeit eines Zeolits zu unterdrücken.

[0017] EP 0 666 103 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen. Jedoch ist kein Katalysator offenbart, der NO_x in einer Atmosphäre von überschüssigem Sauerstoff mittels einem KW, der an Zeolit adsorbiert ist, reduziert und reinigt.

[0018] EP 0 852 966 offenbart einen NO_x -adsorbierenden und reduzierenden Katalysator. Jedoch ist ein Katalysator, der NO_x in einer Atmosphäre mit Sauerstoffüberschuss mittels von KW, das an Zeolit adsorbiert ist, reduziert und reinigt, auch nicht beschrieben.

Offenbarung der Erfindung

[0019] Es ist eine Eigenschaft eines Abgas reinigenden Katalysators, der die vorgenannten Aufgaben löst und in Anspruch 1 genannt ist, dass es ein Katalysator ist, der ein Gemisch von Pulvern eines ersten und zweiten Zeolits umfasst, wobei der erste Zeolit mit wenigstens einem Katalysatormetall aus der Gruppe Pt, Rh, Pd, Ir und Ag und wenigstens einer Alkalikomponente aus der Gruppe Alkalimetalle und Erdalkalimetalle beladen ist und der zweite Zeolit nicht mit einem Katalysatormetall oder einer Alkalikomponente beladen ist, wobei der erste Zeolit 1/4–1/2 Gewichtsanteil an allen Zeoliten ist und beide, der erste und der zweite Zeolit, in einem pulverisierten Zustand gemischt worden sind.

[0020] Es ist eine Eigenschaft eines Abgasreinigungskatalysators nach Anspruch 2, dass bei dem Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1 der erste Zeolit Poren besitzt, deren Durchmesser einen vorbestimmten Wert oder weniger haben und der zweite Zeolit Poren besitzt, deren Durchmesser den vorbestimmten Wert überschreiten.

[0021] Es ist eine Eigenschaft eines Abgasreinigungskatalysators nach Anspruch 3, dass bei dem Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 2 der vorbestimmte Wert 5.5 Å ist.

[0022] Es ist eine Eigenschaft eines Abgasreinigungskatalysators nach Anspruch 4, dass bei dem Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1 der erste Zeolit 1/4-1/2 Gewichtsverhältnis an allen Zeoliten ist. Der erste Zeolit kann Mordenit mit einem molaren Verhältnis (Si/Al) von 200 oder mehr, ZSM-5 mit 1.000 oder mehr, Zeolit vom Typ „Y“ mit 400 oder mehr, Zeolit vom Typ „A“ mit 400 oder mehr, Ferrierit mit 400 oder mehr oder Zeolit β mit 200 oder mehr einsetzen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0023] [Fig. 1](#) ist eine graphische Darstellung zur Illustration des Lastwechsels einer Dieselmachine, die bei der Bewertung in Beispielen verwendet wurde.

[0024] [Fig. 2](#) ist ein erläuterndes Diagramm zur schematischen Darstellung einer Struktur eines Abgasreinigungskatalysators eines Beispiels gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0025] [Fig. 3](#) ist eine Balkendarstellung zur Illustration von maximalen NO-Umwandlungen, die von Katalysatoren von Beispielen und Bezugsbeispielen anfangs und nach dem Dauertest erreicht wurden.

Beste Art zur Ausführung der Erfindung

[0026] Bei einem Abgasreinigungskatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung wird der Zeolit-Träger von dem ersten Zeolit, auf dem das Katalysatormetall und die Alkalikomponente geladen sind, und dem zweiten Zeolit, auf dem das Katalysatormetall nicht geladen ist, gebildet. An dem ersten Zeoliten, der mit dem Katalysatormetall beladen ist, werden KW durch das Katalysatormetall oxidiert und KW wird wesentlich weniger adsorbiert. Daher wird beim erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator KW im Abgas hauptsächlich an dem zweiten Zeolit adsorbiert.

[0027] Andererseits wird an dem ersten Zeolit NO durch das Katalysatormetall oxidiert und zu NO_x umgewandelt. KW werden freigesetzt, die an dem zweiten Zeolit adsorbiert werden und entsprechend wird die KW-Konzentration benachbart zum ersten Zeolit erhöht, NO_x werden wirksam reduziert und durch Reaktion von NO_x und KW zu N_2 gereinigt. Weiterhin werden die vorgenannten Vorgänge weiter aktiv umgesetzt, da die SOF in dem Abgas durch den zweiten Zeolit zu KW ge-crackt werden, die niedrige Molekulargewichte besitzen und die hoch reaktiv sind.

[0028] Durch diese Vorgänge weist der erfindungsgemäße Abgasreinigungskatalysator hohe NO_x -Reinigungsleistung auf.

[0029] Es ist möglich, für den ersten Zeolit und den zweiten Zeolit bei dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator einen natürlichen oder synthetischen Zeolit, wie z. B. Mordenit, ZSM-5, Zeolit Typ „Y“, Zeolit Typ „A“, Ferrierit, Zeolit β zu verwenden. Es ist möglich, eine einzige Art hiervon zu verwenden und es ist auch möglich zu mischen und eine Mehrzahl dieser Arten zu verwenden. Weiterhin können die Materialien des ersten Zeolits und des zweiten Zeolits verschieden sein, es kann aber auch identischer Zeolit verwendet werden.

[0030] Das Verhältnis zwischen dem ersten Zeolit und dem zweiten Zeolit kann vorzugsweise in den Bereich von 1/4-1/2 des Gewichts des ersten Zeolits, bezogen auf den Gesamtgehalt der Zeolite, fallen. Wenn der erste Zeolit mehr als 1/2 ist, entsteht der Nachteil, dass die KW-Adsorptionsfähigkeit nicht ausreichend sichergestellt werden kann. Wenn ferner der erste Zeolit 1/4 oder weniger, bezogen auf die gesamten Zeolite ist, entsteht der Fall, dass die Dispergierbarkeit des Edelmetalls abnimmt.

[0031] Als Edelmetall ist es möglich, ein Edelmetall wie Platin (Pt), Rhodium (Rh), Paladium (Pd), Iridium (Ir) und Silber (Ag) zu verwenden. Weiterhin ist es je nach dem speziellen Fall möglich, ein Grundmetall, wie z. B. Eisen, Kobalt und Nickel zu verwenden. Es ist möglich, das Edelmetall und das Grundmetall kombiniert zu verwenden.

[0032] Die Beladungsmenge des Katalysatormetalls hängt von den speziellen Metallen ab, wenn es jedoch z. B. Platin ist, ist es möglich, es auf den ersten Zeolit in einer Menge von 1 bis 3 g, bezogen auf 1 l eines Bienenwaben-Katalysatorträgers zu beladen.

[0033] Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators können das erste Zeolitpulver, das mit einem Katalysatormetall beladen wird, und das zweite Zeolitpulver, das nicht beladen wird, zu einem Pulvergemisch gemischt werden und das Pulvergemisch kann pelletisiert werden. Alternativ kann ein Bie-

nenwaben-Trägersubstrat mit dieser Pulvermischung zur Herstellung eines Bienenwabenkatalysators beschichtet werden.

[0034] Im Übrigen stellte sich heraus, dass die KW-Vergiftung des Katalysatormetalls eher auftritt bei höheren KW-Arten, die eine relativ große Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen. Dementsprechend ist es möglich, die KW-Vergiftung zu unterdrücken, indem man verhindert, dass die höheren KW-Arten mit dem Katalysatormetall in Kontakt kommen.

[0035] Außerdem wurde durch die Untersuchungen der vorliegenden Erfinder festgestellt, dass eine Beziehung zwischen dem Porendurchmesser eines Zeolits und der Anzahl von Kohlenstoffatomen von KW (Molekulargewichten), die in den Poren adsorbiert werden, besteht. In Poren von kleinem Durchmesser werden nämlich kleinere KW hauptsächlich adsorbiert, die eine kleine Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen und die molekular weniger sperrig sind, und in Poren von großem Durchmesser werden hauptsächlich höhere KW adsorbiert, die eine große Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen und die molekular sperriger sind.

