

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
23. Juni 2022 (23.06.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/129010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 53/94 (2006.01) *B01J 23/44* (2006.01)
F01N 3/022 (2006.01) *B01J 23/46* (2006.01)
F01N 3/035 (2006.01) *B01J 23/63* (2006.01)
F01N 3/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)

(72) **Erfinder: SCHOENHABER, Jan**; Heinrich-Fuhr-Str. 19, 64287 Darmstadt (DE). **KUCEROVA, Gabriela**; Distelweg 17a, 89250 Senden (DE). **DEIBEL, Naina**; Sudetenstrasse 17, 64319 Pfungstadt (DE). **GOTTHARDT, Meike Antonia**; Rendeler Str. 7, 60385 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/085633

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Dezember 2021 (14.12.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

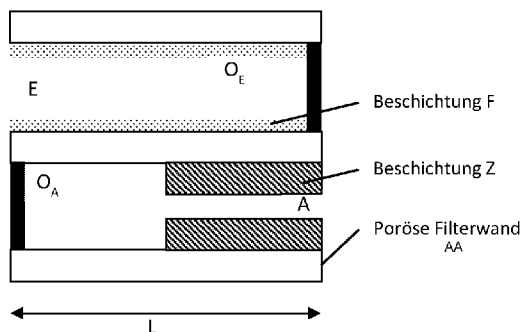
(30) Angaben zur Priorität:
20214153.7 15. Dezember 2020 (15.12.2020) EP

(71) **Anmelder: UMICORE AG & CO. KG** [DE/DE]; Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau-Wolfgang (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** CATALYTICALLY ACTIVE PARTICLE FILTER WITH A HIGH DEGREE OF FILTRATION EFFICIENCY

(54) **Bezeichnung:** KATALYTISCH AKTIVER PARTIKELFILTER MIT HOHER FILTRATIONSEFFIZIENZ



Figur 1

Beschichtung F = Coating F
Beschichtung Z = Coating Z
AA Porous filter wall

(57) **Abstract:** The present invention relates to a wall-flow filter for removing particles from the exhaust gas of combustion engines, comprising a wall-flow filter substrate of length L and coatings Z and F that differ from one another, wherein the wall-flow filter substrate has channels E and A, which extend in parallel between a first and a second end of the wall-flow filter substrate, are separated by porous walls and form surfaces O_E and O_A respectively, and wherein the channels E are closed at the second end and the channels A are closed at the first end, and wherein the coating Z is located in the porous walls and/or on the surfaces O_A , but not on the surfaces O_E , and comprises palladium and/or rhodium and a cerium/zirconium mixed oxide, characterised in that the coating F is located in the porous walls and/or on the surfaces O_E , but not on the surfaces O_A and comprises a particulate metal compound and no noble metal.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wandflussfilter zur Entfernung von Partikeln aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren, das ein Wandflussfiltersubstrat der Länge L und voneinander verschiedene Beschichtungen Z und F umfasst, wobei das Wandflussfiltersubstrat Kanäle E und A aufweist, die sich parallel zwischen einem ersten und einem zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrats erstrecken, durch poröse Wände getrennt sind und Oberflächen O_E bzw. O_A bilden und wobei die Kanäle E am zweiten Ende und die Kanäle A am ersten Ende verschlossen sind und wobei sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_A , nicht aber auf den Oberflächen O_E befindet, und Palladium und/oder Rhodium ein Cer/Zirkonium-Mischoxid umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass sich die Beschichtung F in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet und eine partikelförmige Metallverbindung und kein Edelmetall umfasst.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- mit geänderten Ansprüchen gemäss Artikel 19 Absatz 1
- in Schwarz-Weiss; die internationale Anmeldung enthielt in ihrer eingereichten Fassung Farbe oder Graustufen und kann von PATENTSCOPE heruntergeladen werden.

Katalytisch aktiver Partikelfilter mit hoher Filtrationseffizienz

Die vorliegende Erfindung ist auf einen Wandflussfilter, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Minderung schädlicher Abgase eines Verbrennungsmotors gerichtet.

Zur Entfernung der Partikelemissionen und Reduzierung der Schadstoffe in Abgasen sind Dieselpartikelfilter bzw. Benzinpartikelfilter mit und ohne zusätzliche katalytisch aktive Beschichtung geeignete Aggregate. Dies sind Wandflusswabenkörper, die als Katalysatorträger, Träger oder Substratmonolithe bezeichnet werden. Zur Erfüllung der gesetzlichen Normen ist es für die aktuellen und zukünftigen Applikationen zur Abgasnachbehandlung von Verbrennungsmotoren aus Kostengründen, aber auch aus Raumgründen wünschenswert, Partikelfilter mit anderen katalytisch aktiven Funktionalitäten zu kombinieren. Die katalytisch aktive Beschichtung kann sich dabei auf der Oberfläche bzw. in den diese Oberfläche bildenden Wänden der Kanäle befinden. Die katalytisch aktive Beschichtung wird häufig in einem sogenannten Beschichtungsvorgang in Form einer Suspension auf den Katalysatorträger aufgebracht. Viele derartige Prozesse sind in der Vergangenheit von Autoabgaskatalysatorherstellern veröffentlicht worden, siehe zum Beispiel EP1064094B1, EP2521618B1, WO10015573A2, EP1136462B1, US6478874B1, US4609563A, WO9947260A1, JP5378659B2, EP2415522A1 und JP2014205108A2.

Der Einsatz eines Partikelfilters - ob katalytisch beschichtet oder nicht - führt zu einer im Vergleich zu einem Durchflussträger gleicher Abmessungen merklichen Erhöhung des Abgasgegendrucks und damit zu einer Verringerung des Drehmoments des Motors oder möglicherweise vermehrtem Kraftstoffverbrauch. Um den Abgasgegendruck nicht noch weiter zu erhöhen, werden die Mengen an oxidischen Trägermaterialien für die katalytisch aktiven Edelmetalle des Katalysators bzw. oxidischen Katalysatormaterialien bei einem Filter in der Regel in geringeren Mengen aufgebracht als bei einem Durchflussträger. Dadurch ist die katalytische Wirksamkeit eines katalytisch beschichteten Partikelfilters einem gleich groß dimensionierten Durchflussmonolithen häufig unterlegen.

Es hat schon einige Anstrengungen gegeben, Partikelfilter bereitzustellen, die eine gute katalytische Aktivität durch eine aktive Beschichtung aufweisen und dennoch ei-

nen möglichst geringen Abgasgegendruck zeigen. Im Hinblick auf einen niedrigen Abgasgegendruck hat es sich als günstig erwiesen, wenn sich die katalytisch aktive Beschichtung nicht als Schicht auf den Kanalwänden eines porösen Wandflussfilters befindet, sondern die Kanalwände des Filters mit dem katalytisch aktiven Material durch-

5 setzt sind, siehe etwa WO2005016497A1, JPH01-151706 und EP1789190B1. Hierfür wird die Partikelgröße der katalytischen Beschichtung so gewählt, dass die Partikel in die Poren der Wandflussfilter eindringen und dort durch Kalzinieren fixiert werden können. Nachteilig an katalytisch aktiven Filtern mit einer In-Wand-Beschichtung ist, dass die Menge an katalytisch wirksamer Substanz durch das Aufnahmevermögen der porösen

10 Wand begrenzt ist.

Es hat sich gezeigt, dass durch Aufbringen der katalytisch aktiven Substanzen auf die Oberflächen der Kanalwände eines Wandflusswabenkörpers eine Erhöhung der Umsetzung der Schadstoffe im Abgas erzielt werden kann. Auch Kombinationen von Auf-

15 Wand- und In-Wand-Beschichtung mit katalytisch aktivem Material sind möglich, wodurch die katalytische Performance weiter gesteigert werden kann, ohne dass sich der Staudruck wesentlich erhöht.

Neben der katalytischen Wirksamkeit ist eine weitere Funktionalität des Filters, die durch eine Beschichtung verbessert werden kann, seine Filtrationseffizienz, also die

20 Filterwirkung selbst. In der WO2011151711A1 wird eine Methode beschrieben, mit der ein nicht beschichteter oder katalytisch beschichteter Filter, der das katalytisch aktive Material in den Kanalwänden trägt (In-Wand-Beschichtung mit Washcoat), mit einem trockenen Aerosol beaufschlagt wird. Das Aerosol wird durch die Verteilung eines pulverförmigen hochschmelzenden Metalloxids bereitgestellt und mittels eines Gasstroms

25 über die Einlassseite eines Wandflussfilters geführt. Hierbei agglomerieren die einzelnen Partikel mit einer Partikelgröße von 0,2 µm bis 5 µm zu einem verbrückten Netzwerk an Partikeln und werden als Schicht auf der Oberfläche der einzelnen den Wandflussfilter durchziehenden Einlasskanäle abgeschieden. Die typische Beladung eines Filters mit dem Pulver beträgt zwischen 5 g und 50 g pro Liter Filtervolumen. Es wird

30 ausdrücklich darauf hingewiesen, dass es nicht erwünscht ist, mit dem Metalloxid eine Beschichtung in den Poren des Wandflussfilters zu erreichen.

Eine weitere Methode zur Erhöhung der Filtrationseffizienz von katalytisch nicht aktiven Filtern wird in der WO2012030534A1 beschrieben. Hierbei wird auf den Wänden der

35 Strömungskanäle der Einlassseite eine Filtrationsschicht („discriminating layer“) durch

Ablagerung von keramischen Partikel über ein Partikelaerosol erzeugt. Die Schichten bestehen aus Oxiden von Zirkonium, Aluminium oder Silizium, bevorzugt in Faserform von 1 nm bis 5 µm Länge und haben eine Schichtdicke von mehr als 10 µm, in der Regel 25 µm bis 75 µm. Nach dem Beschichtungsprozess werden die aufgetragenen Pul-
5 verpartikel in einem Wärmeprozess kalziniert.

Ein weiteres Verfahren bei dem zur Erhöhung der Filtrationseffizienz von katalytisch nicht aktiven Wandflussfiltern eine Membran („trapping layer“) auf den Oberflächen der Einlasskanäle von Filtern erzeugt wird, ist in der Patentschrift US8277880B2 beschrie-
10 ben. Die Filtrationsmembran auf den Oberflächen der Einlasskanäle wird durch Durchsaugen eines mit Keramikpartikeln (z. B. Siliciumcarbid oder Cordierit) beladenen Gasstroms realisiert. Der Wabenkörper wird nach dem Aufbringen der Filterschicht bei Temperaturen von größer 1000°C gebrannt, um die Haftfestigkeit der Pulverschicht auf den Kanalwänden zu erhöhen. In EP2502661A2 und EP2502662B1 werden weitere
15 Aufwandbeschichtungen durch Pulverapplikation erwähnt.

Eine Beschichtung innerhalb der Poren eines Wandflussfiltersubstrats mittels Verdüsung von trockenen Partikeln wird in der US8388721B2 beschrieben. Hier soll allerdings das Pulver tief in die Poren eindringen. 20 % bis 60 % der Oberfläche der Wand
20 soll für Rußpartikel zugänglich, demnach offenbleiben. Abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit des Pulver-Gas-Gemisches kann ein mehr oder minder starker Pulvergradient zwischen Einlass- und Auslassseite eingestellt werden. Die Poren der Kanalwände des nach US8388721B2 mit Pulver in den Poren beschichteten Filters können nachträglich mit einer katalytisch aktiven Komponente beschichtet werden. Auch hier
25 befindet sich das katalytisch aktive Material in den Kanalwänden des Filters.

Ebenfalls wird die Einbringung des Pulvers in die Poren, z. B. mithilfe eines Aerosolgenerators, in der EP2727640A1 beschrieben. Hier wird ein nicht katalytisch beschichteter Wandflussfilter mit einem z. B. Aluminiumoxidpartikel enthaltenden Gasstrom der-
gestalt beschichtet, dass die kompletten Partikel, die eine Partikelgröße von 0,1 µm bis
30 5 µm aufweisen, als poröse Füllung in den Poren des Wandflussfilters abgeschieden werden. Die Partikel selber können eine weitere Funktionalität des Filters zusätzlich zu der Filterwirkung realisieren. Beispielfhaft werden diese Partikel in einer Menge von mehr als 80 g/l bezogen auf das Filtervolumen in den Poren des Filters abgeschieden. Sie füllen dabei 10% bis 50% des Volumens der gefüllten Poren in den Kanalwänden
35 aus. Dieser Filter weist sowohl mit Ruß beladen wie auch ohne Ruß eine gegenüber

dem unbehandelten Filter verbesserte Filtrationseffizienz bei einem geringeren Abgasgegendruck des mit Ruß beladenen Filters auf.

5 In der WO2018115900A1 werden Wandflussfilter mit einer ggf. trockenen synthetischen Asche dergestalt beschichtet, dass eine kontinuierliche Membranschicht auf den Wänden des ggf. katalytisch beschichteten Wandflussfilters entsteht.

10 Alle oben aufgeführten Patente des Standes der Technik haben das Ziel, die Filtrationseffizienz eines Filters durch eine Belegung des Filters mit einem Pulver zu erhöhen. Die derart optimierten Filter können auch vor der Pulverbeschichtung eine katalytisch aktive Beschichtung in den porösen Kanalwänden tragen. In keinem der Beispiele finden sich jedoch Hinweise darauf, gleichzeitig die katalytische Wirkung eines Filters und die Erhöhung der Filtrationseffizienz zu optimieren.

15 Es besteht daher weiterhin Bedarf an Partikelfiltern, bei denen sowohl die katalytische Aktivität, als auch die Filtrationseffizienz im Hinblick auf den Abgasgegendruck optimiert sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen entsprechenden Partikelfilter zur Verfügung zu stellen, bei dem eine ausreichende Filtrationseffizienz mit einer möglichst geringen Erhöhung des Abgasgegendrucks und einer hohen katalytischen Aktivität gekoppelt ist.

20 Diese und weitere sich aus dem Stand der Technik in naheliegender Weise ergebenden Aufgaben werden durch einen Partikelfilter gemäß den Ansprüchen 1 bis 14 gelöst. Anspruch 15 ist auf die Herstellung eines erfindungsgemäßen Partikelfilters gerichtet. Anspruch 16 zielt auf die Verwendung des Partikelfilters zur Abgasnachbehandlung von Verbrennungsmotoren ab.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Wandflussfilter zur Entfernung von Partikeln aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren, das ein Wandflussfiltersubstrat der Länge L und voneinander verschiedene Beschichtungen Z und F umfasst, wobei das Wandflussfiltersubstrat Kanäle E und A aufweist, die sich parallel zwischen einem ersten und einem zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrats erstrecken, durch
30 poröse Wände getrennt sind und Oberflächen O_E bzw. O_A bilden und wobei die Kanäle E am zweiten Ende und die Kanäle A am ersten Ende verschlossen sind und wobei sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_A , nicht aber auf den Oberflächen O_E befindet, und Palladium und/oder Rhodium und ein Cer/Zirkonium-Mischoxid umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass sich die Beschichtung F in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet und eine partikelförmige Metallverbindung und kein Edelmetall umfasst.

