



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 501 06 490 T2 2006.03.30**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 138 382 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **501 06 490.7**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 107 182.6**

(96) Europäischer Anmeldetag: **22.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **04.10.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **15.06.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.03.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 23/42 (2006.01)**

**B01J 23/46 (2006.01)**

**B01J 37/02 (2006.01)**

**B01D 53/94 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**00106611      28.03.2000      EP**

(73) Patentinhaber:

**Umicore AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE**

(74) Vertreter:

**Vossius & Partner, 81675 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**Mussmann, Dr., Lothar, 63067 Offenbach, DE;  
Lindner, Dr., Dieter, 63457 Hanau, DE; Votsmeier,  
Dr., Martin, 63477 Maintal, DE; Lox, Dr., Egbert,  
63403 Hanau, DE; Kreuzer, Dr., Thomas, 61184  
Karben, DE**

(54) Bezeichnung: **Einschichtiger Hochleistungskatalysator**

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 Erfindung betrifft einen einschichtigen Hochleistungs-Dreiwegekatalysator (TWC), der auf einem inerten Trägerkörper eine katalytische Beschichtung mit Platin, Rhodium und verschiedenen Oxidmaterialien enthält.

**[0002]** Dreiwegekatalysatoren werden verwendet, um die Schadstoffe Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>), die in dem Abgas von Verbrennungsmotoren enthalten sind, in unschädliche Substanzen umzuwandeln. Bekannte Dreiwegekatalysatoren mit guter Aktivität und Dauerhaftigkeit verwenden eine oder mehrere katalytische Komponenten aus den Platingruppenmetallen, wie Platin, Palladium, Rhodium, die auf einem feuerfesten Oxidträger, z. B. Aluminiumoxid mit hoher Oberfläche, abgeschieden worden sind. Der Träger wird üblicherweise in Form einer dünnen Schicht oder Beschichtung auf einen geeigneten Träger oder ein geeignetes Substrat aufgetragen, wie einen monolithischen Träger, der eine feuerfeste Keramik- oder Metallwabenstruktur umfasst.

**[0003]** Die stets zunehmende Nachfrage nach verbesserter Katalysatoraktivität und Lebensdauer hat zu komplexen Katalysatordesigns geführt, die mehrere Katalysatorschichten auf Trägerstrukturen umfassen, wobei jede der Schichten ausgewählte Trägermaterialien und katalytische Komponenten sowie sogenannte Promoter, Stabilisatoren und Sauerstoffspeicherungsverbindungen enthält.

**[0004]** Zur Aufbringung der verschiedenen Schichten auf die Trägerstrukturen werden sogenannte Beschichtungsdispersionen, Beschichtungszusammensetzungen oder Waschbeschichtungszusammensetzungen hergestellt, die die Trägermaterialien in feinteiliger Form und gegebenenfalls weitere lösliche Komponenten umfassen. Die flüssige Phase der Beschichtungszusammensetzung ist vorzugsweise Wasser. Diese Beschichtungszusammensetzung wird verwendet, um die katalytische Beschichtung auf die Trägerstrukturen aufzubringen. Die Techniken zur Aufbringung der Beschichtung sind dem Fachmann wohl bekannt. Die frische Beschichtung wird danach getrocknet und kalzinieren, um die Beschichtung zu fixieren und die optionalen löslichen Komponenten der Beschichtungszusammensetzung in ihre am Ende vorliegende unlösliche Form zu überführen.

**[0005]** Zur Produktion von doppel- oder mehrschichtigen Katalysatoren muss eine eigene Beschichtungszusammensetzung für jede Schicht bereitgestellt werden. Dies treibt die Produktionskosten nach oben. Es ist daher eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen einschichtigen Katalysator zu entwerfen, der sich den katalytischen Eigenschaften hochentwickelter mehrschichtiger Katalysatoren annähert.

**[0006]** Moderne Dreiwegekatalysatoren verwenden die Platingruppenmetalle Platin, Palladium und Rhodium. Platin und Palladium fördern hauptsächlich die Oxidation von Kohlenwasserstoffen (HC) und Kohlenmonoxid (CO) und können gleichzeitig oder alternativ in dem Katalysator vorhanden sein. Rhodium fördert vorwiegend die Reduktion von Stickoxiden (NO<sub>x</sub>). Obwohl sich Platin und Palladium in gewissem Maße gegenseitig ersetzen können, gilt dies nicht für Rhodium. Die Abgasreinigungswirksamkeiten, die durch die neusten rechtlichen Abgasstandards bekannt gemacht werden, können nur durch Verwendung von Rhodium zusammen mit einem oder beiden von Platin und Palladium zu vernünftigen Preisen erfüllt werden.

**[0007]** Es ist andererseits beobachtet worden, dass rhodiumhaltige Dreiwegekatalysatoren an der sogenannten Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung leiden. Der Begriff Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung beschreibt die Abnahme der Katalysatorleistung infolge von Kraftstoffzufuhrunterbrechung nach Hochlastbetrieb des Verbrennungsmotors. Diese Situation kommt häufig während Schnellfahrphasen vor, wenn eine abrupte Verzögerung erforderlich ist. Während der Schnellfahrphasen wird der Motor mit Luft/Kraftstoff-Verhältnissen betrieben, die etwas unter dem stöchiometrischen Wert liegen. Die Abgase können Temperaturen deutlich über 900°C erreichen, was infolge der exothermen Umwandlungsreaktionen in dem Katalysator zu noch höheren Katalysatortemperaturen führt. Im Fall rascher Verzögerung stoppt die moderne Motorelektronik die Kraftstoffzufuhr zu dem Motor vollständig, mit dem Ergebnis, dass das normalisierte Luft/Kraftstoff-Verhältnis (auch als lambda-Wert  $\lambda$  bezeichnet) des Abgases von fetten zu mageren Werten springt.

**[0008]** Diese großen Abstecher des normalisierten Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von fetten zu mageren Werten bei hohen Katalysatortemperaturen setzen die katalytische Aktivität herab. Die katalytische Aktivität kann durch längeren Betrieb unter stöchiometrischen oder fetten Abgasbedingungen mindestens teilweise wieder hergestellt werden. Je schneller die katalytische Aktivität nach Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung wieder zurückgewonnen wird, umso besser ist die Gesamtkatalysatorleistung. Das Beschleunigen der Wiederherstellung der katalytischen Aktivität nach Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung ist für moderne Dreiwegekataly-

satoren daher obligatorisch.

**[0009]** Es ist daher eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator mit höherer Beständigkeit gegen Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung zu liefern. Das heißt, dass der Katalysator nach Hochtemperaturalterung unter mageren Abgasbedingungen rasch seine vollständige Dreiwegwirksamkeit zurückgewinnen sollte. Verringerte Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung verbessert auch das gesamte dynamische Verhalten des Katalysators.

**[0010]** US-A-4,965,243 offenbart einen einschichtigen Dreiwegkatalysator, der Platin und Rhodium in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 und des Weiteren Ceroxid, Bariumoxid und Zirconiumoxid auf aktiviertem Aluminiumoxid umfasst. Diese Kombination von Komponenten wird als sehr wirksam zum Aufrechterhalten einer hervorragenden Katalysatoraktivität bezeichnet, selbst nachdem der Katalysator hohen Temperaturen von 900 bis 1100°C ausgesetzt worden ist.

**[0011]** US-A-5,200,384 beschreibt einen einschichtigen Dreiwegkatalysator, der auf aktiviertem Aluminiumoxid Platin und Rhodium in einem Gewichtsverhältnis von 5:1 und ferner Ceroxid in einem mitgefällten ceroxidstabilisierten Zirconiumoxid mit einem Gewichtsverhältnis von Ceroxid zu Zirconiumoxid zwischen 1:99 und 25:75 umfasst. Es wird angegeben, dass die Zugabe des mitgefällten ceroxidstabilisierten Zirconiumoxids zu dem Dreiwegkatalysator die Aktivität des Katalysators bei niedriger Temperatur nach Hochtemperaturalterung erhöht.

**[0012]** US-A-5,254,519 offenbart einen einschichtigen Katalysator, der eine Kombination aus gemeinsam gebildetem Seltenerdoxid-Zirconiumoxid mit einer darauf dispergierten Rhodiumkomponente und einem ersten aktivierten Aluminiumoxid mit einer darauf dispergierten Platinkomponente umfasst. Der Katalysator kann eine auf dem ersten Aluminiumoxidträger dispergierte zweite Rhodiumkomponente umfassen. Alternativ kann die zweite Rhodiumkomponente auf einer zweiten Aluminiumoxidkomponente dispergiert sein.

**[0013]** Während der letzten Jahre konnte eine Tendenz beobachtet werden, Platin in Dreiwegkatalysatoren vollständig durch Palladium zu ersetzen, weil es preisgünstiger war und gute Oxidationsaktivität hat. Es sind Palladium/Rhodium- und Platin/Palladium/Rhodium-Dreiwegkatalysatoren entwickelt worden, die bei hohen Palladiumbelastungen hervorragende katalytische Aktivitäten zeigten. Mittlerweile hat die hohe Nachfrage nach Palladium zu einem weltweiten Palladiummangel geführt, der zu einem deutlichen Anstieg der Palladiumpreise geführt hat. Mittlerweile ist Palladium teurer als Platin. Es ist daher eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator zu liefern, der Platin und Rhodium mit geringeren Edelmetallkosten, jedoch äquivalenter katalytischer Aktivität verwendet, verglichen mit palladium- und rhodiumhaltigen Katalysatoren.

**[0014]** Diese und weitere Aufgaben der Erfindung werden mit einem einschichtigen Hochleistungskatalysator erreicht, der auf einem inerten Trägerkörper eine katalytische Beschichtung mit Platin, Rhodium und verschiedenen Oxidmaterialien enthält.