[0036] Daher ist es beim erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator bevorzugt, dass der erste Zeolit Poren hat, deren Durchmesser einen vorbestimmten Wert oder weniger besitzen und dass der zweite Zeolit Poren hat, deren Durchmesser über den vorbestimmten Wert hinausgehen.

[0037] Da die höheren KW, die eine große Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen und die molekular sperrig sind, hauptsächlich an dem zweiten Zeolit adsorbiert werden, dessen Porendurchmesser den vorbestimmten Wert überschreiten, treten sie bei dieser Anordnung mit dem Katalysatormetall mit geringerer Wahrscheinlichkeit in Kontakt und die KW-Vergiftung des Katalysatormetalls wird unterdrückt.

[0038] Während die niedrigen KW, die eine kleine Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen und die molekular weniger sperrig sind, hauptsächlich an dem ersten Zeolit adsorbiert sind, deren Porendurchmesser einen vorbestimmten Wert oder weniger aufweisen, mit NO_x durch die katalytische Wirkung des darin geladenen Katalysatormetalls reagieren und das NO_x reduzieren und reinigen. Es ist zu beachten, dass da die niedrigen KW, die eine kleine Anzahl von Kohlenstoffatomen haben und molekular weniger sperrig sind, hochaktiv sind und unabhängig voneinander wahrscheinlich oxidiert werden, nicht erwartet wird, dass sie mit NO_x reagieren, wenn sie fern von dem Katalysatormetall adsorbiert werden. Jedoch reagieren in dem oben beschriebenen Katalysator die adsorbierten KW mit dem NO_x durch die katalytische Wirkung des Katalysatormetalls durch die katalytische Wirkung des Katalysatormetalls so, dass die NO_x wirksam reduziert und gereinigt werden, da das Katalysatormetall auf dem ersten Zeolit geladen ist, der die Poren eines vorbestimmten Wertes oder geringere besitzt und die niedrigeren KW, die eine kleine Zahl von Kohlenstoffatomen aufweisen und molekular weniger sperrig sind, an dem ersten Zeolit adsorbiert werden und da die KW in ausreichender Nähe zu dem Katalysatormetall sind.

[0039] Weiterhin werden die höheren KW, die an dem zweiten Zeolit adsorbiert werden, dessen Porendurchmesser den vorbestimmten Wert überschreiten, die eine große Zahl von Kohlenstoffatomen besitzen und die molekular sperrig sind, der Crackung durch den Zeolit unterworfen, wodurch die Anzahl der Kohlenstoffatome abnimmt und sie molekular weniger sperrig werden. Entsprechend werden die KW nach dem Cracken leicht von den Poren des zweiten Zeolits desorbiert und an dem ersten Zeolit adsorbiert und reagieren mit dem NO_x durch die katalytische Wirkung des Katalysatormetalls, so dass das NO_x reduziert und gereinigt wird.

[0040] Bezüglich des spezifischen Werts für den vorgenannten vorbestimmten Wert ist es möglich, ihn in trial-and-error-Art abhängig von den Typen des Katalysatormetalls und den Temperaturen des Abgases einzusetzen. Jedoch werden für die KW-Arten, die die KW-Vergiftung des Katalysatormetalls bewirken, KW mit einer Seitenkette, aromatische zyklische KW usw. aufgelistet. Die molekularen Durchmesser dieser KW-Arten übertreffen meistens 5,5 Å. Ferner sind KW-Arten, die die KW-Vergiftung des Katalysatormetalls nicht verursachen, lineare KW, wie z. B. Propan, Butan usw. und die molekularen Durchmesser dieser KW-Arten sind meistens 5 Å oder geringer. Daher ist es bevorzugt, dass für den ersten Zeolit ein Zeolit mit einem Porendurchmesser von 5,5 Å oder geringer verwendet wird, und dass für den zweiten Zeolit ein Zeolit mit einem Porendurchmesser über 5,5 Å verwendet wird.

[0041] Da z. B. der durchschnittliche Porendurchmesser von Ferrierit 4,8 Å ist, der durchschnittliche Porendurchmesser von ZSM-5 5,5 Å, der durchschnittliche Porendurchmesser von Mordenit 7 Å, der durchschnittliche Porendurchmesser von US-Y (Typ „Y“)-Zeolit 7,8 Å und der durchschnittliche Porendurchmesser von Zeolit β 8,0 Å ist, ist es bevorzugt, dass als erster Zeolit Ferrierit, ZSM-5 usw. und als zweiter Zeolit Mordenit, US-Y, Zeolit β usw. verwendet werden.

[0042] Eine Vielzahl von Zeoliten kann als erster Zeolit und/oder als zweiter Zeolit verwendet werden. Wenn das der Fall ist, kann der durchschnittliche Wert der Poren der Vielzahl von Zeoliten als Porendurchmesser des ersten Zeolits und/oder des zweiten Zeolits genommen werden.

[0043] Gemäß dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators wird ferner eine Alkali-Komponente auf den ersten Zeolit zusätzlich zu dem Katalysatormetall geladen. Daher wird die SO_x -Vergiftung des Katalysators durch die Alkali-Komponente unterdrückt, wie oben beschrieben. Da jedoch die Alkali-Komponente vorzugsweise an den saueren Plätzen des ersten Zeolits geladen werden, ist der erste Zeolit bezüglich der KW-Adsorptionsfähigkeit und der Crackfähigkeit schwach.

[0044] Entsprechend wird beim erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator der zweite Zeolit mit dem mit der Alkali-Komponente beladenen ersten Zeolit gemischt und verwendet. Da auf diesem zweiten Zeolit keine Alkali-Komponente geladen ist, werden durch den zweiten Zeolit eine hohe KW Adsorptionsfähigkeit und eine Crack-Fähigkeit sichergestellt. Die SOF in dem Abgas werden nämlich hauptsächlich durch den zweiten Zeolit gecrackt und das entstandene KW und das KW in dem Abgas werden hauptsächlich an dem zweiten Zeolit adsorbiert.

[0045] Dagegen wird das NO_x in dem Abgas teilweise an der Oberfläche des Katalysatormetalls durch Sauerstoff, der im Abgas vorkommt, weiter oxidiert, jedoch an der Oberfläche des Katalysatormetalls durch die KW, die von dem zweiten Zeolit freigesetzt werden, zu N_2 reduziert und gereinigt.

[0046] Da die SO_x -Vergiftung des Katalysatormetalls durch die Alkali-Komponente unterdrückt wird, ist der Abgasreinigungskatalysator der vorliegenden Erfindung gut bezüglich der Beständigkeit und hat eine hohe NO_x -Reinigungsfähigkeit nach einem Beständigkeitstest.

[0047] Die hier genannte Alkali-Komponente bedeutet ein Alkali-Metall und ein Erdalkali-Metall; für das Alkali-Metall werden Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Frankium aufgelistet. Weiter bedeutet das Erdalkali-Metall Elemente der Gruppe 2A im Periodensystem der Elemente, Barium, Beryllium, Magnesium, Calcium und Strontium werden aufgelistet.

[0048] Die Alkali-Komponente kann vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 2 mol, bezogen auf 100 Gewichtsteile des ersten Zeolits, geladen werden. Wenn die Ladungsmenge der Alkali-Komponente geringer als 0,01 mol ist, wird die Unterdrückung der SO_x -Vergiftung des Katalysatormetalls schwierig, wenn es in einer Menge von mehr als 2 mol geladen wird, kann der Fall auftreten, dass die NO_x -Reinigungsfähigkeit abnimmt.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator kann der zweite Zeolit vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 500 Gewichtsteilen bezogen auf 100 Gewichtsteile des ersten Zeolits, gemischt werden. Wenn die gemischte Menge des zweiten Zeolits geringer als 30 Gewichtsteile ist, werden die KW-Adsorptions-Kapazität und die Crackungs-Fähigkeit verringert, so dass die NO_x -Reinigungsfähigkeit abnimmt; wenn sie mehr als 500 Gewichtsteile ist, nimmt der Gehalt am ersten Zeolit relativ ab, so dass die Gehalte an Katalysatormetall und Alkalikomponente abnehmen, so dass die NO_x -Reinigungskapazität abnimmt.