- 5 Bei der bestimmungsgemäßen Verwendung des erfindungsgemäßen Wandflussfilters zur Reinigung von Abgas von Verbrennungsmotoren, fließt das Abgas an einem Ende in den Filter ein und verlässt es nach Durchtritt durch die porösen Wände an anderen Ende wieder. Tritt also zum Beispiel das Abgas am ersten Ende in den Filter ein, so bezeichnen die Kanäle E die Eingangskanäle oder anströmseitigen Kanäle. Nach
- 10 Durchtritt durch die porösen Wände tritt es dann am zweiten Ende aus dem Filter aus, so dass die Kanäle A die Ausgangskanäle oder abströmseitigen Kanäle bezeichnen.

- Als Wandflusssubstrat können alle aus dem Stand der Technik bekannten und auf dem Gebiet der Autoabgaskatalyse üblichen keramischen Wandflussfiltersubstrate eingesetzt werden. Bevorzugt werden poröse Wandflussfiltersubstrate aus Cordierit, Siliziumcarbid oder Aluminiumtitanat verwendet. Diese Wandflussfiltersubstrate weisen Kanäle E und Kanäle A auf, die wie oben beschrieben als Eingangskanäle, die auch Anströmkanäle genannt werden können, und als Ausgangskanäle, die auch Abströmkanäle genannt werden können, fungieren. Die abströmseitigen Enden der Anströmkanäle und die anströmseitigen Enden der Abströmkanäle sind gegeneinander versetzt mit in der Regel gasdichten „Stopfen“ verschlossen. Hierbei wird das zu reinigende Abgas, das das Filtersubstrat durchströmt, zum Durchtritt durch die poröse Wand zwischen An- und Abströmkanal gezwungen, was eine Partikelfilterwirkung bedingt. Durch die Porosität, Poren-/Radienverteilung und Dicke der Wand kann die Filtrationseigenschaft für Partikel ausgelegt werden. Erfindungsgemäß beträgt die Porosität der unbeschichteten Wandflussfiltersubstrate in der Regel mehr als 40 %, zum Beispiel von 40 % bis 75 %, besonders von 50 % bis 70 % [gemessen nach DIN 66133 - neueste Fassung am Anmeldetag]. Die mittlere Porengröße d_{50} der unbeschichteten Wandflussfiltersubstrate beträgt wenigstens 7 μm , zum Beispiel von 7 μm bis 34 μm , bevorzugt mehr als 10 μm , insbesondere mehr bevorzugt von 10 μm bis 25 μm oder ganz bevorzugt von 15 μm bis 20 μm [gemessen nach DIN 66134 neueste Fassung am Anmeldetag], wobei unter dem d_{50} -Wert der Porengrößenverteilung des Wandflußfiltersubstrates zu verstehen ist, dass 50 % des gesamten, durch Quecksilberporosimetrie bestimmbaren Porenvolumens gebildet werden durch Poren, deren Durchmesser kleiner

oder gleich dem als d_{50} angegebenen Wert ist. Im Falle der erfindungsgemäßen Wandflussfilter weisen die mit den Beschichtungen Z und F und gegebenenfalls Beschichtung Y (siehe unten) versehenen Wandflussfiltersubstrate besonders bevorzugt eine Porengröße d_{50} von 10 μm bis 20 μm und eine Porosität von 50 % bis 65 % auf.

5 Dem Fachmann ist bekannt, dass aufgrund der Stopfen, die die Kanäle E und A gegeneinander versetzt verschließen, gegebenenfalls nicht die ganze Länge L des Wandflussfiltersubstrates zur Beschichtung zur Verfügung steht. So sind beispielsweise die Kanäle E am zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates verschlossen, so dass folglich die Oberfläche O_E , die zur Beschichtung zur Verfügung steht, geringfügig kleiner
10 als die Länge L sein kann. Dies kommt selbstverständlich nur dann zum Tragen, wenn eine Beschichtung auf 100% der Länge L oder wenig darunter vorliegt. Nachstehend wird in diesen Fällen der Einfachheit halber trotzdem von 100% der Länge L gesprochen.

15 Sofern sich die Beschichtung Z auf den Oberflächen O_A des Wandflussfiltersubstrates befindet, erstreckt sie sich bevorzugt ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 90 % der Länge L.

Bei der Beschichtung auf den Oberflächen O_A handelt es sich um eine sogenannte Aufwandbeschichtung. Darunter ist zu verstehen, dass sich die Beschichtung über die
20 Oberflächen O_A in die Kanäle A des Wandflussfiltersubstrates erhebt, den Kanalquerschnitt mithin erniedrigt. In dieser Ausführungsform werden die an die Oberflächen O_A angrenzenden Poren der porösen Wand nur untergeordnet mit der Beschichtung Z gefüllt. Mehr als 80 %, bevorzugt mehr als 90 % der Beschichtung Z befindet sich nicht in der porösen Wand.

25 Aufwandbeschichtungen weisen eine gewisse Erhebung über die Wandoberfläche auf. Die Dicke der Schichten Z und Y liegt aber in der Regel bei 5 bis 250 μm , vorzugsweise 7,5 bis 225 μm und ganz bevorzugt bei 10 bis 200 μm , wobei die Dicke der Schicht bevorzugt in der Mitte eines jeweiligen Kanalstegs bestimmt wird und nicht in den Ecken. Zur Bestimmung der Schichtdicke eignen sich dem Fachmann bekannte,
30 gängige Analysemethoden, wie zum Beispiel Rasterelektronenmikroskopie.

Sofern sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden des Wandflussfiltersubstrates befindet, erstreckt sie sich bevorzugt ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 100 % der Länge L.

Bei der Beschichtung in den porösen Wände handelt es sich um eine sogenannte Inwandbeschichtung. In dieser Ausführungsform werden die an die porösen Wände angrenzenden Oberflächen O_A nur untergeordnet mit der Beschichtung Z beschichtet.

- 5 Die minimale Länge der Beschichtung Z beträgt mindestens 1,25 cm, vorzugsweise mindestens 2,0 cm und ganz bevorzugt mindestens 2,5 cm, gerechnet vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates.

10 Die Beschichtung Z kann einen Dickegradienten über die Länge L dergestalt aufweisen, dass die Dicke der Beschichtung Z entlang der Länge L des Wandflussfilters vom zweiten Ende zum ersten Ende hin zunimmt. Dabei kann es sein, dass die Beschichtung vorzugsweise mehr als 2-mal, mehr bevorzugt bis zu mehr als 3-mal die Dicke an einem Beschichtungsende aufweist als am anderen Beschichtungsende. Die Dicke ist dabei die Höhe, mit der sich die Beschichtung Z über die Oberfläche O_A erhebt. Durch
15 den Dickegradienten der Beschichtung auf den Kanalwänden erreicht man zudem, dass sich die Filtrationseffizienz über die gesamte Länge L des Filters angleicht. Eine gleichmäßigere Abscheidung des Rußes über die gesamte Filterwand und damit ein verbesserter Abgasgegendruckanstieg und ggf. ein besserer Abbrand des Rußes sind das Resultat.

20

Die Beschichtung Z kann aber auch einen Dickegradienten über die Länge L dergestalt aufweisen, dass die Dicke der Beschichtung Z entlang der Länge L des Wandflussfilters vom zweiten Ende zum ersten Ende hin abnimmt. Dabei kann es sein, dass die Beschichtung vorzugsweise mehr als 2-mal, mehr bevorzugt bis zu mehr als 3-mal die
25 Dicke an einem Beschichtungsende aufweist wie am anderen Beschichtungsende. Die Dicke ist dabei die Höhe, mit der sich die Beschichtung Z über die Oberfläche O_A erhebt. Durch den Dickegradienten der Beschichtung auf den Kanalwänden erreicht man zudem, dass sich die Filtrationseffizienz über die gesamte Länge L des Filters angleicht. Eine gleichmäßigere Abscheidung des Rußes über die gesamte Filterwand und
30 damit ein verbesserter Abgasgegendruckanstieg und ggf. ein besserer Abbrand des Rußes sind das Resultat.

Die Beschichtung Z ist insbesondere aufgrund der Bestandteile Palladium und/oder Rhodium eine katalytisch aktive Beschichtung. Unter „katalytisch aktiv“ wird im Rah-

men vorliegender Erfindung die Fähigkeit verstanden, schädliche Bestandteile des Abgases von Verbrennungsmotoren in weniger schädliche zu verwandeln. Insbesondere sind hier die Abgasbestandteile NO_x , CO und HC zu nennen. Folglich ist Beschichtung Z besonders bevorzugt Dreiwege-katalytisch aktiv, insbesondere bei Betriebstemperaturen von 250 bis 1100 °C.

Beschichtung Z enthält die Edelmetalle Palladium und/oder Rhodium, wobei nur ausnahmsweise auch Platin als weiteres Edelmetall vorliegt. Besonders bevorzugt enthält Beschichtung Z Palladium und Rhodium und kein Platin.

In einer anderen Ausführungsform enthält Beschichtung Z die Edelmetalle Platin und/oder Rhodium, wobei nur ausnahmsweise auch Palladium als weiteres Edelmetall vorliegt.

In einer weiteren Ausführungsform enthält Beschichtung Z die Edelmetalle Platin und Palladium und gegebenenfalls Rhodium. In dieser Ausführungsform ist es vorteilhaft, wenn das Massenverhältnis von Platin zu Palladium 15:1 bis 1:15 beträgt, insbesondere 10:1 bis 1:10.

Bezogen auf das erfindungsgemäße Partikelfilter ist der Anteil von Rhodium am gesamten Edelmetallgehalt insbesondere größer oder gleich 5 Gew.-%, bevorzugt größer oder gleich 10 Gew.-%. Beispielsweise ist der Anteil von Rhodium am gesamten Edelmetallgehalt 5 bis 20 Gew.-% oder 5 bis 15 Gew.-%. Die Edelmetalle werden üblicherweise in Mengen von 0,10 bis 5 g/l, bezogen auf das Volumen des Wandflussfiltersubstrates eingesetzt.

Die Edelmetalle sind üblicherweise auf einem oder mehreren Trägermaterialien fixiert. Als Trägermaterialien kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck geläufigen Materialien in Betracht. Solche Materialien sind insbesondere Metalloxide mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 250 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 200 m^2/g (bestimmt nach DIN 66132 – neueste Fassung am Anmeldetag). Besonders geeignete Trägermaterialien für die Edelmetalle sind ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Aluminiumoxid, dotiertes Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titandioxid und Mischoxiden aus einem oder mehreren davon. Dotierte Aluminiumoxide sind beispielsweise Lanthanoxid-, Zirkoniumoxid- Bariumoxid- und/oder Titanoxid-dotierte Aluminiumoxide. Mit Vorteil wird Aluminiumoxid oder Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid eingesetzt, wobei im letztgenannten Fall Lanthan in Mengen von insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%,

jeweils berechnet als La_2O_3 und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides, verwendet wird.

Auch im Fall von mit Bariumoxid dotiertem Aluminiumoxid ist der Anteil an Bariumoxid insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils berechnet als BaO und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides.

Ein weiteres geeignetes Trägermaterial ist Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, dessen Oberfläche mit Lanthanoxid, mit Bariumoxid und/oder mit Strontiumoxid beschichtet ist.

Beschichtung Z umfasst bevorzugt mindestens ein Aluminiumoxid oder dotiertes Aluminiumoxid.

Beschichtung Z enthält mindestens ein Cer/Zirkonium-Mischoxid, das als Sauerstoffspeicherkomponente fungiert. Das Masseverhältnis von Ceroxid zu Zirkoniumoxid kann in diesen Produkten in weiten Grenzen variieren. Es beträgt beispielsweise 0,1 bis 1,5, bevorzugt 0,15 bis 1 oder 0,2 bis 0,9.

Bevorzugte Cer/Zirkonium-Mischoxide umfassen ein oder mehrere Seltenerdmetalloxide und können somit als Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide bezeichnet werden. Der Begriff „Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid“ im Sinne vorliegender Erfindung schließt physikalische Mischungen aus Ceroxid, Zirkoniumoxid und Seltenerdoxid aus. Vielmehr sind „Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide“ durch eine weitgehend homogene, dreidimensionale Kristallstruktur gekennzeichnet, die idealerweise frei ist von Phasen aus reinem Ceroxid, Zirkoniumoxid bzw. Seltenerdoxid (feste Lösung). Je nach Herstellungsverfahren können aber auch nicht vollständig homogene Produkte entstehen, die in der Regel ohne Nachteil verwendet werden können. Analoges gilt für Cer/Zirkonium-Mischoxide, die kein Seltenerdmetalloxid enthalten. Im Übrigen umfasst der Begriff Seltenerdmetall bzw. Seltenerdmetalloxid im Sinne vorliegender Erfindung kein Cer bzw. kein Ceroxid.

Als Seltenerdmetalloxide in den Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxiden kommen beispielsweise Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid und/oder Samariumoxid in Betracht. Bevorzugt sind Lanthanoxid, Yttriumoxid und/oder Praseodymoxid. Besonders bevorzugt sind Lanthanoxid und/oder Yttriumoxid und ganz besonders bevorzugt sind Lanthanoxid und Yttriumoxid, Yttriumoxid und Praseodymoxid, sowie Lanthanoxid und Praseodymoxid. In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Sauerstoffspeicherkomponenten frei von Neodymoxid.

Der Anteil an Seltenerdmetalloxid in den Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxiden liegt insbesondere bei 3 bis 20 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid.

5 Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide als Seltenerdmetall Yttriumoxid enthalten, so ist dessen Anteil bevorzugt 4 bis 15 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide als Seltenerdmetall Praseodymoxid enthalten, so ist dessen Anteil bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid. Sofern die Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide als Seltenerdmetall Lanthanoxid und ein weiteres
10 Seltenerdoxid enthalten, wie zum Beispiel Yttriumoxid oder Praseodymoxid, so ist deren Massenverhältnis insbesondere 0,1 bis 1,25, bevorzugt 0,1 bis 1.

Üblicherweise enthält die Beschichtung Z Sauerstoffspeicherkomponenten in Mengen von 15 bis 120 g/l, bezogen auf das Volumen des Wandflussfiltersubstrates. Das Masseverhältnis von Trägermaterialien und Sauerstoffspeicherkomponenten in der Beschichtung Z beträgt üblicherweise 0,25 bis 1,5, beispielsweise 0,3 bis 1,3.
15

Beispielsweise beträgt das Gewichtsverhältnis der Summe der Massen aller Aluminiumoxide (einschließlich dotierter Aluminiumoxide) zur Summe der Massen aller Cer/Zirkonium-Mischoxide in Beschichtung Z 10:90 bis 75:25.
20

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst die Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium und ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Yttriumoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält.

25 In anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst die Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium und ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Praseodymoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält.

In anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst die Beschichtung Z
30 Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium, ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Praseodymoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält und ein zweites Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Yttriumoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält.

35 Beschichtung Z enthält bevorzugt keinen Zeolithen und kein Molsieb.

Sofern Beschichtung Z Aluminiumoxid bzw. dotiertes Aluminiumoxid enthält, ist das Gewichtsverhältnis der Summe der Massen aller Aluminiumoxide bzw. dotierten Aluminiumoxiden zur Summe der Massen aller Cer/Zirkonium-Mischoxide bzw. Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxide insbesondere 10:90 bis 75:25.

Beschichtung F umfasst erfindungsgemäß eine partikelförmige Metallverbindung und kein Edelmetall. Sie ist damit nicht katalytisch aktiv im Sinne vorliegender Erfindung, das heißt sie ist nicht in der Lage die Abgaskomponenten CO und HC zu oxidieren und NO_x zu reduzieren.