**[0015]** Der Katalysator ist dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Beschichtung aufweist:

- a) mindestens ein erstes Trägermaterial, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die ein erstes aktives Aluminiumoxid, ceroxidreiches Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid und eine Zirconiumoxidkomponente aufweist, wobei das mindestens eine erste Trägermaterial mit einem ersten Teil der Gesamtplatinmenge des Katalysators katalysiert ist, und
- b) ein zweites Trägermaterial, das mit dem zweiten Teil der Gesamtplatinmenge und mit Rhodium katalysiert ist, wobei das zweite Trägermaterial ein zweites aktives Aluminiumoxid ist.

**[0016]** Der Begriff "ein Material ist katalysiert mit" bedeutet, dass dieses Material an seiner Oberfläche katalytisch aktive Komponenten in hochdispergierter Form aufweist, wie Platin, Rhodium oder Palladium.

**[0017]** Die vorliegende Erfindung basiert auf einer gleichzeitig anhängigen europäischen Patentanmeldung der Erfinder mit der Veröffentlichungsnummer EP 1 046 423 A2. Diese Anmeldung offenbart einen doppelschichtigen Katalysator mit einer inneren und einer äußeren Schicht auf einem inerten Trägerkörper, der Edelmetalle aus der Platingruppe umfasst, die auf Trägermaterialien abgeschieden sind. In der inneren Schicht ist Platin auf einem ersten Träger und auf einer ersten Sauerstoffspeicherungskomponente abgeschieden, und in der äußeren Schicht sind Platin und Rhodium auf einem zweiten Träger und einer zweiten Schicht abgeschieden, die ferner eine zweite Sauerstoffspeicherungskomponente umfasst.

**[0018]** Der Katalysator der gleichzeitig anhängigen europäischen Patentanmeldung zeigt hervorragende katalytische Eigenschaften, verglichen mit palladium- und rhodiumhaltigen Dreiwegekatalysatoren des Standes der Technik. Die vorliegende Erfindung strebt das Erreichen ähnlicher katalytischer Eigenschaften mit einem einschichtigen Katalysatordesign an, um die Produktionskosten zu verringern.

**[0019]** Bei dem erfindungsgemäßen Katalysator werden verringerte Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung und verbessertes dynamisches Verhalten und verbesserte katalytische Aktivitäten erhalten, indem Platin und Rhodium auf eigenen Trägermaterialien angeordnet werden. Die hervorragende katalytische Aktivität des Katalysators ermöglicht die Verringerung der Edelmetallbelastung bei gleichzeitigem Aufrechterhalten der katalytischen Aktivität, die mit derjenigen von Dreiwege-Palladium/Rhodium-Katalysatoren des Standes der Technik vergleichbar ist. Verglichen mit konventionellen Katalysatoren führt dies zu verringerten Edelmetallkosten.

**[0020]** Es ist ein wesentliches Merkmal der vorliegenden Erfindung, dass das gesamte in dem Katalysator vorhandene Rhodium eng mit Platin assoziiert ist. Dies wird bewirkt, indem der zweite Anteil der Gesamtplatinmenge und des Rhodiums auf dem selben teilchenförmigen Trägermaterial abgeschieden werden, dem zweiten aktiven Aluminiumoxid.

**[0021]** Gemäß dem derzeitigen Verständnis der Erfindung ist der Grund für die verringerte Empfindlichkeit gegen Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung möglicherweise, dass die großen Abstecher des normalisierten Luft/Kraftstoff-Verhältnisses von fetten zu mageren Werten bei hohen Katalysatortemperaturen insbesondere die katalytische Aktivität von Rhodium herabsetzen. Rhodium wird unter stöchiometrischen oder fetten Abgasbedingungen nahezu auf den Oxidationszustand Null reduziert, der der wirksamste Zustand für Dreiwegekatalyse ist. Rhodium wird unter mageren Abgasen und bei hohen Katalysatortemperaturen bis zum Oxidationszustand +3 oxidiert. Dieser Oxidationszustand von Rhodium ist für die Dreiwegewandlung von Schadstoffen weniger wirksam. Da  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  zudem in der kristallographischen Struktur mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorph ist, kann es bei Temperaturen oberhalb von  $600^\circ\text{C}$  in das Gitter von Aluminiumoxid oder anderen isomorphen Trägeroxiden mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{M}_2\text{O}_3$  (M steht für ein Metallatom) migrieren, was zu einer permanenten Herabsetzung der katalytischen Aktivität führt.

**[0022]** Rhodium muss daher so rasch wie möglich reduziert werden, wenn sich die Abgaszusammensetzung wieder zur Stöchiometrie verändert, um seine katalytische Aktivität zurückzugewinnen und Rhodiumverluste in das Gitter von Aluminiumoxid zu vermeiden. Gemäß dem derzeitigen Verständnis der Erfindung wird die Reduktion von Rhodium zum Oxidationszustand Null durch Platin katalysiert. Je inniger der Kontakt zwischen Platin und Rhodium ist, umso besser ist diese Reduktionswirkung.

**[0023]** Die Neigung von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , in isomorphe Trägeroxide zu migrieren, kann zudem durch geeignete Dotierung dieser Oxide begrenzt werden. Günstig sind Dotierkomponenten, die unter reduzierenden Bedingungen aktivierten Wasserstoff erzeugen können. Der aktivierte Wasserstoff trägt dazu bei, Rhodiumoxid unter reduzierenden Bedingungen rascher in die metallische Form zu überführen, und das Risiko der Migration von  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  in das Trägeroxid wird daher weiter minimiert. Eine geeignete Dotierkomponente für jenen Zweck ist Ceroxid (Cer(IV)oxid). Da Ceroxid jedoch auch eine Sauerstoffspeicherungs- und -freisetzungsfähigkeit zeigt, muss die Ceroxid-dotiermenge niedrig gehalten werden, um nicht die Oxidation von Rhodium durch einen zu hohen Ceroxidgehalt in dem Trägeroxid zu fördern.

**[0024]** Weitere Verbesserung der Alterungsbeständigkeit des Katalysators wird durch passende Auswahl einer Sauerstoffspeicherungskomponente erreicht. Ceroxid zeigt bekanntermaßen eine Sauerstoffspeicherungsfähigkeit. Unter mageren Abgasbedingungen wird Cer vollständig zu dem Oxidationszustand  $\text{Ce}^{4+}$  oxidiert. Unter fetten Abgasbedingungen setzt Ceroxid Sauerstoff frei und nimmt den Oxidationszustand  $\text{Ce}^{3+}$  an. Anstelle der Verwendung von reinem Ceroxid als Sauerstoffspeicherverbindung verwendet die vorliegende Erfindung ceroxidreiche Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxidverbindungen. Der Begriff ceroxidreich bezeichnet ein Material, das mehr als 50 Gew.-% Ceroxid enthält. Ceroxidkonzentrationen von 60 bis 90 Gew.-% sind bevorzugt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Mischoxids. Solche Materialien sind mit spezifischen Oberflächen von 20 bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  erhältlich und zeigen eine gute Temperaturstabilität der Oberfläche. Diese Materialien haben bekanntermaßen einen kubisch-kristallinen Habitus des Typs  $\text{CeO}_2$ , wie in US-A-5,712,218 offenbart ist. Es lassen sich weitere Verbesserungen erhalten, indem dieses Material mit Praseodymoxid, Yttriumoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Gadoliniumoxid oder Mischungen davon stabilisiert wird. Das Stabilisieren von Sauerstoffspeicherungsmaterialien auf Basis von Ceroxid unter Verwendung von Praseodymoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid oder Mischungen davon ist in der deutschen Patentanmeldung DE 197 14 707 A1 beschrieben. Die Stabilisierung von Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid mit Praseodymoxid ist sehr bevorzugt.

**[0025]** Wie bereits erläutert wurde, befindet sich der zweite Teil der Gesamtplatinmenge des Katalysators in engem Kontakt mit Rhodium. Dies trägt dazu bei, während Kraftstoffzufuhrunterbrechungsphasen gebildetes Rhodiumoxid wieder zu einem niedrigen Oxidationszustand zu reduzieren. Massenverhältnisse zwischen Platin und Rhodium von 1:1 sind zur Durchführung dieser Aufgabe am wirksamsten. Abweichungen von dem 1:1-Verhältnis zwischen 3:1 und 1:5 haben erwiesenermaßen jedoch noch gute katalytische Aktivitäten. Obwohl dieses Massenverhältnis für Platin und Rhodium gilt, die zusammen auf dem zweiten aktiven Aluminiumoxid abgeschieden worden sind, kann das gesamte Platin/Rhodium-Massenverhältnis in dem Katalysator zwischen 10:1 und 1:5 variieren, vorzugsweise zwischen 10:1 und 1:1, wobei 3:1 am meisten bevorzugt ist.

**[0026]** Die Zirconiumoxidkomponente der ersten Trägermaterialien kann Zirconiumoxid sein, das gegebenenfalls mit 0,5 bis 10 Gew.-% Yttriumoxid, Ceroxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Praseodymoxid, Gadoliniumoxid oder Mischungen davon stabilisiert ist. Alternativ kann die Zirconiumoxidkomponente mit einer Sauerstoffspeicherungsfunktion ausgestattet werden, indem Ceroxid in einer ausreichenden Menge zugegeben wird, um einen wesentlichen Anteil der gesamten Sauerstoffspeicherkapazität des Katalysators zu liefern. Der Ceroxidgehalt dieser Zirconiumoxidkomponente kann von mehr als 1 bis unter 50 Gew.-% variieren, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zirconiumoxidkomponente. Solche Materialien sind im Handel als sogenannte Zirconiumoxid/Ceroxid-Mischoxide erhältlich. "Zirconiumoxid" an erster Stelle von "Zirconiumoxid/Ceroxid" zeigt, dass Zirconiumoxid in einer Menge vorhanden ist, die mindestens äquivalent, im allgemeinen jedoch größer als die Menge an Ceroxid ist. Eine derartige Zirconiumoxidkomponente kann ferner mit den oben genannten Stabilisatoren, nämlich Yttriumoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Praseodymoxid, Gadoliniumoxid oder Mischungen davon, auf Kosten von Zirconiumoxid und Ceroxid stabilisiert sein. Die Gesamtzusammensetzung der Zirconiumoxidkomponente kann somit 99,5 bis herunter zu 45 Gew.-% Zirconiumoxid und 0,5 bis 55 Gew.-% Ceroxid, Yttriumoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Praseodymoxid, Gadoliniumoxid oder Mischungen davon umfassen, wobei Zirconiumoxid in einer Menge vorhanden ist, die gleich derjenigen von Ceroxid ist oder über dieser liegt.

