



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 31 417 T2 2006.10.26**

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 941 757 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 31 417.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 104 579.0**

(96) Europäischer Anmeldetag: **08.03.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **15.09.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **24.05.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **26.10.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01D 53/94 (2006.01)**

**B01J 23/00 (2006.01)**

**B01J 23/34 (2006.01)**

**B01J 23/83 (2006.01)**

**B01J 23/89 (2006.01)**

**B01J 37/02 (2006.01)**

**B01J 35/00 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**5653098            09.03.1998        JP**

**21534398          30.07.1998        JP**

**22415198          07.08.1998        JP**

(73) Patentinhaber:

**Nissan Motor Co., Ltd., Yokohama, Kanagawa, JP**

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &**

**Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, GB**

(72) Erfinder:

**Suga, Katsuo, Yokohama-shi, Kanagawa**

**236-0032, JP; Nakamura, Masanori, Yokosuka-shi,**

**Kanagawa 237-0062, JP**

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung zur Reinigung von sauerstoffreichem Abgas**

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**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung von Kohlenwasserstoffen (HC), Kohlenstoffmonoxid (CO) und Stickstoffoxiden (NO<sub>x</sub>), welche in dem Abgas von Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen und Dampfkesseln enthalten ist. Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere einen Katalysator, welcher in der Lage ist, ein sauerstoffreiches Abgas zu reinigen, indem das in dem sauerstoffreichen Abgas enthaltene NO<sub>x</sub> entfernt wird. Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Reinigung eines Abgases.

**[0002]** In den letzten Jahren gab es eine große Nachfrage nach Kraftfahrzeugen mit geringem Kraftstoffverbrauch, im Hinblick auf die Möglichkeit, dass sich die Benzinressourcen erschöpfen und aufgrund der Probleme der Erderwärmung. Insbesondere besteht eine starke Forderung nach Magermotorkraftfahrzeugen auf dem Gebiet der Benzinmotorfahrzeuge.

**[0003]** Solch ein Magermotortahrzeug wird auf der mageren Seite mit einem so großen Luft/Kraftstoff-Verhältnis (A/F) wie möglich während des normalen Betriebs betrieben, so dass ein sauerstoffreiches Luft-Kraftstoff-Gemisch verbrannt wird und auf diese Weise die Forderungen nach einem geringeren Brennstoffverbrauch erfüllt werden. JP-A-9-184441 offenbart eine Steuerungseinrichtung des Luft/Kraftstoff-Verhältnisses eines Verbrennungsmotors, welcher auf der mageren Seite betrieben werden kann. In dem Fall eines sauerstoffreichen (mageren) Luft/Kraftstoff-Gemisches erhöht sich der Sauerstoffgehalt eines Abgases nach der Verbrennung. Wenn dieses Abgas durch einen herkömmlichen Drei-Wege-Katalysator fließen kann, wird die Oxidationswirkung aktiver und die Reduktionswirkung wird inaktiver. Im Hinblick darauf, ist es erwünscht, einen Katalysator bereitzustellen, der auch auf der mageren Seite, d.h. in einem sauerstoffreichen Abgas, NO<sub>x</sub> ausreichend entfernen kann, indem NO<sub>x</sub> zu N<sub>3</sub> reduziert werden kann. Die ungeprüfte japanische Patentveröffentlichung JP-A-5-168860 offenbart einen Katalysator mit einem porösen Träger, welcher Platin und Lanthan trägt.

**[0004]** Wenn Schwefel in dem Kraftstoff und/oder Schmieröl enthalten ist, kann der Schwefel in der Form von Schwefeloxid in das Abgas abgegeben werden. Dieses Schwefeloxid kann die NO<sub>x</sub>-Reinigungsfähigkeit des oben genannten Katalysators reduzieren, welcher in der Lage ist, NO<sub>x</sub> zu entfernen. Daher ist es erwünscht, einen Katalysator bereitzustellen, welcher in der Lage ist, diese Reduktion der NO<sub>x</sub>-Reinigungsfähigkeit, welche durch Schwefel bewirkt wird, zu unterdrücken. US 5,472,673, welche der JP-A-6-58138 entspricht, offenbart eine Abgas-Reinigungseinrichtung mit einer Schwefel-Speichereinrichtung.

**[0005]** GB 2 322 309 offenbart einen Katalysator zur Reinigung eines Abgases. Der Katalysator weist ein Substrat und eine katalytische Beschichtung auf, welche darauf gebildet ist. Diese katalytische Beschichtung weist erste und zweite Körner auf. Das erste Korn umfasst einen porösen Träger, welcher darauf wenigstens eines aus Palladium und Rhodium trägt. Das zweite Korn umfasst ein Doppeloxyd, welches wenigstens eines aus Platin und Palladium darauf trägt. Dieses Doppeloxyd wird durch eine spezifische Formel dargestellt.

**[0006]** EP 0 532 024 A1 offenbart einen Katalysator zur katalytischen Reduktion eines Stickstoffoxids unter Verwendung eines Kohlenwasserstoffs und/oder einer sauerstoffhaltigen organischen Verbindung als ein Reduktionsmittel, umfassend ein Verbindungsoxid vom Perowskittyp dargestellt durch spezifische Formeln, wobei die Perowskitverbindung auf einem festen Säureträger getragen wird. Der Katalysator katalysiert selektiv eine Reaktion von Stickstoffoxid mit dem Reduktionsmittel auch in Anwesenheit von Sauerstoff, so dass Stickstoffoxid in den Emissionen wirksam reduziert werden kann, ohne dass eine große Menge des Reduktionsmittels notwendig wäre.

**[0007]** XP 002129191 zeigt Perowskite mit einem Mangel an dem A-Platz für die Reinigung eines Abgases per se.

**[0008]** Es ist ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung, eine Einrichtung zur Reinigung eines Abgases bereitzustellen, welches hinsichtlich der Fähigkeit der Reinigung von NO<sub>x</sub> verbessert ist, welches in einem sauerstoffreichen Abgas enthalten ist. Es ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Reinigung eines Abgases bereitzustellen.

**[0009]** Der Gegenstand wird gemäß der vorliegenden Erfindung durch eine Vorrichtung zum Reinigen eines Abgases gelöst, wobei die Vorrichtung einen ersten Katalysator zur Reinigung von NO<sub>x</sub> aus dem Abgas umfasst, wobei der erste Katalysator umfasst: ein erstes Pulver umfassend einen porösen Träger und wenigstens ein Edelmetall, welches auf dem porösen Träger aufgeladen ist, wobei das wenigstens eine Edelmetall gewählt

ist aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium; und ein zweites Pulver umfassend ein erstes Doppeloxyd, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



wobei  $\alpha$  eine Zahl ist, welche größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\beta$  eine Zahl ist, welche größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\delta$  eine Zahl ist, welche größer als 0 ist, Ln wenigstens ein erstes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Nd und Sm, A wenigstens ein zweites Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K und Cs und B wenigstens ein drittes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni und Mn, wobei jedes der ersten und zweiten Pulver einen mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4  $\mu\text{m}$  aufweist.

**[0010]** Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind in den weiteren Unteransprüchen angeführt. Im Folgenden wird die Erfindung im Detail erläutert, mittels verschiedener Ausführungsformen dieser zusammen mit den begleitenden Zeichnungen, wobei:

Die Figur eine schematische Ansicht darstellt, welche einen Motor zeigt, der mit einer Vorrichtung zur Reinigung eines Abgases ausgestattet ist.

**[0011]** Eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird im Folgenden im Detail beschrieben. Diese Vorrichtung wird zur Vereinfachung auch als "die erste Vorrichtung" bezeichnet. Tatsächlich besteht gemäß der ersten Ausführungsform die erste Vorrichtung nur aus dem obengenannten ersten Katalysator der Erfindung, und daher sind die erste Vorrichtung und der erste Katalysator äquivalent zueinander.

**[0012]** Wie oben ausgeführt, enthält der erste Katalysator das erste Pulver enthaltend einen porösen Träger und wenigstens ein Edelmetall gewählt aus Platin (Pt), Palladium (Pd) und Rhodium (Rh). Als das wenigstens eine Edelmetall ist es bevorzugt, nur Pd oder eine Kombination von Pd und Rh zu verwenden. Hierdurch weist der erste Katalysator eine verbesserte NOx-Absorptionsfähigkeit auf, aufgrund der Wechselwirkung des obengenannten ersten Doppeloxyds des zweiten Pulvers und des wenigstens einen Edelmetalls. Die Menge des wenigstens einen Edelmetalls ist nicht besonders beschränkt, solange der erste Katalysator eine ausreichende Fähigkeit hinsichtlich des Absorbierens von NOx und eine Fähigkeit als Drei-Wege-Katalysator aufweist. Die Menge des wenigstens einen Edelmetalls beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 g je Liter des ersten Katalysators. Wenn es weniger als 0,1 g ist, kann der erste Katalysator hinsichtlich der Fähigkeit als Drei-Wege-Katalysator unzureichend sein. Ist die Menge größer als 10 g, kann es unmöglich sein, weitere deutliche vorteilhafte Wirkungen zu erzielen. Wie später erläutert wird, umfasst der erste Katalysator wahlweise ein Substrat, um darauf eine katalytische Beschichtung zu tragen, enthaltend die ersten und zweiten Pulver. Es sollte festgehalten werden, dass das gesamte scheinbare Volumen des Substrats fast dem des ersten Katalysators entspricht. Daher sind das Substrat und der erste Katalysator miteinander hinsichtlich des scheinbaren Volumens austauschbar.

**[0013]** Wenigstens ein Teil des Edelmetalls ist auf einem porösen Träger, vorzugsweise auf Aluminiumoxid, aufgeladen. Solch ein Aluminiumoxid ist vorzugsweise eines mit einer hohen Wärmebeständigkeit. Insbesondere ist es bevorzugt, ein aktiviertes Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 50–300  $\text{m}^2/\text{g}$  zu verwenden. Es ist freigestellt, zu einem Aluminium als einen porösen Träger einen Zusatzstoff hinzuzufügen, wie Seltenerdelemente (z. B. Cer und Lanthan) und Zirkonium, um die Wärmebeständigkeit des Aluminiumoxids zu verbessern. Des Weiteren ist es freigestellt, zu dem ersten Katalysator einen Zusatzstoff hinzuzufügen, welcher herkömmlicher Weise bei einem Drei-Wege Katalysator eingesetzt wurde, um den ersten Katalysator hinsichtlich der Fähigkeit als ein Drei-Wegekatalysator unter einer sogenannten stöchiometrischen Bedingung zu verbessern. Beispiele solcher Zusatzstoffe sind Cerdioxid, Barium- und Zirkondioxid. Tatsächlich weist Cerdioxid eine Funktion des Speicherns von Sauerstoff auf. Barium weist eine Funktion der Verringerung der Zerstörung des Edelmetalls auf, welche durch die Haftung von Kohlenwasserstoffen (HC) an dem Edelmetall bewirkt wird. Zirkondioxid trägt zur Verbesserung des Rhodium hinsichtlich der Wärmebeständigkeit bei.

**[0014]** Wie in der allgemeinen Formel (1) dargestellt, enthält das erste Doppeloxyd des zweiten Pulvers (1) wenigstens ein erstes Element gewählt aus Seltenerdelementen von La, Ce, Nd und Sm, (2) wenigstens ein zweites Element gewählt aus Alkali-Elementen von K, Na und Cs und Erdalkalimetallen von Mg, Ca, Sr und Ba und (3) wenigstens ein drittes Element gewählt aus Übergangsmetallen von Fe, Co, Ni und Mn. Das erste Doppeloxyd, welches eine Perowskitstruktur mit einem Mangel an dem A-Platz aufweist, wie in der allgemeinen Formel (1) dargestellt, weist einen Sauerstoffmangel auf. Aufgrund dieses Sauerstoffmangels, kann NOx unter magerer Bedingung einfach auf dem ersten Doppeloxyd adsorbiert werden. Dies trägt zu der Verbesserung des

ersten Katalysators hinsichtlich der Fähigkeit der Reinigung von NO<sub>x</sub> bei. Im Allgemeinen neigen herkömmliche Doppeloxide vom Perowskittyp dazu, mit dem in dem Katalysator enthaltenen Aluminiumoxid zu reagieren, als eine Festphasenreaktion. Diese Reaktion kann die herkömmlichen Doppeloxide vom Perowskittyp bezüglich der katalytischen Aktivität inaktivieren. Um diese Inaktivierung zu verhindern, kann das Aluminiumoxid beschichtet sein, zum Beispiel mit Lanthan, bevor das Aluminiumoxid in Kontakt mit einem herkömmlichen Doppeloxid vom Perowskittyp gebracht wird. Alternativ kann das Aluminiumoxid durch ein anderes Element ersetzt werden, wie Zirkondioxid, welches gegenüber herkömmlichen Doppeloxiden vom Perowskittyp weniger reaktiv ist. Im Gegensatz zu solchen herkömmlichen Doppeloxiden vom Perowskittyp weist das erste Doppeloxid gemäß der Erfindung eine Perowskitstruktur mit einem A-Platz- Mangel auf. Hierdurch wird es möglich, eine Festphasenreaktion eines ersten Doppeloxids mit einem anderen Oxid (z.B. Aluminiumoxid) zu verhindern, welches in dem ersten Katalysator enthalten ist. Auf diese Weise weist das erste Doppeloxid eine verbesserte thermische Stabilität auf. Daher wird das erste Doppeloxid mit einer hohen NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit gehalten, auch nach dem Durchgang eines Abgases mit hoher Temperatur durch den ersten Katalysator. Daher weist der erste Katalysator sogar danach eine hohe NO<sub>x</sub>-Reinigungsfähigkeit auf.

