(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 694 35 061 T2** 2008.12.18

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 885 657 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **694 35 061.3**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 202 884.7**
(96) Europäischer Anmeldetag: **24.06.1994**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.12.1998**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **02.01.2008**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.12.2008**

(51) Int Cl.[8]: ***B01J 37/02*** (2006.01)
B01D 53/94 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
83143 **25.06.1993** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(73) Patentinhaber:
BASF Catalysts LLC, Iselin, N.J., US

(74) Vertreter:
Grünecker, Kinkeldey, Stockmair & Schwanhäusser, 80802 München

(72) Erfinder:
Hu, Zhicheng, Picataway, NJ 08854, US; Wan, Chung-Zong, Somerset, NJ 08873, US; Lui, Yiu-Kwan, Parlin, NJ 08859, US; Dettling, Joseph C., Howell, NJ 07731, US

(54) Bezeichnung: **Katalysatorzusammensetzung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

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

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine schichtförmige Katalysatorzusammensetzung, welche zur Behandlung von Gasen geeignet ist, um die in diesen Gasen enthaltenen Verunreinigungen zu verringern. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung verbesserte Katalysatoren des Typs, der im allgemeinen als Dreiwege- oder "TWC" Katalysatoren bezeichnet wird. Diese TWC-Katalysatoren sind dahingehend multifunktionell, dass sie die Fähigkeit haben, im wesentlichen gleichzeitig die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid und die Reduktion der Stickstoffoxide zu katalysieren.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Dreiwegekatalysatoren werden in einer Vielzahl von Gebieten eingesetzt, umfassend die Behandlung von Abgasen aus Verbrennungskraftmaschinen, wie Kraftfahrzeugen oder anderen Motoren, die mit Benzin betrieben werden. Die Emissionsstandards für unverbrannte Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffoxidverunreinigungen wurden von verschiedenen Regierungen festgelegt und müssen z. B. von neuen Kraftfahrzeugen erfüllt werden. Um diese Standards zu erfüllen, werden katalytische Umwandler, enthaltend einen TWC Katalysator, in der Abgasleitung von Verbrennungskraftmaschinen angeordnet. Die Katalysatoren beschleunigen die Oxidation der unverbrannten Kohlenwasserstoffe und des unverbrannten Kohlenstoffmonoxid und die Reduktion von Stickstoffoxiden zu Stickstoff durch Sauerstoff in dem Abgas.

[0003] Bekannte TWC-Katalysatoren, welche eine gute Aktivität und eine lange Lebensdauer aufweisen, umfassen ein oder mehrere Platinmetalle (z. B. Platin oder Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium), welche auf einem feuerfesten Oxidträger mit hoher Oberfläche angeordnet sind, z. B. einer Aluminiumoxidbeschichtung mit hoher Oberfläche. Die Trägersubstanz wird auf einem geeigneten Träger oder Substrat, wie einem monolithischen Träger umfassend eine feuerfeste Keramik- oder Metallhonigwabenstruktur, getragen oder von feuerfesten Teilchen, wie Kugeln oder kurzen, extrudierten Segmenten eines geeigneten feuerfesten Materials.

[0004] US Patent Nr. 3,993,572 offenbart Katalysatoren zur Beschleunigung der selektive Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Die Katalysatoren enthalten Platinmetalle, Seltenerdmetalle und Aluminiumoxid-Bestandteile, welche auf einem relativ inerten Träger, wie einer Honigwabe, getragen werden. Es ist offenbart, dass die Seltenerdmetalle Ceroxid umfassen.

[0005] Aluminiumoxidmaterialien mit hoher Oberfläche, welche auch als "Gamma-Aluminiumoxid" oder "aktiviertes Aluminiumoxid" bezeichnet werden, weisen im allgemeinen eine BET Oberfläche von mehr als 60 Quadratmeter pro Gramm ("m^2/g"), und häufig sogar bis zu 200 m^2/g oder mehr auf. Solch ein aktiviertes Aluminiumoxid ist im allgemeinen eine Mischung aus Gamma- und Deltaphasen des Aluminiumoxids, kann jedoch auch wesentliche Mengen an Eta-, Kappa- und Theta-Aluminiumoxidphasen enthalten. Es ist bekannt andere feuerfeste Metalloxide als aktiviertes Aluminiumoxid als eine Trägersubstanz für wenigstens einige der katalytischen Komponenten in einem gegebenen Katalysator einzusetzen. Zum Beispiel sind Schüttgut bzw. festes Cerdioxid, Zirconiumdioxid, Alpha-Aluminiumoxid und andere Materialien für solch einen Einsatz bekannt. Obwohl viele dieser Materialien den Nachteil aufweisen, dass sie sehr viel niedriger BET Oberflächen als aktiviertes Aluminiumoxid aufweisen, wird dieser Nachteil durch eine größere Beständigkeit des resultierenden Katalysators überwunden.

[0006] In einem sich bewegenden Fahrzeug, können die Abgastemperaturen 1000°C erreichen, und diese erhöhten Temperaturen führen dazu, dass aktiviertes Aluminiumoxid, oder andere Trägersubstanzen einer thermischen Zersetzung unterworfen werden, welche durch eine Phasenumwandlung bewirkt wird, begleitet von einer Vollumschrumpfung, insbesondere in Anwesenheit von Dampf, wodurch das katalytische Material in dem geschrumpften Trägermedium eingeschlossen wird, mit einem Vertust an freigesetzter katalytischer Oberfläche und einer entsprechenden Verringerung der katalytischen Aktivität. Es ist ein im Stand der Technik bekanntes Hilfsmittel Aluminiumoxidträgersubstanzen gegen solche thermische Zersetzung durch die Verwendung von Materialien wie Zirconiumdioxid, Titandioxid, Erdalkalimetalloxide, wie Bariumoxid, Calciumoxid oder Strontiumoxid oder Seltenerdmetalloxide, wie Cerdioxid, Lanthanoxid oder Mischungen zweier oder mehrerer Seltenerdmetalloxiden zu stabilisieren. Vergleiche z. B. C. D. Keith et. al. US Patent 4,171,288.

[0007] Festes (bulk) Cerdioxid (Ceria) ist dafür bekannt, eine ausgezeichnete feuerfeste Oxidträgersubstanz für andere Platinmetalle als Rhodium bereitzustellen, und ermöglicht es, stark dispergierte, kleine Kristallite aus Platin auf den Cerdioxidteilchen zu erzielen, und das feste Cerdioxid kann durch das Eintauchen in eine

Lösung einer Aluminiumverbindung stabilisiert werden, gefolgt von einer Calcinierung. US Patent 4,714,694 von C. Z. Wan et al, offenbart festes Aluminium-stabilisiertes Cerdioxid, wahlweise kombiniert mit einem aktivierten Aluminiumoxid, um als eine feuerfeste Oxidträgersubstanz für Platinmetall-Bestandteile zu dienen, die auf diesem aufgebracht sind. Die Verwendung von festem Cerdioxid als Katalysatorträgersubstanzen für andere Platinmetallkatalysatoren als Rhodium, ist auch in dem US Patent 4,727,052 von C. Z. Wan et al und in dem US Patent 4,708,946 von Ohata et al offenbart.

[0008] US Patent Nr. 4,714,694 offenbart Aluminiumoxid stabilisierte Cerdioxid-Katalysatorzusammensetzungen. Es ist ein Verfahren zur Herstellung eines Materials offenbart, umfassend das Tränken von festem Cerdioxid oder einem festen Cerdioxidprecursor mit einer Aluminiumverbindung und calinieren des getränkten Cerdioxids, um ein Aluminiumstabilisiertes Cerdioxid zu erhalten. Die Zusammensetzung umfasst ferner ein oder mehrere Platinmetall-Bestandteile, welche auf diesem dispergiert sind.

[0009] US Patent Nr. 4,808,564 offenbart einen Katalysator zur Reinigung der Abgase mit einer verbesserten Beständigkeit, umfassend ein Trägersubstanzsubstrat, eine Katalysatorträgerschicht gebildet auf dem Trägersubstanzsubstrat und Katalysator-Bestandteile, welche auf der Katalysatorträgerschicht aufgebracht sind. Die Katalysatorträgerschicht umfasst Lanthan- und Cerdioxide, wobei der Molanteil der Lanthanatome zu den gesamten Seltenerdatomen 0,05 bis 0,20 und das Verhältnis der Anzahl der gesamten Seltenerdatome zu der Anzahl der Aluminiumatome 0,05 bis 0,25 beträgt.

[0010] US Patent Nr. 4,367,162 offenbart ein Dreiwegekatalystorsystem umfassend einen Träger mit einer Unterstruktur bzw. einem Unterbau des feuerfesten Materials in der Form einer Honigwabenstruktur und einer porösen Schicht aus einem Pulver, gebildet auf dessen Oberfläche, gewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Zirconiumdioxidpulver und einem gemischten Pulver aus Zirconiumdioxidpulver mit wenigstens einem Pulver gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Aluminiumoxid-Magnesiumoxidspinell und Cerdioxid; und einem Katalysator-Bestandteil, welcher von diesem getragen wird, bestehend aus Cerdioxid und einem Metall gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und deren Mischungen.

[0011] US Patent Nr. 4,438,219 offenbart einen Alumiumoxidkatalysator zur Verwendung auf einem Substrat. Der Katalysator ist bei hohen Temperaturen stabil. Es ist offenbart, dass das Stabilisierungsmaterial eines einer Vielzahl von Verbindungen ist; umfassend solche abgeleitet aus Barium, Silicium, Seltenerdmetallen, Alkali- und Erdalkalimetallen, Bor, Thorium, Hafnium und Zirconium. Unter den Stabilisierungsmaterialien sind Bariumoxid, Siliciumdioxid und Seltenerdoxide, umfassen Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym und andere als besonders bevorzugt bezeichnet. Es ist offenbart, dass das in Kontakt bringen dieser mit einem calcinierten Aluminiumoxidfilm es ermöglicht den calcinierten Aluminiumoxidfilm mit einer hohen Oberfläche bei höheren Temperaturen zu erhalten.

[0012] Die US Patente Nr. 4,476,246, 4,591,0578 und 4,591,580 offenbaren Dreiwege-Katalysatorzusammensetzungen umfassend Aluminiumoxid, Cerdioxid und einen Alkalimetalloxidbeschleuniger und Edelmetalle. US Patente 3,993,572 und 4,157,316 stellen Versuche dar, die Katalysatoreffizienz von TWC Systemen auf der Basis von Pt/Rh durch das Einbauen einer Vielzahl von Metalloxiden, z. B. Seltenerdmetalloxide, wie Cerdioxid, und unedle Metalloxide, wie Nickeloxide, zu verbessern. US Patent Nr. 4,591,518 offenbart einen Katalysator umfassend einen Aluminiumoxidträger, auf welchem Bestandteile aufgebracht sind, bestehend im wesentlichen aus einem Lanthanoxid-Bestandteil, Cerdioxid, einem Alkalimetalloxid und einem Platinmetall. US Patent Nr. 4,591,580 offenbart einen auf Aluminiumoxid getragenen Platinmetallkatalysator. Die Trägersubstanz wird aufeinanderfolgend modifiziert, um eine Trägerstabilisation durch Lanthanoxid oder Lanthanoxidreiche Seltenerdoxide zu enthalten, und doppelte Beschleunigung durch Cerdioxid und Alkalimetalloxide und wahlweise Nickeloxid zu unterstützen.

[0013] Palladiumhaltige Katalysatorzusammensetzungen, z. B. US Patent 4,624,940 wurden für Hochtemperaturanwendungen als nützlich bezeichnet. Die Kombination von Lanthan und Barium unterstützt eine überlegene hydrothermale Stabilisierung von Aluminiumoxid, welches den katalytischen Bestandteil, Palladium, trägt. Daher wird die Palladiummetallaustreibung aus dem Aluminiumoxid aufgrund der Phasenumwandlung, um dem drastischen Sintern bei Hochtemperaturaussetzung Rechnung zu tragen, vermieden. Die Verwendung von teilchenförmigen festen Oxiden verstärkt die katalytische Aktivität. Die festen Metalloxide bestehen im wesentlichen aus Cerdioxidhaltigen und/oder Cerdioxid-Zirconiumdioxidhaltigen Teilchen. Diese teilchenförmigen festen Metalloxide reagieren nicht sofort mit den stabilisierten Aluminiumoxidteilchen, und stellen daher die katalytisch beschleunigende Wirkung zur Verfügung.

[0014] US Patent Nr. 4,780,447 offenbart einen Katalysator, welcher geeignet ist, HC, CO und NOx wie auch

H_2S in den Abgasen aus dem Endrohr eines Kraftfahrzeuges mit katalytischem Umwandler zu steuern. Die Verbindung der Oxide von Nickel und/oder Eisen ist als ein H#S Gettering der Verbindung bekannt.

[0015] In einem Artikel mit dem Titel "Three Way Cxatalyst Response to Transients" in Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1980, 19, 288–293 berichten die Autoren, dass die Betriebsumgebung der Dreiwegekatalysatoren von der Oszillierung der Zugabestromzusammensetzung charakterisiert ist, welche mit einer Frequenz in der Größenordnung von 1 Hz auftritt. Es wurde vorgeschlagen, dass die Einführung eines "sauerstoffspeichernden bzw. -einlagernden" Bestandteiles in den Katalysator die Wirkung der schnellen Änderungen zwischen fetten und mageren Abgasstöchiometrien ausgleicht. Die Autoren schlagen des weiteren vor, dass die Anwesenheit von Cer auf den Rhodium-getränkten Kugeln in einem "frischen" Dreiwegekatalysator die Leistung des Katalysators bei schwankenden oder oszillierenden Zugabestrombedingungen steigert, indem entweder die Menge oder die Stabilität der oxidierten Rhodiumteilchen erhöht wird. In einem späteren Artikel, veröffentlicht in dem gleichen Journal, mit dem Titel "Ceria-Promoted Three Way Catalyst for Auto Emission Control" Ind. Eng. Chem. Prod, Res. Dev., 1982, 21, 274–288 berichtet der Autor, Kim, dass Cerdioxid der beste Edelmetalloxidbeschleuniger für einen herkömmlichen Pt-Palladium-Rh TWC getragen von einem Aluminiumoxidkatalysator sei, im wesentlichen da es die Wassergasreaktion ($CO + H_2O = CO_2 + H_2$) steigert und vermutlich teilweise aufgrund der zusätzlichen Sauerstoffeinlagerung, welche es dem TWC bereitstellt.

[0016] US Patent 4,539,311 offenbart einen Katalysator zur Behandlung von Kraftfahrzeugabgasen, wobei der Katalysator eine verbesserte Toleranz für Blei haben soll. Ein Aluminiumoxid mit hoher Oberfläche wird zunächst mit einem Bariumteil getränkt, wie einer wässrigen Lösung einer Bariumverbindung, die sich zersetzt, um Bariumoxid beim Brennen bei Temperaturen oberhalb von 400°C zu bilden, und, nach dem Brennen, wird diese allmählich mit einer Dispersion eines Platinmetallteiles getränkt, indem das Aluminiumoxid in einer wässrigen Lösung einer Metallverbindung eingetaucht wird, welche sich beim Brennen über 400°C zersetzt, um entweder das Platinmetall oder eine Verbindung zurückzulassen, welche sich zu dem Metall umwandelt, wenn der Katalysator im Einsatz ist. Der Katalysator wird hergestellt, indem ein Honigwabenträger mit Aluminiumoxid, in welchem Cerdioxid eingelagert ist, beschichtet wird. Die getrocknete und calcinierte Aluminiumoxidbeschichtung wird anschließend in eine wässrige Lösung aus Bariumnitrat eingetaucht, getrocknet und gebrannt und anschließend in eine wässrige Lösung aus Chlorplatinsäure eingetaucht, getrocknet und gebrannt. Die Brennschritte werden bei 550°C durchgeführt.

[0017] US Patent 4,294,726 offenbart eine TWC Katalysatorzusammensetzung enthaltend Platin und Rhodium, erhalten durch das Eintauchen eines Gammaaluminiumoxidträgermaterials in eine wässrige Lösung aus Cer-, Zirconium- und Eisensalze oder durch das Mischen des Aluminiumoxides mit Oxiden jeweils von Cer, Zirconium und Eisen, und anschließendes Calcinieren des Materials bei 500 bis 700°C in Luft, nachdem das Material mit einer wässrigen Lösung eines Platinsalzes und eines Rhodiumsalzes getränkt, getrocknet und anschließend in einem wasserstoffhaltigen Gas bei einer Temperatur von 250–650°C behandelt wurde. Das Aluminiumoxid kann thermisch mit Calcium-, Strontium-, Magnesium- oder Bariumverbindungen stabilisiert werden. Die Cerdioxid-Zirconiumdioxid-Eisenoxidbehandlung wird von einem Tränken des behandelnden Trägermaterials in wässrigen Platin- und Rhodiumsalze gefolgt und anschließend von einem Calcinieren des getränkten Materials.

[0018] US Patent Nr. 4,965,243 offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der thermischen Stabilität eines TWC Katalysators enthaltend Edelmetalle, indem eine Bariumverbindung und eine Zirconiumverbindung zusammen mit Cerdioxid und Aluminiumoxid eingelagert werden. Es wird angeführt, dass dies einen katalytischen Teil bildet, um die Stabilität der Aluminiumoxidwaschbeschichtung steigert, wenn diese hohen Temperaturen ausgesetzt wird.

[0019] J01210032 und AU-615721 offenbaren eine katalytische Zusammensetzung umfassend Palladium, Rhodium, aktives Aluminiumoxid, eine Cerverbindung, eine Strontiumverbindung und eine Zirconiumverbindung. Diese Patent schlagen den Einsatz von Erdalkalimetallen in Verbindung mit Cerdioxid, Zirconiumdioxid vor, um eine stabile auf Aluminiumoxid getragene Palladiumhaltige Waschbeschichtung zu bilden.

[0020] US Patent Nr. 4,624,940 und 5,057,483 betreffen Cerdioxid-Zirconiumdioxidhaltige Teilchen. Man fand heraus das Cerdioxid homogen in einer Zirconiumdioxidmatrix mit bis zu 30 Gew.-% des Gesamtgewichtes der Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbindung verteilt werden kann, um eine feste Lösung zu bilden. Eine gemeinsam gebildete (z. B. gemeinsam ausgefällte) Ceroxid-Zirconiumdioxidteilchenzusammensetzung kann den Cerdioxideinsatz in den Teilchen, welche die Cerdioxid-Zirconiumdioxidmischung enthalten, steigern. Das Cerdioxid stellt die Zirconoxidstabilisierung bereit und dient gleichzeitig als ein Sauerstoffspeicherbestandteil. Das '483 Patent offenbart, dass Neodym und/oder Yttrium zu der Cerdioxid-Zirconiumdioxidzusammensetzung hinzu-

gefügt werden kann, um die resultierenden Oxideigenschaften, wie gewünscht, zu modifizieren.