**[0027]** Die ersten Trägermaterialien bilden den Hauptteil der katalytischen Beschichtung. Der Gewichtsbeitrag der ersten Trägermaterialien relativ zu dem zweiten Trägermaterial liegt im Bereich zwischen 1,1:1 bis 20:1. Die Konzentration des ersten Teils der Gesamtplatinmenge des Katalysators auf den ersten Trägermaterialien (ausgewählt aus aktivem Aluminiumoxid, Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid und der Zirconiumoxidkomponente oder Mischungen davon) liegt im Bereich zwischen 0,01 und 5, vorzugsweise zwischen 0,05 und 1 Gew.-%, relativ zu dem Gesamtgewicht der katalysierten Materialien. Im Unterschied dazu ist die Konzentration von Platin plus Rhodium auf dem zweiten Trägermaterial (zweites aktives Aluminiumoxid) vorzugsweise höher und liegt zwischen 0,5 und 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des zweiten Trägermaterials, wobei Konzentrationen zwischen 1 und 15 Gew.-% bevorzugt sind. Insgesamt sind Platin und Rhodium zusammen in der katalytischen Beschichtung in Konzentrationen von 0,02 bis 10 Gew.-% vorhanden, bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung.

**[0028]** Der erfindungsgemäß verwendete Katalysatorträgerkörper liegt in Form eines Wabenstrukturmonolithen mit mehreren im Wesentlichen parallelen Durchgängen vor, die sich dadurch erstrecken. Die Durchgänge sind durch Wände gebildet, auf die die katalytische Beschichtung aufgetragen ist.

**[0029]** Die Durchgänge des Trägerkörpers dienen als Durchflussleitungen für das Abgas des Verbrennungsmotors. Das Abgas kommt, wenn es durch diese Durchgänge fließt, in engen Kontakt mit der katalytischen Beschichtung, wodurch die in dem Abgas enthaltenen Schadstoffe in harmlose Produkte umgewandelt werden. Die Trägerkörper können aus jedem geeigneten Material gefertigt werden, wie aus Metall- oder Keramikmaterialien, wie in der Technik wohl bekannt ist. Die Durchgänge werden in einem regelmäßigen Muster über den Querschnitt der Trägerkörper angeordnet. Die sogenannte Zelldichte (Durchgänge pro Querschnittfläche) kann zwischen 10 und 200 cm<sup>-2</sup> variieren. Andere geeignete Trägerkörper können eine offenzellige Schaumstruktur haben. Es können Metall- oder Keramikschäume verwendet werden.

**[0030]** Die katalytische Beschichtung wird in Mengen von etwa 50 bis 250 g/l auf den Trägerkörper aufgetragen. Die katalytische Beschichtung umfasst vorteilhaft 0 bis 150 g/l, vorzugsweise 20 bis 150 g/l des ersten aktiven Aluminiumoxids und 10 bis 100 g/l, vorzugsweise 20 bis 100 g/l der Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxidkomponente. Die Zirconiumoxidkomponente kann in Konzentrationen von 0 bis 80 g/l, vorzugsweise 5 bis 60 g/l vorhanden sein.

**[0031]** Damit der Katalysator richtig funktioniert, benötigt er eine ausreichende Sauerstoffspeicherkapazität. Die Sauerstoffspeicherkapazität des Katalysators wird vorwiegend durch die ceroxidreiche Ceroxid/Zirconiumoxid-Komponente geliefert. Die Zirconiumoxidkomponente kann in geringen Mengen auch einen

gewissen Anteil der Gesamtsauerstoffspeicherungskapazität des Katalysators liefern. In einer bevorzugten Ausführungsform des Katalysators basiert die Sauerstoffspeicherungskapazität des Katalysators jedoch nur auf ceroxidreichem Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid, während die Zirconiumoxidkomponente ein reines Zirconiumoxidmaterial oder Zirconiumoxid ist, das mit 0,5 bis 10 Gew.-% der bereits oben genannten Stabilisatoren stabilisiert ist.

**[0032]** Die Konzentration des zweiten aktiven Aluminiumoxids wird vorzugsweise zwischen 5 und 50 g/l ausgewählt. In einer am meisten bevorzugten Ausführungsform sind das erste und zweite aktive Aluminiumoxid gleich und haben eine spezifische Oberfläche zwischen 50 und 200 m<sup>2</sup>/g und sind mit 0,5 bis 25 Gew.-% Lanthanoxid, Ceroxid, Yttriumoxid, Neodymoxid, Gadoliniumoxid oder Mischungen davon stabilisiert. Die Sauerstoffspeicherungskomponente ist vorzugsweise ausgewählt aus ceroxidreichen Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxiden, die 60 bis 90 Gew.-% Ceroxid enthalten und zusätzlich mit 0,5 bis 10 Gew.-% Praseodymoxid (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) stabilisiert sind.

**[0033]** Um die Emission von Schwefelwasserstoff zu unterdrücken, kann die katalytische Beschichtung ferner etwa 1 bis 30 g/l einer Nickel-, Eisen- oder Mangankomponente umfassen.

**[0034]** Die Oberfläche der Trägermaterialien für die Edelmetallkomponenten ist für die am Ende vorhandene katalytische Aktivität des Katalysators von Bedeutung. Die Oberfläche dieser Materialien soll allgemein über 10 m<sup>2</sup>/g liegen. Die Oberfläche dieser Materialien wird in der Technik auch als die spezifische Oberfläche oder BET-Oberfläche bezeichnet. Die Oberfläche der Materialien sollte vorzugsweise größer als 50 m<sup>2</sup>/g, am meisten bevorzugt größer als 100 m<sup>2</sup>/g sein. Aktive Aluminiumoxide mit einer Oberfläche von 140 m<sup>2</sup>/g sind konventionell. Sauerstoffspeicherungskomponenten auf Basis von Ceroxid oder Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxiden sind mit Oberflächen von 80 m<sup>2</sup>/g bis zu 200 m<sup>2</sup>/g erhältlich, was von dem Kalzinierungszustand bei Lieferung abhängt. Außerdem stehen auch sogenannte Ceroxidmaterialien mit niedriger Oberfläche mit Oberflächen unter 10 m<sup>2</sup>/g zur Verfügung. Zirconiumoxidmaterialien mit 100 m<sup>2</sup>/g sind ebenfalls konventionell.

**[0035]** Die Erfindung wird in Bezug auf [Fig. 1](#) bis [Fig. 3](#) näher erläutert.

**[0036]** [Fig. 1](#): [Fig. 1](#) zeigt die Struktur einer Ausführungsform des einschichtigen Katalysators, der erstes und zweites Aluminiumoxid, Ceroxid/Zirconiumoxid und Zirconiumoxid als Trägermaterialien enthält.

**[0037]** [Fig. 2](#): [Fig. 2](#) zeigt die Struktur einer zweiten Ausführungsform des einschichtigen Katalysators, der nur das zweite Aluminiumoxid, Ceroxid/Zirconiumoxid und Zirconiumoxid als Trägermaterialien enthält.

**[0038]** [Fig. 3](#): [Fig. 3](#) ist ein Schemadiagramm der in dieser Erfindung verwendeten Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung.

**[0039]** [Fig. 1](#) zeigt einen Aufriss einer ersten Ausführungsform der katalytischen Beschichtung, die sowohl das erste als auch das zweite aktive Aluminiumoxid umfasst. Die Beschichtung wird auf einem inerten Träger abgeschieden. Die verschiedenen Trägermaterialien des Katalysators werden durch unterschiedliche geometrische Körper symbolisiert. Auf dem erste Aluminiumoxid (dargestellt durch ein Sechseck), auf Ceroxid/Zirconiumoxid (dargestellt durch eine Ellipse) und auf Zirconiumoxid (dargestellt durch ein Achteck) wird nur Platin abgeschieden. Die Platinkristallite werden durch kleine Kreise symbolisiert. Auf dem zweiten Aluminiumoxid werden Platin und Rhodium abgeschieden. Die Rhodiumkristallite werden durch kleine Rauten symbolisiert. In dem vorliegenden Katalysator befinden sich Platin und Rhodium in innigem Kontakt miteinander. Um diese Tatsache sichtbar zu machen, sind Platin- und Rhodiumkristallite in [Fig. 1](#) in Paaren angeordnet. Diese Anordnung in Paaren dient nur zu Erläuterungszwecken und soll den Schutzzumfang der Erfindung nicht einschränken. Die tatsächliche Beziehung zwischen Platin und Rhodium hängt von dem Fertigungsprozess ab und kann von isolierten Platin- und Rhodiumkristalliten auf demselben Aluminiumoxidteilchen über eng benachbarte Platin- und Rhodiumkristallite bis zu echten Platin/Rhodium-Legierungen gehen.

**[0040]** Gemäß dem derzeitigen Verständnis der Erfindung wird erwartet, dass die besten Ergebnisse mit eng benachbarten Platin- und Rhodiumkristalliten und echten Platin/Rhodium-Legierungen erreicht werden.

