



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 37 609 T2 2008.08.07

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 089 820 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 37 609.2

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US99/07433

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 915 263.0

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 1999/055459

(86) PCT-Anmeldetag: 01.04.1999

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: 04.11.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 11.04.2001

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 21.11.2007

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.08.2008

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: B01J 37/02 (2006.01)

B05D 7/22 (2006.01)

B28B 11/04 (2006.01)

C04B 41/45 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

67820 28.04.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

BASF Catalysts LLC, Florham Park, N.J., US

(72) Erfinder:

DETTLING, Joseph C., Howell, NJ 07731, US;  
ROSYNSKY, Victor, Ewing, NJ 08638, US; WAN,  
Chung-Zong, Somerset, NJ 08873, US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &  
Schwanhäusser, 80802 München

(54) Bezeichnung: MONOLITHISCHE KATALYSATOREN UND VERFAHREN FÜR IHRE HERSTELLUNG

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 eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Anmeldung ist eine teilweise Weiterführung der gleichzeitig eingereichten Akte mit der US-Serien-Nr. 09/067.831, eingereicht am 28. April 1998, nun US-Patent-Nr. 5.953.832 mit dem Titel „METHOD FOR DRYING A COATED SUBSTRATE“, Anwalt-Aktennummer 3924 und US-Patentanmeldungs-Serien-Nr. 08/962.363, eingereicht am 31. Oktober 1997, nun US-Patent-Nr. 5.866.210, das eine Weiterführung ist von US-Serien-Nr. 08/668.385, eingereicht am 21. Juni 1996, nun eingestellt, Anwalt-Aktennummer 3983, die beide durch Bezugnahme hierin eingebunden sind.

### Gebiet der Erfindung

**[0002]** Die vorliegende Erfindung ist auf ein Vakuum-Infusionsverfahren zum Beschichten eines Substrats gerichtet, das eine Vielzahl von Kanälen aufweist, wie ein monolithisches Substrat, das bei Katalysatoren verwendet wird.

### Hintergrund der Erfindung

**[0003]** Katalysatoren sind wohlbekannt für das Entfernen und/oder Umwandeln der schädlichen Komponenten von Abgasen. Katalysatoren weisen für diesen Zweck eine Vielfalt von Konstruktionen auf. In einer Form umfasst der Katalysator das starre skelettartige monolithische Substrat, auf dem es eine katalytische Beschichtung gibt. Der Monolith weist eine Wabenstruktur auf, die eine Vielzahl von, üblicherweise parallelen Längskanälen aufweist, um einen katalytisch beschichteten Körper bereitzustellen, der einen großen Oberflächenbereich aufweist.

**[0004]** Das starre monolithische Substrat kann aus Keramik oder anderen Werkstoffen hergestellt werden. Solche Werkstoffe und deren Aufbau werden zum Beispiel in US-Patent-Nr. 3.331.787 und 3.565.830 beschrieben. Alternativ können die Monolithen aus einer Metallfolie hergestellt werden.

**[0005]** Das monolithische Substrat und insbesondere die Vielzahl von Kanälen kann mit einer wässrigen Masse eines Katalysators und/oder eines saugfähigen Werkstoffs beschichtet sein.

**[0006]** Ein Verfahren zur Beschichtung eines vorgefertigten monolithischen Substrats besteht darin, die wässrige Masse in die jeweiligen Kanäle zu pumpen und dann das beschichtete Substrat einer Trocknung zu unterziehen. Solche Systeme waren bei der Bereitstellung einer gleichmäßigen Beschichtungsstärke und eines gleichmäßigen Beschichtungsprofils erfolglos, wobei die Katalysatorbeschichtung über die gesamte Länge aller Kanäle abgeschieden wird.

**[0007]** Es wurde vorgeschlagen, ein Vakuum zu ver-

wenden, um die wässrige Masse des Katalysators nach oben durch die Kanäle zu saugen. Peter D. Young, US-Patent-Nr. 4.384.014 legt zum Beispiel die Erzeugung eines Vakuums über dem monolithischen Substrat offen, um Luft aus den Kanälen zu entfernen und dann die wässrige Masse des Katalysators nach oben durch die Kanäle zu saugen. Das Vakuum wird dann unterbrochen und überschüssige wässrige Masse wird vorzugsweise durch Schwerkraftentwässerung entfernt.

**[0008]** James R. Reed et al., US-Patent-Nr. 4.191.126 legt das Eintauchen des monolithischen Substrats in eine wässrige Masse offen, und dann wird ein Atmosphärenunterdruck verwendet, um die überschüssige wässrige Masse von der Oberfläche der Auflage abzuführen. Das verwendete Vakuum soll die Kanäle so entleeren, dass die wässrige Masse über die Oberflächen jedes Kanals gesaugt wird.

**[0009]** Eine Verbesserung bei diesen Systemen wird in Thomas Shimrock et al., US-Patent-Nr. 4.609.563 offen gelegt. Dieses System umfasst ein Verfahren zur Vakumbeschichtung eines Keramiksubstratelementes mit einer wässrigen Masse aus hitzebeständigen und/oder Katalysator-Metall-Komponenten, wobei genau gesteuerte vorgegebene Mengen der wässrigen Masse für die Anwendung auf das keramische monolithische Substrat abgemessen werden. Das monolithische Substrat wird in einem Behälter vermindert, der auch als ein Tauchbecken bekannt ist, das vorzugsweise vorgegebene Abmessungen für eine vorgegebene Tiefe umfasst, welche die genaue Menge der wässrigen Masse enthält, die auf dem Substrat beschichtet werden soll. Die wässrige Masse wird dann durch ein Vakuum nach oben gesaugt, das auf das Ende des Substrats angewendet wird, das dem Ende gegenüber liegt, das in das Bad eingetaucht wird. Es wird weder ein Trocknen oder Abführen der überschüssigen wässrigen Beschichtungsmasse von dem Substrat benötigt, noch ist ein Vor-Vakuum-Anwendungsschritt erforderlich, um Luft zu eliminieren.

**[0010]** Ein weiteres verbessertes Verfahren wird in US-Patent-Nr. 5.866.210 (oder WO97/48500) mit dem Titel „METHOD FOR COATING A SUBSTRATE“ offen gelegt. Hier wird ein Vakuuminfusionsverfahren für das Beschichten monolithischer Substrate offen gelegt, bei denen jeder Kanal, den das Substrat umfasst, mit derselben Beschichtungsstärke beschichtet wird und durch ein gleichmäßiges Beschichtungsprofil gekennzeichnet ist. Der Begriff „gleichmäßiges Beschichtungsprofil“, wie er hierin verwendet wird, bedeutet, dass jeder Kanal des Substrats über die gesamte Länge beschichtet wird. Insbesondere ist das Verfahren auf ein Vakuuminfusionsverfahren für das Beschichten eines Substrats ausgerichtet, das eine Vielzahl von Kanälen aufweist, wobei die Beschichtungsmedien umfassen:

- a) teilweise Eintauchen des Substrats in einen Behälter, der ein Bad der Beschichtungsmedien enthält, wobei der Behälter eine Menge von Beschichtungsmedien enthält, der ausreichend ist, um das Substrat bis zu einem gewünschten Niveau zu beschichten, ohne das Niveau der Beschichtungsmedien innerhalb des Behälters unter das Niveau des eingetauchten Substrats zu reduzieren;
- b) Anwenden eines Vakuums auf das teilweise eingetauchte Substrat mit einer Intensität und einer Zeit, die ausreichend sind, um die Beschichtungsmedien von dem Bad innerhalb jedes Kanals nach oben zu saugen, um darin ein gleichmäßiges Beschichtungsprofil auszubilden; und
- c) Entfernen des Substrats aus dem Bad.

**[0011]** Nachdem die Beschichtungsmedien auf das Substrat angewendet wurden und weil das Substrat aus dem Bad entfernt wurde, wird optional das Vakuum weiterhin auf das Substrat mit einer Intensität angewendet, die größer oder gleich der Intensität des Vakuums ist, das auf das teilweise eingetauchte Substrat ausgeübt wird.

**[0012]** Die oben angeführte Stammakte US-Patent-Nr. 5.866.210, die eine Weiterführung des nun zurück gezogenen US. S. Patents mit der Seriennummer 08/668.385 ist, legt offen, dass ein Substrat umgedreht und von einem entgegengesetzten Ende beschichtet werden kann, wodurch zwei Beschichtungen erzeugt werden, die ein gleichmäßiges Beschichtungsprofil aufweisen. Hier wird offengelegt, dass, wenn es eine Überdeckung gibt, diese kleiner ist als bei Verfahren nach dem Stand der Technik.

**[0013]** US-Patent-Nr. 5.953.832 legt offen, dass das Substrat oder die monolithische Wabe nach dem Beschichten schnell und völlig getrocknet werden kann, ohne das Beschichtungsprofil nachteilig zu beeinflussen. Insbesondere trocknet das offengelegte Verfahren ein monolithisches Substrat, das eine Vielzahl von Kanälen aufweist und Beschichtungsmedien darauf, indem das beschichtete monolithische Substrat aus einem Bad entfernt wird, das die Beschichtungsmedien enthält, während sich die Beschichtungsmedien in einem nassen Zustand befinden. Ein Vakuum wird mit einer Intensität und einer Zeit, die ausreichend sind, um den Dampf aus den Kanälen nach oben zu saugen, auf das monolithische Substrat angewendet, ohne im Wesentlichen das Beschichtungsprofil innerhalb der Kanäle zu verändern. In einer besonderen und bevorzugten Ausführungsform wird das Vakuum an einem Ende des Substrats angewendet, während Gas mit einer erhöhten Temperatur in das entgegengesetzte Ende des Substrats eingeleitet wird, um das Trocknen zu ermöglichen.

**[0014]** Monolithische Waben, die verschiedene Katalysatorstrukturen in Zonen entlang der Länge der

Wabe enthalten, sind bei der Verwendung von katalytischen Verbrennungsverfahren durch Literaturquellen, wie etwa WO 92/09848, bekannt. Es wird offengelegt, dass abgestufte Katalysatorstrukturen durch eine Vielfalt von Verfahren aus Keramik- und Metallmonolithen hergestellt werden können. Monolithen können teilweise in einen Washcoat eingetaucht werden, und der überschüssige Washcoat kann aus dem Kanal heraus geblasen werden. Der Vorgang wird wiederholt, indem weiter in das Washcoat-Sol eingetaucht wird. Alternativ wird ein Katalysator offengelegt, um auf eine Metallfolie angewendet zu werden, die dann in einer Spiralanordnung aufgerollt wird. Der Washcoat wird offengelegt, um auf die Metallfolie aufgesprührt oder aufgemalt zu werden, oder er kann durch eine andere bekannte Technik angewendet werden, wie etwa durch Abscheiden aus der Gasphase, Aufspritzen etc.

**[0015]** In WO 92/09848 wird offengelegt, dass ein Katalysator als ein Gemisch aus einem aktiven Katalysator (wie etwa Palladium) und einer großen Oberflächenauflage ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}_2$  etc.) angewendet wird. Diejenigen, die offengelegt werden, um durch Durchtränken des Palladiums auf der großen Oberfläche erstellt zu werden, bestehen aus Oxid-Pulver, das kalziniert und dann in ein kolloidales Sol umgewandelt wird. In einem zweiten Verfahren kann der Washcoat mit der großen Oberfläche zuerst auf den Monolithen oder die Metallfolie angewendet und an Ort und Stelle fixiert werden. Dann kann der Katalysator, z. B. Palladium, durch denselben Eintauch- oder Sprühvorgang angewendet werden.

**[0016]** Dreiwegekatalysatoren (TWC) weisen einen Nutzen in einer Vielzahl von Bereichen auf, einschließlich der Behandlung von Abgas von Verbrennungsmotoren, wie bei einem Auto, und anderer benzinbetriebener Maschinen. Die Emissionsstandards für unverbrannte Kohlenwasserstoff-, Kohlenmonoxid- und Stickstoffoxid-Verunreinigungen wurden von verschiedenen Regierungen festgelegt und müssen zum Beispiel durch neue Autos erfüllt werden. Um diese Standards zu erfüllen sind katalytische Wandler, die einen TWC-Katalysator enthalten, in der Abgasstruktur von Verbrennungsmotoren angeordnet. Die Katalysatoren fördern die Oxidation durch Sauerstoff in dem Abgas der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des Kohlenmonoxids und die Reduktion von Stickstoffoxiden zu Stickstoff.

**[0017]** Bekannte TWC-Katalysatoren, die eine gute Wirksamkeit und eine lange Lebensdauer aufweisen umfassen ein oder mehrere Platingruppenmetalle (z. B. Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium), die auf dem großen Flächenbereich angeordnet sind, und einer hitzebeständigen Oxidauflage, z. B. eine Tonerde-Beschichtung für den Bereich der großen Fläche. Die Auflage wird auf einen geeigneten Träger oder ein geeignetes Substrat übertragen, wie

etwa einem monolithischen Träger, der aus einer hitzebeständigen Keramik- oder Metall-Wabenstruktur besteht, oder hitzebeständige Partikel, wie kugelförmige oder kurze extrudierte Segmente aus einem geeigneten hitzebeständigen Werkstoff.

**[0018]** US-Patent-Nr. 4.134.860 bezieht sich auf die Herstellung von Katalysatorstrukturen. Die Katalysatorstruktur kann Platingruppenmetalle, unedles Metall, seltene Erdmetalle und hitzebeständige Metalle wie Tonerde-Auflagen enthalten. Die Struktur kann auf einem relativ inerten Träger, wie einer Wabe, abgeschieden werden.

**[0019]** In einem sich bewegenden Fahrzeug können die Abgastemperaturen 1000C° und mehr erreichen, und solche erhöhten Temperaturen bewirken, dass der Tonerde-(oder ein anderer)-Auflagenwerkstoff einer thermischen Degradation unterworfen ist, die durch einen Phasenübergang, der von einer Volumenschrumpfung begleitet wird, verursacht wird, insbesondere bei dem Vorhandensein von Dampf, wodurch das katalytische Metall in dem geschrumpften Auflagenmedium eingeschlossen wird, was mit einem Verlust des freiliegenden Katalysatoroberflächenbereichs und einer entsprechenden Abnahme der katalytischen Wirksamkeit einhergeht. Es ist ein bekannter Ausweg in der Technik, Tonerdeauflagen gegenüber einer solchen thermischen Degradation zu stabilisieren, indem Werkstoffe, wie etwa Zirkonerde, Titanoxid, Erdalkalimetallalloxide, wie etwa Bariumoxid, Kalziumoxid oder Strontiumoxid, oder seltene Erdmetallalloxide, wie etwa Zerdioxid, Lanthanoxid und Mischungen aus zwei oder mehr seltenen Erdmetalloxiden verwendet werden. Siehe zum Beispiel C. D. Keith, et al., US-Patent-Nr. 4.171.288. Es wird außerdem Bezug genommen auf den Bericht von Dreiwegekatalysatoren im Hintergrund der US-Serien-Nr. 08/962.283, eingereicht am 31 Oktober 1997 mit dem Titel: „CATALYST COMPOSITION“ (Anwaltaktenzeichen 4136A CIP).

**[0020]** Bevorzugte Katalysatoren und Katalysatorstrukturen, die Sauerstoffspeicherkomponenten enthalten, werden in WO 95/35152, WO 95/00235 und WO 96/17671 offen gelegt. Diese Aktenzeichen legen Mehrschichtkatalysatoren offen. Die diskrete Form und die zweiten Beschichtungen eines katalytischen Werkstoffs, üblicherweise als „Washcoats“ bezeichnet, kann auf einem geeigneten Träger beschichtet werden, wobei die erste Beschichtung vorzugsweise an dem Träger haftet, und die zweite Beschichtung haftet an der ersten Beschichtung. Mit diesem Aufbau wird das Gas, das mit dem Katalysator in Berührung kommt, z. B. während es durch die Kanäle des mit katalytischem Werkstoff beschichteten Träger strömt, zuerst mit der zweiten oder oberen Beschichtung in Berührung kommen und hindurch laufen, um mit der darunter liegenden unteren oder ersten Beschichtung in Berührung zu kommen. In einer alter-

nativen Konfiguration muss die zweite Beschichtung jedoch nicht über der ersten Beschichtung liegen, sondern kann an einem vorgeschalteten Abschnitt (wie in der Richtung des Gasstroms durch die Katalysatorstruktur abgetastet wird) des Trägers vorhanden sein, wobei die erste Beschichtung an einem nachgeschalteten Abschnitt des Trägers vorhanden ist. Um den Washcoat in dieser Anordnung anzuwenden, würde deshalb nur ein vorgeschaltetes Längssegment des Trägers in eine wässrige Masse des zweiten beschichteten katalytischen Werkstoff getaucht und getrocknet, und das nicht eingetauchte nachgeschaltete Längssegment des Trägers würde dann in eine wässrige Masse des ersten beschichteten katalytischen Werkstoff getaucht und getrocknet.

**[0021]** Es besteht die Notwendigkeit, Verfahren und Gegenstände zu verfeinern, um den Katalysator strategisch auf den Substraten anzuordnen.

### Übersicht über die Erfindung

**[0022]** Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren ausgerichtet, um ein Substrat zu beschichten, wie in Anspruch 1 definiert wird. Das Substrat ist eine Wabe, die eine Vielzahl von Kanälen umfasst, die durch die Wabenwände umgrenzt werden. Die Wabe weist ein Einlass- und ein Auslassende auf. Nach dem Beschichten durch das Verfahren der Erfindung gibt es eine erste Einlassschicht, die an den Wänden angeordnet ist und sich mindestens über einen Teil der Länge von dem Einlassende in Richtung Auslassende zu einem Einlassschicht-Axialende erstreckt. Die erste Einlassschicht erstreckt sich nur über einen Teil der Länge von dem Einlassende in Richtung Auslassende. Die erste Einlassschicht umfasst eine erste Einlassstruktur, die mindestens eine erste Einlasskomponente umfasst, die aus unedlen Metalloxiden für den ersten Einlass ausgewählt wird. Die erste Einlassschicht wird durch ein Verfahren beschichtet, das die Schritte des Durchleitens eines Fluids, das die erste Einlassstruktur enthält, in das Einlassende des Substrats umfasst, um die erste Einlassschicht auszubilden, und dann wird ein Vakuum auf das Auslassende angewendet, während ein erwärmter Gasstrom durch die Kanäle von dem Einlassende getrieben wird, ohne die Länge der ersten Einlassschicht bedeutend zu verändern. In bestimmten Ausführungsformen können eine oder mehrere Schichten durch herkömmliche Verfahren über die gesamte Kanallänge angewendet werden und in Kombination mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

**[0023]** Die unedlen Metalloxide für den ersten Einlass können ausgewählt werden aus: einem hitzebeständigen Oxid für den ersten Einlass, einem seltenen Erdmetalloxid für den ersten Einlass, einem Übergangsmetalloxid für den ersten Einlass, einem Erdalkalimetalloxid für den ersten Einlass und einem

Molekularsieb. Die Struktur für den ersten Einlass umfasst mindestens eine Edelmetallkomponente für den ersten Einlass.