**[0015]** Wie oben angeführt, ist  $\alpha$  der allgemeinen Formel (1) größer als 0 und kleiner als 1. Insbesondere beträgt  $\alpha$  nicht weniger als 0,2. Es ist bevorzugt, dass  $\beta$  der allgemeinen Formel (1) größer als 0 und kleiner als 1 ist. Ist  $\beta$  nicht geringer als 1, weist das erste Doppeloxid keine einphasige Perowskitstruktur auf. Wie oben erwähnt, ist  $\delta$  der allgemeinen Formel (1) größer als 0 und vorzugsweise kleiner als ungefähr 4. In der Erfindung weist das erste Doppeloxid eine Fähigkeit auf, NO<sub>x</sub> unter magerer Bedingung zu absorbieren, da ein Teil des Elementes A durch das Element Ln ersetzt wurde, wie in der allgemeinen Formel (1) dargestellt. Im Zusammenhang hiermit wird angenommen, dass NO<sub>x</sub> (z.B. NO) des Abgases zu NO<sub>2</sub> auf dem ersten Doppeloxid oxidiert wird, und anschließend wird dieses NO<sub>2</sub> in der Form einer Nitratgruppe oder einer ähnlichen auf einen Platz in der Nähe wenigstens eines zweiten Elementes absorbiert, gewählt aus Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K und Cs des ersten Doppeloxids. In anderen Worten ist es in der Erfindung wichtig, dass das erste Doppeloxid wenigstens ein zweites Element enthält, welches leicht mit NO<sub>2</sub> reagiert, um ein Nitrat (Nitrate) zu bilden. Es ist auch wichtig für die Erfindung, dass das erste Doppeloxid des Weiteren wenigstens ein drittes Element enthält, gewählt aus Übergangsmetallen aus Fe, Co, Ni und Mn, welche in der Lage sind, NO<sub>x</sub> zu NO<sub>2</sub> zu oxidieren. In der Erfindung kann ein Teil des ersten Doppeloxids, dargestellt durch die allgemeine Formel (1) zum Beispiel durch eine Mischung eines Oxids des Elements Ln, ein Oxid des Elements „A“ und ein Oxid des Elements B ersetzt werden, wobei Ln, A und B wie in der allgemeinen Formel (1) definiert sind. Die gewünschten Funktionen des ersten Doppeloxids können auch in diesem Fall erhalten werden. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es jedoch bevorzugt, die obengenannte teilweise Ersetzung des ersten Doppeloxids nicht durchzuführen, um die Funktion des ersten Doppeloxids zu maximieren. Auch nach dem Durchgang eines Abgases mit hoher Temperatur durch den ersten Katalysator existiert das erste Doppeloxid wie es ist, ohne die Zersetzung des ersten Doppeloxids in Oxide der Bestandteilelemente (Ln, A und B). Die Existenz eines Doppeloxids kann durch die Röntgenbeugungsanalyse bestätigt werden. Das erste Doppeloxid kann kleine Mengen an Verunreinigungen enthalten, solange die Verunreinigungen nicht die Funktionen des ersten Doppeloxids behindern. Tatsächlich kann Barium eine geringe Menge Strontium enthalten und Lanthan kann eine geringe Menge Cer, Neodym und/oder Samarium enthalten. In anderen Worten, können die Ausgangsmaterialien (d.h. Salze der Elemente Ln, A und B) kleine Mengen solcher Verunreinigungen enthalten.

**[0016]** Die Menge des ersten Doppeloxids ist nicht besonders begrenzt und beträgt vorzugsweise zwischen 20 bis 100 g je Liter des ersten Katalysators. In der Erfindung koexistiert das wenigstens eine Edelmetall des ersten Pulvers mit dem ersten Doppeloxid des zweiten Pulvers in dem ersten Katalysator. Aufgrund dieser Koexistenz wird der erste Katalysator unerwarteter Weise hinsichtlich der NO<sub>x</sub>-Reinigungsfähigkeit verbessert. In anderen Worten, absorbiert das erste Doppeloxid NO<sub>x</sub> unter mageren Bedingungen. Anschließend wird unter den stöchiometrischen oder fetten Bedingungen das absorbierte NO<sub>x</sub> von dem ersten Doppeloxid desorbiert und anschließend in der Anwesenheit des wenigstens einen Edelmetalls zu N<sub>2</sub> reduziert oder gereinigt.

**[0017]** Da jedes der ersten und zweiten Pulver einen mittleren oder durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4  $\mu\text{m}$  aufweist, ist der erste Katalysator hinsichtlich der NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit verbessert. Diese Verbesserung wird größer, wenn die Durchflussrate des Abgases durch den ersten Katalysator langsamer wird. Tatsächlich liegt der durchschnittliche oder mittlere Teilchendurchmesser vorzugsweise zwischen 2 bis 4  $\mu\text{m}$ . Der durchschnittliche Teilchendurchmesser des ersten oder zweiten Pulvers ist im Wesentlichen der gleiche wie der mittlere Teilchendurchmesser dessen. Das heißt es ist nicht notwendig zu sagen, dass die ersten und zweiten Pulver, die jeweils einen mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4  $\mu\text{m}$  aufweisen, auch in dem Umfang der Erfindung enthalten ist, obwohl der Ausdruck „mittlerer Teilchendurchmesser“ in den Ansprüchen anstelle des Ausdrucks durchschnittlicher Teilchendurchmesser verwendet wird. Der mittlere oder durchschnittliche Teilchendurchmesser der in der Erfindung verwendeten Pulver kann unter Ver-

wendung eines Teilchendurchmesser-Verteilungsmessers vom Laser-Zerstreuungstyp bestimmt werden.

**[0018]** Es ist bevorzugt, dass der erste Katalysator des Weiteren wenigstens ein viertes Element enthält, gewählt aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen, um die katalytische Aktivität des ersten Katalysators unter Bedingungen einer niedrigen Temperatur und einer reduzierten (Sauerstoffmangel) Bedingung zu verbessern. Das wenigstens eine vierte Element kann ausgewählt sein aus Lithium, Natrium, Kalium, Cer, Magnesium, Kalzium, Strontium und Barium. Der Gehalt beträgt vorzugsweise zwischen 1 bis 40 g je Liter des ersten Katalysators. Ist er weniger als 1 g, kann es schwierig sein, das Sintern von Palladium und die Zerstörung des ersten Katalysators, welche durch die HC-Adhäsion daran bewirkt wird, zu unterdrücken. Ist die Menge größer als 40 g, kann es unmöglich sein, eine weitere vorteilhafte Wirkung zu erzielen. Das wenigstens eine vierte Element kann hinsichtlich des Dispersionsvermögens in dem ersten Katalysator verbessert werden, indem der mittlere oder durchschnittliche Teilchendurchmesser jedes des ersten und zweiten Pulvers auf nicht mehr als 4 µm eingestellt wird, wie oben erwähnt. Das Ausgangsmaterial des wenigstens einen vierten Elements kann durch Tränkung des beschichteten Substrats mit einer katalytischen Beschichtung darauf aus den ersten und zweiten Pulvers durchgeführt werden, wie in den nachfolgenden Beispielen 1-7 und 1-8 gezeigt. Anschließend wird das resultierende beschichtete Substrat getrocknet und anschließend bei einer Temperatur von 200–600 °C in Luft und/oder unter Luftfluss gebrannt werden. Durch dieses Brennen erhält das wenigstens eine vierte Element eine Oxidform. Dieses Oxid des wenigstens einen vierten Elements reagiert nicht leicht mit einem weiteren Element des ersten Katalysators und verwandelt sich daher nicht leicht in ein Doppeloxid. Ist die Brenntemperatur niedriger als 200 °C, kann es schwierig sein, ein Oxid aus dem wenigstens einen vierten Element zu bilden. Ist sie höher als 600 °C, kann das Ausgangsmaterial (Salz) des wenigstens einen vierten Elements schnell zersetzt werden. Hierdurch kann das Substrat zerbrechen. Das Ausgangsmaterial des wenigstens einen vierten Elements hat vorzugsweise eine wasserlösliche Form wie Oxid, Acetat, Hydroxid, Nitrat und Karbonat. Hierdurch ist es möglich, das wenigstens eine vierte Element an Plätzen in der Nähe von zum Beispiel Palladium gut zu dispergieren. Wenn eine Kombination aus Alkalimetall und Erdalkalimetall als das wenigstens eine vierte Element verwendet wird, ist es möglich, eine Alkalimetallverbindung(en) und eine Erdalkalimetallverbindung(en) gleichzeitig oder getrennt voneinander auf das obengenannte beschichtete Substrat aufzubringen.

**[0019]** Das Verfahren zur Herstellung des ersten Doppeloxids ist nicht besonders begrenzt. Zum Beispiel kann das Verfahren umfassen: (a) das miteinander Vermischen von Salzen (z.B. Nitrat, Acetat, Karbonat, Zitrat und Hydrochlorid), aller der Elemente Ln, A und B der allgemeinen Formel (1) mit Mengen, um das erste Doppeloxid mit einer gewünschten chemischen Zusammensetzung einzustellen; (b) vorläufiges Brennen der resultierenden Mischung, gefolgt von einem Mahlen; und (c) Brennen der gemahlene Mischung zu dem ersten Doppeloxid. Alternativ kann das Verfahren umfassen (a) Vermischen der Salze aller Elemente Ln, A und B in Mengen, um das erste Doppeloxid mit einer gewünschten chemischen Zusammensetzung einzustellen; (b) Auflösen der resultierenden Mischung in Wasser; (c) wahlweise tropfenweises Zugeben einer Alkalilösung (z.B.  $\text{NH}_4\text{OH}$  und  $\text{NH}_3\text{OH}$ ) zu der resultierenden wässrigen Lösung, und hierdurch Bilden einer Ausfällung; und (d) Trocknen der Ausfällung, gefolgt von einem Brennen derselben, um so ein erstes Doppeloxid zu erhalten. Durch Verwendung der obengenannten Verfahren ist es möglich, das wenigstens ein Teil der Elemente Ln, A und B die Form des ersten Doppeloxids annimmt, dargestellt durch die allgemeine Formel (1).

**[0020]** Das Verfahren des Aufladens des wenigstens einen Edelmetalls auf dem porösen Träger bei der Herstellung des ersten Pulvers ist nicht besonders begrenzt und kann ein herkömmliches Verfahren sein, wie Trocknen durch Verdampfung, Abscheidung, Tränkung und Ionenaustausch, solange die Verteilung des wenigstens einen Edelmetalls auf dem porösen Träger nicht einseitig wird. Tatsächlich ist es bevorzugt, das Tränken einzusetzen, wenn Aluminiumoxid als poröser Träger verwendet wird. Das Ausgangsmaterial des wenigstens einen Edelmetalls, kann die Form von Salzen einer anorganischen Säure, Karbonat, Ammoniumsalz, Salz einer organischen Säure, Halogenid, Oxid, Natriumsalz, Aminkomplex und deren Mischungen annehmen. Insbesondere ist es bevorzugt, das Ausgangsmaterial in der Form von wasserlöslichen Salz zu verwenden im Hinblick auf die Verbesserung der katalytischen Aktivität des wenigstens einen Edelmetalls des ersten Pulvers. Im Fall des Ionenaustausches und der Tränkung kann das wenigstens eine Edelmetall in einer Lösung aufgelöst werden. In diesem Fall ist es optional, den pH-Wert der Lösung einzustellen, indem eine Säure oder eine Base hinzugefügt wird. Durch Einstellen des pH-Wertes kann es möglich sein, dass das wenigstens eine Edelmetall ein höheres Dispersionsvermögen auf dem porösen Träger aufweist.

**[0021]** Der erste Katalysator kann durch ein Verfahren hergestellt werden, umfassend: (a) Herstellen einer wässrigen Aufschlämmung enthaltend darin die ersten und zweiten Pulver; (b) Aufbringen der wässrigen Aufschlämmung auf ein Substrat des ersten Katalysators, so dass ein Vorläufer einer katalytischen Beschichtung des ersten Katalysators auf dem Substrat gebildet wird; und (c) Brennen des Vorläufers zu der katalytischen Beschichtung. Tatsächlich wird das Brennen vorzugsweise bei einer Temperatur von 400 bis 900 °C durchge-

führt. Vor dem Aufbringen der wässrigen Aufschlämmung, wird die wässrige Aufschlämmung vorzugsweise einem nassen Mahlen unterworfen, wodurch jedes der ersten und zweiten Pulver eingestellt wird, so dass sie einen mittleren oder durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4 µm aufweisen. Die Einrichtung zum Durchführen des nassen Mahlens ist nicht besonders beschränkt. Tatsächlich ist es möglich, eine herkömmliche Vibrationsmühle vom Kugeltyp zu verwenden. Ein gewünschter Teilchendurchmesser des ersten und zweiten Pulvers kann erhalten werden, indem der Kugeldurchmesser der Mühle, der Zeitraum zur Durchführung des nassen Mahlens, die Vibrationsamplitude und die Vibrationsfrequenz eingestellt wird. Das Substrat des ersten Katalysators ist nicht besonders beschränkt und kann aus herkömmlichen ausgewählt werden. Zum Beispiel ist es optional, ein wärmebeständiges monolithisches (wabenkörperförmiges) Substrat zu verwenden, hergestellt aus einer Keramik (z. B. Kordierit) oder einem Metallmaterial (z. B. rostfreier Stahl auf Ferritbasis). Alternativ ist es optional, eine Mischung der ersten und zweiten Pulver zu einer Wabenkörperform zu formen, ohne ein Substrat zu verwenden. In anderen Worten, kann der resultierende Wabenkörper, welcher aus den ersten und zweiten Pulvern hergestellt wird, als der erste Katalysator verwendet werden.