[0021] US Patent 4,504,598 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines hochtemperaturbeständigen TWC Katalysators. Das Verfahren umfasst das Bilden einer wässrigen Aufschlämmung aus Teilchen aus Gamma oder aktivierten Aluminiumoxid und Tränken des Aluminiumoxids mit löslichen Salzen ausgewählter Metalle umfassend Cer, Zirconium, wenigstens eins von Eisen und Nickel und wenigstens eins von Platin, Palladium und Rhodium und wahlweise wenigstens eins von Neodym, Lanthan und Praseodym. Das getränkte Aluminiumoxid wird bei 600°C calciniert und anschließend in Wasser dispergiert um eine Aufschlämmung herzustellen, welche auf einen Honigwabenträger aufgebracht und getrocknet wird, um einen fertiggestellten Katalysator zu erhalten.

[0022] US Patent Nr. 3,787,560, 3,676,370, 3,552,913, 3,545,917, 3,542,721 und 3,899,444 offenbaren jeweils die Verwendung von Neodymoxid zur Verwendung um Stickstoffoxid in Abgasen von Verbrennungskraftmaschinen zu reduzieren. US Patent 3,899,444 offenbart insbesondere das Seltene Erden der Lanthanreihe nützlich in Verbindung mit Aluminiumoxid sind, um einen aktivierten stabilisierten Katalysatorträger zu bilden, wenn dieser bei erhöhten Temperaturen calciniert wird. Solche Seltenerdmetalle umfassen, wie beschrieben, Lanthan, Cerdioxid, Cer, Praseodym, Neodym und andere.

[0023] TWC Katalysatorsysteme, welche einen Träger und zwei oder mehrere Schichten feuerfester Oxide enthalten, sind offenbart.

[0024] Zum Beispiel offenbart die japanische Patentveröffentlichung Nr. 145381/1975 eine Katalysator-tragende Struktur um Abgase zu reinigen, umfassend einen thermisch isolierten keramischen Träger und wenigstens zwei Katalysatorschichten enthaltend Aluminiumoxid und Zirconiumdioxid, wobei die Katalysatoren in dem Katalysator jeweils Aluminiumoxid- oder Zirconiumdioxidschichten enthalten, die voneinander unterschiedlich sind.

[0025] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 105240/1982 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen, enthaltend wenigstens zwei Platinmetalle. Der Katalysator umfasst wenigstens zwei Trägerschichten eines feuerfesten Metalloxids, die jeweils ein unterschiedliches Platinmetall enthalten. Es ist eine Schicht eines feuerfesten Metalloxides, welche kein Platinmetall enthält, zwischen den Trägerschichten und/oder an der Außenseite dieser Tragerschichten vorgesehen.

[0026] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 52530/1984 offenbart einen Katalysator mit einer ersten porösen Trägerschicht, bestehend aus einem anorganischen Substrat und einem wärmebeständigen Edelmetallkatalysator, welcher an der Oberfläche des Substrates abgeschieden ist und eine zweite wärmebeständige nichtporöse körnige Trägerschicht, auf welcher ein Edelmetallkatalysator abgeschieden ist, wobei die zweite Trägerschicht auf der Oberfläche der ersten Trägerschicht gebildet und gegen Katalysatorgift beständig ist.

[0027] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 127649/1984 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen, umfassend ein anorganisches Trägersubstrat, wie Cordierit, eine Aluminiumoxidschicht, gebildet auf der Oberfläche des Substrats und wobei wenigstens ein Seltenerdmetall, wie Lanthan und Cer, und wenigstens eins von Platin und Palladium auf diesem abgeschieden ist, und eine zweite Schicht, gebildet auf der zuvor genannten ersten Aluminiumoxidbasisschicht, auf welcher ein unedles Metall, wie Eisen oder Nickel, abgeschieden ist, und wenigstens ein Seltenerdmetall, wie Lanthan und Rhodium.

[0028] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 19036/1985 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen mit einer gesteigerten Fähigkeit Kohlenstoffmonoxid bei niedrigen Temperaturen zu entfernen, wobei der Katalysator ein Substrat umfasst, bestehend z. B. aus Cordierit und zwei Schichten aus aktivem Aluminiumoxid, laminiert auf der Oberfläche des Substrats, wobei die untere Aluminiumoxidschicht Platin oder Vanadium enthält, welche auf dieser abgeschieden sind, und wobei die obere Aluminiumoxidschicht Rhodium und Platin enthält, oder Rhodium und Palladium, welche auf dieser abgeschieden sind.

[0029] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 31828/1985 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen, umfassend einen Honigwabenträger und ein Edelmetall mit einer katalytischen Wirkung zur Reinigung von Abgasen, wobei der Träger mit einer inneren und äußeren Aluminiumoxidschicht bedeckt ist, und wobei von der inneren Schicht mehr Edelmetall absorbiert ist als von der äußeren Schicht; und ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators.

[0030] Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 232253/1985 offenbart einen monolithischen Katalysator

zur Reinigung von Abgasen, welcher die Form einer Säule aufweist und eine Anzahl von Zellen enthält, welche von der Abgaseinlaßseite zu der Abgasauslaßseite angeordnet sind. Eine Aluminiumoxidschicht ist an den Innenwandoberflächen jeder der Zellen gebildet, und Katalysator-Bestandteile sind auf der Aluminiumoxidschicht abgeschieden. Die Aluminiumoxidschicht besteht aus einer ersten Aluminiumoxidschicht an der Innenseite und einer zweiten Aluminiumoxidschicht an der Oberflächenseite, wobei auf der ersten Aluminiumoxidschicht Palladium und Neodym abgelagert sind, und auf der zweiten Aluminiumoxidschicht Platin und Rhodium.

[0031] Das japanische Patent Kokai 71538/87 offenbart eine Katalysatorschicht, welche von einem Katalysatorträger getragen wird und einen Katalysator-Bestandteil enthält, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium. Eine Aluminiumoxidbeschichtung ist auf der Katalysatorschicht vorgesehen. Die Beschichtung enthält ein Oxid gewählt aus der Gruppe bestehend aus Cerdioxid, Nickeloxid, Molybdänoxid, Eisenoxid und wenigstens ein Oxid von Lanthan und Neodym (1–10 Gew.-%).

[0032] Die US Patente Nr. 3,956,188 und 4,021,185 offenbaren eine Katalysatorzusammensetzung mit (a) einem katalytisch aktiven, calcinierten Verbund aus Aluminiumoxid, einem Seltenerdmetalloxid und einem Metalloxid gewählt aus der Gruppe bestehend aus einem Oxid von Chrom, Wolfram, einem Metall der Gruppe IVB und Mischungen dieser und (b) einer katalytisch wirkungsvollen Menge eines Platinmetalls, welche nach der Caldnierung dieses Verbundes hinzugefügt wird. Die Seltenerdmetalle umfassen Cer, Lanthan und Neodym.

[0033] US Patent Nr. 4,806,519, offenbart eine zweischichtige Katalysatorstruktur mit Aluminiumoxid, Cerdioxid und Platin auf der inneren Schicht und Aluminium, Zirconium und Rhodium auf der äußeren Schicht.

[0034] JP-88-240947 offenbart eine Katalysatorzusammensetzung umfassend eine Aluminiumoxidschicht enthaltend Cerdioxid, Cerdioxid-dodiertes Aluminiumoxid und wenigstens einen Bestandteil gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium. Es gibt eine zweite Schicht enthaltend Lanthan-dodiertes Aluminiumoxid, Praseodymstabilisiertes Zirconiumdioxid und Lanthanoxid und wenigstens einen Bestandteil gewählt aus der Gruppe bestehend aus Palladium und Rhodium. Die zwei Schichten sind auf einem Katalysatorträger getrennt voneinander angeordnet, um einen Katalysator zur Abgasreinigung zu bilden.

[0035] Das japanische Patent J-63-205141-A offenbart einen beschichteten Kraftfahrzeugkatalysator, bei welchem die unterste Schicht Platin oder Platin und Rhodium dispergiert auf einem Aluminiumoxidträger enthaltend Seltenerdoxide umfasst, und eine obere Beschichtung, welche Palladium und Rhodium dispergiert auf einem Träger umfassend Aluminiumoxid, Zirconiumdioxid und Seltenerdoxide, enthält.

[0036] Das japanische Patent J-63-077544-A offenbart einen geschichteten Kraftfahrzeugkatalysator mit einer ersten Schicht umfassend Palladium dispergiert auf einem Träger umfassend Aluminiumoxid, Lanthanoxid und andere Seltenerdoxide und eine zweite Schicht umfassend Rhodium dispergiert auf einem Träger umfassend Aluminiumoxid, Zirconiumdioxid, Lanthanoxid und Seltenerdoxide.

[0037] Das japanische Patent J-63-007895-A offenbart einen Abgaskatalysator umfassend zwei katalytische Bestandteile, einen umfassend Platin dispergiert auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger und einen zweiten umfassend Palladium und Rhodium dispergiert auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger.

[0038] US Patent Nr. 4,587,231 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines monolithischen Dreiwegekatalysators zur Reinigung von Abgasen. Zunächst wird eine gemischte Oxidbeschichtung auf einem monolithischen Träger bereitgestellt, indem der Träger mit einer Beschichtungsflüssigkeit behandelt wird, in welcher ein aktives Aluminiumoxidpulver enthaltend Cerdioxid zusammen mit einem Cerdioxidpuler dispergiert ist, und anschließend wird der behandelte Träger gebrannt. Anschließend wird Platin, Rhodium und/oder Palladium auf der Oxidbeschichtung durch thermische Zersetzung abgelagert. Wahlweise kann ein Zirconiumdioxidpulver zu der Beschichtungsflüssigkeit zugegeben werden.

[0039] US Patent Nr. 4,134,860 betrifft die Herstellung von Katalysatorstrukturen. Die Katalysatorzusammensetzung kann Platinmetalle, unedle Metalle, Seltenerdmetalle und feuerfeste Materialien, wie einen Aluminiumoxidträger enthalten. Die Zusammensetzung kann auf einem relativ inerten Träger, wie einer Honigwabe, abgeschieden werden. US Patent Nr. 4,923,842 offenbart eine katalytische Zusammensetzung zur Behandlung von Abgasen, umfassend einen ersten Träger, auf welchem wenigstens ein Sauerstoffspeicherbestandteil und wenigstens ein Edelmetall-Bestandteil dispergiert ist, und auf welchem unmittelbar danach eine Oberschicht umfassend Lanthanoxid und wahlweise ein zweiter Träger dispergiert ist. Die Katalysatorschicht ist von dem Lanthanoxid getrennt. Das Edelmetall kann Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium und Iridium enthalten.

Der Sauerstoffspeicherbestandteil kann Oxide eines Metalls, der Gruppe bestehend aus Eisen, Nickel, Kobalt und den Seltenen Erden, enthalten. Beispielhaft für diese sind Cer, Lanthan, Neodym, Praseodym etc.

[0040] US Patent Nr. 5,057,483 offenbart eine Katalysatorzusammensetzung, welche für die Dreiwegeumwandlung von den Abgasen der Verbrennungsmotoren geeignet ist, z. B. Verbrennungskraftmaschinen, umfassend ein katalytisches Material angeordnet in zwei diskreten Beschichtungen auf einem Träger. Die erste Beschichtung umfasst einen stabilisierten Aluminiumoxidträger, auf welchem ein erster katalytischer Platin-Bestandteil dispergiert ist und festes Cerdioxid, und kann des weiteren festes Eisenoxid, ein Metalloxid (wie festes Nickeloxid) umfassen, welches wirkungsvoll zur Unterdrückung von Schwefelwasserstoffemissionen ist, und eines von diesen oder beide, sowohl Bariumoxid und Zirconiumdioxid, dispergiert in der ersten Schicht als einen thermischen Stabilisator. Die zweite Schicht, welche eine obere Schicht umfassen kann, die über der ersten Schicht angeordnet ist, enthält einen gemeinsam gebildeten (z. B. zusammen ausgefällten) Seltenerdoxid-Zirconiumdioxidträger, auf welchem ein erster katalytischer Rhodium-Bestandteil dispergiert ist, und ein zweiter aktivierter Aluminiumoxidträger, mit einem zweiten katalytischen Platin-Bestandteil, welcher auf diesem dispergiert ist. Die zweite Beschichtung kann des weiteren einen zweiten katalytischen Rhodium-Bestandteil enthalten, und wahlweise, einen dritten katalytischen Platin-Bestandteil, dispergiert als ein aktiver Aluminiumoxidträger.

[0041] EP-A-0 424 752 offenbart einen Katalysator zur Reinigung von Abgasen, wobei der Katalysator wenigstens zwei katalytische Bestandteile haltige Schichten auf einem Träger aufweist, mit einer monolithischen Struktur und wobei als Katalysator-Bestandteile, die der inneren Katalysator haltigen Schicht wenigstens ein Element der Platingruppe, aktiviertes Aluminiumoxid und wahlweise eine Cerdioxidverbindung und die andere einen Katalysator enthaltende Schicht wenigstens ein Element der Platingruppe, aktiviertes Aluminiumoxod und wahlweise eine Zirkonverbindung enthalten, und wenigstens eine der den inneren und äußeren Katalysator-Bestandteil enthaltende Schicht des weiteren ein gemeinsam ausgefälltes Cerdioxid-stabilisiertes Zirconiumdioxid enthält. Das Platinmetall der inneren Schicht ist vorzugsweise Platin, wohingegen das Platinmetall in der äußeren Schicht vorzugsweise Rhodium ist.

[0042] Es ist ein ständiges Ziel ein Dreiwegekatalysatorsystem zu entwickeln, welches billig und stabil ist. Zur gleichen Zeit sollte das System die Fähigkeit aufweisen, Kohlenwas-serstoffe und Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren, während Stickstoffoxide zu Stickstoff reduziert werden.

Zusammenfassung der Erfindung

[0043] Die vorliegende Erfindung betrifft einen thermischstabilen, bis zu 900°C oder mehr, geschichteten Katalysatorverbund der Art, welche im allgemeinen als ein Dreiwegekatalysator oder TWC-Katalysator bezeichnet wird. Diese TWC-Katalysatoren sind insofern polyfunktionell, als dass sie die Fähigkeit besitzen, im wesentlichen gleichzeitig die Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid und die Reduktion von Stickstoffoxiden zu katalysieren. Die relativen Schichten des Katalysatorverbundes und die spezifische Zusammensetzung solch einer Schicht stellt ein stabiles, wirtschaftliches System dar. Dies ermöglicht die Beibehaltung der wirksamen Oxidation von Kohlenwasserstoffen und Kohlenstoffmonoxid, wie auch eine gesteigerte Umwandlung von Stickstoffoxidverbindungen, auch wenn Palladium der einzige Bestandteil der Platinmetallgruppe in dem Verbund ist.

[0044] Die vorliegende Erfindung stellt in einem Gegenstand, einen katalytischen Gegenstand zur Verfügung umfassend einen stromauf liegenden Bereich und einen stromab liegenden Bereich: wobei der stromab liegende Bereich umfasst: ein stromab liegendes Substrat; eine stromab liegende Schicht auf dem stromab liegenden Substrat, wobei die stromab liegende Schicht umfasst: wenigstens einen stromab liegenden Palladiumbestandteil; einen stromab liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem stromab liegenden Palladiumbestandteil; gegebenenfalls einen stromab liegenden Zirkoniumbestandteil; gegebenenfalls wenigstens einen stromab liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und gegebenenfalls wenigstens einen stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen; und wobei der stromauf liegende Bereich umfasst: ein stromauf liegendes Substrat; eine stromauf liegende Schicht auf dem stromauf liegenden Substrat, wobei die stromauf liegende Schicht umfasst: wenigstens einen stromauf liegenden Palladiumbestandteil; einen stromauf liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil, vorausgesetzt, dass sich der Sauerstoffspeicherbestandteil nicht in innigem Kontakt mit dem stromauf liegenden Palladiumbestandteil befindet; gegebenenfalls einen stromauf liegenden Zirkoniumbestandteil; gegebenenfalls wenigstens einen stromauf liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und gegebenenfalls wenigstens einen stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

[0045] Die vorliegende Erfindung stellt in einem anderen Gegenstand auch ein Verfahren zur Bildung eines katalytischen Gegenstandes zur Verfügung, umfassend einen stromauf liegenden Bereich, welcher ein stromauf liegendes Substrat umfasst, und einen stromab liegenden Bereich, welcher ein stromab liegendes Substrat umfasst, wobei das Verfahren die Schritte umfasst: Bilden auf dem stromab liegenden Substrat einer stromab liegenden Schicht, umfassend: gegebenenfalls einen stromab liegenden Träger; einen stromab liegenden Palladiumbestandteil; einen Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem Palladiumbestandteil; und Formen auf der stromauf liegenden Substrat einer stromauf liegenden Schicht, umfassend: gegebenenfalls einen stromauf liegenden Träger; einen stromauf liegenden Palladiumbestandteil; und einen stromauf liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil, vorausgesetzt, dass der stromauf liegende Sauerstoffspeicherbestandteil sich nicht in innigem Kontakt mit dem stromauf liegenden Palladiumbestandteil befindet.

[0046] Die vorliegende Erfindung stellt gemäß eines weiteren Gegenstandes ein Verfahren zu Behandlung eines Gases zur Verfügung, welches Stickstoffoxid, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoff enthält, wobei das Verfahren das in Kontakt bringen des Gases mit einem katalytischen Gegenstand gemäß der vorliegenden Erfindung umfasst.

[0047] In der vorliegend Beschreibung werden die oben beschriebenen "stromab gelegenen" Bestandteile (d. h. die Bestandteile in dem stromab gelegenen Bereich) auch als „erste" Bestandteile bezeichnet. Gleichermaßen werden die oben beschriebenen „stromauf gelegenen" Bestandteile (d. h. die Bestandteile in dem stromauf gelegenen Bereich) auch als „zweite" Bestandteile bezeichnet.

[0048] Die Struktur des geschichteten Verbundkatalysators der vorliegenden Erfindung ist aufgebaut, wobei es eine erste Schicht mit einer ersten Schichtzusammensetzung und eine zweite Schicht mit einer zweiten Schichtzusammensetzung gibt. Die erste Schicht wird auch als die untere oder innere Schicht bezeichnet und die zweite Schicht wird als die obere oder Außenschicht bezeichnet. Abgasemissionen enthaltend Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffoxide treffen zunächst auf die zweite oder obere Schicht. In der oberen Schicht, wirkt das Platinmetall zur Katalysierung der Reduktion der Stickstoffoxide zu Stickstoff oder der Oxidation der Kohlenwasserstoffe. Die obere Schicht kann einen Sauerstoffspeicherbestandteil, wie Cerdioxid, umfassen. Es ist jedoch wichtig, dass sich das Cerdioxid nicht in innigem Kontakt mit dem Platinmetall der oberen Schicht befindet. Dies kann durchgeführt werden, indem die obere Schicht mit einem Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund und nicht einer Lösung aus löslichem Cerdioxidsalz hergestellt wird. Die Sauerstoffspeicherverbindung liegt in fester Form vor. Mit fester Form meint man, dass eine Zusammensetzung in einer festen, vorzugsweise feinen teilchenförmigen Form vorliegt, insbesondere bevorzugt mit einer Teilchengrößenverteilung, wobei wenigstens ungefähr 95 Gew.-% der Teilchen typischerweise einen Durchmesser von 0,1 bis 5,0 aufweisen und vorzugsweise von 0,5 bis 3 Mikrometer. Bezug wird auf die Diskussion über feste Teilchen in dem US Patent Nr. 5,057,483 genommen.