Bevorzugt besteht Beschichtung F aus einer oder mehreren partikelförmigen Metallverbindungen, enthält also daneben keine weiteren Bestandteile.

Geeignete Metallverbindungen sind dem Fachmann hinlänglich bekannt, handelt es sich doch in der Regel um hochschmelzende Metallverbindungen, die gemeinhin als Trägermaterialien für Katalysatoren im Autoabgasbereich herangezogen werden. Bevorzugt sind Metalloxide, Metallsulfate, Metallphosphate, Metallcarbonate oder Metallhydroxide oder deren Mischungen. Besonders bevorzugt sind Metalloxide.

Als Metalloxide kommen primäre, binäre oder ternäre Metalloxide oder deren Mischungen in Frage.

Die infrage kommenden Metalle sind insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Alkali-, Erdalkali- bzw. Erdmetalle und Übergangsmetalle. Bevorzugt sind die Metalle ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Calcium, Kalium, Magnesium, Strontium, Barium, Eisen, Zink, Aluminium, Silizium, Titan, Zirkonium, Lanthan, Praseodym, Bismut, Kobalt, Nickel, Kupfer, und Cer.

Ganz besonders bevorzugte Metallverbindungen sind Ceroxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Mischungen oder Mischoxide derselben.

Daneben können auch sogenannte pyrogene Metalloxide verwendet werden. Allgemein versteht man unter pyrogen hergestellten Metalloxiden solche, die durch eine Flammenhydrolyse oder Flammenoxidation aus einer Metalloxydvorstufe in einer Knallgasflamme erhalten werden (https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Pyrogenes_Siliziumdioxid&oldid=182147815; Pater Albers et al. Chemie in unserer Zeit, 2016, 50, 162 – 171; Hans Ferkel et al. MTZ – Motortechnische Zeitschrift, 2010, 71, 128 – 133).

Diese weisen Eigenschaften auf, wie sie für flammensynthetisierte partikuläre Produkte

in folgenden Literaturstellen beschrieben werden, Gutsch A. et al. (2002) KONA (No. 20); Li S. et al. (2016) Progress in Energy and Combustion Science (55); Ulrich G. (1971) Combustion Science and Technology (Vol. 4). Pyrogene Metalloxide zeichnen sich in der Regel durch eine hohe spezifische Oberfläche und eine geringe Schüttdichte aus. Ganz allgemein lassen sich mittels dieses Verfahrens hochoberflächige Oxide verschiedener Metalle herstellen. Vorteilhaft sind diese Oxide hergestellt aus der Gruppe der Metalle bestehend aus Silizium, Aluminium, Titan, Zirkon, Cer oder aus Mischungen dieser Metalle.

- 10 Der erfindungsgemäße Wandflussfilter kann einen zunehmenden Konzentrationsgradienten der Beschichtung F in Längsrichtung des Filters von seinem ersten zum zweiten Ende aufweisen. Unter „zunehmenden Gradienten“ wird erfindungsgemäß die Tatsache verstanden, dass sich der Gradient der Konzentration der Beschichtung F im Filter in axialer Richtung von einem zum anderen Ende vergrößert, ggf. von negativen
- 15 Werten hin zu positiveren Werten.
- Im Falle einer bestimmungsgemäßen Verwendung des Wandflussfilters, bei der das Abgas an seinem ersten Ende ein- und am zweiten Ende ausfließt, befindet sich bevorzugt eine größere Menge Beschichtung F in der Nähe des zweiten Endes des Wandflussfiltersubstrates und eine deutlich geringere Menge Beschichtung F in der Nähe
- 20 des ersten Endes des Wandflussfiltersubstrates.
- Simulationen des Gasflusses in einem Wandflussfilter haben gezeigt, dass für die Filtrationseigenschaft des Gesamtfilters hauptsächlich (zu mehr als 50 %) das letzte Drittel des Substrats verantwortlich ist. Durch eine verstärkte Aufbringung von Beschichtung F im letzten Drittel des Filters wird der Staudruck dort verstärkt erhöht, was auf die
- 25 geringere Permeabilität zurückzuführen ist, und die Durchströmung verschiebt sich mehr in die ersten zwei Drittel des Filters. Daher sollte der Filter einen stärker steigenden Gradienten der Beschichtung F vom ersten zum zweiten Ende hin aufweisen, um seine Filtrationswirkung zu erhöhen.
- Für das Einstellen eines vorteilhaften Abgasgegendrucks gilt dies mutatis mutandis. In
- 30 einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform nimmt deshalb der Gradient der Konzentration von Beschichtung F weniger stark zu bzw. verringert sich der Gradient der Konzentration der Beschichtung F vom ersten zum zweiten Ende.

Die Beschichtung F befindet sich bevorzugt in den porösen Wänden des Wandflussfiltersubstrates, woraus folgt, dass die Partikelgröße der Metallverbindung an die Porengröße des Wandflussfiltersubstrates angepasst sein muss. Die Partikel der Metallverbindung weisen somit insbesondere eine definierte Partikelgrößenverteilung auf.

- 5 Da Wandflussfiltersubstrate üblicherweise Poren verschiedener Größen enthalten, ist idealerweise für die großen Poren ein Anteil größerer Partikel vorhanden und für die kleineren Poren ein Anteil kleinerer Partikel. Dies bedeutet, dass die Metallverbindung bevorzugt eine multimodale oder breite q3-Partikelgrößenverteilung aufweist.
- 10 Für die Definition der Partikelgrößen- bzw. Korngrößenverteilung der Metallverbindung unterscheidet man in Abhängigkeit von der Methode, mit der die Menge der Partikel bestimmt wird, u.a. zwischen anzahlbezogenen (q0) und volumenbezogenen (q3) Korngrößenverteilungen (M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Springer, 3. Auflage 2009, Seite 29).
- 15 Dabei sollte die Größe der groben Partikel (definiert durch den d90-Wert der q3-Korngrößenverteilung, gemessen mit Tornado-Trockendispersierungsmodul der Firma Beckmann gemäß neuester ISO 13320-1 am Anmeldetag) der Metallverbindung kleiner oder gleich 60% der mittleren volumenbezogenen q3-Porengröße (d50) des verwendeten Filters (gemessen nach DIN 66134 - neueste Fassung am Anmeldetag) sein,
- 20 bevorzugt kleiner 50%. Die mittlere q3-Korngröße der Metallverbindung (d50) sollte 5 % bis 30% der mittleren q3-Porengröße (d50) des verwendeten Filters, bevorzugt 7% bis 25% und sehr bevorzugt 10% bis 25% entsprechen. Der d10-Wert der q3-Korngrößenverteilung der Metallverbindung, welcher den Feinanteil beschreibt, sollte 20% bis 60% der mittleren q3-Korngröße (d50) der Metallverbindung, bevorzugt 25% bis 50%
- 25 und besonders bevorzugt 25% bis 40% betragen. Der d10-Wert der anzahlbezogenen q0-Korngrößenverteilung sollte allgemein größer 0,05 µm, bevorzugt größer 0,08 µm und besonders bevorzugt größer 0,1 µm sein.

- 30 Die Partikel der Metallverbindung weisen insbesondere eine Gesamtoberfläche von größer als 5 m²/l, bevorzugt größer 10 m²/l und ganz besonders bevorzugt größer 15 m²/l, bezogen auf das äußere Filtervolumen in Litern, auf.

Die Gesamtoberfläche der Partikel SV ergibt sich mit der Partikelgröße x gemäß:

$$S_V[m^{-1}] = 6 \cdot \int_{x_{min}}^{x_{max}} x_i^{-1} \cdot q_0(x_i) \cdot dx = 6 \cdot \sum_{min}^{max} \frac{\Delta Q_3(x_i)}{x_i}$$

(M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Springer, 3. Auflage 2009, Seite 35), und mit der Dichte der Partikel ρ erhält man daraus die massebezogene Oberfläche (M. Stieß, Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1, Springer, 3. Auflage 2009, Seite 16):

$$S_m \left[\frac{m^2}{kg} \right] = \frac{S_V}{\rho_{Partikel}}$$

$$\text{äußere Oberfläche des Pulvers } S_{\text{äußere}} [m^2] = S_m \cdot m_{\text{Pulver}}$$

Der Fachmann kann die Partikelgrößenverteilung, sowie die Gesamtoberfläche der Metallverbindung eines fertigen erfindungsgemäßen Wandflussfilters in einfacher Weise bestimmen, indem er die Metallverbindung aus dem Wandflussfiltersubstrat mit Wasser auswäscht. Er muss das ausgewaschene Material lediglich auffangen, trocknen und dann mit den ihm bekannten bzw. oben genannten Methoden die gewünschten Parameter bestimmen.

15

Insbesondere herstellungsbedingt kann sich ein Teil der Beschichtung F auch auf der Oberfläche O_E befinden. Insbesondere können sich 1 bis 90 % der gesamten Masse der Beschichtung F auf der Oberfläche O_E befinden, bevorzugt jedoch 2 bis 70 % und besonders bevorzugt 3 bis 50 %.

Die Beschichtung F bildet auf der Oberfläche O_E bevorzugt keine zusammenhängende, kontinuierliche Schicht, sondern verstopft dabei selektiv die großen Poren des Wandflusssubstrats, was zu einem inselartigen Ablagerungsmuster führt.

Die Beschichtung F kann ganz oder teilweise als geschlossene Schicht auf den Oberflächen O_E vorliegen. In diesem Fall beträgt die Schichtdicke der Beschichtung F in der Regel 1 bis 75 μm , bevorzugt jedoch 5 bis 65 μm .

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, bei der sich die Beschichtung Z auf den Oberflächen O_A befindet, ist die Schichtdicke der Beschichtung F kleiner oder gleich der Schichtdicke der Beschichtung Z. Das Verhältnis der Schichtdicke der Beschichtung F zu der Schichtdicke der Beschichtung Z beträgt bevorzugt 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,95 und besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9. Des Weiteren ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der Oxide von Beschichtung F kleiner oder gleich dem

30

mittleren Partikeldurchmesser d_{50} der Beschichtung Z. Bevorzugt beträgt das Verhältnis des d_{50} der Partikel von Beschichtung F zu dem d_{50} der Partikel von Beschichtung Z 0,01 bis 1, bevorzugt 0,05 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,8.

- 5 In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, bei der sich die Beschichtung Z in den Poren der Filterwand befindet, ist die Schichtdicke der Beschichtung F größer oder gleich der Schichtdicke der Beschichtung Z. Des Weiteren ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der Oxide von Beschichtung F größer oder gleich dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} der Beschichtung Z. Bevorzugt ist das Verhältnis des d_{50} der Partikel von Beschichtung F zu dem d_{50} der Partikel von Beschichtung Z 1 bis 7, bevorzugt 1,05 bis 6 und besonders bevorzugt 1,1 bis 5.

- 15 In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, bei der sich die Beschichtung Y auf den Oberflächen O_E befindet, ist die Schichtdicke der Beschichtung F kleiner oder gleich der Schichtdicke der Beschichtung Y. Das Verhältnis der Schichtdicke der Beschichtung F zu der Schichtdicke der Beschichtung Y beträgt bevorzugt 0,1 bis 1, besonders bevorzugt 0,15 bis 0,95 und besonders bevorzugt 0,2 bis 0,9. Des Weiteren ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der Oxide von Beschichtung F kleiner oder gleich dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} der Beschichtung Y. Bevorzugt beträgt das Verhältnis des d_{50} der Partikel von Beschichtung F zu dem d_{50} der Partikel von Beschichtung Y 0,01 bis 1, bevorzugt 0,05 bis 0,9 und besonders bevorzugt 0,15 bis 0,8.

- 25 In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform, bei der sich die Beschichtung Y in den Poren der Filterwand befindet, ist die Schichtdicke der Beschichtung F größer oder gleich der Schichtdicke der Beschichtung Y. Des Weiteren ist der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} der Oxide von Beschichtung F größer oder gleich dem mittleren Partikeldurchmesser d_{50} der Beschichtung Y. Bevorzugt beträgt das Verhältnis des d_{50} der Partikel von Beschichtung F zu dem d_{50} der Partikel von Beschichtung Y 1 bis 7, bevorzugt 1,05 bis 6 und besonders bevorzugt 1,1 bis 5.

30

Bezogen auf das Volumen des Wandflussfiltersubstrates liegt Beschichtung F zum Beispiel in Mengen von weniger als 50 g/l, insbesondere von weniger als 40 g/l vor. Bevorzugt liegt Beschichtung F in Mengen von 2,5 bis 40 g/l bezogen auf das Volumen des Wandflussfiltersubstrates vor.

35

Die Beschichtung F kann sich über die gesamte Länge L des Wandflussfilterssubstrates oder nur über einen Teil davon erstrecken. Beispielsweise erstreckt sich Beschichtung F über 10 bis 100, 25 bis 80 oder 40 bis 60 % der Länge L.

- 5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Wandflussfilters weist das Wandflussfilterssubstrat, eine Beschichtung Y auf, die von den Beschichtungen Z und F verschieden ist, die Platin, Palladium oder Platin und Palladium umfasst, die kein Rhodium und kein Cer/Zirkonium-Mischoxid enthält und die sich in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet. Bevorzugt
10 enthält Beschichtung Y Platin und Palladium mit einem Massenverhältnis Platin zu Palladium von 25:1 bis 1:25, besonders bevorzugt 15:1 bis 1:2.

In der Beschichtung Y liegen Platin, Palladium bzw. Platin und Palladium üblicherweise auf einem oder mehreren Trägermaterialien fixiert vor.

- 15 Als Trägermaterialien kommen alle dem Fachmann für diesen Zweck geläufigen Materialien in Betracht. Solche Materialien sind insbesondere Metalloxide mit einer BET-Oberfläche von 30 bis 250 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 200 m^2/g (bestimmt nach DIN 66132 – neueste Fassung am Anmeldetag). Besonders geeignete Trägermaterialien sind ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Aluminiumoxid, dotiertes Aluminium-
20 oxid, Siliziumoxid, Titandioxid und Mischoxiden aus einem oder mehreren davon. Dotierte Aluminiumoxide sind beispielsweise Lanthanoxid-, Zirkoniumoxid- Bariumoxid- und/oder Titanoxid-dotierte Aluminiumoxide. Mit Vorteil wird Aluminiumoxid oder Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid eingesetzt, wobei im letztgenannten Fall Lanthan in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils berechnet als La_2O_3
25 und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides, verwendet wird.

Auch im Fall von mit Bariumoxid dotiertem Aluminiumoxid ist der Anteil an Bariumoxid insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 3 bis 6 Gew.-%, jeweils berechnet als BaO und bezogen auf das Gewicht des stabilisierten Aluminiumoxides.

- Ein weiteres geeignetes Trägermaterial ist Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, dessen Oberfläche mit Lanthanoxid, mit Bariumoxid und/oder mit Strontiumoxid beschichtet ist.
30

Beschichtung Y umfasst bevorzugt mindestens ein Aluminiumoxid oder dotiertes Aluminiumoxid.

Die Beschichtung Y befindet sich in einer Ausführungsform ausschließlich auf den Oberflächen O_E des Wandflussfiltersubstrates und erstreckt sich ausgehend von dessen ersten Ende auf einer Länge von 50 bis 90 % der Länge L.

- 5 Die Beschichtung Y befindet sich in einer anderen Ausführungsform in den porösen Wänden des Wandflussfiltersubstrates und erstreckt sich ausgehend von dessen ersten Ende bevorzugt auf einer Länge von 50 bis 100 % der Länge L.