**[0022]** Eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird im Detail nachfolgend beschrieben. Diese Vorrichtung wird zur Vereinfachung als „zweite Vorrichtung“ bezeichnet. Gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform, wie in der Figur dargestellt, umfasst die zweite Vorrichtung **10** den obengenannten ersten Katalysator **12** und einen zweiten Katalysator **14**, welcher stromaufwärts des ersten Katalysators **12** in einem Durchgang **16** des Abgases angeordnet ist. Daher werden die obigen Beschreibungen des ersten Katalysators der ersten bevorzugten Ausführungsform hier nicht wiederholt.

**[0023]** Der zweite Katalysator (d.h. der stromaufwärts angeordnete Katalysator) umfasst wenigstens einen speziellen Bestandteil, welcher in der Lage ist, unter den mageren Bedingungen Schwefeloxide aus dem Abgas zu absorbieren und in der Lage ist, die Schwefeloxide von dort unter den stoichiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen freizusetzen oder zu desorbieren. Daher kann ein Abgas, das im Wesentlichen keine Schwefeloxide aufweist, unter der mageren Bedingung durch den ersten Katalysator fließen (d.h. den stromabwärts gelegenen Katalysator). Daher ist unter der mageren Bedingung der stromabwärts angeordnete NOx-Absorptionskatalysator (d.h. der erste Katalysator) in der Lage, nur NOx wirksam zu absorbieren, ohne dass die NOx-Absorption aufgrund der Schwefeloxide reduziert wird. Unter stoichiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen, werden die absorbierten Schwefeloxide von dem zweiten Katalysator freigegeben, und gleichzeitig wird das absorbierte NOx von dem ersten Katalysator freigegeben und anschließend gereinigt. Unter den stoichiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen können die von dem zweiten Katalysator freigegebenen Schwefeloxide in den ersten Katalysator fließen. Die Absorption der Schwefeloxide in den ersten Katalysator wird jedoch im Wesentlichen unter den stoichiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen unterdrückt. Daher ist es nicht notwendig, eine spezielle Vorrichtung bereitzustellen, welche den Durchfluss der Schwefeloxide, welche von dem zweiten Katalysator freigegeben wurden, in den ersten Katalysator stoppt.

**[0024]** Es gibt die vier folgenden Fälle des obengenannten wenigstens einen speziellen Bestandteil des zweiten Katalysators. In jedem der vier Fälle ist der zweite Katalysator hinsichtlich der Fähigkeit, die absorbierten Schwefeloxide freizusetzen, verbessert. In dem ersten Fall umfasst der wenigstens eine spezielle Bestandteil ein zweites Doppeloxid, das eine Kombination aus einem Aluminiumoxid und wenigstens einem fünften Element ist, gewählt aus Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y und La. In dem ersten Fall kann der wenigstens eine spezielle Bestandteil des Weiteren wenigstens ein sechstes Element umfassen, welches gewählt wird aus Fe, Mn, Co und Ni und auf dem zweiten Doppeloxid geladen ist. Hierdurch kann der zweite Katalysator des Weiteren hinsichtlich der Fähigkeit, Schwefeloxide freizusetzen, verbessert werden. In dem zweiten Fall umfasst der wenigstens eine spezielle Bestandteil ein Aluminiumoxid und ein drittes Doppeloxid, welches auf diesem Aluminiumoxid aufgeladen ist. Dieses dritte Doppeloxid umfasst das wenigstens eine fünfte Element und das wenigstens eine sechste Element. In dem dritten Fall umfasst der wenigstens eine spezielle Bestandteil ein viertes Doppeloxid und das wenigstens eine fünfte Element, welches auf dem vierten Doppeloxid aufgeladen ist. Dieses vierte Doppeloxid ist eine Kombination aus einem Aluminiumoxid und dem wenigstens einen sechsten Element. In dem vierten Fall umfasst der wenigstens eine spezielle Bestandteil ein fünftes Doppeloxid, welches eine Kombination des wenigstens einen fünften Elements, des wenigstens einen sechsten Elements und eines Aluminiumoxids ist. Dieser wenigstens eine spezielle Bestandteil des zweiten Katalysators ist vorzugsweise in einer Menge von 0,1–200 g je Liter des zweiten Katalysators vorhanden zu dem Zweck, die Schwefeloxide effektiv zu absorbieren und anschließend effektiv zu desorbieren. Tatsächlich enthält der zweite Katalysator vorzugsweise 1–30 Gew.-% des wenigstens einen fünften Elements zu dem Zweck des Absorbierens und anschließend Desorbierens von Schwefeloxiden. Des Weiteren enthält es wenigstens 0,1–10 Gew.-% des wenigstens einen sechsten Elements zum Zweck der Beschleunigung der Desorption der Schwefeloxide. Das Verfahren zur Herstellung jedes der zweiten, dritten, vierten und fünften Doppeloxide kann das gleiche sein,

wie das des ersten Doppeloxids der ersten bevorzugten Ausführungsform, und daher wird die Beschreibung hier nicht wiederholt.

**[0025]** Der zweite Katalysator der zweiten Vorrichtung umfasst des Weiteren vorzugsweise ein optionales Pulver, welches wenigstens ein Edelmetall enthält, das aus Platin, Palladium und Rhodium gewählt ist und auf einen porösen Träger aufgeladen ist, um die Fähigkeit des zweiten Katalysators Schwefeloxide zu absorbieren, zu verbessern. Die Menge des wenigstens einen Edelmetalls ist nicht besonders beschränkt und liegt vorzugsweise zwischen 0,1 bis 10 g je Liter des zweiten Katalysators. Das Verfahren zur Herstellung dieses optionalen Pulvers kann das gleiche sein, wie das bei der Herstellung des ersten Pulvers der ersten Ausführungsform und daher wird die Beschreibung hier nicht wiederholt.

**[0026]** Eine Einrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform wird im Folgenden im Detail beschrieben. Diese Vorrichtung wird zur Vereinfachung als „dritte Vorrichtung“ bezeichnet. Tatsächlich umfasst die dritte Vorrichtung gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform einen ersten Katalysator mit einer mehrschichtigen, katalytischen Beschichtung. Dieser erste Katalysator umfasst ein feuerfestes anorganisches Substrat; eine Grundsicht (base layer) gebildet auf dem Substrat; und eine Oberflächenschicht gebildet auf der Grundsicht. Wie später erläutert wird, wird es möglich, den direkten Kontakt der Schwefeloxide des Abgases mit dem NO<sub>x</sub>-absorbierenden Bestandteil der Grundsicht im Wesentlichen zu unterdrücken, indem die Oberflächenschicht auf der Grundsicht gebildet wird. Die Oberflächenschicht enthält vorzugsweise das zuvor genannte spezielle Element als ein Schwefelspeicherbestandteil.

**[0027]** Daher absorbiert die Oberflächenschicht Schwefeloxide unter den mageren Bedingungen und gibt die Schwefeloxide unter stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen frei oder desorbiert diese. Aufgrund des Freisetzens unter der stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingung ist die Oberflächenschicht in der Lage, Schwefeloxide erneut unter den nachfolgenden mageren Bedingungen zu absorbieren. Daher wird es möglich, die Menge an Schwefeloxiden, welche in die Grundsicht fließen, wesentlich zu reduzieren.

**[0028]** Die Basisschicht und die Oberflächenschicht umfassen jeweils erste und zweite Elemente, die jeweils aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Seltenerdelementen und Übergangsmetallen ausgewählt sind. Das erste Element der Grundsicht, als ein NO<sub>x</sub>-Absorptionsbestandteil wird durch M in der folgenden Reaktionsformel (1) dargestellt und ist so, dass  $dM_p(SO_4)_q$  in einer Reaktion dargestellt durch die folgende Formel (1) eine freie Reaktionsenergie oder Gibbsche Reaktionsenergie ( $\Delta G$ ) von nicht mehr als  $-350$  kJ/mol, zum Beispiel bei  $400$  °C aufweist,



wobei a, b, c und d Zahlen sind, so dass die Reaktionsformel (1) gebildet wird, und x, y, p und q Zahlen sind, die jeweils größer als 0 sind. Im Gegensatz dazu, wird das zweite Element der Oberflächenschicht als ein Schwefelspeicherbestandteil durch M' in der folgenden Reaktionsformel (2) dargestellt und ist so, dass  $dM'_p(SO_4)_q$  in einer Reaktion dargestellt durch die folgende Reaktionsformel (2) eine Gibbsche Reaktionsenergie ( $\Delta G$ ) von mehr als  $-350$  kJ/mol aufweist, zum Beispiel bei  $400$  °C,



wobei a, b, c und d Zahlen sind, so dass die Reaktionsformel (2) gebildet wird, und x, y, p und q Zahlen sind, die jeweils größer als 0 sind. Beispiele des ersten Elements sind Na, K, Ba, Cs und deren Mischungen. Im Gegensatz dazu, sind Beispiele des zweiten Elements Mg, Ca, Fe, Co, La und deren Mischungen.

**[0029]** Das oben definierte erste Element der Grundsicht weist eine extrem hohe NO<sub>x</sub>-Absorptions- oder Speicherfähigkeit auf. Wenn die Schwefeloxide des Abgases die Grundsicht erreichen, kann das erste Element mit den Schwefeloxiden unter der mageren Bedingung reagieren, um Sulfate des ersten Elements zu bilden. Diese Sulfate zersetzen sich kaum unter den stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen und es ist notwendig, eine sehr hohe Temperatur zur Zersetzung bereitzustellen. Daher können diese Sulfate der Grundsicht die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit der Grundsicht wesentlich zerstören. Um diese Zerstörung zu verhindern, wird die Oberflächenschicht auf der Grundsicht in der dritten Ausführungsform gebildet. Das oben definierte zweite Element der Oberflächenschicht dient als ein Schwefelspeicherbestandteil, wie im Folgenden erläutert wird. Wenn die Schwefeloxide des Abgases in den ersten Katalysator eingeführt werden, kann das zweite Element der Oberflächenschicht mit den Schwefeloxiden unter der mageren Bedingung reagieren, und so Sulfate des zweiten Elements bilden. Daher werden die Schwefeloxide des Abgases in der Oberflächenschicht fast verbraucht und erreichen kaum die Grundsicht. Des Weiteren können die Sulfate

des zweiten Elements, welche in der Oberflächenschicht gebildet werden, die Schwefeloxide daran hindern, die Grundschrift zu erreichen. Daher wird die Grundschrift mit einer überragenden NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit erhalten. Die Sulfate des zweiten Elements werden einfach unter stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen zersetzt, und geben so die Schwefeloxide von der Oberflächenschicht frei. Hierdurch gewinnt die Oberflächenschicht die Schwefeloxidabsorptionsfähigkeit zurück, um die Schwefeloxide unter den mageren Bedingungen zu absorbieren. Daher wird die Grundschrift mit einer überragenden NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit über einen langen Zeitraum gehalten, in dem die magere Bedingung und die stöchiometrische oder fetten Kraftstoff-Bedingung abgewechselt wird. Wenn der Motor kontinuierlich unter magerer Bedingung betrieben wird, ohne eine sogenannte fette Spitze (d.h. eine Unterbrechung der mageren Bedingung durch die stöchiometrische oder fette Kraftstoff-Bedingung) wird die Oberflächenschicht weiterhin Schwefeloxide aus dem Abgas absorbieren und schließlich keine mehr absorbieren. Das heißt, die Schwefelabsorption der Oberflächenschicht erreicht das Maximum. Auch unter diesen Bedingungen dient die Oberflächenschicht dazu, die Schwefeloxide im Wesentlichen daran zu hindern, in die Grundschrift zu fließen. Auf diese Weise behält die Grundschrift eine überragende NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit.

**[0030]** Die Oberflächenschicht weist auch eine NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit auf, diese ist jedoch im Vergleich mit der NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit der Grundschrift schlechter. Tatsächlich kann die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit der Oberflächenschicht durch die Bildung von Sulfaten des zweiten Elementes unter den mageren Bedingungen reduziert werden. Wie jedoch oben erwähnt, zersetzen sich diese Sulfate leicht unter den nachfolgenden stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen, um so die Schwefeloxide von der Oberflächenschicht freizusetzen. Hierdurch erhält die Oberflächenschicht die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit zurück.

**[0031]** Das Gewichtsverhältnis der Grundschrift zu der Oberflächenschicht liegt vorzugsweise zwischen 1:3 bis 3:1. Hierdurch wird es möglich, einen guten Ausgleich zwischen dem Unterdrücken der obengenannten negativen Schwefelwirkung auf die Grundschrift und die Bereitstellung der NO<sub>x</sub>-Absorption oder Reinigungsfähigkeit zu erhalten. Wenn dieses Verhältnis niedriger ist als 1:3, kann der Katalysator bezüglich der NO<sub>x</sub>-Absorption unzureichend sein. Wenn dieses Verhältnis größer als 3:1 ist, können die negativen Schwefelwirkungen auf die Grundschrift nicht ausreichend unterdrückt werden.