[0049] Bei dem Durchströmen der oberen oder zweiten Schicht, berührt das Abgas anschließend die erste oder untere Schicht. In dieser Schicht, liegt das Platinmetall in innigem Kontakt mit einem Sauerstoffspeicherbestandteil, wie Cerdioxid, vor. Dies kann durchgeführt werden, indem der Cerbestandteil in die Zusammensetzung der unteren Schicht in der Form einer Lösung aus löslichem Cersalz eingeführt wird, welches den Träger und andere teilchenförmige Materialien tränkt. Das Cersalz wird beim Calcinieren zu Cerdioxid (Cerdioxid) umgewandelt. Das Cerdioxid befindet sich in innigem Kontakt mit dem Platinmetall, und man nimmt an, dass dies die Oxidations- und Reduktionsreaktion steigert. Mit innigem Kontakt meint man, dass eine wirkungsvolle Menge der Bestandteile bei solch einem Kontakt (z. B. des Platinmetall-Bestandteils und Sauerstoffspeicherbestandteil der unteren Schicht) auf dem gleichen Träger und/oder im direkten Kontakt angeordnet sind. Bei einem nicht-innigen (oder physikalisch voneinander getrennten) Kontakt befinden sich die Bestandteile (z. B. Cerdioxid und Platinbestandteil in der oberen Schicht) nicht auf dem gleichen Träger und umfassen nicht die gleichen Teilchen.

[0050] Die vorliegende Erfindung umfasst einen schichtförmigen Verbundkatalysator umfassend eine erste und eine zweite Schicht. Die erste Schicht umfasst einen ersten Träger. Die erste Schicht umfasst einen Palladiumbestandteil und, gegebenenfalls, wenigstens einen anderen Platinmetallbestandteil als Palladium, ein Sauerstoffspeicherbestandteil, welches sich in innigem Kontakt mit dem Platinmetallbestandteil in der ersten Schicht befindet. Vorzugsweise umfasst die erste Schicht zusätzlich einen ersten Zirconiumbestandteil, wenigstens einen ersten Erdalkalimetallbestandteil und wenigstens einen Bestand der Seltenerdmetalle, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymbestandteilen. Die zweite Schicht umfasst einen zweiten Palladiumbestandteil und wahlweise wenigstens einen Platinmetallbestandteil, der nicht Palladium ist. Vorzugsweise umfasst die zweite Schicht zusätzlich einen zweiten Zirconiumbestandteil, wenigstens einen zweiten Erdalkalimetallbestandteil und wenigstens einen Bestandteil der Seltenerdmetalle, ge-

wählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen. Vorzugsweise enthält jede Schicht einen Zirconiumbestandteil, und wenigstens einen der Erdalkalimetallbestandteile und der Seltenerdbestandteile. Insbesondere bevorzugt umfasst jede Schicht sowohl einen Erdalkalimetallbestandteil und wenigstens einen Seltenerdbestandteil. Besonders bevorzugt umfasst jede Schicht sowohl wenigstens einen Erdalkalimetallbestandteil als auch wenigstens einen Seltenenerdbestandteil. Die erste Schicht umfasst gegebenenfalls des weiteren eine weitere Sauerstoffspeicherzusammensetzung, welche einen weiteren Sauerstoffspeicherbestandteil umfasst. Der weitere Sauerstoffspeicherbestandteil und/oder die weitere Sauerstoffspeicherzusammensetzung liegen vorzugsweise in fester (Schüttgut) Form vor und befinden sich des weiteren in innigem Kontakt mit dem ersten Platinbestandteil.

[0051] In einer spezifischen und bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht das erste Platinmetall im wesentlichen aus einem ersten Palladiumbestandteil, welcher im wesentlichen der einzige Platinmetallbestandteil in der ersten Schicht ist. In dieser bevorzugten Ausführungsform besteht der zweite Platinmetallbestandteil im wesentlichen aus einem zweiten Palladiumbestandteil, wobei der zweite Palladiumbestandteil im wesentlichen der einzige Platinmetallbestandteil in der zweiten Schicht ist.

[0052] Die erste und/oder zweite Schicht umfassen einen Sauerstoffspeicherverbund in teilchenförmiger Form. Der Sauerstoffspeicherverbund umfasst vorzugsweise Cerdioxid und Zirconiumdioxid und wahlweise und insbesondere bevorzugt einen Seltenerdbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthan- und Neodymbestandteilen und Mischungen dieser. Ein besonders bevorzugter Verbund umfasst Cerdioxid, Neodymoxid und Zirconiumdioxid. Vorzugsweise sind 60 bis 90 Gewichtsprozent Zirconiumdioxid, 10 bis 30 Gewichtsprozent Cerdioxid und bis zu 10 Gewichtsprozent Neodymoxid vorhanden. Das Cerdioxid in dem Verbund dient nicht nur als Sauerstoffspeicherbestandteil, der die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid und die Reduktion von Stickstoffoxiden unterstützt, sondern trägt auch zu der Stabilisierung des Zircondioxids bei, indem es verhindert, dass das Zirconiumdioxid eine unerwünschte Phasenumwandlung unterläuft. Wie oben angegeben, ist eine spezifische und bevorzugte Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung eine, bei welcher die erste und zweite Schicht jeweils einen ersten Palladiumbestandteil und einen zweiten Palladiumbestandteil erfordern. Wahlweise kann die erste Schicht des weiteren wenigstens einen zusätzlichen Platinbestandteil enthalten, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin-, Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumbestandteilen, wobei die bevorzugten zusätzlichen Platinmetallbestandteile der ersten Schicht aus der Gruppe gewählt werden, bestehend aus Platin und Rhodium und Mischungen dieser.

[0053] Ähnlich kann die zweite Schicht des weiteren zusätzlich zu einem zweiten Palladium-Bestandteil, wenigstens einen zweiten Palladiummetallbestandteil enthalten, vorzugsweise gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin-, Rhodium-, Ruthenium- und Iridium-Bestandteilen, wobei Platin und Rhodium-Bestandteile besonders bevorzugt sind.

[0054] Wie angegeben, umfasst die erste Schicht gemäß der vorliegenden Erfindung einen ersten Sauerstoffspeicherbestandteil, welcher sich in innigem Kontakt mit dem ersten Platinmetall befindet, welcher Palladium umfasst, und vorzugsweise im wesentlichen nur aus Palladium besteht. Zusätzlich kann ein erster fester Sauerstoffspeicherbestandteil wie festes Cerdioxid, festes Praseodymoxid und/oder ein Sauerstoffspeicherverbund wie ein teilchenförmiger Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund vorhanden sein.

[0055] Die zweite Schicht umfasst einen zweiten Platinmetall-Bestandteil, welcher Palladium umfasst und besonders bevorzugt im wesentlichen aus Palladium besteht. In der zweiten Schicht befindet sich der Sauerstoffspeicherbestandteil, sofern vorhanden, nicht in innigem Kontakt mit dem Platinmetall-Bestandteil und umfasst vorzugsweise einen festen zweiten Sauerstoffspeicherverbund, welcher einen Verbund aus Cerdioxid, Zir-conoxid und wahlweise und vorzugsweise einem Seltenerdoxid wie Neodymoxid oder Lanthanoxid umfasst.

[0056] In einer spezifischen und bevorzugten Ausführungsform umfasst die erste Schicht einen ersten Träger; wenigstens einen ersten Platinmetall-Bestandteil umfassend einen ersten Palladiumbestandteil dispergiert auf dem ersten Träger; und einen Sauerstoffspeicherbestandteil, vorzugsweise Cerdioxid, in innigem Kontakt mit dem Platinmetallbestandteil; wenigstens einen Erdalkalimetallbestandteil, wenigstens einen Zirconiumbestandteil und wenigstens einen Seltenerdbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymbestandteilen.

[0057] Die zweite Schicht umfasst einen zweiten Träger, welcher dem ersten Träger entsprechen kann oder sich von diesem unterscheiden kann; wenigstens ein zweites Platinmetall dispergiert auf den zweiten Träger umfassend einen zweiten Palladiumbestandteil; wenigstens einen zweiten Erdalkalimetallbestandteil, welcher dem ersten Erdalkalimetallbestandteil entsprechen kann oder sich von diesem unterscheiden kann; wenigs-

tens einen zweiten Zirconiumbestandteil; und wenigstens einen zweiten SeitenerdmetallbBestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen, welcher dem ersten Seltenerdmetallbestandteil entsprechen können oder sich von diesen unterscheiden kann.

[0058] Bevorzugte erste und zweite Träger können gleiche oder unterschiedliche Verbindungen sein, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicumdioxid-, Aluminiumoxid- und Titanoxidverbindungen. Vorzugsweise sind der erste und zweite Träger aktivierte Verbindungen, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumoxid-Aluminiumoxid, Alumino-Silicate, Aluminiumoxid-Zirconiumdioxid, Aluminiumoxid-Chromoxid und Aluminiumoxid-Cerdioxid. Der erste und zweite Träger ist insbesondere bevorzugt aktiviertes Aluminiumoxid.

[0059] Man nimmt an, dass die Erdalkalimetalle die Zusammensetzung der ersten und zweiten Schicht stabilisieren, und dass die Seltenerdmetallbestandteile, gewählt aus Lanthan- und Neodymbestandteilen, die katalytische Aktivität der ersten und zweiten Schichtzusammensetzungen beschleunigen. Der Zirconiumbestandteil in beiden Schichten dient sowohl als Stabilisator der Waschschicht, wie auch als Beschleuniger.

[0060] Der spezifische Aufbau der Schichten mit den ersten und zweiten Zusammensetzungen resultiert in einem effektiven Dreiwegekatalysator, auch wenn Palladium als einziges Platinmetall in jeder Schicht eingesetzt wird. Der Verbund kann in der Form eines selbsttragenden Gegenstandes, wie eines Pellets vorliegen, wobei die erste Schicht an der Innenseite und die zweite Schicht an der Außenseite des Pellets angeordnet ist. Alternativ und insbesondere bevorzugt wird die erste Schicht von einem Träger getragen, welcher auch als Substrat bezeichnet wird, vorzugsweise einem wabenförmigen Substrat, und die zweite Schicht wird von der ersten Schicht, welche sich auf dem Substrat befindet, getragen.

[0061] Das wenigstens erste und wenigstens zweite Erdalkalimetall kann aus der Gruppe gewählt werden, bestehend aus Magnesium, Barium, Calcium und Strontium, vorzugsweise Strontium und Barium. Insbesondere bevorzugt umfasst der erste Erdalkalimetall-Bestandteil Bariumoxid und der zweite Erdalkalimetall-Bestandteil Strontiumoxid. Stabilisierung bedeutet, dass die Umwandlungsleistung der Katalysatorzusammensetzung jeder Schicht über einen langen Zeitraum bei erhöhten Temperaturen beibehalten wird. Stabilisierte Träger wie Aluminiumoxid und katalytische Bestandteile wie Edelmetalle sind beständiger gegen Verschlechterung bei einem Aussetzen in hoher Temperatur, wodurch eine bessere Gesamtumwandlungsleistung beibehalten wird.

[0062] Die Zusammensetzung der ersten Schicht und die Zusammensetzung der zweiten Schicht umfassen jeweils und vorzugsweise erste und zweite Seltenerdmetallbestandteile, welche als Beschleuniger wirken sollen. Die Seltenerdmetallbestandteile werden von einem Metall abgeleitet, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthan und Neodym. In einer spezifischen Ausführungsform ist der erste Seltenerdmetallbestandteil im wesentlichen Lanthanoxid und der zweite Seltenerdmetallbestandteil im wesentlichen Neodymoxid. Der Beschleuniger steigert die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe, Kohlenstoffmonoxide und Stickstoffoxide zu harmlosen Verbindungen.

[0063] In spezifischen und bevorzugten Ausführungsformen umfassen die ersten und/oder zweiten Schichten des weiteren Nickel- oder Eisenbestandteile, welche geeignet sind die Sulfide, wie Schwefelwasserstoffemissionen zu entfernen. Insbesondere bevorzugt umfasst die erste Schicht eine Nickel- oder Eisenverbindung.

[0064] Werden die Zusammensetzungen als eine dünne Beschichtung auf ein monolithisches Trägersubstrat aufgebracht, werden die Verhältnisse der Bestandteile herkömmlicherweise als Gramm des Materials pro Quadratinch des Katalysators und des Substrates angegeben. Dieses Maß passt die unterschiedlichen Gasdurchflußzellgrößen in unterschiedlichen monolithischen Trägersubstraten einander an. Platinmetall-Bestandteile sind auf das Gewicht der Platinmetalle bezogen.

[0065] Eine geeignete und bevorzugte erste Schicht weist auf:
zwischen ungefähr 0,003 bis ungefähr 0,6 g/Inch^3 (0,183 bis 36,6 g/dm^3) von wenigstens einem ersten Palladiumbestandteil;
zwischen 0 bis ungefähr 0,065 g/Inch^3 (0 bis 3,97 g/dm^3) von wenigstens einem ersten Palladium und/oder erstem Rhodiumbestandteil;
zwischen ungefähr 0,15 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) eines ersten Trägers;
insgesamt zwischen ungefähr 0,05 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (3,05 bis 122 g/dm^3) der ersten Sauerstoffspeicherbestandteile in der ersten Schicht;
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von wenigstens

einem ersten Erdalkalibestandteil;
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 bis 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von einem ersten Zirconiumbestandteil; und
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von wenigstens einem ersten Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Cerdioxidbestandteilen, Lanthanmetallbestandteilen und Neodymetallbestandteilen;

[0066] Eine geeignete und bevorzugte zweite Schicht weist auf:
zwischen ungefähr 0,003 g/Inch^3 bis ungefähr 0,6 g/Inch^3 (0,183 bis 36,6 g/dm^3) von wenigstens einem zweiten Palladiumbestandteil;
zwischen 0,0 g/Inch^3 bis ungefähr 0,065 g/Inch^3 (0 bis 3,97 g/dm^3) von wenigstens einem ersten Platin- und/oder Rhodiumbestandteil;
zwischen 0,15 g/Inch^3 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) von einem zweiten Träger;
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 g/Inch^3 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von wenigstens einem zweiten Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen;
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 g/Inch^3 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von wenigstens einem zweiten Erdalkalimetallbestandteil; und
zwischen 0,0 und vorzugsweise ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) von einem zweiten Zirconiumdioxidbestandteil. Die erste Schicht erfordert folglich einen Erdalkalimetallbestandteil und/oder einen Seltenerdmetallbestandteil und die zweite Schicht erfordert einen Erdalkalimetallbestandteil und/oder einen Seltenerdmetall-Bestandteil.

[0067] Die erste und/oder zweite Schicht kann zwischen 0,0 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (122 g/dm^3) eines Sauerstoffspeicherverbundes aufweisen, umfassend die teilchenförmige Form von Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbunden.

[0068] Der schichtförmige Katalysatorverbund, kann in der Form eines selbstgetragenen Erzeugnisses vorliegen, wie einem Pellet, wobei die erste Schicht an der Innenseite und die zweite Schicht an der Außenseite des Pellets liegt. Alternativ, und insbesondere bevorzugt, kann die erste Schicht auf einem Substrat, vorzugsweise einem Honigwabenträger, aufgebracht sein und die zweite Schicht von der ersten auf dem Substrat aufgebrachten Schicht getragen werden.

[0069] Die vorliegende Erfindung umfasst ein Verfahren umfassend die Schritte des Behandeln eines Gases umfassend Stickstoffoxid, Kohlenstoffmonoxid und/oder Kohlenwasserstoff indem das Gas mit einem schichtförmigen Verbundkatalysator wie oben erwähnt in Kontakt gebracht wird.

[0070] Die vorliegende Erfindung umfasst des weiteren ein Verfahren zur Herstellung des schichtförmigen Verbundkatalysators der vorliegenden Erfindung.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG BEVORZUGTER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0071] Die vorliegende Erfindung betrifft einen schichtförmigen Verbundkatalysator der Art, welche als ein Dreiwegekatalysator oder ein TWC geeignet ist. Der TWC Katalysatorverbund der vorliegenden Erfindung katalysiert gleichzeitig die Oxidation der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenstoffmonoxids und die Reduktion der Stickstoffoxide in einem Gasstrom.

[0072] Der schichtförmige Verbundkatalysator umfasst eine erste Schicht umfassend eine erste Schichtzusammensetzung und die zweite Schicht umfassend eine zweite Schichtzusammensetzung. Wie oben erwähnt, trifft der Gasstrom anfänglich auf die zweite, obere oder äußere Schichtzusammensetzung, welche aufgebaut ist, um die Stickstoffoxide wirkungsvoll zu Stickstoff zu reduzieren und die Kohlenwasserstoffe zu oxidieren, während etwas Oxidation des Kohlenstoffmonoxids bewirkt wird. Das Gas dringt dann zur ersten Schicht, um den Rest der Verunreinigungen umzuwandeln.

[0073] Der spezifische Aufbau der oberen oder zweiten Schicht resultiert in einer wirkungsvollen Reduktion der Stickstoffoxide und einer Oxidation der Kohlenwasserstoffe über breite Temperaturbereiche. In dem Verbund der vorliegenden Erfindung kann Palladium ein ökonomisches Platinmetall, effektiver in solch einer Anwendung eingesetzt werden. Die Leistung dieses Materials wird des weiteren durch die Verwendung eines Erdalkalimetalls gesteigert, welches als ein Stabilisator dient, und eines Seltenerdmetallbestandteiles, gewählt unter Lanthan und Neodym, welches als ein Beschleuniger wirken soll, und eines Zirconiumbestandteils.

[0074] In der ersten oder unteren Schicht, soll sich der erste Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem Platinmetall befinden. In dieser ersten Schicht, sind die Oxidations- und Reduktionsreaktionen bei Temperaturen oberhalb von 500°C wirkungsvoll.

[0075] Die erste Schicht umfasst einen ersten Platinmetall-bestandteil, umfassend einen ersten Palladiumbestandteil, welcher mit dem der zweiten Schicht identisch oder von diesem verschieden sein kann. Damit die erste Schicht in höherer Effizienz der Hochtemperaturumwandlungen resultiert, wird ein Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem Platinmetall verwendet. Hier ist es wiederum bevorzugt ein Erdalkalimetallbestandteil zu verwenden, welcher als ein Stabilisator dient, ein Selterdmetall gewählt unter Lanthan- und Neodymmetallbestandteilen, welcher als Beschleuniger dienen soll und ein Zirconiumbestandteil.