**[0041]** Obwohl in [Fig. 1](#) erstes und zweites Aluminiumoxid als Träger für Platin beziehungsweise Platin/Rhodium verwendet werden, sei darauf hingewiesen, dass das erste Aluminiumoxid, das Platin trägt, eine optionale Komponente ist, die auch weggelassen werden kann, da Platin auch auf der Ceroxid/Zirconiumoxid- und Zirconiumoxidkomponente geträgert vorliegt. Eine solche Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysators ist in [Fig. 2](#) gezeigt. In [Fig. 2](#) enthält die Katalysatorschicht keine erste Aluminiumoxidkomponente.

**[0042]** Der erfindungsgemäße Katalysator kann auf vielerlei Wegen hergestellt werden. Einige hiervon werden nachfolgend beschrieben:

Zum Auftragen der katalytischen Beschichtung auf die Durchgänge des Katalysatorträgers kann der Katalysatorträger mit einer wässrigen Beschichtungszusammensetzung beschichtet werden, die die spezifisch katalysierten teilchenförmigen Trägermaterialien umfasst. Die Beschichtungszusammensetzung wird im Kontext dieser Erfindung auch als Beschichtungsdispersion bezeichnet. Die Techniken zum Beschichten von Katalysatorträgern mit einer solchen Beschichtungszusammensetzung sind dem Fachmann wohl bekannt. Die Beschichtung wird danach getrocknet und in Luft kalziniert. Das Trocknen erfolgt vorzugsweise bei erhöhten Temperaturen von bis zu 150°C. Zum Calcinieren der Beschichtung sollten Temperaturen von 200 bis 500°C für einen Zeitraum von 0,5 bis 5 Stunden verwendet werden.

**[0043]** Die Trägermaterialien müssen mit den entsprechenden Edelmetallen katalysiert worden sein, bevor die Beschichtungszusammensetzung hergestellt wird. Um die Trägermaterialien mit Platin allein zu katalysieren, können konventionelle Techniken wie Imprägnieren mit einer Lösung, die eine Vorläuferverbindung von Platin enthält, verwendet werden. Es kann jede Platinvorläuferverbindung verwendet werden, vorausgesetzt, dass die Verbindung in dem gewählten Lösungsmittel löslich ist und sich nach Erwärmen in Luft auf erhöhte Temperaturen zu dem Metall zersetzt. Beispielfähig für diese Platinverbindungen sind Chlorplatinssäure, Ammoniumchloroplatinat, Platintetrachloridhydrat, Platindichlorocarbonyldichlorid, Dinitrodiaminoplatin, Platinnitrat und aminsolubilisiertes Platinhydroxid. Vorläuferverbindungen mit niedrigem Chlorgehalt oder chlorfreie Vorläuferverbindungen sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind aminsolubilisierbare Platinverbindungen, wie Methyl ethanolaminplatin(IV)hexahydroxid (MEA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> und Ethanolaminplatin(IV)hexahydroxid (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>. Diese anionischen Komplexverbindungen von Platin ergeben bekanntermaßen Platinmetallabscheidungen mit hoher Dispersion. Nach der Imprägnierung werden die Trägermaterialien bei erhöhten Temperaturen getrocknet und bei Temperaturen zwischen 200°C und 500°C in Luft kalziniert, um Platin thermisch darauf zu fixieren. Die derart katalysierten Materialien werden danach vorzugsweise in Wasser dispergiert, um eine erste Dispersion zu ergeben.

**[0044]** In einem bevorzugten Verfahren, um die jeweiligen Trägermaterialien mit Platin zu katalysieren, werden sie durch die sogenannte Injektionsimprägnierung imprägniert. Das Verfahren zur Imprägnierung mittels Injektion ist in den deutschen Patentanmeldungen DE 197 14 732 A1 und DE 197 14 707 A1 beschrieben. Die Trägermaterialien werden hierfür in Wasser dispergiert, und danach wird langsam eine Lösung einer basischen Vorläuferlösung von Platin, vorzugsweise (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>, in die Dispersion injiziert. Dadurch wird der pH-Wert der Dispersion in den basischen Bereich erhöht. Platin wird dann auf den teilchenförmigen Materialien ausgefällt, indem der pH-Wert der Dispersion mit Essigsäure richtig eingestellt wird. Die Ausfällung beginnt, wenn der pH-Wert der Dispersion zu sinken beginnt. Allgemein wird ein pH-Wert über 7 benötigt, um die Ausfällung abzuschließen. Die Dispersion wird während der Injektion und Ausfällung kontinuierlich bewegt, um die injizierte Lösung homogen über das gesamte Volumen der Dispersion zu verteilen. Durch dieses Verfahren ist feste Adhäsion der ausgefallenen Platinverbindung an den Trägermaterialien gewährleistet, so dass die thermische Fixierung durch Trocknen und Kalzinieren, wie oben beschrieben, nicht länger erforderlich ist. Die aus diesem Verfahren resultierende Dispersion kann direkt als die oben genannte erste Dispersion verwendet werden.

**[0045]** Als nächstes wird das zweite aktive Aluminiumoxid, das Platin und Rhodium trägt, durch Imprägnieren dieses Trägers mit einer wässrigen Lösung löslicher Vorläuferverbindungen von Platin und Rhodium und Trocknen und Kalzinieren des imprägnierten Trägers hergestellt. Geeignete Vorläuferverbindungen für Platin wurden bereits oben genannt. Als Vorläufer für Rhodium können vorteilhaft Hexaamminrhodiumchlorid, Rhodiumtrichlorid, Rhodiumcarbonylchlorid, Rhodiumtrichloridhydrat, Rhodiumnitrat und Rhodiumacetat verwendet werden, Rhodiumnitrat ist jedoch bevorzugt.

**[0046]** Das zweite aktive Aluminiumoxid kann sequentiell in beliebiger Reihenfolge oder simultan aus einer gemeinsamen Lösung mit Platin- und Rhodiumvorläufern imprägniert werden. Das so katalysierte aktive Aluminiumoxid wird getrocknet und kalziniert, um Platin und Rhodium darauf zu fixieren. Danach wird dieses Material erneut in Wasser dispergiert, um eine zweite Dispersion zu ergeben. Erste und zweite Dispersionsen werden danach kombiniert, um die fertige Beschichtungszusammensetzung zu ergeben.

**[0047]** Wie bereits gesagt ist es jedoch hochoerwünscht, einen so innigen Kontakt zwischen Platin und Rhodium wie möglich zu erhalten. Es hat sich herausgestellt, dass dies am besten erreicht werden kann, indem zuerst Platin und anschließend Rhodium nach der oben beschriebenen Injektionsausfällung auf dem Trägermaterial abgeschieden werden. Zu diesem Zweck wird eine basische Vorläuferverbindung von Platin, vorzugsweise ein aminsolubilisierbares Platin wie Ethanolaminplatin(IV)hexahydroxid, durch geeignetes Einstellen des pH-Werts der Dispersion mit Essigsäure auf einen Wert zwischen 6 und 8 ausgefällt. Nach dem Ausfällen des

Platin wird der Träger nicht getrocknet und kalziniert, sondern Rhodium wird danach direkt aus einer Lösung einer sauren Vorläuferverbindung von Rhodium ausgefällt, wie Rhodiumnitrat.

**[0048]** Die zweite Dispersion, wobei Platin und Rhodium auf aktivem Aluminiumoxid abgeschieden sind, wird genau gesagt hergestellt, indem das aktive Aluminiumoxid in Wasser dispergiert wird und danach eine wässrige Lösung einer aminsolubilisierten Vorläuferverbindung von Platin in die Beschichtungsdispersion injiziert wird. Die aminsolubilisierter Vorläuferverbindung von Platin wird leicht auf dem aktiven Aluminiumoxid adsorbiert. Danach wird eine wässrige Lösung einer sauren Vorläuferverbindung von Rhodium in diese Dispersion injiziert, und danach wird der pH-Wert der Dispersion richtig eingestellt, um die Platin- und Rhodiumverbindungen auf dem zweiten aktiven Aluminiumoxid zu fixieren. Diese zweite Dispersion wird danach mit der ersten Dispersion kombiniert, um die fertige Beschichtungszusammensetzung für den Katalysator zu ergeben.

**[0049]** Die günstigen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Katalysators werden nun mit Hilfe der folgenden Beispiele näher erläutert. Bei allen Katalysatoren der folgenden Beispiele wurden aus Cordierit gefertigte Wabenstrukturträger verwendet (Durchmesser 10,16 cm; Länge 15,24 cm; Zelldichte 62 cm<sup>2</sup>). Die Konzentration oder Beladung der verschiedenen Waschbeschichtungs-komponenten sind in Bezug zu dem Volumen der Träger in Gramm pro Liter (g/l) angegeben.

#### Beispiel 1:

**[0050]** Ein erfindungsgemäßer Katalysator wurde hergestellt, indem ein Wabenstrukturträger mit einer katalytischen Beschichtung wie nachfolgend beschrieben beschichtet wurde. Die fertige Beschichtung umfasste ein Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium von 5:1 und eine Gesamtedelmetallbeladung von 1,41 g/l (40 g/ft<sup>3</sup>). Die Konzentration der oxidischen Waschbeschichtungs-komponenten betrug 160 g/l. Dieser Katalysator wird nachfolgend als C1 bezeichnet.

#### Herstellung der ersten Dispersion:

**[0051]** Zu einer Lösung von Praseodymacetat wurde eine cerreiche Sauerstoffspeicherungskomponente (70 Gew.-% Ceroxid, 30 Gew.-% Zirconiumoxid, Oberfläche: 200 m<sup>2</sup>/g) gegeben. Durch kontrolliertes Injizieren von Ammoniak und Rühren für etwa 30 Minuten wurde Praseodymacetat auf Ceroxid/Zirconiumoxid ausgefällt. Anschließend wurden stabilisiertes Aluminiumoxid (3 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 97 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Oberfläche: 140 m<sup>2</sup>/g) und Massenzirconiumoxid (Oberfläche: 100 m<sup>2</sup>/g) zugegeben. Danach wurde eine Lösung von (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> in die Aufschlämmung injiziert, und Platin wurde durch richtige Einstellung des pH-Werts der Dispersion mit Essigsäure auf Ceroxid/Zirconiumoxid und Zirconiumoxid ausgefällt.