**[0032]** Die Grundschrift umfasst vorzugsweise das zweite Pulver gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform. Hierdurch können, auch wenn eine geringe Menge Schwefeloxide die Grundschrift erreichen, die Schwefeloxide einfach von der Grundschrift unter den stöchiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen freigegeben werden. Das heißt, es wird weiterhin möglich, die negative Schwefelwirkung auf die Grundschrift zu unterdrücken, indem das zweite Pulver zu der Grundschrift zugegeben wird.

**[0033]** Es ist bevorzugt, eine Zwischenschicht zwischen der Grundschrift und der Oberflächenschicht bereitzustellen. Diese Zwischenschicht kann wenigstens ein Material umfassen, gewählt aus Zeolith, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> und ZrO<sub>2</sub>. Die Zwischenschicht dient dazu, den Fluss der Schwefeloxide in die Grundschrift weiter zu unterdrücken.

**[0034]** Es ist bevorzugt, das erste Element und/oder das zweite Element auf einen porösen Träger aufzuladen, vorzugsweise auf ein Aluminiumoxid, bei der Herstellung der Grundschrift und/oder der Oberflächenschicht, um die Oberfläche der Grundschrift und/oder der Oberflächenschicht zu erhöhen. Hierdurch wird es möglich, einen guten Kontakt zwischen dem Abgas und dem ersten Element und/oder dem zweiten Element zu erzielen. Das Aluminiumoxid ist vorzugsweise eines mit einer hohen Wärmebeständigkeit. Insbesondere ist es bevorzugt, ein aktiviertes Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von ungefähr 50–300 m<sup>2</sup>/g zu verwenden.

**[0035]** Es ist bevorzugt, dass jedes Pulver eines Bestandteiles der Grund- und Oberflächenschicht und der Zwischenschicht einen mittleren oder durchschnittlichen Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4 µm aufweist. Hierdurch erhält der erste Katalysator eine im Wesentlichen große Oberfläche. Das heißt es wird möglich, einen guten Kontakt zwischen dem Abgas und jedem katalytischen Bestandteil zu erzielen. Daher wird es möglich, die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit und die Schwefeloxidfreigabefähigkeit weiter zu erhöhen.

**[0036]** Wenn die Temperatur des Abgases wenigstens zeitweise, vorzugsweise für wenigstens 30 Sekunden, an dem Einlass des Katalysators auf wenigstens 500 °C eingestellt wird, ist es leichter, die Schwefeloxide abzugeben.

**[0037]** Das feuerfeste anorganische Substrat der dritten bevorzugten Ausführungsform kann das gleiche sein, wie das Substrat der ersten bevorzugten Ausführungsform. Daher wird die Beschreibung der letzteren

auf die erstere angewandt und wird hier nicht wiederholt.

**[0038]** Die Grundsicht und/oder die Oberflächenschicht umfasst vorzugsweise wenigstens ein Edelmetall, das darauf aufgeladen ist und ausgewählt ist aus Platin, Palladium und Rhodium, um unter den stoichiometrischen Bedingungen als Drei-Wegekatalysator zu dienen. Es ist bevorzugt, dass das wenigstens eine Edelmetall wenigstens teilweise auf einen porösen Träger wie aktiviertem Aluminiumoxid aufgeladen ist. Dieser poröse Träger, auf welchem sich das wenigstens eine Edelmetall befindet, entspricht dem ersten Pulver gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform. Es ist optional, ein Zusatzmittel hinzuzufügen, wie Seltenerdelemente (z.B. Cer und Lanthan) und Zirkonium zu dem Aluminiumoxid, welches als der poröse Träger verwendet wird, um die Wärmebeständigkeit des Aluminiumoxids zu verbessern.

**[0039]** Wie oben bei der ersten bevorzugten Ausführungsform erwähnt, ist es optional ein Zusatzmittel (z.B. Cerdioxid, Barium und Zirkondioxid), welches herkömmlich in einem Drei-Wegekatalysator verwendet wurde, zu dem ersten Katalysator der dritten bevorzugten Ausführungsform zuzugeben, um die Fähigkeit des ersten Katalysators als ein Drei-Wegekatalysator unter den stoichiometrischen Bedingungen zu verbessern.

**[0040]** Die dritte Vorrichtung umfasst wahlweise einen zweiten Katalysator, welcher stromabwärts des oben genannten ersten Katalysators angeordnet ist, um die dritte Vorrichtung hinsichtlich der Fähigkeit als ein Drei-Wegekatalysator zu verbessern. Dieser zweite Katalysator umfasst wenigstens ein Edelmetall gewählt aus Platin, Palladium und Rhodium.

**[0041]** Jede der ersten, zweiten und dritten Vorrichtungen gemäß der ersten, zweiten und dritten bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung kann verwendet werden, um ein Abgas aus einem Magermotor mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 10–50 und insbesondere abwechselnd mit einem ersten Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 10–14,8 und einem zweiten Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 15,0–50 zu reinigen, indem das Abgas während des Betriebs des Motors durch die Vorrichtung fließt. In anderen Worten wird NO<sub>x</sub> unter den mageren Bedingungen (A/F: 15,0–50) absorbiert oder adsorbiert und anschließend wird das NO<sub>x</sub> unter den nachfolgenden fetten oder stoichiometrischen Bedingungen (A/F: 10–14,8) freigegeben und gereinigt.

**[0042]** Die folgenden nichtbegrenzenden Beispiele 1-1 bis 1-10 beschreiben die erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

#### EXEMPLARE 1-1

**[0043]** In diesem Beispiel wurde eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß der ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wie folgt hergestellt.

**[0044]** Zunächst wurde eine wässrige Palladiumnitratlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C für 1 Stunde gebrannt oder kalziniert, um so ein „Pulver A“ herzustellen, das heißt ein aktiviertes Aluminiumoxidpulver, auf welchem Palladium getragen wurde. Dieses Pulver A enthielt 5,0 Gew.-% Palladium. Getrennt davon wurde eine wässrige Rhodiumnitratlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, um so das „Pulver B“ herzustellen, das heißt ein Rhodium-tragendes aktiviertes Aluminiumoxidpulver. Dieses Pulver B enthielt 3,0 Gew.-% Rhodium. Getrennt hiervon wurde Zitronensäure zu einer Mischung aus Lanthankarbonat, Bariumcarbonat und Kobaltcarbonat zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 700 °C gebrannt, um das „Pulver C“ herzustellen. Dieses Pulver C enthielt 2 Teile bezüglich der Anzahl der Atome von La, 7 von Ba und 10 von Co. Daher war die Zusammensetzung des Pulvers C (Doppeloxid)  $(Ln_{1-\alpha}A_{\alpha})_1\beta BO_8$ , wobei Ln La ist, A Ba ist, B Co ist,  $\alpha$  0,78 ist und  $\beta$  0,1 wie in Tabelle 1-1 dargestellt.

**[0045]** Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 347 g des Pulvers A, 258 g des Pulvers B, 360 g des Pulvers C, 300 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser beladen. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu mischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlammung erhalten wurde. Anschließend wurde diese Aufschlammung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat, mit einem Volumen von 1,3 Liter und 400 Zellen, aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlammung von dem Substrat heruntergeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und schließlich bei 400 °C für 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte Katalysator erhalten wurde, auf welchem 200 g der katalytischen Beschichtung auf dem Substrat je Liter des Substrats gebildet waren. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver dieses Katalysators betrug 3,5 µm, wie in Tabelle 1-1 dargestellt. Des Weiteren sind die

Mengen der Edelmetalle (Pd und Rh) je Liter des Substrats jeweils in Tabelle 1-1 dargestellt.

BEISPIEL 1-2

**[0046]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass Barium, welches zur Herstellung des Pulvers C verwendet wurde, durch Kalium ersetzt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver in dem Katalysator betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-3

**[0047]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das bei der Herstellung des Pulvers C verwendete Barium durch Cäsium ersetzt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver dieses Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-4

**[0048]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das bei der Herstellung des Pulvers C verwendete Kobalt durch Eisen ersetzt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver dieses Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-5

**[0049]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das bei der Herstellung des Pulvers C verwendete Kobalt durch Nickel ersetzt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver des Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-6

**[0050]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das bei der Herstellung des Pulvers C verwendete Kobalt durch Mangan ersetzt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver des Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-7

**[0051]** In diesem Beispiel wurde der in Beispiel 1-1 erhaltene Katalysator in eine wässrige Bariumacetatlösung eingetaucht. Anschließend wurde der Katalysator aus dieser Lösung herausgenommen und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt. Hierdurch enthielt der erhaltene Katalysator 30 g Barium auf einer Oxidbasis je Liter des Substrats. Der mittlere Teilchendurchmesser des Pulvers des Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-8

**[0052]** In diesem Beispiel wurde der in Beispiel 1-1 erhaltene Katalysator in eine wässrige Magnesiumacetatlösung eingetaucht. Anschließend wurde der Katalysator aus dieser Lösung herausgenommen und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt. Hierdurch enthielt der erhaltene Katalysator 30 g Magnesium auf einer Basis des Oxids je Liter des Substrats. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver des Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-9

**[0053]** In diesem Beispiel, wurde Probe 1-1 wiederholt mit der Ausnahme, dass die Aufschlammung durch das Vermischen von 509 g des Pulvers A, 360 g des Pulvers C, 32 g des aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser hergestellt wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser dieser Pulver des Katalysators betrug 3,5 µm.

BEISPIEL 1-10

**[0054]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wie folgt modifiziert. Eine wässrige Dinitrodiaminplatinlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde bei 400 °C 1 Stunde in einer trockenen Luft gebrannt, um so das „Pulver D“ zu erhalten, das heißt ein Platin getragenes aktiviertes Aluminiumoxidpulver. Dieses Pulver D enthielt 3,0 Gew.-% Platin. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 289 g des Pulvers D, 29 g des Pulvers B und 360 g des Pulvers C, welches in Beispiel 1-1

erhalten wurde, 222 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser beladen. Anschließend wurde eine Aufschlämmung auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1-1 erhalten. Unter Verwendung dieser Aufschlämmung wurde der gewünschte Katalysator auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1-1 erhalten. Der erhaltene Katalysator besaß 200 g katalytische Beschichtung gebildet auf dem Substrat je Liter des Substrats. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver dieses Katalysators betrug 3,5 µm.

## VERGLEICHSBEISPIEL 1-1

**[0055]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die magnetische Kugelmühle für 30 Minuten betrieben wurde, anstelle von 1 Stunde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver des erhaltenen Katalysators betrug 4,5 µm.

## VERGLEICHSBEISPIEL 1-2

**[0056]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 1-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die magnetische Kugelmühle für 20 Minuten anstelle von 1 Stunde betrieben wurde. Der mittlere Teilchendurchmesser der Pulver des erhaltenen Kondensators betrug 5,5 µm.

Tabelle 1-1

	Edelmetall (g/L)			Zusammensetzung des Doppeloxids (Ln <sub>1-α</sub> A <sub>α</sub> ) <sub>1-β</sub> BO <sub>3</sub>					Mittlerer Teilchen- Durchmesser (µm)
	Pt	Pd	Rh	Ln	A	B	α	β	
Beispiel 1-1	-	3,85	0,39	La	Ba	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-2	-	3,85	0,39	La	K	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-3	-	3,85	0,39	La	Cs	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-4	-	3,85	0,39	La	Ba	Fe	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-5	-	3,85	0,39	La	Ba	Ni	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-6	-	3,85	0,39	La	Ba	Mn	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-7	-	3,85	0,39	La	Ba	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-8	-	3,85	0,39	La	Ba	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-9	-	5,65	-	La	Ba	Co	0,78	0,1	3,5
Beispiel 1-10	1,92	0,19	-	La	Ba	Co	0,78	0,1	3,5
Vergleichsbeispiel 1-1	-	3,85	0,39	La	Ba	Co	0,78	0,1	4,5
Vergleichsbeispiel 1-2	-	3,85	0,39	La	Ba	Co	0,78	0,1	5,5

## ERSTER AUSWERTUNGSTEST

**[0057]** Zunächst wurden die Katalysatoren der Beispiele 1-1 bis 1-10 und der Vergleichsbeispiele 1-1 bis 1-2 einem Beständigkeitstest unterworfen. Bei diesem Test wurde jeder Katalysator in ein Abgassystem eines Motors installiert, mit einem Hubraum von 4.400 Kubikzentimeter (cc). Anschließend wurde dieser Motor für 50 Stunden betrieben, wobei die Temperatur des Einlasses in jedem Katalysator auf 600 °C gehalten wurde.

**[0058]** Vor und nach dem Beständigkeitstest wurden die Katalysatoren der Beispiele 1-1 bis 1-10 und der Vergleichsbeispiele 1-1 bis 1-2 einer Überprüfung unterworfen. In diesem Test wurde jeder Katalysator in einem Abgassystem eines Motors mit einem Hubraum von 2.000 cc installiert. Anschließend wurde dieser Motor zunächst in einem ersten Modus für 60 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,7, anschließend in einem zweiten Modus 20 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 22,0 und anschließend in einem dritten Modus für 20 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 50,0 betrieben, während die Temperatur des Einlasses jedes Katalysators auf 350 °C gehalten wurde. Die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung von dem ersten

Mode bis zum dritten Mode wurde durch den folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\text{Gesamte NOx Umwandlung (\%)} = [(a - b)/a] \times 100$$

wobei „a“ die gesamte integrierte Menge des NOx ist, welche in den Einlass jedes Katalysators von dem ersten bis zum dritten Mode Modus für 100 Sekunden einfließt, und „b“ ist die gesamte integrierte Menge des NOx, welches aus dem Auslass jedes Katalysators von dem ersten bis zum dritten Mode für 100 Sekunden abgegeben wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1-2 dargestellt. Ähnlich wie oben wurden auch die gesamten HC- und CO-Umwandlungen von dem ersten bis zum dritten Modus bestimmt, und die Resultate sind in Tabelle 1-2 dargestellt.