[0076] Der Katalysator dieser Erfindung umfasst einen Palladiumbestandteil, vorhanden in jeder der ersten und zweiten Schichten, in dem katalytisch aktiven, Beschleunigungsbestandteil in einer Menge ausreichend um Zusammensetzungen bereitzustellen, die eine ausreichend gesteigerte katalytische Aktivität aufgrund des Palladiumbestandteiles aufweisen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der erste Palladiumbestandteil der einzige Platinmetallbestandteil in der ersten Schicht, und der zweite Palladiumbestandteil ist der einzige Platinmetallbestandteil in der zweiten Schicht. Wahlweise können jede oder beide der ersten und zweiten Schichten des weiteren ein erstes und zweites geeignetes Platinmetall umfassen, z. B. Platin, Ruthenium, Iridium und Rhodium und Mischungen oder Legierungen dieser Metall, z. B. Platin-Rhodium.

[0077] In einer bevorzugten Ausführungsform kann die erste Schicht einen ersten Palladiumbestandteil enthalten und relativ kleine Mengen eines ersten Platinmetalls, welches nicht Palladium ist und/oder die zweite Schicht kann einen zweiten Palladiumbestandteil und relativ kleine Mengen eines zweiten Platinmetallbestandteils aufweisen, welcher kein Palladiumbestandteil ist. Die bevorzugten ersten und zweiten Platinbestandteile sind ausgewählt unter Platin, Rhodium und Mischungen dieser. Der bevorzugte erste Platinmetallbestandteil, welcher nicht Palladium ist, ist Platin und der bevorzugte zweite Platinmetallbestandteil, welcher nicht Palladium ist, wird ausgewählt unter Rhodium, Platin und Mischungen dieser. Typischerweise enthält die erste Schicht bis zu 100 Gewichtsprozent Palladium als Platinmetall. Wird ein anderer erster Platinmetallbestandteil als Palladium verwendet, wird dieser typischerweise in Mengen von bis zu 40 und vorzugsweise zwischen 0,1 bis 40, insbesondere bevorzugt zwischen 5 bis 25 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des ersten Palladium-Bestandteiles und der anderen Platinmetallbestandteile als Palladium in der ersten Schicht verwendet. Wird ein zweiter anderer Platinmetallbestandteil als Palladium verwendet, wird dieser typischerweise in Mengen von bis zu 40 und vorzugsweise zwischen 0,1 bis 40, insbesondere bevorzugt zwischen 5 bis 25 Gewichtsprozent bezogen auf das Gesamtgewicht des zweiten Palladiumbestandteiles und der anderen Platinmetall-Bestandteile als Palladium in der zweiten Schicht verwendet.

[0078] Daher umfasst das vorliegende System wenigstens zwei Schichten, wobei man annimmt, dass Palladium im wesentlichen als ein Katalysator zur Steigerung der Niedrigtemperaturaktivität (Reaktionen) in der zweiten (oberen) Schicht dient, und der Hochtemperaturaktivitäten (Reaktionen) in der ersten (unteren) Schicht im Vergleich mit der oberen Schicht. Die obere Schicht ist daher vorzugsweise so aufgebaut, dass sie bei Temperaturen unterhalb von ungefähr 500°C reaktionsfähig ist, während die untere Schicht aufgebaut ist, um bei Temperaturen von mehr als 500°C reaktionsfähig zu sein. Es ist jedoch klar, dass die spezifischen Temperaturen, bei welchen die Schichten reaktionsfähig sind und der Anteil der Umwandlung von der spezifischen Abgasumgebung abhängt, umfassend z. B., die Raumgeschwindigkeit.

[0079] Die erste Schichtzusammensetzung und die zweite Schichtzusammensetzung umfassen jeweils eine erste Trägersubstanz und eine zweite Trägersubstanz, welche gleiche oder voneinander unterschiedliche Bestandteile sein können. Die Trägersubstanz besteht aus einem feuerfesten Oxidträger mit hoher Oberfläche. Geeignete Trägersubstanzen mit hoher Oberfläche umfassen ein oder mehrere feuerfeste Oxide. Diese Oxide umfassen z. B. Siliciumdioxid und Metalloxide wie Aluminiumoxid, umfassend Mischoxidformen wie Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Aluminosilicate, welche amorph oder kristallin sein können, Aluminiumoxid-Zirconiumdioxid, Aluminiumoxid-Chromina, Aluminiumoxid-Cerdioxid und dergleichen. Die Trägersubstanz besteht im wesentlichen aus Aluminiumoxid, welches vorzugsweise die Elemente der Gamma- oder aktiven Aluminiumoxidfamilie enthält, wie Gamma- und Eta-Aluminiumoxide und, sofern vorhanden, einen kleinen Anteil feuerfester Oxide, z. B. bis zu ungefähr 20 Gewichtsprozent. Vorzugsweise weist das aktive Aluminiumoxid eine spezifische Oberfläche von 60 bis 300 m^2/g auf.

[0080] Die Zusammensetzungen der ersten und zweiten Schicht umfassen Aluminiumoxid, katalytische Bestandteile, Stabilisatoren, Reaktionsbeschleuniger und, sofern vorhanden, andere Modifizierer und schließt den Träger oder das Substrat aus. Werden die Zusammensetzungen als eine dünne Beschichtung auf ein mo-

nolithisches Trägersubstrat aufgebracht, werden die Verhältnisse der Bestandteile herkömmlicherweise als Gramm des Materials pro Kubikinch des Katalysators angegeben, da dieses Maß die unterschiedlichen Gasflußzellgrößen in unterschiedlichen monolithischen Trägersubstraten anpasst. Bei herkömmlichen katalytischen Kraftfahrzeugabgasumwandlern, kann der Verbundkatalysator, welcher ein monolithisches Substrat umfasst, im allgemeinen zwischen ungefähr 0,50 bis ungefähr 6,0, vorzugsweise ungefähr 1,0 bis ungefähr 5,0 g/Inch^3 (30,5 bis 366, vorzugsweise 61,0 bis 305 g/dm^3) der katalytischen Zusammensetzungsbeschichtung enthalten.

[0081] In einem bevorzugten Verfahren zur Herstellung des Katalysators, kann ein Palladium und wahlweise ein anderer Platinmetall-Bestandteil als Palladium, wie eine geeignete Verbindung und/oder Komplex des Palladiums und der Platinmetalle verwendet werden, um Dispersionen des katalytischen Bestandteils auf aktivierten Aluminiumoxidträgerteilchen zu erhalten. Der hier verwendete Begriff "Palladium und wahlweise Platinmetall-Bestandteil" bedeutet jede Palladium und wahlweise Platinmetall-Verbindung, Komplex oder dergleichen, welche sich beim Calcinieren oder bei der Verwendung des Katalysators zersetzt oder sich auf andere Weise in eine katalytisch aktive Form umwandelt, im allgemeinen, zu dem Metall oder dem Metalloxid. Wasserlösliche Verbindungen oder wasserdispergierbare Verbindungen oder Komplexe des Palladiums können verwendet werden, solange die Flüssigkeit, welche zum Tränken oder zur Ablagerung der katalytischen Metallverbindungen auf den Aluminiumoxidträgerteilchen verwendet werden, nicht negativ mit dem katalytischen Metall reagieren oder dessen Verbindungen oder Komplexen oder den anderen Bestandteilen der Katalysatorzusammensetzung und geeignet, ist aus dem Katalysator durch Verflüchtigung oder Zersetzung beim Erwärmen und/oder bei der Anwendung von Vakuum entfernt zu werden. In einigen Fallen findet die vollständige Entfernung der Flüssigkeit nicht statt, bis sich der Katalysator im Einsatz befindet und höheren Temperaturen unterworfen wird, welche während des Betriebs auftreten. Im allgemeinen sind im Hinblick auf ökonomische und umweltpolitische Aspekte, wässrige Lösungen von löslichen Verbindungen oder Komplexen des Palladiums und gegebenenfalls Platinmetalls bevorzugt. Geeignete Verbindungen sind z. B. Chlorplatinsäure, Amin-lösliche Platinhydroxide, Palladiumnitrat oder Palladiumchlorid, Rhodiumchlorid, Rhodiumnitrat, Hexaminrhodiumchlorid, etc. Während des Calcinierungsschrittes, oder wenigstens während der anfänglichen Verwendungsphase des Katalysators, werden diese Verbindungen in eine katalytisch aktive Form des Platinmetalls oder einer Verbindung dieser umgewandelt.

[0082] Der Katalysator der vorliegenden Erfindung kann einen ersten Sauerstoffspeicherbestandteil in der ersten oder unteren Schicht enthalten, welcher sich in innigem Kontakt mit dem Palladium-Bestandteil befindet. Der Sauerstoffspeicherbestandteil ist jedes Material, welches im Stand der Technik bekannt ist und vorzugsweise wenigstens ein Oxid eines Metalls, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Seltenerdmetallen und insbesondere bevorzugt eine Cer- oder Praseodymverbindung, wobei der bevorzugteste Sauerstoffspeicherbestandteil I Cerdioxid (Cerdioxid) ist. Der Sauerstoffspeicherbestandteil kann mit wenigstens 5 Gew.-% und vorzugsweise mit wenigstens 10 Gew.-% und insbesondere bevorzugt wenigstens 15 Gew.-% der Zusammensetzung der ersten Schicht vorhanden sein.

[0083] In der Zusammensetzung der ersten und unteren Schicht, kann der Sauerstoffspeicherbestandteil durch im Stand der Technik bekannte Dispersionsverfahren eingeführt werden. Solche Verfahren können das Tränken der ersten Zusammensetzung durch Tränken der Palladiumhaltigen Trägersubstanz mit dem Sauerstoffspeicherbestandteil in der Form einer wässrigen Lösung umfassend, Trocknen und Calcinieren der resultierenden Mischung in Luft um eine erste Schicht zu bilden, welche ein Oxid des Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem Palladiumbestandteil enthält. Typischerweise bedeutet das Tränken, dass im wesentlichen ausreichend Flüssigkeiten vorhanden ist, um die Poren des zu tränkenden Materials aufzufüllen. Beispiele wasserlösliche oder dispergierbare, zersetzbarer Sauerstoffspeicherbestandteil, die verwendet werden können, umfassen, sind jedoch nicht beschränkt auf wasserlösliche Salze und/oder kolloidale Dispersionen von Ceracetat, Pradeodymacetat, Cemitrat, Praseodymnitrat etc. US Patent 4,189,404 offenbart das Tränken einer Aluminiumoxidbasiszusammensetzung mit Cemitrat.

[0084] In der ersten oder unteren Schicht, ist wahlweise eine erste feste Sauerstoffspeicherzusammensetzung, umfassend einen Sauerstoffspeicherbestandteil vorhanden, welcher vorzugsweise Cerdioxid und/oder Praseodym in fester Form ist. Cerdioxid ist am bevorzugtesten. Feste Form bedeutet, dass das Cerdioxid und/oder Praseodymoxid als diskrete Teilchen vorhanden ist, welche 1 bis 15 Mikrometer im Durchmesser oder kleiner sein können, im Gegensatz zu denen, die in der Lösung in der ersten Schicht dispergiert wurde. Eine Beschreibung und die Verwendung dieser festen Bestandteile ist in dem US Patent 4,714,694 gegeben. Wie in dem US Patent 4,727,052 beschrieben, bedeutet feste Form, dass Cerdioxidteilchen mit Teilchen des aktivierten Aluminiumoxids vermischt sind, so dass das Cerdioxid in fester Form vorhanden ist, im Gegensatz zu z. B., dem Tränken der Aluminiumoxidteilchen mit einer Lösung einer Cerdioxidverbindung, welche sich

beim Calcinieren zu Cerdioxid umwandelt, das in den Aluminiumoxidteilchen angeordnet ist.

[0085] Zusätzlich zu den obengenannten Bestandteilen der ersten Schichtzusammensetzung und der zweiten Schichtzusammensetzung, kann jede Schicht wahlweise einen teilchenförmigen Verbund aus Zirconiumdioxid und wenigstens einen Seltenerdoxidhaltigem Cerdioxid enthalten. Solche Materialien sind z. B. in dem US Patent Nr. 5,057,483 beschrieben. Besonders bevorzugt sind Teilchen umfassend mehr als 50 Gew.-% einer Zircondioxidbasisverbindung und vorzugsweise zwischen 60 bis 90 Gew.-% Zircondioxid, zwischen 10 bis 30 Gew.-% Cerdioxid und wahlweise bis zu 10 Gew.-% und wenn verwendet wenigstens 0,1 Gew.-% eine Seltenerdoxids, welches nicht Cerdioxid ist, welches geeignet ist, um das Zirconiumdioxid zu stabilisieren, gewählt aus der Gruppe umfassend Lanthanoxid, Neodymoxid und Yttriumoxid.

[0086] Beide, die erste Schichtzusammensetzung und die zweite Schichtzusammensetzung können einen Bestandteil umfassen, welcher Stabilität verleiht, vorzugsweise einen ersten Stabilisator in der ersten Schicht und einen zweiten Stabilisator in der zweiten Schicht. Der Stabilisator wird gewählt aus der Gruppe bestehend aus Erdalkalimetallverbindungen. Bevorzugte Verbindungen umfassen Verbindungen abgeleitet aus Metallen gewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Barium, Calcium und Strontium. Es ist aus dem US Patent Nr. 4,727,052 bekannt, dass Trägermaterialien, wie aktiviertes Aluminiumoxid, thermisch stabilisiert werden können, um ungewünschte Aluminiumoxidphasenumwandlungen von der Gamma- zu der Alpha-Phase bei erhöhten Temperaturen zu verzögern, durch die Verwendung von Stabilisatoren oder einer Kombination von Stabilisatoren. Während eine Vielzahl von Stabilisatoren offenbart sind, verwenden die erste Schicht- und zweite Schichtzusammensetzung der vorliegenden Erfindung Erdalkalimetallbestandteile. Die Erdalkalimetallbestandteile sind vorzugsweise Erdalkalimetalloxide. In einer besonders bevorzugten Zusammensetzung, ist es wünschenswert Barium und Strontium als die Verbindung in der ersten und/oder zweiten Schichtzusammensetzung zu verwenden. Das Erdalkalimetall kann in einer löslichen Form hinzugefügt werden, welche sich beim Calcinieren in das Oxid umwandelt. Es ist bevorzugt, dass das lösliche Barium als Bariumnitrat, Bariumacetat oder Bariumhydroxid bereitgestellt wird und das lösliche Strontium oder Strontiumnitrat oder Strontiumacetat, bereitgestellt wird, welche sich beim Calcinieren in die Oxide umwandeln.

[0087] Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt das Bereitstellen eines oder mehrere thermischer Stabilisatoren und/oder katalytischer Beschleuniger zu einer zuvor calcinierten Beschichtung des aktivierten Aluminiumoxids und der katalytischen Bestandteile auf einem Trägersubstrat zur Verfügung. In anderen Gegenständen der Erfindung können ein oder mehrere Zusatzstoffe zu dem aktivierten Aluminiumoxid entweder bevor oder nachdem die Aluminiumoxidteilchen zu einer aneinander haftenden, calcinierten Beschichtung auf dem Trägersubstrat gebildet wurden, hinzugefügt werden (wie hier verwendet, ist ein "Vorläufer", entweder ein thermischer Stabilisator, oder ein Modifizierer oder ein anderer Bestandteil, eine Verbindung, Komplex oder dergleichen, welche sich beim Calcinieren oder bei der Verwendung in dem Katalysator zersetzt oder auf andere Weise umwandelt z. B. in einen thermischen Stabilisator, anderen Modifizierer oder anderen Bestandteil.) Das Vorhandensein eines oder mehrerer thermischen Metalloxidstabilisatoren, führt dazu, dass die Phasenumwandlung des Aluminiumoxids mit hoher Oberfläche, wie Gamma- und Eta-Aluminiumoxid zu Alpha-Aluminiumoxid, welches ein Aluminiumoxid mit niedriger Oberfläche ist, verzögert wird. Die Verzögerung dieser Phasenumwandlung führt dazu, dass der Einschluß der katalytischen Metallbestandteile durch das Aluminiumoxid mit einer konsequenten Verringerung der katalytischen Aktivität, verhindert oder reduziert wird.

[0088] In jeder der ersten und zweiten Schichtzusammensetzungen, kann die Menge des thermischen Stabilisators des Metalloxids, welcher mit dem Aluminiumoxid verbunden wird, ungefähr 0,05 bis 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis 25 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des Aluminiumoxids, Stabilisators und des katalytischen Metallbestandteiles bezogen, betragen.

[0089] Zusätzlich kann sowohl die erste Schichtzusammensetzung als auch die zweite Schichtzusammensetzung eine Verbindung enthalten, abgeleitet aus Zirconium, vorzugsweise Zirconiumoxid. Die Zirconiumverbindung kann als eine wasserlösliche Verbindung bereitgestellt werden, wie Zirconiumacetat oder als eine relativ unlösliche Verbindung, wie Zirconiumhydroxid. Es sollte eine Menge sein, die ausreichend ist, um die Stabilisierung und die Beschleunigung der jeweiligen Verbindungen zu steigern.

[0090] Sowohl die erste Schichtzusammensetzung als auch die zweite Schichtzusammensetzung kann wenigstens einen ersten Beschleuniger enthalten, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetall-Bestandteilen und Neodymmetall-Bestandteilen, wobei die bevorzugten Bestandteile Lanthanoxid (Lanthana) und Neodymoxid (Neodymia) sind. In einer besonders bevorzugten Zusammensetzung, ist Lanthanoxid und wahlweise ein kleine Menge Neodymoxid in der unteren Schicht, und Neodymoxid oder wahlweise Lanthanoxid in der oberen Beschichtung enthalten. Während diese Verbindungen dafür bekannt sind, dass sie als Sta-

bilisatoren für den Aluminiumoxidträger dienen, ist ihr primären Zweck in der Zusammensetzung der vorliegenden Erfindung, als Reaktionsbeschleuniger für die jeweilige erste und zweite Schichtzusammensetzung zu dienen. Ein Beschleuniger ist ein Material, welches Umwandlung einer gewünschten Chemikalie in eine andere erhöht. In einem TWC erhöht der Beschleuniger die katalytische Umwandlung des Kohlenstoffmonoxids und des Kohlenwasserstoff in Wasser und Kohlenstoffdioxid und Stickstoffoxide in Stickstoff und Sauerstoff.

[0091] Die erste und zweite Schicht enthalten vorzugsweise Lanthan und/oder Neodym in der Form ihrer Oxide. Diese Oxide werden jedoch vorzugsweise anfänglich in einer löslichen Form wie einem Acetat, Halogenid, Nitrat, Sulfat oder dergleichen bereitgestellt, um die festen Bestandteile zu tränken und sie zu Oxiden umzuwandeln. Es ist bevorzugt, dass sich in beiden, der oberen Beschichtung und der unteren Beschichtung der Beschleuniger im innigen Kontakt mit anderen Bestandteilen der Zusammensetzung befindet, umfassend und insbesondere dem Platinmetall.

[0092] Die erste Schichtzusammensetzung und/oder die zweite Schichtzusammensetzung der vorliegenden Erfindung kann weitere herkömmliche Zusatzstoffe, wie Schwefelunterdrücker, wie z. B. Nickel- oder Eisen-Bestandteile enthalten. Sofern Nickeloxid verwendet wird, kann eine Menge von ungefähr 1 bis 25 Gew.-% der ersten Beschichtung wirkungsvoll sein, wie in dem US Patent Nr. 5,057,483 beschrieben.