[0050] Es ist zu bemerken, dass bevorzugt wird, dass auf dem zweiten Zeolit nichts geladen ist, jedoch kann in Abhängigkeit von den speziellen Fällen ein Teil oder alles Katalysatormetall geladen sein. Mit dieser Anordnung besteht die Wahrscheinlichkeit, dass SO_x -Vergiftung des Edelmetalls erfolgt, da jedoch die Reaktivität zwischen den freigesetzten KW und dem NO_x verbessert ist, wird die anfängliche NO_x -Reinigungskapazität verbessert.

[0051] Bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysators werden zuerst das Katalysatormetall und die Alkali-Komponente nach einer gewöhnlichen Methode auf den ersten Zeolit geladen, wodurch ein geladener erster Zeolit erzeugt wird. Der von jeder Beladung freie zweite Zeolit wird mit diesem beladenen ersten Zeolit zur Herstellung einer Pulvermischung gemischt, die Pulvermischung zu einer Aufschlammung gemacht und ein Bienenwabenkatalysator kann durch Beschichten und Brennen der Aufschlammung auf einem Bienenwabenträgersubstrat gefertigt werden.

[0052] Gemäß dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungs-Katalysator wird der erste Katalysator verwendet, der ein großes molares Verhältnis (Si/Al) hat. In dem ersten Zeolit, der ein großes molares Verhältnis (Si/Al) besitzt, ist die KW-Adsorptionsfähigkeit gering, da dort weniger saure Plätze sind. Da jedoch die de-Al kaum vorkommt, ist das granulare Wachstum des Katalysatormetalls als Folge des de-Al unterdrückt und die Haltbarkeit verbessert. Ferner wird durch de-Al das Abnehmen mit der Zeit der KW-Adsorptionsfähigkeit behindert.

[0053] Dagegen hat der zweite Zeolit ein geringeres molares Verhältnis (Si/Al) als der erste Zeolit. Da der Zeolit, der solch ein geringeres molares Verhältnis (Si/Al) besitzt, eine große Anzahl von saueren Plätzen besitzt, ist er bezüglich der KW-Adsorptionsfähigkeit gut.

[0054] Und das Katalysatormetall wird auf dem ersten Zeolit geladen. Dementsprechend ist das granulare Wachstum des Katalysatormetalls während des Betriebs unterdrückt, da die de-Al kaum auftritt, und da die anfängliche Aktivität für eine lange Zeitdauer aufrechterhalten bleibt, ist der vorliegende Abgasreinigungs-Katalysator bezüglich der Haltbarkeit des NO_x-Reinigungsvermögens gut.

[0055] Wenn die Differenz zwischen den molaren Verhältnissen (Si/Al) des ersten Zeolits und des zweiten Zeolits gering ist, wird der Effekt in gewissem Ausmaß erreicht, es wird jedoch bevorzugt, dass die Differenz 200 oder mehr beträgt.

[0056] Bei dem Abgasreinigungskatalysator wird bevorzugt, dass das Verhältnis von erstem Zeolit zu zweitem Zeolit in den Bereich von erster Zeolit/zweiter Zeolit = 2/3–1/2 (Gewicht) beträgt. Wenn der erste Zeolit geringer ist als dieses Verhältnis ist es wahrscheinlich, dass das granulare Wachstum weniger erwünscht erfolgt, da das Katalysatormetall auf dem ersten Zeolit mit einer hohen Dichte geladen ist. Wenn ferner der zweite Zeolit geringer ist als dieses Verhältnis, verringert sich das KW-Adsorptionsvermögen, so dass die NO_x-Reinigungsfähigkeit unerwünscht abnimmt.

[0057] Bezüglich des ersten Zeolits und des zweiten Zeolits ist es möglich, eine unabhängige Art aus einer Vielzahl von Zeoliten zu verwenden und eine Mehrzahl hiervon kann für den Gebrauch gemischt werden. In letzterem Fall werden sie so ausgewählt und gebraucht, dass der durchschnittliche Wert des molaren Verhältnisses (Si/Al) größer in dem ersten Zeolit als in dem zweiten Zeolit ist.

[0058] Jedoch wird im Hinblick auf die strukturelle Stabilität für den ersten Zeolit vorzugsweise ein Mordenit mit 200 oder mehr, ZSM-5 mit 1000 oder mehr, Zeolit Typ „Y“ mit 400 oder mehr, Zeolit Typ „A“ mit 400 oder mehr, Ferrierit mit 400 oder mehr oder Zeolit β mit 200 oder mehr des molaren Verhältnisses (Si/Al) verwendet. Das molare Verhältnis (Si/Al) des ersten Zeolits ist kleiner als diese Werte, und es wird wahrscheinlich das granulare Wachstum des Katalysatormetalls auftreten durch Änderung der Zeolit-Strukturen während des Betriebs, und die Dauerhaftigkeit der NO_x-Reinigungsfähigkeit nimmt ab.

Bevorzugte Ausführungsformen

[0059] Im folgenden wird die vorliegende Erfindung im Einzelnen mit Bezug auf Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben. Es ist zu beachten, dass, wenn nicht anders angegeben, das Wort „Teile“ Gewichtsteile bedeutet.

(Bezugsbeispiel Nr. 1)

[0060] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) wurde hergestellt, wurde mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaamin-Platin-Hydroxid-Salz mit einer Konzentration von 3 Gewichtsprozent, und 200 Teilen reinem Wasser gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde die Mischung auf 100°C erhitzt gehalten zum Verdampfen und Trocknen, wurde bei 120°C 2 Stunden lang getrocknet und bei 300°C 2 Stunden lang geglüht, danach wurde ein erstes Zeolitpulver, das mit Platin in einer Menge von 3,0 Gewichtsprozent geladen war, hergestellt.

[0061] Und ein unbeladenes Mordenit (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) wurde als zweites Zeolit-Pulver genommen.

[0062] Als nächstes wurden 50 Teile des ersten, mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 100 Teile des vorgenannten zweiten Zeolits, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, wodurch eine Aufschlammung gemacht wurde.

[0063] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwabenträgersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus aufgenommen und geblasen zur Entfernung der überschüssigen Aufschlammung, zwei Stunden lang bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 500°C geglüht, wodurch man den Katalysator des Bezugsbeispiels Nr. 1 erhielt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubst-

rats.

(Bezugsbeispiel Nr. 2)

[0064] Außer der Verwendung von 100 Teilen eines Mordenitpulvers (Mor203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) als zweites Zeolitpulver anstelle von Mor30, wurde der Katalysator des Bezugsbeispiels 2 auf die selbe Weise wie Bezugsbeispiel 1 hergestellt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 3)

[0065] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines Zeolitpulvers Typ „Y“ (USY-30: „HSZ370HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) als zweites Zeolitpulver anstelle von Mor30, wurde ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 3 auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 4)

[0066] Außer der Verwendung von 100 Teilen vom Zeolitpulver Typ „Y“ (USY-400: „HSZ390HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 400, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) als zweites Zeolitpulver anstelle von Mor30 wurde ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 4 auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beschichtungsmenge war 150 g bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 5)

[0067] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 2000, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) als erstem Zeolitpulver wurde ein erstes mit Pt beladenes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0068] Und das erste, mit Platin beladene Zeolitpulver und das zweite Zeolitpulver, das gleiche wie in Bezugsbeispiel Nr. 1, wurden verwendet und auf die selbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 5 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 6)

[0069] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 2000, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) als erstes Zeolitpulver, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0070] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0071] Und dann wurden sie auf dieselbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wobei ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 6 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 7)

[0072] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen Mordenit-Pulver (Mor30: „HSZ660HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0073] Dagegen wurde ein unbeladenes Zeolitpulver vom Typ „Y“ (USY-30: „HSZ370HUA“ hergestellt von

Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0074] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 7 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 8)

[0075] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines Mordenitpulvers (Mor203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0076] Dagegen wurde ein unbeladenes Zeolitpulver vom Typ „Y“ (USY-30: „HSZ370HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0077] Und dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 8 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats und Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 9)

[0078] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines Ferrierit-Pulvers (Fer17: „HSZ720HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 17, durchschnittlicher Porendurchmesser 4,8 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0079] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0080] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 9 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 10)