**[0024]** In einer bestimmten und bevorzugten Ausführungsform kann es eine zweite Einlassschicht geben, die an den Wänden angeordnet ist und sich mindestens über einen Teil der Länge von dem Auslassende in Richtung Auslassende zu einem zweiten Einlassschicht-Axialende erstreckt. Die zweite Schicht kann direkt oder indirekt für mindestens einen Teil der Länge der ersten Einlassschicht von der ersten Einlassschicht getragen werden, wobei die zweite Schicht eine zweite Einlassstruktur umfasst, die mindestens eine zweite Einlasskomponente umfasst, die aus unedlen Metalloxiden für den zweiten Einlass ausgewählt wird. Die zweite Einlassschicht wird durch ein Verfahren beschichtet, das die Schritte des Durchleitens eines Fluids, das die mindestens eine zweite Einlassstruktur enthält, in das Einlassende des Substrats umfasst, um mindestens eine Einlassschicht auszubilden, und dann wird ein Vakuum auf das Auslassende angewendet, während ein erwärmer Gasstrom durch die Kanäle von dem Auslassende getrieben wird, ohne die Länge der ersten Einlassschicht bedeutend zu verändern.

**[0025]** Die unedlen Metalloxide für den mindestens einen zweiten Einlass können ausgewählt werden aus: einem hitzebeständigen Oxid für den zweiten Einlass, einem seltenen Erdmetalloxid für den zweiten Einlass, einem Übergangsmetalloxid für den zweiten Einlass, einem Erdalkalimetalloxid für den zweiten Einlass und einem Molekularsieb. Die Struktur für den zweiten Einlass umfasst vorzugsweise mindestens eine Edelmetallkomponente für den zweiten Einlass. Die mindestens eine Edelmetallkomponente wird vorzugsweise aus der Edelmetallkomponente für den ersten Einlass und der Edelmetallkomponente für den zweiten Einlass ausgewählt und die Edelmetallkomponenten werden aus mindestens einer von Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridiumkomponenten ausgewählt.

**[0026]** In einer weiteren bestimmten Ausführungsform kann es eine erste Einlassschicht geben, die an den Wänden angeordnet ist und sich mindestens über einen Teil der Länge von dem Auslassende in Richtung Einlassende zu einem zweiten Auslassschicht-Axialende erstreckt. Die erste Auslassschicht erstreckt sich nur über einen Teil der Länge von dem Auslassende in Richtung Einlassende. Die Auslassschicht umfasst eine erste Auslassstruktur, die mindestens eine erste Auslasskomponente umfasst, die aus unedlen Metalloxiden für den ersten Auslass ausgewählt wird. Die erste Auslassschicht wird durch ein Verfahren beschichtet, das die Schritte des Durchleitens eines Fluids, das die mindestens eine erste Auslassstruktur enthält, in das Auslassende des Substrats umfasst, um mindestens eine erste

Auslassschicht auszubilden, und dann wird ein Vakuum auf das Auslassende angewendet, während ein erwärmer Gasstrom durch die Kanäle von dem Auslassende getrieben wird, ohne die Länge der ersten Auslassschicht bedeutend zu verändern.

**[0027]** Die unedlen Metalloxide für den ersten Auslass können ausgewählt werden aus: einem hitzebeständigen Oxid für den ersten Auslass, einem seltenen Erdmetalloxid für den ersten Auslass, einem Übergangsmetalloxid für den ersten Auslass, einem Erdalkalimetalloxid für den ersten Auslass und einem Molekularsieb. Die Struktur für den ersten Auslass umfasst vorzugsweise mindestens eine Edelmetallkomponente für den ersten Auslass.

**[0028]** Eine weitere Ausführungsform umfasst eine zweite Auslassschicht, die an den Wänden angeordnet ist und sich mindestens über einen Teil der Länge von dem Auslassende in Richtung Einlassende zu einem zweiten Schicht-Axialende erstreckt. Die zweite Schicht kann direkt oder indirekt für mindestens einen Teil der Länge der ersten Auslassschicht von der ersten Auslassschicht getragen werden. Die zweite Schicht umfasst eine zweite Auslassstruktur, die mindestens eine zweite Auslasskomponente umfasst, die aus unedlen Metalloxiden für den zweiten Auslass ausgewählt wird. Die zweite Auslassschicht wird durch ein Verfahren beschichtet, das die Schritte des Durchleitens eines Fluids, das die mindestens eine zweite Auslassstruktur enthält, in das Auslassende des Substrats umfasst, um die zweite Auslassschicht auszubilden, und dann wird ein Vakuum auf das Auslassende angewendet, während ein erwärmer Gasstrom durch die Kanäle von dem Auslassende getrieben wird, ohne die Länge der zweiten Auslassschicht bedeutend zu verändern. Die unedlen Metalloxide für den mindestens einen zweiten Auslass können ausgewählt werden aus: einem hitzebeständigen Oxid für den zweiten Auslass, einem seltenen Erdmetalloxid für den zweiten Auslass, einem Übergangsmetalloxid für den zweiten Auslass, einem Erdalkalimetalloxid für den zweiten Auslass und einem Molekularsieb. Die Struktur für den zweiten Auslass umfasst vorzugsweise mindestens eine Edelmetallkomponente für den zweiten Auslass. Vorzugsweise gibt es mindestens eine Edelmetallkomponente, die aus der Edelmetallkomponente für den ersten Auslass und der Edelmetallkomponente für den zweiten Auslass ausgewählt wird, und die Edelmetallkomponenten werden aus mindestens einer von Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridiumkomponenten ausgewählt. In jeder dieser Ausführungsformen ist für die verschiedenen Schichten, welche die erste Einlassschicht und die zweite Einlassschicht und die erste Auslassschicht und die zweite Auslassschicht beinhalten, das erwärme Gas vorzugsweise Luft, aber es kann ein beliebiges geeignetes Gas sein, wie etwa Stickstoff. Die Temperatur des erwärmen Gases für die erste Einlassschicht beträgt mindestens 200C° bis

400C°, um die Edelmetallkomponente zu fixieren. Das erwärmte Gas wird für eine ausreichende Zeit zum Trocknen über die Schichten geleitet, um das Edelmetall von den Strukturen der verschiedenen Schichten zu fixieren.

**[0029]** Strukturell kann die Bauweise der Schichten wie gewünscht variieren. Zum Beispiel überlappt mindestens ein Abschnitt mindestens einer der ersten oder zweiten Einlassschichten mit mindestens einer der ersten oder zweiten Auslassschichten. Eine Zone kann auch eine durchgehende Steigung der Werkstoffkonzentration gegenüber der Schichtstärke aufweisen. Vorzugsweise weist das Substrat zwei angrenzende Zonen auf, eine erste Zone und eine zweite Zone, die sich jeweils axial entlang der Länge des Kanals erstrecken. Die erste Zone kann sich von dem Einlass erstrecken, und die zweite Zone oder Auslasszone erstreckt sich von dem Auslass entlang einer separaten Länge des Kanals, dann umfasst die erste Zone mit jeder Zone dieselbe Katalysatorbauweise in der Zone. Die angrenzenden Zonen weisen unterschiedliche Strukturen und/oder Bauweisen auf. in einer besonderen Ausführungsform überlappt mindestens eine Schicht der ersten Zone mindestens eine Schicht der zweiten Zone, um mindestens eine Zwischenzone zwischen der ersten Zone und der zweiten Zone auszubilden. Es kann mindestens drei Zonen geben, oder es kann eine unbeschichtete Zone zwischen der ersten Zone und der zweiten Zone geben.

**[0030]** Das Substrat ist eine monolithische Wabe, die eine Vielzahl von parallelen Kanälen umfasst, die sich von dem Einlass zu dem Auslass erstrecken. Der Monolith kann aus einer Gruppe von Keramikmonolithen und Metallmonolithen ausgewählt werden. Die Wabe wird aus der Gruppe ausgewählt, die Durchströmungsmonolithe und Wandfluss-Monolithe umfasst. In besonderen Ausführungsformen kann die Struktur der Schichten die erwähnten Edelmetalle beinhalten. Mindestens eine Schicht kann keine Edelmetallkomponente enthalten. Ein bevorzugtes Erzeugnis der Erfindung umfasst mindestens eine Einlassschicht und mindestens eine Auslassschicht. In dem bevorzugten Verfahren umfasst die mindestens eine Einlassstruktur mindestens eine erste hitzebeständige Einlassoxidstruktur oder einen Verbundwerkstoff, der ein erstes hitzebeständiges Einlassoxid umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Tonerde, Titanoxid, Zirkonerde und Kieselerde, einem seltenen Erdmetalloxid für den ersten Einlass und mindestens einer Edelmetallkomponente für den ersten Einlass besteht. In dem bevorzugten Verfahren umfasst die mindestens eine Auslassstruktur mindestens eine erste hitzebeständige Auslassoxidstruktur oder einen Verbundwerkstoff, der ein erstes hitzebeständiges Auslassoxid umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Tonerde, Titanoxid, Zirkonerde und Kieselerde, einem seltenen Erd-

metalloxid für den Auslass und mindestens einer Edelmetallkomponente für den Auslass besteht.

**[0031]** In einer besonderen Ausführungsform enthalten die Einlassstrukturen im Wesentlichen keine Sauerstoffspeicherkomponenten. Insbesondere enthalten die Einlassstrukturen im Wesentlichen keine Sauerstoffspeicherkomponenten, die aus Praseodym- und Zer-Komponenten ausgewählt werden. In besonderen Ausführungsformen enthält mindestens eine der Auslassstrukturen eine Sauerstoffspeicherkomponente. Insbesondere enthält die mindestens eine Auslassstruktur Sauerstoffspeicherkomponenten, die aus Praseodym- und Zer-Komponenten ausgewählt werden. Vorzugsweise wird mindestens eine Einlass-Edelmetallkomponente wird an mindestens einer hitzebeständigen Einlassoxidstruktur oder einem Verbundwerkstoff oder einem ersten seltenen Erdmetalloxid fixiert, und mindestens eine Auslass-Edelmetallkomponente an mindestens einer hitzebeständigen Auslassoxidstruktur oder einem Verbundwerkstoff oder einem ersten seltenen Erdmetalloxid fixiert. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung beinhaltet das Durchleiten von mindestens einem Einlassende-Fluid, das eine Einlassende-Beschichtungsstruktur in dem oben erwähnten Substrat umfasst. Im Sinne der vorliegenden Erfindung beinhaltet ein Fluid Flüssigkeiten, wässrige Massen, Lösungen, Suspensionen und Ähnliches. Die wässrige Flüssigkeit geht in die Einlasskanäle über und erstreckt sich über mindestens einen Teil der Länge von dem Einlassende in Richtung Auslassende, um mindestens eine Einlassenden-Schichtbeschichtung mit mindestens einer Einlassendenbeschichtung, die sich nur über einen Teil der Länge von dem Einlassende in Richtung Auslassende erstreckt, auszubilden. Ein Vakuum wird auf das Auslassende angewendet, während ein Gasstrom nach der Bildung jeder Einlassendenbeschichtung durch die Kanäle von dem Einlassende getrieben wird, ohne die Länge jeder Einlassschichtbeschichtung bedeutend zu verändern. Mindestens ein wässriges Auslassenden-Fluid, das mindestens eine Auslassenden-Beschichtungsstruktur umfasst, wird durch mindestens einige Auslasskanäle bei dem Substrat-Auslassende in das Substrat geleitet. Die wässrige Flüssigkeit geht in die Kanäle über und erstreckt sich über mindestens einen Teil der Länge von dem Auslassende in Richtung Einlassende, um mindestens eine Auslassenden-Schichtbeschichtung auszubilden. Das Verfahren kann ferner das Anwenden eines Vakuums auf das Einlassende umfassen, während ein Gasstrom nach der Ausbildung aller Auslassenden durch die Kanäle von dem Auslassende getrieben wird, ohne die Länge jeder Auslassschichtbeschichtung bedeutend zu verändern.

**[0032]** Das Verfahren der Erfindung kann den Schritt der Wärmebehandlung des Substrats bis zum Abschluss der Beschichtung aller Schichten für 1 bis

10 Sekunden bei 200C° bis 400C° beinhaltet. Der Schritt des Kalzinierens wird vorzugsweise nach Abschluss der Beschichtung aller Schichten durchgeführt. Der Schritt des Kalzinierens wird für 0,1 bis 10 Stunden bei 250C° bis 900C° durchgeführt

**[0033]** Die Wabe weist verschiedene Zonen entlang der Länge der Kanäle auf. Die Wand in den verschiedenen Zonen kann unbeschichtet oder mit verschiedenen Katalysatorstrukturen und -bauweisen beschichtet sein. Der Begriff „Bauweise“ wird verwendet, um den physikalischen Aufbau der Beschichtung unter Betrachtung von Parametern, wie etwa die Anzahl der Schichten der Beschichtungsstrukturen, die Stärke der Schichten und die Anordnung der Schichten, dort wo es mehr als eine Schicht gibt, zu beurteilen. Die Zonen werden durch ihre Beschichtung (oder das Fehlen der Beschichtung) definiert und erstrecken sich über eine Länge des Kanals, in dem es dieselbe Beschichtung und Bauweise gibt. Die Beschichtung eines Zweischichtkatalysators definiert zum Beispiel eine Zone bis sie an eine angrenzende Zone stößt, die verschiedene Strukturen und verschiedene Anzahlen von Schichten aufweist. Nicht angrenzende Zonen können dieselbe Bauweise und dieselben Strukturen aufweisen. Eine Verbesserung der vorliegenden Erfindung besteht dann, dass lösliche Komponenten in Beschichtungsstrukturen in ihren jeweiligen Zonen fixiert werden. Zum Beispiel wird Edelmetall, das vorhanden sein kann, in seiner jeweiligen Zone und sogar in einer Schicht einer Zone fixiert. Auf diese Weise kann besonders während dem Herstellungsvorgang eine einzige monolithische Wabe von Zone zu Zone multifunktional sein, mit einem Minimum an und vorzugsweise keiner Migration von Edelmetallkomponenten. Die Begriffe „fixiert“ und „getrennt“ sollen bedeuten, dass Komponenten innerhalb einer Zone und innerhalb einer Schicht innerhalb einer Zone mit einem Minimum an und vorzugsweise keiner Migration oder Diffusion während dem Herstellungsvorgang des katalytisierten Substrats innerhalb der Zone verbleiben. Eine Verbesserung des Monoliths der vorliegenden Erfindung besteht dann, dass es ein Minimum an Migration von Edelmetall von einer Zone zu einer anderen gibt, selbst wo eine Struktur einer Zone die Struktur einer anderen Zone überdeckt.

**[0034]** Die erste Zone oder Einlasszone umfasst vorzugsweise eine Einlassstruktur, die mindestens eine hitzebeständige Einlassoxidstruktur oder einen Verbundwerkstoff umfasst, der ein erstes hitzebeständiges Oxid umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Tonerde, Titanoxid, Zirkonerde, Kieselerde, einem seltenen Erdmetalloxid für den Einlass, einem Molekularsieb, wie etwa Zeolith, und mindestens einer ersten Edelmetallkomponente besteht, und die zweite Auslasszone umfasst eine Auslassstruktur, die mindestens eine hitzebeständige Auslassoxidstruktur oder einen Verbundwerkstoff,

der ein erstes hitzebeständiges Auslassoxid umfasst, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Tonerde, Titanoxid, Zirkonerde und Kieselerde, einem seltenen Erdmetalloxid, einem Molekularsieb, wie etwa Zeolith, und mindestens einer zweiten Edelmetallkomponente besteht. Die mindestens eine erste Edelmetallkomponente kann an mindestens einer der mindestens einen ersten hitzebeständigen Oxidstruktur und dem ersten seltenen Erdmetalloxid fixiert werden. Die mindestens eine zweite Edelmetallkomponente kann an mindestens einer der mindestens einen zweiten hitzebeständigen Oxidstruktur und dem zweiten seltenen Erdmetalloxid fixiert werden. Das erste Edelmetall ist in der ersten Schicht getrennt von der zweiten Schicht, und das zweite Edelmetall ist in der zweiten Schicht getrennt von der ersten Schicht. Wo es mehr als eine Schicht, z. B. Teilschichten, in einer Zone gibt, verbleibt das Edelmetall vorzugsweise getrennt innerhalb dieser Schicht.

**[0035]** Eine Temperatur des getriebenen Gasstrom von 200C° bis 400C° wurde herausgefunden, um im Wesentlichen die lösbar Komponenten zu fixieren. Die Kombination aus Durchsatz und Temperatur des Gasstroms sollte ausreichend sein, um die Beschichtungsschicht zu erwärmen und vorzugsweise ein Minimum an Wärme für das darunter liegende Substrat bereitzustellen, um ein schnelles Abkühlen in dem Substrat-Kühlschritt vor der Auftragung von nachfolgenden Schichten zu ermöglichen. Der Kühlschritt wird vorzugsweise unter Verwendung der Umgebungsluft, üblicherweise von 5C° bis 40C°, 2 bis 20 und vorzugsweise 4 bis 10 Sekunden bei einem geeigneten Durchsatz durchgeführt. Die Kombination von Durchsatz der Umgebungsluft und der Temperatur des Gasstroms sollte ausreichend sein, um die Beschichtungsschicht abzukühlen. Dieses Verfahren gestattet ein fortlaufendes Beschichten einer Vielzahl von Schichten auf einem Substrat, um den oben beschriebenen Gegenstand der der vorliegenden Erfindung auszubilden.