[0093] Ein besonders geeigneter schichtförmiger Verbundkatalysator der vorliegenden Erfindung umfasst in der ersten Schicht zwischen ungefähr 0,003 bis 0,3 g/Inch^3 (0,183 g/dm^3) des ersten und zweiten Palladiumbestandteile; zwischen ungefähr 0 bis 0,065 g/Inch^3 (0 bis 3,97 g/dm^3) des ersten Platinmetalls, welches nicht Palladium ist; zwischen ungefähr 0,15 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) des ersten Trägers, d. h. Aluminiumoxid; wenigstens ungefähr 0,05 g/Inch^3 (3,05 g/dm^3) des gesamten ersten Sauerstoffspeicherbestandteils, welcher sich in innigem Kontakt mit dem Palladium-Bestandteil befindet; zwischen ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,52 bis 30,5 g/dm^3) wenigstens eines ersten Erdalkalimetallbestandteiles; zwischen ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,52 bis 30,5 g/dm^3) des ersten Zirconiumdioxidbestandteils; zwischen ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,52 bis 30,5 g/dm^3) des wenigstens einen seltenen Erdmetallbestandteils gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen; und umfasst in der zweiten Schicht zwischen ungefähr 0,003 bis 0,3 g/Inch^3 (0,183 bis 18,3 g/dm^3) des zweiten Palladiumbestandteils und zwischen ungefähr 0 bis 0,065 g/Inch^3 (3,97 g/dm^3) eines zweiten Rhodiumbestandteiles oder eines zweiten Platinbestandteils oder Mischungen dieser; zwischen ungefähr 0,15 g/Inch^3 bis ungefähr 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) des zweiten Trägers, z. B. Aluminiumoxid; und zwischen ungefähr 0,025 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,52 bis 30,5 g/dm^3) des zweiten Zirconiumbestandteils. Die ersten und/oder zweiten Schichten können des weiteren ungefähr 0,025 g/Inch^3 bis ungefähr 0,5 g/Inch^3 (1,52 bis 30,5 g/dm^3) eines Nickelbestandteiles aufweisen. Die erste und/oder zweite Schicht kann des weiteren einen teilchenförmigen Verbund aus Zirconiumdioxid und Cerdioxid in Mengen von 0,0 bis 2,0 g/Inch^3 (0 bis 122 g/dm^3) aufweisen, umfassend 60 bis 90 Gew.-% Zirconiumdioxid, 10 bis 30 Gew.-% Cerdioxid und zwischen 0 bis 10% Seltenerdoxide umfassend Lanthanoxid, Neodymoxid und Mischungen dieser. Das Gewicht des Palladiumbestandteiles und der anderen Platinbestandteile sind auf das Gewicht des Metalls bezogen.

[0094] Der Verbundkatalysator kann in Schichten auf einem monolithischen Substrat beschichtet sein, welcher im allgemeinen zwischen ungefähr 0,50 bis ungefähr 6,0, vorzugsweise ungefähr 1,0 bis ungefähr 5,0 g/Inch^3 (30,5 bis 366, vorzugsweise 61,0 bis 305 g/dm^3) der katalytischen Zusammensetzung aufweisen kann, bezogen auf die Gramm der Zusammensetzung pro Volumen des Monoliths.

[0095] Der Verbundkatalysator der vorliegenden Erfindung kann durch jedes geeignete Verfahren hergestellt sein. Ein bevorzugtes Verfahren umfasst das Mischen einer ersten Mischung aus einer Lösung wenigstens eines ersten wasserlöslichen oder dispergierbaren ersten Palladiumbestandteils und eines feinteiligen feuerfesten Oxids mit hoher Oberfläche, welches ausreichend trocken ist, um im wesentlichen die ganze Lösung zu absorbieren. Der erste Platinmetallbestandteil, der nicht Palladium ist, kann, wenn dieser verwendet wird, von den gleichen oder anderen Teilchen des feuerfesten Oxides, wie der Palladiumbestandteil, getragen werden.

[0096] Die ersten getragenen Palladium und andere Bestandteile werden anschließend zu Wasser hinzugefügt und vorzugsweise mit dem ersten Palladium-Trägerbestandteil oder getrennt davon zerkleinert und mit den anderen Bestandteilen kombiniert, um eine erste Beschichtungsaufschlämmung zu bilden. Vorzugsweise ist die Aufschlämmung sauer mit einem pH-Wert von weniger als 7 und vorzugsweise zwischen 3 bis 7. Der pH-Wert wird vorzugsweise durch die Zugabe einer Säure verringert, vorzugsweise Essigsäure zu der Aufschlämmung. in besonders bevorzugten Ausführungsformen wird die erste Beschichtungsaufschlämmung zerkleinert, so dass im wesentlichen alle Feststoffe Teilchengrößen von wenig als 10 Mikrometer im mittleren Durchmesser aufweisen. Die erste Beschichtungsaufschlämmung kann zu einer ersten Schicht geformt und

getrocknet werden. Der erste Palladium-Bestandteil und gegebenenfalls Platin-Bestandteile, die nicht Palladium-Bestandteile sind, in der resultierenden ersten Mischung in der ersten Schicht werden in eine wasserunlösliche Form chemisch oder durch Calcinieren umgewandelt. Die erste Schicht wird vorzugsweise calciniert, vorzugsweise bei wenigstens 250°C.

[0097] Eine zweite Mischung einer Lösung wenigstens eines wasserlöslichen zweiten Palladiumbestandteils und eines feinteiligen feuerfesten Oxids mit hoher Oberfläche, welche ausreichend trocken ist, um im wesentlichen die ganze Lösung zu absorbieren, werden vermischt. Der zweite Platinmetallbestandteil kann, sofern dieser verwendet wird, auf den gleichen oder anderen Teilchen des feuerfesten Oxids wie der Palladiumbestandteil getragen werden. Vorzugsweise werden Rhodiumbestandteile von Teilchen anderer feuerfester Oxide getragen, wie die Palladiumbestandteile. Der getragene zweite Palladiumbestandteil und andere Bestandteile werden zu Wasser hinzugefügt und werden vorzugsweise zerkleinert, um die zweite Beschichtungsaufschlämmung zu bilden. Der getragene zweite Platinmetallbestandteil, welcher nicht Palladium ist, kann mit dem Palladiumbestandteil oder getrennt davon zerkleinert werden, und anschließend mit dem getragenen Palladiumbestandteil und anderen Bestandteilen kombiniert werden, um die zweite Beschichtungaufschlämmung zu bilden. Vorzugsweise ist die zweite Aufschlämmung sauer, mit einem pH-Wert von weniger als 7 und vorzugsweise zwischen 3 bis 7. Der pH-Wert wird vorzugsweise durch die Zugabe einer Säure, vorzugsweise Salpetersäure zu der Aufschlämmung verringert. In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird die zweite Beschichtungsaufschlämmung zerkleinert, so dass im wesentlichen alle Feststoffe Teilchengrößen von weniger als 10 Mikrometer im mittleren Durchmesser aufweisen. Die zweite Aufschlämmung kann zu einer zweiten Schicht auf der ersten Schicht gebildet und getrocknet werden. Der zweite Palladiumbestandteil und gegebenenfalls der zweite Platinmetallbestandteil, welcher nicht Palladium ist, in der resultierenden zweiten Beschichtungsmischung, kann in die unlösliche Form chemisch oder durch Calcinieren umgewandelt werden. Die zweite Schicht wird anschließend vorzugsweise calciniert, vorzugsweise bei wenigstens 250°C.

[0098] Alternativ kann jede Schicht des vorliegenden Verbundes auch durch das Verfahren offenbart in US Patent Nr. 4,134,860 hergestellt werden.

[0099] Um die ersten und zweiten Beschichtungsaufschlämmungen auf einen Makroträger aufzubringen, werden ein oder mehrere zerkleinerte Aufschlämmungen dem Träger in jeder gewünschten Weise zugeführt. Der Träger kann ein oder mehrere Male in die Aufschlämmung getaucht werden, mit einem zwischengeschaltenen Trocknen, sofern gewünscht, bis sich die geeignete Menge der Aufschlämmung auf dem Träger befindet. Die Aufschlämmung, die beim Abscheiden des Verbundes der katalytisch beschleunigenden Metallbestandteil-Träger mit hoher Fläche auf dem Träger eingesetzt wird, enthält häufig ungefähr 20 bis 60 Gewichtsprozent feinteiliger Feststoffe, vorzugsweise ungefähr 25 bis 55 Gewichtsprozent.

[0100] Die erste Schichtzusammensetzung der vorliegenden Erfindung und die zweite Schichtzusammensetzung der vorliegenden Erfindung können hergestellt und auf ein geeignetes Substrat aufgebracht werden, vorzugsweise auf einen Metall- oder Keramikhonigwabenträger. Der zerkleinerte Verbund des katalytisch beschleunigenden Metallbestandteil-Trägers mit hoher Oberfläche, kann auf dem Träger in einer gewünschten Menge abgeschieden werden, z. B. kann der Verbund ungefähr 2 bis 40 Gewichtsprozent des beschichteten Trägers umfassen, und beträgt ungefähr 5 bis 30 Gewichtsprozent bei einer typischen keramischen Honigwabenstruktur. Der auf dem Träger abgeschiedene Verbund wird im allgemeinen als eine Beschichtung über die meisten, sofern nicht alle, Oberflächen des kontaktierten Trägers gebildet. Die kombinierte Struktur kann getrocknet und calciniert werden, vorzugsweise bei einer Temperatur von wenigstens 250°C, jedoch nicht so hoch, dass die hohe Oberfläche des feuerfesten Oxidträgers zerstört wird, sofern dies in einer bestimmten Situation gewünscht wird.

[0101] Die gemäß dieser Erfindung hergestellten für Katalysatoren geeigneten Träger, können eine metallische Natur aufweisen und aus einem oder mehreren Metallen oder Metalllegierung bestehen. Die metallischen Träger können verschiedene Formen aufweisen, wie ein gewellten" Bogen oder eine monolithische Form. Bevorzugte Metallträger umfassen wärmebeständige, Legierungen unedler Metalle, insbesondere solche, bei denen Eisen ein wesentliches oder Hauptbestandteil ist. Solche Legierungen können einen Bestandteil oder mehr von Nickel, Chrom und Aluminium umfassen, wobei das Gesamtgewicht dieser Metalle vorzugsweise wenigstens ungefähr 15 Gewichtsprozent der Legierung, z. B. ungefähr 10 bis 25 Gewichtsprozent Chrom, ungefähr 3 bis 8 Gewichtsprozent Aluminium und bis zu 20 Gewichtsprozent Nickel umfasst, wenigstens ungefähr 1 Gewichtsprozent Nickel, sofern überhaupt oder mehr als eine Spurenmenge vorhanden ist. Die bevorzugten Legierungen können kleine oder Spurenmengen eines oder mehrerer anderer Metalle umfassen, wie Mangan, Kupfer, Vanadium, Titan oder dergleichen. Die Oberflächen der Metallträger können bei sehr erhöhten Temperaturen z. B. wenigstens 1000°C oxidiert sein, um die Korrosionsbeständigkeit der Legierung zu ver-

bessern, in dem eine Oxidschicht auf der Oberfläche des Trägers gebildet wird, welche eine größere Dicke und eine höhere Oberfläche aufweist, als sie bei Umgebungstemperaturoxidation erhalten würde. Die Bereitstellung der oxidierten oder ausgedehnten Oberfläche des Legierungsträgers durch Hochtemperaturoxidation kann die Haftung des feuerfesten Oxidträgers und der katalytisch beschleunigten Metallbestandteile an dem Träger unterstützen.

[0102] Jeder geeignete Träger kann eingesetzt werden, wie ein monolithischer Träger der Art, mit einer Vielzahl von feinen, parallelen Gasdurchflußöffnungen, die sich durch eine Einlaß- oder Auslaßseite des Trägers hindurch erstrecken, so dass die Durchgangsöffnungen für Fluiddurchfluß offen sind. Die Durchgangsöffnungen, welche im wesentlichen gerade von dem Fluideinlaß zu dem Fluidauslaß verlaufen, werden durch Wände definiert, die mit dem katalytischen Material als Waschbeschichtung beschichtet sind, so dass die Gase die durch die Durchtrittsöffnungen hindurchfließen, das katalytische Material kontaktieren. Durchtrittsöffnungen des monolithischen Trägers sind dünnwandige Kanäle, die jeden Querschnitt und jede Größe aufweisen können, wie trapezförmig, rechteckig, quadratisch, sinusförmig, hexagonal, oval, kreisförmig. Die Strukturen können zwischen ungefähr 60 bis 600 oder mehr Gaseinlaßöffnungen ("Zellen") pro Quadratinch des Querschnittes (9,3 bis 93 Zellen/cm^2) aufweisen. Der keramische Träger kann aus jedem geeigneten feuerfesten Material hergestellt sein, z. B. Cordierit, Cordierit-Alpha-Aluminiumoxid, Siliciumnitrid, Zirconmullit, Spodumen, Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Magnesiumoxid, Zirconsilicat, Sillimanit, Magnesiumsilicat, Zirconium, Petalit, Alpha-Aluminiumoxid und Aluminosilicate. Die metallische Honigwabe kann aus einem feuerfesten Metall wie rostfreiem Stahl oder anderen geeigneten korrosionsbeständigen Legierungen auf Eisenbasis hergestellt sein.

[0103] Solche monolithischen Träger können bis zu ungefähr 700 oder mehr Durchflußkanäle ("Zellen") pro Quadratinch des Querschnittes (108,5 Zellen/cm^2) enthalten, obwohl sehr viel weniger verwendet werden können. Zum Beispiel kann der Träger zwischen ungefähr 60 bis 600, herkömmlicherweise zwischen 200 bis 400 Zellen pro Quadratinch (9,3 bis 93, vorzugsweise 31 bis 62 Zellen/cm^2) aufweisen.

[0104] Die diskrete erste und zweite Beschichtung des katalytischen Materials, welche herkömmliche als „Washcoat" bezeichnet werden, werden auf einen geeigneten Träger beschichtet, wobei vorzugsweise die erste Schicht an dem Träger haftet und die zweite Schicht über der ersten Schicht liegt und an ihr haftet. Bei dieser Anordnung, kontaktiert das Gas, welches mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird, z. B. indem es durch die Durchgangsöffnungen des mit katalytischem Material beschichteten Trägers fließt, zunächst die zweite oder obere Schicht und dringt durch diese hindurch um die darunter liegende untere oder erste Beschichtung zu kontaktieren. In einer alternativen Ausführungsform muss die zweite Beschichtung jedoch nicht auf der ersten Beschichtung liegen sonder kann auf einem stromauf gelegenen (wie in Richtung des Gasdurchflusses durch den Katalysator angenommen) Bereich des Trägers bereitgestellt sein, wobei die erste Beschichtung auf einem stromab gelegenen Bereich des Trägers bereitgestellt ist. Um die Washcoat in dieser Anordnung aufzubringen, würde ein stromauf gelegenes Längsement des Trägers in eine Aufschlämmung des zweiten katalytischen Beschichtungsmaterials eingetaucht, und getrocknet, und dass nicht eingetauchte stromab gelegene Längselement des Trägers würde dann in eine Aufschlämmung des ersten katalytischen Beschichtungsmaterials eingetaucht und getrocknet.

[0105] Aiternativ können getrennte Träger verwendet werden, ein Träger auf welchem die erste Beschichtung abgeschieden wird, und ein zweiter träger, auf welchem die zweite Beschichtung abgeschieden wird, und anschließend können die zweigetrennten Träger innerhalb eines Behälters oder einer anderen Halteeinrichtung positioniert und angeordnet werden, so dass das zu behandelnde Abgas in Reihe über den Katalysator, welcher die zweite Beschichtung aufweist, und anschließend durch den Katalysator, welcher die erste Beschichtung aufweist, geführt. Wie jedoch oben angegeben ist, ist es bevorzugt, eine Katalysatorzusammensetzung einzusetzen, bei welcher die zweite Beschichtung über der ersten Beschichtung liegt und an dieser haftet, da man annimmt, dass solch eine Anordnung die Herstellung der Katalysatorzusammensetzung vereinfacht, und die Wirksamkeit erhöht.

[0106] Die folgende detaillierte Beschreibung betrifft eine bevorzugte Ausführungsform, wobei verschiedene Bestandteile des katalytischen Materials gemäß der vorliegenden Erfindung in zwei Beschichtungen unterteilt sind. Es ist selbstverständlich, dass die vorliegende Erfindung Ausführungsformen umfasst, wobei die Zusammensetzung der ersten Schicht und die Zusammensetzung der zweiten Schicht in einer einzelnen Washcoat enthalten sein können, als eine einzelne Waschcoat, bestehend aus einzelnen Teilchen jeder Zusammensetzung.

Die erste oder untere Schicht

[0107] Die erste Schichtzusammensetzung stellt ausreichende Sauerstoffspeicherkapazität zur Verfügung, um die CO Oxidation und die Stickstoffoxidreduktion zu unterstützen. Das Cerdioxid, welches sich in innigem Kontakt mit dem katalytischen Palladium-Bestandteil befindet, soll die Redoxeigenschaften des Cerdioxids bei erhöhten Temperaturen (z. B. oberhalb 500°C) vereinfachen. Daher kann eine voll oxidierte Cerdioxidoberfläche einfach mit den CO Bestandteilen reagieren, um CO_2 zu bilden und führt zu einer reduzierten Cerdioxidoberfläche. Die reduzierte Cerdioxidoberfläche oxidiert durch den NO und/oder Sauerstoffbestandteil in dem Abgas anschließend zurück. Die Cerdioxid-Palladiumkombination stellt wesentlich bessere Leistungen hinsichtlich der CO und NO Umwandlung des Palladiumhaltigen Katalysators bei erhöhten Temperaturen zur Verfügung. Der Palladiummetall-Bestandteil ist in einer ausreichenden Menge, sehr effektiv bei der Kohlenwasserstoffumwandlung. Die Stabilisatoren und Beschleuniger sollen sowohl die Waschbeschichtungszusammensetzung als auch die Aktivität des Palladium stabilisieren und beschleunigen.

[0108] Der erste aktivierte Aluminiumoxidträger in der ersten Schicht kann in einer Menge von ungefähr 0,15 g/Inch^3 bis 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) vorhanden sein. Es ist gewünscht, eine hohe Konzentration (z. B. mehr als 4 Gew.-%) Palladium zu haben, welches von dem Aluminiumoxid getragen wird. Man hat herausgefunden, das hohe Palladiumkonzentrationen auf dem Aluminiumoxidträger eine höhere Kohlenwasserstoffumwandlung in der Zusammensetzung der ersten Schicht zeigen. Die Menge des Palladiums, welches in der ersten Schicht vorhanden ist, beträgt wenigstens 10 g/Ft^3 (0,353 g/dm^3) vorzugsweise mehr als 20 g/Ft^3 (0,706 g/dm^3).