- 10 Sofern Beschichtung Y vorhanden ist, so beträgt das Massenverhältnis von Beschichtung Y zu Beschichtung Z bevorzugt 0,05 bis 8,5.

- Beispielsweise weist das Trägermaterial von Beschichtung Y ein größeres Porenvolumen auf, als das Trägermaterial von Beschichtung Z. Das Verhältnis der spezifischen Oberflächen der Trägeroxide von Beschichtung Y zu Beschichtung Z beträgt bevorzugt 15 0,5 bis 2, insbesondere 0,7 bis 1,5.

- Beispielsweise ist das Verhältnis der Porenvolumen der partikelförmigen Metallverbindung von Beschichtung F zu dem Porenvolumen des Trägermaterials von Beschichtung Z bevorzugt von 0,01 bis 3, insbesondere 0,05 bis 2,5. Das Verhältnis der spezifischen Oberflächen der partikelförmigen Metallverbindung von Beschichtung F zu der spezifischen Oberfläche der Trägeroxide von Beschichtung Z beträgt bevorzugt 20 0,1 bis 4, insbesondere 0,25 bis 3.

- Die Beschichtungen Z, F und falls vorhanden Y können auf dem Wandflussfiltersubstrat in verschiedener Weise angeordnet sein. Die Figuren 1 bis 10 erläutern dies beispielhaft, wobei die Figuren 1 bis 4 erfindungsgemäße Wandflussfilter betreffen, die nur die Beschichtungen Z und F umfassen, während die erfindungsgemäßen Wandflussfilter gemäß der Figuren 5 bis 10 zusätzlich die Beschichtung Y umfassen.

- 30 Figur 1 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den Kanälen A auf den Oberflächen O_A befindet und sich ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50% der Länge L erstreckt. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Auch Figur 2 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den Kanälen A auf den Oberflächen O_A befindet. Ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates erstreckt sie sich aber auf 80% der Länge L. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Figur 3 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden befindet und über die gesamte Länge L erstreckt. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich ebenfalls über die gesamte Länge L.

Figur 4 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden befindet und sich ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50% der Länge L erstreckt. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Figur 5 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, der sich von dem der Figur 4 dadurch unterscheidet, dass sich Beschichtung Z über 50 % der Länge L auf den Oberflächen O_A und sich zusätzlich Beschichtung Y in den porösen Wänden über die gesamte Länge L befindet. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Figur 6 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, der sich von dem der Figur 4 dadurch unterscheidet, dass sich Beschichtung Z über 50 % der Länge L auf den Oberflächen O_A und sich zusätzlich Beschichtung Y in den porösen Wänden und zwar ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50% der Länge L erstreckt. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Figur 7 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den Kanälen A auf den Oberflächen O_A befindet und sich über 50% der Länge L erstreckt. Außerdem befindet sich Beschichtung Y in den Kanälen E auf den Oberflächen O_E und erstreckt sich ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 % der Länge L. Die Beschichtung F befindet sich in den Kanälen E

und erstreckt sich ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates über 50% der Länge L.

Figur 8 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden befindet und sich über die gesamte Länge L erstreckt. Außerdem befindet sich Beschichtung Y in den Kanälen E auf den Oberflächen O_E und erstreckt sich ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 % der Länge L. Die Beschichtung F befindet sich den Kanälen E und erstreckt sich ausgehend vom zweiten Endes des Wandflussfiltersubstrates über 50% der Länge L.

Figur 9 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden befindet und sich ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50% der Länge L erstreckt. Außerdem befindet sich Beschichtung Y in den Kanälen E auf den Oberflächen O_E und erstreckt sich ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 % der Länge L. Die Beschichtung F befindet sich den Kanälen E und erstreckt sich ausgehend vom zweiten Endes des Wandflussfiltersubstrates über 50% der Länge L.

Figur 10 betrifft einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter, bei dem sich die Beschichtung Z in den Kanälen A auf den Oberflächen O_A befindet und sich ausgehend vom zweiten Endes des Wandflussfiltersubstrates auf 80% der Länge L erstreckt. Außerdem befindet sich Beschichtung Y in den porösen Wänden und erstreckt sich über die gesamte Länge L. Die Beschichtung F befindet sich den Kanälen E und erstreckt sich über die gesamte Länge L.

Das erfindungsgemäße Wandflussfilter kann dadurch hergestellt werden, dass die Beschichtungen Z, F und sofern vorhanden Y auf ein Wandflussfiltersubstrat aufgebracht werden.

Dabei wird die katalytische Aktivität nach Maßgabe des Fachmanns durch die Beschichtung des Wandflussfiltersubstrates mit der Beschichtung Z und sofern vorhanden mit der Beschichtung Y bereitgestellt.

Unter dem Begriff des Beschichtens wird demgemäß das Aufbringen von katalytisch aktiven Materialien auf ein Wandflussfiltersubstrat verstanden. Die Beschichtung übernimmt die eigentliche katalytische Funktion. Vorliegend erfolgt die Beschichtung durch

das Aufbringen einer entsprechend wenig viskosen wässrigen Suspension der katalytisch aktiven Komponenten - auch Washcoat genannt - in oder auf die Wand des Wandflussfiltersubstrates, zum Beispiel gemäß EP1789190B1. Nach dem Aufbringen der Suspension wird das Wandflussfiltersubstrat jeweils getrocknet und gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur kalziniert. Der katalytisch beschichtete Filter besitzt vorzugsweise eine Beladung von 20 g/l bis 200 g/l, vorzugsweise 30 g/l bis 150 g/l (Beschichtung Z bzw. Summe der Beschichtungen Z und Y). Die geeignetste Beladungsmenge eines in der Wand beschichteten Filters hängt von seiner Zelldichte, seiner Wandstärke und der Porosität ab.

10

Die Beschichtung F wird auf das Wandflussfiltersubstrat insbesondere dadurch aufgebracht, dass die Kanäle E des bereits mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Beschichtung Y beschichteten trockenen Wandflussfiltersubstrats mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wird, wobei das Pulver eine partikelförmige Metallverbindung enthält und insbesondere aus einer partikelförmigen Metallverbindung besteht. Durch die Beaufschlagung eines in konventioneller Art nasstechnisch mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Y beschichteten, getrockneten und gegebenenfalls kalzinierten Wandflussfiltersubstrates mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol erhält man einen erfindungsgemäßen Wandflussfilter mit überaus guter Filtrationseffizienz und nur wenig erhöhtem Abgasgegendruck und gleichzeitig hervorragender katalytischer Wirksamkeit.

20

Die erfindungsgemäßen katalytisch beschichteten und anschließend mit Pulver beaufschlagten Wandflussfilter unterscheiden sich von denen, die im Abgasstrang eines Fahrzeugs durch Ascheablagerung während des Betriebs entstehen. Erfindungsgemäß werden die katalytisch aktiven Wandflussfiltersubstrate gezielt mit einem bestimmten, trockenen Pulver bestäubt. Dies führt dazu, dass die Balance zwischen Filtrationseffizienz und Abgasgegendruck von Anfang an gezielt eingestellt werden kann. Nicht mit umfasst von der vorliegenden Erfindung sind daher Wandflussfilter, bei denen undefinierte Ascheablagerungen aus der Verbrennung von Kraftstoff z.B. im Zylinder während des Fahrbetriebs oder mittels eines Brenners erfolgt sind.

30

Das Beaufschlagen der hier betrachteten Wandflussfiltersubstrate mit dem trockenen Pulver-Gas-Aerosol führt dazu, dass sich die Pulverteilchen dem Strom des Gases fol-

gend in den Poren des Wandflussfiltersubstrates und gegebenenfalls auf den Oberflächen O_E abscheiden. Dabei führt die unterschiedliche Wandpermeabilität des Wandflussfiltersubstrates (z.B. bedingt durch Inhomogenitäten der Filterwand selbst oder unterschiedliche Beschichtungszonen) zu einer selektiven Abscheidung des Pulvers in den Poren der Wand oder auf den Oberflächen O_E dort, wo die Strömung am größten ist. Dieser Effekt führt auch dazu, dass zum Beispiel Risse oder Poren in der Washcoatschicht aufgrund von Beschichtungsfehlern durch das poröse Pulver so aufgefüllt werden, dass späterhin die Rußpartikel im Abgas beim Durchgang des Abgases durch den Filter vermehrt zurückgehalten werden. Eine bessere Filtrationseffizienz ist mithin die Folge.

Erfindungsgemäß wird demnach das mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Beschichtung Y beschichtete, trockene Wandflussfiltersubstrat ausgehend von seinem ersten und in Richtung seines zweiten Endes (d.h. in Bezug auf den bestimmungsgemäßen Gebrauch in Abgasströmungsrichtung) mit einem Pulver derart belegt, dass die am stärksten durchströmten Zellwandbereiche mit lockeren in sich porösen Pulveranhäufungen in den porösen Wänden und/oder auch auf den Oberflächen O_E belegt werden um eine gewünschte erhöhte Filtrationseffizienz zu erhalten. Dabei führt die Bildung der in sich porösen Pulveranhäufungen überraschenderweise zu einer relativ niedrigen Staudruckerhöhung. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Wandflussfiltersubstrat so mit einem Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt, dass sich das Pulver bei der Beaufschlagung in den Poren der porösen Wand und auf den Oberflächen O_E abscheidet und hier eine zusammenhängende Schicht aufbaut. In einer weiterhin ganz bevorzugten Ausführungsform wird der Wandflussfilter so mit einem Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt, dass sich das Pulver bei der Beaufschlagung in den Poren der Filterwände niederschlägt und diese bis zu den Oberflächen O_E auffüllt und dabei keine zusammenhängende Schicht auf Oberflächen O_E ausbildet.

Damit das Pulver des Pulver-Gas-Aerosols sich ausreichend gut in den Poren des mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Beschichtung Y beschichteten Wandflussfiltersubstrates abscheiden kann bzw. auf den Oberflächen O_E haften kann, sollte der Partikeldurchmesser im Aerosol zumindest kleiner sein als die Poren des Wandflussfiltersubstrats. Dies kann ausgedrückt werden dadurch, dass das Verhältnis von mittlerem Partikeldurchmesser (Q_3 -Verteilung; gemessen gemäß neuester ISO 13320 am Anmelde- tag) d_{50} im trockenen Aerosol und dem mittleren Porendurchmesser des Wandflussfil-

ters nach Beschichtung (gemessen nach DIN 66134 - neueste Fassung am Anmelde-
tag) bei 0,03 bis 2, vorzugsweise bei 0,05 bis 1,43 und ganz besonders bevorzugt bei
0,05 bis 0,63 liegt. Hierdurch wird erreicht, dass sich die Partikel des Pulvers im Aero-
sol dem Gasstrom folgend in den Poren der Wände des Wandflussfiltersubstrates nie-
5 derschlagen können.

Ein geeignetes Pulver hat insbesondere eine spezifische Oberfläche von mindestens
100 m²/g und ein totales Porenvolumen von mindestens 0,3 ml/g.

Für ein geeignetes Pulver zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wandflussfilter ist
10 eine Optimierung zwischen möglichst großer Oberfläche der verwendeten Pulver, der
Vernetzung und der Haftfestigkeit von Vorteil. Während des Betriebs im Fahrzeug fol-
gen kleine Partikel aufgrund ihrer niedrigen Partikelrelaxationszeit annähernd trägheits-
los den Stromlinien. Dieser gleichmäßigen, konvektionsgetriebenen Bewegung wird
eine zufällige „Zitterbewegung“ überlagert. Dieser Theorie folgend ergibt sich für eine
15 gute Filtrationswirkung eines mit Pulver beaufschlagten Wandflussfilters, dass dieses
eine möglichst große umströmte Oberflächen anbieten sollte. Das Pulver sollte somit
einen hohen Feinanteil aufweisen, da bei gleichem Gesamtvolumen der Metallverbin-
dung kleine Partikel deutlich größere Oberflächen anbieten. Gleichzeitig darf der
Druckverlust aber nur unwesentlich steigen. Dies erfordert eine lockere Vernetzung der
20 Pulver. Für eine filtrationseffizienzsteigernde Beschichtung können vorzugsweise Pul-
ver mit einer Stampfdichte zwischen 50 g/l und 900 g/l verwendet werden, vorzugs-
weise zwischen 200 g/l und 850 g/l und ganz bevorzugt zwischen 400 g/l und 800 g/l.

Das Aerosol aus dem Gas und dem Pulver kann nach Maßgabe des Fachmannes oder
25 wie weiter unten dargestellt hergestellt werden. Hierzu wird gemeinhin ein Pulver mit
einem Gas vermischt (<http://www.tsi.com/Aerosolgeneratoren-und-dispergierer/>;
<https://www.palas.de/de/product/aerosolgeneratorssolidparticles>). Dieses so herge-
stellte Gemisch aus dem Gas und dem Pulver wird dann in vorteilhafter Weise über ei-
nen Gasstrom in die Kanäle E des Wandflussfiltersubstrates geführt.

30 Als Gase zur Herstellung des Aerosols und zum Eintragen in das Wandflussfiltersub-
strat können alle dem Fachmann für den vorliegenden Zweck infrage kommende Gase
herangezogen werden. Ganz besonders bevorzugt ist der Einsatz von Luft. Es können
jedoch auch andere Reaktionsgase herangezogen werden, die entweder eine oxidie-
rende (z.B. O₂, NO₂) oder eine reduzierende (z.B. H₂) Aktivität gegenüber dem einge-

setzten Pulver entwickeln können. Ebenfalls kann sich bei bestimmten Pulvern der Einsatz von Inertgasen (z.B. N₂) oder Edelgasen (z.B. He) als vorteilhaft erweisen. Auch Mischungen der aufgezählten Gase sind vorstellbar.

Um das Pulver ausreichend tief in die Kanäle E und gut haftend abscheiden zu können, ist eine gewisse Saugleistung von Nöten. Der Fachmann kann sich hier in orientierenden Versuchen für den jeweiligen Wandflussfilter und das jeweilige Pulver selbst ein Bild machen. Es hat sich herausgestellt, dass das Aerosol (Pulver-Gas-Gemisch) vorzugsweise mit einer Geschwindigkeit von 5 m/s bis 60 m/s, mehr bevorzugt 10 m/s bis 50 m/s und ganz besonders bevorzugt 15 m/s bis 40 m/s durch den Wandflussfilter gesaugt wird. Hierdurch wird ebenfalls eine vorteilhafte Adhäsion des applizierten Pulvers erreicht.

Die Dispergierung des Pulvers in dem Gas zur Etablierung eines Pulver-Gas-Aerosols erfolgt dabei auf verschiedene Arten. Vorzugsweise wird die Dispergierung des Pulvers durch mindestens eine oder eine Kombination der folgenden Maßnahmen generiert: Druckluft, Ultraschal, Sieben, „in-situ-Mahlen“, Gebläse, Expansion von Gasen, Wirbelbett. Weitere, hier nicht genannte Dispergiermethoden können vom Fachmann ebenfalls herangezogen werden. Im Prinzip ist der Fachmann frei darin, eine Methode zur Herstellung des Pulver-Gas-Aerosols zu wählen. Wie eben beschrieben wird das Pulver zuerst durch eine Dispergierung in ein Pulver-Gas-Aerosol umgewandelt und anschließend in einen Gasstrom geleitet.