Tabelle 1-2

	Gesamte Umwandlung vor dem Beständigkeitstest (%)			Gesamte Umwandlung nach dem Beständigkeitstest (%)		
	HC	CO	NOx	HC	CO	Nox
Beispiel 1-1	98	99	85	96	98	75
Beispiel 1-2	97	99	85	95	98	74
Beispiel 1-3	97	99	87	95	98	77
Beispiel 1-4	97	99	84	95	98	74
Beispiel 1-5	97	99	84	95	98	74
Beispiel 1-6	98	99	83	95	98	73
Beispiel 1-7	97	99	86	95	98	77
Beispiel 1-8	97	99	86	94	98	76
Beispiel 1-9	97	99	87	96	98	75
Beispiel 1-10	95	99	80	92	98	70
Vergleichsbeispiel 1-1	97	99	75	94	98	62
Vergleichsbeispiel 1-2	96	99	70	94	98	60

**[0059]** Die folgenden nichtbegrenzten Beispiele 2-1 bis 2-41 erläutern die zweite bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

#### BEISPIEL 2-1

**[0060]** In diesem Beispiel wurde eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung hergestellt, welche einen ersten Katalysator (stromabwärts angeordneter Katalysator) und einen zweiten Katalysator (stromaufwärts angeordneter Katalysator) aufwies.

**[0061]** Der stromaufwärts angeordnete Katalysator wurde wie folgt hergestellt. Eine wässrige Magnesiumazetatlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 900 °C 4 Stunden gebrannt, um so das "Pulver A" zu erhalten, welches ein Doppeloxid aus Magnesium und Aluminiumoxid ist. Dieses Pulver A enthielt 10,0 Gew.-% Magnesium. Es ist optional, das Pulver A herzustellen, indem eine wässrige Magnesiumazetatlösung mit einer wässrigen Aluminiumnitratlösung in solchen Mengen vermischt wird, dass das Pulver A 10,0 Gew. % Magnesium enthält, anschließend durch Trocknen der Mischung und dann durch Brennen der Mischung bei 400 °C für 4 Stunden. Des Weiteren ist es freigestellt, das Pulver A herzustellen, indem eine wässrige Magnesiumazetatlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben wird, so dass das Pulver A 10,0 Gew.-% Magnesium enthält, anschließend Koausfällen der Magnesiumionen mit dem aktivierten Aluminiumoxid unter Verwendung von wässrigem Ammoniak, und anschließend durch Trocknen der Ausfällung, gefolgt von einem Brennen bei 400 °C für 4 Stunden.

**[0062]** Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers A und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle 1 Stunde betrieben, um die Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlämmung erhalten wurde. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kodieritssubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine Überschussmenge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und anschließend bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte stromaufwärts angeordnete Katalysator erhalten wurde, mit 200 g katalytischer Beschichtung, welche auf dem Substrat je Liter des Substrats gebildet war.

**[0063]** Getrennt davon wurden die Pulver B, C und D auf die gleiche Weise hergestellt, wie die Herstellung der Pulver A, B und C des Beispiels 1-1. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 347 g des Pulvers B, 58 g des Pulvers C, 360 g des Pulvers D, 136 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde die magnetische Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlämmung erhalten wurde. Danach wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kodieritssubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine Überschussmenge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte stromabwärts angeordnete Katalysator mit 200 g katalytischer Beschichtung gebildet auf dem Substrat je Liter des Substrats erhalten. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der stromaufwärts angeordnete und der stromabwärts angeordnete Katalysator miteinander verbunden wurde.

#### BEISPIEL 2-2

**[0064]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Natriumacetatlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-3

**[0065]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Kalziumacetatlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-4

**[0066]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Strontiumacetatlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-5

**[0067]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Bariumacetatlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-6

**[0068]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Yttriumnitratlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-7

**[0069]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das zur Herstellung des Pulvers A verwendete Magnesiumacetat durch eine wässrige Lanthannitratlösung ersetzt wurde.

#### BEISPIEL 2-8

**[0070]** In diesem Beispiel wurde ein vorgeschalteter Katalysator wie folgt hergestellt. Eine wässrige Magnesiumacetatlösung wurde mit einer wässrigen Eisennitratlösung vermischt. Die resultierende Mischung wurde bei 900 °C 4 Stunden in trockener Luft gebrannt, um so ein Doppeloxid aus Magnesium und Eisen zu erhalten. Anschließend wurde dieses Doppeloxid auf ein aktiviertes Aluminiumoxid aufgeladen, gefolgt von einem Trocknen und anschließenden Brennen bei 400 °C für 2 Stunden, um so das „Pulver E“ zu erhalten, das heißt

ein aktiviertes Aluminiumoxidpulver mit einem Doppeloxyd aus Magnesium und Eisen, welches darauf aufgeladen ist. Dieses Pulver E enthielt 10,0 Gew.-% Magnesium und 5 Gew. % Eisen. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers E und 900 g Wasser befüllt. Diese Kugelmühle wurde 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine Überschussmenge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und anschließend bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte vorgeschaltete Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung auf dem Substrat je Liter des Substrats gebildet wurde. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene vorgeschaltete Katalysator mit dem nachgeschalteten Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 erhalten wurde, verbunden wurde.

## BEISPIEL 2-9

**[0071]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Natriumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-10

**[0072]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Kalziumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-11

**[0073]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Strontiumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-12

**[0074]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Bariumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-13

**[0075]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Yttriumnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-14

**[0076]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Lanthannitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-15

**[0077]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Mangannitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-16

**[0078]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Kobaltnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-17

**[0079]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-8 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers E verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Nickelnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-18

**[0080]** In diesem Beispiel wurde ein vorgeschalteter Katalysator wie folgt hergestellt. Eine wässrige Eisennitratlösung wurde zu dem in Beispiel 2-1 erhaltenen Pulver A zugegeben, gefolgt von einem Trocknen und anschließenden Brennen bei 400 °C für 2 Stunden, um so „Pulver F“ zu erhalten. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers F und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu mischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlämmlung erhalten wurde. Die Aufschlämmlung wurde auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmlung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte vorgeschaltete Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung gebildet auf dem Substrat je Liter des Substrats erhaften wurde. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene vorgeschaltete Katalysator mit dem nachgeschalteten Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 erhalten wurde, verbunden wurde.

## BEISPIEL 2-19

**[0081]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Natriumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-20

**[0082]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Acetatlösung durch eine wässrige Kalziumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-21

**[0083]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Strontiumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-22

**[0084]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Bariumacetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-23

**[0085]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Yttriumnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-24

**[0086]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Lanthannitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-25

**[0087]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers F verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Mangannitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-26

**[0088]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers F verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Kobaltnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-27

**[0089]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-18 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers F verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Nickelnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 2-28

**[0090]** Ein vorgeschalteter Katalysator wurde wie folgt hergestellt. Eine wässrige Eisennitratlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und dann bei 900 °C 4 Stunden in der Luft gebrannt, wodurch ein Doppeloxydpulver aus Eisen- und Aluminiumoxid erhalten wurde. Anschließend wurde eine wässrige Magnesiumacetatlösung zu diesem Pulver zugegeben. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und bei 400 °C 2 Stunden in Luft gebrannt, wodurch ein Pulver erhalten wurde. Dieses Pulver enthielt 10,0 Gew. % Magnesium und 5 Gew. % Eisen. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers und 900 g Wasser befüllt. Diese Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlämmung erhalten wurde. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte vorgeschaltete Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung gebildet auf dem Substrat je Liter des Substrats erhalten wurde. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene vorgeschaltete Katalysator mit dem nachgeschalteten Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 erhalten wurde, verbunden wurde.

## BEISPIEL 2-29

**[0091]** Ein vorgeschalteter Katalysator wurde wie folgt hergestellt. Eine wässrige Magnesiumacetatlösung und eine wässrige Eisennitratlösung wurden zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und dann bei 900 °C 4 Stunden in Luft gebrannt, um so „Pulver G“ zu erhalten, das heißt ein Doppeloxydpulver aus Magnesium und Aluminiumoxid. Dieses Pulver G enthielt 10,0 Gew.-% Magnesium und 5 Gew.-% Eisen. Es ist freigestellt, das Pulver G durch das Vermischen einer wässrigen Magnesiumacetatlösung mit einer wässrigen Aluminiumnitratlösung in Mengen herzustellen, so dass das Pulver G 10,0 Gew. % Magnesium und 5,0 Gew.-% Eisen enthält, und anschließend durch Trocknen der Mischung, gefolgt von einem Brennen bei 400 °C für 4 Stunden in Luft. Des Weiteren ist es freigestellt, das Pulver G herzustellen, indem eine wässrige Magnesiumacetatlösung und eine wässrige Eisennitratlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben wird, so dass das Pulver G 10,0 Gew.-% Magnesium und 5 Gew.-% Eisen enthält, anschließend durch Koausfällung der Magnesium- und der Eisenionen mit aktiviertem Aluminiumoxid unter Verwendung von wässrigem Ammoniak und anschließend durch Trocknen der Ausfällung, gefolgt von einem Brennen bei 400 °C für 4 Stunden.

**[0092]** Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers G und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten.

**[0093]** Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Danach wurde eine Überschussmenge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte vorgeschaltete Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung gebildet auf dem Substrat je Liter des Substrats erhalten. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene vorgeschaltete Katalysator mit dem nachgeschalteten Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 erhalten wurde, verbunden wurde.

## BEISPIEL 2-30

**[0094]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Natriumacetatlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-31

**[0095]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Kaiziumacetatlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-32

**[0096]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Strontiumacetatlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-33

**[0097]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Bariumacetatlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-34

**[0098]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Yttriumnitratlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-35

**[0099]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Magnesiumacetatlösung durch eine wässrige Lanthannitratlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-36

**[0100]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Mangannitratlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-37

**[0101]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Kobaltnitratlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-38

**[0102]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-29 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers G verwendete wässrige Eisennitratlösung durch eine wässrige Nickelnitratlösung ersetzt wurde.

BEISPIEL 2-39

**[0103]** In diesem Beispiel wurde ein vorgeschalteter Katalysator wie folgt hergestellt. Eine wässrige Palladiumnitratlösung wurde zu dem Pulver G, welches in Beispiel 2-29 erhalten wurde, zugegeben, gefolgt von einem Trocknen und anschließenden Brennen bei 400 °C für 2 Stunden, um so „Pulver H“ zu erhalten. Dieses Pulver H enthielt 5 Gew. % Palladium. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers H und 900 g Wasser befüllt. Diese Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlammung erhalten wurde. Anschließend wurde diese Aufschlammung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlammung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte vorgeschaltete Katalysator mit 200g einer katalytischen Beschichtung gebildet auf dem Substrat, je Liter des Substrats, erhalten wurde. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene Katalysator mit dem nachgeschalteten Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 hergestellt wurde, verbunden wurde.

## BEISPIEL 2-40

**[0104]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-39 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers N verwendete wässrige Palladiumnitratlösung durch eine wässrige Lösung enthaltend eine Mischung aus Palladiumnitrat und Rhodiumnitrat ersetzt wurde. Diese wässrige Lösung enthielt 5 Gew.-% der Edelmetalle (Pd:Rh in Bezug auf das Gewicht = 17:1).

## BEISPIEL 2-41

**[0105]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 2-39 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers H verwendete wässrige Palladiumnitratlösung durch eine wässrige Lösung enthaltend eine Mischung aus Dinitrodiaminplatin und Rhodiumnitrat ersetzt wurde. Diese wässrige Lösung enthielt 5 Gew. % der Edelmetalle (Pt:Rh in Bezug auf das Gewicht = 17:1).

## VERGLEICHSBEISPIEL 2-1

**[0106]** In diesem Vergleichsbeispiel wurde Beispiel 2-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass der vorgeschaltete Katalysator weggelassen wurde.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2-2

**[0107]** In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein vorgeschalteter Katalysator wie folgt hergestellt. Eine wässrige Dinitrodiaminplatinlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, wodurch ein aktiviertes Aluminiumoxidpulver, auf welchem Platin aufgeladen war, erhalten wurde. Dieses Pulver enthielt 5,0 Gew.-% Platin. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers und 900 g Wasser befüllt. Diese Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um die Bestandteile zu vermischen und zu vermahlen, um so eine Aufschlammung zu erhalten. Anschließend wurde diese Aufschlammung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlammung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch ein nachgeschalteter Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung, welche auf dem Substrat je Liter des Substrats gebildet war, zu erhalten. Der nachgeschaltete Katalysator wurde dann in eine wässrige Bariumacetatlösung eingetaucht, um so darauf Barium in einer Menge von 30 g in der Form von Bariumoxid je Liter des Substrats aufzuweisen. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt indem der erhaltene vorgeschaltete Katalysator, welcher in Beispiel 2-1 erhalten wurde, mit dem erhaltenen nachgeschalteten Katalysator verbunden wurde.