[0109] Der Sauerstoffspeicherbestandteil kann des weiteren Praseodymoxid enthalten, da Praseodymoxid ähnlich, wie Cerdioxid, geeignet ist Redoxverfahren bei erhöhten Temperaturen zu zeigen. Die Menge des Sauerstoffspeicherbestandteil wie Cerdioxid in der ersten Schicht kann wenigstens ungefähr 0,05 g/Inch^3 (3,05 g/dm^3), z. B. zwischen 0,2 bis 1,5 g/Inch^3 (12,2 bis 91,5 g/dm^3) der fertiggestellten Katalysatorzusammensetzung enthalten. Das Erdalkalimetalloxid und der Zirconiumdioxidstabilisator sind vorzugsweise in einer Menge von jeweils 0,025 g/Inch^3 bis 0,3 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) vorhanden. Die Seltenerdmetalloxidbeschleuniger sind vorzugsweise jeweils in einer Menge von 0,25 g/Inch^3 bis 0,50 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) vorhanden.

[0110] Es ist vorteilhaft ein festes feinteiliges Material eines gemeinsam gebildeten Seltenerdoxid-Zirconiumdioxidverbundes, z. B. Cerdioxid-Zirconiumdioxid und/oder Cerdioxid-Neodymoxid-Zirconiumdioxidzusammensetzung, als einen zusätzlichen katalytischen Beschleuniger einzuführen, wie in US 5,057,483 beschrieben. Diese Teilchen reagieren nicht mit der stabilisierten Aluminiumoxidwaschbeschichtung und behalten eine BET Oberfläche von ungefähr 40 m^2 Gramm bei, auch wenn sie 900°C über lange Zeiträume ausgesetzt werden. Cerdioxid in diesen thermisch stabilen Teilchen trägt zusätzlich zu einer stabilen Sauerstoff speichernden Redoxkapazität bei. Der Cerdioxidbestandteil in dem Seltenerdoxid-Zirconiumdioxidverbund liegt vorzugsweise bei 10 Gew.-% bis 30 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Verbundes. Neodymoxid, sofern in dem Verbund vorhanden, ist vorzugsweise zwischen 0 bis 10 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Verbundes vorhanden. Die Seltenerdoxide, spezifiziert durch den Cerdioxidbestandteil, können Mischungen anderer Seltenenerdoxide in kleinen Mengen enthalten. Daher kann das Cerdioxid bis zu 10 Gew.-% anderer Seltenerdoxide in der Zusammensetzung enthalten. Die Seltenerdoxid-Zirconiumdioxidteilchen, sofern vorhanden, sind vorzugsweise in einer Menge von 0,1 g/Inch^3 bis 2,0 g/Inch^3 (6,10 bis 122 g/dm^3) der fertiggestellten Katalysatorzusammensetzung vorhanden. Es ist erwünscht, ein H2S Suppressormetalloxid in die erste Schichtzusammensetzung einzuführen. Zum Beispiel kann NiO in einer teilchenförmigen Form in einer Menge von 0,025 g/Inch^3 bis 0,5 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) vorhanden sein. Die erste Schicht kann des weiteren andere Bestandteile enthalten, die als Bestandteile einer Waschbeschichtung geeignet sind, umfassend ein zusätzliches feuerfestes Metalloxid, wie Cordierit um die physikalischen Eigenschaften der Waschbeschichtung zu erhöhen.

[0111] Bei der Herstellung der ersten (unteren) Schicht, wird das von dem Aluminiumoxid getragene Palladium mit zusätzlichen Bestandteilen eine ausreichende Zeit mit Kugeln gemahlen, um zu erzielen, dass 90% der Teilchen eine Teilchengröße von weniger als ungefähr 20, vorzugsweise weniger als 10 und insbesondere bevorzugt zwischen 5 bis 10 Mikrometer aufweisen. Zusätzlich zu dem von Aluminiumoxid getragenen Palladium, können andere Bestandteile der ersten Schichtzusammensetzung der Kugelmühle zugegeben werden, umfassend die Sauerstoffspeicherbestandteile, Stabilisatoren und Beschleuniger. Es können die teilchenförmigen Zusammensetzungen aus Zirconoxid und Seltenerdoxiden hinzugefügt werden. Die kugelgemahlene Zusammensetzung wird anschließend mit einer Nickeloxidverbindung wie auch mit recyklierten gemahlenen Honigwaben verbunden. Dieses erste Schichtzusammensetzung kann als eine Aufschlämmung mit einem geeigneten Träger, vorzugsweise Wasser, in einer Menge von 20 bis 60% Feststoff und vorzugsweise 25 bis 55% Fest-

stoff versetzt werden.

Die zweite oder obere Schicht

[0112] Die zweite Schichtzusammensetzung umfasst einen von Aluminiumoxid getragenen katalytischen Palladium-Bestandteil, welcher keinen innigen Kontakt mit dem Cerdioxidbestandteil aufweist. Man nimmt an, dass die Palladium-Cerdioxidzusammensetzung, welche starke Aktivitäten bei erhöhten Temperaturen (z. B. oberhalb von 500°C) zeigt, niedrigere Aktivitäten insbesondere bei der HC und NOx Umwandlung bei niedrigeren Temperaturen (typischerweise zwischen 350°C und 450°C) aufweist. Diese Wirkung wurde z. B. im Beispiel II, beschrieben in dem US Patent Nr. 4,624,940, dargelegt. Man nimmt an, dass die Wirkung zwischen Palladium und Cerdioxid die Niedrigtemperatur HC und NOx Aktivitäten des katalytischen Palladium-Bestandteils verschlechtert. Der erste katalytische Palladium-Bestandteil in der ersten Schicht funktioniert gut, sobald der Katalysator erwärmt wird und eine Betriebstemperatur von oberhalb 500°C erreicht. Der zweite katalytische Palladium-Bestandteil in der zweiten Schicht stellt eine ausreichende katalytische Wirkung während des anfänglichen Erwärmens unter einer Betriebstemperatur unterhalb von 500°C zur Verfügung. Die katalytischen Palladium-Bestandteile dieser Erfindung verbessern die Palladium-Wirkung deutlich, indem der Bereich der Betriebstemperatur des Katalysators erweitert wird.

[0113] Der zweite aktivierte Aluminiumoxidträger in der zweiten Schicht kann in einer Menge von ungefähr 0,15 g/Inch^3 bis 2,0 g/Inch^3 (9,15 bis 122 g/dm^3) vorhanden sein. Es ist bevorzugt, dass das Palladium, welches von dem Aluminiumoxid getragen wird, eine relativ hohe Konzentration aufweist (z. B. mehr als 3 Gew.-%). Die Palladiummenge in der zweiten Schicht beträgt wenigstens 10 g/ft^3 (0,35 g/dm^3), vorzugsweise mehr als 20 g/ft^3 (0,706 g/dm^3). Das Erdalkalimetalloxid, vorzugsweise Strontium und Zirconiumdioxidbestandteile, ist vorzugsweise in einer Menge von ungefähr 0,025 g/Inch^3 bis 0,50 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) vorhanden. Die Seltenerdmetalloxid-Beschleuniger (Neodymoxid und/oder Lanthanoxid) sind vorzugsweise in einer Menge von 0,025 g/Inch^3 bis 0,50 g/Inch^3 (1,53 bis 30,5 g/dm^3) vorhanden. Wahlweise kann ein festes feinteiliges Material aus gemeinsam gebildeten Seltenerdoxid-Zirconiumdioxidverbund, wie in der ersten Schichtzusammensetzung beschrieben, zu der zweiten Schichtzusammensetzung hinzugefügt werden. Der Cerdioxidbestandteil in den Verbundteilchen wirkten nicht mit dem katalytischen Palladium-Bestandteil zusammen. Daher können die nicht erwünschten Wirkungen zwischen Palladium-Cerdioxid in der zweiten Schicht vermieden werden.

[0114] Eine zweite Schichtzusammensetzung wird gebildet, indem eine Palladiummetall-Lösung auf einen anorganischen feuerfesten Oxidträger, vorzugsweise Aluminiumoxid dispergiert wird. Diese Kombination mit dem zweiten Stabilisator, kann Zirconiumdioxidhydroxid und wahlweise einen teilchenförmigen Verbund umfassend Zirconiumdioxid und Seltenerdoxide, wie oben beschrieben, vorzugsweise Zirconiumdioxid in Kombination mit Cerdioxid, gegebenenfalls enthaltend Neodymoxid und/oder Lanthanoxid, enthalten. Diese Kombination wird mit einem geeigneten Träger, wie Wasser, kombiniert, um zu einer Zusammensetzung zu führen, umfassend 45% Feststoff, welcher kugelgemahlen wird, um Teilchen mit einer Größe von weniger als 25 Mikrometer, (1 Mikron = 1 µm), vorzugsweise weniger als 15 Mikron und typischerweise zwischen 5 bis 10 Mikron zu erhalten. Zu diesem Zeitpunkt werden Stabilisierungsbestandteile, wie Strontiumnitrat und Beschleunigungsbestandteile, umfassend Neodym und/oder Lanthannitrat zugegeben und die Zusammensetzung wird bis zu 30 Minuten gemahlen. Dies führt zu einer Aufschlämmung mit 20 bis 50% Feststoffen unter einer Viskosität von 50 bis 80 Centipoise (50–80 m Pa·S).

[0115] Ein Träger, wie die oben beschriebenen, d. h., ein Cordieritmonolith, wird zunächst in die erste Waschbeschichtung getaucht, um ein Target bis mit bis zu 0,5 bis 3,0 Gramm je Kubikinch (g/Inch^3) (30,5 bis 183 g/dm^3) des Trägers aufzubringen. Der Träger wird anschließend in Luft getrocknet bei ungefähr 100°C bis 120°C bis er trocken ist, und anschließend in Luft bei ungefähr 400°C bis 600°C für einen Zeitraum von 0,25 bis 2 Stunden calciniert. Der Träger wird anschließend in zweite Waschbeschichtung getaucht um ein Zielbeschichtungsgewicht (umfassend die untere Schicht) von ungefähr 1,0 bis 5,0 g/Inch^3 des Trägers zu erzielen, anschließend wird diese in Luft bei ungefähr 100°C bis 120°C getrocknet und in Luft bei ungefähr 400°C bis 600°C für 0,25 bis 2 Stunden calciniert.

[0116] Die katalytischen Zusammensetzungen, welche durch die vorliegende Erfindung hergestellt werden, können eingesetzt werden, um chemische Reaktionen zu beschleunigen, wie Reduktionen, Methanisationen und insbesondere die Oxidation von kohlenstoffhaltigen Materialien, z. B. Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe, sauerstoffhaltigen organische Verbindungen und dergleichen, zu Produkten mit einem höheren Gewichtsanteil an Sauerstoff pro Molekül, wie dazwischen Oxidationsprodukte, Kohlenstoffdioxid und Wasser, wobei die letzteren bei den Materialien relativ ungefährliche Materialien im Hinblick auf die Luftverschmutzung sind. Die katalytischen Zusammensetzungen können vorteilhaft eingesetzt werden, um das Enffernen von gas-

förmigen Abgaseffluenten aus unverbrannten oder teilweise verbrannten kohlestoffhaltigen Brennbestandteilen wie Kohlenstoffmonoxid, Kohlenwasserstoffe und intermediäre Oxidationsprodukte bestehend hauptsächlich aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff oder Stickstoffoxide zu entfernen. Obwohl einige Oxidations- oder Reduktionsreaktionen bei relativ niedrigen Temperaturen auftreten, werden sie häufig bei erhöhten Temperaturen von ca. wenigstens 100°C, herkömmlicherweise zwischen 150°C und 900°C durchgeführt, wobei das zugeführte Material im allgemeinen in gasförmiger Phase vorliegt. Die Materialien, welche der Oxidation unterworfen werden, enthalten im allgemeinen Kohlenstoff und können daher als kohlenstoffhaltig bezeichnet werden, unabhängig davon ob sie organisch oder anorganisch sind. Die Katalysatoren sind daher geeignet die Oxidation von Kohlenwasserstoffen, sauerstoffhaltigen organischen Bestandteilen und Kohlenstoffmonoxiden und die Reduktion von Stickstoffoxiden zu beschleunigen. Diese Materialarten können in Abgasen vorhanden sein, die bei der Verbrennung von kohlestoffhaltigen Brennstoffen auftreten, und die Katalysatoren sind geeignet die Oxidation oder Reduktion von Materialien in solchen Effluenten zu beschleunigen. Das Abgas aus Verbrennungskraftmaschinen, die mit Kohlenwasserstoffbrennstoffen betrieben werden, wie auch anderen Abgasen, können oxidiert werden, indem sie mit dem Katalysator und molekularem Sauerstoff in Kontakt gebracht werden, welches in dem Gasstrom als ein paar Teil des Abgases vorhanden ist oder kann als Luft oder eine andere gewünschte Form mit mehr oder weniger Sauerstoffkonzentration zugegeben werden. Die Oxidationsprodukte enthalten ein höheres Gewichtsverhältnis an Sauerstoff zu Kohlenstoff, als das zugeführte Material, welches der Oxidation unterworfen wird. Viele solche Reaktionssysteme sind im Stand der Technik bekannt.

[0117] Ein Verfahrensaspekt der vorliegenden Erfindung stellt ein Verfahren zur Behandlung eines Gases, enthaltend schädliche Bestandteile umfassend ein oder mehrere Kohlenstoffmonoxide, Kohlenwasserstoffe und Stickstoffoxide, zur Verfügung, indem wenigstens ein Teil jedes der schädlichen Bestandteile die anfänglich vorhanden sind, in unschädliche Bestandteile wie Wasser, Kohlenstoffdioxid und Stickstoff umgewandelt werden. Das Verfahren umfasst den Schritt des in Kontaktbringens des Gases unter den Umwandlungsbedingungen (z. B. einer Temperatur von ungefähr 100 bis 950°C des Einlaßgases mit der katalytischen Zusammensetzung) mit einer beschriebenen katalytischen Zusammensetzung.

[0118] Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher beschrieben, welche jedoch den Umfang der Erfindung nicht beschränken sollen.

Beispiele Beispiel 1

A. Die erste Schicht

[0119] Eine Menge von 700 Gramm Gamma-Aluminiumoxidpulver mit einer Oberfläche von 150 Quadratmeter pro Gramm (150 m^2/g) wurde mit einer wässrigen Palladiumnitratlösung enthaltend 31,9 Palladium getränkt. Die ganzen 31,9 Gramm des Palladiums wurden getränkt. Das Palladiumhaltige Aluminiumoxid, eine Salpetersäure-stabilisierte kolloidale Dispersion aus Cerdioxid, enthaltend 300 Gramm CeOz (Anmerkung: Die mittlere CeOz Teilchengröße liegt bei ungefähr 100 Angström, kein festes Cerdioxid.), Cemitratkristalle in einer Menge ausreichend um 500 Gramm CeO2 zu bilden, Lanthannitratkristalle in einer Menge ausreichend um 100 Gramm La_2O_3 zu bilden, Bariumacetatkristalle in einer Menge ausreichend um 60 Gramm BaO zu bilden, Zirconacetatlösung in einer Menge, ausreichend um 140 Gramm ZrO_2 und 500 Gramm gemeinsam gebildetes Ceroxid-Zirconiumdioxidpulver (Oberfläche 50 m^2/g enthalten 20 Gew.-% CeO_2) wurden mit Essigsäure kugelgemahlen um eine Aufschlämmung zu bilden. Die Aufschlämmung wurde des weiteren mit 70 Gramm vorgemahlen NiO Teilchen in Wasser gemischt, um eine Waschbeschichtungsaufschlämmung zu bilden, welche 48 Gew.-% Feststoff enthielt. Ein monolithischer Träger aus Cordierit enthaltend ungefähr 400 Durchflußöffnungen pro Quadratinch des Querschnittes wurde in die Waschbeschichtungsaufschlämmung getaucht. Der Überschuss wurde aus dem Monolith durch Druckluft ausgeblasen. Der resultierende katalytische Monolith enthielt nachdem er bei 450°C calciniert wurde, 55 g/Ft^3 (1,94 g/dm^3) Palladium, 07 $g/Inch^3$ (42,7 g/dm^3 Aluminiumoxid, 0,8 $g/Inch^3$ (48,8 g/dm^3) $CeCO_2$, 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) La_2O_3 0,14 $g/Inch^3$ (8,54 g/dm^3) ZrO_2, 0,06 $g/Inch^3$ (3,66 g/dm^3) BaO, 0,5 $g/Inch^3$ (30,5 g/dm^3) Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund und 0,08 $g/Inch^3$ (4,27 g/dm^3) NiO.

B. Die zweite Schicht

[0120] Eine Menge von 700 Gramm des gleichen Aluminiumoxidpulvers, wie in Teil A eingesetzt, wurde mit wässriger Palladiumnitratlösung, enthalten 31,9 Gramm Palladium, getränkt. Die ganzen 31,9 Palladium wurden getränkt. Das Palladiumhaltige Aluminiumoxid, Lanthannitratkristalle in einer Menge ausreichend um 100 Gramm La_2O_3 zu bilden, Neodymnitratkristalle in einer Menge ausreichend um 100 Gramm Nd_2O_3 zu bilden, Zirconnitratkristalle in einer Menge ausreichend um 100 Gramm ZrO_2 zu bilden und Strontiumnitratkristalle in einer Menge ausreichend um 100 Gramm SrO zu bilden, wurden mit Wasser kugelgemahlen um eine Wasch-

beschichtungsausschlämmung zu bilden, welche ungefähr 30 Gew.-% Feststoffe enthielt. Der in Teil A mit der ersten Schicht beschichtete Monolith wurde in die zweite Schichtaufschlämmung eingetaucht. Nachdem der Überschuss herausgeblasen wurde und dieser getrocknet und bei 450°C caldciniert wurde, enthielt der Monolith zusätzlich 1,13 g/Inch^3 (69 g/dm^3) der Waschbeschichtung, enthaltend 55 g/ft^3 (1,94 g/dm^3) Palladium, 0,7 g/Inch^3 (42 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) Nd_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) ZrO_2 und 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) SrO. Der fertiggestellte katalytische Monolith enthielt 120 g/ft^3 (3,88 g/dm^3) Palladium.