Dieses so hergestellte Gemisch aus dem Gas und dem Pulver wird erst anschließend in einen bestehenden Gasstrom eingeleitet, welcher das fein verteilte Pulver in die Kanäle E des Wandflussfiltersubstrates trägt. Dieser Prozess wird bevorzugt durch eine Saugvorrichtung, welche in der vom Filter abströmseitig befindlichen Rohrleitung positioniert ist, unterstützt. Dies steht im Gegensatz zur in der Fig. 3 der US8277880B gezeigten Vorrichtung, bei der das Pulver-Gas-Aerosol direkt im Gasstrom erzeugt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine viel gleichmäßigere und gute Durchmischung des Gasstroms mit dem Pulver-Gas-Aerosol, was letztlich für eine vorteilhafte Verteilung der Pulverteilchen im Filter in radialer wie axialer Richtung sorgt und damit die Abscheidung der Pulverteilchen auf dem Filter vereinheitlichen und steuern hilft.

Das Pulver ist bei der Beaufschlagung des Wandflussfiltersubstrats im Sinne der Erfindung trocken. Vorzugsweise wird das Pulver mit Umgebungsluft vermischt auf den Filter aufgebracht. Durch die Vermischung des Pulver-Gas-Aerosols mit partikelfreiem Gas, vorzugsweise trockene Umgebungsluft, wird die Konzentration der Partikel auf ein solches Maß herabgesetzt, dass bis zur Abscheidung im Wandflussfiltersubstrat keine

nennenswerte Agglomeration stattfindet. Dadurch wird die bei der Dispergierung eingestellte Partikelgröße im Aerosol konserviert.

Eine bevorzugte Vorrichtung zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Wandflussfilters ist in Figur 11 schematisch dargestellt. Eine derartige Vorrichtung zeichnet sich

5 dadurch aus, dass

- mindestens eine Einheit zur Dispergierung von Pulver in einem Gas;
 - eine Einheit zur Vermischung der Dispersion mit einem bestehenden Gasstrom;
 - zumindest zwei Einheiten zur Aufnahme eines Filters, die dergestalt ausgebildet sind, dass der Gasstrom durch den Filter fließt, ohne dass eine weitere Zufuhr eines Gases erfolgt;
 - 10 • eine Einheit zur Erzeugung eines Soges, welche den Gasstrom durch den Filter aufrechterhält;
 - optional eine Einheit zur Erzeugung von Wirbeln vor dem Filter, so dass eine Ablagerung von Pulver auf den Eingangsstöpfen des Filters möglichst unterbleibt;
 - 15 • und optional eine Einheit, durch die zumindest ein Teilgasstrom abströmseitig von der Saugvorrichtung entnommen wird und vor der Pulverzugabe dem Gasstrom, welcher durch den Filter gesaugt wird, zugegeben wird;
- vorhanden sind.

In dieser bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens - wie in der Skizze Figur 11 - dargestellt wird zumindest ein Teilgasstrom abströmseitig von der Saugvorrichtung entnommen und vor der Pulverzugabe dem Gasstrom, welcher durch den Filter gesaugt wird, wieder zugegeben. Dadurch wird das Pulver in einen schon erwärmten Luftstrom zudosiert. Die Sauggebläse für die nötigen Drücke erzeugen ca. 70°C Ablufttemperatur, da die installierte Saugleistung bevorzugt >20KW ist. Energetisch optimiert wird die Abwärme des Sauggebläses zum Aufheizen der Zuluft genutzt, um die relative Feuchte der Zuluft zu vermindern. Dies wiederum reduziert die Haftung der Partikel untereinander und an den Eingangsstöpfen. Der Ablagerungsprozess des Pulvers kann damit besser gesteuert werden.

In dem vorliegenden Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Wandflussfilters wird ein Gasstrom mit einem Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt und dieser in ein Wandflussfiltersubstrat eingesaugt. Dadurch wird erreicht, dass das Pulver sich in dem Gasstrom ausreichend gut verteilen kann, um in die Kanäle E eindringen zu können. Die homogene Verteilung des Pulvers in dem Gas/der Luft erfordert eine intensive Durchmischung. Dafür sind dem Fachmann beispielsweise Diffusoren, Venturimischer

und statische Mischer bekannt. Besonders geeignet für den Pulverbeschichtungsprozess sind Mischeinrichtungen, die Pulverablagerungen auf den Oberflächen der Beschichtungsanlage vermeiden. Damit kommen für diesen Prozess Diffusoren und Venturirohre bevorzugt zum Einsatz. Bewährt hat sich auch der Eintrag des dispergierten Pulvers in eine schnelldrehende rotierende Strömung mit einer hohen Turbulenz. Zur Erreichung einer vorteilhaften gleichmäßigen Verteilung des Pulvers über den Querschnitt des Wandflussfiltersubstrats sollte das das Pulver transportierende Gas eine Kolbenströmung (möglichst gleiche Geschwindigkeit über den Querschnitt) beim Auftreffen auf den Filter aufweisen. Dies wird bevorzugt durch eine beschleunigte Strömung vor dem Filter eingestellt. Wie dem Fachmann bekannt ist, bewirkt eine stetige Verkleinerung des Querschnitts ohne abrupte Veränderungen eine solche beschleunigte Strömung, beschrieben durch die Kontinuitätsgleichung. Des Weiteren ist dem Fachmann dann auch bekannt, dass sich damit das Strömungsprofil stärker einem Kolbenprofil annähert. Zur gezielten Veränderung der Strömung können Einbauten wie z.B. Siebe, Ringe, Scheiben, etc. unterhalb und/oder oberhalb des Filters eingesetzt werden.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des vorliegenden Verfahrens besitzt die Apparatur zur Pulverbeschichtung eine oder mehrere Vorrichtungen (Turbulatoren, Vortexgeneratoren), mit denen der das Pulver-Gas-Aerosol tragende Gasstrom vor dem Auftreffen auf den Filter verwirbelt werden kann. Als Beispiel hierfür können entsprechende Siebe oder Gitter dienen, die in einer ausreichenden Entfernung anströmseitig zum Wandflussfiltersubstrat platziert werden. Die Entfernung sollte nicht zu groß oder klein sein, so dass eine ausreichende Verwirbelung des Gasstroms direkt vor dem Wandflussfiltersubstrat erreicht wird. Der Fachmann kann die Entfernung in einfachen Versuchen ermitteln. Der Vorteil dieser Maßnahme liegt darin begründet, dass sich keine Pulverbestandteile auf den Stopfen der Kanäle A abscheiden und alles Pulver in die Kanäle E eindringen kann. Demzufolge ist erfindungsgemäß bevorzugt, wenn das Pulver vor dem Einströmen in den Filter dergestalt verwirbelt wird, dass Ablagerungen von Pulver auf den Stopfen des Wandflussfiltersubstrats möglichst vermieden werden. Ein Turbulator oder Turbulenz- oder Vortexgenerator bezeichnet in der Aerodynamik Gerätschaften, die eine künstliche Störung der Strömung verursachen. Wie dem Fachmann bekannt, bilden sich hinter Stäben, Gittern und anderen die Strömung störenden Einbauten bei entsprechenden Re-Zahlen Wirbel (insbesondere Mikrowirbel). Bekannt ist die Karmansche Wirbelstraße (H. Benard, C. R. Acad. Sci. Paris Ser. IV 147, 839 (1908); 147, 970 (1908); T. von Karman, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.

- 509 (1911); 547 (1912)) und die Wirbelschleppe hinter Flugzeugen, die Dächer abdecken kann. Dieser Effekt kann in dem erfindungsgemäßen Fall ganz besonders vorteilhaft durch vibrierende selbstreinigende Siebe (sogenannte Ultraschallsiebe), die sich vorteilhafterweise in der Strömung bewegen, noch verstärkt werden. Eine andere Methode ist die Störung der Strömung durch Schallfelder, die durch die Druckamplituden die Strömung zu Turbulenzen anregt. Diese Schallfelder können sogar die Oberfläche des Filters ohne Strömung reinigen. Die Frequenzen können von Ultraschall bis zum Infraschall reichen. Letztere Maßnahmen werden auch zur Rohreinigung in großtechnischen Anlagen eingesetzt.
- 10 Die bevorzugten Ausführungsformen für den Wandflussfilter gelten mutatis mutandis auch für das Verfahren. Es wird diesbezüglich explizit auf das oben zum Wandflussfilter Gesagte verwiesen.

Trocken im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet den Ausschluss der Anwendung einer Flüssigkeit, insbesondere von Wasser. Insbesondere die Herstellung einer Suspension des Pulvers in einer Flüssigkeit zur Verdüsung in einen Gasstrom sollte vermieden werden. Sowohl für den Filter als auch für das Pulver kann eine gewisse Feuchte ggf. tolerierbar sein, sofern das Erreichen des Ziels – die möglichst fein verteilte Abscheidung des Pulvers in den porösen Wänden und/oder den Oberflächen O_E des Wandflussfiltersubstrates – nicht negativ beeinflusst wird. In der Regel ist das Pulver rieselfähig und durch Energieeintrag dispergierbar. Die Feuchtigkeit des Pulvers bzw. des Wandflussfiltersubstrats im Zeitpunkt der Beaufschlagung mit dem Pulver sollte weniger als 20 %, bevorzugt weniger als 10 % und ganz besonders bevorzugt weniger als 5 % (gemessen bei 20°C und Normaldruck ISO 11465 neueste Fassung am Anmeldetag) betragen.

25 Der erfindungsgemäße Wandflussfilter zeigt eine hervorragende Filtrationseffizienz bei nur moderatem Anstieg des Abgasgegendrucks verglichen mit einem nicht mit Pulver beaufschlagten Wandflussfilter im frischen Zustand. Bevorzugt zeigt der erfindungsgemäße Wandflussfilter eine Verbesserung der Rußpartikelabscheidung (Filterwirkung) im Filter von mindestens 5 %, vorzugsweise mindestens 10 % und ganz besonders bevorzugt mindestens 20 % bei einer relativen Erhöhung des Abgasgegendrucks des frischen Wandflussfilters von höchstens 40%, vorzugsweise von höchstens 20% und ganz besonders bevorzugt höchstens 10% verglichen mit einem nicht mit Pulver behandelten, frischen mit katalytisch aktivem Material beschichteten Filter. Die geringe Stau-

druckerhöhung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass durch die erfindungsgemäße Beaufschlagung des Filters mit einem Pulver der Querschnitt der Kanäle auf der Eingangsseite nicht stark verringert wird. Es wird angenommen, dass das Pulver in sich eine poröse Struktur bildet, was sich positiv auf den Staudruck auswirkt. Daher sollte ein erfindungsgemäßer Wandflussfilter gegenüber denen des Standes der Technik, bei denen ein Pulver auf den Wänden der Einlassseite eines Filters abgeschieden oder eine klassische nasstechnische Beschichtung gewählt wurde, ebenfalls einen besseren Abgasgegendruck zeigen.

5 Beschichtung Z verleiht dem erfindungsgemäßen Wandflussfilter eine hervorragende Dreibege-Aktivität, während die optionale Beschichtung Y die Rußzündtemperatur herabzusetzen vermag und somit den Rußabbrand erleichtert.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung eines erfindungsgemäßen Wandflussfilters zur Minderung schädlicher Abgase eines Verbrennungsmotors. Bevorzugt ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Wandflussfilters zur Behandlung von Abgasen eines stöchiometrisch betriebenen Verbrennungsmotors, also insbesondere eines mit Benzin betriebenen Verbrennungsmotors.

15 Ganz vorteilhaft wird der erfindungsgemäße Wandflussfilter in Kombination mit mindestens einem Dreibegekatalysatoreingesetzt. Insbesondere ist es vorteilhaft wenn sich ein Dreibegekatalysator in motornaher Position anströmseitig des erfindungsgemäßen Wandflussfilters befindet. Ebenso ist es vorteilhaft wenn sich ein Dreibegekatalysator abströmseitig des erfindungsgemäßen Wandflussfilters befindet. Ebenso ist es vorteilhaft, wenn sich jeweils ein Dreibegekatalysator anströmseitig und abströmseitig des Wandflussfilters befindet.

25 Die für den erfindungsgemäßen Wandflussfilter beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten mutatis mutandis auch für die hier erwähnte Verwendung.

Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Abgasreinigungssystem, das einen erfindungsgemäßen Filter und mindestens einen weiteren Katalysator umfasst. In einer Ausführungsform dieses Systems ist mindestens ein weiterer Katalysator stromaufwärts des erfindungsgemäßen Filters angeordnet. Bevorzugt handelt es sich hierbei um einen Dreibegekatalysator oder einen Oxidationskatalysator oder einen NO_x-Speicherkatalysator. In einer weiteren Ausführungsform dieses Systems ist mindestens ein weiterer Katalysator stromabwärts des erfindungsgemäßen Filters angeordnet. Bevorzugt handelt es sich hierbei um einen Dreibegekatalysator oder einen SCR Katalysator

oder einen NO_x-Speicherkatalysator oder um einen Ammoniakschlupfkatalysator. In einer weiteren Ausführungsform dieses Systems ist mindestens ein weiterer Katalysator stromaufwärts des erfindungsgemäßen Filters und mindestens ein weiterer Katalysator stromabwärts des erfindungsgemäßen Filters angeordnet. Bevorzugt handelt es sich bei den stromaufwärts angeordneten Katalysator um einen Dreivegekatalysator oder einen Oxidationskatalysator oder einen NO_x-Speicherkatalysator und bei dem stromabwärts angeordneten Katalysator um einen Dreivegekatalysator oder einen SCR Katalysator oder einen NO_x-Speicherkatalysator oder um einen Ammoniakschlupfkatalysator. Die für den erfindungsgemäßen Wandflussfilter beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen gelten mutatis mutandis auch für das hier erwähnte Abgasreinigungssystem.

Üblicherweise findet der erfindungsgemäße Filter vor allem bei Verbrennungsmotoren, insbesondere bei Verbrennungsmotoren mit Direkteinspritzung oder Saugrohreinspritzung Anwendung. Bevorzugt handelt es sich hierbei um stöchiometrisch betriebene Benzin- oder Erdgasmotoren. Bevorzugt handelt es sich um Motoren mit Turboaufladung.

Die Anforderungen an Benzinpartikelfilter (GPF) unterscheiden sich deutlich von den Anforderungen an Dieselpartikelfilter (DPF). Dieselmotoren ohne DPF können bis zu zehnfach höhere Partikelemissionen, bezogen auf die Partikelmasse, aufweisen als Benzinmotoren ohne GPF (Maricq et al., SAE 1999-01-01530). Außerdem fallen beim Benzinmotor deutlich weniger Primärpartikel an und die Sekundärpartikel (Agglomerate) sind deutlich kleiner als beim Dieselmotor. Die Emissionen bei Benzinmotoren liegen im Bereich von Partikelgrößen kleiner 200 nm (Hall et al., SAE 1999-01-3530) bis 400 nm (Mathis et al., Atmospheric Environment 38 4347) mit dem Maximum im Bereich von rund 60 nm bis 80 nm. Daher muss die Filtration der Nanopartikel beim GPF hauptsächlich über Diffusionsabscheidung erfolgen. Für Partikel kleiner als 300 nm wird mit abnehmender Größe die Abscheidung durch Diffusion (Brownsche Molekularbewegung) und elektrostatische Kräfte immer bedeutender (*Hinds, W.: Aerosol technology: Properties and behavior and measurement of airborne particles. Wiley, 2. Auflage 1999*).