[0081] Außer der Verwendung von 100 Teilen eines Ferrierit-Pulvers (Fer17: „HSZ720HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 17, durchschnittlicher Porendurchmesser 4,8 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0082] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 2000, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0083] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 10 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 11)

[0084] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines Ferrierit-Pulvers (Fer17: „HSZ720HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 17, durchschnittlicher Porendurchmesser 4,8 Å) als erstes Zeolitpulver, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf die selbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0085] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0086] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 11 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 12)

[0087] Mit Ausnahme der Verwendung von 100 Teilen eines Ferrierit-Pulvers (Fer17: „HSZ720HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 17, durchschnittlicher Porendurchmesser 4,8 Å) als erstes Zeolitpulver, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0088] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0089] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 12 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 13)

[0090] Außer der Verwendung von 100 Teilen eines Ferrierit-Pulvers (Fer17: „HSZ720HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 17, durchschnittlicher Porendurchmesser 4,8 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0091] Dagegen wurde ein unbeladenes Zeolitpulver vom Typ „Y“ (USY30: „HSZ370HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0092] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 13 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 14)

[0093] Außer der Verwendung von 100 Teilen eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) als das erste Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0094] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0095] Als nächstes wurden 75 Teile des ersten, mit Platin beladenem, Zeolitpulvers, 75 Teile des vorgenannten zweiten Zeolits, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt, und gerührt, wodurch eine Aufschlämmung gemacht wurde.

[0096] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlämmung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung von überschüssiger Aufschlämmung geblasen, danach 2 Stunden bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C gebrannt, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 14 erhalten wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

[0097] Mit der Ausnahme, dass das Mischungsverhältnis von erstem Zeolitpulver und zweitem Zeolitpulver unterschiedlich war, hatte ein Katalysator dieses Bezugsbeispiels die identische Anordnung wie der Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 1.

(Bezugsbeispiel Nr. 15)

[0098] Außer der Verwendung von 100 Teilen eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“, hergestellt

von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) als erstes Zeolitpulver wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie in Bezugsbeispiel Nr. 1 hergestellt.

[0099] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenitpulver (Mor30: „HSZ660HOA“ , hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) als ein zweites Zeolitpulver hergestellt.

[0100] Als nächstes wurden 100 Teile des mit Platin beladenen ersten Zeolitpulvers, 50 Teile des vorgenannten zweiten Zeolits, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, wodurch eine Aufschlammung hergestellt wurde.

[0101] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung von überschüssiger Aufschlammung geblasen, 2 Stunden bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C gebrannt, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 15 erhielt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

[0102] Außer dem unterschiedlichen Mischungsverhältnis von erstem Zeolitpulver und zweitem Zeolitpulver hatte der Katalysator dieses Bezugsbeispiels die identische Anordnung wie diejenigen der Katalysatoren von Bezugsbeispiel Nr. 1 und Bezugsbeispiel Nr. 14.

(Bezugsbeispiel Nr. 16)

[0103] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen Zeolitpulvers vom Typ „Y“ (USY30: „HSZ370HUA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) wurde hergestellt, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaammin-Platinhydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinem Wasser gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde die Mischung auf 100°C erhitzt gehalten, verdampft und 2 Stunden bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 300°C gebrannt, wodurch ein mit Platin beladenes Zeolitpulver in einer Menge von 3,0 Gew.-% erhalten wurde.

[0104] Als nächstes wurden 50 Teile des mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 100 Teile unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-40: „HSZ840HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å), 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt und dadurch eine Aufschlammung hergestellt.

[0105] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen, geblasen zur Entfernung von überschüssiger Aufschlammung, bei 100°C 2 Stunden getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C gebrannt, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 16 erhielt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 1)

[0106] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen γ -Aluminiumpulvers wurden hergerichtet, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaammin-Platin-Hydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinem Wasser gemischt und eine Stunde gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt gehalten, um abzdampfen und zu trocknen, wurde 2 Stunden bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 300°C gebrannt, wodurch ein mit Platin in einer Menge von 3 Gew.-% beladenes Aluminiumoxid-Pulver erhalten wurde.

[0107] Als nächstes wurden 50 Teile des mit Platin beladenen Aluminiumoxid-Pulvers, 100 Teile eines nicht beladenen Mordenit-Pulvers (Mor30: „HSZ660HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å), 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt und so eine Aufschlammung hergestellt.

[0108] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung von überschüssiger Aufschlammung geblasen, 2 Stunden lang bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C kalziniert, wodurch man einen Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 1 erhielt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 2)

[0109] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen Titanoxid-Pulvers wurden bereitgestellt, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaammin-Platinhydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinem Wasser gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt gehalten zum Verdampfen und Trocknen, 2 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 300°C kalziniert, wodurch ein mit Platin in einer Menge von 3,0 Gew.-% beladenes Titanoxid-Pulver hergestellt wurde.

[0110] Als nächstes wurden 50 Teile des mit Platin beladenen Titanoxid-Pulvers, 100 Teile eines unbeladenen Mordenit-Pulvers, (Mor30: „HSZ660HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å), 180 Teile reinen Wassers und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt und dadurch eine Aufschlammung hergestellt.

[0111] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach aus der Aufschlammung entnommen, zur Entfernung überschüssiger Aufschlammung geblasen, 2 Stunden lang bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 500°C kalziniert, wodurch man einen Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 2 erhielt. Die Beschichtungsmenge betrug 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 3)

[0112] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40, durchschnittlicher Porendurchmesser 5,5 Å) wurden hergestellt, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaammin-Platinhydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinen Wassers gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde das Gemisch bei 100°C erhitzt gehalten zum Abdampfen und Trocknen, 2 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 300°C kalziniert, wodurch ein mit Platin in einer Menge von 3,0 Gew.-% beladenes Zeolitpulver hergestellt wurde.

[0113] Als nächstes wurden 150 Teile des mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 180 Teile reinen Wassers und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, wodurch eine Aufschlammung hergestellt wurde.

[0114] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung überschüssiger Aufschlammung geblasen, 2 Stunden lang bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 500°C kalziniert, wodurch ein Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 3 erhalten wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 4)

[0115] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen Mordenit-Pulvers (Mor30: „HSZ660HOA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,0 Å) wurden hergestellt, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaammin-Platinhydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinem Wasser gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde die Mischung bei 100°C erhitzt gehalten zum Abdampfen und Trocknen, 2 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 300°C gebrannt, und dadurch ein mit Platin in einer Menge von 3,0 Gew.-% beladenes Zeolitpulver hergestellt.

[0116] Als nächstes wurden 150 Teile des mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 180 Teile reines Wassers und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlammung hergestellt.

[0117] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung überschüssiger Aufschlammung geblasen, 2 Stunden lang bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden lang bei 500°C kalziniert, wodurch ein Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 4 erhalten wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 Liter des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 5)

[0118] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen Zeolitpulvers vom Typ „Y“ (USY30: „HSZ370HUA“, hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30, durchschnittlicher Porendurchmesser 7,8 Å) wurden hergestellt, mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaamin-Platinhydroxidsalz mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinen Wassers gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt gehalten, zum Verdampfen und Trocknen, wurde 2 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 300°C kalziniert, wodurch ein mit Platin in einer Menge von 3,0 Gew.-% beladener Zeolit erhalten wurde.

[0119] Als nächstes wurden 150 Teile des mit Platin beladenen Zeolitpulver, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, wodurch eine Aufschlämmung hergestellt wurde.

[0120] Dann wurde aus Kordierit gemachtes Bienenwaben-Trägersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlämmung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung von überschüssiger Aufschlämmung geblasen, 2 Stunden bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C kalziniert, wodurch ein Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 5 erhalten wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf ein 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bewerungstest)

[0121] Jeder der vorgenannten Katalysatoren wurde in ein Abgassystem einer 2.400 ccm 4-Zylinder-Reihen-Dieselmotorschneidmaschine montiert, wobei die Drehzahl konstant bei 3.600 Upm gehalten wurde, die Gastemperatur so angepasst wurde, dass die Gastemperatur an den Eingängen der Katalysatoren durch eine Last 600°C war, und ein Dauertest wurde für 25 Stunden durchgeführt.