#### Herstellung der zweiten Dispersion:

**[0052]** Stabilisiertes Aluminiumoxid (3 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 97 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde in Wasser dispergiert. Danach wurde ein chloridfreies Platinsalz (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> injiziert und wurde leicht auf dem Aluminiumoxid adsorbiert. Danach wurde Rhodiumnitrat injiziert. Durch Einstellen des pH-Werts mit Essigsäure wurden beide katalytischen Komponenten auf dem Aluminiumoxidträger fixiert.

**[0053]** Beide Dispersionen wurden kombiniert, um eine Beschichtungszusammensetzung zu bilden. Der Träger wurde durch Tauchbeschichten mit dieser Zusammensetzung beschichtet, getrocknet und bei 500°C in Luft kalziniert.

**[0054]** Die Anordnung der verschiedenen Komponenten dieses Katalysators in Bezug zueinander wird nachfolgend gezeigt. Die Zahlen geben die Konzentration der Beschichtungs-komponenten in g/l Trägervolumen an. Das Ausfällen von Praseodym auf Ceroxid/Zirconiumoxid während der Herstellung der ersten Dispersion führte nach Kalzinieren der Beschichtung zu einem Ceroxid/Zirconiumoxid, das mit Praseodymoxid stabilisiert war (CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>). Die Ceroxid/Zirconiumoxid-Konzentration dieses Materials war 51,7 g/l, während die Praseodymoxidkonzentration 4,3 g/l betrug.



## Zusammensetzung des Katalysators:

70 La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	}	+ 0,94 Pt	}	in einer einzelnen Schicht kombiniert
56 CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>				
24 ZrO <sub>2</sub>				
10 La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
		+0,235 Pt/0,235 Rh		

**[0055]** Die ersten drei Zeilen geben die Bestandteile der Beschichtung an, die aus der ersten Beschichtungsdispersion resultieren, und die vierte Zeile gibt die Bestandteile an, die aus der zweiten Dispersion resultieren.

## Vergleichsbeispiel 1:

**[0056]** Der Katalysator C1 gemäß Beispiel 1 wurde mit einem doppelschichtigen Katalysator gemäß Beispiel 1 der gleichzeitig anhängigen europäischen Patentanmeldung mit der Veröffentlichungsnummer EP 1 046 423 A2 verglichen. Dieser Katalysator hat eine ähnliche Zusammensetzung wie der erfindungsgemäße Katalysator. Er unterscheidet sich von dem erfindungsgemäßen Katalysator dahingehend, dass die mit Platin allein katalysierten Trägermaterialien in einer ersten Schicht angeordnet sind und mit Platin und Rhodium katalysiertes Aluminiumoxid zusammen mit weiteren Komponenten in einer zweiten äußeren Schicht angeordnet ist.

## Herstellung der ersten (inneren) Schicht:

**[0057]** Zu einer Lösung von Praseodymacetat wurde eine cerreiche Sauerstoffspeicherungskomponente (70 Gew.-% Ceroxid, 30 Gew.-% Zirconiumoxid) gegeben. Durch kontrolliertes Injizieren von Ammoniak und Rühren für etwa 30 Min. wurde Praseodymacetat auf Ceroxid/Zirconiumoxid ausgefällt. Anschließend wurde stabilisiertes Aluminiumoxid (3 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 97 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Massenzirconiumoxid zugegeben. Danach wurde eine Platinlösung von (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> in die Aufschlämmung injiziert, und Platin wurde durch richtige Einstellung des pH-Werts – der Dispersion mit Essigsäure auf Aluminiumoxid, Zirconiumoxid und Ceroxid/Zirconiumoxid ausgefällt.

**[0058]** Nach dem Mahlen der Aufschlämmung wurde ein monolithischer Träger in die Aufschlämmung getaucht, um die erste Schicht aufzutragen. Die vollständige Waschbeschichtungsaufnahme nach Trocknen und Kalzinieren in Luft bei 500°C betrug 160 g/l.

**[0059]** Herstellung der zweiten (äußeren) Schicht: Stabilisiertes Aluminiumoxid (4 Gew.-% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 96 Gew.-% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde in Wasser dispergiert. Danach wurde ein chloridfreies Platinsalz (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> injiziert und leicht auf dem Aluminiumoxid adsorbiert. Danach wurde Rhodiumnitrat injiziert. Durch Einstellen des pH-Werts wurden beide katalytischen Komponenten auf dem Aluminiumoxidträger fixiert.

**[0060]** Zur Fertigstellung der Waschbeschichtung wurden Aluminiumoxid, Praseodymacetat und eine cerreiche Sauerstoffspeicherungskomponente (70 Gew.-% Ceroxid, 30 Gew.-% Zirconiumoxid) eingebracht.

**[0061]** Die Aufschlämmung wurde auf einen pH-Wert von ungefähr 6 eingestellt und gemahlen, bevor ein monolithisches Substrat beschichtet wurde. Die gesamte Waschbeschichtungsaufnahme der zweiten Schicht betrug 70 g/l. Der Katalysator wurde getrocknet und bei 500°C in Luft calciniert.

**[0062]** Die Anordnung und Konzentrationswerte der verschiedenen Komponenten dieses Katalysators in Bezug zueinander werden nachfolgend gezeigt:

80 La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	}	+ 0,94 Pt	}	Zusammensetzung der 1. Schicht
56 CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>				
24 ZrO <sub>2</sub>				
10 La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	}	+ 0,235 Pt/0,235 Rh	}	+ 1,5 Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> Zusam- mensetzung der 2. Schicht
18,5 CeO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>				
40 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				

**[0063]** In der ersten Schicht hatte das mit Praseodymoxid stabilisierte Ceroxid/Zirconiumoxid das gleiche Gewichtsverhältnis von Ceroxid/Zirconiumoxid zu Praseodymoxid, wie in Beispiel 1 angegeben ist (51,7/4,3). Bei der zweiten Schicht wurde Praseodymacetat auf alle Komponenten dieser Schicht imprägniert.

**[0064]** Das Massenverhältnis von Platin zu Rhodium war 1 Pt/1 Rh in der Deckschicht. Der gesamte Platin- und Rhodiumgehalt betrug 1,41 g/l (1,175 g Pt/l und 0,235 g Rh/l) bei einem Massenverhältnis von 5 Pt/1 Rh (kombiniertes Massenverhältnis für beide Schichten). Dieser Vergleichskatalysator wird nachfolgend als CC1 bezeichnet.

#### Bewertung der Katalysatoren:

**[0065]** Die Ansprechtemperaturen der erfindungsgemäßen Katalysatoren und des Vergleichskatalysators (beide werden nachfolgend als "Probekatalysatoren" bezeichnet) wurden in einem Fahrzeug mit einem V8 Verbrennungsmotor getestet (8 Zylinder-Motor, Hubraum 5,3 l). Das Abgassystem dieses Motors war mit zwei nacheinandergeschalteten Abgaskonvertern ausgestattet. Der erste Konverter war in enger Nähe an den Motor gekoppelt, während der zweite Konverter eine Unterfluranordnung hatte.

**[0066]** Der in enger Nähe gekoppelte Konverter war mit einem Nur-Palladium-Katalysator ausgerüstet, der ein Volumen von 0,431 l bei einem Durchmesser von 9,3 cm (3,66 inch) und einer Länge von 6,35 cm (2,5 inch) hatte. Die Probekatalysatoren hatten ein Volumen von 0,776 l mit dem gleichen Durchmesser wie der in enger Nähe gekoppelte Katalysator, jedoch mit einer Länge von 11,43 cm (4,5 inch). Die beiden Probekatalysatoren wurden jeweils in einem individuellen Unterflurkonverter angeordnet.

**[0067]** Bevor die Ansprechtemperaturen gemessen wurden, wurden die Unterflurkonverter mit den Probekatalysatoren zuerst 65 Stunden einem Alterungsverfahren auf einem Motorprüfstand unterzogen, der von der Umweltbehörde der Vereinigten Staaten (U.S. EPA (Environmental Protection Agency)) zertifiziert war. Die maximale Konvertereinlasstemperatur betrug 850°C. Dieses Alterungsverfahren wird als äquivalent zu einem normalen Fahrzyklus von 80.000 km angesehen.

**[0068]** Nach dem Alterungsverfahren wurde einer von beiden Unterflurkonvertern zur Zeit an dem Testfahrzeug installiert. Danach wurde der Motor gemäß dem FTP 75 Testzyklus betrieben. Die in allen drei Beuteln aufgefangenen Emissionen sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Emissionen von Kohlenmonoxid sind nicht aufgeführt, da sie deutlich unter allen aktuellen und zukünftigen Emissionsgrenzwerten blieben.