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

[0121] Eine geschichtete Palladiumhaltige monolithische Katalysatorstruktur wurde hergestellt, unter Verwendung ähnlicher Cerdioxidquellen und Mengen wie im Beispiel 1 beschrieben. In diesem Vergleichsbeispiel, wurden die katalytischen Palladiumbestandteile in beiden Beschichtungen von einem La-Ba stabilisierten Aluminiumoxid getragen (ähnlich mit dem Aluminiumoxidmaterial beschrieben in Beispiel IV des US Patentes Nr. 4,624,940) und befand sich in innigem Kontakt mit einem Cerdioxidbestandteil. Die erste Schicht enthielt nach dem Cacicinieren bei 450°C 55 g/R^3 (1,94 g/dm^3) Palladium, 0,6 g/Inch^3 (36,6 g/dm^3) La-Ba stabilisiertes Aluminiumoxid, 0,4 g/Inch^3 (24,4 g/dm^3) CeO2 (aus Salpetersäure stabilisierter kolloidaler Cerdioxidlösung). Die zweite Schicht enthielt nach dem Calcinieren bei 450°C 55 g/Ft^3 (1,94 g/dm^3) Palladium, 0,8 g/Inch^3 (48,8 g/dm^3) La-Ba stabilisiertes Aluminiumoxid, 0,4 g/Inch^3 (24,4 g/dm^3) CeO_2 (aus Cemitrat), 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3 (aus Lanthannitrat), 0,05 g/Inch^3 (3,0 g/dm^3) BaO (aus Bariumnitrat), 0,05 g/Inch^3 (3,05 g/dm^3) ZrO_2 (aus Zirconnitrat), 0,05 g/Inch^3 (3,05 g/dm^3) NiO (aus vorgemahlenem festem Oxid) und 0,5 g/Inch^3 (30,5 g/dm^3) Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbunde. In beiden, der oberen Schicht und der unteren Schicht befand sich das Palladium in innigem Kontakt mit CeO_2.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

[0122] Ein 400 Zellen/Inch^2 (62 Zellen pro Quadratzentimeter) monoltithischer Katalysator wurde hergestellt, um gleiche Mengen an Cerdioxid aufzuweisen, indem im wesentlichen dem Verfahren beschrieben im Beispiel IV des US Patentes Nr. 4,624,940 gefolgt wurde. Der fertiggestellte katalysierte Monolith enthielt 110 g/Ft^3 (3,88 g/dm^3) Palladium, 1,2 g/Inch^3 (73, 2 g/dm^3) La-Ba stabilisiertes Aluminiumoxid, 0,9 g/Inch^3 (54,9 g/dm^3) CeO_2 aus einem festen Cerdioxid enthaltend 95 Gew.-% CeO_2 und mit einer BET Oberfläche von 120 m^2/g) und 0,3 g/Inch^3 (18,3 g/dm^3) zermahlenes Cordiertit.

[0123] Proben der Honigwabenkatalysatorstruktur wurden aus dem Monolith als Zylinder mit einem Durchmesser von 1,5 Inch (38,1 mm) und 3 Inch (76,2 mm) Länge gebohrt, und jeweils entsprechend aus der Monolitheinheit, hergestellt in den Beispielen 1, 2 und 3 entfernt. Jede wurde einzeln in einen Laborreaktor eingeführt und bei 950°C unter simulierten Alterungszyklen 12 Stunden gealtert. Der Alterungszyklus setzte eine Strömung von j: 0,5 Luft zu dem Brenngasverhältnis (A/F) bei 0,16 Hz bei einem stoichiometrischen Einstellwert des AF von ungefähr 14,6 unter Verwendung simulierter Abgaszusammensetzung ein. Nach dem Altem wurde der Katalysator in dem gleichen Reaktor bei 450°C (Einlaßtemperatur) mit einer j: 0,3 A/F bei 0,5 Hz Strömung und 25000 VHSV Raumgeschwindigkeit bei einem A/F von ungefähr 14,6 ermittelt, unter Verwendung einer simulierten Abgaszusammensetzung (eingesetztes Gas). Die Resultate der Umwandlungseffizienz sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Umwandlungsleistung gealterter Palladiumhaltiger Katalysatoren			
		Umwandlung am stoich. A/F Einstellwert	
Katalysator	HC	CO	NOx
Ex1	99	99	83
Ex 2 (Vergleich)	93	95	65
Ex 3 (Vergleich)	91	84	50

zugeführtes Gas: 0,75 % CO, 0,2% H_2, 0,63% O_2, 16,3% CO_2, 10% H_2O 1400 ppm NO, 235 ppm C_3H_6, 235 ppm C_3H8, 45 ppm SO_2 Rest N_2. (Mittlere Gaszusammensetzung)

[0124] Aus Tabelle 1 wird deutlich, dass der Palladiumkatalysator der Zusammensetzung des Vergleichsbeispieles 3 bei einer Betriebstemperatur von ungefähr 450°C nicht so gut funktioniert wie die Katalysatorzusam-

mensetzung des Beispieles 1. Durch die Verbesserung des Cerdioxidbestandteiles durch das Einführen eines Stabilisators aus Oxiden unedler Metalle und Beschleunigers, weist der Katalysator gemäß Vergleichsbeispiel 2 eine wesentlich bessere Leistung hinsichtlich der CO und NOx Umwandlung auf, als der Katalysator des Vergleichsbeispieles 3. Da sich jedoch alle katalytischen Palladium-Bestandteile in dem Katalysator der Zusammensetzung gemäß des Vergleichsbeispiels 2 in innigem Kontakt mit dem Cerdioxidbestandteil befindet, sind die HC und NOx Umwandlungen beschränkt. Durch das Trennen des Palladiumbestandteiles in diskrete Schichtzusammensetzungen zeigt der Verbundkatalysator dieser Erfindung deutlich die überlegene Aktivität wie anhand des Katalysatorbeispieles 1 in Tabelle 1 dargelegt.

Beispiel 4

[0125] Ein zweischichtiger Katalysator wurde zum Vergleich hergestellt, im wesentlichen gemäß des Herstellungsverfahrens gemäß Beispiel 1.

A. Die erste Schicht

[0126] Eine Menge von 700 Gramm Gamma-Aluminiumpulver mit einer Oberfläche von 150 Meter pro Gramm wurde mit einer Pd Nitratlösung enthaltend 31,9 Gramm Pd getränkt. Das Palladiumhaltige Aluminiumoxid, Salpetersäure-stabilisierte kolloidale disperse Cerdioxid-Lösung enthaltend 300 Gramm $CeCO_2$ und Cemitratkristalle enthaltend 500 Gramm CeO_2, Lanthannitratkristalle enthaltend 100 Gramm La_2O_3, Bariumacetatkristalle enthaltend 60 Gramm BaO, Zirconacetatlösung enthaltend 140 Gramm ZrO_2 und 500 Gramm co-gebildetes Cerdioxid-Zirconiumdioxidpulver (Oberfläche 50 m^2/g enthaltend 20 Gew.-% CeO_2) wurden mit Essigsäure kugelgemahlen, um eine Aufschlämmung zu bilden. Die Aufschlämmung wurde des weiteren mit 70 Gramm vorgemahlenen NiO Teilchen in Wasser gemischt, um eine Waschbeschichtungsaufschlämmung zu bilden. Ein monolithischer Träger aus Cordierit enthaltend ungefähr 400 Durchgangsöffnungen pro Quadratinch des Querschnittes wurde in die Aufschlämmung eingetaucht um eine geeignete Waschbeschichtung zu erhalten. Der resultierende katalytische Monolith enthielt nach dem Caicinieren bei 450° für eine Stunde 55 g/ft^3 (1,94 g/dm^3) Pd, 0,7 $g/Inch^3$ (42,7 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,8 $g/Inch^3$ (48,8 g/dm^3) CeO_2, 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,14 $g/Inch^3$ (8,5 g/dm^3) ZrO_2, 0,06 $g/Inch^3$ (3,66 g/dm^3) BaO, 0,5 $g/Inch^3$ (30,5 g/dm^3) Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund und 0,07 $g/Inch^3$ (4,72 g/dm^3) NiO.

B. Die zweite Schicht

[0127] Eine Menge von 700 Gramm Aluminiumoxidpulver wurden mit einer Pd Nitratlösung enthaltend 31,9 Palladium getränkt. Das Palladium haltige Aluminiumoxid, Lanthannitratkristalle enthaltend 100 Gramm La_2O_3, Neodymnitratkristalle enthaltend 100 Gramm Nd_2O_3, Zirconnitratkristalle enthaltend 100 Gramm ZrO_2 und Bariumhydroxidkristalle enthaltend 100 Gramm BaO wurden mit Wasser kugelgemahlen um eine Waschbeschichtungsaufschlämmung zu bilden. Der Monolith, welcher mit der ersten Beschichtung beschichtet war, wurde in die zweite Beschichtungsaufschlämmung getaucht um eine geeignete Beschichtung zu erzeugen. Nach dem Caldnieren bei 450°C eine Stunde in Luft, wie es der Monolith eine zusätzliche Beschichtung von 1,13 $g/Inch^3$ (69 g/dm^3) auf, enthaltend 55 g/ft^3 (1,9 g/dm^3) Pd, 0,7 $g/Inch^3$ (42,7 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) Nd_2O_3 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) ZrO_2 und 0,1 $g/Inch^3$ (6,1 g/dm^3) BaO. Der fertiggestellte Monolith enthielt 120 g/Ft^3 (3,88 g/dm^3) Pd. Dieses Katalysatorbeispiel wird als Katalysator C1 bezeichnet.

Beispiel 5

[0128] Ein zweischichtiger Katalysator wurde gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt. 10 g/Ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt betragen von eine Aluminiumoxid wurde in die zweite Beschichtungszusammensetzung des Beispiels 4 eingeführt.

[0129] Die erste Beschichtung dieses Katalysator wies die gleiche Zusammensetzung wie Beispiel 4, erste Schicht auf.

[0130] Die zweite Schicht wurde gemäß der folgenden Verfahren hergestellt. Eine Menge von 978,5 Gramm Gamma-Aluminiumoxidpulver mit einer Oberfläche von 150 m^2/g wurde mit einer amingelösten Platinhydroxydiösung enthaltend 21,5 Gramm Platin getränkt. Das Pulver enthielt nach dem Calcinieren bei 450°C 2,15 Gramm Platin. 270 Gramm dieses Pt/Aluminiumoxidpulvers wurden mit den zweiten Beschichtungsbestandteilen des Beispiels 4 in einer Kugelmühle gemahlen um eine Waschbeschichtung der Aufschlämmung zu bilden. Der mit der ersten Schicht beschichtete Monolith wurde in die zweite Beschichtungsaufschlämmung ge-

taucht, um die gewünschten Mengen der Beschichtung zu erhalten. Nach dem Calcinieren bei 450°C eine Stunde in Luft, wies der Monolith eine zusätzliche Beschichtung von 1,43 g/Inch^3 (85 g/dm^3) auf, enthaltend 55 g/ft^3 (1,94 g/dm^3) Pd, 10 g/ft^3 Pt 0.97 g/Inch^3 (5.92 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) Nd_2CO_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) ZrO_2 und 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) BaO. Der fertiggestellte katalysierte Monolith enthielt 110 g/ft^3 (3,88 g/dm^3) Pd und 10 g/Ft^3 (0,353 g/dm^3). Diese Katalysatorprobe wurde als Katalysators bezeichnet.

Beispiels

[0131] Ein zweischichtiger Katalysator wurde gemäß einer der Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung hergestellt. 10 g/Ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt getragen von einem Aluminiumoxid wurden in die erste Beschichtungszusammensetzung des Beispiels 1 eingeführt.

[0132] 270 Gramm eines 2,15% Pt/Aluminiumoxidpulvers hergestellt im Beispiel 5 wurde mit den ersten Beschichtungsbestandteilen des Beispiels 1 in einer Kugelmühle gemahlen, um eine Waschbeschichtungsaufschlämmung zu bilden. Ein Cordieritmonolith mit 400 Zellen/Inch^2 wurde in die Aufschlämmung getaucht um gewünschte Mengen der Beschichtung zu erzielen. Nach dem Calcinieren bei 450°C eine Stunde enthielt der katalysierte Monolith 55 g/ft^3 (1,94 g/dm^3) Pd, 10 g/ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt 0.97 g/Inch^3 (59,2 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,8 g/Inch^3 (4,8 g/dm^3) CeO_2, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,14 g/Inch^3 (8,54 g/dm^3) ZrO_2 und 0,06 g/Inch^3 (3,66 g/dm^3) BaO, 0,5 g/Inch^3 (30,5 g/dm^3) Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund und 0,07 g/Inch^3 (4,27 g/dm^3). Eine zweite Beschichtung mit identischer Zusammensetzung wie die zweite Beschichtung aus Beispiel 4 wurde über die erste Beschichtung aufgebracht. Nach dem Calcinieren bei 450°C für eine Stunde, enthielt der fertiggestellte katalytische Monolith 110 Gramm g/ft^3 (3,88 g/dm^3) Pd und 10 g/ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt. Diese Katalysatorprobe wurde als Katalysator 6 bezeichnet.

Beispiel 7

[0133] Ein zweischichtiger Katalysator wurde gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt. 2 g/ft^3 (0,071 g/dm^3) Rh getragen von einem Aluminiumoxid wurde in die zweite Beschichtungszusammensetzung des Beispiels 4 eingeführt.

[0134] Die erste Beschichtung dieses Katalysators wies die gleiche Zusammensetzung wie Beispiel 4 auf.

[0135] 270 Gramm Aluminiumoxidpulver (Oberfläche 150 m^2/g) wurde mit einer Rhodiumnitratlösung enthaltend 1,16 Gramm Rh getränkt. Das Rh erhaltende Aluminiumoxidpulver wurde mit den zweiten Schichtbestandteilen aus Beispiel 4 in einer Kugelmühle gemischt, um eine Waschbeschichtungsaufschlämmung zu erhalten. Der Monolith, welcher mit der ersten Schicht beschichtet war, wurde in die zweite Beschichtungsaufschlämmung getaucht, um gewünschte Mengen der Beschichtung zu erhalten. Nach dem Calcinieren bei 450°C eine Stunde wies der Monolith eine zusätzliche Beschichtung auf, enthaltend 1,4 g/Inch^3 (85,4 g/dm^3) Beschichtung auf, enthaltend 55 g/Ft^3 Pd, 2 g/Ft^3 Rh, 0,97 g/Inch^3 (51,2 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) Nd203, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) ZrO_2 und 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) BaO, Der fertiggestellte katalysierte Monolith enthielt 110 g/ft^3 (3,88 g/dm^3) Pd und 2 g/ft^3 (0,071 g/dm^3) Rh. Diese Katalysatorprobe wurde als Katalysator 7 bezeichnet.

Beispiel 9

[0136] Ein zweischichtiger Katalysator wurde gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hergestellt. 10 g/Ft^3 (0,353 g/dm^3) Pd und 2 Gram g/Ft^3 Rh wurden in die zweite Beschichtungszusammensetzung des Beispiels 4 eingeführt.

[0137] Die erste Beschichtung dieses Katalysators wies die identische Zusammensetzung wie Beispiel 4 auf.

[0138] 270 Gramm eines 2,15%-gen Pt/Aluminiumoxidpulver hergestellt im Beispiel 4, wurde des weiteren mit einer Rhodiumnitratlösung enthaltend 1,16 Gramm Rh getränkt. Das Pt/Rh enthaltende Aluminiumoxidpulver wurde mit den zweiten Beschichtungsbestandteilen aus Beispiel 4 in einer Kugelmühle gemischt, um eine Beschichtungsaufschlämmung zu bilden. Nach dem Calcinieren bei 450°C eine Stunde wies der Monolith eine zusätzliche Beschichtung auf, enthaltend 55 g/ft^3 (1,9 g/dm^3) Pd, 10 g/ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt, 2 g/ft^3 (0,71 g/dm^3) RH, 0,97 g/Inch^3 (5,92 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) Nd_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) ZrO_2 und 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) BaO, Der fertiggestellte katalysierte Monolith enthielt 110 g/ft^3 (3,88 g/dm^3) 50 Pd und 10 g/ft^3 (0,0353 g/dm^3) Pd und 2 g/ft^3 (0,07 g/dm^3) Rh. Diese Katalysatorprobe

wurde als Katalysator 8 bezeichnet.

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

[0139] Vergleichskatalysator, nicht gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0140] Ein Katalysator mit einer Schicht wurde hergestellt indem die erste Beschichtungsaufschlämmung und die zweite Beschichtungsaufschlämmung aus Beispiel 8 miteinander kombiniert wurden um eine Beschichtungsaufschlämmung zu erzielen. Ein Cordiertmonolith mit 400 Zellen/Inch^2 wurde in die Aufschlämmung eingetaucht, um gewünschte Mengen einer Beschichtung zu erzielen. Nach dem Calcinieren bei 450°C für eine Stunde in Luft enthielt der fertiggestellte katalysierte Monolith 110 g/ft^3 (3,88 g/dm^3) Pd, 10 g/ft^3 (0,353 g/dm^3) Pt, 2 g/ft^3 (0,071 g/dm^3) Rh, 1,67 g/Inch^3 (10,2 g/dm^3) Aluminiumoxid, 0,8 g/Inch^3 (48,8 g/dm^3) CeO_2, 0,2 g/Inch^3 (12,2 g/dm^3) La_2O_3, 0,1 g/Inch^3 (6,1 g/dm^3) Nd_2O_3, 0,24 g/Inch^3 (14,6 g/dm^3) ZrO_2 0,16 g/Inch^3 (9,76 g/dm^3) BaO, 0,5 g/Inch^3 (30,5 g/dm^3) gemeinsam gebildetes Cerdioxid-Zirconiumdioxidverbund und 0,07 g/Inch^3 (4,27 g/dm^3) NiO. Diese Katalysatorprobe wurde als Katalysator C2 bezeichnet.

Beispiel 10

[0141] Kerne mit 1,5 Inch (38, 1 mm) im Durchmesser und 3 Inch (76,2 mm) Länge wurden geschnitten und aus jedem der monolithischen Katalysatoren C1, Beispiel 5, Beispiel 6, Beispiel 7, Beispiel 8 und C2 geschnitten. Die Kerne wurden jeweils in einen Laborreaktor eingeführt und bei 950°C 24 Stunden in einem Stickstoffstromfluß enthaltend 10% Wasser bei 25000 Raumgeschwindigkeit gealtert. Die gealterten Katalysatorkerne wurden einzeln in einen Labortestreaktor eingeführt und überprüft, unter Verwendung einer simulierten Abgaszusammensetzung, wobei eine Strömung von j: 0,5 A/F bei 1 Hz bei einem stoichiometrischen Einstellwert und 50000 Raumgeschwindigkeit eingesetzt wurde. Die mittlere Zufuhrgaszusammensetzung bei den Ermittlungsbedingungen erhielt 0,72% CO, 0,24% H_2, 0,63% O_2, 1400 ppm NO, 230 ppm C_3H_6, 230 ppm C_3H_8, 10% H_2, 16% CO_2, 45 ppm SO_2 und Rest N_3. Die Resultate der Niedrigleistung und Umwandlungsleistung bei 450°C sind jeweils in den Tabellen II und III dargestellt.

Tabelle II

Niedrigleistung gealterter monolithischer Katalysatoren							
Niedrigaktivitäten (bis zu 460°C)							
Katalysator	HC (°C)				CO (°C)		NO (°C)
	T_{50}	T_{75}	T_{90}	T_{50}	T_{75}	T_{50}	75
C1	315	369	-	302	329	304	:
Beispiel 5	311	353	-	305	313	309	
Beispiel 6	313	345	-	303	323	303	-
Beispiel 7	311	370	459	306	319	298	312
Beispiel 8	295	337	441	287	306	278	289
C2	316	396	-	302	336	399	-
T_{50}, T_{75} UND T_{90} stellen jeweils Temperaturen, um 50%, 75% und 90% Umwandlungsleistung zu erzielen.							