[0122] Nach dem Dauertest wurde jeder Katalysator in ein Abgassystem derselben Maschine wie für den Dauertest jeweils montiert, wie in [Fig. 1](#) dargestellt, wobei die Drehzahl im Bereich von 750 bis 1.500 Upm durch Variieren der Last variiert und die maximale KW und NO_x Umwandlung wurde gemessen, während ein leichtes Öl in das Abgas im Bereich von 800 bis 1.200 ppmc zugesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

(R = Bezugsbeispiel, C.E. = Vergleichsbeispiel)

Tabelle 1

	Zeolit-Träger				Max. Umwandlung (%)	
	Erster Zeolit		Zweiter Zeolit			
	Produkt- name	Porendurch- messer (Å)	Produkt- name	Porendurch- messer (Å)	NO _x	KW
R. #1	ZSM5-40	5,5	Mor30	7,0	40	86
R. #2	ZSM5-40	5,5	Mor203	7,0	38	85
R. #3	ZSM5-40	5,5	USY30	7,8	36	86
R. #4	ZSM5-40	5,5	USY400	7,8	35	84
R. #5	ZSM-2000	5,5	Mor30	7,0	36	83
R. #6	ZSM-2000	5,5	Mor203	7,0	37	84
R. #7	Mor30	7,0	USY30	7,8	35	81
R. #8	Mor203	7,0	USY30	7,8	36	80
R. #9	Fer17	4,8	ZSM5-40	5,5	40	87
R. #10	Fer17	4,8	ZSM5-2000	5,5	38	86
R. #11	Fer17	4,8	Mor30	7,0	41	88
R. #12	Fer17	4,8	Mor203	7,0	37	86
R. #13	Fer17	4,8	USY30	7,8	36	87
R. #14	ZSM5-40	5,5	Mor30	7,0	33	82
R. #15	ZSM5-40	5,5	Mor30	7,0	28	76
R. #16	USY30	7,8	ZSM5-40	5,5	23	72
C. #1	Alumina	-	Mor30	7,0	22	71
C. #2	Titania	-	Mor30	7,0	21	73
C. #3	ZSM5-40	5,5	-	-	24	74
C. #4	Mor30	7,0	-	-	25	75
C. #5	USY30	7,8	-	-	22	70

[0123] Gemäß Tabelle 1 zeigten die Bezugsbeispiele merklich bessere Ergebnisse, als die Vergleichsbeispiele, sowohl bezüglich der KW-Umwandlung als auch der NO_x-Umwandlung. Weiterhin verwendeten Bezugsbeispiel Nr. 3 und Bezugsbeispiel Nr. 16 umgedreht den ersten Zeolit und den zweiten Zeolit, jedoch zeigte der Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 3 merklich hohe Umwandlung. Es ist offensichtlich, dass diese Ergebnisse durch die Anordnung erzielt werden, dass der durchschnittliche Porendurchmesser des ersten mit Platin bela-

denen Zeolits kleiner war als der durchschnittliche Porendurchmesser des zweiten Zeolits.

[0124] Weiter ist ersichtlich, dass beim Vergleich von Bezugsbeispiel Nr. 1, Bezugsbeispiel Nr. 14 und Bezugsbeispiel Nr. 15 der Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 1 die höchste Reinigungsaktivität aufwies und dass die Aktivitäten in dieser Reihenfolge abnahmen. Es wird nämlich bevorzugt, dass das Mischungsverhältnis des ersten, mit Platin beladenen Zeolits, und des unbeladenen zweiten Zeolits klein ist und im Bereich dieses Vergleichsbeispiels ist es am meisten bevorzugt, dass der erste Zeolit/der zweite Zeolit = 1/2.

[0125] Nämlich gemäß dem Abgasreinigungskatalysator der vorliegenden Erfindung kann NO_x , das in einem sauerstoffreichen Abgas enthalten ist, wirksam gereinigt werden, und da die KW-Vergiftung des Katalysatormetalls unterdrückt wird, ist die Haltbarkeit der NO_x -Reinigungsleistung extrem gut und es ist möglich NO_x stabil für eine lange Zeitdauer zu reinigen.

(Beispiel Nr. 1)

[0126] In [Fig. 2](#) wird schematisch die Struktur eines Abgasreinigungskatalysators gemäß diesem Beispiel dargestellt. Dieser Abgasreinigungskatalysator besteht aus einem Pulvergemisch aus einem Ferrierit-Pulver 1, auf dem Pt 10 und Li 11 geladen sind und das als erster Zeolit wirkt, und einem unbeladenen Mordenit 203-Pulver 2, das als zweiter Zeolit wirkt. Im Folgenden wird der Herstellungsprozess dieses Abgasreinigungskatalysators anstelle einer detaillierten Beschreibung der Anordnung beschrieben.

[0127] 120 g eines mit einer vorbestimmten Menge einer wässrigen Lösung von Hexaamin-Platin-Hydroxid mit einer vorbestimmten Konzentration gemischt und eine Stunde lang gerührt. Danach wurde die Mischung auf 100°C erhitzt gehalten, zum Abdampfen und Trocknen des Wassergehalts zwei Stunden lang bei 120°C getrocknet und zwei Stunden bei 300°C kalziniert. So wurden 2 g Platin auf 120 g Ferrierit geladen.

[0128] Als nächstes wurde das mit Platin beladene Ferrieritpulver mit einer vorbestimmten Menge einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat mit einer vorbestimmten Konzentration gemischt und eine Stunde lang gerührt. Danach wurde das Gemisch auf 100°C erhitzt gehalten zur Abdampfung und Trocknung des Wassergehalts, zwei Stunden lang bei 120°C getrocknet und zwei Stunden lang bei 300°C kalziniert. So wurde Li in einer Menge von 0,05 mol, bezogen auf 120 g Ferrierit, geladen und ein Zeolitträgerpulver erhalten, auf dem 2 g Pt und 0,05 mol Li auf 120 g des Ferrierits geladen waren.

[0129] Mit Bezug auf die Gesamtmenge des so erhaltenen Zeolitträgerpulvers wurden 120 g eines Mordenit 203-Pulvers gemischt. Und aus diesem Pulver wurde eine Aufschlammung gemacht, ein aus Kordierit gemachtes Bienenwabensubstrat hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung von überschüssiger Aufschlammung geblasen, zwei Stunden bei 100°C getrocknet und danach zwei Stunden lang bei 500°C kalziniert und dadurch eine Beschichtungsschicht gebildet und ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 4 erhalten. Die Beschichtungsmenge war etwa 122 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, die Beladungsmenge an Platin war 2 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Li war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 2)

[0130] Mit der Ausnahme, dass eine wässrige Lösung von Kaliumacetat anstelle von einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 5 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Kalium war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 3)

[0131] Mit der Ausnahme, dass eine wässrige Lösung von Natriumacetat anstelle einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 3 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Natrium war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 4)

[0132] Mit der Ausnahme, dass eine wässrige Lösung von Magnesiumacetat anstelle einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 4 auf dieselbe Weise

wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Mg war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 5)

[0133] Mit der Ausnahme, dass eine wässrige Lösung von Strontiumacetat anstelle einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 5 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Sr war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 6)

[0134] Mit der Ausnahme, dass eine wässrige Lösung von Bariumacetat anstelle einer wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 6 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Ba war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 7)

[0135] Mit der Ausnahme, dass wässrige Lösungen von Kaliumacetat und Bariumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 7 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an K und Ba waren jeweils etwa 0,25 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 8)

[0136] Mit der Ausnahme, dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde und das Lithium nicht beladen wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 11 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Vergleichsbeispiel Nr. 6)

[0137] Mit der Ausnahme, dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde und Li nicht beladen wurde und dass das Mordenit 203-Pulver nicht gemischt wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 6 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Beispiel Nr. 9)

[0138] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 9 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Beispiel Nr. 10)

[0139] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Kaliumacetat verwendet wurde anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 10 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an K war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 11)

[0140] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Natriumacetat verwendet wurde anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 11 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Na war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 12)

[0141] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Magnesiumacetat verwendet wurde anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 12 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Mg war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 13)

[0142] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Strontiumacetat verwendet wurde anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 13 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Sr war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 14)

[0143] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Bariumacetat verwendet wurde anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 14 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Ba war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 15)

[0144] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine Mischung von wässrigen Lösungen von Kaliumacetat und Barium verwendet wurden anstatt der wässrigen Lösung von Lithiumacetat, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 15 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmengen an K und Ba waren jeweils etwa 0,25 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 16)

[0145] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde und das Li nicht geladen wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 16 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Vergleichsbeispiel Nr. 7)

[0146] Mit der Ausnahme, dass ein Mordenit-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde und Li nicht geladen wurde und dass das Mordenit 203-Pulver nicht gemischt wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 7 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Beispiel Nr. 17)

[0147] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 17 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Beispiel Nr. 18)

[0148] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Kaliumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 18 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an K war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 19)

[0149] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Natriumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 19 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Na war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 20)

[0150] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Magnesiumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 20 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Mg war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 21)

[0151] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Strontiumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 21 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Sr war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 22)

[0152] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass eine wässrige Lösung von Bariumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 22 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Ba war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 23)

[0153] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde und dass ein Gemisch von wässrigen Lösungen von Kaliumacetat und Bariumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 23 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmengen an K und Ba waren je etwa 0,25 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 24)

[0154] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde und das Li nicht geladen war, wurde ein monolithischer Katalysator von Beispiel Nr. 24 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Vergleichsbeispiel Nr. 8)

[0155] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, dass die wässrige Lösung von Lithiumacetat nicht verwendet wurde, dass Li nicht geladen wurde und dass das Mordenit 203-Pulver nicht gemischt wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 8 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt.

(Vergleichsbeispiel Nr. 9)

[0156] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, dass eine wässrige Lösung von Kaliumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde und dass das Mordenit 203-Pulver nicht gemischt wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 9 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Ka war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 10)

[0157] Mit der Ausnahme, dass ein ZSM-5-Pulver anstelle des Ferrierit-Pulvers verwendet wurde, dass eine wässrige Lösung von Strontiumacetat anstelle der wässrigen Lösung von Lithiumacetat verwendet wurde und dass das Mordenit 203-Pulver nicht gemischt wurde, wurde ein monolithischer Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 10 auf dieselbe Weise wie Beispiel Nr. 1 hergestellt. Die Beladungsmenge an Sr war etwa 0,05 mol, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bewerungstest)

[0158] Die vorgenannten jeweiligen Katalysatoren wurden in einem Bewertungsapparat montiert, ein in Tabelle 2 angeführtes Bewertungsmodellgas wurde unter solchen Bedingungen eingegeben, dass die Raumgeschwindigkeit (SV) 200.000/h war, um die NO_x-Umwandlungen zu messen, und die jeweiligen Maximalwerte wurden als die anfänglichen maximalen NO_x-Umwandlungen genommen und in Tabelle 3 und [Fig. 3](#) wiedergegeben.

[0159] Ferner wurde in Bezug auf die jeweiligen Katalysatoren ein Dauertest durchgeführt, bei dem ein in Ta-

belle 1 angeführtes Dauermodellgas 3 Stunden unter solchen Bedingungen floß, dass die Raumgeschwindigkeit (SV) 200.000/h war und die Einlassgastemperatur 650°C war. Danach wurden die NO_x-Umwandlungen ähnlich wie oben beschrieben gemessen und die jeweiligen Maximalwerte wurden als die maximalen NO_x-Umwandlungen nach dem Dauertest genommen und sind in Tabelle 3 und [Fig. 3](#) wiedergegeben. (E = Beispiel, C.E. = Vergleichsbeispiel)

Tabelle 2

	NO (ppm)	CO (ppm)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	C ₆ H ₁₄ (ppm)	C ₃ H ₆ (ppm)	SO ₂ (ppm)	N ₂
Bewertungs- gas	250	150	6,7	10	2000	-	-	Rest
Dauergas	250	150	6,7	10	-	1000	300	Rest

Tabelle 3

E. No.	Erster Zeolith	Beladungsmengen von Cat. Metal & Alkali										Mordenit 203 Beladungsmenge (g)	Mn x. NO x anfangs	Umwandlung nach Dauer (%)
		PL	Li mml	K mml	Na mml	Mg mml	Si mml	Ca mml	Sr mml	Mo mml	NO mml			
E. No. 1		2	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	120	4.3	4.1
E. No. 2		2	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	120	4.4	4.2
E. No. 3		2	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	120	4.1	4.0
E. No. 4	Ferri- erit	2	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	120	4.0	3.8
E. No. 5		2	-	-	-	-	0.05	-	-	-	-	120	3.9	3.7
E. No. 6		2	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	120	4.1	4.0
E. No. 7		2	-	0.025	-	-	-	-	-	-	-	120	4.2	3.3
E. No. 8		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.9	2.7
C. E. No. 6		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	4.4	4.3
E. No. 9		2	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	120	4.5	4.4
E. No. 10		2	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	120	4.5	4.2
E. No. 11		2	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	120	4.2	3.9
E. No. 12		2	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	120	4.1	3.9
E. No. 13	Mordenit	2	-	-	-	-	0.05	-	-	0.05	-	120	4.3	4.0
E. No. 14		2	-	-	-	-	-	0.05	-	-	-	120	4.4	4.1
E. No. 15		2	-	0.025	-	-	-	-	-	-	-	120	5.0	3.4
E. No. 16		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.0	2.7
C. E. No. 7		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	120	4.2	4.0
E. No. 17		2	0.05	-	-	-	-	-	-	-	-	120	4.3	4.1
E. No. 18		2	-	0.05	-	-	-	-	-	-	-	120	4.2	4.0
E. No. 19		2	-	-	0.05	-	-	-	-	-	-	120	3.9	3.8
E. No. 20		2	-	-	-	0.05	-	-	-	-	-	120	3.7	3.6
E. No. 21	ZSM-5	2	-	-	-	-	-	-	0.05	-	-	120	4.0	3.8
E. No. 22		2	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05	120	4.1	3.9
E. No. 23		2	-	0.025	-	-	-	-	-	-	-	120	4.7	3.4
E. No. 24		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.8	2.9
C. E. No. 8		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	2.9
C. E. No. 9		2	-	0.05	-	-	-	-	-	0.05	-	-	3.0	2.9
C. E. No. 10		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.0	2.9

[0160] Gemäß Tabelle 3 und [Fig. 3](#) war der Katalysator von Beispiel Nr. 8 dem Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 6 bezüglich der NO_x -Reinigungsfähigkeit überlegen, der Katalysator von Beispiel Nr. 16 war dem Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 7 bezüglich der NO_x Reinigungsfähigkeit überlegen und der Katalysator von Beispiel Nr. 24 war dem Katalysator vom Vergleichsbeispiel Nr. 8 bezüglich der NO_x -Reinigungsfähigkeit überlegen. Diese Ergebnisse sind die Effekte des erfindungsgemäßen Katalysators, bei dem der erste mit dem Katalysatormetall beladene Zeolit und der von der Beladung des Katalysatormetalls freie zweite Zeolit gemischt sind.

[0161] Zwar zeigten die Katalysatoren von Vergleichsbeispiel Nr. 6, 7 und 8, die nicht mit der Alkali-Komponente beladen waren, hohe anfängliche NO_x -Reinigungswirksamkeiten, die NO_x -Umwandlungen nach dem Dauertest nahmen in großem Umfang durch die SO_x -Vergiftung ab. Zeigten die Katalysatoren von Vergleichsbeispielen Nr. 9 bis 10, auf die die Alkali-Komponente geladen war, die jedoch den zweiten Zeolit nicht hatten, NO_x -Umwandlungsabnahmen, die Ergebnis des Dauertests waren, zeigten sie auch die niedrigen anfänglichen NO_x -Umwandlungen.

[0162] Es versteht sich, dass die anderen Katalysatoren der jeweiligen Beispiele hohe anfänglich NO_x -Umwandlungen zeigten und dass sie sich nach dem Dauertest weniger verschlechterten und dies offensichtlich ein Effekt, der das Ergebnis der Beladung der Alkalikomponente auf dem ersten Zeolit und auch aus dem Mischen des zweiten Zeolits beruht.

[0163] Da nämlich gemäß dem erfindungsgemäßen Abgasreinigungskatalysator NO_x , das in einem sauerstoffreichen Abgas enthalten ist, wirksam gereinigt werden kann und da die Dauerhaftigkeit der NO_x -Reinigungsleistung extrem gut ist, ist es möglich, NO_x für eine lange Zeitdauer stabil zu reinigen.

(Bezugsbeispiel Nr. 17)

[0164] 100 Teile eines handelsüblich erhältlichen Mordenit-Pulvers (Mor 203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203) wurden bereitgestellt mit 100 Teilen einer wässrigen Lösung von Hexaamin-Platin-Hydroxid mit einer Konzentration von 3 Gew.-% und 200 Teilen reinen Wassers gemischt und 1 Stunde lang gerührt. Danach wurde Filtrierung und Reinigung durchgeführt, das Gemisch 2 Stunden lang bei 120°C getrocknet und 2 Stunden lang bei 300°C kalziniert, wodurch ein mit Platin in einer Menge von 3,0 Gew.-% beladenes erstes Zeolitpulver hergestellt wurde.

[0165] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0166] Als nächstes wurden 50 Teile des mit Platin beladenen ersten Zeolitpulvers, 100 Teile des vorgenannten zweiten Zeolits, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasol (Feststoffgehalt 35 %) gemischt und gerührt, wodurch eine Aufschlammung hergestellt wurde.

[0167] Dann wurde ein aus Kordierit gemachtes Bienenwabenträgersubstrat (Volumen 1,5 L) hergestellt, in die Aufschlammung getaucht, danach daraus entnommen und zur Entfernung überschüssiger Aufschlammung geblasen, zwei Stunden bei 100°C getrocknet und danach 2 Stunden bei 500°C kalziniert, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 17 erhielt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 18)

[0168] Mit der Ausnahme, dass als zweites Zeolitpulver 100 Teile eines Mordenit-Pulvers (Mor19: „HSZ640HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 19) anstelle von Mor30 verwendet wurden, wurde ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 18 auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 19)

[0169] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 2000) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0170] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0171] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 19 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 20)

[0172] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 2000) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0173] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-200: „HSZ870HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 200) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0174] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wobei ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 20 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 21)

[0175] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-200: „HSZ870HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 200) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0176] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0177] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wobei ein Katalysator von Beispiel Nr. 32 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 22)

[0178] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines Typ „Y“-Zeolitpulvers (USY400: „HSZ390HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 400) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0179] Dagegen wurde ein unbeladenes Typ „Y“-Zeolitpulver (USY30: „HSZ370HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0180] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wobei ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 22 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Beispiel Nr. 23)

[0181] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines Typ „Y“-Zeolitpulvers (USY400: „HSZ390HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 400) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0182] Dagegen wurde ein unbeladenes Typ „Y“-Zeolitpulver (USY15: „HSZ360HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 15) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0183] Dann wurden sie auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wobei ein Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 23 hergestellt wurde. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Platin war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 24)

[0184] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines Typ „Y“-Zeolitpulvers (USY30: „HSZ370HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0185] Dagegen wurde ein unbeladenes Typ „Y“-Zeolitpulver (USY400: „HSZ390HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 400) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0186] 50 Teile dieses ersten, mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 100 Teile des zweiten Zeolitpulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlammung hergestellt. Und die Aufschlammung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 24 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 25)

[0187] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0188] Dagegen wurde ein unbeladenes ZSM-5-Pulver (ZSM5-2000: „HSZ890HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0189] 50 Teile dieses ersten, mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 100 Teile des zweiten Zeolitpulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlammung hergestellt. Und die Aufschlammung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 25 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bezugsbeispiel Nr. 26)

[0190] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines Mordenit-Pulvers (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0191] Dagegen wurde ein unbeladenes Mordenit-Pulver (Mor203: „HSZ690HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 203) zu einem zweiten Zeolitpulver gemacht.

[0192] 50 Teile dieses ersten, mit Platin beladenen Zeolitpulvers, 100 Teile des zweiten Zeolitpulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlammung hergestellt. Und die Aufschlammung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Bezugsbeispiel Nr. 26 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 11)

[0193] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines ZSM-5-Pulvers (ZSM5-40: „HSZ840HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 40) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes erstes Zeolitpulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0194] 150 Teile dieses mit Platin beladenen ZSM5-Pulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlammung hergestellt. Und die Aufschlammung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 11 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 12)

[0195] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines Mor30-Pulvers (Mor30: „HSZ660HOA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes Mor30-Pulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0196] 150 Teile dieses mit Platin beladenen Mor30-Pulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlämmung hergestellt. Und die Aufschlämmung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 12 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Vergleichsbeispiel Nr. 13)

[0197] Mit der Ausnahme, dass als erstes Zeolitpulver 100 Teile eines USY30-Pulvers (USY30: „HSZ370HUA“ hergestellt von Tohso Co., Ltd., Verhältnis Si/Al = 30) verwendet wurden, wurde ein mit Platin beladenes USY30-Pulver auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 hergestellt.

[0198] 150 Teile dieses mit Platin beladenen USY30-Pulvers, 180 Teile reines Wasser und 55 Teile Silikasil (Feststoffgehalt 35 %) wurden gemischt und gerührt, und dadurch eine Aufschlämmung hergestellt. Und die Aufschlämmung wurde auf dieselbe Weise wie Bezugsbeispiel Nr. 17 beschichtet, wodurch man einen Katalysator von Vergleichsbeispiel Nr. 13 herstellte. Die Beschichtungsmenge war 150 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats, und die Beladungsmenge an Pt war 1,0 g, bezogen auf 1 L des Trägersubstrats.

(Bewertungstest)

[0199] Jeder der vorgenannten Katalysatoren wurde in einem Abgassystem einer 2400 ccm³ Reihen-4-Zylinder-Dieselmachine montiert, wobei die Drehzahl konstant auf 3.600 Upm gehalten wurde, die Gastemperatur so eingestellt wurde, dass die Gastemperatur an den Einlässen der Katalysatoren durch eine Belastung 600°C waren und die Dauertests wurden für 25 Stunden durchgeführt.

[0200] Nach dem Dauertest wurde jeder Katalysator in einem Abgassystem der selben Maschine wie für den Dauertest jeweils montiert, wie in [Fig. 1](#) dargestellt, wobei die Drehzahl im Bereich von 750–1.500 Upm durch Änderung der Belastung geändert wurde und die maximalen KW- bzw. NO_x-Umwandlungen wurden gemessen, während ein leichtes Öl zum Abgas im Bereich von 800–1.200 ppmC gegeben wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

(R.E. = Bezugsbeispiel, C.E. Vergleichsbeispiel)

Tabelle 4

	Zeolit Träger		Max. Umwandlung (%)	
	1st Zeolit	2nd Zeolit	NO _x	H C
R.E. № 17	Mor203	Mor30	4 0	8 6
R.E. № 18	Mor203	Mor19	4 3	8 8
R.E. № 19	ZSM5-2000	ZSM5-40	3 8	8 5
R.E. № 20	ZSM5-2000	ZSM5-200	3 5	8 3
R.E. № 21	ZSM5-200	ZSM5-40	3 6	8 4
R.E. № 22	USY400	USY30	3 5	8 2
R.E. № 23	USY400	USY15	3 7	8 4
R.E. № 24	USY30	USY400	1 9	6 8
R.E. № 25	ZSM5-40	ZSM5-2000	2 1	7 1
R.E. № 26	Mor30	Mor203	2 2	7 3
C.E. № 11	ZSM5-40	—	2 4	7 4
C.E. № 12	Mor30	—	2 5	7 5
C.E. № 13	USY30	—	2 2	7 0

[0201] Es ist aus Tabelle 4 zu entnehmen, dass die Katalysatoren von Bezugsbeispielen Nr. 24–26 schlechter waren als die Katalysatoren von Bezugsbeispiel Nr. 22, Bezugsbeispiel Nr. 20 bzw. Bezugsbeispiel Nr. 17 bezüglich der NO_x- und KW-Reinigungsfähigkeit und dass sie sogar schlechter waren als die Katalysatoren von Vergleichsbeispielen Nr. 11 bis 13. Es wird angenommen, dass dies daher rührt, dass die Anordnung der molaren Verhältnisse (Si/Al) der ersten Zeolite so klein waren, dass das granuläre Wachstum von Pt durch Änderung in der Zeolit-Struktur während des Dauertests auftrat.