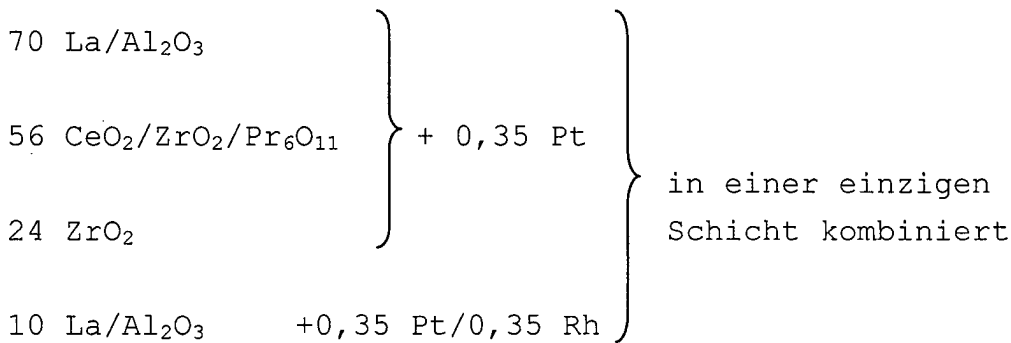
Tabelle 3: Ergebnis des FTP 75 Testzyklus; Mischbeuteldaten für Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMHC) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>)

Katalysator	NMHC [g/Meile]	NO <sub>x</sub> [g/Meile]
C1	0,08	0,140
CE1	0,10	0,135

## Beispiel 2:

**[0069]** Ein weiterer Katalysator gemäß Beispiel 1 wurde hergestellt. Im Unterschied zu Beispiel 1 wurde der Katalysator mit einem integralen Platin-zu-Rhodium-Gewichtsverhältnis von 2:1 hergestellt, während das Platin-zu-Rhodium-Gewichtsverhältnis auf dem zweiten Aluminiumoxid auf 1:1 gehalten wurde. Der fertiggestellte Wabenstrukturkatalysator hatte nach dem Trocknen und Kalzinieren eine Beschichtungskonzentration von 160 g/l oxidischen Komponenten und 1,06 g/l (30 g/ft<sup>3</sup>) Platin plus Rhodium. Dieser Katalysator wird nachfolgend als C2 bezeichnet.

**[0070]** Die Anordnung und die Konzentration (g/l Trägervolumen) der verschiedenen Komponenten von Katalysator C2 in Bezug zueinander werden nachfolgend gezeigt.



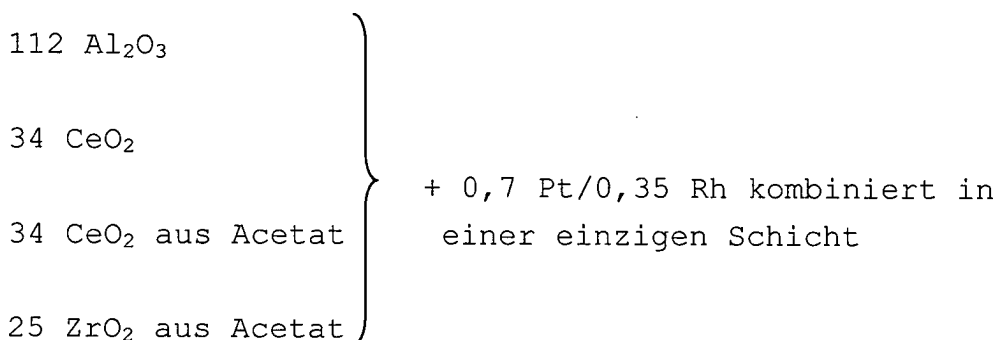
## Vergleichsbeispiel 2:

**[0071]** Der erfindungsgemäße Katalysator verwendet aktives Aluminiumoxid, das mit Lanthanoxid stabilisiert ist, teilchenförmiges Zirconiumoxid und teilchenförmiges Ceroxid/Zirconiumoxid als Trägermaterialien für die Edelmetalle des Katalysators.

**[0072]** Katalysatordesigns des Standes der Technik basieren häufig auf nicht stabilisiertem aktivem Aluminiumoxid und teilchenförmigem Ceroxid. Weiteres Ceracetat und Zirconiumacetat werden zu der Beschichtungsdispersion gegeben und in Ceroxid und Zirconiumoxid umgewandelt, die nach Kalzinieren der katalytischen Beschichtung überall in dem Katalysator dispergiert sind. Die Beschichtung wird danach durch Imprägnierung mit Platin- und Rhodiumverbindungen katalysiert.

**[0073]** Um diese ältere Technologie mit dem erfindungsgemäßen Katalysator zu vergleichen, wurde Vergleichskatalysator CC2 wie folgt hergestellt: Das aktive Aluminiumoxid (Oberfläche 140 m<sup>2</sup>/g) und teilchenförmige Ceroxid (Material mit niedriger Oberfläche mit 10 m<sup>2</sup>/g) wurden in Wasser dispergiert. Nach Zugabe von Ceracetat und Zirconiumacetat wurde die resultierende Beschichtungsdispersion zum Beschichten eines Wabenstrukturträgers verwendet. Die so hergestellte Trägerschicht wurde getrocknet und calciniert und danach unter Verwendung einer gemeinsamen Lösung von Platintetramminnitrat und Rhodiumnitrat simultan mit Platin und Rhodium imprägniert. Die imprägnierte Beschichtung wurde wieder getrocknet und kalzinert.

**[0074]** Die Anordnung und Konzentration der verschiedenen Komponenten von Katalysator CC2 in Bezug zueinander werden nachfolgend gezeigt.





**[0081]** Nach der Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung wurden die Ansprechtemperaturen  $T_{50\%}$  für die Umwandlung von HC, CO und  $\text{NO}_x$  und die dynamischen Übergangspunkte von CO/ $\text{NO}_x$  an einem Motor mit einem Hubraum von 2 Litern ermittelt. Der Begriff "Ansprechtemperatur" bezeichnet die Abgastemperatur, bei der 50 % des jeweiligen Schadstoffs durch den Katalysator umgewandelt wird. Der Begriff "dynamischer Übergangspunkt" und seine Messung wird detailliert in der gleichzeitig anhängigen europäischen Patentanmeldung EP 1 046 423 A2 von den Erfindern der vorliegenden Erfindung beschrieben.

**[0082]** Die Ansprechmessungen erfolgten bei einer Raumgeschwindigkeit von  $65.000 \text{ h}^{-1}$  mit allmählicher Erhöhung der Abgastemperatur (38 K/Min) des Motors. Während dieser Messungen wurde der  $\lambda$ -Wert mit einer Amplitude von  $\pm 0,5 \text{ A/F}$  ( $\text{A/F}$  = Luft zu Kraftstoff-Verhältnis) und einer Frequenz von 1 Hz moduliert. Der mittlere  $\lambda$ -Wert wurde auf einen Wert von 0,999 reguliert.

**[0083]** Der Umwandlungswert an dem Übergangspunkt ist die höchste Umwandlung, die gleichzeitig für CO und  $\text{NO}_x$  erhalten werden kann. Je höher dieser Übergangspunkt ist, um so besser ist das dynamische Verhalten der katalytischen Aktivität des Katalysators. Die Übergangspunkte wurden bei einer Abgastemperatur von  $400^\circ\text{C}$  bestimmt.

**[0084]** Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Jeder Wert ist der Mittelwert mehrerer Messungen. Die Übergangspunkte hängen etwas von der Richtung der Veränderung des  $\lambda$ -Werts ab. Die in Tabelle 4 angegebenen Werte sind die Mittelwerte, die durch Veränderung des  $\lambda$ -Werts von fett zu mager und von mager zu fett erhalten wurden. Diese Messungen wurden außerdem über mehrere mager-zu-fett- und fett-zu-mager-Zyklen gemittelt

**[0085]** Die Ergebni

Tabelle 4:

Kataly- sator	$T_{50\%} \text{ [}^\circ\text{C]}$			$\text{CO/NO}_x \text{ [%]}$	
	HC	CO	$\text{NO}_x$	$400^\circ\text{C}$ $\pm 0,5 \text{ A/F}$	$400^\circ\text{C}$ $\pm 1,0 \text{ A/F}$
C2	346	346	341	95	94
CC2	348	349	338	86	85
CC3	351	354	344	89	88
CC4	345	348	342	93	92

sse von Tabelle 4 zeigen, dass der erfindungsgemäße Katalysator C2 ein erheblich verbessertes dynamisches Verhalten seiner katalytischen Aktivität hat, obwohl seine Ansprechtemperaturen  $T_{50\%}$  sich von den Ansprechtemperaturen der Vergleichskatalysatoren nicht so stark unterscheiden. Der Unterschied zwischen der Übergangsumwandlung des erfindungsgemäßen Katalysators und derjenigen der Vergleichskatalysatoren wäre bei höheren Abgastemperaturen während der Alterung (z. B.  $950^\circ\text{C}$  anstelle von  $850^\circ\text{C}$  vor den Katalysatoren) sogar noch ausgeprägter gewesen.

Beispiel 3:

**[0086]** Ein weiterer Katalysator C3 wurde in identischer Weise zu Katalysator C2 hergestellt.

Vergleichsbeispiel 5:

**[0087]** Der Beschichtungsdispersion wird häufig Bariumoxid in Form von Bariumhydroxid zugegeben, um die Temperaturstabilität der Aluminiumoxidkomponente der katalytischen Zusammensetzung zu verbessern und die  $\text{NO}_x$ -Umwandlung des Katalysators zu verbessern. Um den Einfluss von Bariumoxid auf die katalytische Aktivität unter den Bedingungen der Kraftstoffzufuhrunterbrechung zu untersuchen, wurde Vergleichskatalysator CC5 hergestellt. CC5 war eine Variante von Katalysator C3. Die  $70 \text{ g/l La/Al}_2\text{O}_3$  der ersten Beschichtungsdispersion wurden auf  $60 \text{ g/l}$  verringert, und stattdessen wurden  $10 \text{ g/l}$  Bariumoxid in Form von Bariumhydroxid zugegeben.

## Vergleichsbeispiel 6:

**[0088]** Vergleichskatalysator CC6 wurde in Analogie zu Beispiel 1 von US-A-5,200,384 hergestellt. Für die Beschichtungsdispersion wurde aktives Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 140 m<sup>2</sup>/g, Ceroxid mit einer Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/g, Zirconiumcarbonat und Zirconiumoxid/Ceroxid-Mischoxid (Gewichtsverhältnis 80/20) verwendet. Das Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium wurde auf 2:1 eingestellt, und die Gesamtkonzentration der oxidischen Waschbeschichtungskomponenten in dem fertigen Katalysator wurde auf 160 g/l erhöht. Die Herstellung des Katalysators folgte so nahe wie möglich dem Verfahren, das in Beispiel 1 von US-A-5,200,384 beschrieben ist. Wie dort offenbart ist, wurden alles Platin und Rhodium auf aktivem Aluminiumoxid abgeschieden. Zu diesem Zweck wurden (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> und Rhodiumnitrat verwendet.