## VERGLEICHSBEISPIEL 2-3

**[0108]** In diesem Vergleichsbeispiel wurde ein vorgeschalteter Katalysator wie folgt hergestellt. Eine wässrige Magnesiumazetatlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so ein aktiviertes Aluminiumoxidpulver zu erhalten, auf welchem Magnesium aufgeladen war. Dieses Pulver enthielt 10,0 Gew.-% Magnesium. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 900 g des Pulvers und 900 g Wasser beladen. Diese Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, wodurch eine Aufschlammung erhalten wurde. Anschließend wurde diese Aufschlammung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlammung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch ein stromaufwärts angeordneter Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung, welche auf dem Substrat je Liter des Substrats gebildet war, zu erhalten. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch ein stromaufwärts angeordneter Katalysator mit 200 g einer katalytischen Beschichtung, welche auf dem Substrat je Liter Substrat gebildet war, zu erhalten. Anschließend wurde der gewünschte Katalysator hergestellt, indem der erhaltene stromaufwärts angeordnete Katalysator mit dem in Beispiel 2-1 erhaltenen stromabwärts angeordneten Katalysator verbunden wurde.

## ZWEITER ÜBERPRÜFUNGSTEST

**[0109]** Zunächst wurden die Katalysatoren der Beispiele 2-1 bis 2-41 und der Vergleichsbeispiele 2-1 bis 2-3 jeweils einem Beständigkeitstest unterworfen. Bei diesem Test wurde jeder Katalysator in dem Abgassystem eines Motors installiert, mit einem Hubraum von 4.400 Kubikzentimeter (cc). Anschließend wurde dieser Motor für 50 Stunden betrieben, wobei die Temperatur an dem Einlass des vorgeschalteten Katalysators auf 650 °C gehalten wurde und anschließend für 5 Stunden, wobei die Temperatur auf 350 °C gehalten wurde.

**[0110]** Anschließend wurde ein Benzin enthaltend 300 ppm Schwefel zum Betrieb des Motors verwendet.

**[0111]** Vor und nach dem Beständigkeitstest wurden die Katalysatoren der Beispiele 2-1 bis 2-41 und der Vergleichsbeispiele 2-1 bis 2-3 jeweils einer Überprüfung unterworfen. Bei diesem Test wurde jeder Katalysator in dem Abgassystem eines Motors installiert, mit einem Hubraum von 2.000 cc. Anschließend wurde der Motor unter Verwendung eines Benzins enthaltend 300 ppm Schwefel zunächst in einem ersten Modus für 20 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 14,7, anschließend in einem zweiten Modus für 30 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 22,0 und anschließend in einem dritten Modus für 30 Sekunden mit einem Luft/Kraftstoff-Verhältnis von 50,0 betrieben. Die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung von dem ersten bis zum dritten Modus wurde auf die gleiche Weise wie bei der ersten Überprüfung bestimmt, und die Ergebnisse sind in der Tabelle 2-1 dargestellt. Ähnlich wie oben wurden die gesamten HC- und CO-Umwandlungen von dem ersten bis zum dritten Modus bestimmt, die Ergebnisse sind auch in Tabelle 2-1 dargestellt.

**[0112]** Aus der Tabelle 2-1 wird deutlich, dass die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung des Vergleichsbeispiels 2-1 schlechter als die des Beispiels 2-1 ist. Der Grund hierfür wird im Folgenden diskutiert. In dem Fall des Katalysators gemäß des Vergleichsbeispiels 2-1, wobei der vorgeschaltete Katalysator weggelassen wurde, werden die Schwefeloxide des Abgases direkt in den stromabwärts angeordneten Katalysator eingeführt (d.h. NO<sub>x</sub>-Absorptionskatalysator). Hierbei wird angenommen, dass die Schwefeloxide von dem stromabwärts angeordneten Katalysator gespeichert werden und nur schwer von diesem desorbiert werden. Dies kann die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit des stromabwärts angeordneten Katalysators reduzieren. Des Weiteren wird aus der Tabelle 2-1 deutlich, dass die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung des Vergleichsbeispiels 2-2 schlechter ist als die des Beispiels 2-1. Der Grund hierfür wird im Folgenden diskutiert. In dem Fall des Katalysators gemäß des Vergleichsbeispiels 2-2, wobei der stromabwärts angeordneten Katalysator nicht gemäß der zweiten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist, wird von dem stromaufwärts angeordneten Katalysator unter stoichiometrischen Bedingungen desorbiertes Schwefeloxid in den stromabwärts angeordneten Katalysator eingeführt und dann zu Sulfat an dem stromabwärts angeordneten Katalysator umgewandelt. Man nimmt an, dass dieses Sulfat mit dem NO<sub>x</sub>-Absorptionsmittel des stromabwärts angeordneten Katalysators verbunden ist und nicht einfach von diesem desorbiert wird. Dies kann die NO<sub>x</sub>-Absorptionsfähigkeit des stromabwärts angeordneten Katalysators reduzieren. Im Gegensatz zu Beispiel 2-1 kann es möglich sein, die Absorption von Schwefeloxid zu verhindern, welches von dem vorgeschalteten Katalysator unter stoichiometrischen oder fetten Kraftstoff-Bedingungen desorbiert wurde, in den stromabwärts angeordneten Katalysator. Des Weiteren wird aus Tabelle 2-1 deutlich, dass die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung des Vergleichsbeispiels 2-3 schlechter ist als die des Beispiels 2-1. Der Grund hierfür wird im Folgenden diskutiert. In dem Fall des Katalysators gemäß Vergleichsbeispiel 2-3 wird angenommen, dass ein Doppeloxid aus Magnesium und Aluminiumoxid nicht in dem stromaufwärts angeordneten Katalysator gebildet wird. Dies kann die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung reduziert haben. Im Gegensatz dazu wird gemäß Beispiel 2-1 ein Doppeloxid aus Magnesium und Aluminiumoxid in dem stromaufwärts angeordneten Katalysator gebildet. Dies kann die Fähigkeit zur Desorption von Schwefeloxiden verbessern und so die gesamte NO<sub>x</sub>-Umwandlung erhöhen.

Tabelle 2-1

	Gesamte Umwandlung vor dem Beständigkeitstest (%)			Gesamte Umwandlung nach dem Beständigkeitstest (%)		
	HC	CO	NOx	HC	CO	NOx
Beispiel 2-1	98	99	83	96	98	72
Beispiel 2-2	97	99	81	95	97	71
Beispiel 2-3	97	99	83	95	98	71
Beispiel 2-4	97	99	82	95	97	72
Beispiel 2-5	98	99	89	95	98	70
Beispiel 2-6	97	99	81	95	98	70
Beispiel 2-7	97	99	82	96	98	71
Beispiel 2-8	97	99	88	95	98	77
Beispiel 2-9	98	99	86	95	98	76
Beispiel 2-10	98	99	86	96	97	76
Beispiel 2-11	96	99	85	94	98	76
Beispiel 2-12	97	99	83	94	98	75
Beispiel 2-13	97	99	86	95	98	76
Beispiel 2-14	98	99	84	95	98	76
Beispiel 2-15	98	99	87	94	98	77
Beispiel 2-16	97	99	87	95	97	76
Beispiel 2-17	97	99	87	94	97	76
Beispiel 2-18	98	99	88	96	98	78
Beispiel 2-19	98	99	87	96	97	77
Beispiel 2-20	97	99	86	96	97	76
Beispiel 2-21	97	99	86	95	98	77
Beispiel 2-22	98	99	86	95	98	76
Beispiel 2-23	98	99	87	96	97	78
Beispiel 2-24	97	99	85	95	98	76
Beispiel 2-25	98	99	87	96	97	77
Beispiel 2-26	98	99	88	95	98	76
Beispiel 2-27	98	99	87	95	97	78
Beispiel 2-28	97	99	88	96	97	77
Beispiel 2-29	98	99	89	97	98	78
Beispiel 2-30	97	99	87	96	97	77
Beispiel 2-31	98	99	87	96	97	78
Beispiel 2-32	98	99	86	95	98	76
Beispiel 2-33	98	99	87	96	98	77
Beispiel 2-34	97	99	87	97	98	78
Beispiel 2-35	98	99	87	95	98	77
Beispiel 2-36	98	99	88	96	97	78
Beispiel 2-37	98	99	88	96	98	76
Beispiel 2-38	97	99	88	95	98	78
Beispiel 2-39	98	99	89	97	98	78
Beispiel 2-40	98	99	89	96	97	78
Beispiel 2-41	98	99	90	97	98	81
Vergleichsbeispiel 2-1	96	99	65	94	98	52
Vergleichsbeispiel 2-2	95	99	58	92	98	47
Vergleichsbeispiel 2-3	97	99	70	95	98	60

**[0113]** Die folgenden nichtbegrenzenden Beispiele 3-1 bis 3-22 beschreiben die dritte bevorzugte Ausführungsform, wobei die Beispiele 3-1 bis 3-11, 3-13 bis 3-17 und 3-19 bis 3-22 nicht in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallen, und in der Beschreibung zu einem besseren Verständnis derselben beibehalten wurden.

#### BEISPIEL 3-1

**[0114]** In diesem Beispiel wurde eine Vorrichtung (Katalysator) zur Reinigung eines Abgases gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, welche eine mehrlagige katalytische Beschichtung aufweist, wie folgt hergestellt.

**[0115]** Eine Grundschicht der mehrlagigen katalytischen Beschichtung wurde wie folgt gebildet. Eine wässrige Bariumacetatlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt oder kalziniert, um „Pulver A“ herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Barium aufgeladen ist. Dieses Pulver A enthielt 20,0 Gew. % Barium. Anschließend wurde eine wässrige Palladiumnitratlösung zu dem Pulver A zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so „Pulver B“ herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, welches darauf Barium und Palladium trägt. Dieses Pulver B enthielt 5,0 Gew.-% Palladium, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Anschließend wurde eine wässrige Rhodiumnitratlösung zu dem Pulver A zugegeben. Die erhaltene Mischung wurde dann getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so „Pulver C“ herzustellen, das heißt ein aktiviertes Aluminiumoxidpulver, auf welchem Barium, Palladium und Rhodium getragen wird. Dieses Pulver C enthielt 2,0 Gew.-% Rhodium, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 522 g des Pulvers B, 135 g des Pulvers C, 242 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen eine mittlere Teilchengröße von 5 µm auf. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch auf dem Substrat 200 g einer Grundschicht je Liter des Substrats gebildet wurde.

**[0116]** Getrennt davon wurde eine wässrige Magnesiumazetatlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxid zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, wodurch „Pulver D“ hergestellt wurde, das heißt ein Aluminiumoxidpulver auf welchem Magnesium aufgeladen war. Dieses Pulver D enthielt 10,0 Gew.-% Magnesium, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Anschließend wurde eine wässrige Palladiumnitratlösung zu dem Pulver D zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so „Pulver E“ herzustellen. Dieses Pulver E enthielt 5 Gew. % Palladium, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 763 g des Pulvers E beladen, 137 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf das beschichtete Substrat aufgebracht, wobei die Grundschicht auf dem Substrat gebildet war. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von der Grundschicht abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte Katalysator mit 100 g einer Oberflächenschicht je Liter des Substrats auf der Grundschicht erhalten wurde. Tabelle 3-1 zeigt die chemische Zusammensetzungen der Grundschicht und der Oberflächenschicht, mit Ausnahme des aktivierten Aluminiumoxids. Es sollte festgehalten werden, dass die Gewichtsangabe jedes Elements (z.B. Barium) in Tabelle 3-1 auf das Gesamtgewicht jedes Vorbereitungspulvers (z.B. des Pulvers A) wie oben erwähnt. Die Werte der Gibbs'schen Reaktionsenergie von Sulfaten der jeweiligen Elemente bei 400 °C sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

#### BEISPIEL 3-2

**[0117]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers D verwendete wässrige Magnesiumazetatlösung durch eine wässrige Kalziumnitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-3

**[0118]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers D verwendete wässrige Magnesiumazetatlösung durch eine wässrige Eisennitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-4

**[0119]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers D verwendete wässrige Magnesiumazetatlösung durch eine wässrige Kobaltazetatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-5

**[0120]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers D verwendete wässrige Magnesiumazetatlösung durch eine wässrige Lanthannitratlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-6

**[0121]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Bariumazetatlösung durch eine wässrige Celsiumkarbonatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-7

**[0122]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Bariumazetatlösung durch eine wässrige Natriumkarbonatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-8

**[0123]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die zur Herstellung des Pulvers A verwendete wässrige Bariumazetatlösung durch eine wässrige Kaliumkarbonatlösung ersetzt wurde.

## BEISPIEL 3-9

**[0124]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme dass die Art der Bildung der Oberflächenschicht auf der Grundsicht wie folgt verändert wurde. Eine wässrige Rhodiumnitratlösung wurde zu dem Pulver D aus Beispiel 3-1 zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und bei 400 °C für 1 Stunde in Luft gebrannt oder kalziniert, um so "Pulver F" herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Rhodium und Magnesium getragen wird. Dieses Pulver F enthielt 2,0 Gew. % Rhodium. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 693 g des Pulvers E aus Beispiel 3-1, 174 g des Pulvers F, 33 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf das beschichtete Substrat, auf welchem eine Grundsicht auf dem Substrat gemäß Beispiel 3-1 gebildet war, aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von der Grundsicht abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und anschließend bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte Katalysator mit 100 g einer Oberflächenschicht je Liter des Substrats, auf der Basisschicht erhalten wurde.