Die Figuren 1 bis 10 zeigen die bereits oben genauer beschriebenen unterschiedlichen Beschichtungsanordnungen erfindungsgemäßer Wandflussfilter. Darin bezeichnet

(E) den Eingangskanal/ Anströmkanal des Wandflussfilters

(A) den Ausgangskanal/ Abströmkanal des Wandflussfilters

(O_E) die von den Eingangskanälen (E) gebildeten Oberflächen

(O_A) die von den Ausgangskanälen (A) gebildeten Oberflächen

5 (L) die Länge der Filterwand

(Z) die Beschichtung Z

(Y) die Beschichtung Y

(F) die Beschichtung F

Figur 11 zeigt eine schematische Zeichnung einer vorteilhaften Vorrichtung zur Beaufschlagung der Filter mit einem Pulver. Das Pulver 420 oder 421 wird mit dem Gas unter Druck 451 durch die Zerstäuberdüse 440 in der Mischkammer mit dem Gasstrom 454 gemischt und dann durch den Filter 430 gesaugt bzw. gedrückt. Die durchgeschlagenen Partikel werden in dem Abgasfilter 400 herausgefiltert. Das Gebläse 410 sorgt für den nötigen Volumenstrom. Das Abgas wird aufgeteilt in ein Abgas 452 und ein warmes Kreislaufgas 453. Das warme Kreislaufgas 453 wird mit der Frischgas 450 gemischt.

10

15

Figur 12 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme eines mit Pulver beaufschlagten Wandflussfilters. Das Foto zeigt eine Aufsicht auf mehrere Kanalwände in einem Bereich des Wandflussfilters, auf dem sich keine katalytisch aktive Auf-Wand-Schicht befindet. Das Pulver lagert sich selektiv in den Poren der Wand ab und füllt diese auf.

20

Figur 13 zeigt einen Vergleich des Gegendrucks der Katalysatoren GPF1 und VGPF1 nach Rußbeladung.

25

Figur 14 betrifft einen mit den Katalysatoren VGPF3, VGPF4 und VGPF5 durchgeführten Rußabbrandtest und zeigt die Zeit die es benötigt, damit der Staudruck des rußbeladenen Filters auf 25% des ursprünglichen Staudrucks ohne Ruß absinkt (definiert als p₂₅).

30

Die Vorzüge der Erfindung werden im Folgenden durch Beispiele erläutert.

Vergleichsbeispiel 1: Nur Beschichtung Z:

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicherkomponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert.

- 5 Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen
- 10 Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 80% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 1,27 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 5 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF1 bezeichnet.

15

Erfindungsgemäßes Beispiel 1: Beschichtung Z in Kombination mit Beschichtung F:

- Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicherkomponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert.
- 20 Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende
- 25 Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 80% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 1,27 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 5 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und
- 30 anschließend kalziniert. Anschließend wurde der Filter mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wobei 7 g/L eines Metalloxids in die Kanäle E eingebracht wurden. Er wird nachstehend als GPF1 bezeichnet.

- Die beiden so erhaltenen Filter VGPF1 und GPF1 wurden an einem Kaltblasprüfstand vermessen, um den Druckverlust über den jeweiligen Filter zu bestimmen. Bei Raum-
- 35 temperatur und einem Volumenstrom von 900 m³/h Luft ergibt sich ein Gegendruck

des VGPF1 von 111 mbar und des GPF1 von 122 mbar. Wie bereits beschrieben führt die Filtrationsbeschichtung F lediglich zu einem moderaten Gegendruckanstieg.

Des Weiteren wurden die beiden Filter bezüglich des Gegendrucks nach Rußbeladung untersucht. Hierzu wurden beide Filter an einem Motorprüfstand mit einem Direkteinspritzenden Turboaufgeladenen Motor berußt. Die finale Rußbeladung betrug ca. 3 g. Figur 13 zeigt, dass der erfindungsgemäße GPF1, trotz des höheren Gegendrucks im sauberen Zustand, nach Rußbeladung einen geringeren Gegendruck aufweist als der Vergleichsfilter VGPF1.

Parallel dazu wurden frische Filter VGPF1 und GPF1 im Fahrzeug bezüglich ihrer Partikelfiltrationseffizienz untersucht. Hierzu wurden die Filter in einem RTS-95, auch bekannt als RTC-aggressive, Fahrzyklus in motornaher Position zwischen zwei Partikelzählern vermessen. In beiden Fällen befand sich ein Dreiwegekatalysator stromaufwärts im Abgastrakt über den die Lambdaregelung des Fahrzeugs erfolgte. Hierbei weist der erfindungsgemäße Filter GPF1 eine, aus den Partikelwerten der beiden Partikelzählern berechnete Filtrationseffizienz von 84 % auf, während der Vergleichsfilter VGPF1 lediglich eine Filtrationseffizienz von 55,5 % erzielt. In Summe ist ersichtlich, dass die Kombination aus Filtrationsbeschichtung F und der Dreiwegebeschichtung Z besonders vorteilhaft bezüglich des Gegendrucks nach Rußbeladung und der Filtrationseffizienz ist.

20 Vergleichsbeispiel 2: Nur Beschichtung Z

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicher-komponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert. Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge in die poröse Filterwand eingebracht wurde. Die Gesamteladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 1,24 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 6 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF2 bezeichnet.

Erfindungsgemäßes Beispiel 2: Beschichtung Z in Kombination mit Beschichtung F:

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicher-komponente, die 24 Gew.-

5 % Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert.

Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70.

Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende

10 Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge in die poröse Filterwand eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 1,24 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 6 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und

15 anschließend kalziniert. Anschließend wurde der Filter mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wobei 10 g/L eines Metalloxids in die Kanäle E eingebracht wurden. Er wird nachstehend als GPF2 bezeichnet.

Die beiden Filter VGPF2 und GPF2 wurden im Fahrzeug bezüglich ihrer Partikelfiltrationseffizienz untersucht. Hierzu wurden die Filter in einem WLTP Fahrzyklus in motor-

20 naher Position zwischen zwei Partikelzählern vermessen. In beiden Fällen befand sich ein Dreiwegekatalysator stromaufwärts im Abgastrakt über den die Lambdaregelung des Fahrzeugs erfolgte. Hierbei weist der erfindungsgemäße Filter GPF2 eine, aus den Partikelwerten der beiden Partikelzählern berechnete Filtrationseffizienz von 85 %

25 auf, während der Vergleichsfilter VGPF2 lediglich eine Filtrationseffizienz von 65 % erzielt.

Des Weiteren wurden die Filter VGPF2 und GPF2 in einer Motorprüfstandsalterung gealtert. Diese besteht aus einer Schubabschaltungsalterung mit 950°C Abgastemperatur vor Katalysatoreingang (Maximale Betttemperatur 1030°C). Die Alterungszeit betrug 76

30 Stunden (siehe Motortechnische Zeitschrift, 1994, 55, 214-218). Anschließend wurden die katalytisch aktiven Partikelfilter im gealterten Zustand an einem Motorprüfstand im sogenannten „Light-off Test“ und im „lambda Sweep test“ getestet um deren katalytische Aktivität zu vergleichen. Bei dem Light-off Test wird das Ansprungsverhalten bei stöchiometrischer Abgaszusammensetzung mit konstanter mittlerer Luftzahl λ be-

35 stimmt ($\lambda = 0,999$ mit $\pm 3,4\%$ Amplitude).

Die nachfolgende Tabelle 1 enthält die Temperaturen T_{50} , bei denen jeweils 50% der betrachteten Komponenten umgesetzt werden.

	T_{50} HC stöch	T_{50} CO stöch	T_{50} NOx stöch
VGPF2	366	373	372
GPF2	366	373	373

Tabelle 1

- 5 Das dynamische Umsatzverhalten der Partikelfilter im lambda Sweep-Test wurde in einem Bereich von $\lambda = 0,99 - 1,01$ bei einer konstanten Temperatur von 510°C bestimmt. Die Amplitude von λ betrug dabei $\pm 6,8\%$. Tabelle 2 enthält den Umsatz am Schnittpunkt der CO- und der NOx-Umsatzkurven, sowie den zugehörigen HC-Umsatz der gealterten Partikelfilter.

10

	CO/NOx Umsatz am Kreuzungspunkt	HC Umsatz am λ des CO/NOx Kreuzungspunktes
VGPF2	93	92
GPF2	92	93

Tabelle 2

15

Aus diesen Tests ist ersichtlich, dass die Filtrationsbeschichtung F besonders geeignet ist, um die Filtrationseffizienz des erfindungsgemäßen Filters GPF2 signifikant zu erhöhen, ohne dabei die katalytische Aktivität des Filters zu beeinflussen.

20 Vergleichsbeispiel 3: Nur Beschichtung Z

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicher-komponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert.

Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 60% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,88 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 4 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF3 bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 4: Nur Beschichtung Z

Mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid wurde zusammen mit einer ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicher-komponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert. Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung, einer Platinnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 60% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 75 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,88 g/l mit einem Verhältnis von Platin zu Palladium zu Rhodium von 92 : 108 : 50. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF4 bezeichnet.

Vergleichsbeispiel 5: Beschichtung Y in Kombination mit Beschichtung Z:

Stabilisiertes Aluminiumoxid wurde in Wasser suspendiert. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Platinnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge in die poröse Filterwand

- eingebraucht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 10 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,35 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 12 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Anschließend wurde mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid zusammen mit einer
- 5 ersten Sauerstoffspeicherkomponente, die 40 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Praseodymoxid umfasste, und einer zweiten Sauerstoffspeicher-komponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert. Beide Sauerstoffspeicherkomponenten wurden zu gleichen Teilen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicher-
- 10 komponente betrug 30:70. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 60% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamt-
- 15 beladung dieses Filters betrug 85 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,88 g/l mit einem Verhältnis von Platin zu Palladium zu Rhodium von 92 : 108 : 50. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF5 bezeichnet.
- 20 Die auf diese Art und Weise hergestellten Filter VGPF3, VGPF4 und VGPF5 wurden zunächst mit einer definierten Menge Ruß beladen und anschließend in einem Rußabbrandtest am Motorprüfstand bei magerer Abgaszusammensetzung und konstanter Temperatur von 450°C vor Katalysatoreingang bezüglich ihrer Rußoxidationseigenschaften untersucht. Es zeigt sich, dass sich die Kombination von Beschichtung Y und
- 25 Beschichtung Z bei VGPF5 am besten eignet, um den Partikelfilter vollständig zu regenerieren. Betrachtet man die Zeit die es benötigt, damit der Staudruck des rußbeladenen Filters auf 25% des ursprünglichen Staudrucks ohne Ruß absinkt (definiert als p25), so ist in Figur 14 ersichtlich, dass die die Kombination von Beschichtung Y und Beschichtung Z bei VGPF5 nach rund 1700 sec den p25 Wert erreicht, während
- 30 VGPF3 und VGPF4 den p25 Wert erst nach einer Zeit von 4100 bzw. 2250 Sekunden erreichen.

Vergleichsbeispiel 6: Beschichtung Y in Kombination mit Beschichtung Z:

Stabilisiertes Aluminiumoxid in Wasser suspendiert. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Platinnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge in die poröse Filterwand eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 10 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,28 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 12 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Anschließend wurde mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid zusammen mit einer Sauerstoffspeicherkomponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 55:45. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 80% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug nach dem zweiten Schritt 60 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,48 g/l mit einem Verhältnis von Platin zu Palladium zu Rhodium von 738 : 262 : 359. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Er wird nachstehend als VGPF6 bezeichnet.

Erfindungsgemäßes Beispiel 3: Beschichtung Y in Kombination mit Beschichtung Z und Beschichtung F:

Stabilisiertes Aluminiumoxid in Wasser suspendiert. Die so erhaltene Suspension wurde anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Platinnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 100% der Substratlänge in die poröse Filterwand eingebracht wurde. Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug 10 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,28 g/l mit einem Verhältnis von Palladium zu Rhodium von 12 : 1. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Anschließend wurde mit Lanthanoxid stabilisiertes Aluminiumoxid zusammen mit einer Sauerstoffspeicherkomponente, die 24 Gew.-% Ceroxid, Zirkonoxid, Lanthanoxid und Yttriumoxid umfasste, in Wasser suspendiert. Das Gewichtsverhältnis von Aluminiumoxid und Sauerstoffspeicherkomponente betrug 55:45. Die so erhaltene Suspension wurde

anschließend unter ständigem Rühren mit einer Palladiumnitrat-Lösung und einer Rhodiumnitrat-Lösung versetzt. Die resultierende Beschichtungssuspension wurde direkt zur Beschichtung eines handelsüblichen Wandflussfiltersubstrats eingesetzt, wobei die Beschichtung über 80% der Substratlänge auf den Oberflächen O_A eingebracht wurde.

- 5 Die Gesamtbeladung dieses Filters betrug nach dem zweiten Schritt 60 g/l, die Gesamtedelmetallbeladung 0,48 g/l mit einem Verhältnis von Platin zu Palladium zu Rhodium von 738 : 262 : 359. Der so erhaltene beschichtete Filter wurde getrocknet und anschließend kalziniert. Anschließend wurde der Filter mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wobei 4 g/L eines Metalloxids in die Kanäle E eingebracht
10 wurden. Er wird nachstehend als GPF3 bezeichnet.

- Die beiden Filter VGPF6 und GPF3 wurden im Fahrzeug bezüglich ihrer Partikelfiltrationseffizienz untersucht. Hierzu wurden die Filter in einem WLTP Fahrzyklus in motor-naher Position zwischen zwei Partikelzählern vermessen. In beiden Fällen befand sich
15 ein Dreiwegekatalysator stromaufwärts im Abgastrakt über den die Lambdaregelung des Fahrzeugs erfolgte. Hierbei weist der erfindungsgemäße Filter GPF3 eine, aus den Partikelwerten der beiden Partikelzählern berechnete Filtrationseffizienz von 96 % auf, während der Vergleichsfilter VGPF6 lediglich eine Filtrationseffizienz von 71 % erzielt.

- 20 Zusätzlich wurden die beiden so erhaltenen Filter an einem Kaltblasprüfstand im Frischzustand vermessen, um den Druckverlust über den jeweiligen Filter zu bestimmen. Bei Raumtemperatur und einem Volumenstrom von 300 m³/h Luft ergibt sich ein Gegendruck des VGPF6 von 69 mbar und des GPF3 von 122 mbar. Wie bereits be-
25 schrieben führt die Filtrationsbeschichtung F lediglich zu einem moderaten Gegendruckanstieg.

- Des Weiteren wurden die beiden Filter bezüglich des Gegendrucks nach Rußbeladung untersucht. Hierzu wurden beide Filter an einem Motorprüfstand mit einem Direkteinspritzenden Turboaufgeladenen Motor berußt. Bei einer Rußmenge von 3 g weist der
30 erfindungsgemäße GPF3, trotz des höheren Gegendrucks im sauberen Zustand, einen geringeren Gegendruck auf als der Vergleichsfilter VGPF6 (Tabelle 3).

	Staudruck im sauberen Zustand	Staudruck mit 3 g Ruß
VGPF6	69	244
GPF3	122	205

Tabelle 3

- In Summe ist ersichtlich, dass die Zusätzliche Regenerationsbeschichtung Y mit der
- 5 Filtrationsbeschichtung F und Dreiwegebeschichtung Z optional kombiniert werden kann, wobei die Vorteile im Gegendruckverhalten nach Rußbeladung und in der Filtrationseffizienz gegenüber einem Filter ohne Beschichtung F bestehen bleiben.

Patentansprüche

1. Wandflussfilter zur Entfernung von Partikeln aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren, das ein Wandflussfiltersubstrat der Länge L und voneinander verschiedene Beschichtungen Z und F umfasst,
- 5 wobei das Wandflussfiltersubstrat Kanäle E und A aufweist, die sich parallel zwischen einem ersten und einem zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrats erstrecken, durch poröse Wände getrennt sind und Oberflächen O_E bzw. O_A bilden und wobei die Kanäle E am zweiten Ende und die Kanäle A am ersten Ende verschlossen sind und
- 10 wobei sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_A , nicht aber auf den Oberflächen O_E befindet, und Palladium und/oder Rhodium und ein Cer/Zirkonium-Mischoxid umfasst,
- dadurch gekennzeichnet, dass sich die Beschichtung F in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet und eine partikelförmige Metallverbindung und kein Edelmetall umfasst.
- 15
2. Wandflussfilter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Z auf den Oberflächen O_A des Wandflussfiltersubstrates befindet und sich ausgehend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 90 % der Länge L erstreckt.
- 20
3. Wandflussfilter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Z in den porösen Wänden des Wandflussfiltersubstrates befindet und sich ausgehend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 100 % der Länge L erstreckt
- 25
4. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Palladium und Rhodium enthält.
- 30
5. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z kein Platin enthält.
- 35
6. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Cer/Zirkonium-Mischoxid der Beschichtung Z ein oder mehrere Seltenerdmetalloxide enthält.

7. Wandflussfilter gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Seltenerdmetalloxid Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid und/oder Samariumoxid ist.
- 5 8. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium, sowie ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Yttriumoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält, umfasst.
- 10 9. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium, sowie ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Praseodymoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält, umfasst.
- 15 10. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung F aus einer oder mehreren partikelförmigen Metallverbindungen besteht.
- 20 11. Wandflussfilter gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmige Metallverbindung der Beschichtung F Ceroxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Mischungen oder Mischoxiden derselben ist.
- 25 12. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen zunehmenden Konzentrationsgradienten der Beschichtung F in Längsrichtung des Filters von seinem ersten zum zweiten Ende aufweist.
- 30 13. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Wandflussfiltersubstrat, eine Beschichtung Y aufweist, die von den Beschichtungen Z und F verschieden ist, die Platin, Palladium oder Platin und Palladium umfasst, die kein Rhodium und kein Cer/Zirkonium-Mischoxid enthält und die sich in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet.

14. Wandflussfilter gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Y auf einer Länge von 50 bis 100% der Länge L erstreckt.

15. Verfahren zur Herstellung eines Wandflussfilters gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Kanäle E des bereits mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Beschichtung Y beschichteten trockenen Wandflussfiltersubstrats mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wird, wobei das Pulver eine partikelförmige Metallverbindung enthält

16. Verwendung eines Wandflussfilters gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14 zur Minderung schädlicher Abgase eines Verbrennungsmotors.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

beim Internationalen Büro eingegangen am 31. März 2022 (31.03.2022)

1. Wandflussfilter zur Entfernung von Partikeln aus dem Abgas von Verbrennungsmotoren, das ein Wandflussfiltersubstrat der Länge L und voneinander verschiedene Beschichtungen Z und F umfasst,
- 5 wobei das Wandflussfiltersubstrat Kanäle E und A aufweist, die sich parallel zwischen einem ersten und einem zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrats erstrecken, durch poröse Wände getrennt sind und Oberflächen O_E bzw. O_A bilden und wobei die Kanäle E am zweiten Ende und die Kanäle A am ersten Ende verschlossen sind und
- 10 wobei sich die Beschichtung Z in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_A , nicht aber auf den Oberflächen O_E befindet, und Palladium und/oder Rhodium und ein Cer/Zirkonium-Mischoxid umfasst,
- und dass sich die Beschichtung F in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet und eine partikelförmige Metall-
- 15 verbindung und kein Edelmetall umfasst,
- dadurch gekennzeichnet, dass
- das Wandflussfiltersubstrat, eine Beschichtung Y aufweist, die von den Beschichtungen Z und F verschieden ist, die Platin, Palladium oder Platin und Palladium umfasst, die kein Rhodium und kein Cer/Zirkonium-Mischoxid enthält und die sich in den porösen Wänden und/oder auf den Oberflächen O_E , nicht aber auf den Oberflächen O_A befindet.
- 20
2. Wandflussfilter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Z auf den Oberflächen O_A des Wandflussfiltersubstrates befindet und sich ausge-
- 25 hend vom zweiten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 90 % der Länge L erstreckt.
3. Wandflussfilter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Z in den porösen Wänden des Wandflussfiltersubstrates befindet und sich ausge-
- 30 hend vom ersten Ende des Wandflussfiltersubstrates auf 50 bis 100 % der Länge L erstreckt
4. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Palladium und Rhodium enthält.

35

5. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z kein Platin enthält.
6. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Cer/Zirkonium-Mischoxid der Beschichtung Z ein oder mehrere Seltenerdmetalloxide enthält.
7. Wandflussfilter gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Seltenerdmetalloxid Lanthanoxid, Yttriumoxid, Praseodymoxid, Neodymoxid und/oder Samariumoxid ist.
8. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium, sowie ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Yttriumoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält, umfasst.
9. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung Z Lanthan-stabilisiertes Aluminiumoxid, Rhodium, Palladium oder Palladium und Rhodium, sowie ein Cer/Zirkonium/Seltenerdmetall-Mischoxid, das Praseodymoxid und Lanthanoxid als Seltenerdmetalloxide enthält, umfasst.
10. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass Beschichtung F aus einer oder mehreren partikelförmigen Metallverbindungen besteht.
11. Wandflussfilter gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die partikelförmige Metallverbindung der Beschichtung F Ceroxid, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Mischungen oder Mischoxiden derselben ist.
12. Wandflussfilter gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er einen zunehmenden Konzentrationsgradienten der Beschichtung F in Längsrichtung des Filters von seinem ersten zum zweiten Ende aufweist.

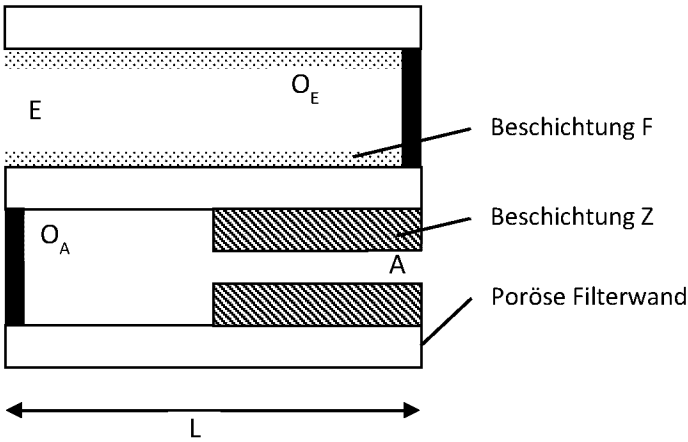
13. Wandflussfilter gemäß Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass sich Beschichtung Y auf einer Länge von 50 bis 100% der Länge L erstreckt.

- 5 14. Verfahren zur Herstellung eines Wandflussfilters gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Kanäle E des bereits mit Beschichtung Z und gegebenenfalls Beschichtung Y beschichteten trockenen Wandflussfiltersubstrats mit einem trockenen Pulver-Gas-Aerosol beaufschlagt wird, wobei das Pulver eine partikelförmige Metallverbindung enthält

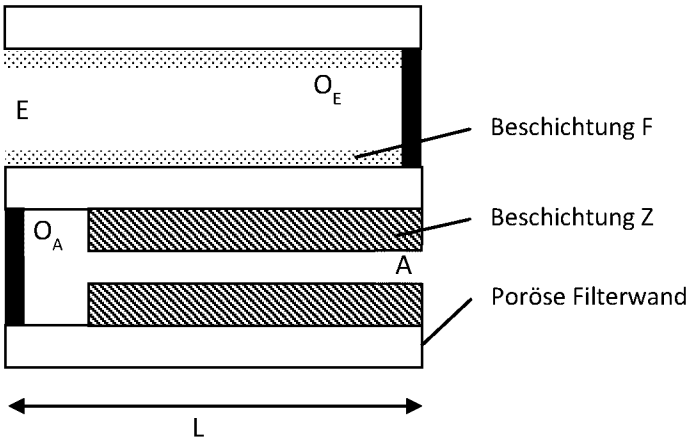
10

15. Verwendung eines Wandflussfilters gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13 zur Minderung schädlicher Abgase eines Verbrennungsmotors.

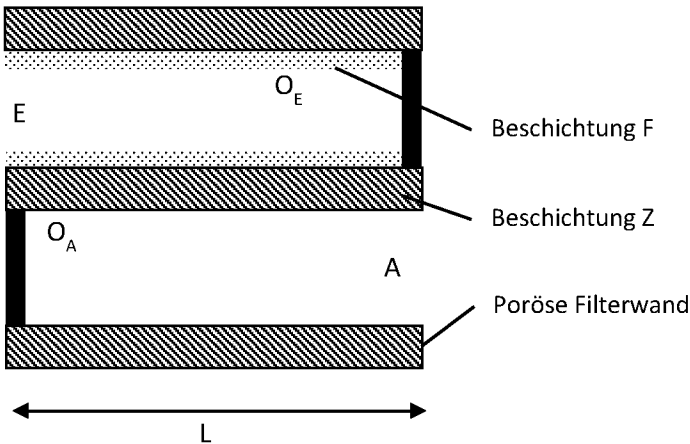
15



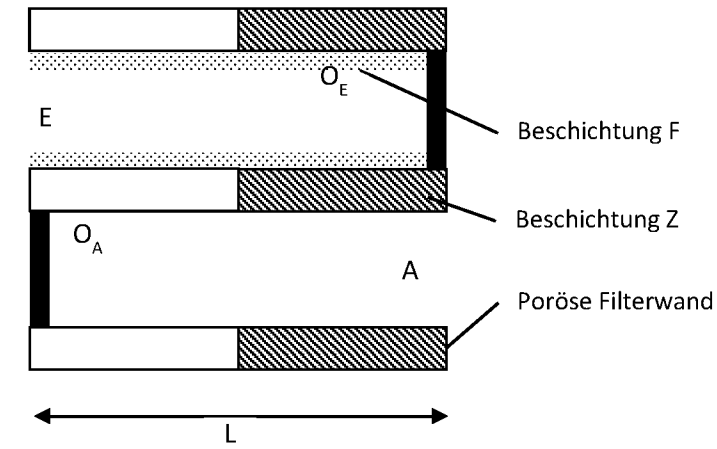
Figur 1



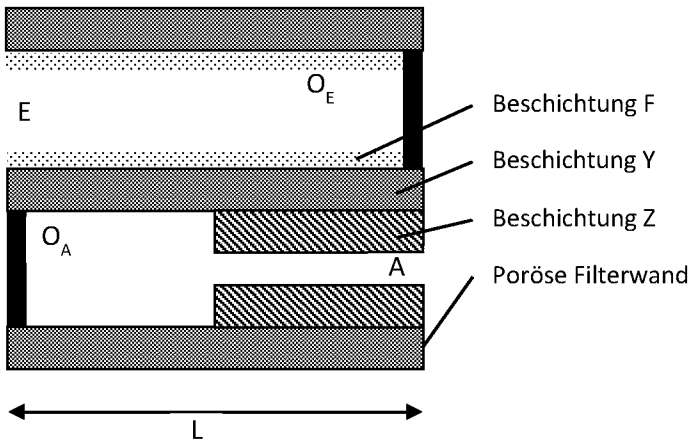
Figur 2



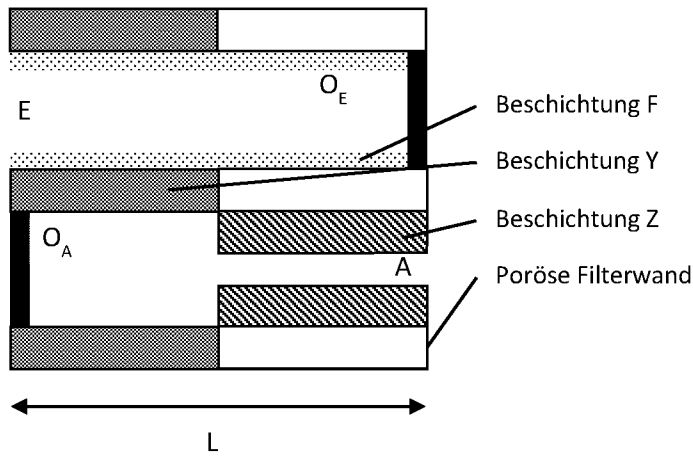
Figur 3



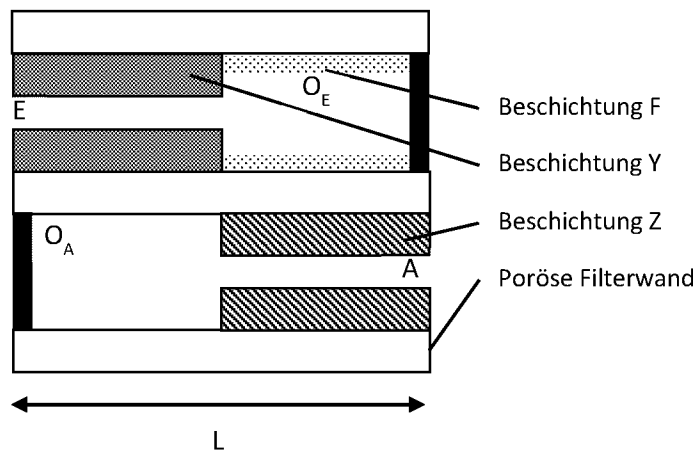
Figur 4



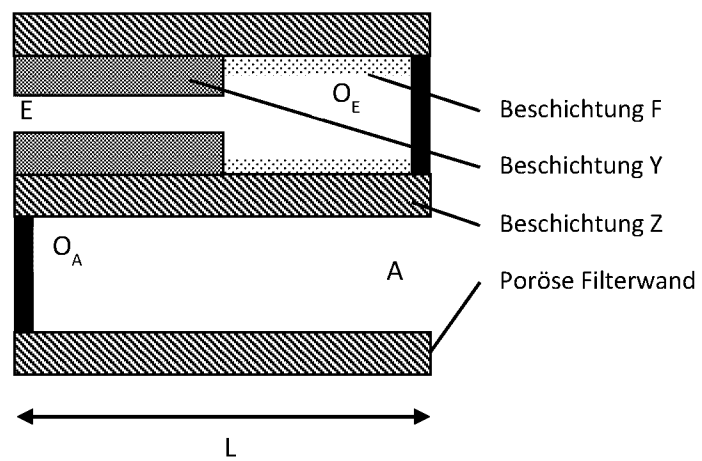
Figur 5



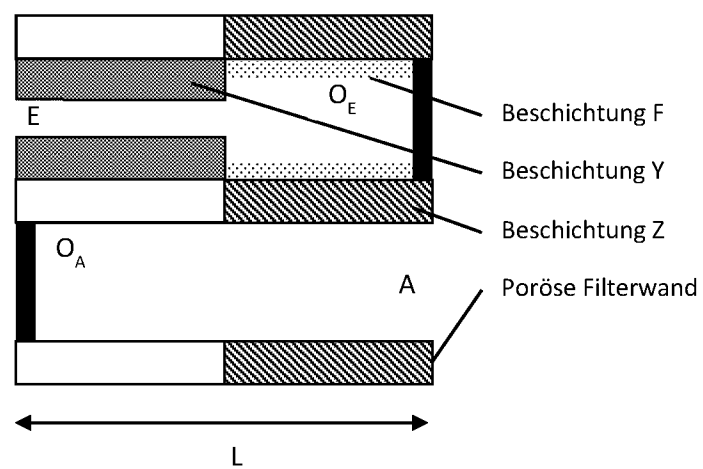
Figur 6



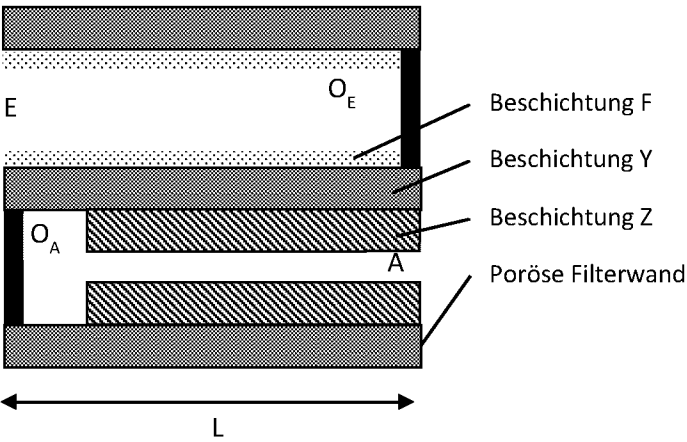
Figur 7



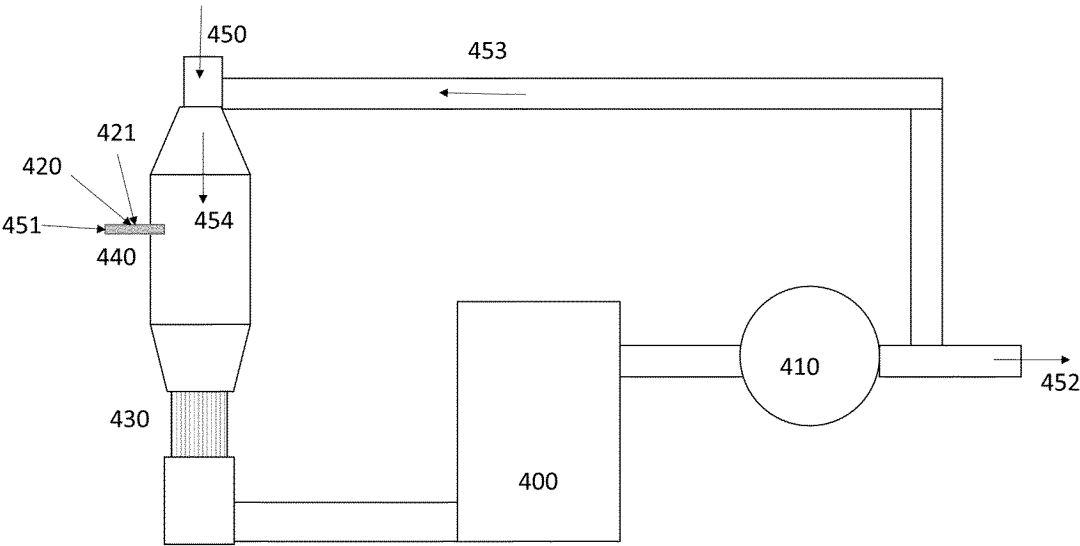
Figur 8



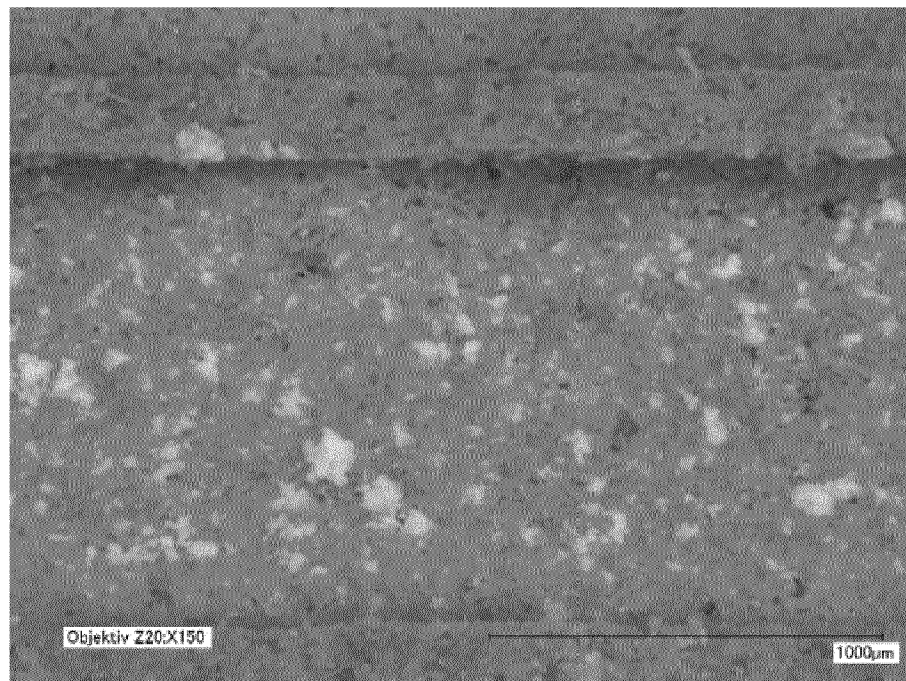
Figur 9



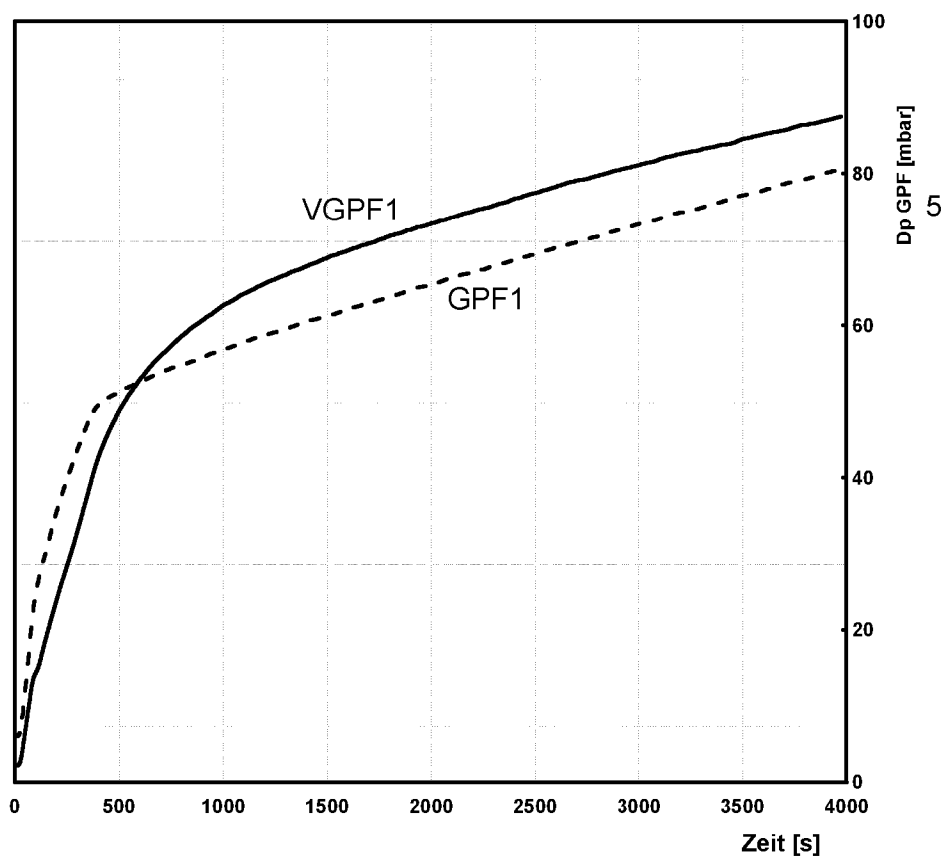
Figur 10



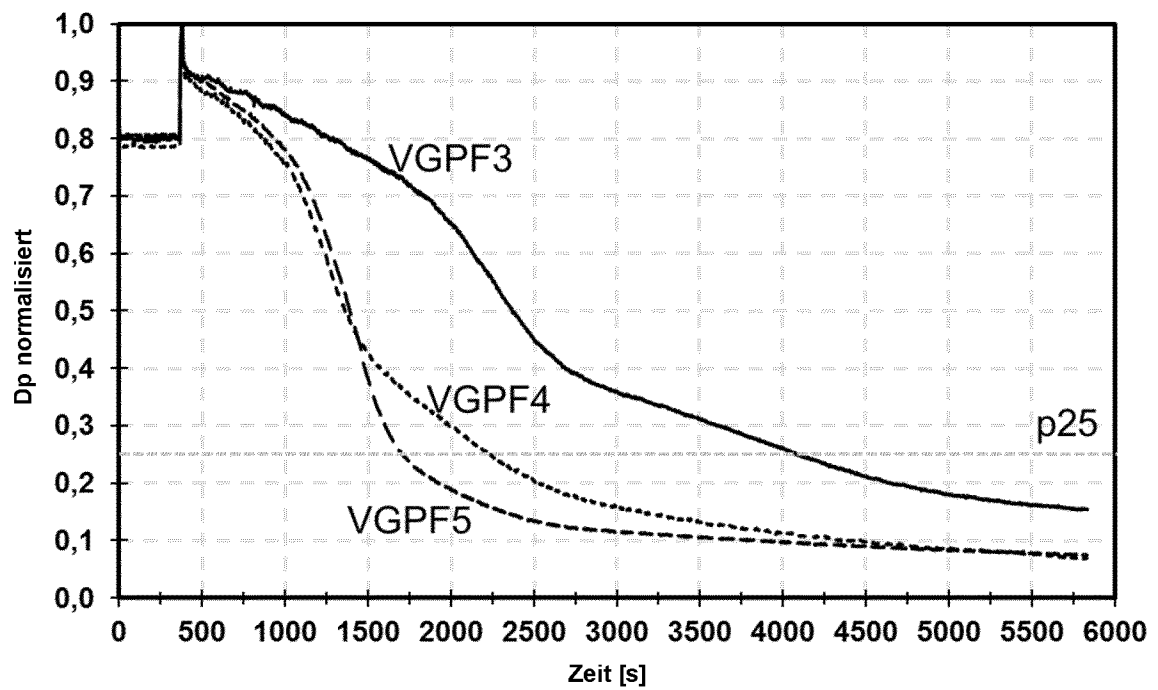
Figur 11



Figur 12



Figur 13



Figur 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/085633

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/94(2006.01)i; **F01N 3/022**(2006.01)i; **F01N 3/035**(2006.01)i; **F01N 3/10**(2006.01)i; **B01J 23/44**(2006.01)i; **B01J 23/46**(2006.01)i; **B01J 23/63**(2006.01)i; **B01J 37/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D; F01N; B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102018127955 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 14 May 2020 (2020-05-14) paragraphs [0014], [0016], [0018], [0022] - [0024], [0032], [0034], [0038], [0040], [0041], [0062], [0068]; example 1	1-16
A	WO 2019211373 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 07 November 2019 (2019-11-07) page 6, line 5 - page 8, line 7; claims 1,2,4,8-11 page 10, lines 7-23 page 13, line 29 - page 14, line 5 page 16, line 11 - page 17, line 7	1-16
A	DE 202017007047 U1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 29 April 2019 (2019-04-29) paragraphs [0001], [0012] - [0025], [0062]; claims 1,4,5,7-11; figure 1; example 1	1-16
A	WO 2020071389 A1 (MITSUBISHI MOTORS CORP [JP]) 09 April 2020 (2020-04-09) paragraphs [0006] - [0018], [0021], [0022], [0025], [0027], [0029], [0030], [0032] - [0035], [0037]; figures 2-4; table 2	1-16
A	CN 108979798 A (KUNMING SINO PLATINUM METALS CATALYST CO LTD) 11 December 2018 (2018-12-11) the whole document	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2022

Date of mailing of the international search report

28 March 2022

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Howe, Patrick

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/085633

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102018127955	A1	14 May 2020	CN	112996990	A	18 June 2021
				DE	102018127955	A1	14 May 2020
				EP	3877633	A1	15 September 2021
				US	2021396167	A1	23 December 2021
				WO	2020094760	A1	14 May 2020
WO	2019211373	A1	07 November 2019	CN	112074657	A	11 December 2020
				DE	102018110804	A1	07 November 2019
				EP	3788242	A1	10 March 2021
				US	2021239018	A1	05 August 2021
				WO	2019211373	A1	07 November 2019
DE	202017007047	U1	29 April 2019	NONE			
WO	2020071389	A1	09 April 2020	NONE			
CN	108979798	A	11 December 2018	NONE			

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01D53/94	F01N3/022
	B01J23/46	B01J23/63
		B01J37/02
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01D F01N B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2018 127955 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 14. Mai 2020 (2020-05-14) Absätze [0014], [0016], [0018], [0022] – [0024], [0032], [0034], [0038], [0040], [0041], [0062], [0068]; Beispiel 1 -----	1-16
A	WO 2019/211373 A1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 7. November 2019 (2019-11-07) Seite 6, Zeile 5 – Seite 8, Zeile 7; Ansprüche 1, 2, 4, 8-11 Seite 10, Zeilen 7-23 Seite 13, Zeile 29 – Seite 14, Zeile 5 Seite 16, Zeile 11 – Seite 17, Zeile 7 ----- -/-	1-16
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. März 2022		28/03/2022
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Howe, Patrick

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 20 2017 007047 U1 (UMICORE AG & CO KG [DE]) 29. April 2019 (2019-04-29) Absätze [0001], [0012] – [0025], [0062]; Ansprüche 1, 4, 5, 7–11; Abbildung 1; Beispiel 1 -----	1–16
A	WO 2020/071389 A1 (MITSUBISHI MOTORS CORP [JP]) 9. April 2020 (2020-04-09) Absätze [0006] – [0018], [0021], [0022], [0025], [0027], [0029], [0030], [0032] – [0035], [0037]; Abbildungen 2–4; Tabelle 2 -----	1–16
A	CN 108 979 798 A (KUNMING SINO PLATINUM METALS CATALYST CO LTD) 11. Dezember 2018 (2018-12-11) das ganze Dokument -----	1–16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/085633

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102018127955 A1	14-05-2020	CN 112996990 A	18-06-2021
		DE 102018127955 A1	14-05-2020
		EP 3877633 A1	15-09-2021
		US 2021396167 A1	23-12-2021
		WO 2020094760 A1	14-05-2020

WO 2019211373 A1	07-11-2019	CN 112074657 A	11-12-2020
		DE 102018110804 A1	07-11-2019
		EP 3788242 A1	10-03-2021
		US 2021239018 A1	05-08-2021
		WO 2019211373 A1	07-11-2019

DE 202017007047 U1	29-04-2019	KEINE	

WO 2020071389 A1	09-04-2020	KEINE	

CN 108979798 A	11-12-2018	KEINE	