**[0089]** Der fertige Katalysator hatte die folgende Zusammensetzung: 1,06 g/l (30 g/ft<sup>3</sup>) Platin plus Rhodium; Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium 2:1; 102,4 g/l Aluminiumoxid; 38,4 g/l Ceroxid; 6,4 g/l Zirconiumoxid (aus Zirconiumcarbonat) und 12,8 g/l Zirconiumoxid/Ceroxid. Die Konzentration aller oxidischer Komponenten des Katalysators betrug 160 g/l.

## Vergleichsbeispiel 7:

**[0090]** Vergleichskatalysator CC7 wurde in Analogie zu Beispiel 1 von US-A-4,965,243 hergestellt. Für die Beschichtungsdispersion wurden aktives Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 140 m<sup>2</sup>/g, Ceroxid mit einer Oberfläche von 80 m<sup>2</sup>/g, Zirconiumoxid mit einer Oberfläche von 100 m<sup>2</sup>/g und Bariumhydroxid verwendet. Das Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium wurde auf 2:1 eingestellt, und die Gesamtkonzentration der oxidischen Waschbeschichtungskomponenten in dem fertigen Katalysator wurde auf 160 g/l erhöht. Die Herstellung des Katalysators folgte so nahe wie möglich dem Verfahren, das in Beispiel 1 von US-A-4,965,243 beschrieben ist. Wie dort offenbart ist, wurden das gesamte Platin und Rhodium auf aktivem Aluminiumoxid abgeschieden. Zu diesem Zweck wurden (EA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> und Rhodiumnitrat verwendet.

**[0091]** Der fertige Katalysator hatte die folgende Zusammensetzung: 1,06 g/l (30 g/ft<sup>3</sup>) Platin plus Rhodium; Gewichtsverhältnis von Platin zu Rhodium 2:1; 85,2 g/l Aluminiumoxid; 48,7 g/l Ceroxid; 17 g/l Zirconiumoxid und 9,1 g/l Bariumoxid (aus Bariumhydroxid).

**[0092]** Bewertung von Katalysator C3, CC5, CC6 und CC7 Die vier Katalysatoren wurden wie zuvor gealtert und danach den gleichen Testverfahren unterzogen, wie sie für die Ergebnisse von Tabelle 4 beschrieben sind. Die Übergangsumwandlungswerte wurden bei 400°C bei einer λ-Modulation von 1 Hz ± 0,5 A/F und bei 450°C bei einer λ-Modulation von 1 Hz ± 1,0 A/F bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5:

Katalysator	T50 % [°C]		CO/NO <sub>x</sub> [%]		
	HC	CO	NO <sub>x</sub>	400°C 1 Hz ±0,5 A/F	450°C 1 Hz ±1,0 A/F
C3	349	348	344	93	91
CC5	392	376	375	64	64
CC6	378	367	364	57	47
CC7	>450	396	398	49,5	-

**[0093]** Für den Vergleichskatalysator CC7 konnte kein Übergangspunkt bei 450°C ermittelt werden.

**[0094]** Die Übergangsumwandlungen von Vergleichskatalysatoren CC5 liegen deutlich unter den entsprechenden Werten des Katalysators C3. Dies ist auf den schädlichen Einfluss von Bariumoxid auf Platin unter den Bedingungen der Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung zurückzuführen. Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung führt zur Bildung von Platinplatinat und somit zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität. Dies gilt auch für Vergleichskatalysator CC7, für den kein Übergangspunkt bei 450°C nach Kraftstoffzufuhrunterbrechungsalterung ermittelt werden konnte.

### Patentansprüche

1. Einschichtiger Hochleistungskatalysator, der auf einem inerten Trägerkörper eine katalytische Beschichtung mit Platin, Rhodium und verschiedenen Oxidmaterialien enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die katalytische Beschichtung aufweist:
  - a) Mindestens ein erstes Trägermaterial, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die ein erstes aktives Aluminiumoxid, ceroxidreiches Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid und eine Zirconiumoxidkomponente aufweist, wobei das mindestens eine erste Trägermaterial mit einem ersten Teil der Gesamtplatinmenge des Katalysators katalysiert ist, und
  - b) Ein zweites Trägermaterial, das mit dem zweiten Teil der Gesamtplatinmenge und mit Rhodium katalysiert ist, wobei das zweite Trägermaterial ein zweites aktives Aluminiumoxid ist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das globale Platin/Rhodium-Massenverhältnis im Katalysator aus dem Bereich von 10:1 bis 1:5 ausgewählt ist.
3. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Platin und Rhodium auf dem zweiten aktiven Aluminiumoxid mit einem Platin/Rhodium-Massenverhältnis von 3:1 bis 1:5 vorhanden sind.
4. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Platin und Rhodium in der katalytischen Beschichtung in Konzentrationen von 0,05 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Beschichtung vorhanden sind.
5. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Platin und Rhodium auf dem zweiten aktiven Aluminiumoxid in innigem Kontakt miteinander vorhanden sind.
6. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß erstes und zweites aktives Aluminiumoxid mit 0,5 bis 25 Gew.-% Lanthanoxid, Ceroxid, Yttriumoxid, Neodymodix, Gadoliniumoxid oder deren Mischungen stabilisiert sind.
7. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischoxid 60 bis 90 Gew.-% Ceroxid bezogen mit Praseodymoxid, Yttriumoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Gadoliniumoxid oder deren Mischungen stabilisiert ist.
8. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirconiumoxidkomponente 0,5 bis 55 Gew.-% Ceroxid, Yttriumoxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Praseodymoxid, Gadoliniumoxid oder deren Mischungen aufweist, wobei Zirconiumoxid in einer Menge vorhanden ist, die gleich oder größer als die Ceroxidmenge ist.
9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirconiumoxidkomponente 0,5 bis 10 Gew.-% Yttriumoxid, Ceroxid, Neodymoxid, Lanthanoxid, Praseodymoxid, Gadoliniumoxid oder deren Mischungen stabilisiertes Zirconiumoxid ist.
10. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerkörper die Form einer Wabenstruktur mit mehreren im wesentlichen parallelen Durchgängen hat, die sich durch sie erstrecken, wobei die Durchgänge durch Wände gebildet sind, auf die die katalytische Beschichtung in Mengen von etwa 50 bis 250 g/l Trägervolumen aufgetragen ist.
11. Katalysator nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die erste aktive Aluminiumoxid in Mengen von 0 bis 150 g/l vorhanden ist, das Ceroxid/Zirconiumoxid-Mischungen in Mengen von 10 bis 100 g/l vorhanden ist und die Zirconiumoxidkomponente in Mengen von 0 bis 80 g/l vorhanden ist.
12. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zweite aktive Aluminiumoxid in Mengen von 5 bis 50 g/l vorhanden ist.
13. Katalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Beschichtung ferner etwa 1 bis 30 g/l einer Nickel-, Eisen- oder Mangankomponente aufweist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- a) Herstellen einer wäßrigen Dispersion aus dem mindestens einen ersten Trägermaterial, Injizieren einer Lösung einer basischen Vorläuferverbindung von Platin in diese Dispersion und Einstellen des pH-Werts der resultierenden Dispersion mit Essigsäure auf unter 7,
- b) Herstellen einer wäßrigen Dispersion aus dem zweiten aktiven Aluminiumoxid, Injizieren einer Lösung einer basischen Vorläuferverbindung von Platin in diese Dispersion,
- c) Anschließendes Injizieren einer wäßrigen Lösung einer sauren Vorläuferverbindung von Rhodium in die Beschichtungsdispersion von Schritt b) und Einstellen des pH-Werts der Dispersion mit Essigsäure auf einen Wert zwischen 6 und 8, um dadurch ein mit Platin/Rhodium katalysiertes zweites aktives Aluminiumoxid zu erhalten,
- d) Kombinieren der Dispersion von Schritt a) und Schritt c), um eine Beschichtungszusammensetzung zu erhalten,
- e) Verwenden der Beschichtungszusammensetzung, um die katalytische Beschichtung auf den monolithischen Trägerkörper aufzutragen, und
- f) Trocknen und Kalzinieren des beschichteten monolithischen Trägers.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die basische Vorläuferverbindung von Platin  $(EA)_2Pt(OH)_6$  ist und die saure Vorläuferverbindung von Rhodium Rhodiumnitrat ist.

16. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

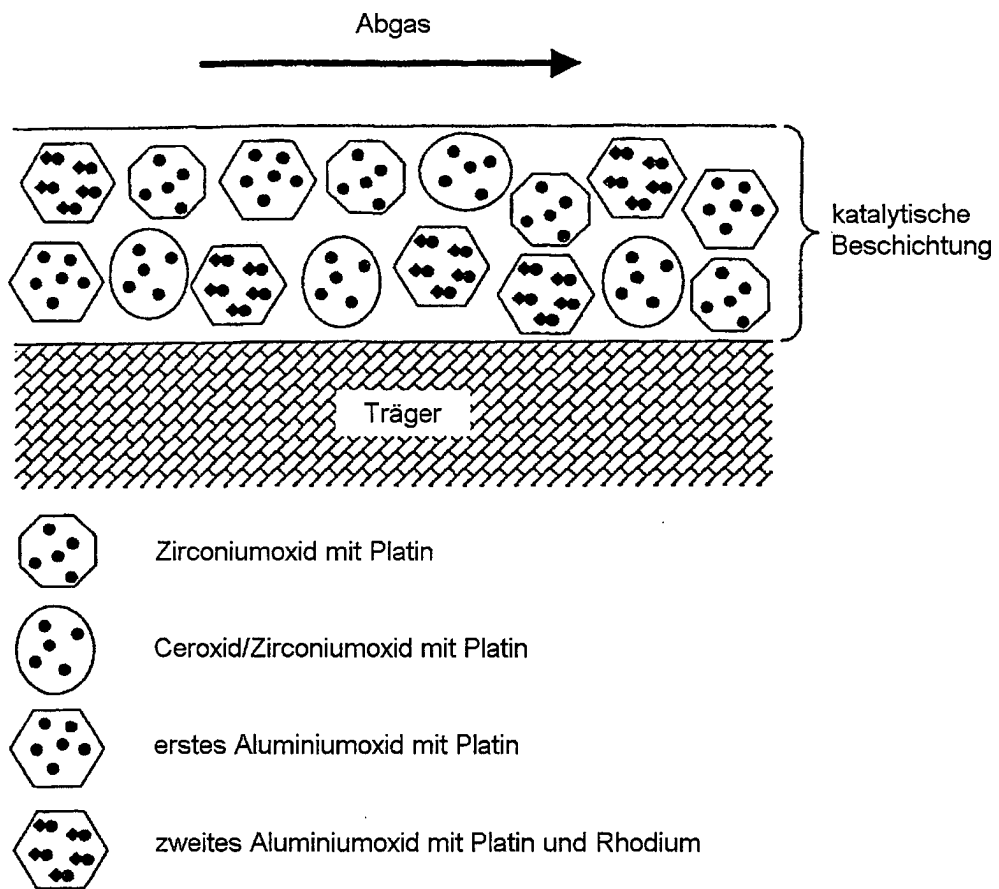
- a) Imprägnieren des mindestens einen ersten Trägermaterials mit einer wäßrigen Lösung einer löslichen Vorläuferverbindung von Platin, Trocknen und Kalzinieren der imprägnierten Materialien, um Platin daran thermisch zu fixieren,
- b) Herstellen einer wäßrigen Dispersion aus den mit Platin katalysierenden Materialien von Schritt a),
- c) Herstellen einer wäßrigen Dispersion aus dem zweiten aktiven Aluminiumoxid, Injizieren einer Lösung einer basischen Vorläuferverbindung von Platin in diese Dispersion,
- d) Anschließendes Injizieren einer wäßrigen Lösung einer sauren Vorläuferverbindung von Rhodium in die Beschichtungsdispersion von Schritt c) und Einstellen des pH-Werts der Dispersion mit Essigsäure auf einen Wert zwischen 6 und 8, um dadurch ein mit Platin/Rhodium katalysiertes zweites aktives Aluminiumoxid zu erhalten,
- e) Kombinieren der Dispersion von Schritt b) und Schritt d), um eine Beschichtungszusammensetzung zu erhalten,
- f) Verwenden der Beschichtungszusammensetzung, um die katalytische Beschichtung auf den monolithischen Trägerkörper aufzutragen, und
- g) Trocknen und Kalzinieren des beschichteten monolithischen Trägers.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorläuferverbindung von Platin  $(EA)_2Pt(OH)_6$  ist und die saure Vorläuferverbindung von Rhodium Rhodiumnitrat ist.

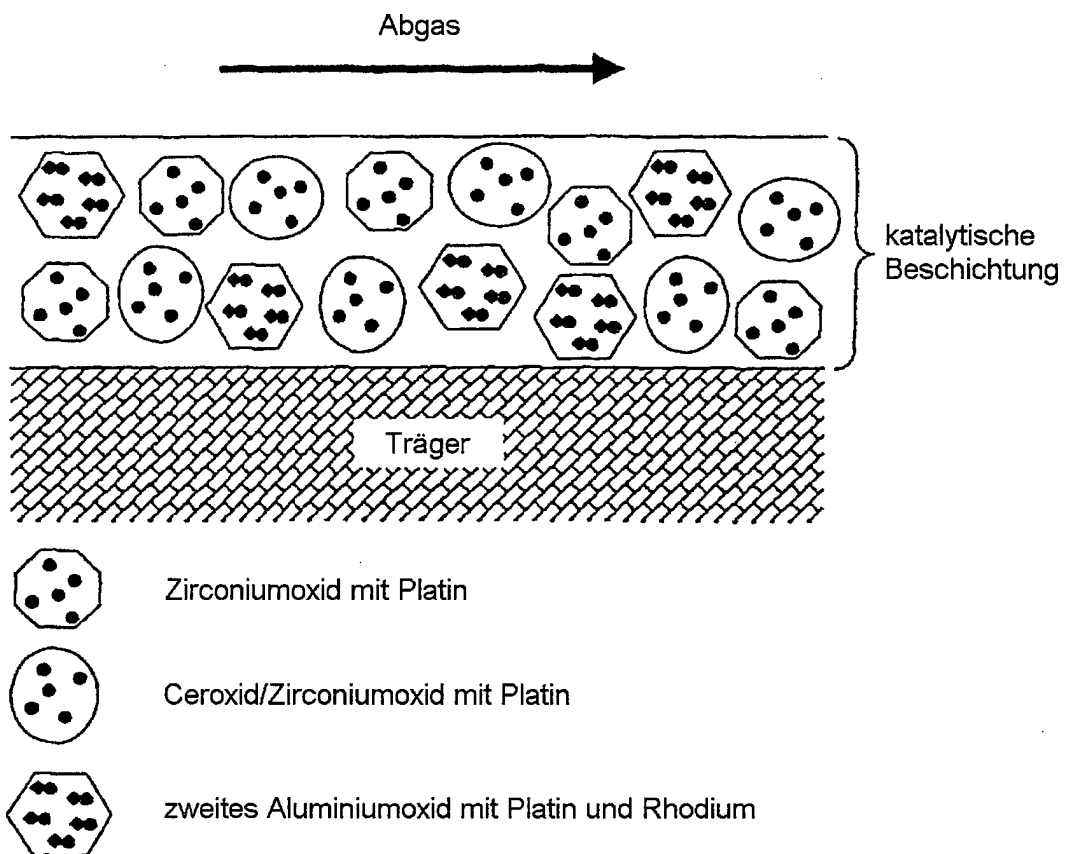
Es folgen 3 Blatt Zeichnungen



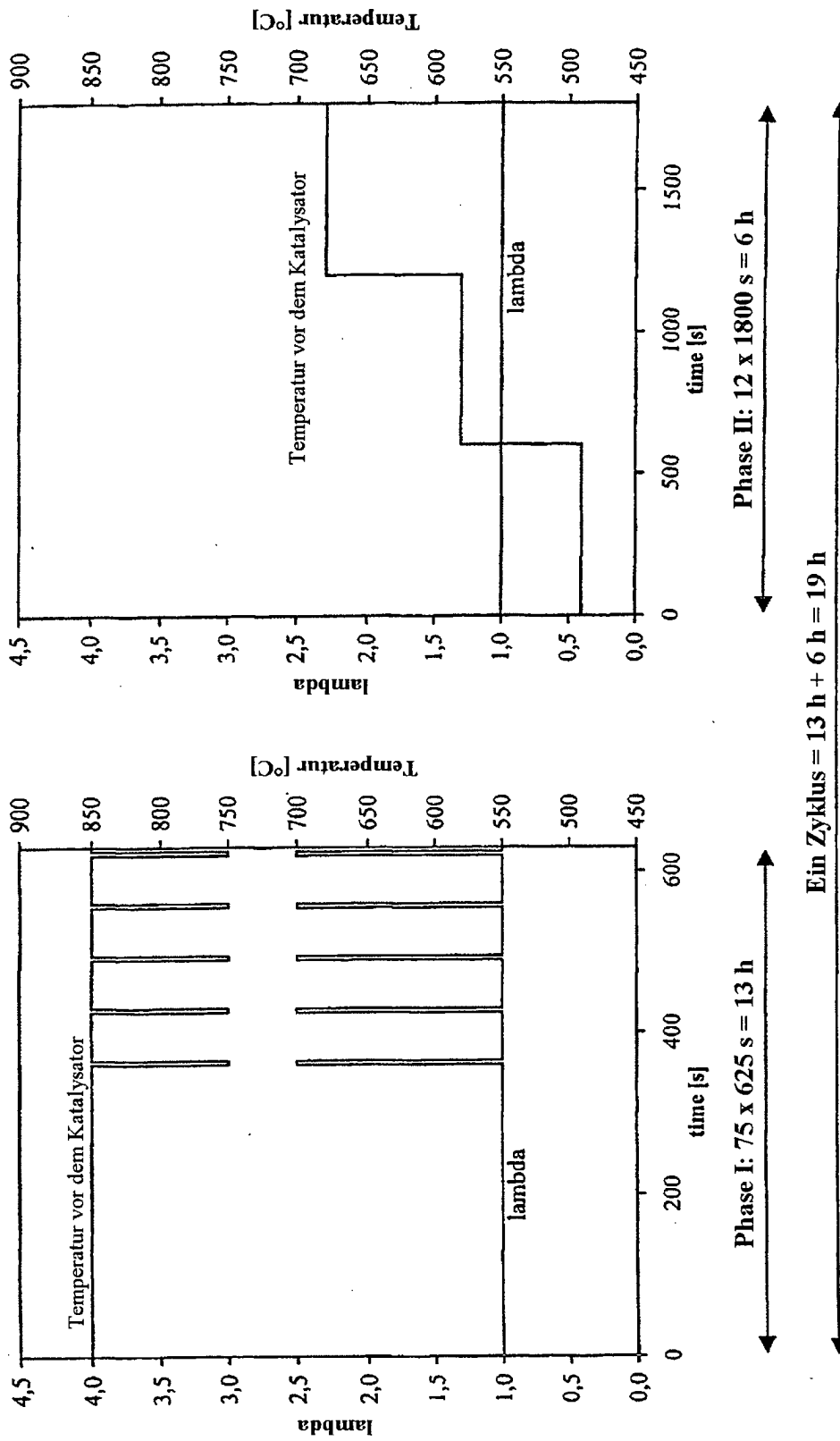
Anhängende Zeichnungen



**Figur 1**



**Figur 2**



Figur 3