Tabelle

Umwandlungsleistung	gealterter monolithisc	her Katalysatoren	
Katalysator	HC	CO	NO
C1	85	80	67
Beispiel 5	89	84	67
Beispiel 6	89	82	70
Beispiel 7	90	81	70
Beispiel 8	91	85	78
C2	85	82	68

[0142] Unter Bezugnahme auf Tabelle II und III wird deutlich, dass die Zugabe von Pt (d. h. Beispiel 5 und Beispiel 6), Rh (d. h. Beispiel 7) und Pt/Rh (d. h., Beispiel 8) zu der schichtförmigen Pd Zusammensetzung aus Beispiel 4 (Katalysator C1) die Katalysatorleistung und Umwandlungsleistung insbesondere hinsichtlich der Kohlenwasserstoff und NOx Umwandlung verbessert. Es wird des weiteren deutlich, dass homogene (einschichtige Zusammensetzung des Pt/Pd/Rh (Katalysator C2) die Leistung gegenüber der schichtförmigen Pd Zusammensetzung (Katalysator C1) nicht zeigt, auch wenn zusätzliche Mengen der Platinbestandteile enthalten sind. Die Zugabe von Pt und/oder Rh zu dem Katalysator enthaltend Palladium in dem diskret geschichteten Verbund der vorliegenden Erfindung führt zu den überlegenden Wirkungen.

Patentansprüche

1. Ein katalytischer Gegenstand, umfassend einen stromauf liegenden Bereich und einen stromab liegenden Bereich:
wobei der stromab liegende Bereich umfasst:
ein stromab liegendes Substrat;
eine stromab liegende Schicht auf dem stromab liegenden Substrat, wobei die stromab liegende Schicht umfasst:
wenigstens einen stromab liegenden Palladiumbestandteil;
einen stromab liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem stromab liegenden Palladiumbestandteil;
gegebenenfalls einen stromab liegenden Zirkoniumbestandteil;
gegebenenfalls wenigstens einen stromab liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und gegebenenfalls wenigstens einen stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen; und
wobei der stromauf liegende Bereich umfasst:
ein stromauf liegendes Substrat;
eine stromauf liegende Schicht auf dem stromauf liegenden Substrat,
wobei die stromauf liegende Schicht umfasst:
wenigstens einen stromauf liegenden Palladiumbestandteil;
einen stromauf liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil, vorausgesetzt, dass sich der Sauerstoffspeicherbestandteil nicht in innigem Kontakt mit dem stromauf liegenden Palladiumbestandteil befindet;
gegebenenfalls einen stromauf liegenden Zirkoniumbestandteil;
gegebenenfalls wenigstens einen stromauf liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und gegebenenfalls wenigstens einen stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

2. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der stromauf liegende Bereich und der stromab liegende Bereich der stromauf liegende Bereich und der stromab liegende Bereich eines einzelnen Substrats sind.

3. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 2, wobei das einzelne Substrat ein Wabenkemsubstrat ist.

4. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 1, wobei der stromauf liegende Bereich ein stromauf liegendes Substrat umfasst und wobei der stromab liegende Bereich ein stromab liegendes Substrat umfasst, welches von dem stromauf liegenden Substrat getrennt ist.

5. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 4, wobei das stromauf liegende Substrat und das stromab liegende Substrat Wabenkörpersubstrate sind.

6. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der stromab liegende Palladiumbestandteil im Wesentlichen der einzige Platinmetallbestandteil in der stromab liegenden Schicht ist; und wobei der stromauf liegende Palladiumbestandteil im Wesentlichen der einzige Platinmetallbestandteil in der stromauf liegenden Schicht ist.

7. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei wenigstens einer der stromauf und stromab liegenden Schichten des Weiteren ein anderes Platinmetallbestandteil als Palladium umfasst.

8. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 7, wobei die stromab liegende Schicht wenigstens einen stromauf liegenden Platinmetallbestandteil umfasst, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Platin-, Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumbestandteilen.

9. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 8, wobei der stromab liegende Platinmetallbestandteil gewählt ist aus Platin, Rhodium und einer Mischung aus Platin- und Rhodiumbestandteilen.

10. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 7, 8 oder 9, wobei die stromauf liegende Schicht wenigstens einen stromauf liegenden Platinmetallbestandteil umfasst, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Platin-, Rhodium-, Ruthenium- und Iridiumbestandteilen.

11. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 10, wobei der stromauf liegende Platinmetallbestandteil gewählt ist aus Platin, Rhodium und einer Mischung aus Platin- und Rhodiumbestandteilen.

12. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die stromab liegende Schicht einen stromab liegenden Träger umfasst und die stromauf liegende Schicht einen stromauf liegenden Träger umfasst.

13. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 12, wobei die stromab und stromauf liegenden Träger Verbindungen sind, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Siliciumdioxid-, Aluminiumoxid- und Titandioxidverbindungen.

14. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 12 oder 13, wobei die stromab und stromauf liegenden Träger aktivierte Verbindungen sind, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Aluminosilikaten, Aluminiumoxid-Zirkoniumdioxid, Aluminiumoxid-Chromdioxid, und Aluminiumoxid-Cerdioxid.

15. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 14, wobei die stromab und stromauf liegenden Träger aus aktiviertem Aluminiumoxid bestehen.

16. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 15, wobei der stromab liegende Sauerstoffspeicherbestandteil gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cer- und Praseodymverbindungen.

17. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 16, wobei der stromab liegende Sauerstoffspeicherbestandteil Cerdioxid ist.

18. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 17, wobei die stromab liegende Sauerstoffspeicherzusammensetzung aus einer wasserlöslichen Verbindung abgeleitet ist.

19. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei wenigstens 0,183 g/dm^3 (wenigstens 0,003 g/inch^3) jedes der stromab und stromauf liegenden Palladiumbestandteile vorhanden ist.

20. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei die stromab liegende Schicht wenigstens einen umfasst aus:
einem stromab liegenden Zirkoniumbestandteil,
wenigstens einen stromab liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und
wenigstens einen stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

21. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 20, wobei die stromauf liegende Schicht wenigstens einen umfasst, aus:
einem stromauf liegenden Zirkoniumbestandteil;
wenigstens einem stromauf liegenden Erdalkalimetallbestandteil; und
wenigstens einem stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

22. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 21, abhängig von Anspruch 20, wobei vorhanden ist:
zwischen 0,183 bis 36,6 g/dm^3 (0,003 bis 0,6 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden Palladiumbestandteils;
zwischen 0 bis 3,97 g/dm^3 (0 bis 0,065 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden anderen Platinmetalls als Palladium;
zwischen 9,15 bis 122 g/dm^3 (0,15 bis 2,0 g/inch^3) eines stromab liegenden Trägers; wenigstens 3,05 g/cm^3 (wenigstens 0,05 g/inch^3) des stromab liegenden Sauerstoffspeicherbestandteils in innigem Kontakt mit dem Palladiumbestandteil;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden Erdalkalimetallbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) eines stromab liegenden Zirkoniumbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteils, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen;
zwischen 0,183 bis 36,6 g/dm^3 (0,003 bis 0,6 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden Palladiumbestandteils;
zwischen 0 bis 3,97 g/dm^3 (0 bis 0,065 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden anderen Platinmetalls als Palladium;
zwischen 9,15 bis 122 g/dm^3 (0,15 g/inch^3 bis 2,0 g/inch^3) eines stromauf liegenden Trägers;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 g/inch^3 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden Erdalkalimetallbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 g/inch^3 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteils, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen; und
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) des stromauf liegenden Zirkoniumbestandteils.

23. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 21, abhängig von Anspruch 20, wobei vorhanden ist:
wenigstens 0,183 g/dm^3 (wenigstens 0,003 g/inch^3) jedes der stromab und stromauf liegenden Palladiumbestandteile;
zwischen 9,15 bis 122 g/dm^3 (0,15 bis 2,0 g/inch^3) eines stromab liegenden Trägers; wenigstens 3,05 g/dm^3 (wenigstens 0,05 g/inch^3) des stromab liegenden Sauerstoffspeicherbestandteiles in innigem Kontakt mit dem stromab liegenden Palladiumbestandteil;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden Erdalkalimetallbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) eines stromab liegenden Zirkoniumbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteils, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen;
zwischen 9,15 bis 122 g/dm^3 (0,15 g/inch^3 bis 2,0 g/inch^3) eines stromauf liegenden Trägers;
zwischen 0 bis 122 g/dm^3 (0,0 bis 2,0 g/inch^3) einer stromauf liegenden schüttfähigen (bulk) Sauerstoffspeicherzusammensetzung;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 g/inch^3 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden Erdalkalimetallbestandteils;
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 g/inch^3 bis 0,5 g/inch^3) wenigstens eines stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteils, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen; und
zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 bis 0,5 g/inch^3) des stromauf liegenden Zirkoniumbestandteils.

24. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 23, wobei jeweils zwischen 0 bis 3,97 g/dm^3 (0 bis 0,065 g/inch^3) jedes der stromauf und stromab liegenden anderen Platinmetallbestandteile als Palladium vorhanden ist.

25. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 20 bis 24, wobei wenigstens ein stromab liegen-

der Erdalkalimetallbestandteil und wenigstens ein stromauf liegender Erdalkalimetallbestandteil von einem Metall abgeleitet sind, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Magnesium, Barium, Calcium und Strontium.

26. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 25, wobei wenigstens ein stromab oder stromauf liegender Erdalkalimetallbestandteil abgeleitet ist von einem Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Strontium und Barium.

27. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 26, wobei der stromab liegende Erdalkalimetallbestandteil Bariumoxid ist.

28. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 26 oder 27, wobei der stromab liegende Erdalkalimetallbestandteil Strontiumoxid ist.

29. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 20 bis 28, wobei wenigstens einer des stromab liegenden Seltenerdmetallbestandteils und des stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteils von Lanthan abgeleitet ist.

30. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 20 bis 29, wobei wenigstens einer der stromab und stromauf liegenden Seltenerdmetallbestandteile von Neodym abgeleitet ist.

31. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 30, wobei der stromauf liegende Seltenerdmetallbestandteil von Neodym abgeleitet ist.

32. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 31, wobei wenigstens eine der stromab und stromauf liegenden Schichten des Weiteren einen Nickel- oder einen Eisenbestandteil umfasst.

33. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 32, wobei die stromab liegende Schicht einen Nickel- oder Eisenbestandteil umfasst.

34. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 32 oder 33, wobei wenigstens einer der stromab und stromauf liegenden Schichten zwischen 1,53 bis 30,5 g/dm^3 (0,025 g/inch^3 bis 0,5 g/inch^3) eines Nickelbestandteils umfasst.

35. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 34, wobei wenigstens eine der stromab und stromauf liegenden Schichten des Weiteren einen teilchenförmigen Verbund aus Zirkoniumdioxid und Seltenerdoxid umfasst.

36. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 35, wobei das Seltenerdoxid Cerdioxid ist und gegebenenfalls des Weiteren Lanthandioxid, Neodymdioxid oder eine Mischung dieser umfasst.

37. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 34, wobei wenigstens eine der stromab und stromauf liegenden Schichten des Weiteren zwischen 6,10 bis 122 g/dm^3 (0,1 g/inch^3 bis 2,0 g/inch^3) eines teilchenförmigen Verbundes aus Zirkondioxid und Cerdioxid umfasst und gegebenenfalls des Weiteren Lanthandioxid, Neodymdioxid und Mischungen dieser.

38. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 37, wobei der teilchenförmige Verbund aus Zirkoniumdioxid und Cerdioxid 60 bis 90 Gew.-% Zirkoniumdioxid, 10 bis 30 Gew.-% Cerdioxid und zwischen 0 bis 10 Gew.-% Seltenerdoxide, umfassend Lanthandioxid, Neodymdioxid und Mischungen dieser umfasst.

39. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 35 bis 38, wobei die stromauf liegende Schicht den teilchenförmigen Verbund umfasst.

40. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 39, wobei die stromab liegende Schicht eine schüttfähige stromab liegende Sauerstoffspeicherzusammensetzung umfasst, welche sich in innigem Kontakt mit dem Palladiumbestandteil befindet.

41. Katalytischer Gegenstand nach Anspruch 40, wobei die schüttfähige stromab liegende Sauerstoffspeicherzusammensetzung einen schüttfähigen Sauerstoffspeicherbestandteil umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus schüttfähigem Cerdioxid und schüttfähigem Praseodymoxid.

42. Katalytischer Gegenstand nach einem der Ansprüche 1 bis 41, wobei die stromab liegende Schicht des Weiteren eine zweite schüttfähige stromab liegende Sauerstoffspeicherzusammensetzung umfasst.

43. Verfahren zur Bildung eines katalytischen Gegenstandes, umfassend einen stromauf liegenden Bereich, welcher ein stromauf liegendes Substrat umfasst, und einen stromab liegenden Bereich, welcher ein stromab liegendes Substrat umfasst, wobei das Verfahren die Schritte umfasst:
Bilden auf dem stromab liegenden Substrat einer stromab liegenden Schicht, umfassend:
gegebenenfalls einen stromab liegenden Träger,
einen stromab liegenden Palladiumbestandteil;
einen Sauerstoffspeicherbestandteil in innigem Kontakt mit dem Palladiumbestandteil; und
Formen auf der stromauf liegenden Substrat einer stromauf liegenden Schicht, umfassend:
gegebenenfalls einen stromauf liegenden Träger;
einen stromauf liegenden Palladiumbestandteil;
und einen stromauf liegenden Sauerstoffspeicherbestandteil, vorausgesetzt, dass der stromauf liegende Sauerstoffspeicherbestandteil sich nicht in innigem Kontakt mit dem stromauf liegenden Palladiumbestandteil befindet.

44. Verfahren nach Anspruch 43, des Weiteren umfassend den Schritt des Zugebens eines Nickelbestandteils zu wenigstens einer der stromab und stromauf liegenden Schichten.

45. Verfahren nach Anspruch 43 oder 44, des Weiteren umfassend den Schritt des Zugebens eines teilchenförmigen Zircondioxid- und Cerdioxidverbundes, gegebenenfalls des Weiteren umfassend Lanthandioxid, Neodymdioxid oder eine Mischung dieser, zu wenigstens einer der stromab und stromauf liegenden Schichten.

46. Verfahren nach Anspruch 43, 44 oder 45, wobei wenigstens 0,183 g/dm^3 (wenigstens 0,003 g/inch^3) jedes der stromab und stromauf liegenden Palladiumbestandteile vorhanden ist.

47. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 46, des Weiteren umfassend die Schritte: V
erbinden wenigstens eines wasserlöslichen oder dispergierbaren stromab liegenden Palladiumbestandteils und fein verteiltem feuerfesten Oxid mit hoher Oberfläche mit einer wässrigen Flüssigkeit, um eine erste Lösung oder Dispersion zu bilden, welche ausreichend trocken ist, um im Wesentlichen die ganze Flüssigkeit zu absorbieren;
Mischen der ersten Lösung oder Dispersion mit anderen stromab liegenden Schichtbestandteilen, umfassend einen löslichen Sauerstoffspeicherbestandteil, um mit dem stromab liegenden Palladiumbestandteil in innigem Kontakt zu stehen; Formen der stromab liegenden Schicht aus der ersten Lösung oder Dispersion auf dem Substrat;
Umwandeln der Palladiumbestandteile in der resultierenden stromab liegenden Schicht in eine wasserunlösliche Form;
Kombinieren wenigstens eines wasserlöslichen oder dispergierbaren zweiten Palladiumbestandteils und fein verteiltem, feuerfestem Oxid mit hoher Oberfläche mit einer wässrigen Flüssigkeit, um eine zweite Lösung oder Dispersion zu bilden, welche ausreichend trocken ist, um im Wesentlichen die ganze Flüssigkeit zu absorbieren;
Formen der stromauf liegenden Schicht aus der zweiten Lösung oder Dispersion auf dem Substrat; und
Umwandeln der Palladiumbestandteile in der resultierenden stromauf liegenden Schicht in eine wasserunlösliche Form.

48. Verfahren nach Anspruch 47, wobei die ersten und zweiten Palladiumbestandteile Palladiumnitrat sind.

49. Verfahren nach Anspruch 47 oder 48, des Weiteren umfassend die Schritte des Formens einer stromab liegenden Schicht auf einem Wabenkemsubstrat.

50. Verfahren nach Anspruch 47, 48 oder 49, wobei der Schritt des Umwandelns der ersten Palladiumbestandteile das Calcinieren der stromab liegenden Schicht umfasst.

51. Verfahren nach einem der Ansprüche 47 bis 50, wobei der Schritt des Umwandelns der zweiten Palladiumbestandteile das Calcinieren der stromauf liegenden Schicht umfasst.

52. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 51, des Weiteren umfassend die Schritte:
Zerkleinern des wasserunlöslichen, ersten Palladiumbestandteils in einer ersten Beschichtungsaufschlämmung,

Formen einer stromab liegenden Schicht aus der ersten Aufschlämmung, und Trocknen der ersten Aufschlämmung; und
Zerkleinern der wasserunlöslichen zweiten Palladiumbestandteile in einer zweiten Beschichtungsaufschlämmung;
Formen einer stromauf liegenden Schicht aus der zweiten Aufschlämmung, und Trocknen der zweiten Aufschlämmung.

53. Verfahren nach Anspruch 52, wobei das Zerkleinern eine Aufschlämmung bereitstellt, in welcher die meisten der Feststoffe Teilchengrößen von weniger als 10 μm (10 Mikrometer) aufweisen.

54. Verfahren nach Anspruch 52 oder 53, wobei wenigstens eine der ersten und zweiten Aufschlämmungen Essigsäure oder Salpetersäure enthält.

55. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 54, wobei der resultierende Verbund calciniert wird.

56. Verfahren nach Anspruch 55, wobei der resultierende Verbund bei einer Temperatur von wenigstens 250°C calciniert wird.

57. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 56, des Weiteren umfassend den Schritt des Mischens der ersten Lösung oder Dispersion mit einem ersten wasserlöslichen oder dispergierbaren Platinmetallbestandteil, welcher kein Palladiumbestandteil ist, einem ersten Zirkoniumbestandteil, wenigstens einem ersten Erdalkalimetallbestandteil, und wenigstens einem ersten Seltenerdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

58. Verfahren nach einem der Ansprüche 43 bis 57, des Weiteren umfassend den Schritt des Mischens der zweiten Lösung oder Dispersion mit einem zweiten wasserlöslichen oder dispergierbaren Platingruppenmetallbestandteil, welcher kein Palladiumbestandteil ist, einem zweiten Zirkoniumbestandteil, wenigstens einem zweiten Erdalkalimetallbestandteil und wenigstens einem zweiten seltenen Erdmetallbestandteil, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Lanthanmetallbestandteilen und Neodymmetallbestandteilen.

59. Verfahren zur Behandlung eines Gases, umfassend Stickstoffoxid, Kohlenstoffmonoxid und Kohlenwasserstoff, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen des Gases mit einem katalytischen Gegenstand umfasst, wie in einem der Ansprüche 1 bis 42 aufgezählt, oder mit einem katalytischen Gegenstand, geformt durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 43 bis 58.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen