(19) österreichisches patentamt

(10) **AT 516654 B1 2017-03-15**

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 9388/2014
(86) PCT-Anmeldenummer: PCT/GB14000397
(22) Anmeldetag: 06.10.2014
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2017

(51) Int. Cl.: ***G01N 15/06*** (2006.01)
F01N 3/08 (2006.01)
F01N 3/28 (2006.01)
G01N 15/00 (2006.01)

(30) Priorität:
08.10.2013 GB 1317744.9 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2004097400 A1
DE 202013100053 U1

(73) Patentinhaber:
TWIGG SCIENTIFIC & TECHNICAL LTD
CB25 9AU Cambridgeshire (GB)

(74) Vertreter:
SONN & PARTNER PATENTANWÄLTE
WIEN

(54) **Verbesserungen bei der Nanopartikelzählung**

(57) Verbessertes Nanopartikelzählinstrument, das eine Gasbehandlungsstufe vor einer Nanopartikel-Zählvorrichtung aufweist, wobei die Gasbehandlungsstufe einen Oxidationskatalysator und einen Absorber umfasst, der im Absorbieren gasförmiger Schwefelverbindungen und erwünschterweise Stickstoffoxide, die, wenn abgekühlt, nukleieren und Partikel bilden könnten, wirksam ist, wobei die Gasbehandlungsstufe auf ein oder mehrere Durchflussmonolithen aufgebracht ist, wobei die Gasbehandlungsstufe auf einen Metallfolien-Monolith mit nicht mehr als 400 Zellen/inch^2 und einer Foliendicke von nicht mehr als 50 Mikrometer und mit einer offenen Fläche von mindestens 90% aufgebracht ist.

AT 516654 B1 2017-03-15

Beschreibung

VERBESSERUNGEN BEI DER NANOPARTIKELZÄHLUNG

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verbesserungen bei der Nanopartikelzählung, und genauer gesagt betrifft sie die Zählung fester Partikel in einer Atmosphäre, die kondensierbare Kohlenwasserstoffe und Spezies vom Sulfat-Typ enthält.

[0002] Aus ökologischen und gesundheitlichen Gründen ist es wichtig geworden, die Anzahl der Nanopartikel (einer Größe von weniger als 100 nm) in einer gasförmigen Atmosphäre zu zählen. Insbesondere Verbrennungsmotoren emittieren Partikel, über regulierte gasförmige Schadstoffe wie NOx, CO, teilverbrannte und unverbrannte Kohlenwasserstoffe (HC) hinaus. Während große kohlenstoffhaltige Partikel den in hohem Maße sichtbaren Diesel-„Rauch" entwickelten, der durch Dieselmotoren einer älteren Konstruktion ausgestoßen wurde, und besonders, wenn der Motor unter Belastung arbeitete, geben moderne turboaufgeladene, ladeluftgekühlte Hochgeschwindigkeits-Dieselmotoren weiterhin weniger sichtbare, kleinere Partikel ab. Außerdem stoßen Benzinmotoren, insbesondere solche der Benzindirekteinspritzer-Konstruktion, große Anzahlen der kleinen Partikel aus. Die als EURO 5 Reg 83 bekannten Verordnungen gelten für Abgasströme aus Fahrzeug-Dieselmotoren.

[0003] Nanopartikel in IC-Motorenabgasen lassen sich unter Anwendung einer Technologie wie mit Laserlichtstreuungsinstrumenten nicht leicht zählen, welche allerdings für größere Partikel im Mikrometerbereich verwendet werden können. Als Kondensationspartikelzähler („CPC") bekannte Instrumente sind kommerziell verfügbar, bei welchen das partikelhaltige Gas durch einen übersättigten Dampf, herkömmlicherweise einen Dampf aus einer organischen Flüssigkeit wie Isopropanol oder n-Butanol, wennschon auch Wasserdampf verwendet worden ist, geleitet wird, so dass die Partikel als Kerne für die Dampfkondensation agieren. Entsprechend können unter geeigneten Bedingungen die Nanopartikel zu Größen von bis zu 10-12 µm anwachsen und können somit unter Verwendung einer herkömmlichen Streulichttechnologie gezählt werden. Ein Problem mit diesem System besteht jedoch darin, dass jeglicher Typ von Partikel als ein Kern agieren kann, und nicht nur feste kohlenstoffhaltige oder Metalloxid-Partikel. Dieses Problem wird durch die hohen Verdünnungen, die bei der Zähltechnik angewendet werden, verschärft. IC- Motorenabgase enthalten, über die festen kohlenstoffhaltigen oder Metalloxid-Partikel, die von rechtlichem Interesse sind, hinaus, Kohlenwasserstoffe und andere organische kondensierte Feststoffe und Schwefelverbindungen, und können Stickstoffoxide, organische Säuren und Phosphorsäuren enthalten. Jede dieser Komponenten kann unter gewissen Umständen als ein Kern agieren und entsprechend den Zählprozess undeutlich machen. Einige Bemühungen wurden durch Einstellen der Bedingungen im CPC und durch Signalverarbeitung unternommen, um zwischen echten festen Partikeln und pseudofesten Kernen zu unterscheiden, doch bleibt der Bedarf nach alternativen Ansätzen bestehen, insbesondere da zunehmende Aufmerksamkeit den potenziellen Gefahren durch Nanopartikel-Emissionen zuteil wird.

[0004] SAE Papier Nr. 950236 aus dem Jahr 1995 schlägt vor, flüchtige und feste Abgaspartikel zu messen. Die beschriebene Gerätschaft verwendet einen katalytischen Stripper, welcher ein Bereich eines Dieselabgaskatalysators ist; ein verdünnter Abgasstrom wird durch den Dieselabgaskatalysator geleitet, bevor er abgekühlt und zu einem Partikelzähler, wie z.B. einem elektrischen Aerosolanalysator oder einem Kondensationskernzähler (CNC), weitergeleitet wird. Ein alternierender Strom von verdünntem Gas wird zu dem Partikelzähler unter Auslassung der katalytischen Stripper- Behandlung geleitet, um die Bestimmung der gesamten, flüchtigen und nicht-flüchtigen (festen), Partikelkonzentrationen zu ermöglichen. Diese Vorrichtung ist auch in US- Patentanmeldung US 2004/0139785 beschrieben.

[0005] Allerdings scheint das Konzept mit dem katalytischen Stripper aufgegeben worden zu sein, und die Europäischen Verordnungen erfordern lediglich die Behandlung des Abgases in einer erhitzten Röhre, um alle flüchtigen Komponenten in der Dampfphase festzuhalten, und eine Luftverdünnung und -abkühlung, um eine Nukleation vor Weiterleiten des Abgases zu

einem CNC zur Partikelzählung zu vermeiden.

[0006] Prof. Nick Collings hat vor kurzem einen Hochtemperatur-Kondensationspartikelzähler untersucht, mit dem das Problem der Kondensierung oder Nukleierung von flüchtigem Material bei der Partikelmessung in Abgasen vermieden wird. Siehe www.cambridgeparticlemeeting.org/sites/default/files/Presentations/2013/NCollings(UofCam bridge) 2013 Hot condensation particle counter.pdf

[0007] Der Erfinder der vorliegenden Erfindung hat versucht, das Problem des Analysierens von Feinstaub durch Anwenden mehrerer alternativer Behandlungen an einem Abgas, dann Leiten des behandelten Gases zu einem Partikelzähler, wie beschrieben in WO 2004/097400 A1, und Vergleichen und Überprüfen der verschiedenen Ergebnisse zu lösen. Eine der Behandlungen bezog das Kontaktieren der Gasprobe mit einem Oxidationskatalysator zum Oxidieren der Kohlenwasserstoffe und einem basischen Material zum Absorbieren saurer Spezies ein. Der bevorzugte Katalysator ist auf Tonerde aufgebrachtes Platin. Der Katalysator und der Absorber werden in geeigneter Weise von einem keramischen Durchflussmonolithen getragen. Es wird nicht angenommen, dass der beschriebene Apparat jemals in irgendeiner Form kommerzielle Verwendung fand. Wir haben nun eine neue und verbesserte Vorrichtung entwickelt, wie unten beschrieben.

[0008] Es bleibt jedoch der Bedarf nach einem zuverlässigen Partikelzähler bestehen, der die vielen verschiedenen Komponenten in Abgasströmen bewältigen kann, die, direkt oder indirekt durch Reaktion mit anderen Komponenten, kondensieren oder nukleieren können und Partikel bilden, die einen CPC oder ein anderes Partikelzählinstrument undeutlich machen. Insbesondere wäre es nützlich, ein System zu konstruieren, das in transportierbare Instrumente einbaubar wäre, wie z.B. Instrumente für den Straßenrand-Test oder bordeigene Testeinheiten, und es wird davon ausgegangen, dass die vorliegende Erfindung solch eine Lösung anbietet.

[0009] Die vorliegende Erfindung stellt nun ein verbessertes Nanopartikelzählinstrument bereit, das eine Gasbehandlungsstufe vor einer Nanopartikel-Zählvorrichtung aufweist, wobei die Gasbehandlungsstufe einen Oxidationskatalysator und einen Absorber umfasst, der im Absorbieren gasförmiger Schwefelverbindungen, erwünschterweise Stickstoffoxide und andere saure Dampf-Spezies, die, wenn abgekühlt, nukleieren und Partikel bilden könnten, wirksam ist, wobei die Gasbehandlungsstufe auf einen Metall-Durchflussmonolithen mit nicht mehr als 400 Zellen/inch^2 und mit einer offenen Fläche von nicht weniger als 80%, vorzugsweise nicht weniger als 90% und am erwünschtesten nicht weniger als 95%, aufgebracht ist. Vorzugsweise ist die Gasbehandlungsstufe in einer austauschbaren Einheit enthalten, die zum Beispiel nach einer vorab festgelegten Nutzungsdauer entsorgt werden kann. Alternativ kann die Einheit rezykliert und/oder regeneriert werden.

[0010] Obschon die vorliegende Erfindung primär mit einem herkömmlichen handelsüblichen CPC-Gerät entwickelt worden ist, können die Prinzipien mit jeglichem Partikelzähler angewendet werden, der einer Beeinträchtigung durch nicht-feste „Partikel", insbesondere solchen, die aus Verbrennungsgasströmen stammen, unterliegt. Die vorliegende Erfindung kann erwünschterweise mit einem Hochtemperatur-Kondensationspartikelzähler kombiniert werden, was das Erfordernis einer Abkühlung des Gasstroms, der die Absorbereinheit des Katalysators verlässt, und damit verbundene potenzielle Partikeldiffusions-Verluste umgeht.

[0011] Die Gasbehandlungseinheit ist praktischerweise, doch nicht grundsätzlich, innerhalb eines Einzelgehäuses enthalten. Erwünschterweise ist das Gehäuse asymmetrisch, so dass es in Verbindung mit Verschraubungen nur in der korrekten Weise, das heißt, mit der stromaufwärts befindlichen Katalysatorzone, montierbar ist. Herkömmliche Katalysatorstrukturen, wie etwa solche, die eine keramische oder metallische Honigwabenartige Durchflusssubstratstruktur verwenden, können bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Strukturen mit der Neigung, den Strom der Partikel zu behindern, sind nicht bevorzugt, da sie die Ergebnisse der Partikelzählung verfälschen können. Wir glauben, dass ein Schlüsselfaktor im Vermeiden einer Behinderung des Partikelstroms die offene Fläche des Monolithen ist. Zum Beispiel wies der herkömmliche keramische Monolith nach dem Stand der Technik, wie bei der WO 2004/

0907400-Offenbarung verwendet, eine Wanddicke von 8 Mil (Tausendstel eines Inch) auf. Wir haben errechnet, dass für einen Monolithen mit 400 Zellen pro Quadrat-Inch dies eine offene Fläche von 70,56% ergeben würde. Das SAE-Papier Nr. 950236 verwendet einen Katalysator, der einen keramischen Monolithen mit einer Wanddicke von 12,2 Mil nutzt; dies würde eine offene Fläche von 60,8% ergeben.

[0012] Der Katalysator kann jegliche katalytisch aktive Substanz sein, die unter den Betriebsbedingungen effektiv ist. Geeigneterweise besteht der Katalysator aus oder umfasst er ein Metall der Platingruppe, vorzugsweise Platin oder Palladium, mehr bevorzugt einen Palladium/Platin-Katalysator, obschon auch andere Materialien, wie etwa Mangan, oder andere geeignete Metallverbindungen, die unter den jeweiligen Bedingungen darin aktiv sind, im Wesentlichen alle der organischen Dämpfe und insbesondere Kohlenwasserstoffe in dem durch den Katalysator geleiteten Gas zu oxidieren, verwendet werden können. Es ist nicht erwünscht, SO_2 zu Sulfat-Spezies zu oxidieren. Der Umfang, in dem dies geschieht, hängt von der Katalysatorformulierung und von der Betriebstemperatur ab. Bei einem Betrieb bei Temperaturen um 300-350°C sollte die Menge der SO_2-Oxidation gering sein. Jegliches SO_2, das oxidiert wird, wird an dem Absorber absorbiert. Es wird nicht davon ausgegangen, dass SO_2 selbst irgendeine wesentliche Behinderung der Partikelzählung verursacht.

[0013] Der Katalysator kann eine einzige Komponente umfassen oder kann ein oder mehrere Promotoren oder andere aktive oder inerte Komponenten umfassen, einschließlich Materialien, die den effektiven Oberflächenbereich des Katalysators erhöhen oder die Oxidation von SO_2 zu Sulfat-Spezies hemmen.

[0014] Wir haben festgestellt, dass die Aufbringung der aktiven katalytischen Oxidationsphase, wie z.B. Platin, auf ein Washcoat, die Kieselerde/Tonerde anstatt der herkömmlichen und dem Stand der Technik entsprechenden Tonerde umfasst, zu einer erwünschten Widerstandsfähigkeit gegenüber einer Katalysatorvergiftung durch Schwefelkomponenten führt. Obendrein führt dies zu einer verlängerten Hochleistung und Katalysatorlebensdauer.

[0015] Solche Katalysatoren können entsprechend unserer Verfahrensweisen durch den Fachmann des Gebiets fabriziert werden.

[0016] Stromabwärts des Katalysators positioniert ist ein Absorber. Geeignete Absorber enthalten Erdalkalimetall- oder Alkalimetallverbindungen, wie etwa Carbonate oder Oxide von Barium, Strontium oder Calcium, oder ähnliche, im Binden Sulfat-artiger Spezies effektive Materialien.

[0017] Während die Katalysator- und Absorber-Funktionen durch separate Einheiten ausgeführt werden können, die innerhalb eines Gehäuses, durch das das Testgas geleitet wird, montiert sind, ist es ebenfalls, bei einer weiteren Ausführungsform, zum Zwecke der Minimierung von Partikelverlusten erwünscht, Katalysator- und Absorberschichten der Reihe nach auf demselben Träger abzulagern. So kann eine Schicht einer Absorber enthaltenden Komponente zunächst auf einem Katalysatorträger abgelagert werden, zum Beispiel durch Besprühen des Katalysatorträgers mit oder Eintauchen des Katalysatorträgers in eine Aufschlämmung oder Lösung, die die Absorber-Komponente oder einen Vorläufer der Absorber-Komponente enthält. Andere Katalysator-Beschichtungsvorgänge, einschließlich einer Vakuumbeschichtung, können angewendet werden. Der derart beschichtete Träger kann dann getrocknet und calciniert werden, woraufhin der Vorgang mit einer Aufschlämmung oder Lösung, die Katalysator-Komponenten enthält, wiederholt wird, optional durch Umdrehen des Trägers. Im Falle eines Trägermonoliths kann dies somit einen Monolithen ergeben, der stromaufwärts mit einer Katalysatorbeschichtung und stromabwärts mit einer Absorberbeschichtung beschichtet ist. Andere Konstruktionen der Einheit sind dem versierten Fachmann zugänglich, und Zonen, die Gemische aus Katalysator und Absorber enthalten, oder eine innere Schicht aus Oxidationskatalysator und eine äußerste Schicht aus Absorber können von Vorteil sein.

[0018] Erwünschterweise weist die Gesamteinheit aus Katalysatorzone und Absorber eine Durchdringung von mindestens 80% für 10 nm-Partikel (wobei die Durchdringung für eine bestimmte Partikelgröße und spezifizierte Bedingungen als das 100-fache der Konzentration an

Partikeln, die die Einheit verlassen, dividiert durch die Konzentration der Partikel, die in die Einheit eintreten, definiert ist), noch erwünschter eine Durchdringung von mindestens 90%, auf. Dementsprechend ist die Verwendung von Durchflussmonolithen einer relativ geringen Zelldichte (nicht mehr als 400 Zellen pro Quadrat-Inch) mit einer großen offenen Stirnfläche, wie oben spezifiziert, bevorzugt. Im Allgemeinen ist die Verwendung kürzerer Katalysatorzonen bevorzugt, um Partikeldiffusionsverluste zu minimieren, vorausgesetzt, dass die Zone ausreicht, um den gewünschten Grad an katalytischer Oxidation zu erreichen. Es ist zu beachten, dass in der oben genannten WO 2004/0907400 die darin bereitgestellte Offenbarung eine erheblich unterschiedliche Monolithform betrifft, nämlich einen Durchmesser von 34 mm mal einer Länge von 110 mm.

[0019] Ein neuer Monolith, der zur Verwendung bei der vorliegenden Erfindung besonders geeignet ist, ist ein Metallfolien-Monolith, worin die Folie eine maximale Dicke von 50 Mikrometer, vorzugsweise 20 Mikrometer, und eine offene Stirnfläche von mindestens 90% aufweist. Die klare Tendenz in der Katalysatortechnik besteht in einer Erhöhung der Zelldichte in Trägermonolithen; die vorliegende Erfindung läuft in entgegengesetzter Richtung zu dieser Tendenz, bei maximal 400 Zellen pro Quadrat-Inch und vorzugsweise nicht mehr als 200 cpsi.

[0020] Die Probengas- und die Katalysator/Absorber-Einheit sind beide vorzugsweise mit Heizvorrichtungen ausgestattet, um zu gewährleisten, dass der Katalysator bei der vorteilhaftesten Temperatur für die katalytischen Reaktionen betrieben wird, und um zu gewährleisten, dass das gesamte flüchtige Material in der Dampfphase ist. Diese liegt generell im Bereich von 150 bis 550°C, vorzugsweise im Bereich von 200 bis 375°C. Der Fachmann wird erkennen, dass das Probengas auf die gewünschte Betriebstemperatur vorgeheizt werden muss, bevor es den Monolithen erreicht, da die Erzielung einer ausreichenden Wärme durch einen Monolithen, insbesondere einen keramischen Monolithen, praktisch nicht möglich ist.

[0021] Es wird erkannt werden, dass in Abhängigkeit von der Konzentration der nicht-festen Partikel im Testgas und der Anwendung, die das Instrument erfährt, der Absorber schließlich gesättigt sein wird (obschon er erwünschterweise auf eine verlängerte Betriebsdauer hin entworfen ist) und der Katalysator selbst durch Vergiftung und Verkokung weniger effektiv sein kann und der Absorber gesättigt sein kann. Es ist daher vorzuziehen, die Katalysator/Absorber-Einheit zu ersetzen, bevor die Einheit ineffektiv wird. Daher liegt die Einheit erwünschterweise in Form einer im Partikelzählinstrument montierten, leicht austauschbaren Einheit vor. Zwar ist es möglich, eine Regenerierung sowohl von Katalysator als auch Absorber zu erwägen, doch ist es derzeit bevorzugt, die Einheit sicher zu entsorgen. Wie oben erwähnt, ist die Anwendung einer asymmetrischen Gestaltung bevorzugt.

[0022] Bei mehreren der Tests, auf die sich diese Erfindung stützt, war eine Katalysator/Absorber-Einheit etwa 42 mm lang und betrug 19,05 mm im Durchmesser (Außenabmessungen); eine Reihe von Alternativen wurde ebenfalls verwendet, mit zum Beispiel 38 mm Länge und 22,2 mm Durchmesser bei Katalysatorlängen von 37 mm bzw. 32 mm. Aktive Oxidationskatalysator- und Absorber-Beschichtungen innerhalb dieser Einheiten können von 5 g/Kubik-Foot bis 200 g/Kubik-Foot, und vorzugsweise 10 bis 100 g/Kubik-Foot rangieren, wenn der Oxidationskatalysator aus einen Edelmetall wie Pt, Pd, Rh und/oder Au besteht, und höher, wenn Derivate von einem Basismetall verwendet werden, wie z.B. Manganoxide, und 20 g/Kubik-Foot bis 1000 g/Kubik-Foot oder mehr und vorzugsweise 50 g/Kubik-Foot bis 300 g/Kubik-Foot für das Absorbermaterial.

[0023] Die Erfindung wird nun beispielhaft beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass in diesem Fachgebiet die Angabe von britischen Maßeinheiten, und nicht SI- oder metrische Einheiten, für bestimmte Messungen gebräuchlich ist.

HERSTELLUNG DER GASBEHANDLUNGSSTUFE

[0024] Ein zylindrischer Cordierit-Monolith mit einer Vielzahl von quadratischen, parallelen Kanälen (400 pro Quadrat-Inch), die über seine Länge (6 Inches) verliefen, mit einem Durchmesser von 5,66 Inches, wurde in eine wässrige Dispersion (35 Gewichts-%) einer dispergier-

baren Kieselerde/Tonerde eines hohen Oberflächenbereichs, umfassend 30% Kieselerde, und mit einem BET-Oberflächenbereich von 140 m^2/g, eingetaucht. Die nominale Wanddicke betrug 2,5 Mil (Tausendstel eines Inch), und wir berechneten, dass dieser eine offene Fläche von 90,2% aufwies. Die Dispersion wurde durch Kugelmahlen der Kieselerde/Tonerde mit Wasser, angesäuert auf etwa pH = 4 mit verdünnter Salpetersäure, hergestellt. Das Kugelmahlen wurde fortgesetzt, bis die Partikelgröße (d50) im Bereich von 5-15 Mikrometer lag, wie mit Hilfe eines Malvern Instruments Mastersizer 2000 gemessen. Eine kleine Menge an verdünnter Ammoniaklösung wurde dann nach und nach unter Rühren zugesetzt, um die Dispersion in dem Umfang zu gelieren, die als zur Beschichtung des Monoliths geeignet beurteilt wurde.

[0025] Der Monolith wurde in die Dispersion eingetaucht, daraus entnommen und für einige Minuten abtropfen gelassen. Überschüssige Dispersion wurde von dem Monolith durch Schütteln und dann durch Blasen eines Stroms von Hochgeschwindigkeitsluft aus einer Luftpistole durch die Kanäle entfernt. Der Monolith wurde dann durch Leiten eines Stroms von Heißluft (120°C) durch die Kanäle über einen Zeitraum von 3 Stunden getrocknet, woraufhin er in statischer Luft in einem elektrischen Ofen gebrannt wurde, der auf ein Erhöhen der Temperatur von Umgebungstemperatur auf 500°C über 2 Stunden hinweg, dann Halten dieser Temperatur für 2,5 Stunden, daraufhin Abkühlenlassen auf Raumtemperatur ohne Anwenden von Erhitzung programmiert war. Ein Vergleich des Gewichts des unbeschichteten Monoliths mit dem des Monoliths nach der Beschichtung und Calcinierung ergab eine Washcoat-Schicht von 2,3 Gramm pro Kubik-Inch des Bruttovolumens des Monoliths.

[0026] Unter Verwendung einer Bandsäge wurde der mit Washcoat beschichtete Monolith über seinen Durchmesser in Scheiben von jeweils 38 mm Dicke geschnitten. Die Scheiben wurden durch Eintauchen in eine Lösung bis zu einer Tiefe von 25 mm in einer flachen Schale imprägniert; zusätzliche Lösung wurde zugegeben, um die Flüssigkeitstiefe zu erhalten, als die Lösung durch den mit Washcoat beschichteten Monolith absorbiert wurde. Die Lösung enthielt ausreichend Tetramminplatindinitrat, so dass im getrockneten und calcinierten Zustand der imprägnierte Monolith 90 g Pt pro Kubik-Foot des beschichteten Monolithen enthielt. Die imprägnierte Lösung enthielt auch eine kleine Menge an Ethylhydroxycellulose (Natrosol™ Ashland Chemicals), um die Viskosität der Lösung ausreichend zu erhöhen, um ein Hinaufziehen der Lösung am Monolith erheblich über das Niveau der Flüssigkeit in der Schale zu verhindern. Die geeignete Konzentration der Imprägnierungslösung wurde durch Abschätzen des Porenvolumens des mit Washcoat beschichteten Monoliths mittels der Kaltwasser-Aufnahmemethode bestimmt. Nach der Imprägnierung wurde der teilweise platinierte Monolith bei 120°C für zwei Stunden getrocknet und dann bei 500°C für drei Stunden calciniert, wie oben beschrieben. Nach Abkühlung wurde der teilweise platinierte Monolith umgedreht und in eine 12,5 mm tiefe Bariumacetatlösung in einer Schale eingetaucht. Auch hier wurde die Viskosität der Lösung unter Verwendung von Natrosol™ kontrolliert. Wie zuvor wurde Bariumacetatlösung zugegeben, um die Tiefe beizubehalten, als Lösung absorbiert wurde. Nach Ruhen in der Lösung für einige Minuten wurde der Monolith vorsichtig entnommen und auf einem erhöhten Maschendraht abtropfen gelassen. Der Monolith wurde dann bei 120°C getrocknet und bei 500°C calciniert, wie zuvor beschrieben. Die Beschichtung mit Barium entsprach 250 g Ba pro Kubik-Foot des Monoliths. Der resultierende Monolith wies zwei Zonen entlang der Länge der Kanäle auf, eine platinierte von 25 mm Länge und eine mit Barium von 12,5 mm Länge.

[0027] Die obige Verfahrensweise wurde mit einem Metallfolien-Monolith von 350 cpsi wiederholt. Metallfolien-Monolithe können generell mit dünneren Wandbereichen hergestellt werden als keramische Monolithe, was wir für vorteilhaft halten. Eine äußere Edelstahlröhre von 25,3 mm Länge und 17,9 mm Durchmesser mit 1 mm Wanddicke wurde mit einer inneren Struktur mit 350 Zellen pro Quadrat-Inch und hergestellt aus einer kommerziellen Katalysatormonolith-Metallfolie von 0,05 mm Dicke versehen. Dieser wird als eine offene Fläche von 91,5% aufweisend berechnet. Die Einheit wurde mit Spülmittel enthaltendem Wasser gereinigt, dann mehrmals mit entionisiertem Wasser abgespült, bevor sie mit reinem Aceton behandelt und luftgetrocknet wurde. Sie wurde dann in einem elektrischen Ofen in einer Luftatmosphäre von 550°C für 3 Stunden erhitzt, um einen dünnen resistenten Oxidfilm auf der Folienoberfläche zu entwi-

ckeln. Die Einheit wurde dann dreimal unter Anwendung der oben beschriebenen Verfahrensweise mit einer Dispersion mit Washcoat beschichtet, die 19,5% Feststoffe enthielt, wie nach Trocknung und Calcinierungen bei 500°C gemessen. Die fertige Washcoat-Beschichtung entsprach 2,0 Gramm pro Kubik-Inch des Gesamtvolumens der Einheit. Die resultierende mit Washcoat beschichtete Einheit wurde dann entlang ihrer gesamten Länge platiniert, entsprechend einer Beschichtung von 90 Gramm pro Kubik-Foot. Eine Auslasszone von 7,5 mm Länge wurde mit Strontiumacetat imprägniert, so dass sie nach Calcinierung bei 500°C für zwei Stunden 300 Gramm pro Kubik-Foot an Strontium enthielt.

[0028] Der mit Washcoat beschichtete und Zonen-imprägnierte keramische Monolith wurde dann mit einem Diamantkernbohrer entkernt, um Monolithe von 38 mm Länge und etwa 16 mm Durchmesser zu produzieren. Die Kerne wurden dann in Edelstahl- (Typ 316) -Mänteln von geeigneter Länge (42 mm) und Durchmesser (19 mm) eingelagert und durch eine Quellmatte in Position gehalten, gefolgt von einer Wärmebehandlung bei 450°C in Luft für 3 Stunden in 300 Litern pro Stunde an strömender Luft. Ein Einlass- und ein Auslasskonus aus Edelstahl mit zentralen Rohröffnungen von 10 mm Durchmesser wurden an jede Einheit für die anschließende Testung geschweißt. Weitere Einheiten wurden mit unterschiedlichen Abmessungen, z.B. Außerdurchmesser von 22,2 mm und 25,4 mm und Länge von 35,5 mm und 31,0 mm, hergestellt.

TESTS

1. BESEITIGUNG VON KOHLENWASSERSTOFF

[0029] Bei diesen Tests wurde eine oben beschriebene Einheit (z.B. OD 19 mm, Länge 42 mm, nicht die Monolithgröße) so konfiguriert, dass der Probengasstrom zuerst über den Oxidationsteil und dann über den Schwefel-Absorptionsteil geleitet wurde. Standardmäßige analytische und Partikel-Messtechniken wurden angewendet, und in allen Fällen wurde HEPA-gefilterte Luft als einer Quelle des Gases, in dem Kohlenwasserstoff unter Einsatz bekannter Mengen des betreffenden Kohlenwasserstoffs verdampft wurde. Die Konzentrationen wurden mittels chromatographischer Analyse (FID) überprüft. Das Kohlenwasserstoff enthaltende Gas wurde auf 350°C vorerhitzt und die Einheit wurde auf derselben Temperatur mittels eines elektrischen Erhitzers und einer Kontrollvorrichtung gehalten. Das Austrittsgas wurde mit erhitzter HEPA-gefilterter Luft vor der Analyse verdünnt. Die verwendeten kondensierbaren Kohlenwasserstoffe umfassten Decan, Hexadecan und Toluol. Die Gasflussraten durch die Einheit lagen im Bereich von 50 Liter pro Stunde bis 500 Liter pro Stunde und typischerweise 180 Liter pro Stunde. Die Einlass- Konzentrationen an Kohlenwasserstoff wurden zwischen 30 ppm und 1000 ppm variiert, und innerhalb des experimentellen Fehlers wurde kein Kohlenwasserstoff im Austrittsgas nachgewiesen, was einer Beseitigung von Kohlenwasserstoff von mindestens 99,8% entsprach. Tetracontain ($C_{40}H_{32}$), ein „standardmäßiges“ flüchtiges Partikulat bei Fahrzeug- Messungen, wurde vor Eintritt in die Einheit verdampft. Partikel in abgekühltem Gas wurden unter Anwendung standardmäßiger Verfahrensweisen mit einem kommerziellen CPC gemessen. Bei auf Raumtemperatur gehaltener Einheit wurde die erwartete Anzahl an Partikeln nachgewiesen, und bei Anhebung der Temperatur nahm die gemessene Anzahl auf effektiv Null bei 350°C ab.

2. PARTIKELDURCHDRINGUNG

[0030] Die Durchdringung kleiner Partikel wurde gemessen, um ein Erfolgen von Partikelverlusten hauptsächlich durch thermophoretische und Diffusionsprozesse in einer mit kurzen Edelstahlkonen und kurzen 10 mm Einlass- und Auslassrohren (wie oben beschrieben) ausgestatteten Einheit einzuschätzen. Von Dieselmotorabgas stammende Partikel einer bekannten Größe wurden durch die Einheit bei Raumtemperatur (um die katalytische Oxidation zu minimieren) geleitet. Hierbei war die Durchdringung von 10 nm- Partikeln größer als 80%. Ähnliche Ergebnisse wurden erhalten, wenn Metallpartikel bei höheren Temperaturen verwendet wurden, bei denen Kohlenwasserstoffe oxidiert werden würden. Die gemessene Durchdringung hing von den Abmessungen der Einheit, Flussraten und Temperatur ab.

3 SCHWEFELTOLERANZ

[0031] Die außerordentliche Toleranz der Einheit gegenüber Schwefelvergiftung wurde unter Verwendung von Testgas, das verschiedene Mengen an Schwefeldioxid mit Kohlenwasserstoff und Luft enthielt, unter den oben beschriebenen Betriebsbedingungen über ausgedehntere Zeiträume gezeigt. Bei einem Experiment unter Verwendung von n-Decan wurde die Einheit mit Gas, das etwa 100 ppm Schwefeldioxid enthielt, für 1000 Stunden behandelt und es verblieb kein im Austrittsgasstrom nachgewiesener Kohlenwasserstoff, wie mittels Gaschromatographie detektiert. Partikelmessungen am Austrittsgas wiesen keine Partikel nach, die aus einer Nukleation von Schwefelsäure resultierten, wohingegen ein separater Test mit einem herkömmlichen Platin-auf-Tonerde- Oxidationskatalysator Schwefelsäure-Partikel von etwa 12 nm Größe nach einem kurzzeitigen Betrieb erzeugte.

[0032] 1000 Stunden Schwefelexposition würden typischerweise einem Partikelzählinstrument, das für beträchtlich mehr als ein Jahr in Gebrauch ist, entsprechen.

4. FAHRZEUGABGAS

[0033] Dieselabgas wurde von einem Automobil mit einem Vierzylinder-Dieselmotor und mit Euro 5-Normen konformen Auspuffemissionen, das mit Kraftstoff mit weniger als 100 ppm Schwefel und synthetischem Longlife-Motoröl betrieben wurde, von dem alle Abgas- Nachbehandlungskomponenten entfernt worden waren, erhalten. Das Abgas wurde in ein Konstantvolumen-Stichprobensystem unter Verwendung von gefilterter Luft in der standardmäßigen Weise eingebracht. Von einem bei 2500 Umdrehungen pro Minute laufenden Motor wurde eine Abgasprobe 10 zu 1 mit HEPA-gefilterter Luft verdünnt und durch die Einheit gespeist. Das Austrittsgas aus der Einheit wurde in einen herkömmlichen CPC übernommen, der mit n-Butanol und einer kleineren Partikelgrößen-Trenngrenze von unter 10 nm arbeitete. Die Temperatur der Einheit betrug anfänglich Raumtemperatur und die Anzahl der gezählten Partikel entsprach $6x10^7$ bis $1x10^8$ Partikel pro cc. Der Probengas- Vorerhitzer und der Heizblock, der die Einheit enthielt, wurden dann angeschaltet und durften sich auf eine kontrollierte Temperatur von 350°C erhöhen. Messungen wurden eine Stunde später vorgenommen, um völliges thermisches Gleichgewicht zu gewährleisten. Die Anzahl der mittels des CPC gezählten Partikel war enorm auf effektiv Null gesunken, was zeigte, dass ein sehr hoher Anteil der Motorabgaspartikel von flüchtiger Natur war.

[0034] Bei einem anderen Experiment wurde ein Vierzylinder-Benzinmotor mit einem Hubraum von 1,6 Litern in einem Automobil mit Euro Stufe 3-Normen konformen Auspuffemissionen, betankt mit regulärem schwefelarmem Benzin, verwendet, um eine Abgasprobe von unmittelbar vor dem motornah angeordneten Dreiwegekatalysator zu erhalten. Partikelmessungen wurden mit einem Cambustion DMS500 Fast Particle Analyzer vorgenommen, das einen höheren Strom an Testgas als der zuvor verwendete CPC erforderte. Das Testgas wurde zu dem Zeitpunkt der Stichprobe mit HEPA-gefilterter Luft vierfach verdünnt, und es erfolgte eine sekundäre Verdünnung im Partikelzählinstrument bei einem Verdünnungsverhältnis von 20 zu 1, das typischerweise angewendet wird. Eine sehr große Zahl von Partikeln wurde gemessen, entsprechend $3x10^8$ Partikeln pro cc, während nach der Passage durch die Einheit der Erfindung bei 350°C eine viel kleinere Zahl an festen Partikeln gemessen wurde, entsprechend weniger als $5x10^6$ Partikeln pro cc. Von diesen wurde angenommen, dass die hauptsächlich von anorganischen Additiven im Motoröl stammten.