## BEISPIEL 3-10

**[0125]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Art der Bildung der Oberflächenschicht auf der Grundsicht wie folgt verändert wurde. Eine wässrige Dinitrodiaminplatinlösung wurde zu dem Pulver D aus Beispiel 3-1 zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt oder kalziniert, um so "Pulver G" herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Platin und Magnesium getragen wird. Dieses Pulver G enthielt 5,0 Gew.-% Platin. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 436 g des Pulvers G, 180 g des Pulvers F aus Beispiel 3-9, 284 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf das beschichtete Substrat aufgebracht, auf welchem die Grund-

schicht auf dem Substrat gemäß Beispiel 3-1 gebildet war. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von der Basisschicht abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Darauf wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch der gewünschte Katalysator mit 100 g der Oberflächenschicht je Liter des Substrats auf der Basisschicht auf der Basisschicht gebildet wurde.

## BEISPIEL 3-11

**[0126]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Art der Bildung der Grundsicht auf dem Substrat wie folgt verändert wurde. Eine wässrige Dinitrodiaminplatinlösung wurde zu dem Pulver A aus Beispiel 3-1 zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so „Pulver H“ herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Platin und Barium getragen wird. Dieses Pulver N enthielt 5,0 Gew.-% Platin.

**[0127]** Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 382 g des Pulvers H, 160 g des Pulvers C aus Beispiel 3-1, 358 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde die Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Darauf wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, wodurch auf dem Substrat 200 g einer Basisschicht je Liter des Substrats gebildet wurde. Anschließend wurde eine Oberflächenschicht auf der Grundsicht auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3-1 gebildet.

## BEISPIEL 3-12

**[0128]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Art der Bildung der Grundsicht auf dem Substrat wie folgt modifiziert wurde. Eine wässrige Palladiumnitratlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um so das „Pulver I“ herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver auf welchem Palladium getragen wurde. Dieses Pulver I enthielt 6,0 Gew.-% Palladium. Getrennt wurde eine wässrige Rhodiumnitratlösung zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, wodurch „Pulver J“ hergestellt wurde, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Rhodium getragen wurde. Dieses Pulver J enthielt 3,0 Gew.-% Rhodium. Separat wurde Zitronensäure zu einer Mischung aus Lanthankarbonat, Bariumkarbonat und Kobaltkarbonat zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 700 °C gebrannt, um Pulver „K“ herzustellen. Dieses Pulver K enthielt 2 Teile bezogen auf die Anzahl der Atome von La, 7 von Ba und 10 von Co. Daher war die Zusammensetzung des Pulvers K (Doppeloxid)  $\text{La}_{0,2}\text{Ba}_{0,7}\text{CoO}_x$ , wobei X eine Zahl von mehr als 0 ist, wie in Tabelle 3-1 dargestellt. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 435 g des Pulvers I, 90 g des Pulvers J, 15 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Die Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde die Aufschlämmung auf ein monolithisches (Wabenkörper) Kordieritsubstrat mit einem Volumen von 1,3 Litern und 400 Zellen aufgebracht. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, um so auf dem Substrat 200 g einer Grundsicht je Liter des Substrats zu bilden. Anschließend wurde eine Oberflächenschicht auf der Grundsicht auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3-1 gebildet.

## BEISPIEL 3-13

**[0129]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass eine Zwischenschicht zwischen der Grundsicht und der Oberflächenschicht wie folgt gebildet wurde. Eine magnetische Kugelmühle wurde mit 810 g eines MFI-Zeolithpulvers, 90 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Anschließend wurde diese Kugelmühle 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Danach wurde diese Aufschlämmung auf das beschichtete Substrat aufgebracht, wobei die Grundsicht auf dem Substrat gebildet war. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von dem Substrat abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen

wurde. Danach wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, um so auf der Basisschicht 50 g einer Zeolithschicht (Zwischenschicht) je Liter des Substrats zu bilden. Anschließend wurde eine Oberflächenschicht auf der Zwischenschicht auf die gleiche Weise wie in Beispiel 3-1 ausgebildet.

BEISPIEL 3-14

**[0130]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-13 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das MFI-Zeolithpulver durch ein TiO<sub>2</sub>-Pulver ersetzt wurde.

BEISPIEL 3-15

**[0131]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-13 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das MFI-Zeolithpulver durch ein SiO<sub>2</sub>-Pulver ersetzt wurde.

BEISPIEL 3-16

**[0132]** In diesem Beispiel wurde das Beispiel 3-13 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das MFI-Zeolithpulver durch ein ZrO<sub>2</sub>-Pulver ersetzt wurde.

BEISPIEL 3-17

**[0133]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass jede Aufschlämmung zur Herstellung der Grundschicht und der Oberflächenschicht einem Mahlen mit einer magnetischen Kugelmühle für 2 Stunden anstelle von 1 Stunde unterworfen wurde. Hierdurch wiesen die Teilchen jeder Aufschlämmung einem mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm auf.

BESPIEL 3-18

**[0134]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-12 wiederholt, mit der Ausnahme, dass jede Aufschlämmung zur Herstellung der Grundschicht und der Oberflächenschicht einem Mahlen mit einer magnetischen Kugelmühle für 2 Stunden anstelle von 1 Stunde unterworfen wurde. Hierdurch wiesen die Teilchen dieser Aufschlämmung einen mittleren Teilchendurchmesser von 4 µm auf.

BEISPIEL 3-19

**[0135]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Grundschicht je Liter des Substrats von 200 g auf 225 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 g auf 150 g geändert wurde.

BEISPIEL 3-20

**[0136]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Basisschicht je Liter des Substrats von 200 g auf 150 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 g auf 150 g geändert wurde.

BEISPIEL 3-21

**[0137]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Grundschicht je Liter des Substrats von 200 g auf 100 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 g auf 200 g geändert wurde.

BEISPIEL 3-22

**[0138]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Grundschicht je Liter des Substrats von 200 g auf 75 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 g auf 225 g geändert wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3-1

**[0139]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Bildung der Oberflächenschicht weggelassen wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3-2

**[0140]** In diesem Vergleichsbeispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Art der Bildung der Oberflächenschicht auf der Grundsicht wie folgt verändert wurde. Eine wässrige Palladiumnitratlösung wurde zu einem aktivierten Aluminiumoxidpulver zugegeben. Anschließend wurde die erhaltene Mischung getrocknet und dann bei 400 °C 1 Stunde in Luft gebrannt, um das „Pulver B“ herzustellen, das heißt ein Aluminiumoxidpulver, auf welchem Palladium getragen wird. Dieses Pulver P enthielt 5,0 Gew.-% Palladium. Anschließend wurde eine magnetische Kugelmühle mit 763 g des Pulvers P, 237 g eines aktivierten Aluminiumoxidpulvers und 900 g Wasser befüllt. Diese Kugelmühle wurde für 1 Stunde betrieben, um diese Bestandteile zu vermischen und zu mahlen, um so eine Aufschlämmung zu erhalten. Die Teilchen der Aufschlämmung wiesen einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 µm auf. Anschließend wurde diese Aufschlämmung auf das beschichtete Substrat aufgebracht, wobei die Grundsicht auf dem Substrat gebildet war. Anschließend wurde eine überschüssige Menge der Aufschlämmung von der Grundsicht abgeblasen, indem Luft durch die Zellen geblasen wurde. Anschließend wurde das beschichtete Substrat bei 130 °C getrocknet und bei 400 °C 1 Stunde gebrannt, um so einen Katalysator mit 100 g Oberflächenschicht je Liter des Substrats, auf der Grundsicht zu erhalten.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3-3

**[0141]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Grundsicht je Liter des Substrats von 200 g auf 60 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 g auf 240 g geändert wurde.

VERGLEICHBSBEISPIEL 3-4

**[0142]** In diesem Beispiel wurde Beispiel 3-1 wiederholt, mit der Ausnahme, dass das Gewicht der Grundsicht je Liter des Substrats von 200 g auf 240 g geändert wurde und dass das Gewicht der Oberflächenschicht je Liter des Substrats von 100 auf 60 g geändert wurde.

Tabelle 3-1

Elemente ΔG (kJ/mol)	Edelmetalle				Alkalimetalle				Erdalkali- metalle			Seiten- Erdele- ment	Übergangs- metalle		Andere Zusatzstoffe	
	Pd	Rh	Pt	Na	K	Ca	Mg	Ca	Ba	La	Fe		Co			
Chemische Zusammensetzung (Gew.-%)				-496,2	598,3	-610,3										
Beisp. 3-1	5	2							20							
Oberflächenschicht	5						10									
Beisp. 3-2	5	2							20							
Oberflächenschicht	5						10									
Beisp. 3-3	5	2							20							
Oberflächenschicht	5												10			
Beisp. 3-4	5	2							20							
Oberflächenschicht	5								20							
Beisp. 3-5	5	2							20							
Oberflächenschicht	5												10			
Beisp. 3-6	5	2				20										
Oberflächenschicht	5											10				







**[0143]** Zunächst wurden die Katalysatoren der Beispiele 3-1 bis 3-22 und der Vergleichsbeispiele 3-1 bis 3-4 jeweils einem Beständigkeitstest unterworfen. Hierbei wird erwähnt, dass die Beispiele 3-1 bis 3-11, 3-13, 3-13 bis 3-17 und 3-19 bis 3-22 nicht in den Umfang der vorliegenden Erfindung fallen. In diesem Test wurde jeder Katalysator in das Abgassystem eines Motors installiert, mit einem Hubraum von 4.400 Kubikzentimeter (cc). Anschließend wurde dieser Motor für 50 Stunden betrieben, indem die Temperatur an dem Einlass des Katalysators auf 650 °C gehalten wurde. Nach dem Beständigkeitstest wurde jeder Katalysator in das Abgassystem eines Motors mit einem Hubraum von 2.000 cc installiert. Anschließend wurde dieser Motor in einer Überprüfung betrieben, durch das Wiederholen von 100 Zyklen eines EC+EUDC Modus. Bei diesem Modus gab es einen Bereich oder eine Region, bei welchem die Temperatur des Einlasses des Katalysators 500 °C für 30 Sekunden betrug. Die gesamten HC, CO und NOx-Umwandlungen des ersten und 100sten Zyklus wurden bestimmt, und die Resultate sind in Tabelle 3-2 dargestellt. Die Verringerung der gesamten NOx-Umwandlung in Prozent, welche in Tabelle 3-2 dargestellt ist, wurde durch den Ausdruck (A-B)-AX 100 bestimmt, wobei A die gesamte NOx-Umwandlung des ersten Zyklus und B die des 100sten Zyklus ist. Aus der Tabelle 3-2 wird deutlich, dass die Verringerung der gesamten NOx-Umwandlung gemäß jedes der Beispiele 3-1 bis 3-22 viel geringer ist als die Umwandlung gemäß jedes der Vergleichsbeispiele 3-1 bis 3-2. Im Zusammenhang hiermit wird angenommen, dass gemäß der Beispiele 3-1 bis 3-22 die Verringerung der gesamten NOx-Umwandlung, welche durch Schwefel bewirkt wird, im Wesentlichen durch die Ausbildung der Oberflächenschicht gemäß der dritten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung auf der Grundsicht (NOx-Absorptionskatalysator) unterdrückt wurde, im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen 3-1 bis 3-2. In anderen Worten, es kann möglich werden, den direkten Kontakt der Schwefeloxide mit der Grundsicht zu verhindern, indem die Oberflächenschicht der Erfindung bereitgestellt wird. Des Weiteren wird angenommen, dass die Verringerung der gesamten NOx-Umwandlung, welche durch Schwefel bewirkt wird, sehr wirksam unterdrückt werden kann, indem zum Beispiel Magnesium als ein Schwefelabsorptionsbestandteil (das zweite Element) in der Oberflächenschicht enthalten ist, wie durch das Ergebnis des Beispiels 3-1 gezeigt. In anderen Worten, es kann möglich werden die Menge der Schwefeloxide zu verringern, die in die Grundsicht fließen, indem der schwefelabsorbierende Bestandteil in der Oberflächenschicht enthalten ist. Wie oben erwähnt, wurde die Temperatur an dem Einlass des Katalysators auf 500 °C für 30 Sekunden in einem Zyklus des obigen Modus beibehalten. Bei dieser Temperatur kann es möglich werden, Schwefeloxide zu desorbieren, welche in der Form von Sulfaten in der Oberflächenschicht absorbiert wurden. Diese Desorption kann zu dem Unterdrücken der Verringerung der NOx-Umwandlung beitragen. Es kann möglich sein, die Fähigkeit der Desorbierung von Schwefeloxiden zu erhöhen, indem ein bestimmtes Doppeloxyd enthalten ist, welches in den Beispielen 3-12 und 3-18 verwendet wird, in der Grundsicht. Es kann möglich sein, den direkten Kontakt von Schwefeloxiden mit der Grundsicht (NOx-Absorptionskatalysator) zu verhindern, indem eine Säurezwischenschicht bereitgestellt wird, wie in den Beispielen 3-13 bis 3-16 gezeigt. Dies kann auch dem Unterdrücken der Verringerung der NOx-Umwandlung beitragen. Es kann möglich werden, die NOx-Umwandlung zu verringern, vor der Zerstörung der Grundsicht, welche durch Schwefel bewirkt wird, indem der mittlere Teilchendurchmesser der Teilchen jeder Aufschlämmung zur Herstellung der Grund- und Oberflächenschicht auf 4 µm eingestellt wird, welches in den Beispielen 3-17 und 3-18 gezeigt ist, oder weniger als 4 µm.

Tabelle 3-2

	Oberflächen- schicht/Grund- Schicht in Gew.-%	Gesamte Umwandlung des ersten Zyklus (%)			Gesamte Umwandlung des 100sten Zyklus (%)			Verringerung der gesamten NOx-Umwandlung (%)
		HC	CO	NOx	HC	CO	NOx	
Beisp. 3-1	1/2	95	98	71	95	98	60	15,5
Beisp. 3-2	1/2	95	98	70	96	97	59	15,7
Beisp. 3-3	1/2	96	98	70	96	97	60	14,3
Beisp. 3-4	1/2	95	98	72	94	98	60	16,7
Beisp. 3-5	1/2	96	98	71	96	98	59	16,9
Beisp. 3-6	1/2	96	98	70	95	98	59	17,1
Beisp. 3-7	1/2	95	98	70	96	97	61	12,9
Beisp. 3-8	1/2	96	98	71	96	98	60	15,5
Beisp. 3-9	1/2	95	98	71	94	97	60	15,5
Beisp. 3-10	1/2	95	98	70	95	98	58	17,1
Beisp. 3-11	1/2	95	98	71	95	98	59	16,9
Beisp. 3-12	1/2	96	98	72	95	97	62	13,9
Beisp. 3-13	1/2	96	98	69	96	99	65	5,80
Beisp. 3-14	1/2	95	98	68	96	98	65	4,41
Beisp. 3-15	1/2	95	98	65	95	87	55	2,94
Beisp. 3-16	1/2	95	98	69	96	97	97	2,90
Beisp. 3-17	1/2	95	98	78	95	98	75	3,85
Beisp. 3-18	1/2	96	98	75	95	97	74	1,33
Beisp. 3-19	1/3	95	97	78	94	98	65	16,7
Beisp. 3-20	1/1	96	98	70	96	98	59	15,7
Beisp. 3-21	2/1	95	98	65	94	98	55	15,4
Beisp. 3-22	3/1	95	97	55	95	98	48	12,7
Vergleichs- beispiel 3-1	-	94	97	70	93	96	35	50,0
Vergleichs- beispiel 3-2	1/2	96	98	70	96	97	42	40,0
Vergleichs- beispiel 3-3	4/1	95	98	80	94	98	40	50,0
Vergleichs- Beispiel 3-4	1/4	95	97	50	95	98	40	20,0

[0144] Obwohl die Erfindung unter Bezugnahme auf bestimmte Ausführungsformen der Erfindung beschrieben wurde, ist die Erfindung nicht auf die oben beschriebenen Ausführungsformen beschränkt.

### Patentansprüche

1. Vorrichtung zum Reinigen eines Abgases, wobei die Vorrichtung einen ersten Katalysator zur Reinigung von NO<sub>x</sub> aus dem Abgas umfasst, wobei der erste Katalysator umfasst:  
ein erstes Pulver umfassend einen porösen Träger und wenigstens ein Edelmetall, welches auf dem porösen Träger aufgeladen ist, wobei das wenigstens eine Edelmetall gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium; und ein zweites Pulver umfassend ein erstes Doppeloxid, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



wobei  $\alpha$  eine Zahl ist, welche größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\beta$  eine Zahl ist, welche größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\delta$  eine Zahl ist, welche größer als 0 ist, Ln wenigstens ein erstes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Nd und Sm, A wenigstens ein zweites Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K und Cs, und B wenigstens ein drittes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni und Mn, wobei jedes der ersten und zweiten Pulver einen mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als 4  $\mu\text{m}$  aufweist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, wobei der mittlere Teilchendurchmesser nicht weniger als 2  $\mu\text{m}$  beträgt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das wenigstens eine Edelmetall des ersten Pulvers Palladium und Rhodium ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das wenigstens eine Edelmetall des ersten Pulvers Palladium ist.

5. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der erste Katalysator des Weiteren wenigstens ein viertes Element umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen.

6. Vorrichtung nach Anspruch 5, wobei das wenigstens eine vierte Element in einer Menge von 1–40 g je Liter des ersten Katalysators vorhanden ist.

7. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das wenigstens eine Edelmetall des ersten Pulvers in einer Menge von 0,1–10 g je Liter des ersten Katalysators vorhanden ist.

8. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der poröse Träger des ersten Pulvers ein aktiviertes Aluminiumoxid ist, mit einer spezifischen Oberfläche von 50–300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

9. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei  $\alpha$  der allgemeinen Formel (1) nicht weniger als 0,2 beträgt.

10. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei  $\delta$  der allgemeinen Formel (1) weniger als ungefähr 4 beträgt.

11. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das erste Doppeloxid des zweiten Pulvers in einer Menge von 20–100 g je Liter des ersten Katalysators vorhanden ist.

12. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Vorrichtung des Weiteren einen zweiten Katalysator umfasst, welcher stromaufwärts des ersten Katalysators in einem Durchgang des Abgases angeordnet ist.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei der zweite Katalysator ein zweites Doppeloxid umfasst, welches eine Kombination aus einem Aluminiumoxid und wenigstens einem fünften Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y und La.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei der zweite Katalysator des Weiteren wenigstens ein sechstes Element umfasst, aufgeladen auf den zweiten Doppeloxid, wobei das wenigstens eine sechste Element aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Fe, Mn, Co und Ni.

15. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 12 bis 14, wobei der zweite Katalysator ein Aluminiumoxid umfasst, und ein drittes Doppeloxid, welches auf diesem Aluminiumoxid aufgeladen ist, wobei das dritte Doppeloxid eine Kombination aus wenigstens einem fünften Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y und La und wenigstens einem sechsten Element, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Mn, Co und Ni.

16. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 12 bis 15, wobei der zweite Katalysator ein viertes Doppeloxid umfasst und wenigstens ein fünftes Element, welches auf dem vierten Doppeloxid aufgeladen ist, wobei das wenigstens eine fünfte Element gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y und La, wobei das vierte Doppeloxid eine Kombination aus einem Aluminiumoxid und wenigstens einem sechsten Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Mn, Co und Ni.

17. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 12 bis 16, wobei der zweite Katalysator ein fünftes Doppeloxid umfasst, welches eine Kombination aus (1) wenigstens einem fünften Element, welches aus der Gruppe gewählt ist, bestehend aus Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Y und La ist, (2) wenigstens einem sechsten Element, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Mn, Co und Ni und (3) einem Aluminiumoxid ist.

18. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 12 bis 17, wobei der zweite Katalysator ein Edelmetall umfasst.

19. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 14 bis 18, wobei das zweite Doppeloxid in einer Menge von 0,1–200 g je Liter des zweiten Katalysators vorhanden ist.

20. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 19, wobei der erste Katalysator des Weiteren umfasst:  
ein feuerfestes anorganisches Substrat;  
eine Grundsicht gebildet auf dem Substrat, wobei die Grundsicht das zweite Pulver umfasst; und  
eine Oberflächenschicht gebildet auf der Grundsicht, wobei das erste Pulver auf wenigstens eine von der Grundsicht und der Oberflächenschicht aufgeladen ist.

21. Vorrichtung nach Anspruch 20, wobei die Grundsicht und die Oberflächenschicht jeweils erste und zweite Elemente umfassen, die jeweils aus der Gruppe gewählt sind, bestehend aus Alkalimetallen, Erdalkalimetallen, Seltenerdelementen und Übergangsmetallen, wobei das erste Element eine Grundsicht ist, die in der folgenden Reaktionsformel (1) durch M dargestellt ist und so ist, dass  $dM_p(SO_4)_q$  in einer durch die folgende Reaktionsformel (1) dargestellten Reaktion eine Gibbsche Reaktionsenergie von nicht mehr als  $-350$  kJ/mol aufweist,



wobei a, b, c und d Zahlen sind, so dass die Reaktionsformel (1) gebildet wird, und x, y, p und q Zahlen sind, die jeweils größer als 0 sind, wobei das zweite Element in der folgenden Reaktionsformel (2) durch M' dargestellt ist und so ist, dass  $dM'_p(SO_4)_q$  in einer Reaktion dargestellt durch die folgende Reaktionsformel (2), eine Gibbsche Reaktionsenergie von mehr als  $-350$  kJ/mol aufweist,



wobei a, b, c und d Zahlen sind, so dass die Reaktionsformel (2) gebildet wird, und x, y, p und q Zahlen sind, die jeweils größer als 0 sind.

22. Vorrichtung nach Anspruch 20 oder 21, wobei ein Gewichtsverhältnis der Grundsicht zu der Oberflächenschicht zwischen 1:3 bis 3:1 beträgt.

23. Vorrichtung nach Anspruch 21 oder 22, wobei das erste Element der Grundsicht wenigstens ein Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Na, K, Ba und Cs.

24. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 21 bis 23, wobei das zweite Element der Oberflächenschicht wenigstens ein Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Fe, Co und La.

25. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 24, wobei der erste Katalysator des Weiteren eine Zwischenschicht umfasst, angeordnet zwischen der Grundsicht und der Oberflächenschicht, wobei die

Zwischenschicht wenigstens ein Material umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Zeolith,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$ .

26. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 21 bis 25, wobei die Grundschicht ein drittes Pulver umfasst, enthaltend ein erstes Element, die Oberflächenschicht ein viertes Pulver umfasst, enthaltend das zweite Element und jedes der dritten und vierten Pulver eine mittlere Teilchengröße von nicht mehr als  $4 \mu\text{m}$  aufweist.

27. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 20 bis 26, wobei die Vorrichtung des Weiteren einen zweiten Katalysator umfasst, der stromabwärts des ersten Katalysators angeordnet ist, wobei der zweite Katalysator wenigstens ein Edelmetall umfasst, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium.

28. Vorrichtung nach wenigstens einem der Ansprüche 21 bis 27, wobei wenigstens ein Teil der ersten und zweiten Elemente der Grund- und Oberflächenschichten auf einem aktivierten Aluminiumoxid aufgeladen ist.

29. Verfahren zur Herstellung einer Vorrichtung zur Reinigung eines Abgases, wobei die Vorrichtung einen ersten Katalysator zur Reinigung von  $\text{NO}_x$  des Abgases umfasst, wobei das Verfahren umfasst:

(a) Herstellen einer wässrigen Aufschlämmung enthaltend dann erste und zweite Pulver, wobei das erste Pulver einen porösen Träger und wenigstens ein Edelmetall, welches auf dem porösen Träger aufgeladen ist umfasst, wobei das wenigstens eine Edelmetall gewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Platin, Palladium und Rhodium, wobei das zweite Pulver ein Doppeloxyd umfasst, dargestellt durch die folgende allgemeine Formel (1):



wobei  $\alpha$  eine Zahl ist, welche größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\beta$  eine Zahl ist, die größer als 0 und kleiner als 1 ist,  $\delta$  eine Zahl ist, die größer als 0 ist, Ln wenigstens ein erstes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Ce, Nd und Sm, A wenigstens ein zweites Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K und Cs, und B wenigstens ein drittes Element ist, gewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe, Co, Ni und Mn;

(b) Aufbringen der wässrigen Aufschlämmung auf ein Substrat des ersten Katalysators, so dass ein Vorläufer einer katalytischen Beschichtung auf dem ersten Katalysator auf dem Substrat gebildet wird, wobei die wässrige Aufschlämmung vor dem Aufbringen einem nassen Vermahlen unterworfen wird, um so die ersten und zweiten Pulver auf einen mittleren Teilchendurchmesser von nicht mehr als  $4 \mu\text{m}$  einzustellen; und  
(c) Brennen des Vorläufers zu der katalytischen Beschichtung.

30. Verfahren nach Anspruch 29, wobei das Brennen bei einer Temperatur von  $400\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt wird.

31. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 29 oder 30, des Weiteren umfassend:

(d) Herstellen einer wässrigen Lösung enthaltend wenigstens eine Verbindung aus wenigstens einem vierten Element gewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkalimetallen und Erdalkalimetallen;  
(e) Aufbringen der wässrigen Lösung auf die katalytische Beschichtung des ersten Katalysators, und hierdurch Bilden einer weiteren Beschichtung auf der katalytischen Beschichtung;  
(f) Trocknen einer weiteren Beschichtung; und  
(g) nach dem Trocknen, Brennen der weiteren Beschichtung bei einer Temperatur von  $200\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$ , und hierdurch Umwandeln der weiteren Beschichtung in ein Oxid des wenigstens einem vierten Elementes.

32. Verfahren zur Reinigung eines Abgases eines Magermotors, wobei das Verfahren umfasst:

(a) Betreiben des Magerverbrennungsmotors mit einem Luft/Kraftstoff-Gemisch von  $10\text{--}50$ ; und  
(b) Erlauben, dass das Abgas während des Betriebs durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 fließt, um das Abgas zu reinigen.

33. Verfahren nach Anspruch 32, wobei während des Betriebs der Magermotor abwechselnd auf ein erstes Luft/Kraftstoff-Gemisch von 10 bis  $14,8$  und ein Luft/Kraftstoff-Gemisch von  $15,0$  bis  $50$  eingestellt ist.

34. Verfahren nach Anspruch 32 oder 33, wobei der Betrieb so eingestellt ist, so dass das Abgas wenigstens zeitweise eine Temperatur von wenigstens  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  aufweist.

35. Verfahren nach Anspruch 34, wobei der Betrieb so eingestellt ist, dass das Abgas die Temperatur für wenigstens 30 Sekunden aufweist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

# FIGUR