**[0036]** In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt der Anwendung eines Vakuums auf das teilweise eingetauchte Substrat mit einer Intensität und einer Zeit, die ausreichend sind, um Beschichtungsmedien zu einem vorbestimmten Abstand zu dem Bad in jedem der Kanäle nach oben zu saugen, um darin ein gleichmäßiges Beschichtungsprofil für jeden Eintauchschritt auszubilden. Alternativ und vorzugsweise kann das Substrat umgedreht werden, um den Beschichtungsvorgang von dem entgegengesetzten Ende mit der zweiten Struktur zu wiederholen. Das beschichtete Substrat sollte nach der Ausbildung der Einlassschicht und nach dem Umdrehen des Substrats und der Ausbildung der Auslassschicht thermisch fixiert werden.

**[0037]** Das Verfahren kann einen kann einen abschließenden Kalzinierschritt beinhalten. Dieser kann

in einem Ofen zwischen den Beschichtungsschichten durchgeführt werden oder nachdem dass Beschichten aller Schichten auf dem Substrat abgeschlossen wurde. Das Kalzinieren kann für 0,1 bis 10 Stunden bei 250°C bis 900°C, vorzugsweise für 0,5 bis 2 Stunden bei 450°C bis 750°C durchgeführt werden. Nachdem das Beschichten aller Schichten abgeschlossen ist, kann das Substrat kalziniert werden.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0038] [Fig. 1](#) ist eine perspektivische Ansicht eines Wabensubstrats.

[0039] [Fig. 2](#) ist eine Schnittansicht der Wabe von [Fig. 1](#) entlang dem Schnitt 2-2.

[0040] [Fig. 3](#) bis [Fig. 8](#) sind schematische Zeichnungen, die verschiedene beispielhafte Substratkonstruktionen der vorliegenden Erfindung darstellen.

[0041] [Fig. 9](#) ist ein schematisches Ablaufdiagramm, welches das Verfahren der vorliegenden Erfindung darstellt.

[0042] [Fig. 10](#) ist eine schematische Darstellung eines Kraftfahrzeugs, das sowohl einen motornahen Katalysator als auch einen Katalysator unter dem Fußraum enthält.

[0043] [Fig. 11](#) ist eine schematische Darstellung einer Kraftfahrzeugabgasanlage, die sowohl einen motornahen Katalysator als auch einen Katalysator unter dem Fußraum enthält.

#### Ausführliche Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0044] Bevorzugte Ausführungsformen werden von Fachleuten durch Bezug auf die begleitenden Zeichnungen verstanden.

[0045] Wie in [Fig. 1](#) gezeigt, ist die vorliegende Erfindung ausgerichtet auf ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, vorzugsweise eine Wabe **10**, die eine Außenfläche **12**, ein Einlassende **14** und ein Auslassende **14'** umfasst. Es gibt eine Vielzahl von parallelen Kanälen **16**, die von den Wabenwänden **18** definiert werden. Jeder Kanal weist einen entsprechenden Einlass und Auslass auf. Die Wabe **10** weist entlang der Länge der Kanäle verschiedene Zonen auf. Die Wände **18** der verschiedenen Zonen können unbeschichtet oder mit verschiedenen Katalysatorstrukturen und -bauweisen beschichtet sein. Die Zonen werden durch ihre Beschichtung (oder das Fehlen der Beschichtung) definiert und erstrecken sich über eine Länge des Kanals, in dem es dieselbe Beschichtung und Bauweise gibt. Die Beschichtung eines Zweischichtkatalysators definiert zum Beispiel eine Zone bis sie an eine angrenzende Zone stößt,

die verschiedene Strukturen und verschiedene Anzahlen von Schichten aufweist. Nicht angrenzende Zonen können dieselbe Bauweise und dieselben Strukturen aufweisen. [Fig. 2](#) ist eine Schnittansicht 2-2 der Wabe **10** von [Fig. 1](#), die drei Zonen enthält, eine erste Zone **20** und eine zweite Zone **22**, die beschichtet sind, und eine dritte Zone **24**, die zwischen den Zonen **20** und **22** unbeschichtet ist.

[0046] Eine Verbesserung der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass lösliche Komponenten in Beschichtungsstrukturen in ihren jeweiligen Zonen fixiert werden. Zum Beispiel wird Edelmetall, das vorhanden sein kann, in seiner jeweiligen Zone und sogar in einer Schicht innerhalb einer Zone fixiert. Auf diese Weise kann besonders während dem Herstellungsvorgang eine einzige monolithische Wabe von Zone zu Zone multifunktional sein, mit einem Minimum an und vorzugsweise keiner Migration von Edelmetallkomponenten oder anderen Werkstoffen, die eine Wasserlöslichkeit oder andere Diffusionseigenschaften aufweisen. Für die Zwecke der vorliegenden Anwendung sind die Komponenten innerhalb einer Zone und vorzugsweise auch innerhalb einer Schicht innerhalb einer Zone in dieser Schicht getrennt, und verbleiben innerhalb der Zone mit einem Minimum. Am meisten bevorzugt wird ein Minimum von Komponenten-Migration oder -Diffusion während dem Vorgang zur Herstellung des Substrats. Es gibt ein Minimum an Migration von Edelmetall von einer Zone zu einer anderen, selbst wo eine Struktur von einer Zone die Struktur in einer anderen Zone überdeckt.

[0047] [Fig. 3](#) bis [Fig. 8](#) stellen Beispiele der Wabe **10** mit einer Vielzahl von Bauweisekonstruktionen dar. Gemeinsame Elemente von [Fig. 3](#) bis [Fig. 8](#) und [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) weisen dieselben Bezugszeichen auf. [Fig. 3](#) bis [Fig. 8](#) stellen eine Dreizonenwabe **10** dar, die eine Vielfalt von Beschichtungsbauweisen an den Wänden **18** in jeder der Zonen **20**, **22** und **24** zeigen. Die Ausführungsformen von [Fig. 3](#), [Fig. 4](#), [Fig. 5](#), [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) stellen eine Beschichtungsbauweise dar, bei der die Beschichtung ein Fluid ist, wie etwa eine wässrige Masse, die in das Einlassende **14** und/oder das Auslassende **14'** der Wabe **10** übergeht. Es wird erkannt, dass in bestimmten Ausführungsformen, wie sie in [Fig. 6](#) gezeigt werden, innere Zonen beschichtet werden können, ohne dass sie in das Einlassende **14** oder das Auslassende **14'** übergehen müssen, wie etwa durch das Auftragen einer Folie vor dem Zusammenbau eines Metall-, Papier- oder Polymer-Monolithen.

[0048] [Fig. 3](#) stellt eine Ausführungsform dar, in der die erste Zone **20** mit einer einzelnen Schicht **26** einer katalytischen Struktur beschichtet wird. Die zweite Zone **22** wird in gleicher Weise mit einer einzelnen Schicht einer katalytischen Struktur **28** beschichtet, welche dieselbe oder eine andere als bei der kataly-

tischen Struktur **26** sein kann. Die dritte Zone **24** bleibt unbeschichtet. [Fig. 4](#) stellt eine alternative Ausführungsform zu der von [Fig. 3](#) dar, worin die erste Zone **20** eine Zweischicht-Katalysatorbeschichtung umfasst, die eine innere Schicht **30** aufweist, die wiederum mit einer äußeren Schicht **32** beschichtet wird. Die zweite Zone **22** wird in gleicher Weise gezeigt und weist eine zweiseitige katalytische Bauweise auf, die eine innere Schicht **34** aufweist, die mit einer äußeren Schicht **36** beschichtet wird. Entweder die Zone **20** an dem Einlassende **14** oder die Zone **22** an dem Auslassende **14'** können eine oder mehrere katalytische Schichten oder katalytische und nicht-katalytische Schichten aufweisen. Die dritte Zone **24** wird in ähnlicher Weise ohne eine katalytische Schicht gezeigt. Wie nachfolgend beschrieben wird, kann die Zone **24** eine nicht-katalytische Schicht und/oder katalytische Schichten aufweisen.

**[0049]** [Fig. 5](#) stellt eine Ausführungsform dar, in der die erste Zone **20** eine katalytische Schicht **38** umfasst, die sich in Zone **24** als eine katalytische äußere Schicht erstreckt. In ähnlicher Weise weist die zweite Zone **22** bei dem Auslass eine katalytische Schicht **40** auf, die sich in die dritte Zone **24** als katalytische innere Schicht **40''** erstreckt.

**[0050]** [Fig. 6](#) stellt eine Ausführungsform dar, in der es drei Zonen **20**, **22** und **24** gibt. Die Zonen **20** und **22** werden jeweils mit katalytischen Beschichtungen **42** und **44** gezeigt. Die innere Zone **24** wird mit einer katalytischen Beschichtung **46** dargestellt, welche entweder dieselbe wie die katalytische Beschichtung **42** oder die katalytische Beschichtung **44** oder eine unabhängige Beschichtung, die katalytisch oder nicht-katalytisch ist, sein kann.

**[0051]** [Fig. 7](#) und [Fig. 8](#) stellen Steigungsausführungsformen dar. Die erste Zone **20** bei dem Einlassende **14** enthält drei Schichten, eine innere Schicht **46**, eine mittlere Schicht **48** und eine äußere Schicht **50**. Die innere Schicht **46** erstreckt sich über die gesamte Länge der Zonen **20**, **22** und **24**. In der zweiten Zone **22** bei dem Auslassende ist die Schicht **46'** die einzige Schicht. In der dritten Zone **24** gibt es zwei Schichten; die innere Schicht **46''** und die äußere Schicht **48''**, die eine Weiterführung der mittleren Schicht **48** von der ersten Zone **20** ist. In einer alternativen Ausführungsform enthält die erste Zone **20** drei Schichten **52**, **54** und **56**. Die innere Schicht **52** erstreckt sich nur durch die erste Zone **20**. Die mittlere Schicht **54** erstreckt sich als die mittlere Schicht **54''** in die dritte Zone **24**. Die äußere Schicht **56** der Zone **20** erstreckt sich als die mittlere Schicht **56''** in die dritte Zone **24** und als einzige Schicht **56'** in die zweite Zone **22**.

**[0052]** Wie nachstehend besprochen wird, können die Substrate mit beschichteten Zonen nach der vorliegenden Erfindung durch eine Vielfalt von Verfahren

hergestellt werden. Wie angegeben sollten die Struktur der Beschichtungen, die jede Schicht definieren, und die innerhalb jeder Zone jedoch getrennt sein. Das heißt, die Werkstoffe sollten während der Verarbeitung und Herstellung in ihren jeweiligen Schichten verbleiben, mit einem Minimum an und vorzugsweise keiner Migration von Komponenten von Schicht zu Schicht und Zone zu Zone. Das ist bezüglich löslicher Komponenten, wie etwa Edelmetallsalze, besonders wichtig.

**[0053]** Das beschichtete Wabensubstrat der bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann durch eine Vielfalt von Verfahren hergestellt werden. Solche Verfahren sind vorzugsweise ausgerichtet auf die Verwendung einer geformten monolithischen Wabe, wie etwa eine keramische oder eine metallische Wabe, und auf das Durchleiten eines Fluids, wie etwa eine wässrige Masse, und der Struktur in den Einlass- und/oder Auslassenden zu einem gewünschten Abstand, um die jeweiligen Zonen auszubilden. Alternativ können Werkstoffe, die brauchbar sind, um monolithische Waben, wie dünne Lagen Metallfolie, Papier- oder Polymer-Werkstoff, auszubilden, vor der Ausbildung des Monolithen mit katalytischen Strukturen beschichtet werden. Nach der Ausbildung des Monolithen befinden sich die verschiedenen Strukturen in den gewünschten Zonen, die sich innerhalb des Monolithen von dem Einlass in Richtung Auslass erstrecken. Ein beschichtetes Substrat, wie es in [Fig. 6](#) gezeigt wird, kann zum Beispiel durch eine Kombination von Vorgängen hergestellt werden. Bestimmte Zonen, wie die Zone **24**, können zum Beispiel auf einer Folie vorbeschichtet werden, und dann können die äußeren Zonen **20** und **22** beschichtet werden, indem eine Beschichtungsstruktur in den Einlass und den Auslass der geformten Wabe übergeht. Wenn von beschichteten Werkstoffen Gebrauch gemacht wird, um das Substrat zusammenzusetzen, beinhalten brauchbare Verfahren zur Beschichtung von Elementen, wie etwa eine Folie, das Abscheiden aus der Gasphase, das Aufsprühen, das Farbbeschichten, das Rollen, das Drucken und Ähnliches. Für die verschiedenen Verfahren, um beschichtete Waben herzustellen, in denen verschiedene Strukturen entlang der Länge der Wabenkanäle angeordnet werden, wird Bezug genommen auf die internationale Veröffentlichung Nr. WO 92/09848.

**[0054]** Wie oben angegeben, wird es bevorzugt, eine Edelmetallkomponente der Beschichtungsstruktur innerhalb verschiedener Schichten und zwischen Zonen zu trennen. Der katalytisch aktive Werkstoff wird mindestens in der ersten Schicht vor dem Fixieren auf dem hitzebeständigen Auflagewerkstoff aufgetragen, und das Substrat, das die Schicht enthält, kann thermisch behandelt werden, um das Edelmetallsalz in ein unlösliches Edelmetalloxid umzuwandeln, was zu einem Minimum an Diffusion des Edelmetalls für die angrenzenden Schichten führen wür-

de.

**[0055]** Ein bevorzugtes Verfahren umfasst, wie oben erwähnt, das Beschichten einer ersten Zone eines Substrats mit mindestens einer ersten Schicht, die eine erste Struktur umfasst, und eine zweite Zone des Substrats wird mit mindestens einer zweiten Schicht beschichtet, die eine zweite Struktur umfasst. Vorzugsweise stellt das Verfahren der vorliegenden Erfindung für eine fortlaufende Fertigung eine Vielzahl von Waben der vorliegenden Erfindung bereit.

**[0056]** **Fig. 9** ist ein schematisches Ablaufdiagramm, das die verschiedenen Schritte A bis E in einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt. Gemeinsame Elemente in **Fig. 9** und verschiedenen anderen Zeichnungen weisen dieselben Schriftzeichen auf. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist für die Fließbandfertigung brauchbar.

**[0057]** In Schritt A werden die Waben **10** fortlaufend einer Vorrichtung zum Beschichten zugeführt. Die Wabe **10** wird durch eine geeignete Halteeinrichtung, wie etwa eine Klemme **60**, gehalten. Die Wabe **10** kann vor dem Beschichten gewogen oder in anderer Weise vorbereitet werden. Die Wabe läuft von Schritt A nach Schritt B. In Schritt B wird die Wabe **10** in einen Behälter, wie etwa ein Tauchbecken **62**, getaucht, der einen Bereich in der Form eines Beckens **64** aufweist, das Beschichtungsmedien **66** enthält. Eine geeignete Einrichtung wird verwendet, um ein Vakuum auf das obere Ende oder Auslassende **14'** der Wabe **10** anzuwenden. Vorzugsweise wird eine Kappe **68** abdichtend auf das obere Ende oder Auslassende **14'** der Wabe **10** angewendet, und ein Vakuum wird durch eine geeignete Vakuumeinrichtung, wie etwa eine (nicht gezeigte) Vakuumpumpe, durch den Kanal **69** auf das obere Ende **14'** der Wabe **10** angewendet, um einen Druckabfall zu erzeugen und dabei die Beschichtungsmedien **66** aus dem Becken **64** in das untere Ende oder Einlassende **14** der Wabe **10** zu saugen, um so die Kanäle **16** mindestens über einen Abschnitt ihrer Länge zu beschichten. Das Beschichten wird in der Weise durchgeführt, die in dem gleichzeitig anhängigen US-Patent 595 383 2 mit dem Titel „METHOD FOR DRYING A COATED SUBSTRATE“ offen gelegt wird. Sobald das Beschichten nur auf einen Teil der Kanallänge angewendet werden soll, kann es eine begrenzte Menge an Fluid (Beschichtungsmedien) in dem Becken geben. Sobald das Fluid vollständig entfernt ist, beschichtet es eine vorgegebene Länge, und Luft wird in den Kanal gesaugt. Der vordere Rand des Fluids das die Kanäle gefüllt hat, reist ab und es gibt einen offenen Weg von dem Einlass zu dem Auslass. Die Struktur bildet eine Beschichtungslänge an der Wand bis zu der vorgegebenen Länge. In Schritt B kann das angewendete Vakuum 5 bis 15 Zoll und vorzugsweise 5 bis 10 Zoll Wassersäule betragen. Der Beschichtungsschritt fin-

det 1 bis 10 Sekunden lang und vorzugsweise 2 bis 4 Sekunden lang statt.

**[0058]** Die Beschichtung, die in Schritt B aufgetragen wird, wird dann gemäß Schritt C getrocknet. Eine brauchbare Beschreibung des Trockenschritts wird in dem verwiesenen US-Patent 595 383 2 gegeben. Schritt C ist ein wirkender Eingriff der Vakuumvorrichtung, um Dämpfe aus dem Substrat zu ziehen, und für ein Blasgerät, um das Gas (z. B. erwärmte Luft) durch das Substrat zu drücken, um die Beschichtung zu trocknen. Die Wabe **10** wird während dem Trockenvorgang weiter durch eine geeignete Halteeinrichtung, wie etwa eine Klemme **60**, gehalten. Eine geeignete Einrichtung wird verwendet, um ein Vakuum auf das obere Ende oder Auslassende **14'** der Wabe **10** anzuwenden. Vorzugsweise kann die Kappe **68** weiter angewendet werden, oder eine neue Kappe **70** wird abdichtend auf das obere Ende oder Auslassende **14'** der Wabe **10** angewendet, und ein Vakuum wird durch eine geeignete Vakuumeinrichtung, wie etwa eine (nicht gezeigte) Vakuumpumpe, durch den Kanal **72** auf das obere Ende oder Auslassende **14'** der Wabe **10** angewendet. Es gibt eine Einrichtung, um ein Gas (z. B. heiße Luft) in die Kanäle **16** der Wabe zu treiben oder zu drücken. Die Vorrichtung beinhaltet eine Kappe **76**, die eine Einrichtung aufweist, die abdichtend auf das untere Ende oder Einlassende **14** der Wabe **10** angewendet.

**[0059]** In dem Arbeitsablauf von Schritt C wird ein Vakuum durch ein geeignetes Vakumerzeugungsgerät erzeugt, um Gas durch den Kanal **72** von dem obere Ende oder Auslassende **14'** zu saugen. Ein (nicht gezeigtes) Gebläse oder ein anderes geeignetes Gerät wird aktiviert, um ein heißes Gas in den Kanal **78** und in das untere Ende oder Einlassende **14** der Wabe **10** zu treiben. Dementsprechend werden Dämpfe von dem Auslass **14'** der Wabe **10** durch die Kappe **70** und aus dem Kanal **72** gesaugt, während heiße Luft nach oben durch den Kanal **78** in die Kappe **76** und in das untere Ende oder Einlassende **14** der Wabe **10** getrieben wird. Als eine Konsequenz werden die Dämpfe innerhalb der Kanäle **16** der Wabe **10** aus den Kanälen gesaugt, und heißes Gas wird durch die Kanäle der Wabe **10** getrieben, um die Beschichtung zu trocknen.

**[0060]** Die Intensität des Vakuums, das während des Trockenschritts eingeführt wird, kann abhängig von den Querschnittsbereichen der Kanäle **16**, der Struktur und der Stärke der Beschichtungsmedien, die auf jeden Kanal angewendet werden, variieren. Im Allgemeinen wird die Intensität des Vakuums 5 bis 15 Zoll Wassersäule betragen. Ein Gerät für das einführen eines Vakuums kann zum Beispiel ein Paxton-Gebläse sein. Das Gebläsesystem für heißes Gas kann in der Form eines Luftdüsen-Kerosin-Heizergeräts vorliegen, das zum Beispiel eine Heizkapazität von ca. 50.000 BTU aufweist. Sobald das Substrat

aus dem Becken der Beschichtungsmedien in Schritt B entfernt wird, saugt das Vakuum im Betrieb mit einem Vakuum von 5 bis 15 Zoll die verdampften Be standteile aus den Kanälen, üblicherweise 2 bis 40 Sekunden lang, vorzugsweise 2 bis 10 Sekunden lang und am besten 2 bis 6 Sekunden lang. Das Vakuum wird aufrechterhalten bis die Dämpfe abgeleitet sind.

**[0061]** Während Schritt C wird die Schicht auf 200°C bis 400°C erwärmt, um Edelmetallkomponenten innerhalb der Struktur zu fixieren. Vorzugsweise wird die Edelmetallkomponente auf einer hitzebeständigen Oxidaulage fixiert.

**[0062]** Die beschichtete, getrocknete und beschichtete Wabe von Schritt C geht als Nächstes zu Schritt D, wo eine Umgebungslufttemperatur 2 bis 20 Sekunden lang, vorzugsweise 5 bis 20 Sekunden lang und vorzugsweise ca. 8 Sekunden lang angewendet wird, um die Beschichtung so schnell wie möglich zu trocknen. Das schließt einen Beschichtungsschritt für eine Schicht bei der vorliegenden Erfindung ab. Die Umgebungsluft liegt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 5°C bis 40°C, natürlich können abgesehen von Luft andere Gase, vorzugsweise inerte Gase verwendet werden. Vorzugsweise gibt es eine Kappe, wie etwa die Kappe **70**, bei dem Auslass **14'**.

**[0063]** Eine zusätzliche Beschichtung kann durch den Einlass oder das untere Ende **14** hindurch bereit gestellt werden. Alternativ kann die Wabe **10** in Schritt E gedreht werden, so dass das Auslassende **14'** zu dem unteren Ende wird, und das Einlassende **14** wird zu dem oberen Ende, um das Beschichten auf die Auslassseite anzuwenden. Der Vorgang kann wiederholt werden, um eine gewünschte Beschichtungsbauweise auf der beschichteten Wabe zu erzeugen.

**[0064]** In einer weiteren Ausführungsform umfasst das Verfahren den Schritt des Anwenders eines Vakuums auf das teilweise eingetauchte Substrat mit einer Intensität und einer Zeit, die ausreichend sind, um die Beschichtungsmedien zu einem vorgegebenen Abstand zu dem Bad in jedem der Kanäle nach oben zu saugen, um dann einen gleichmäßigen Beschichtungsprofil für jeden Eintauchschritt auszubilden. Alternativ und vorzugsweise kann das Substrat umgedreht werden, um das Substrat teilweise in das Bad einzutauchen, um es mit der zweiten Struktur zu beschichten. Das Substrat sollte nach dem Eintauchen des Substrat-Einlassendes und nach dem Um drehen des Substrats und dem Eintauchen des Auslassendes thermisch fixiert werden.

**[0065]** Die Wabensubstrate, die nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellt werden, sind insbesondere bei der katalytischen Behandlung von Kraftfahrzeug-Abgasströmen brauchbar, die gas

förmige Kohlenwasserstoffe, Stickoxide und Kohlen monoxide umfassen. Zusätzlich sind die Substrate brauchbar, um Abgasströme von Kraftfahrzeugen zu behandeln, die Feststoffe in trockener Form enthalten, wie etwa Ruß oder leicht flüchtige organische Anteile, welche beide in Dieselmotor-Abgasströmen zu finden sind. Schließlich sind die Substrate in Anwendungen brauchbar, in denen Ozon in einem Gasstrom, wie etwa der Umgebungsluft, vorhanden sein kann, die behandelt wird bevor sie in eine Flugzeug oder Fahrzeugkabine geleitet wird, oder in verschiedenen bekannten Verfahren zur Behandlung der Umgebungsluft, wie sie in US-Serien-Nr. 08/682.174 of fengelegt werden.

**[0066]** Wie angegeben, liegt eine besonders bevorzugte Anwendung der Substrate in der Behandlung von Kraftfahrzeug-Abgasstromverunreinigungen. Katalysatoren, die notwendig sind, um solche Verunreinigungen zu behandeln, haben üblicherweise ein Ziel, mehrere Verunreinigungen in harmlose Erzeugnisse umzuwandeln. Zusätzlich müssen solche Katalysatoren unterschiedlichen Bedingungen und in verschiedenen Abschnitten des Abgasstroms arbeiten. Brauchbare Katalysatoren für die Behandlung von gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Stickoxiden und Kohlenmonoxiden sind zum Beispiel als Drei wege-Katalysatoren bekannt und befinden sich an verschiedenen Teilen des Abgassystems. Solche Katalysatoren können sich in der Nähe des Motors befinden und werden als motornaher Katalysatoren bezeichnet, oder sie können dem Motor nachgeschaltet angeordnet sein, üblicherweise unter dem Fußraum des Fahrgastraums, und werden als Unterboden-Katalysatoren bezeichnet. Solche Ausführungsformen werden in [Fig. 10](#) und [Fig. 11](#) gezeigt.

**[0067]** Es wird Bezug genommen auf [Fig. 10](#), welche einen Kraftfahrzeug **110** zeigt, das einen Benzin motor **112** aufweist. Der Benzinmotor **112** weist einen Motorabgasauslass **114** auf. Üblicherweise ist der Motorabgasauslass **114** durch einen Krümmereinlass **118** mit einem Motorabgaskrümmer **116** verbunden. Ein motornaher Katalysator ist nahe an dem Motorabgas-Krümmerauslass **119** abgeordnet. Der Krümmerauslass **119** ist durch einen motornahen Katalysatoreinlass **122** mit dem motornahen Katalysator **120** verbunden. Der motornahen Katalysator **120** ist mit einem nachgeschalteten Katalysator, wie etwa dem Unterboden-Katalysator **124**, verbunden. Der motornahen Katalysator weist einen motornahen Katalysatorauslass **126** auf, der durch das motornahen Katalysatorabgasrohr **130** mit dem Unterboden-Katalysatoreinlass **128** und dem Unterboden-Katalysator **124** verbunden ist. Der Unterboden-Katalysator **124** ist üblicherweise und vorzugsweise mit einem Aus pufftopf **132** verbunden. Insbesondere ist der Unterboden-Katalysatorauslass **134** durch das Unterboden-Abgasrohr **138** mit einem Auspufftopfeinlass **136** verbunden. Der Auspufftopf weist einen Auspuff

topfauslass **139** auf, der mit einem Endrohr **140** verbunden ist, das einen Endrohrauslass **142** aufweist, der sich zu der Umgebung hin öffnet.

**[0068]** [Fig. 11](#) zeigt eine schematische Zeichnung des motornahen Katalysators **120** in Verbindung mit dem Unterboden-Katalysator **124**. In dieser bevorzugten Anordnung umfasst der motornahen Katalysator eine motornahen Wabenauflage **144**, auf dem die motornahen Katalysatorstruktur beschichtet ist. Der Unterboden-Katalysator **124** umfasst eine Unterbodenwabe **146**, auf dem eine Dreiwege-Katalysatorstruktur beschichtet ist. Die motornahen Katalysatorwabe von [Fig. 2](#) kann abdichtend in dem motornahen Kanister **152** montiert sein, der den motornahen Katalysatoreinlass **122** und den motornahen Katalysatorauslass **126** durch das motornahen Katalysatorabgasrohr **130** mit dem Einlass **128** des Dreiwege-Katalysators **124**, der abdichtend in dem Unterboden-Katalysatorkanister **154** montiert ist, verbunden hat. Das Unterboden-Abgasrohr **138** ist mit dem Unterboden-Katalysatorauslass **134** verbunden. Alternativ kann sich die motornahen Katalysatorstruktur in einer vorgeschalteten Zone einer motornahen Katalysatorauflage **144** befinden. Ein Dreiwege-Katalysator kann in einer nachgeschalteten Zone an derselben Wabenauflage **144** angeordnet sein. Das kann den Katalysator in der Unterboden-Position verringern oder eliminieren.

**[0069]** In einer Ausführungsform ist das Substrat ein monolithischer Träger von dem Typ, der eine Vielzahl von feinen, parallelen Gasstromkanälen aufweist, die sich dadurch zu einer Einlas- oder Auslassfläche des Trägers erstrecken, so dass die Kanäle für einen Fluid-Strom hindurch offen sind. Die Kanäle, die im Wesentlichen von ihrem Fluid-Einlass bis zu ihrem Fluid-Auslass gerade verlaufen, werden durch die Wände umgrenzt, an denen der katalytische Werkstoff als ein „Washcoat“ beschichtet ist, so dass die Gase, die durch die Kanäle strömen, den katalytischen Werkstoff berühren. Die Strömungskanäle des monolithischen Trägers sind dünnwandige Kanäle, die eine beliebige geeignete Querschnittsform und Größe aufweisen können, wie etwa trapezförmig, rechteckig, quadratisch, sinusförmig, hexagonal, oval und kreisförmig. Solche Strukturen können von ca. 60 bis ca. 1200 oder mehr Gaseinlassöffnungen („Zellen“) pro Quadratzoll Querschnitt aufweisen. Der keramische Träger kann aus einem beliebigen geeigneten hitzebeständigen Werkstoff gefertigt sein, wie etwa Cordierit, Cordierit-Alpha-Tonerde, Siliziumnitrid, Zirkon-Mullit, Spodumen, Tonerde-Kieselerde-Magnesiumumoxid, Zirkonsilikat, Sillimanit, Magnesiumsilikate, Zirkon, Petalit, Alpha-Tonerde, Aluminiumsilikate. Die metallische Wabe kann aus einem hitzebeständigen Metall gefertigt werden, wie etwa Edelstahl oder einer anderen geeigneten auf Eisen basierenden korrosionsbeständigen Legierung.

**[0070]** Die für die nach dieser Erfindung hergestellten Katalysatoren brauchbaren Träger können naturgemäß aus Metall sein und aus einem oder mehreren Metallen oder Metalllegierungen bestehen. Die metallischen Träger können verschiedene Gestalten aufweisen wie Pellets oder monolithische Formen. Bevorzugte metallische Auflagen umfassen hitzebeständige unedle Metalllegierungen, insbesondere in denen Eisen eine wesentlicher oder der Hauptbestandteil ist. Solche Legierungen können ein oder mehrere Elemente aus Nickel, Chrom und Aluminium enthalten, und die Gesamtmenge dieser Metalle kann vorteilhafter Weise mindestens etwa 15 Gewichtsprozent der Legierung betragen, z. B. etwa 10 bis 25 Gewichtsprozent Chrom, etwa 3 bis 8 Gewichtsprozent Aluminium und bis etwa zu 20 Gewichtsprozent Nickel, zumindest etwa 1 Gewichtsprozent Nickel, wenn überhaupt etwas davon oder mehr als Spurenmengen davon enthalten sind. Die bevorzugte Legierung kann kleine oder Spurenmengen von einem oder mehreren anderen Materialien enthalten wie etwa Magnesium, Kupfer, Vanadium, Titanium und ähnliches. Die Oberflächen der metallischen Träger können bei sehr hohen Temperaturen oxidiert werden wie z. B. mindestens etwa 1000°C, um die Korrosionsbeständigkeit der Legierung zu verbessern, indem auf der Oberfläche des Trägers eine Oxidschicht ausgebildet wird, die eine größere Dicke und einen größeren Oberflächenbereich aufweist als bei einer Oxidation unter Raumtemperatur. Das Herstellen der oxidierten oder vergrößerten Oberfläche auf dem Träger aus Legierung durch Oxidation bei hoher Temperatur kann das Haftvermögen der hitzebeständigen Oxid-Auflage und der die Katalyse beschleunigenden Metallkomponenten auf dem Träger verstärken.

**[0071]** Solche monolithischen Träger können bis zu etwa 1200 oder mehr Durchflusskanäle („Zellen“) pro Quadratzoll Querschnitt enthalten, wenngleich auch wesentlich weniger verwendet werden können. Zum Beispiel kann der Träger etwa 60 bis 800 oder noch eher etwa 200 bis 600 Zellen pro Quadratzoll (cells per square inch – „cpsi“) aufweisen.

**[0072]** Diskrete Schichten von katalytischem Material, gewöhnlich als „Washcoats“ bezeichnet, können auf einem geeigneten Träger beschichtet werden. Wo in einem gegebenen Bereich mehr als eine Schicht vorhanden ist, z. B. bevorzugt zwei Schichten, haftete die erste Beschichtung am Träger und die zweite Beschichtung überlagert die erste Beschichtung und haftet an derselben. Bei dieser Anordnung wird das Gas, das mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird, z. B. durch die Durchgänge des mit dem katalytischen Material beschichteten Trägers geleitet wird, zuerst mit der zweiten bzw. oberen Beschichtung in Kontakt kommen und dadurch hindurchströmen, um mit der darunter liegenden unteren bzw. ersten Beschichtung in Kontakt zu kommen.

**[0073]** Bevorzugte Katalysatoren und Katalysatorstrukturen sind offen gelegt in WO 95/35152, WO 95/00235 und Wo 96/17671.

**[0074]** Wenn die Strukturen als dünne Beschichtung auf einem Substrat aus monolithischem Träger ausgeführt werden, werden die Anteile der Bestandteile gewöhnlich ausgedrückt in Gramm des Materials pro Kubikzoll des Katalysators, da diese Maßeinheit den verschiedenen Zellgrößen der Gasdurchgänge in unterschiedlichen Substraten monolithischer Träger Rechnung trägt. Die Konzentration von Komponenten aus Edelmetall wie etwa Metallkomponenten der Platingruppe basiert auf dem Gewicht des Metalls der Platingruppe und wird gewöhnlich in Gramm des Materials pro Kubikfuß ausgedrückt.

**[0075]** Die Katalysatoren nach dieser Erfindung weisen die Gestalt einer Katalysatorstruktur auf, die von einem Substrat wie einem keramischen oder metallischen Monolith gehalten wird. Der Katalysator kann eine Beschichtung auf dem Substrat aus einer oder mehreren Schichten von Katalysatorstrukturen sein. Ein bevorzugter Katalysator ist ein Dreiecks-Katalysator (TWC – tree way conversion). Der Verbundwerkstoff des TWC-Katalysators katalysiert gleichzeitig die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid und die Reduktion von Stickstoffoxiden in einem Gasstrom.

**[0076]** Solche Strukturen umfassen üblicherweise eine katalytisch aktive Komponente. Eine brauchbare und bevorzugte Komponente ist ein Edelmetall, bevorzugt ein Metall aus der Platingruppe und eine Auflage für das Edelmetall. Bevorzugte Auflagen sind hitzebeständige Oxide wie Tonerde, Kieselerde, Titanoxid und Zirkonerde. Die Struktur umfasst ein katalytisch aktives Material, eine Auflage und bevorzugt ein Sauerstoff-Speicherelement.

**[0077]** Brauchbare katalytisch aktive Komponenten umfassen mindestens eine Komponente aus Palladium, Platin, Rhodium, Ruthenium und Iridium, wobei Platin, Palladium und/oder Rhodium bevorzugt werden. Edelmetalle werden in Abhängigkeit vom Metalltypischer Weise in Mengen von bis zu 300 g/ft<sup>3</sup>, bevorzugt 5 bis 250 g/ft<sup>3</sup> und noch besser 25 bis 200 g/ft<sup>3</sup> verwendet. Die Materialmengen basieren auf dem Gewicht dividiert durch das Substratvolumen (Wabenstruktur).

**[0078]** Brauchbare Auflagen können aus hitzebeständigem Oxid mit großem Oberflächenbereich hergestellt werden. Brauchbare Auflagen mit großem Oberflächenbereich umfassen ein oder mehrere hitzebeständige Oxide, die aus Tonerde, Titanoxid, Kieselerde und Zirkonerde ausgewählt werden. Diese Oxide umfassen z. B. Kieselerde und Metallocide wie Tonerde, einschließlich Oxidmischungen wie Kieselerde-Tonerde, Aluminosilikate, die amorph oder kris-

tallin sein können, Tonerde-Zirkonerde, Tonerde-Chromia, Tonerde-Zerit und ähnliches. Die Auflage besteht im Wesentlichen aus Tonerde, das die Elemente der Gamma- oder der aktivierte Tonerdefamilie enthält wie Gamma- und Eta-Tonerde und, wenn vorhanden, eine geringe Menge anderer hitzebeständiger Oxide, z. B. etwa bis 20 Gewichtsprozent. Wünschenswerter Weise besitzt die aktive Tonerde einen spezifischen Oberflächenbereich von 60 bis 300 m<sup>2</sup>/g.

**[0079]** Bevorzugte Komponenten zur Sauerstoffspeicherung weisen Eigenschaften zum Speichern und Freisetzen von Sauerstoff auf. Die Komponente zur Sauerstoffspeicherung ist irgendein Material nach dem Stand der Technik, bevorzugt mindestens ein Oxid eines Metalls aus der Gruppe der seltenen Erdmetalle und am liebsten eine Zer- oder Praseodym-Verbindung mit Zeroxid (Zerit) als der am meisten bevorzugten Komponente zur Sauerstoffspeicherung. Die Komponente zur Sauerstoffspeicherung kann in mindestens 5 Gewichtsprozent und bevorzugt in mindestens 10 Gewichtsprozent und noch besser in mindestens 15 Gewichtsprozent der Katalysatorstruktur vorkommen. Die Komponente zur Sauerstoffspeicherung kann durch Dispergierverfahren nach dem Stand der Technik gewonnen werden. Solche Verfahren können das Imprägnieren der Struktur enthalten, durch Tränken mit der Komponente zur Sauerstoffspeicherung auf eine Auflage wie ein Palladium, das eine Auflage in Gestalt einer wässrigen Lösung enthält, indem die erhaltene Mischung an der Luft getrocknet und kalziniert wird, um eine erste Schicht, die ein Oxid der Komponente zur Sauerstoffspeicherung enthält in engen Kontakt mit der Palladium-Komponente zu bringen. Beispiele von brauchbaren wasserlöslichen oder dispergierbaren, zersetzbaren Komponenten zur Sauerstoffspeicherung enthalten, aber sind nicht beschränkt auf wasserlösliche Salze und/oder kolloide Dispersionen aus Zer-Acetat, Praseodym-Acetat, Zer-Nitrat, Praseodym-Nitrat usw. US-Patent Nr. 4.189.404 legt die Tränkung einer Aluminium basierten Auflagenstruktur mit Zer-Nitrat offen.

**[0080]** Alternativ kann die Komponente zur Sauerstoffspeicherung eine lose Struktur zur Speicherung von Sauerstoff sein, die eine Komponente zur Sauerstoffspeicherung umfasst, welche bevorzugt Zeroxid und/oder Praseodymoxid in loser Form ist. Zeroxid wird sehr bevorzugt. Mit loser Form ist gemeint, dass das Zeroxid und/oder das Praseodymoxid in diskreten Partikeln vorkommt, die eine Durchmesser von 1 bis 15 Mikron oder kleiner aufweisen können, im Gegensatz dazu, wenn sie wie in der ersten Schicht in einer Lösung dispergiert sind. Eine Beschreibung und die Anwendung solcher loser Komponenten wird im US-Patent Nr. 4.719.694 vorgestellt. Wie im US-Patent Nr. 4.727.052 angemerkt bedeutet lose Form, dass Zeroxid-Partikel mit Partikeln von akti-

vierter Tonerde so vermischt werden, dass Zeroxid in fester loser Form vorliegt, im Gegensatz z. B. zum Imprägnieren von Partikeln aus Tonerde mit einer Lösung aus einer Zeroxid-Verbindung, die nach der Kalzinierung in Zeroxid umgewandelt wird, das zwischen den Tonerde-Partikeln angelegt wird. Zeroxid und Praseodymoxid sind die am meisten bevorzugten Komponenten zur Sauerstoffspeicherung.

**[0081]** Die Leistungsfähigkeit der Katalysatorstruktur kann durch die Verwendung von einem alkalischen Erdmetall, von dem angenommen wird, dass es als Stabilisator wirkt, von mindestens einer seltenen Erdmetall-Komponente aus Lanthan, Praseodym oder Neodym, die als Beschleuniger gelten, und mindestens einer Zirkonium-Komponente verstärkt werden.

**[0082]** Ein brauchbarer und bevorzugter Gegenstand kann ein Verbund aus geschichtetem TWC-Katalysator sein, der eine erste (untere) Schicht mit einer ersten Auflagerstruktur und die zweite (obere) Schicht mit einer zweiten Auflagerstruktur umfasst. Dieser Verbund enthält Palladium sowohl in der ersten wie in der zweiten Schicht und kann in bestimmten Ausführungsformen Palladium als das im Wesentlichen einzige Metall umfassen. Solche Gegenstände sind in WO 95/00235 offen gelegt.

**[0083]** Kurz gesagt umfasst die erste Schicht eine Metallkomponente aus einer ersten Platingruppe, die eine erste Palladium-Komponente enthält, welche dieselbe oder eine andere als die in der zweiten Schicht sein kann. Um bei der ersten Schicht einen höheren Wirkungsgrad bei der Temperaturumwandlung zu erzielen, wird eine Komponente zur Sauerstoffspeicherung in engen Kontakt mit dem Metall der Platingruppe gebracht. Bevorzugter Weise kommt eine Komponente aus alkalischem Erdmetall, die als Stabilisator angesehen wird, ein selenes Erdmetall aus Lanthan- oder Neodym-Metallkomponenten, das für einen Beschleuniger gehalten wird, und eine Zirkonium-Komponente zum Einsatz. Die zweite Schicht umfasst eine zweite Palladium-Komponente und optional mindestens eine zweite Metallkomponente der Platingruppe, die nicht Palladium ist. Die zweite Schicht umfasst zusätzlich bevorzugt eine zweite Zirkonium-Komponente, mindestens eine zweite Komponente aus alkalischem Erdmetall und mindestens eine zweite Komponente aus seltenem Erdmetall, das aus der Gruppe ausgewählt wird, welche aus Lanthan-Metallkomponenten und Neodym-Metallkomponenten besteht. Bevorzugt enthält jede Schicht eine Zirkonium-Komponente, mindestens eine Komponente aus alkalischem Erdmetall und die seltenen Erdkomponente. Am meisten bevorzugt ist, dass jede Schicht sowohl mindestens eine Komponente aus alkalischem Erdmetall und mindestens eine Komponente aus seltener Erde enthält. Die erste Schicht umfasst ferner optional eine zweite

Struktur zur Sauerstoffspeicherung, die eine zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung enthält. Die zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung und/oder die zweite Struktur zur Sauerstoffspeicherung sind bevorzugt in loser Form und auch im engen Kontakt mit der Metallkomponente der ersten Platin-Gruppe.

**[0084]** In einer bevorzugten Ausführungsform kann die erste Schicht eine erste Palladium-Komponente und relativ geringe Mengen eines ersten Metalls der Platin-Gruppe, das nicht Palladium ist, und/oder die zweite Schicht kann eine zweite Palladiumkomponente und relativ geringe Mengen einer zweiten Metallkomponente der Platingruppe, die nicht eine Palladiumkomponente ist, umfassen. Die bevorzugten ersten und zweiten Komponenten der Platingruppe werden ausgewählt aus Platin, Rhodium und Mischungen davon. Die bevorzugte erste Metallkomponente der Platingruppe ohne Palladium ist Platin und die am meisten bevorzugte zweite Metallkomponente der Platingruppe ohne Palladium wird ausgewählt aus Rhodium, Platin und Mischungen davon. Typischer Weise enthält die erste Schicht bis zu 100 Gewichtsprozent Palladium als Metall der Platingruppe. Wo eine erste Metallkomponente der Platingruppe ohne Palladium benutzt wird, wird sie typischer Weise in Mengen von bis zu 40, bevorzugt von 0,1 bis 40, noch besser von 5 bis 25 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der ersten Palladiumkomponente und den Metallkomponenten der Platingruppe ohne Palladium, in der ersten Schicht eingesetzt. Wo eine zweite Metallkomponente der Platingruppe ohne Palladium benutzt wird, wird sie typischer Weise in Mengen bis zu 40, bevorzugt von 0,1 bis 40 und noch lieber von 5 bis 25 Gewichtsprozent, basierend auf dem Gesamtgewicht der zweiten Palladiumkomponente und der der Metallkomponenten der Platingruppe ohne Palladium, in der zweiten Schicht verwendet.

**[0085]** Der Katalysator dieser Ausführungsform umfasst bevorzugt eine Palladiumkomponente, die sowohl in der ersten wie auch in der zweiten Schicht vorhanden ist, in der katalytisch aktiven, beschleunigenden Komponente in einer Menge, die ausreicht, um Strukturen zur Verfügung zu stellen, die wegen der Palladiumkomponente eine deutlich verbesserte katalytische Aktivität aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist die erste Palladiumkomponente die einzige Metallkomponente der Platingruppe in der ersten Schicht und die zweite Palladiumkomponente ist die einzige Metallkomponente der Platingruppe in der zweiten Schicht. Optional kann die erste und/oder die zweite Schicht ferner jeweils ein erstes und zweites brauchbares Metall der Platingruppe umfassen, die z. B. Platin, Ruthenium, Iridium und Rhodium sowie Mischungen oder Legierungen dieser Metalle wie z. B. Platin-Rhodium enthält.

**[0086]** Die Struktur der ersten Schicht und die Struktur der zweiten Schicht umfassen jeweils eine erste Auflage und eine zweite Auflage, die aus derselben oder aus verschiedenen Komponenten bestehen kann. Die Auflage wird wie oben angeführt aus einem hitzebeständigen Oxid mit großem Oberflächenbereich hergestellt. Die Strukturen der ersten und der zweiten Schicht umfassen bevorzugt eine Auflage wie Tonerde, katalytische Komponenten, Stabilisatoren, Reaktionsbeschleuniger und, falls vorhanden, andere Wandler und schließt den Träger oder das Substrat aus. Wenn die Strukturen als eine dünne Beschichtung auf ein monolithisches Trägersubstrat aufgebracht werden, werden die Anteile der Bestandteile herkömmlich in Gramm des Materials pro Kubikzoll des Katalysators ausgedrückt, da diese Maßeinheit verschiedenen Zellengrößen für den Gasflussdurchgang in unterschiedlichen monolithischen Trägersubstraten Rechnung trägt. Bei typischen Abgas-katalysatoren für Automobile kann die ein monolithisches Substrat enthaltende Katalysatorstruktur im Allgemeinen eine Beschichtung der katalytischen Struktur von etwa 0,5 bis etwa 6,0 und bevorzugt etwa 1,0 bis etwa 5,0 g/in<sup>3</sup> umfassen.

**[0087]** Der Katalysator enthält wie oben angemerkt bevorzugt eine erste Komponente zur Sauerstoffspeicherung in der ersten bzw. unteren Schicht, die in engem Kontakt mit einer Palladiumkomponente ist. Die Komponente für die Sauerstoffspeicherung ist irgendein Material nach dem Stand der Technik und bevorzugter Weise mindestens ein Oxid eines Metalls aus der Gruppe der seltenen Erdmetalle und am Besten eine Zer- oder Praseodym-Verbindung mit Zeroxid (Zerit) als der am meist bevorzugten Komponente zur Sauerstoffspeicherung. Die Komponente für die Sauerstoffspeicherung kann vorkommen in Gewichtsprozent von mindestens 5%, bevorzugt mindestens 10% und noch lieber mindestens 15% der Struktur der ersten Schicht. In der Struktur der ersten bzw. unteren Schicht kann die Komponente zur Sauerstoffspeicherung eingebunden werden durch Dispergierverfahren nach dem Stand der Technik, wie durch Tränken der Palladium enthaltenden Auflage mit der Komponente zur Sauerstoffspeicherung in Form einer wässrigen Lösung, durch Trocknen und durch Kalzinieren der entstandenen Mischung an der Luft.

**[0088]** In der ersten bzw. unteren Schicht und in der oberen bzw. zweiten Schicht gibt es optional eine erste lose Struktur zur Sauerstoffspeicherung, die eine Komponente zur Sauerstoffspeicherung umfasst, die wie schon angemerkt bevorzugt Zerit und/oder Praseodymoxid in loser Form ist. Unter loser Form versteht man, dass eine Struktur in fester, bevorzugt in feiner partikulärer Form vorliegt und noch besser eine Größenverteilung der Partikel aufweist, in der typischer Weise mindestens etwa 95 Gewichtsprozent der Partikel einen Durchmesser von 0,1 bis 5,0 und

bevorzugt von 0,5 bis 3,0 Mikrometer besitzen. In US-Patent Nr. 5.057.483 wird Bezug genommen auf die Diskussion der losen Partikel.

**[0089]** Zusätzlich zu oben aufgelisteten Komponenten der Struktur der ersten Schicht und der Struktur der zweiten Schicht kann jede Schicht einen besonderen Verbundwerkstoff aus Zirkonerde und von mindestens einem Oxid einer Zeroxid enthaltenden seltenen Erde enthalten. Solche Materialien sind z. B. in dem US-Patent Nr. 4.642.940 und 5.057.483 offen gelegt. Besonders bevorzugt werden Partikel, die mehr als 50% einer Zirkonerde basierten Verbindung enthalten und bevorzugt 60 bis 90% Zirkonerde, 10 bis 30 Gewichtsprozent Zerit und optional bis zu 10 Gewichtsprozent und, falls verwendet, mindestens 0,1 Gewichtsprozent eines seltenen Erdoxids, das nicht Zerit ist, zum Stabilisieren der Zirkonerde brauchbar ist und zu der Gruppe von Lanthanoxid, Neodymoxid und Yttriumoxid gehört.

**[0090]** Sowohl die Struktur der ersten Schicht als auch die Struktur der zweiten Schicht umfassen eine Komponente, die zur Stabilisierung beiträgt, bevorzugt einen ersten Stabilisator in der ersten Schicht und einen zweiten Stabilisator in der zweiten Schicht. Der Stabilisator wird aus der Gruppe der alkalischen Erdmetallverbindungen ausgewählt. Bevorzugte Verbindungen umfassen Verbindungen, die aus Metallen der Gruppe gewonnen werden, die aus Magnesium, Barium, Kalzium und Strontium besteht. Aus US-Patent Nr. 4.727.052 ist bekannt, dass Auflagematerialien wie aktivierte Tonerde thermisch stabilisiert werden können, um unerwünschte Phasentransformationen der Tonerde von Gamma nach Alpha bei erhöhten Temperaturen durch den Gebrauch von Stabilisatoren oder einer Kombination von Stabilisatoren zu hemmen. Aus der Vielzahl von offen gelegten Stabilisatoren verwendet die Struktur der ersten Schicht und der zweiten Schicht der vorliegenden Erfindung alkalische Erdmetallkomponenten. Die alkalischen Erdmetallkomponenten sind bevorzugt alkalische Erdmetalloxide. In einer besonders bevorzugten Struktur soll Barium und Strontium als Gemisch in der Struktur der ersten und der zweiten Schicht verwendet werden. Das alkalische Erdmetall kann in einer löslichen Form verwendet werden, die nach der Kalzinierung zum Oxid wird. Bevorzugter Weise wird das lösliche Barium als Bariumnitrat, Bariumacetat oder Bariumhydroxid und das lösliche Strontium als Strontiumnitrat oder Strontiumacetat eingesetzt, die alle nach der Kalzinierung zu Oxiden werden.

**[0091]** In allen Strukturen der ersten Schicht und zweiten Schicht kann die Menge des mit der Tonerde verbundenen Wärmestabilisators aus Metalloxid zwischen etwa 0,05 und 30 Gewichtsprozent, bevorzugt zwischen 0,1 und 25 Gewichtsprozent liegen, basierend auf dem Gesamtgewicht von verbundener Tonerde, Stabilisator und katalytischer Metallkomponen-

te.

**[0092]** Des Weiteren enthalten sowohl die Struktur der ersten Schicht wie auch die Struktur der zweiten Schicht eine Mischung, die aus Zirkon, bevorzugt Zirkonoxid, gewonnen wird. Die Zirkonmischung kann als eine wasserlösliche Mischung wie Zirkonacetat oder als eine relativ unlösliche Mischung wie Zirkonhydroxid verwendet werden. Die Menge sollte genügen, um die Stabilisation und die Beschleunigung der jeweiligen Strukturen zu verstärken.

**[0093]** Beide Strukturen der ersten Schicht wie der zweiten Schicht enthalten mindestens einen ersten Beschleuniger aus der Gruppe von Metallkomponenten aus Lanthan und Metallkomponenten aus Neodym, wobei die bevorzugten Komponenten Lanthanoxid (Lanthana) und Neodymoxid (Neodymia) sind. In einer besonders bevorzugten Struktur gibt es Lanthanoxid und optional eine geringe Menge an Neodymoxid in der unteren Schicht und Neodymoxid oder optional Lanthanoxid in der oberen Beschichtung. Von diesen Mischungen ist zwar bekannt, dass sie als Stabilisatoren für die Tonerdeaufage wirken, ihr Hauptzweck in der Struktur der vorliegenden Erfindung ist jedoch, als Reaktionsbeschleuniger für die jeweiligen Strukturen der ersten und zweiten Schicht zu wirken. Unter Beschleuniger versteht man ein Material, das die Umwandlung einer gewünschten Chemikalie zu einer anderen fördert. In einem TWC verstärkt der Beschleuniger die katalytische Umwandlung von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen zu Wasser und Kohlendioxid und Stickoxiden zu Stickstoff und Sauerstoff.

**[0094]** Die Struktur der ersten Schicht und/oder die Struktur der zweiten Schicht der vorliegenden Erfindung kann andere herkömmliche Additive enthalten wie Sulfidunterdrücker wie z. B. Nickel- oder Eisenkomponenten. Wenn Nickeloxid verwendet wird, kann eine Menge von etwa 1 bis 25 Gewichtsprozent der ersten Beschichtung wirksam sein, wie im US-Patent Nr. 5.057.483 offen gelegt wurde.

**[0095]** Eine besonders brauchbarer Katalysatorverbund umfasst in der ersten Schicht etwa 0,003 bis 0,3 g/in<sup>3</sup> der ersten Palladiumkomponente; etwa 0 bis 0,065 g/in<sup>3</sup> der ersten Metallkomponente der Platingruppe mit Ausnahme von Palladium; etwa 0,15 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> der ersten Auflage, d. h. Tonerde; mindestens etwa 0,05 g/in<sup>3</sup> der gesamten ersten Komponente zur Sauerstoffspeicherung im engen Kontakt zu der Palladiumkomponente; etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente von alkalischen Erdmetallen; etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> der ersten Zirkoniumkomponente; etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente aus seltenem Erdmetall der Gruppe, die Metallkomponenten aus Lanthan und Metallkomponenten aus Neodym umfasst; und umfasst in der zweiten

Schicht etwa 0,003 bis 0,3 g/in<sup>3</sup> der zweiten Palladiumkomponente und etwa 0 bis 0,065 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Rhodiumkomponente oder einer zweiten Platinkomponente oder deren Mischung, etwa 0,15 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> der zweiten Auflage, d. h. Tonerde; und etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> der zweiten Zirkoniumkomponente. Diese erste und/oder zweite Schicht kann ferner umfassen etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> einer Nickelkomponente. Die erste und/oder zweite Schicht kann des Weiteren den partikulären Verbundwerkstoff von Zirkonoxid und Zeroxid in Mengen von 0 bis 2,0 g/in<sup>3</sup> mit 60 bis 90 Gewichtsprozent Zirkonoxid, 10 bis 30 Gewichtsprozent Zeroxid und 0 bis 10 Gewichtsprozent seltene Erdoxide aus Lanthanoxid, Neodymoxid und deren Mischungen enthalten. Das Gewicht der Palladiumkomponente und anderer Metallkomponenten der Platingruppe basiert auf dem Gewicht des Metalls.

**[0096]** Eine brauchbare und bevorzugte erste Schicht besteht aus:  
etwa 0,003 bis etwa 0,6 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer Palladiumkomponente;  
0 bis etwa 0,065 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente aus Platin und/oder Rhodium;  
etwa 0,15 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> einer ersten Auflage;  
etwa 0,05 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> insgesamt von den ersten Komponenten zur Sauerstoffspeicherung in der ersten Schicht;  
von 0 und bevorzugt etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente aus alkalischen Erdmetall;  
von 0 und bevorzugt etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> einer ersten Zirkoniumkomponente; und  
von 0 und bevorzugt etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente aus seltenem Erdmetall aus der Gruppe von Metallkomponenten aus Zeroxid, Lanthan und Neodym.

**[0097]** Eine brauchbare und bevorzugte zweite Schicht besteht aus:  
etwa 0,003 bis etwa 0,6 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer zweiten Palladiumkomponente;  
0 bis etwa 0,065 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Platin- und/oder Rhodiumkomponente;  
etwa 0,15 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Auflage;  
von 0 und bevorzugt etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer zweiten Komponente aus seltenem Erdmetall aus der Gruppe von Metallkomponenten aus Lanthan und Neodym;  
von 0 und bevorzugt etwa 0,25 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer zweiten Komponente aus alkalischen Erdmetall; und  
von 0 und bevorzugt etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Zirkoniumkomponente. Allerdings erfordert die erste Schicht eine Komponente aus alkalischen Erdmetall und/oder eine Komponente aus seltener Erde, und die zweite Schicht erfordert eine Komponente aus alkalischen Erdmetall und/oder eine Komponente aus seltenem Erdmetall.

**[0098]** Die erste und/oder zweite Schicht kann 0 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> eines Verbundwerkstoffs zur Sauerstoffspeicherung aufweisen, der eine partikuläre Form von einem Zerioxid-Zirkonerde-Gemisch enthält.

**[0099]** Die diskrete Form und die zweiten Beschichtungen des katalytischen Materials, herkömmlich als „Washcoats“ bezeichnet, werden auf einen geeigneten Träger beschichtet, wobei bevorzugt die erste Beschichtung, die auf dem Träger haftet, und die zweite Beschichtung, die die erste Beschichtung überlagert und an dieser haftet, in einer Zone gebildet werden. Bei dieser Anordnung, wird das Gas, das mit dem Katalysator in Kontakt ist, z. B. durch die Durchlässe des mit katalytischem Material beschichteten Trägers fließt, zuerst mit der zweiten bzw. oberen Beschichtung in Kontakt kommen und diese durchdringen, um mit der darunter liegenden ersten bzw. unteren Beschichtung in Kontakt zu gelangen. In einem alternativen Aufbau muss jedoch die zweite Beschichtung nicht die erste Beschichtung überlagern, sondern kann in einem vorgeschalteten ersten Zonenabschnitt (gesehen in der Richtung des Gasstroms durch den Katalysator) des Trägers angeordnet sein, wobei die erste Beschichtung an einem nachgeschalteten zweiten Zonenabschnitt des Trägers vorgesehen ist. Zum Aufbringen der „Washcoat“ würde bei diesem Aufbau ein Längsabschnitt einer vorgeschalteten ersten Zone des Trägers alleine in eine wässrige Masse des zweiten katalytischen Beschichtungsmaterials getaucht und getrocknet, und der ungetauchte Längsabschnitt der nachgeschalteten zweiten Zone des Trägers würde anschließend in eine wässrige Masse des ersten katalytischen Beschichtungsmaterials getaucht und getrocknet.

**[0100]** Ein alternativer und brauchbarer Dreiwege-Katalysator (TWC) kann mehr als ein Edelmetall enthalten, wie in WO 95/35152 offen gelegt ist. Der in WO 95/35152 offen gelegte Katalysator umfasst eine erste Schicht mit mindestens einer Palladiumkomponente. Die erste Schicht kann optional geringe Mengen einer Platinkomponente enthalten, basierend auf dem gesamten Platinmetall der Platinkomponenten in der ersten und zweiten Schicht. Die zweite Schicht umfasst mindestens zwei zweite Metallkomponenten der Platingruppe, wobei eine der Metallkomponenten der Platingruppe bevorzugt eine Platinkomponente und die andere bevorzugt eine Rhodiumkomponente ist.

**[0101]** Auflagenkomponenten der Metallkomponenten der Platingruppe in der ersten und zweiten Schicht können dieselben oder verschiedene sein und sind bevorzugt Verbindungen aus der Gruppe bestehend aus Komponenten von Kieselerde, Tonerde und Titandioxid. Bevorzugte erste und zweite Auflagen können aktivierte Verbindungen aus der Gruppe sein, die aus Tonerde, Kieselerde, Kieseler-

de-Tonerde, Aluminiumsilicate, Tonerde-Zirkonerde, Tonerde-Chromoxid und Tonerde-Zerioxid besteht.

**[0102]** Eine besondere und bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf das Herstellen eines geschichteten Katalysatorverbundwerksstoffs, der eine erste innere Schicht mit einer ersten Auflage, die mindestens eine Palladiumkomponente aufweist und mit 0 bis unter 50 Gewichtsprozent Platinmetall von mindestens einer ersten Platinkomponentenschicht basierend auf der gesamten Menge Platinmetall in der ersten und zweiten Schicht.

**[0103]** Bevorzugter Weise umfasst die erste Schicht eine erste Auflage, eine erste Palladiumkomponente, mindestens einen ersten Stabilisator und mindestens eine Metallkomponente seltener Erde aus Zerioxid, Neodynamoxid und Lanthanoxid. Die erste Schicht kann auch eine erste Struktur zur Sauerstoffspeicherung mit einer ersten Komponente zur Sauerstoffspeicherung umfassen. Die zweite Schicht umfasst bevorzugt eine zweite Auflage, mindestens eine zweite Platinkomponente, mindestens eine Rhodiumkomponente und eine zweite Struktur zur Sauerstoffspeicherung. Das Platinmetall der Platinkomponente der zweiten Schicht kann 50 bis 100 Gewichtsprozent bezogen auf die Gesamtmenge des Platinmetalls in der ersten und zweiten Schicht betragen.

**[0104]** Die zweite Schicht umfasst bevorzugt eine „zweite“ Struktur zur Sauerstoffspeicherung mit einer wässrigen zweiten Komponente zur Sauerstoffspeicherung. Die Struktur zur Sauerstoffspeicherung umfasst zusätzlich zur Komponente zur Sauerstoffspeicherung ein Verdünnungsmittel. Brauchbare und bevorzugte Verdünnungsmittel umfassen hitzebeständige Oxide. Verdünnungsmittel soll so verstanden werden, dass die zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung in der Struktur zur Sauerstoffspeicherung in relativ geringen Mengen vorkommt. Die Struktur ist eine Mischung, die als ein Gemisch gekennzeichnet werden kann, das eine echte beständige Lösung sein kann oder nicht. Die zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung ist verdünnt, um die Wechselwirkung mit der Rhodiumkomponente zu minimieren. Eine derartige Wechselwirkung kann die langfristige Katalysatorwirkung verringern. Die zweite Schicht umfasst bevorzugt eine zweite Struktur zur Sauerstoffspeicherung mit einer zweiten Komponente zur Sauerstoffspeicherung wie etwa seltene Erdoxide, bevorzugt Zerioxid. Die zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung ist mit einem Verdünnungsmittel wie einem hitzebeständigen Metalloxid verdünnt, bevorzugt Zirkonoxid. Eine besonders bevorzugte Struktur zur Sauerstoffspeicherung ist ein Gemisch aus gemeinsam gefällter Zerioxid-Zirkonerde. Es enthält bevorzugt bis zu 30 Gewichtsprozent Zerioxid und mindestens 70 Gewichtsprozent Zirkonerde. Die Struktur zur Sauerstoffspeicherung umfasst be-

vorzugt Zeroxid und zusätzlich zum Zeroxid eins oder mehrere Elemente von Lanthanoxid, Neodymoxid, Yttriumoxid oder Mischungen davon. Ein besonders bevorzugtes partikuläres Gemisch umfasst Zeroxid, Neodymoxid und Zirkonerde. Dies enthält bevorzugt 60 bis 90 Gewichtsprozent Zirkonerde, 10 bis 30 Gewichtsprozent Zeroxid und bis zu 10 Gewichtsprozent Neodymoxid. Das Zeroxid stabilisiert nicht nur die Zirkonerde, indem es bei dieser ungewünschte Phasenumwandlungen verhindert, sondern verhält sich auch als eine Komponente zur Sauerstoffspeicherung, die die Oxidation des Kohlenstoffmonoxids und die Reduktion der Stickoxide verstärkt.

**[0105]** Die zweite Struktur zur Sauerstoffspeicherung liegt bevorzugt in loser Form (bulk form) vor. Mit loser Form ist gemeint, dass die Struktur in einer festen, bevorzugt fein partikulären Form vorliegt und noch besser eine Verteilung ihre Teilchengröße aufweist, bei der mindestens etwa 95 Gewichtsprozent der Partikel typischer Weise einen Durchmesser von 0,1 bis 5,0 und bevorzugt von 0,5 bis 3,0 Mikrometer besitzen. In den US-Patenten Nr. 4.714.694 und 5.057.483 wird zu der Diskussion über lose Partikel Bezug genommen.

**[0106]** Die zweite Komponente zur Sauerstoffspeicherung und optional die erste Komponente zur Sauerstoffspeicherung werden bevorzugt aus der Zer-Gruppe ausgewählt und bestehen bevorzugt aus Zerverbindungen, Praseodym- und/oder Neodymverbindungen. Bei der Verwendung von Verbindungen der Zer-Gruppe wurde festgestellt, dass sich beim Vorhandensein von Schwefel im Abgasstrom unerwünschter Schwefelwasserstoff bilden kann. Wenn der Schwefelwasserstoff minimiert werden soll, werden zusätzlich bevorzugt Metalloxide der Gruppe IIA, bevorzugt Strontiumoxid und Kalziumoxid benutzt. Wo lieber Verbindungen von Zer, Praseodym oder Neodym eingesetzt wird, kann mindestens eine der ersten oder zweiten Schicht ferner eine Nickel- oder Eisenkomponente umfassen, um den Schwefelwasserstoff zu unterdrücken. Die erste Schicht umfasst des Weiteren bevorzugt eine Nickel- oder Eisenkomponente.

**[0107]** Stabilisatoren können in der ersten oder der zweiten Schicht sein und sind bevorzugt in der ersten Schicht. Stabilisatoren können aus mindestens einer alkalischen Erdmetallkomponente ausgewählt werden, die aus einem Metall gewonnen wird, das zur Gruppe aus Magnesium, Barium, Kalzium und Strontium gehört, bevorzugt Strontium und Barium.

**[0108]** Zirkoniumkomponenten in der ersten und/oder zweiten Schicht werden bevorzugt und wirken sowohl als Stabilisator als auch als Beschleuniger. Seltene Erdoxide bewirken eine Beschleunigung der katalytischen Aktivität der Struktur der ersten Schicht. Komponenten seltener Erdmetalle werden

bevorzugt aus der Gruppe von Metallkomponenten aus Lanthan und Metallkomponenten aus Neodym genommen.

**[0109]** Eine brauchbare und bevorzugte erste Schicht besteht aus:  
etwa 0,0175 bis etwa 0,3 g/in<sup>3</sup> Palladiumkomponente;  
etwa 0 bis etwa 0,065 g/in<sup>3</sup> einer ersten Platinkomponente;  
etwa 0,15 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> einer ersten Auflage;  
etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten alkalischen Erdmetallkomponente;  
etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> einer ersten Zirkoniumkomponente; und  
etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer ersten Komponente aus seltenem Erdmetall aus der Gruppe bestehend aus Metallkomponenten aus Zeroxid, Metallkomponenten aus Lanthan und Metallkomponenten aus Neodym.

**[0110]** Eine brauchbare und bevorzugte zweite Schicht besteht aus:  
etwa 0,001 bis etwa 0,03 g/in<sup>3</sup> einer Rhodiumkomponente;  
etwa 0,001 bis etwa 0,15 g/in<sup>3</sup> Platin;  
etwa 0,15 bis etwa 1,5 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Auflage;  
etwa 0,1 bis etwa 2,0 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Struktur zur Sauerstoffspeicherung;  
etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> von mindestens einer zweiten Komponente aus seltenem Erdmetall aus der Gruppe bestehend aus Metallkomponenten aus Lanthan und Metallkomponenten aus Neodym; und  
etwa 0,025 bis etwa 0,5 g/in<sup>3</sup> einer zweiten Zirkoniumkomponente.

**[0111]** Gemäß obiger Ausführung werden die discrete Form und die zweiten Beschichtungen des katalytischen Materials, herkömmlich als „Washcoats“ bezeichnet, auf einen geeigneten Träger beschichtet, wobei bevorzugt die erste Beschichtung, die auf dem Träger haftet, und die zweite Beschichtung, die die erste Beschichtung überlagert und an dieser haftet, in einer Zone gebildet werden. Bei dieser Anordnung, wird das Gas, das mit dem Katalysator in Kontakt kommt, z. B. durch die Durchlässe des mit katalytischem Material beschichteten Trägers fließt, zuerst mit der zweiten bzw. oberen Beschichtung in Kontakt kommen und diese durchdringen, um mit der darunter liegenden ersten bzw. unteren Beschichtung in Kontakt zu gelangen. In einem alternativen Aufbau muss jedoch die zweite Beschichtung nicht die erste Beschichtung überlagern, sondern kann in einem vorgesetzten ersten Zonenabschnitt (gesehen in der Richtung des Gasstroms durch den Katalysator) des Trägers angeordnet sein, wobei die erste Beschichtung an einem nachgeschalteten zweiten Zonenabschnitt des Trägers vorgesehen ist. Zum Aufbringen der „Washcoat“ würde bei diesem Aufbau ein Längsabschnitt einer vorgesetzten ersten Zone

des Trägers alleine in eine wässrige Masse des zweiten katalytischen Beschichtungsmaterials getaucht und getrocknet, und der ungetauchte Längsabschnitt der nachgeschalteten zweiten Zone des Trägers würde anschließend in eine wässrige Masse des ersten katalytischen Beschichtungsmaterials getaucht und getrocknet.

**[0112]** Es sind motornahe Katalysatoren konstruiert worden, um Kohlenwasserstoff-Emissionen von Benzinmotoren beim Kaltstart zu reduzieren. Ins Besondere ist der motornahe Katalysator dazu entworfen worden, um Schadstoffe in Abgasströmen von Kraftfahrzeugmotoren bei Temperaturen bis zu 350°C, bevorzugt bis zu 300°C und noch besser bis zu 200°C zu reduzieren. Der durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung hergestellte motornahe Katalysator umfasst eine motornahe Katalysatorstruktur, die Reaktionen bei niedriger Temperatur katalysiert. Die Anspringtemperatur für eine bestimmte Komponente ist die Temperatur, bei der 50% dieser Komponente reagiert.

**[0113]** Der motornahe Katalysator ist nahe an einem Motor angeordnet, damit er seine Reaktionstemperaturen so schnell wie möglich erreichen kann. Jedoch während des stationären Betriebs des Motors ist die motornahe Katalysatorstruktur wegen der Nähe des motornahen Katalysators zu dem Motor, die typischer Weise geringer als ein Fuß, noch typischer weniger als sechs Zoll und gewöhnlich direkt am Auslass des Abgasverteilrohrs angebracht ist, Abgasen von sehr hoher Temperaturen bis zu 1100°C ausgesetzt. Der motornahe Katalysator in dem Katalysatorbett wird sowohl durch die Hitze des heißen Abgases als auch durch die aus der Verbrennung der im Abgas vorhandenen Kohlenwasserstoffe und Kohlenmonoxide entstehende Hitze auf eine hohe Temperatur aufgeheizt. Neben der Eigenschaft, bei niedrigen Temperaturen sehr reaktiv zu sein, sollte die motornahe Katalysatorstruktur während der Lebensdauer des Motors stabil bei hohen Temperaturen sein. Ein dem motornahen Katalysator nachgeschalteter Katalysator kann ein Unterboden-Katalysator oder ein nachgeschalteter Katalysator sein. Wie oben angemerkt kann ein TWC-Katalysator an der motornahen Wabenstruktur **144** in einer Zone, die einer vorgeschalteten Zone nachgeschaltet ist, angeordnet sein, welche die motornahe Katalysatorstruktur umfasst. Wenn der Unterbodenkatalysator auf eine Temperatur erhitzt wird, die hoch genug ist, um die Schadstoffe zu reduzieren, führt die reduzierte Umwandlung von Kohlenmonoxid in dem motornahen Katalysator zu einem kühleren motornahen Katalysator und versetzt den nachgeschalteten Katalysator, typischer Weise den Unterboden-Dreiwege-Katalysator, in die Lage, das Kohlenmonoxid zu verbrennen und wirkungsvoller bei einer höheren Temperatur zu arbeiten. Der nachgeschalteter oder Unterboden-Katalysator, wie oben beschrieben, um-

fasst bevorzugt eine Komponente zur Sauerstoffspeicherung.

**[0114]** Der motornahe Katalysator hat bevorzugt die Form eines trägergestützten Katalysators, wobei der Träger ein Träger mit Wabenstruktur ist. Ein bevorzugter Träger vom Typ Wabenstruktur umfasst eine Struktur mit mindestens etwa 50 g Palladiumkomponente pro Kubikfuß, 0,5 bis 3,5 g/in<sup>3</sup> aktivierte Tonerde und 0,05 bis 0,5 g/in<sup>3</sup> mindestens einer alkalischen Erdmetallkomponente, am besten Strontiumoxid. Wenn Lanthan und/oder Neodynamoxid vorhanden ist, kommen es in Mengen von bis zu 0,6 g/in<sup>3</sup> vor.

**[0115]** Der motornahe Katalysator in einer oder mehreren Schichten kann in einer ersten vorgeschalteten Zone eingesetzt werden. Ein Dreiwege-Katalysator kann bevorzugt in einer oder mehreren nachgeschalteten Zonen verwendet werden.

**[0116]** Die für die vorliegende Erfindung brauchbaren Strukturen aus wässriger Beschichtung kann hergestellt werden, indem ein fein gegliederter hitzebeständiger Oxidträger mit großem Oberflächenbereich hinzugefügt wird zu einer Lösung aus wasserlöslicher, katalytisch beschleunigender Metallkomponente, die bevorzugt eine oder mehrere Metallkomponenten der Platingruppe enthält, um eine wässrige Masse auszubilden, die typischer Weise 20 bis 40 Gewichtsprozent Feststoffe enthält. Andere Additive, einschließlich Stabilisatoren, Komponenten zur Sauerstoffspeicherung und ähnliches, können an dieser Stelle auch hinzugefügt werden. Nach diesem Verfahren hergestellte wässrige Masse, die oben beschriebene Strukturen enthalten, können als Beschichtungsstrukturen nach dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden.

**[0117]** Beim Herstellen von Katalysatoren nach dieser Erfindung können das katalytisch aktive Gemisch der festen oder wasserlöslichen katalytisch beschleunigenden Metallkomponente und der Träger mit großer Oberfläche auf das Substrat beschichtet werden. Das ist zu erreichen, indem zuerst das analytisch aktive Gemisch oder eine Vielzahl solcher Gemische zu einer wässrigen Masse zerrieben werden, die vorzugsweise sauer ist. Diese Behandlung wird gewöhnlich fortgesetzt, bis die festen Partikel in der wässrigen Masse Teilchengrößen aufweisen, die überwiegen unter etwa 10 oder 15 Mikrometer liegen. Die Zerkleinerung kann in einer Kugelmühle oder einem anderem geeigneten Gerät ausgeführt werden und der Feststoffanteil der wässrigen Masse kann z. B. etwa 20 bis 50 Gewichtsprozent betragen, bevorzugt 35 bis 45 Gewichtsprozent. Der ph-Wert der wässrigen Masse liegt bevorzugt unter etwa 5 und Säuregehalt kann zugeführt werden durch die Verwendung von einer geringen Menge einer wasserlöslichen organischen oder anorganischen Säure oder anderer wasserlöslicher saurer Verbindungen. Folg-

lich kann die benutzte Säure Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure oder noch bevorzugter eine untere Fettsäure sein wie Essigsäure, die z. B. durch Chlor ersetzt werden kann wie im Fall von Trichloracetat-Säure. Die Anwendung von fetten Säuren kann dazu dienen, den Schwund von Metall der Platingruppe vom Träger zu minimieren.

**[0118]** Strukturen zum Herstellen der Schichten der vorliegenden Erfindung können auch durch das Verfahren geschaffen werden, das in US-Patent Nr. 4.134.860 offen gelegt und im Folgenden allgemein zitiert wird.

**[0119]** Eine fein zerkleinerte hitzebeständige Oxidauflage mit großer Oberfläche wird mit einer Lösung von einer wasserlöslichen, katalytisch beschleunigenden Metallkomponente in Kontakt gebracht, die bevorzugt eine oder mehrere Metallkomponenten der Platingruppe enthält, um eine Mischung zu erhalten, die im Wesentlichen frei von freier oder nicht absorberter Flüssigkeit ist. Die katalytisch beschleunigende Metallkomponente der Platingruppe der festen, fein verteilten Mischung kann an dieser Stelle des Prozesses in eine im Wesentlichen wasserunlösliche Form umgewandelt werden, wobei die Mischung im Wesentlichen frei von nicht absorberter Flüssigkeit bleibt. Dieser Prozess kann erreicht werden, indem eine hitzebeständige Oxidauflage, wie z. B. Tonerde, einschließlich stabilisierter Tonerden, verwendet wird, welche hinreichend trocken ist, um im Wesentlichen alles von der die Lösung enthaltenden, katalytisch beschleunigenden Metallkomponente zu absorbieren, d. h. die Mengen der Lösung und der Auflage wie auch der Feuchtigkeitsgehalt letzterer sind derart, dass ihre Mischung im Wesentlichen frei von freier oder ungebundener Lösung ist, wenn die Zugabe der katalytisch beschleunigenden Metallkomponente abgeschlossen ist. Während der letzten Umwandlung bzw. der Fixierung der katalytisch beschleunigenden Metallkomponente auf der Auflage bleibt das Gemisch im Wesentlichen trocken, d. h. es besitzt im Wesentlichen keine gesonderte oder freie Flüssigphase.

**[0120]** Die feste, katalytisch beschleunigende Metallkomponente enthaltende Mischung kann als eine wässrige Masse zerkleinert werden, welche bevorzugt sauer ist, um feste Partikel zu erhalten, welche vorteilhafter Weise hauptsächlich eine Größe bis etwa 5 bis 15 Mikrometer aufweisen. Die entstandene wässrige Masse ist brauchbar, um das getrocknete und bevorzugt kalzinierte Substrat **10** zu beschichten.

**[0121]** Komponenten der Edelmetallgruppe oder der Gruppe der unedlen Metalle, alleine oder in Mischungen, können in getrennten ersten und zweiten Schichten auf dem Substrat ausgebildet werden. Wenn die Metallkomponenten nicht selektiv auf dem

Träger abgelegt und auf dem hitzebeständigen Oxid fixiert werden, können sie sich frei von einer Schicht des Katalysators zur nächsten bewegen.

**[0122]** Die Partikelgröße der fein geteilten, hitzebeständigen Oxidauflage liegt im Allgemeinen über etwa 10 oder 15 Mikrometer. Wenn, wie oben erläutert, die Auflage mit großer Fläche mit der katalytisch beschleunigenden, metallhaltigen Lösung zusammengeführt wird, ist sie hinreichend trocken, um im Wesentlichen die ganze Lösung zu absorbieren.

**[0123]** Die zerkleinerte katalytische Struktur kann in einer erwünschten Menge auf dem Träger abgeschieden werden. Beispielsweise kann die Rezeptur etwa 2 bis 30 Gewichtsprozent und bevorzugt etwa 5 bis 20 Gewichtsprozent des beschichteten Trägers umfassen. Die auf dem Träger abgeschiedene Struktur ist im Allgemeinen als eine Beschichtung über dem größten Teil, wenn nicht den gesamten Oberflächen des Trägers ausgebildet, mit dem sie in Kontakt gekommen ist.

**[0124]** Die nach der vorliegenden Erfindung hergestellten katalytischen Strukturen können verwendet werden, um solche chemische Reaktionen zu beschleunigen wie Reduktionen, Methanisierungen und ins Besondere die Oxidation von kohlenstoffhaltigen Stoffen, z. B. Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoff, sauerstoffhaltige organische Verbindungen und ähnliches zu Produkten, die einen höheren Gewichtsanteil pro Molekül an Sauerstoff aufweisen, wie etwa Zwischenprodukte der Oxidation, Kohlendioxid und Wasser, wobei die letzteren beiden Stoffe vom Gesichtspunkt der Luftverschmutzung relativ harmlose Stoffe sind. Vorteilhafter Weise können katalytische Strukturen benutzt werden, um gasförmige Ausscheidungen von unverbrannten oder teilverbrannten, kohlenstoffhaltigen Treibstoffkomponenten wie Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Zwischenprodukte der Oxidation, die vorwiegend aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sind, sowie Stickoxide zu entfernen. Obwohl einige Oxidations- oder Reduktionsreaktionen bei relativ geringen Temperaturen vorkommen können, finden sie oft bei erhöhten Temperaturen von z. B. mindestens etwa 150°C, bevorzugt etwa 200 bis 900°C und im Allgemeinen mit Ausgangsmaterial in der Gasphase statt. Die der Oxidation unterliegenden Stoffe enthalten im Allgemeinen Kohlenstoff und können daher als kohlenstoffhaltig bezeichnet werden, ob sie nun organischer oder anorganischer Natur sind. Die Katalysatoren sind daher brauchbar zur Beschleunigung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen organischen Komponenten und Kohlenmonoxiden sowie zur Reduktion von Stickoxiden. Diese Arten von Stoffen können in Abgasen aus der Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Kraftstoffen enthalten sein und die Katalysatoren sind brauchbar zum Beschleunigen der Oxidation oder der Reduktion von

Stoffen in solchen Ausscheidungen. Das Abgas von Verbrennungsmotoren, die mit kohlenwasserstoffhaltigen Brennstoffen arbeiten, wie auch andere Abgase können durch den Kontakt mit dem Katalysator und molekularem Sauerstoff oxidiert werden, der in dem Gasstrom als Teil der Ausscheidung vorkommen kann oder als Luft oder in anderer erwünschter Form mit mehr oder weniger Sauerstoffkonzentration zugeführt werden kann. Die Stoffe aus der Oxidation enthalten ein höheres Gewichtsverhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff als das Ausgangsmaterial, das der Oxidation unterworfen wird. Viele solcher Reaktionssysteme gehören zum Stand der Technik.

### Patentansprüche

1. Verfahren, ein Substrat zu beschichten, das von einer monolithischen Durchfluss-Wabenstruktur und einer monolithischen Wandstrom-Wabenstruktur ausgewählt wird, wobei das Substrat ein Eintrittsende, ein Austrittsende, axiale Wandelemente, die sich von dem Eintrittsende zu dem Austrittsende erstrecken, und eine Vielzahl von parallelen axial eingeschlossenen Kanälen umfasst, die durch die Wandelemente begrenzt sind; wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

Einleiten eines Fluids, das eine erste Eintrittsverbindung enthält, in das Eintrittsende des Substrats, um eine erste Eintrittsschicht auszubilden, die an den Wänden angeordnet ist und die sich wenigstens als der Teil der Strecke von dem Eintrittsende zu dem Austrittsende erstreckt, wobei sich die erste Eintrittsschicht nur über den Teil der Strecke von dem Eintrittsende zu dem Austrittsende erstreckt, wobei die erste Eintrittsschicht die erste Eintrittsverbindung umfasst und die erste Eintrittsverbindung wenigstens eine erste Eintritts-Komponente umfasst, die aus den ersten unedlen Eintritts-Metalloxiden und wenigstens einer ersten Eintritts-Edelmetallkomponente ausgewählt wird; und

Anlegen eines Vakuums an das Austrittsende, während ein erwärmerter Gasstrom von dem Eintrittsende durch die Kanäle getrieben wird, ohne die Strecke der ersten Eintrittsschicht signifikant zu ändern, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 200°C bis 400°C reicht, um die erste Edelmetall-Eintrittskomponente zu fixieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die ersten unedlen Eintritts-Metalloxide von einem ersten hitzebeständigen Eintritts-Oxid, einem ersten Eintritts-Oxid seltener Erden, einem ersten Eintritts-Übergangsmetallocid und einem ersten alkalischen Eintritts-Erdmetallocid und einem ersten Eintritts-Molekularsieb ausgewählt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das erwärme Gas Luft ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiter die

folgenden Schritte umfasst:

Einleiten eines Fluids, das eine zweite Eintrittsverbindung enthält, in das Eintrittsende des Substrats, um eine zweite Eintrittsschicht auszubilden, die an den Wänden angeordnet ist und die sich wenigstens über einen Teil der Strecke von dem Eintrittsende zu dem Austrittsende erstreckt, wobei sich die zweite Schicht direkt oder indirekt auf die erste Eintrittsschicht über wenigstens einen Teil der Strecke der ersten Eintrittsschicht stützt, wobei die zweite Schicht wenigstens die zweite Eintrittsverbindung umfasst, und die zweite Eintrittsverbindung wenigstens eine zweite Eintritts-Komponente umfasst, die von den zweiten unedlen Eintritts-Metalloxiden ausgewählt wird; und Anlegen eines Vakuums an das Austrittsende, während ein erwärmerter Gasstrom durch die Kanäle von dem Eintrittsende getrieben wird, ohne die Strecke der zweiten Eintrittsschicht signifikant zu ändern, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 75°C bis 400°C reicht.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei wenigstens die eines der zweiten unedlen Eintritts-Metalloxide von einem zweiten hitzebeständigen Eintritts-Oxid, einem zweiten Eintritts-Metallocid seltener Erden, einem zweiten Eintritts-Übergangsmetallocid und einem zweiten alkalischen Eintritts-Erdmetallocid und einem zweiten Eintritts-Molekularsieb ausgewählt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das erwärme Gas Luft ist.

7. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 75°C bis 200°C reicht, um die zweite Eintrittsschicht zu trocknen.

8. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die zweite Eintrittsverbindung weiter wenigstens eine zweite Eintritts-Edelmetall-Komponente umfasst.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 200°C bis 400°C reicht, um die zweite Eintritts-Edelmetall-Komponente zu fixieren.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die erste Eintritts-Edelmetall-Komponente von Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Komponenten ausgewählt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die zweite Eintritts-Metall-Komponente von Platin-, Palladium-, Rhodium- und Iridium-Komponenten ausgewählt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, welches weiter die folgenden Schritte umfasst:

Einleiten eines Fluids, das eine erste Austrittsverbindung enthält, in das Austrittsende des Substrats, um

eine erste Austrittsschicht auszubilden, die an den Wänden angeordnet ist und die sich wenigstens über einen Teil der Strecke von dem Austrittsende zu dem Eintrittsende erstreckt, wobei sich die erste Austrittsschicht nur über den Teil der Strecke von dem Austrittsende zu dem Eintrittsende erstreckt, wobei die erste Austrittsschicht wenigstens die erste Austrittsverbindung umfasst, und die erste Austrittsverbindung wenigstens eine erste Austritts-Komponente umfasst, die von den ersten unedlen Austritts-Metalloxiden ausgewählt wird; und

Anlegen eines Vakuums an das Eintrittsende, während ein erwärmerter Gasstrom durch die Kanäle von dem Austrittsende getrieben wird, ohne die Strecke der ersten Eintrittsschicht signifikant zu ändern, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 75°C bis 400°C reicht.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die ersten unedlen Austritts-Metalloxide von einem ersten hitzebeständigen Austritts-Oxid, einem ersten Austritts-Metall-Oxid seltener Erden, einem ersten Austritts-Übergangsmetalloxid und einem ersten alkalischen Austritts-Erdmetalloxid und ersten Austritts-Molekularsieben ausgewählt werden.

14. Verfahren nach Anspruch 12, wobei das erwärme Gas Luft ist.

15. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die erste Austrittsverbindung weiter wenigstens eine erste Austritts-Edelmetall-Komponente umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 200°C bis 400°C reicht, um die erste Austritts-Edelmetall-Komponente zu fixieren.

17. Verfahren nach Anspruch 12, das weiter die folgenden Schritte umfasst:

Einleiten eines Fluids, das eine zweite Austrittsverbindung enthält, in das Austrittsende des Substrats, um eine zweite Austrittsschicht auszubilden, die an den Wänden angeordnet ist und die sich wenigstens über einen Teil der Strecke von dem Austrittsende zu dem Eintrittsende erstreckt, wobei sich die zweite Schicht direkt oder indirekt auf die erste Eintrittsschicht für wenigstens den Teil der Strecke der ersten Austrittsschicht stützt, wobei die zweite Schicht die zweite Austrittsverbindung umfasst, und die zweite Austrittsverbindung wenigstens eine zweite Austritts-Komponente umfasst, die von den zweiten unedlen Austritts-Metalloxiden ausgewählt wird; und Anlegen eines Vakuums an das Eintrittsende, während ein erwärmerter Gasstrom durch die Kanäle von dem Eintrittsende getrieben wird, ohne die Strecke der zweiten Austrittsschicht signifikant zu ändern, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 75°C bis 400°C reicht.

18. Verfahren nach Anspruch 17, wobei wenigstens ein zweites unedles Austritts-Metalloxid von einem zweiten hitzebeständigen Austritts-Oxid, einem zweiten Austritts-Metalloxid seltener Erden, einem zweiten Austritts-Übergangsmetalloxid und einem zweiten alkalischen Austritts-Erdmetalloxid und einem zweiten Austritts-Molekularsieb ausgewählt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17, wobei das erwärme Gas Luft ist.

20. Verfahren nach Anspruch 17, wobei die zweite Austrittverbindung weiter wenigstens eine zweite Austritts-Edelmetall-Komponente umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Temperatur des erwärmten Gases von 200°C bis 400°C reicht, um die zweite Austritts-Edelmetall-Komponente zu fixieren.

22. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die erste Austritts-Edelmetall-Komponente von Platin-, Palladium-, Rhodium- Ruthenium- und Iridium-Komponenten ausgewählt wird.

23. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die zweite Austritts-Edelmetall-Komponente von Platin-, Palladium-, Rhodium- Ruthenium- und Iridium-Komponenten ausgewählt wird.

24. Verfahren nach Anspruch 12 oder 17, wobei das Substrat eine monolithische Durchfluss-Wabenstruktur ist und sich wenigstens ein Abschnitt von wenigstens einer der ersten oder der zweiten Eintrittsschichten mit wenigstens einer der ersten oder zweiten Austrittsschichten überlagert.

25. Verfahren nach den Ansprüchen 1, 4, 12 oder 17, wobei das Substrat eine monolithische Durchfluss-Wabenstruktur ist und wenigstens zwei angrenzende Zonen aufweist, eine erste Zone und eine zweite Zone, wobei sich jede axial entlang der Strecke des Kanals erstreckt, wobei die erste Zone sich von dem Eintrittsende erstreckt und die zweite Zone sich von dem Austrittsende entlang einer separaten Strecke des Kanals erstreckt, wobei dann die erste Zone mit jeder Zone die gleiche katalytische Architektur innerhalb der Zone aufweist.

26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei wenigstens die eine Schicht der ersten Zone und wenigstens eine Schicht der zweiten Zone sich überlagern, um wenigstens eine Zwischenzone zwischen der ersten Zone und der zweiten Zone auszubilden.

27. Verfahren nach Anspruch 25, wobei es eine unbeschichtete Zone zwischen der ersten Zone und der zweiten Zone gibt.

28. Verfahren nach Anspruch 25, wobei es wenigstens drei Zonen gibt.

29. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wa-  
benstruktur aus der Gruppe ausgewählt wird, die ke-  
ramische Monolithen und metallische Monolithen  
umfasst.

30. Verfahren nach den Ansprüchen 4, 12 oder  
17, wobei wenigstens eine Schicht keine Edelme-  
tall-Komponente enthält.

31. Verfahren nach Anspruch 12 oder Anspruch  
17, wobei wenigstens eine Eintrittsverbindung we-  
nigstens eine erste hitzebeständige Eintritts-Oxidver-  
bindung oder einen Verbundstoff umfasst, der ein  
erstes hitzebeständiges Eintritts-Oxid umfasst, das  
aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Aluminium-  
oxiden, Titanoxiden, Zirkonoxiden, und Siliziumdioxi-  
den besteht, wenigstens eine Eintritts-Edelmetall-  
Komponente und ein erstes Eintrittsmetallocid  
seltener Erden, und wenigstens eine Austrittsverbin-  
dung umfasst wenigstens eine hitzebeständige Aus-  
tritts-Oxidverbindung, die aus der Gruppe ausge-  
wählt wird, die aus Aluminiumoxiden, Titanoxiden,  
Zirkonoxiden und Siliziumdioxiden besteht, wenigs-  
tens eine zweite Austritts-Edelmetall-Komponente  
und eine Austritts-Metallocid seltener Erden.

32. Verfahren nach Anspruch 31, wobei die Ein-  
trittsverbindungen im Wesentlichen keine Sauerstoff-  
speicher-Komponenten enthalten, die aus Praseo-  
dym- und Cer-Komponenten ausgewählt sind.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei die Ein-  
trittsverbindungen im Wesentlichen keine Sauerstoff-  
speicher-Komponenten enthalten.

34. Verfahren nach Anspruch 31, wobei wenigs-  
tens eine der Austrittsverbindungen eine Sauerstoff-  
speicher-Komponente enthält.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei wenigs-  
tens eine der Austrittsverbindungen eine Sauerstoff-  
speicher-Komponente enthält, die aus Praseodym-  
und Cer-Komponenten ausgewählt ist.

36. Verfahren nach Anspruch 31, wobei wenigs-  
tens eine Eintritts-Edelmetall-Komponente an we-  
nigstens einer der hitzebeständigen Eintritts-Oxidver-  
bindungen oder dem Verbundstoff und einem ersten  
Metallocid seltener Erden fixiert ist, und die wenigs-  
tens eine Austritts-Edelmetall-Komponente ist an we-  
nigstens einer der hitzebeständigen Austritts-Oxid-  
verbindungen oder dem Verbundstoff und einem Me-  
tallocid seltener Erden fixiert.

37. Verfahren nach Anspruch 12, wobei wenigs-  
tens eine Austrittsend-Beschichtung sich für nur den  
Teil der Strecke von dem Austrittsende zu dem Ein-

trittsende erstreckt.

38. Verfahren nach Anspruch 37, das weiter die  
folgenden Schritte umfasst:  
Thermisches Fixieren jeder Schicht nach dem Be-  
schichten und vor dem Beschichten einer folgenden  
Schicht.

39. Verfahren nach Anspruch 38, das weiter den  
folgenden Schritt umfasst:  
Thermische Behandlung des Substrats nach dem  
Abschluss der Beschichtung aller Schichten bei  
200°C bis 400°C für 1 bis 10 Sekunden.

40. Verfahren nach Anspruch 37, das weiter die  
folgenden Schritte umfasst:  
Kalzinieren des Substrats nach dem Abschluss der  
Beschichtung aller Schichten.

41. Verfahren nach Anspruch 40, wobei der  
Schritt des Kalzinierens bei 250°C bis 900°C für 0,1  
bis 10 Stunden vorgenommen wird.

42. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Wa-  
benstruktur ein Wandfluss-Monolith ist.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 2

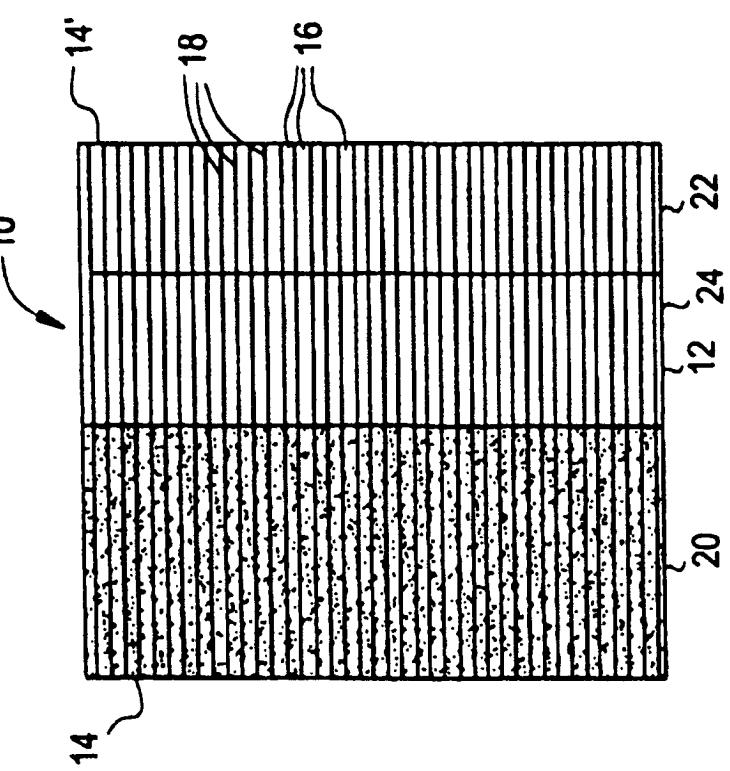
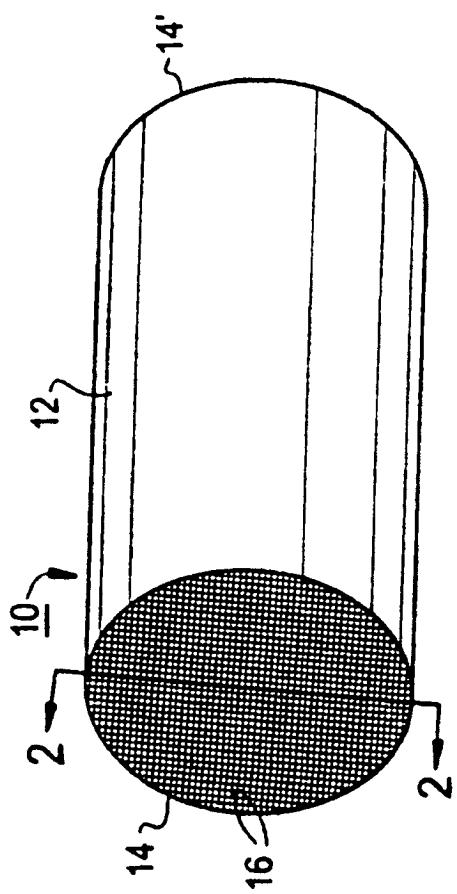
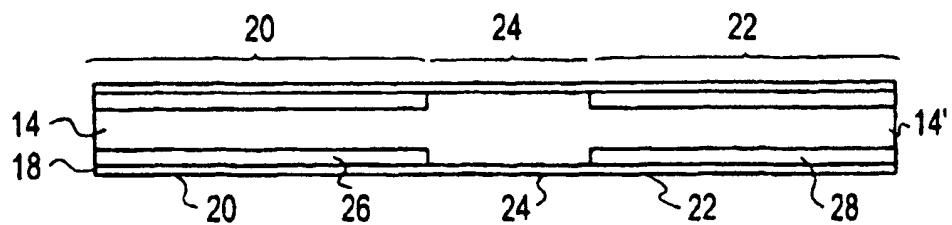


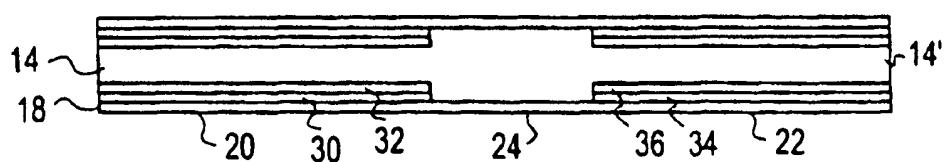
FIG. 1



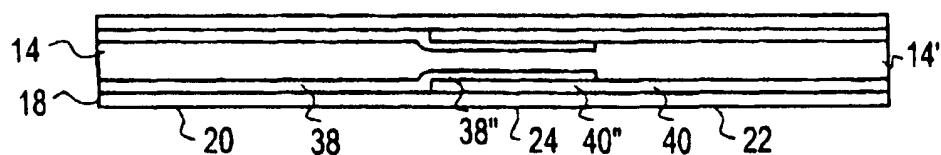
**FIG. 3**



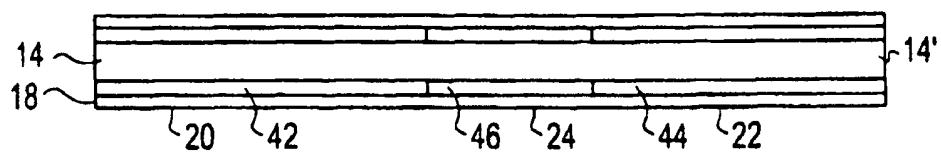
**FIG. 4**



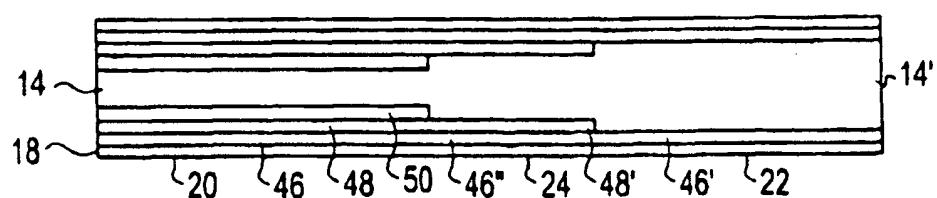
**FIG. 5**



**FIG. 6**



**FIG. 7**



**FIG. 8**

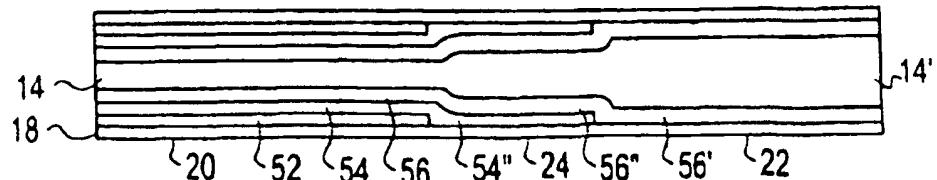


FIG. 9A

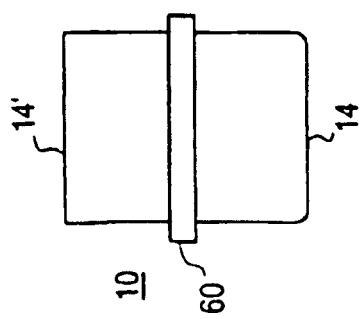


FIG. 9B

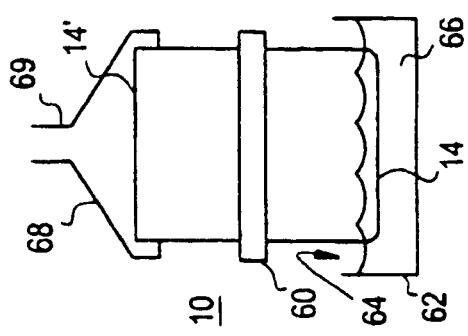


FIG. 9C

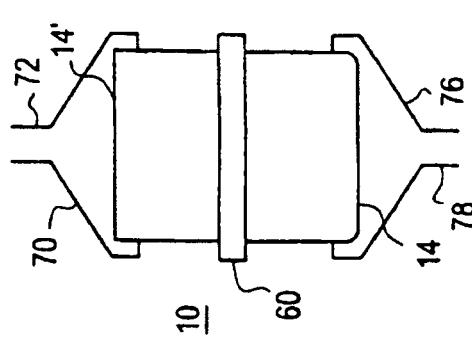


FIG. 9D

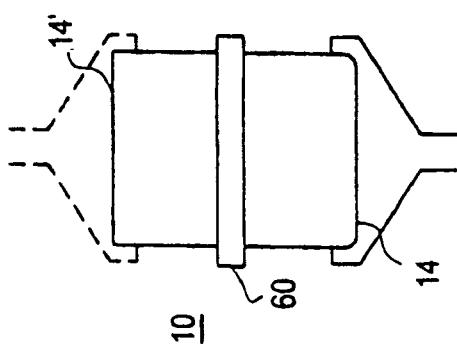


FIG. 9E

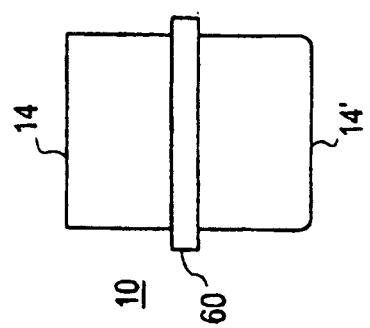


FIG. 10

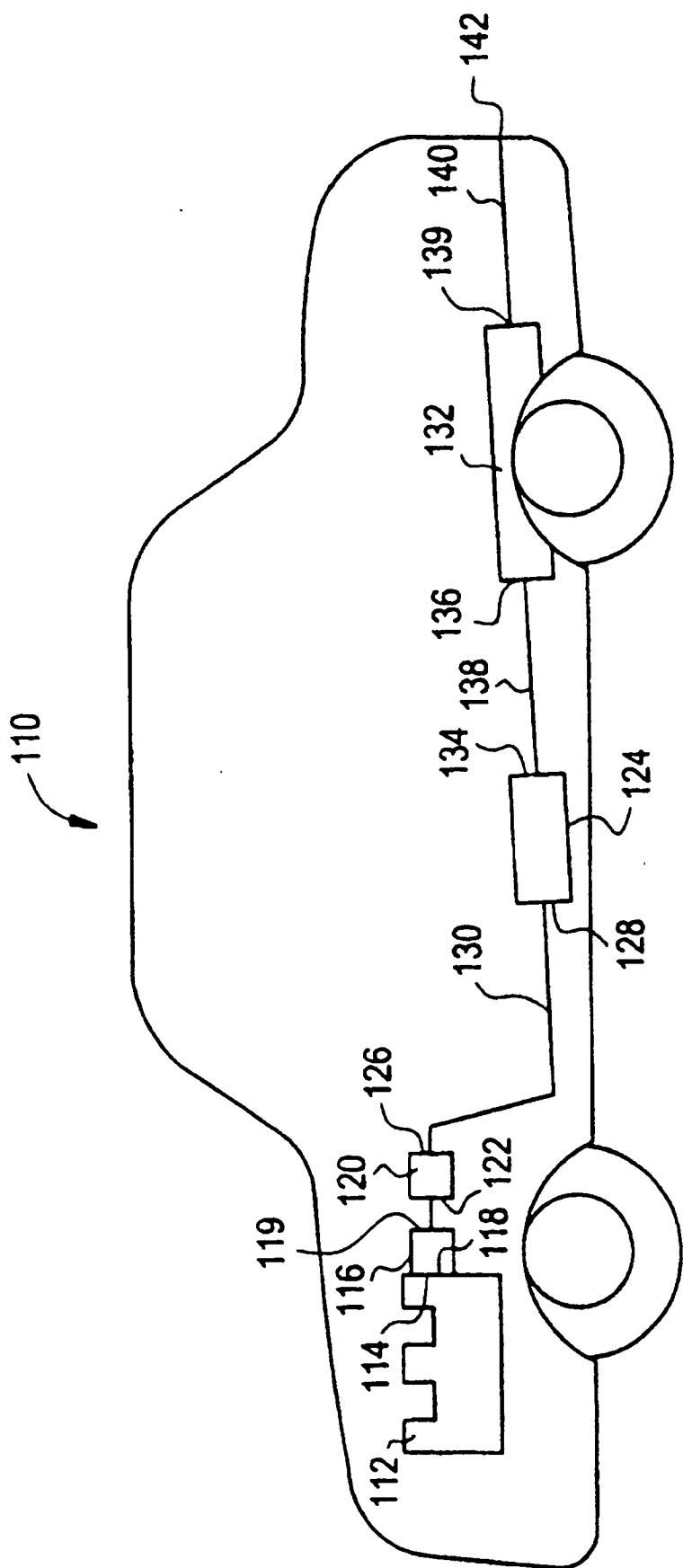


FIG. 11