[0035] In Labortests ist es üblich, Propen als ein Modellgas für Dieselabgase zu verwenden. Dieses wird in den unten beschriebenen Tests verwendet. Eine oben beschriebene Einheit mit Außenabmessungen von OD 19 mm und einer Länge von 42 mm wurde in einer Testeinheit so konfiguriert, dass ein Gasstrom, enthaltend 200, 500 oder 1000 ppm Propen in Luft mit oder ohne Zusatz von Wasser, zunächst über den Oxidationsteil und dann den Schwefel-Absorptionsteil geleitet wurde. Dieser Test sollte das Verhalten nachahmen, wenn hohe Mengen an Kohlenwasserstoffen im Abgas vorhanden sind, wie etwa wenn eine späte Einspritzung von Kraftstoff in einen Motor während der Regeneration eines Feinstaub-Filters stattfindet und das

Abgas vor der zahlenmäßigen Messung seines Gehalts an Feinstaub nicht verdünnt wird. Dies könnte bei einem transportierbaren Emissionsmessinstrument der Fall sein. Der Gesamtgasstrom betrug 96 Liter/Stunde ohne zugesetztes Wasser, und 102 Liter/Stunde, wenn Wasser (6,0%) vorhanden war, was typisch für das ist, was in Verbindung mit einem Kondensationspartikelzähler verwendet werden könnte. War kein zugesetztes Wasser im Eintrittsgas vorhanden, so begann der Test mit gerade über Raumtemperatur und wurde die Temperatur nach und nach erhöht, bis kein Propen im Austrittsgasstrom mittels eines Fourier Transform Infrarotspektrometers mehr nachgewiesen wurde. Dasselbe Instrument wurde zur Bestätigung der Eintrittskonzentration des Propens, das durch Massenflusskontrollgeräte eingestellt und aufrechterhalten wurde, verwendet. Wenn Wasser dem Eintrittsgasgemisch zugesetzt war, wurde die Temperatur über dem Kondensationspunkt gehalten. Die Temperatur, bei der kein Propen im Austrittsgas nachgewiesen wurde, betrug 140°C, wenn 200 ppm Propen im Eintrittsgas vorhanden waren, 150°C, wenn 500 ppm Propen im Eintrittsgas vorhanden waren, und 170°C, wenn 1000 ppm Propen im Eintrittsgas vorhanden waren. Der Zusatz von Wasser (6,0%) in das Eintrittsgas bewirkte eine Erhöhung um etwa 5°C bei jeder dieser Temperaturen. Tests mit der kleineren Metallfolien-Einheit mit Außenabmessungen von 25,3 mm Länge und 17,9 mm im Durchmesser mit einer hohen offenen Stirnfläche, die in der Testausrüstung ähnlich konfiguriert waren, ergaben ähnliche Ergebnisse mit einer vollständigen Beseitigung von Propen bei 145°C, 155°C bzw. 177°C, was bestätigte, dass bei einem Betrieb bei Temperaturen von über 250°C, und insbesondere über 300°C, alle Kohlenwasserstoffe in der Dampfphase durch jede der beiden Einheiten oxidiert werden und so eine Kohlenwasserstoff-Nukleation verhindert wird.

Patentansprüche

1. Verbessertes Nanopartikelzählinstrument, das eine Gasbehandlungsstufe vor einer Nanopartikel-Zählvorrichtung aufweist, wobei die Gasbehandlungsstufe einen Oxidationskatalysator und einen Absorber umfasst, der im Absorbieren gasförmiger Schwefelverbindungen und erwünschterweise Stickstoffoxide, die, wenn abgekühlt, nukleieren und Partikel bilden könnten, wirksam ist, wobei die Gasbehandlungsstufe auf ein oder mehrere Durchflussmonolithen aufgebracht ist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gasbehandlungsstufe auf einen Metallfolien-Monolith mit nicht mehr als 400 Zellen/inch^2 und einer Foliendicke von nicht mehr als 50 Mikrometer und mit einer offenen Fläche von mindestens 90% aufgebracht ist.
2. Instrument gemäß Anspruch 1, worin die Monolith-Foliendicke nicht mehr als 20 Mikrometer beträgt.
3. Instrument gemäß Anspruch 1 oder 2, worin die Gasbehandlungsstufe einen Katalysator, ausgewählt aus Platin, Palladium, Rhodium, Gold und Gemischen davon, umfasst.
4. Instrument gemäß jedem der vorangehenden Ansprüche, worin die Gasbehandlungsstufe einen Absorber, ausgewählt aus Alkalimetallverbindungen und Erdalkalimetallverbindungen umfasst.
5. Instrument gemäß jedem der vorangehenden Ansprüche, worin die Gasbehandlungsstufe eine Stromabwärtszone umfasst, in welcher Katalysator und Absorber gemischt sind.
6. Instrument gemäß jedem der vorangehenden Ansprüche, worin die Gasbehandlungsstufe eine Zone umfasst, die eine innere Schicht aus Oxidationskatalysator und eine äußerste Schicht aus Absorber aufweist.
7. Verfahren zum Zählen fester Nanopartikel in einem Abgasstrom unter Verwendung eines Partikelzählinstruments, umfassend einen Gasbehandlungsschritt, der das Oxidieren flüchtiger organischer Materialien, dann anschließend das Absorbieren der Schwefelmaterialien aus der Gasphase, unter Verwendung einer Einheit, wie in jedem der vorangehenden Ansprüche beansprucht, umfasst.

Hierzu kein Blatt Zeichnungen