[0202] Jedoch zeigten die Katalysatoren der anderen Beispiele bessere Ergebnisse als die Vergleichsbeispiele sowohl bezüglich der KW-Umwandlung als auch NO_x-Umwandlung. Dieser Effekt ist offensichtlich ein Ergebnis der Anordnung, dass die molaren Verhältnisse (Si/Al) des ersten mit Pt beladenen Zeolits größer sind als die molaren Verhältnisse (Si/Al) des zweiten Zeolits.

[0203] Da gemäß dem erfindungsgemäßen abgasreinigenden Katalysator NO_x, das in einem sauerstoffreichen Abgas enthalten ist, wirksam gereinigt werden kann und da die Dauerhaftigkeit der NO_x-Reinigungsleistung extrem gut ist, ist es möglich, NO_x beständig über einen langen Zeitraum zu reinigen.

Patentansprüche

1. Katalysator zur Reinigung von Abgas, das eine lösliche organische Fraktion (SOF) enthält, umfassend ein Gemisch von Pulvern eines ersten und eines zweiten Zeolits, wobei der erste Zeolit mit wenigstens einem Katalysatormetall aus der Gruppe Pt, Rh, Pd, Ir und Ag und wenigstens einer Alkalikomponente aus der Gruppe Alkalimetalle und Erdalkalimetalle beladen ist und der zweite Zeolit nicht mit einem Katalysatormetall oder einer Alkalikomponente beladen ist, wobei der erste Zeolit 1/4-1/2 Gewichtsanteil in allen Zeoliten ist und beide, der erste und der zweite Zeolit, in einem pulverisierten Zustand gemischt worden sind.

2. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der erste Zeolit Poren besitzt, deren Durchmesser einen vorbestimmten Wert oder weniger haben und der zweite Zeolit Poren besitzt,

deren Durchmesser den vorbestimmten Wert überschreiten.

3. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der vorbestimmte Wert 5,5 Å ist.

4. Abgasreinigungskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Silizium zu Aluminium (Si/Al) größer bei dem ersten Zeolit als bei dem zweiten Zeolit ist.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

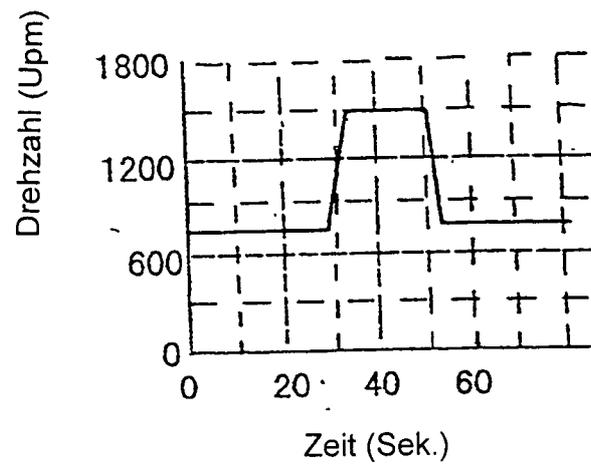
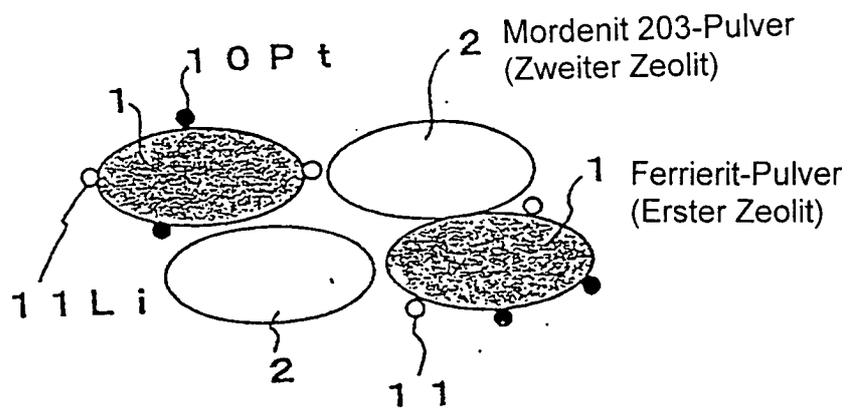


FIG. 2



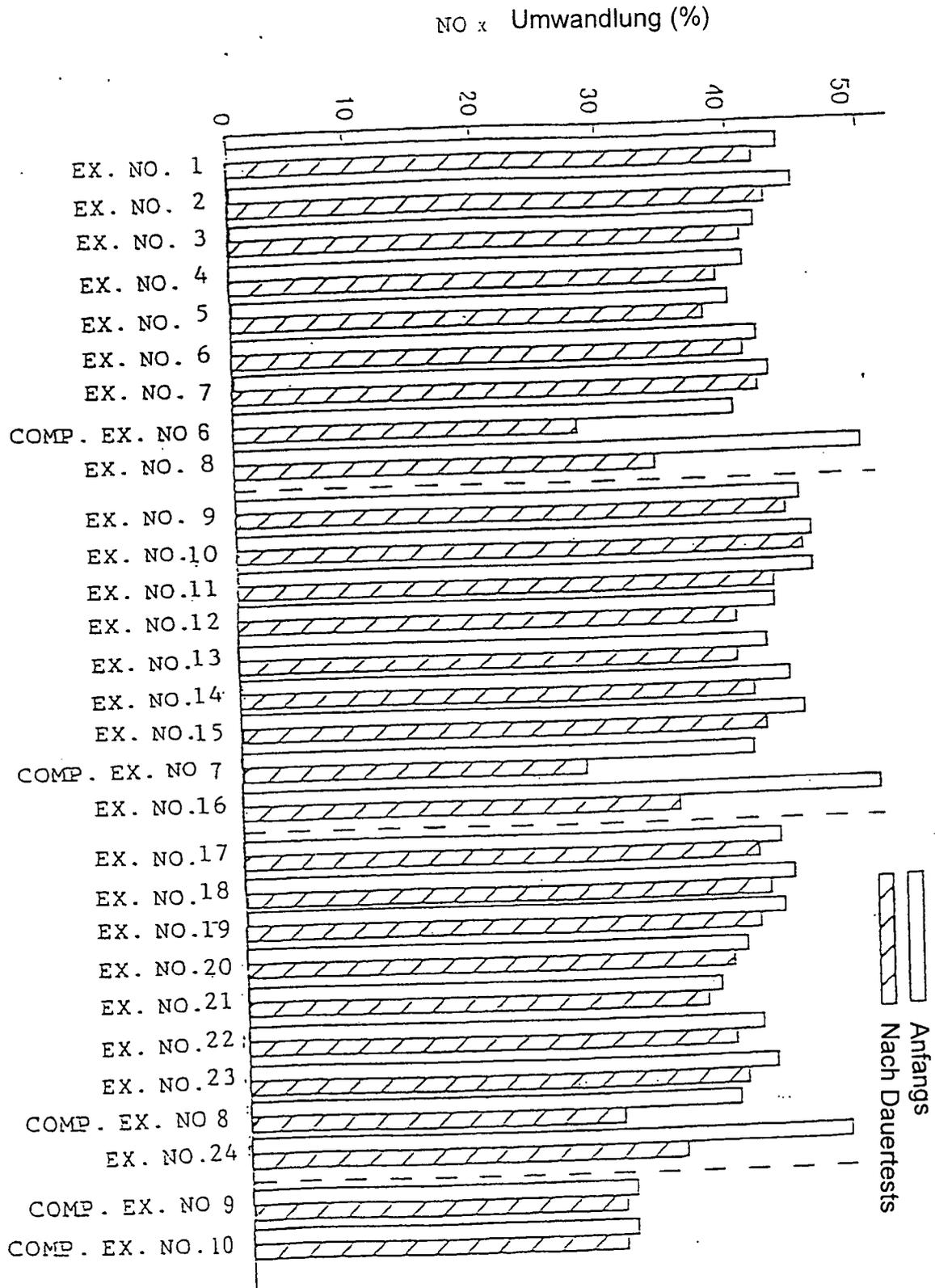


FIG. 3